T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANYONİK SURFAKTANLARIN FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNE POLİMERLERİN ETKİSİ

ÖZGÜR DENİZ TATLICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. ÜNAL GEÇGEL

EDİRNE-2020

ÖZGÜR DENİZ TATLICI'nın hazırladığı "ANYONİK SURFAKTANLARIN FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNE POLİMERLERİN ETKİSİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri : İmza

Doç. Dr. Yelda Yalçın GÜRKAN .....

Doç. Dr. Ünal GEÇGEL .....

Dr. Öğr.Üyesi: Hatice PALÜZAR .....

Tez Savunma Tarihi: 29/01/2020

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Doç. Dr. Ünal GEÇGEL .....

Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

Prof. Dr. Murat YURTCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
UYGULAMALI BİLİMLER VE TEKNOLOJİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

29 / 01 /2020

Özgür Deniz TATLICI



Yüksek Lisans Tezi
Anyonik surfaktanların fonksiyonel özelliklerine polimerlerin etkisi
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesilsülfat ile suda çözünür iyonik olmayan ve farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen glikol polimerleri arasındaki etkileşim incelenmiştir. Polimer ve yüzey aktif madde arasındaki etkileşimler iletkenlik ölçümüne dayanan konduktometrik yöntem kullanılarak tayin edilmiştir. Aynı zamanda bu teknikle bulunan sonuçların tutarlı olup olmadığı boya çözündürme tekniği ile de kontrol edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, sodyum dodesil sülfat çözeltilerine polimer ilavesi ile yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunda önemli miktarda bir azalma meydana geldiğini göstermiştir. Polimer ile yüzey aktif madde arasındaki kompleks oluşumuna ait olan serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler kompleks oluşumunun termodinamik bakımdan kararlı olduğunu göstermiştir.

Yıl : 2020
Sayfa Sayısı : 102
Anahtar Kelimeler : Yüzey aktif madde, polimer, polimer-yüzey aktif madde etkileşimi, sodyum dodesil sülfat, polietilen glikol.

Master Thesis
Effect of polymers on the functional properties of anionic surfactants
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Applied Sciences and Technology

ABSTRACT

In this study, the interaction between sodium dodecylsulfate, an anionic surfactant, and water soluble non-ionic polyethylene glycol polymers with different molecular weights was examined. The interactions between polymer and surfactant were determined via the conductometric technique based on conductivity measurement. At the same time, the consistency of the results obtained with this technique was checked with dye dissolution technique.

The obtained results showed that the addition of polymer into sodium dodecyl sulfate solutions led to a significant decrease in the critical micelle concentration of the surfactant. Thermodynamic parameters (such as free energy, enthalpy and entropy) of the complex formation between polymer and surfactant were calculated. These calculated parameters displayed that the complex formation is thermodynamically stable.

Year : 2020
Number of Pages : 102
Keywords : Surfactant, polymer, surfactant-polymer interaction, sodium dodecyl sulfate, polyethylene glycol.

TEŞEKKÜR

Danışmanım Doç. Dr. Ünal GEÇGEL'e bilgi ve tecrübesi ile bana yol göstermesinden ve tez boyunca hem bilimsel hem de manevi olarak desteklerinden dolayı kendilerine teşekkürlerimi borç bilirim.

Tez çalışması süresince bana gösterdikleri manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi tarafından TÜBAP 2018/285 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Özgür Deniz TATLICI

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi

ŞEKİLLER DİZİNİ xii

ÇİZELGELER DİZİNİ xvii

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 3

KURAMSAL BİLGİLER 3

2.1. Surfaktanlar 3

2.1.1. Surfaktanların sınıflandırılması 4

2.1.2. Sulu çözeltide misel oluşumu 9

2.1.3. Misellerin yapısı 12

2.1.4. Misellerin şekli ve agregasyon sayısı 12

2.1.5. Kritik misel konsantrasyonu ve agregasyonu etkileyen faktörler 13

2.1.6. Misellerin termodinamiği 15
2.1.7. Misellerin kinetiği 15
2.2. Polimerler ve sınıflandırılması 15
2.2.1. Kaynaklarına göre polimerler 16
2.2.2. Yapılarına göre polimerler 16
2.2.3. Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler 18
2.2.4. Moleküler kuvvetlerine göre polimerler 19
2.2.5. Monomer bileşimine göre sınıflandırma 21
2.3. Polimer-surfaktan etkileşimi 21
2.3.1. Polimer-surfaktan sistemleri ve özellikleri 22
2.3.2. Polimer-surfaktan sistemlerinin yürütücü kuvvetleri 23
2.3.3. Polimer-surfaktan etkileşimini etkileyen faktörler 23
2.3.4. Polimer-surfaktan etkileşimlerini inceleme yöntemleri 23
BÖLÜM 3 30
MATERYAL VE METOD 30
3.1. Materyal 30
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler 30
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar 30
3.2. Kullanılan Metotlar 31
3.2.1. Kritik Misel Konsantrasyonu Tayini 31
3.2.2. SDS-Polimer Komplekslerine Ait Kritik Değerlerin Tayini 32

3.2.3. Misel Oluşumuna Ait Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması 32

3.2.4. SDS-Polimer Etkileşimine Ait Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması 34

3.2.5. Boya Çözündürme 34

BÖLÜM 4 35

DENEYLER VE SONUÇLAR 35

4.1. SDS'nin Kritik Misel Konsantrasyonu Tayini ve Misel Oluşumunun Termodinamiği 35

4.1.1. Kritik Misel Konsantasyonu Tayini 35

4.1.2. Misel Oluşumuna Ait Termodinamik Parametreler 38

4.2. SDS-Polimer Etkileşimi ve Etkileşimlere Ait Kritik Değerler ve Etkileşim Termodinamiği 40

4.2.1. SDS-PEG1000 Etkileşiminin İncelenmesi 40

4.2.2. SDS-PEG1000 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler 46

4.2.3. SDS-PEG2000 Etkileşiminin İncelenmesi 49

4.2.4. SDS-PEG2000 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler 55

4.2.5. SDS-PEG3350 Etkileşiminin İncelenmesi 58

4.2.6. SDS-PEG3350 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler 64

4.2.7. kak ve c_2 değerlerinin üzerine polimer konsantrasyonun etkisi 67

4.2.8. kak değerleri üzerine polimer mol kütlesinin etkisi 70

4.3. Boya Çözündürme Testi 72

4.3.1. Sudan I Kalibrasyon Grafiği 72

4.3.2. Çözündürülen Boya Miktarları 73

BÖLÜM 5 75

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME 75

KAYNAKLAR 79

ÖZGEÇMİŞ 84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SDS : Sodyum dodesil sülfat

PEG : Poli etilen glikol

kmk : Kritik misel konsantrasyonu

kak : Kritik agregasyon konsantrasyonu

C_2 : Polimer doygunluk konsantrasyonu

nm : nanometre

λ : Dalgaboyu

L : Litre

ppm : mg/L

X : Mol kesri

α: İyonizasyon derecesi

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

Δ*G*: Serbest enerji değişimi

Δ***H***: Entalpi değişimi

Δ***S***: Entropi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Surfaktanın yapısal gösterimi 3

Şekil 2. 2. İyonik olmayan surfaktan örneği 4

Şekil 2. 3. Anyonik surfaktan örneği 6

Şekil 2. 4. Katyonik surfaktan örneği 7

Şekil 2. 5. Zwitteriyonik surfaktan örneği (Alkil Betain) 8

Şekil 2. 6. Miselleşme şekilleri 9

Şekil 2. 7. Kritik misel konsantrasyonu yakınlarında surfaktan çözeltilerindeki çeşitli özelliklerin değişimleri (Goddard, 2017). 10

Şekil 2. 8. (a) Lineer polimer ve (b) polivinil klorürün kimyasal yapısı 17

Şekil 2. 9. (a) Dallanmış zincirli polimer ve (b) polietilenin kimyasal yapısı 17

Şekil 2. 10. (a) Çapraz bağlı polimer ve (b) bakalitin kimyasal yapısı 18

Şekil 2. 11. Polietilen sentezi 18

Şekil 2. 12. Amino asitin kondenzasyon reaksiyonu 19

Şekil 2. 13. Termoplastik yapı örneği 19

Şekil 2. 14. Elastomer yapı örneği 20

Şekil 2. 15. Termoset yapı örneği 20

Şekil 4. 1. 298 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği.....36

Şekil 4. 2. 308 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği.....36

Şekil 4. 3. 318 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği.....37

Şekil 4. 4. Sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnXkmk}$ grafiği.....39

Şekil 4. 5. 298 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....40

Şekil 4. 6. 298 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....41

Şekil 4. 7. 298 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....41

Şekil 4. 8. 308 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....42

Şekil 4. 9. 308 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....42

Şekil 4. 10. 308 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....43

Şekil 4. 11. 318 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....43

Şekil 4. 12. 318 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....44

Şekil 4. 13. 318 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği.....44

Şekil 4. 14. Sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnXkmk}$ grafiği.....47

Şekil 4. 15. 298 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 49

Şekil 4. 16. 298 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 50

Şekil 4. 17. 298 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 50

Şekil 4. 18. 308 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 51

Şekil 4. 19. 308 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 51

Şekil 4. 20. 308 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 52

Şekil 4. 21. 318 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 52

Şekil 4. 22. 318 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 53

Şekil 4. 23. 318 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 53

Şekil 4. 24. SDS-PEG2000 için sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnXkmk}$ grafiği 56

Şekil 4. 25. 298 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 58

Şekil 4. 26. 298 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 59

Şekil 4. 27. 298 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 59

Şekil 4. 28. 308 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 60

Şekil 4. 29. 308 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 60

Şekil 4. 30. 308 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 61

Şekil 4. 31. 318 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 61

Şekil 4. 32. 318 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 62

Şekil 4. 33. 318 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 62

Şekil 4. 34. SDS-PEG3350 için sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnXkmk}$ grafiği 65

Şekil 4. 35. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG1000 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 67

Şekil 4. 36. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG2000 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 68

Şekil 4. 37. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG3350 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 68

Şekil 4. 38. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG1000 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 69

Şekil 4. 39. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG2000 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 69

Şekil 4. 40. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG3350 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi 70

Şekil 4. 41.Polimer konsantrasyonunun %0,25 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi.....71

Şekil 4. 42. Polimer konsantrasyonunun %0,75 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi.....71

Şekil 4. 43. Polimer konsantrasyonunun %1,25 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi.....72

Şekil 4. 44. Sudan I için kalibrasyon doğrusu.....73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. HLB aralıkları ve uygulamaları 5

Çizelge 2. 2. İyonik olmayan surfaktan örnekleri ve uygulamaları 5

Çizelge 2. 3. Anyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları 7

Çizelge 2. 4. Katyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları 8

Çizelge 2. 5. Zwitteriyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları 9

Çizelge 2. 6. 25 °C'ta bazı surfaktanların sudaki kritik misel konsantrasyonları 11

Çizelge 2. 7. Elektrostatik yüklere göre polimer-surfaktan sistemlerinin sınıflandırılmaları 22

Çizelge 4. 1. SDS miselizasyonuna ait parametreler 37

Çizelge 4. 2. Miselleşmeye ait parametreler 38

Çizelge 4. 3. Misel oluşumuna ait termodinamik parametreler 39

Çizelge 4. 4. SDS-PEG1000 etkileşimi için elde edilen veriler. 45

Çizelge 4. 5. SDS-PEG1000 etkileşimlerine ait parametreler 46

Çizelge 4. 6. SDS-PEG1000 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler 48

Çizelge 4. 7. SDS-PEG2000 etkileşimi için elde edilen veriler. 54

Çizelge 4. 8. SDS-PEG2000 etkileşimlerine ait parametreler 55

Çizelge 4. 9. SDS-PEG2000 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler 57

Çizelge 4. 10. SDS-PEG3350 etkileşimi için elde edilen veriler. 63

Çizelge 4. 11. SDS-PEG3350 etkileşimlerine ait parametreler 64

Çizelge 4. 12. SDS-PEG3350 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler 66

Çizelge 4. 13. Farklı çözücü ortamlarında çözündürülen boya konsantrasyonları 74

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Farklı polimer ve surfaktanlar arasındaki etkileşimlerin artması ile beraber polimer-surfaktan sistemlerinin içinde bulunduğu karışımların özelliklerinde de artan değişimlerin gözlenmesi sonucu çeşitli endüstrilerde polimer-surfaktan sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlandı. Eczacılık, gıda, yapıştırıcı, boya, kozmetik, deterjan endüstrilerinde ve biyolojik sistemlerde (lipit transferi, membran yapısı gibi) polimer-surfaktan uygulamaları kullanılmaktadır (Dickinson, Goddard & Ananthapadmanabhan, 1993). Polimer-surfaktan sistemlerinde surfaktanlar, gerilim, kolloidal kararlılık ve emülsiyonlaştırma kapasitesi üzerine kontrol sağlarken, polimer ise reolojik özelliklerin ve kolloidal kararlığın kontrolünü sağlamaktadır (Nikas & Blankschtein, 1994).

Polimer-surfaktan etkileşimi polimerin, surfaktanın ya da ortamda bulunan üçüncü bir maddenin çözünürlüğünün artmasını sağlayabilir. İlaç taşınması, deterjan formülasyonları ve atık yağların geri kazanımı gibi uygulamalar polimer-surfaktan sistemlerinin kullanılmasını daha cazip hale getirmektedir. Yüksek viskoziteli çözeltilerin oluşumu, örneğin jeller gibi (polimer-surfaktan uygulamalarından biri) polielektrolit etkinin sonucu olarak oluşmaktadır (Dickinson, Goddard & Ananthapadmanabhan, 1993). Bu tür jeller ilaç ve gıda endüstrilerinde oldukça önemlidir. Zıt yüklü bir polielektrolit ya da nötral bir polimer ilavesi, kritik misel konsantrasyonunun (kmk) azalmasına neden olur. Bu kmk'daki azalma çözeltideki surfaktan moleküllerinde bir azalma meydana getirir ve surfaktanların neden olduğu deri tahrişi gibi olumsuz etkileri azaltır (Rhein, Robbins & Fernee, 1986). Bundan

dolayı, polimer-surfaktan sistemleri cilt bakım ürünlerinin formulasyonları için çok önemli bir yere sahiptir.

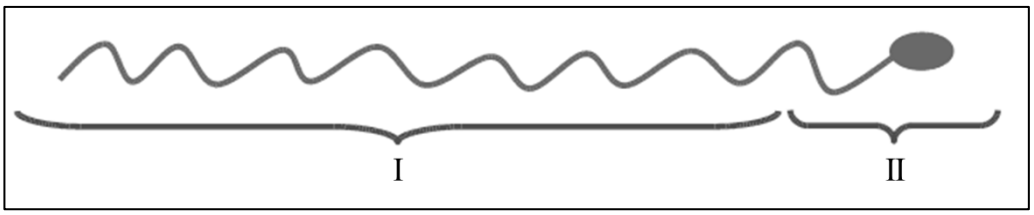
Karmaşık doğaları nedeniyle polimer-surfaktan sistemlerinin anlaşılması oldukça güçtür. Surfaktanların agregasyonu ve suda polimerin çözünürleştirilmesi işlemleri problemin karışıklığına neden olmaktadır. Nötral bir polimerin çözünürlük değeri polimerin hidrofobiklik ölçüsüne bağımlıdır. İyonik, hidrofobik ve hidrofilik etkileşimlerin hassas dengesi, surfaktanın agregasyon işlemini kontrol eder. Bundan dolayı, surfaktan çözeltisine nötral polimer ilavesi sistemin bütün özelliklerini değiştirecek bir etki göstermesine neden olur. Bu bilgiler göz önünde bulundurularak, bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan anyonik bir surfaktan olan sodyum dodesil sülfat ile iyonik olmayan suda çözünür polimer polietilen glikol arasındaki etkileşim incelenmiştir. Bu etkileşim üzerine sıcaklık ve polimerin molekül ağırlığı etkisi araştırılmış olup, etkileşim mekanizması termodinamik parametreler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Surfaktanlar

Surfaktanlar (yüzey aktif maddeler) sıvı içinde çözünerek sıvının yüzey gerilimini değiştirme ve genellikle düşürme eğilimi gösteren maddelerdir. Genel olarak dağıtıcılar, ıslatıcı maddeler, emülgatörler, köpürücüler olarak kullanılan surfaktanlar; böcek öldürücüler, deterjanlar, yangın söndürücüler (köpükler), diş macunları, şampuanlar, dezenfektanlar, mürekkepler, emülsiyonlar, yapıştırıcılar, boyalar gibi çeşitli ürünlerde ve uygulama alanları için önemli rollere sahiptir. Surfaktanlar amfipatik moleküller olup, yapılarında hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımları bulundururlar.



Şekil 2. 1. Surfaktanın yapısal gösterimi

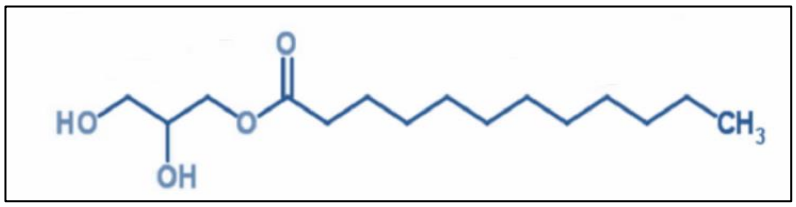
Şekil 2.1, kuyruk kısmı olarak isimlendirilen I. kısımda surfaktanın uzun hidrokarbon zincirine sahip hidrofobik kısmını gösterirken, baş bölgesi olarak isimlendirilen II. kısımda hidrofilik kısmını gösterir. Hidrofobik kısımdaki hidrokarbon zinciri dallanmış olabilir ve çoğu surfaktanlardaki hidrokarbon zincir uzunluğu 8–12

karbon arasında değişir. 8 karbon zincir uzunluğundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip surfaktanlar yüksek çözünürlüğe sahipken, 16 karbon zincir uzunluğundan daha uzun zincir uzunluğuna sahip surfaktanların çözünürlükleri daha azdır. Hidrofilik kısımda ise anyonik, katyonik veya iyonik olmayan polar bir grup olabilir. Surfaktanlar, yapılarına göre genel olarak iyonik (anyonik, katyonik ve amfoterik/zwitter) ve iyonik olmayan olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.1.1. Surfaktanların sınıflandırılması

2.1.1.1. İyonik olmayan surfaktanlar

Baş bölgesi üzerinde herhangi bir yük grubu olmayan surfaktanlar; iyonik olmayan surfaktanlar olarak bilinirler. Şekil 2.2 iyonik olmayan bir surfaktan örneğini göstermektedir. İyonik olmayan surfaktanlar; diğer surfaktanlarla uyumluluğu ve tüm pH aralığında kararlı olmaları gibi iki önemli avantaja sahiptirler. Bu surfaktanların amfifilik doğası, Graffin tarafından geliştirilen ampirik hidrofilik-lipofilik denge (HLB) ölçeği cinsinden ifade edilirler (Graffin, 1949). Bu ölçeğin, emülsiyonlaştırma amacı için surfaktan seçiminde çok yararlı olduğu bulunmuştur (Goddard, 2017). Hidrofilik-lipofilik denge ölçeği ile belirli bir uygulama için, surfaktanın potansiyel kullanımı tahmin edilebilir. Hidrofilik-lipofilik denge ölçeği aralıkları ve uygulamaları Çizelge 2.1'de verilmektedir. Ayrıca, iyonik surfaktanlara da bir HLB değeri atanabilir. Suda çözünür surfaktanlar 13'ten yüksek bir HLB değerine sahipken, suda zayıf veya çözünemeyen surfaktanlar 6'dan az bir HLB değerine sahiptirler.



Şekil 2. 2. İyonik olmayan surfaktan örneği

Çizelge 2. 1. HLB aralıkları ve uygulamaları

Aralık	**Uygulama**
3–6	Yağ emülgatöründeki su
7–9	Islatıcı
8–15	Su emülgatöründeki yağ
13–15	Deterjan
15–18	Çözündürücü

İyonik olmayan surfaktanların bazı örnekleri, uygulamaları ile birlikte Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2. 2. İyonik olmayan surfaktan örnekleri ve uygulamaları

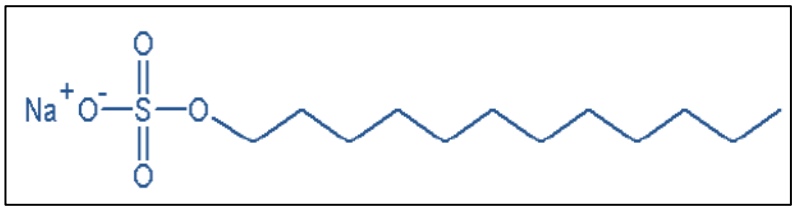
Ticari isimleri	**İsimleri ve yapıları**	**Uygulamaları**
Poloxamers, Tergitol™, Antarox®	Polietilen glikol ve polipropilen glikol blok kopolimerleri	Çeşitli
Span®	Sorbitan alkil esterleri	Temizleyiciler, koku taşıyıcıları, cilalar
Polysorbate	Polioksietilen glikol sorbitan alkil esterleri	Gıda katkı maddeleri
Nonoxynol-9	Polioksietilen glikol alkilfenol eterler: C_9H_{19}–(C_6H_4)–(O-C_2H_4)$_{1–25}$–OH	Spermisit
Triton™ X-100	Polioksietilen glikol oktilfenol eterleri: C_8H_{17}–(C_6H_4)–(O-C_2H_4)$_{1–25}$–OH	Islatıcı madde, kaplamalar

2.1.1.2. İyonik surfaktanlar

Baş bölgelerinde yüklü grup veya gruplara sahip olan surfaktanlar iyonik surfaktanlar olarak bilinirler. İyonik surfaktanlar genel olarak; anyonik, katyonik ve amfoterik/zwitter olmak üzere üç türe sahiptir.

2.1.1.2.1. Anyonik surfaktanlar

Anyonik surfaktanlar baş bölgelerinde negatif yüklü fonksiyonel grupları içerirler. Yaygın olarak, anyonik surfaktanların baş gruplarında fosfatlar, karboksilatlar, sülfonatlar ve sülfatlar görülür. Şekil 2.3 anyonik bir surfaktan örneğini göstermektedir. Anyonik surfakatanların bu baş bölgelerindeki gruplar, çoğunlukla çözelti pH'ına bağımlıdırlar. Örneğin, pH 5'in altında karboksilat gruplarını (pK= 4,95) içeren surfaktanlar, ayrışmamış asit molekülleri iken, pH 10'un üzerinde tamamen iyonize moleküller olarak bulunurlar. Uzun hidrokarbon zincirlerine sahip surfaktanların iyonlaşmayan yağ asidi molekülleri suda nispeten çözünmezler. Anyonik surfaktanların bazı örnekleri uygulamaları ile birlikte Çizelge 2.3'te sunulmaktadır.



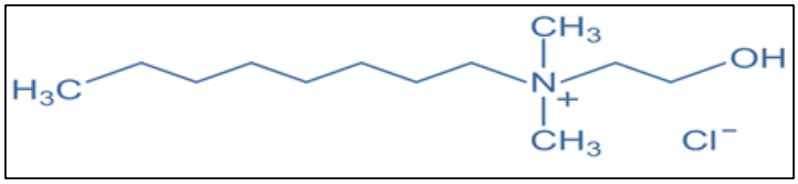
Şekil 2. 3. Anyonik surfaktan örneği

Çizelge 2. 3. Anyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları

İsimleri	Uygulamaları
Yağ asidi tuzları	Sabunlar
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	Su yağ emülsiyonları
Sodyum lauril sülfat (SLS)	Su yağ emülsiyonları
Alkil benzen sülfonatlar	Deterjanlar
Sodyum lauril eter sülfat	Şampuanlar, banyo ürünleri
Dioktil sodyum sülfosüksinat	Islatıcı, kaplamalar, diş macunu
Sodyum stearat	El sabunu
Lignosülfonat	Alçıpan, DMSO

2.1.1.2.2. Katyonik surfaktanlar

Katyonik surfaktanlar baş bölgelerinde pozitif yüklü fonksiyonel grupları içerirler. Zincir uzunlu 8 karbondan 18 karbona sahip alkil aminler, katyonik surfaktanlar grubunda en önemli üyeleri olarak bilinirler. Amonyağın alkil türevleri gibi aminler primer, sekonder, tersiyer veya kuarterner formlarda elde edilebilirler. Kuarterner aminler tüm pH aralığında tamamen yüklü iken, primer, sekonder, tersiyer formlardaki aminler yük durumlarını pH'a bağlı hidrolize olmaya göre belirler. Aminlerin pK değerleri 8–10 aralığında değişir. Ayrışmayan moleküller, az çözünürlük sergilemeyi tercih eder. Şekil 2.4 kuaterner amin içeren katyonik bir surfaktan örneğini göstermektedir. Ayrıca, katyonik surfaktanların bazı örnekleri uygulamaları ile birlikte Çizelge 2.4'te sunulmaktadır.



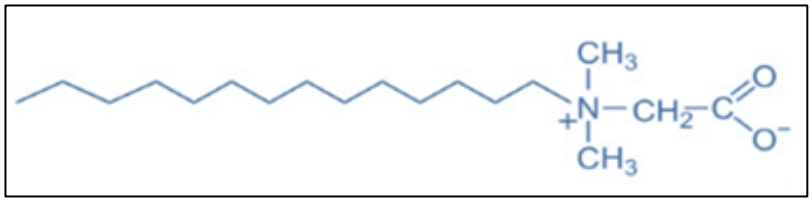
Şekil 2. 4. Katyonik surfaktan örneği

Çizelge 2. 4. Katyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları

İsimleri	Uygulamaları
Setilpiridinyum klorür	Boğaz spreylerinde, pastillerde, diş
Benzalkonyum klorit: $C_{27}H_{42}NO_2.Cl$	Antimikrobiyal, kozmetikte
Setil-trimetil-amonyum bromür (CTAB)	Antiseptik, deterjanlarda,
Setil trimetilamonyum klorür (CTAC)	Antiseptik, şampuanlarda, saç
Benzalkonyum klorür	Antimikrobiyal, göz damlalarında

2.1.1.2.3. Zwitteriyonik surfaktanlar

Zwitteriyonik (amfoterik) surfaktanlar hem pozitif hem de negatif yüklü fonksiyonel grupları içerirler. Zwitteriyonik surfaktanların bazı çeşitleri, çözeltideki pH değişimine karşı hassastır ve bu surfaktanlar asidik veya bazik değerlere bağlı olarak çözeltilerde katyonik veya anyonik formda olabilmektedirler. Zwitteriyonik surfaktanların pozitif yüklü kısmı çoğunlukla kuaterner amonyum iyonu (fosfonyum iyonuda olabilir) olurken, bu surfaktanların negatif yüklü kısmı sülfonat, karboksilat veya sülfat gibi çok çeşitli anyonik gruplardan birine sahip olur. Şekil 2.5 zwitteriyonik bir surfaktan olan Alkil Betaini göstermektedir. Bununla beraber, zwitteriyonik surfaktanların bazı örnekleri uygulamaları ile birlikte Çizelge 2.5'te sunulmuştur.



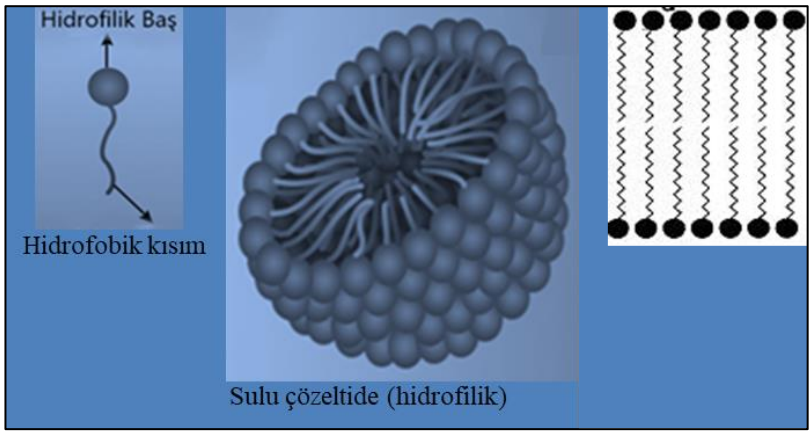
Şekil 2. 5. Zwitteriyonik surfaktan örneği (Alkil Betain)

Çizelge 2. 5. Zwitteriyonik surfaktan örnekleri ve uygulamaları

İsimleri	Uygulamaları
Kokamidopropil Betain	Kişisel bakım ürünlerinde
Alkil Betain	Kozmetikte

2.1.2. Sulu çözeltide misel oluşumu

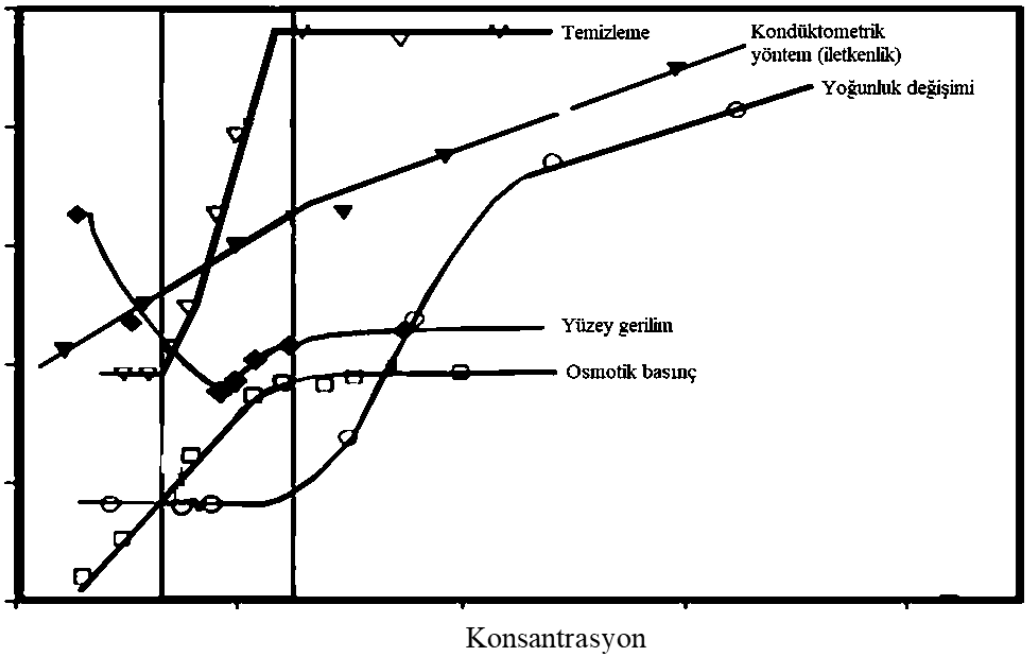
Miseller çözeltide dağılmış surfaktan monomerlerinin kümelenmesi ile oluşurlar. Şekil 2.6, surfaktan moleküllerinin bazı miselleşme şekillerini göstermektedir. Çözeltide misellerin oluşmaya başladığı en düşük konsantrasyon, kritik misel konsantrasyonu (kmk) olarak bilinir ve bu kritik misel konsantrasyonunun üzerinde eklenen tüm surfaktanlar miselleşir.



Şekil 2. 6. Miselleşme şekilleri

Miselleşmenin başlangıcı yüzey gerilimine karşı konsantrasyon grafiğinden belirlenebilir. Bu grafikte, kritik misel konsantrasyonunda keskin bir kırılma ve kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki surfaktan konsantrasyonlarında neredeyse sabit

yüzey gerilimi görülür (Goddard, 2017). Surfaktanların birçok özelliğine (iletkenlik, yüzey gerilim, vizkozite, gibi) karşı surfaktan konsantrasyonu grafiği çizilirse, kritik misel konsantrasyonunda belirgin bir kırılma görülür. Şekil 2.7, kritik misel konsantrasyonu yakınlarında surfaktan çözeltilerindeki çeşitli özelliklerin değişimlerini göstermektedir. İletkenlik, yüzey gerilimi, ozmotik basınç, magnetik rezonans gibi fiziksel özellikler, dar bir konsantrasyon bölgesi üzerinde belirgin bir değişiklik gösterirler ve pratik amaçlar için, çözelti içerisinde agregasyonun gerçekleştiği yerde ve üzerinde tek bir konsantrasyon (kritik misel konsantrasyonu) tanımlanabilir (Goddard, 2017). Misel oluşumunun itici gücü, surfaktant zincirlerinin su temasını en aza indirgeme eğilimidir. Fakat bir misel oluşturmak için birkaç iyonik grubu bir araya getirmek, surfaktanın baş grubu bölgesindeki elektrostatik itmenin üstesinden gelmeyi gerekli kılar. Ayrıca, iyonik olmayan surfaktanların bile hidrate olmuş hidrofilik grupları da itici etkileşime sahiptir.



Şekil 2. 7. Kritik misel konsantrasyonu yakınlarında surfaktan çözeltilerindeki çeşitli özelliklerin değişimleri (Goddard, 2017).

Öte yandan, su içinde surfaktanların hidrokarbon zincirleri sarıldığından miselleşme kolaylaşacaktır. Özet olarak, miselleşmede bazıları kolaylaştıran ve bazıları ise misel oluşumunu zorlaştıran kuvvet ve etkileşimlerin hassas bir dengesi vardır. Ayrıca, surfaktanların kritik misel konsantrasyonları ölçümleri daha farklı surfaktan özellikleri ile yapılabilmektedir (Rosen, Mathias, & Davenport, 1999; Pérez-Rodríguez, Prieto, Rega, Varela, Sarmiento, & Mosquera, 1998; Scholz, Behnke, & Resch-Genger, 2018; Senra, Khoukh, & Desbrières, 2017). Bazı surfaktanların sudaki kritik misel misel konsantrasyonları Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2. 6. 25 °C'ta bazı surfaktanların sudaki kritik misel konsantrasyonları

Surfaktanlar	**kmk değerleri (mM)**	**Kaynaklar**
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	8,27	(Shirahama & Kashiwabara, 1971)
Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)	0,911	(Goronja, Janošević-Ležaić, Dimitrijević, Malenović, Stanisavljev, & Pejić, 2016)
Triton X-100	0,24–0,26	(Chattopadhyay & London, 1984)
3-[(3-kolamidopropil)-dimetilammoniol-1-propanesülfonat (CHAPS)	8–10	(Chattopadhyay & London, 1984)
Desil Trimetil Amonyum Bromür	65	(Goddard, 2017).
Sodyum loril eter sülfat	0,7	(Tzocheva, Kralchevsky, Danov, Georgieva, Post & Ananthapadmanabhan, 2012)
Kokamidpropil betain (CAPB)	0,09	(Tzocheva, Kralchevsky, Danov, Georgieva, Post & Ananthapadmanabhan, 2012)

2.1.3. Misellerin yapısı

Sulu çözeltide surfaktanların hidrokarbon zincirleri (hidrofobik) birbirleri etkileşerek miselin iç kısmını, hidrofilik baş bölgeleri ise misellerin dış kısmını oluştururlar (Şekil 2.6). Yaygın görülen misel yapıları (örneğin SDS'nin misel yapısı), kritik misel konsantrasyonunun üzerinde geniş bir konsantrasyon aralığında küresel bir geometriye sahip olurlar. Çoğu durumda, sıvı kristal fazın ayrıldığı, surfaktanların çözünürlük sınırına yaklaşmalarına kadar, misel şekillerinde büyük bir değişim görülmez, ama bazı durumlarda kritik misel konsantrasyonunun üzerinde konsantrasyonun artması ile daha geniş misellerin oluşumu rapor edilmiştir (Goddard, 2017). İyonik surfaktanların varlığında, karşıt iyonların bazıları Stern tabakası olarak adlandırılan yüklü yüzeye kuvvetlice bağlanır ve toplam misel yükünün %70'i, Stern tabakasındaki iyonlar ile ve Gouy-Chapman elektrik çift katmanındaki karşıt iyonlarının kalanı ile nötralize edilir (Goddard, 2017).

2.1.4. Misellerin şekli ve agregasyon sayısı

Surfaktan çözeltilerinde miseller terimini kullanan McBain, iyonik misellerin şekli için küresel ve nötral misellerin şekli için lamellar olacağını ilk olarak önerdi (Goddard, 2017). Harley, misel yüzeyindeki yüklü gruplar ile miselleri küresel olarak önerdi (Moroi, 1992). Harkin ve arkadaşları tarafından yapılan X-ray çalışmalarında sandiviç ve lamellar modeli önerildi (Moroi, 1992). Daha sonra, misellerin küresel veya disk şeklinden ziyade çubuk şeklinde olduğu önerildi (Debye & Anacker, 1951). Reich45 tarafından 1956 yılında Harley'in küresel misel modeli entropi bakış açısı ile kuruldu ve miselin gerçek yapısının günümüzde yaklaşık olarak küresel olduğu kabul edilir (Moroi, 1992). Agregasyon sayısı, kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığında oluşan bir miseldeki mevcut surfaktan moleküllerin sayısı olarak tanımlanır. Hartley, 50–100 aralığında agregasyon sayısına sahip küresel şekilli misellerin yeterli bir şekilde surfaktan çözeltilerinin özelliklerini açıkladığı görüşünü geliştirmiştir (Goddard, 2017).

2.1.5. Kritik misel konsantrasyonu ve agregasyonu etkileyen faktörler

Misel oluşumu, surfaktanların çözelti özelliklerindeki belirgin değişimler ile beraber meydana gelir. Kritik misel konsantrasyonunu etkileyen en önemli etkenler arasında hidrofobik ve hidrofilik grupların doğası, karşıt iyonlar, elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklık vardır.

2.1.5.1. Hidrofobik grup

Zincirin dallanmamış bölümündeki hidrokarbon zincirinin uzunluğundaki artış kritik misel konsantrasyonunu düşürür. Homojen seriler için, kritik misel konsantrasyonunun hidrokarbon zincir uzunluğuna etkisi aşağıdaki formül (Klevens , 1953) verilir.

$$\log(kmk) = A - nB \qquad 2.\ 1.$$

Bu formüldeki A polar gruba ve B hidrokarbon zincirine bağlı olan sabittirler.

2.1.5.2. Hidrofilik grup

Sulu çözeltilerde, iyonik surfaktanlar, iyonik olmayan surfaktanlara göre daha yüksek kritik misel konsantrasyonlara sahiptir, çünkü agregasyon olan iyonik olmayan moleküller, misel oluşumu esnasında elektriksel itmenin olumsuz etkisinin üstesinden gelmek zorunda kalmazlar. Surfaktan molekülündeki iyonlaşan grupların artması ile surfaktanın kritik misel konsantrasyonu artar. Ayrıca, iyonik grubun yeri, uç pozisyondan daha merkezi konumlara değiştikçe, kritik misel konsantrasyonu artar. Kritik misel konsantrasyonu iyonik baş grupların çeşitliliği ile etkilenir; alkil iyonik surfaktanların kritik misel konsantrasyonları şu şekilde sıralanır: amin tuzları> karboksilatlar> sülfonatlar> sülfatlar (Goddard, 2017).

2.1.5.3. Karşıt iyonların etkisi

İyonik misel yüzeyinde karşıt iyonlar adsorbe edilir ve stabize ederler. Karşıt iyonları adsorpsiyon derecesi, misel yük yoğunluğuna bağımlıdır. Ne kadar karşıt iyon adsorplanırsa, surfaktan o kadar düşük kritik misel konsantrasyonuna sahip olur. Karşıt

iyonların özellikleri, karşıt iyonların misel yüzeyinde gerçekleştireceği adsorpsiyon derecesini belirler. Örneğin, karşıt iyonların polarizetesinde ve değerliğindeki bir artış kritik misel konsantrasyonunu düşürür.

2.1.5.4. Elektrolit konsantrasyonu etkisi

Elektrolit konsantrasyonundaki artış, misel etrafındaki elektriksel çift tabakayı daraltır ve miseli kararlı hale getirir. Bu da kritik misel konsantrasyonunu düşürür. Yani, elektrolit konsantrasyonu arttığında, kritik misel konsantrasyonu düşer. Kritik misel konsantrasyonu üzerine elektrolit konsantrasyonunun etkisi aşağıdaki formül (Corrin & Harkins, 1947) ile verilir.

$$\log(kmk) = -A\ logC_e + B \qquad 2.\ 2.$$

Bu eşitlikte, A ve B terimleri birer sabit olup, C_e karşıt iyon toplam konsantrasyonunu simgeler.

2.1.5.5. Sıcaklık etkisi

İyonik surfaktanların kritik misel konsantrasyonu genellikle sıcaklık artışı ile bir minimum gösterir (Goddard, 2017). Düşme, surfaktan moleküllerinin hidratasyonunun azalmasından kaynaklanırken, artma ise hidrakarbon zincirleri etrafındaki suyun yapısında ki bozulmada bir artış olmasından kaynaklanır (Goddard, 2017). Etilen oksit bazlı hidrofilik gruplara sahip iyonik olmayan surfaktanlarda ise, sıcaklık artışı ile kritik misel konsantrasyonlarında bir düşme görülür. Daha yüksek sıcaklıklarda faz ayrımı görülür ve bu olaya bulutlanma (dev miseller; çıplak gözle görülebilir) denilir. Öte yandan, SDS misel çözeltisi 12 °C sıcaklığın altına soğutulursa surfaktanlarda çökelme gözlenir, buda sıcaklığın etkisinin miselleşme işlemine karmaşık bir şekilde bağımlı olduğunu gösterir. Burada surfaktan çözeltisinin konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonuna eşittir ve bu sıcaklığa Kraft sıcaklığı denilir. Kraft sıcaklığında surfaktan çözünürlüğü kritik misel konsantrasyonuna eşittir ve bu sıcaklığın üzerinde misel oluşumundan dolayı surfaktanların çözünürlüğü artar.

2.1.6. Misellerin termodinamiği

Miselleşme işlemini analiz etmek için, faz ayırma yaklaşımı ve kütle hareket yaklaşımı olan çoğunlukla iki klasik yaklaşım kullanılır. Bu yöntemlere ek olarak, elektrostatik ve geometrik temelli diğer yöntemlerde geliştirilmiştir (Goddard, 2017). Faz ayırma yaklaşımında kritik misel konsantrasyonunda ayrı bir faz oluşturulduğu düşünülürken, kütle hareket yaklaşımında miseller, çözelti türleri olarak görülür. İki yaklaşımda da surfaktan molekülleri ile miseller tersinir bir dengededir.

2.1.7. Misellerin kinetiği

Miseller, çözeltide dinamik birleşme ve ayrılma dengesi içinde bulunurlar. Deneysel sonuçlar ile misellerin kinetiği ile ilgili makul bir açıklama Aniansson ve Wall tarafından yapıldı (Aniansson & Wall, 1975). ESR (Liu, Han, Yu, Zhang & Liu, 1992), NMR (Söderman, Stilbs, Price, 2004), ultrasonic absorpsiyon (Teubner, 1979), sıcaklık sıçraması (Heinzelmann, Seide Jr, & Figueiredo, 2015; Candau, Merikhi, Waton, & Lemaréchal, 1990; Kresheck, Hamori, Davenport & Scheraga, 1966), basınç sıçraması (Dhara & Shah, 2001; Takeda & Yasunaga, 1972; Mijnlieff & Ditmarsch, 1965) ve durdurulan akış (Mao, Walde & LUISI, 1992; Yasunaga, Takeda & Harada, 1973) teknikleri ile misellerin kinetikleri çalışılabilir.

2.2. Polimerler ve sınıflandırılması

Polimerler benzer yapıdaki çok sayıda tekrar eden birimlerden (monomerlerden) oluşan uzun zincirli makromoleküllerdir. Polimerler yaşayan organizmaların nükleik asit, selüloz ve proteinler gibi çeşitli yapılarını oluşturduğu gibi, plastikler, kauçuklar, kâğıt ve cam gibi insan yapımı maddelerin temelini de oluşturmaktadır. Polimerler aynı kimyasal bileşimli monomerler ile sınırlandırılmazlar, aynı zamanda iki veya daha fazla çeşit monomer ile de oluşturulabilirler. Polimerler hayatımızda önemli bir yer edindiğinden dolayı her yerde görmek mümkündür. Polimerler; kaynaklarına, yapılarına, polimerizasyon yöntemlerine ve moleküler kuvvetlerine göre sınıflandırılır.

2.2.1. Kaynaklarına göre polimerler

Kaynaklarına göre polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki kısma ayrılır.

2.2.1.1. Doğal polimerler

Doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. İnsan ve hayvanlarda bulunan proteinler ve bitkilerde bulunan selüloz ve nişasta doğal polimerlere örnek olarak verilebilir.

2.2.1.2. Sentetik polimerler

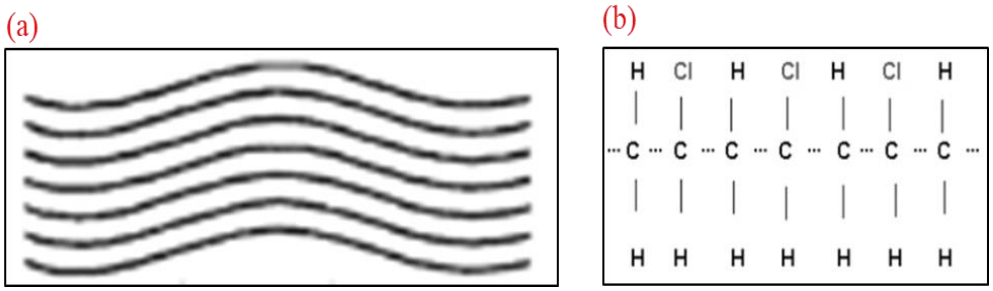
İnsanların yapay olarak sentezlediği polimerlerdir ve çoğunlukla yaşamsal ihtiyaçlara göre bazı endüstriler tarafından ticari olarak üretilirler. En yaygın kullanılanlar plastik poşetler (polietilen), pencerelerde kullanılan polivinil klorür, hemen hemen her yerde kullanılan poliüretan ve polistiren örnek olarak verilebilir.

2.2.2. Yapılarına göre polimerler

Yapılarına göre polimerler lineer, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı veya ağ polimerler olarak üç kısma ayrılabilir.

2.2.2.1. Lineer polimerler

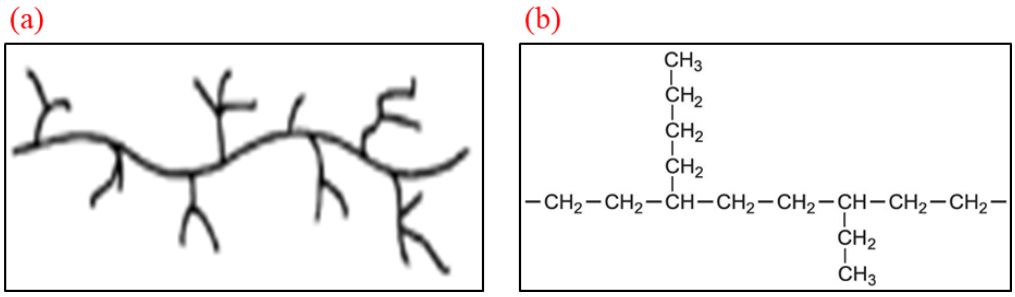
Uzun doğrusal zincir oluşturmak üzere monomer birimlerinin birbirine bağlanarak oluşturduğu polimer çeşitleridir ve gösterimi Şekil 2.8-a'da verilmektedir. Lineer polimerler sık olarak kolay paketlenebilir olduğundan, bu polimerler yüksek yoğunluk ve erime noktalarına sahiptir. Elektrik kablosu ve boru yapımında yaygın kullanılan polivinil klorür (Şekil 2.8-b) lineer polimerlere bir örnek olarak verilebilir.



Şekil 2. 8. (a) Lineer polimer ve (b) polivinil klorürün kimyasal yapısı

2.2.2.2. Dallanmış zincirli polimerler

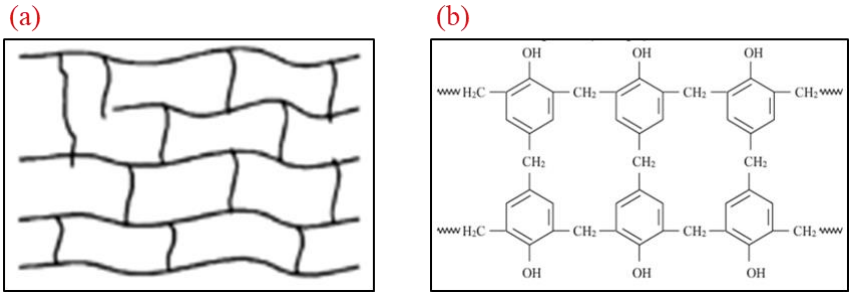
Dallanmış zincirli polimerlerin yapıları, tek bir doğrusal zincir üzerindeki rastgele noktalardan dallanan kollara sahiptir. Polimerdeki uzun düz zincir üzerinde farklı uzunluktaki dallanmış zincirler vardır (Şekil 2.9-a). Dallanmış gruplarından dolayı, dallanmış zincirli polimerler yakın olarak kolay paketlenemedikleri için, düşük erime noktası ve yoğunluklara sahiptir. Plastik çantalarda yoğun olarak kullanılan düşük yoğunluklu polietilen, dallanmış zincirli polimerlere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.9-b).



Şekil 2. 9. (a) Dallanmış zincirli polimer ve (b) polietilenin kimyasal yapısı

2.2.2.3. Çapraz bağlı veya ağ polimerler

Çapraz bağlı veya ağ polimerler, monomerik birimler arasında çapraz bağlar oluşturulduğunda, bir polimer zincirinin diğer bir polimer zincirine bağlanması ile oluşurlar (Şekil 2.10-a). Çapraz bağlı polimerler sert ve kırılgan özellik taşırlar. Melamin ve elektrik yalıtkanı olarak kullanılan bakalit (Şekil 2.10-b) çapraz bağlı polimerlere örnek olarak verilebilir.



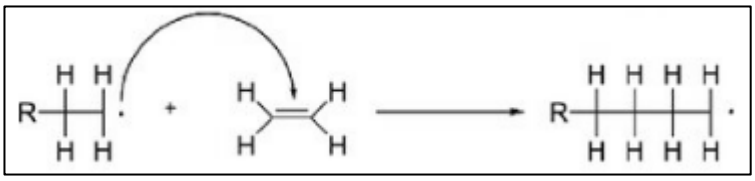
Şekil 2. 10. (a) Çapraz bağlı polimer ve (b) bakalitin kimyasal yapısı

2.2.3. Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler

Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler katkı ve kondenzasyon olmak üzere iki kısma ayrılırlar.

2.2.3.1. Katkı polimerleri

Katkı polimerleri, ekleme reaksiyonlarında çift veya üç bağa sahip monomerlerin basit bağlanması ile su veya alkol gibi yan ürün vermeden oluşurlar. Katkı polimerlerine örnek olarak polietilen verilebilir ve sentezi Şekil 2.11'de verilmektedir.

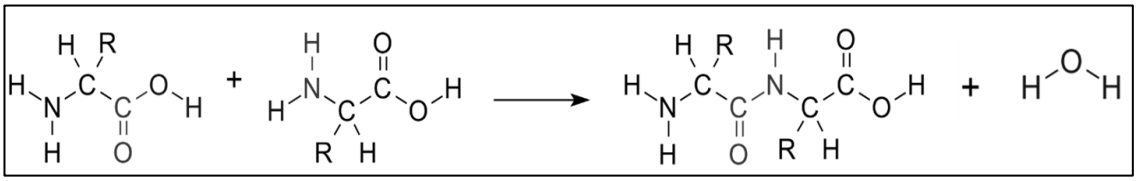


Şekil 2. 11. Polietilen sentezi

2.2.3.2. Kondenzasyon polimerleri

Kondenzasyon polimerleri oluşurken, monomerlerin birleşmesi ile su veya alkol gibi küçük yan ürünler ortaya çıkar. Örnek olarak önemli bir biyolojik molekül olan amino asitler verilebilir. Amino asitlerde bulunan karboksilik asit grubu ve amin grubu

reaksiyona girerek su molekülünü ortaya çıkarır (şekil 2.12). Reaksiyon ard arda çok kez tekrar edilerek polimer büyür.



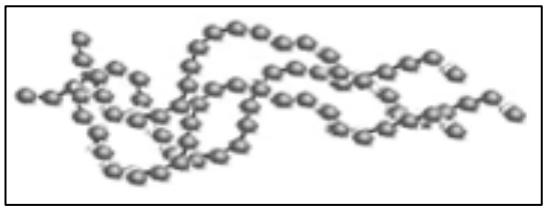
Şekil 2. 12. Amino asitin kondenzasyon reaksiyonu

2.2.4. Moleküler kuvvetlerine göre polimerler

Moleküler kuvvetlerine göre polimerler genel olarak termoplastikler, elastomerler ve termosetler olarak üç kısma ayrılır.

2.2.4.1. Termoplastikler

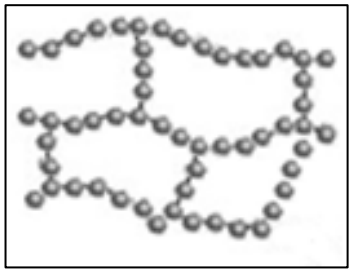
Termoplastik polimerler uzun zincirli polimerler olup, polimer zincirleri Van der Waal's kuvvetleri ile birbirlerine tutunur (Şekil 2.13). Bu tür polimerler ısıtıldıklarında yumuşarken, soğuduklarında sertleşirler. Herhangi bir çapraz bağ içermeyen termoplastikler ısıtıdıklarında kolayca şekil verilebilirler. Yaygın kullanılan bir termoplastik olan polistiren ve polivinil klorür termoplastiklere örnek verilebilirler.



Şekil 2. 13. Termoplastik yapı örneği

2.2.4.2. Elastomerler

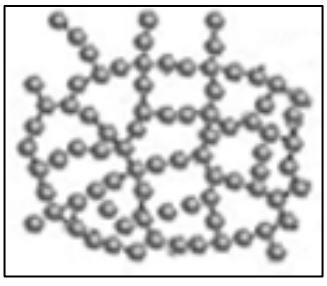
Elastomerler elastik kauçuk benzeri katı polimerlerdir. Küçük bir kuvvetle kolayca esnetilebilirler. Elastomer polimer zincirleri zayıf moleküller arası kuvvetler ile tutulur (Şekil 2.14). Elastomerlere kuvvet uygulayıp bırakılırsa elastomerler eski halini alırlar. Elastomerlere örnek olarak silikonlar ve poliüretanlar verilebilir.



Şekil 2. 14. Elastomer yapı örneği

2.2.4.3. Termosetler

Termosetler düşük molekül kütleli yarı akışkan polimer çeşididir. Polimer zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır ve ağ yapılıdırlar (Şekil 2.15). Isıtıldıkları zaman zincirler çapraz bağlanır ve sertleşirler. Isıtıldıkları zaman yumuşama göstermezler, sert ve dayanıklıdırlar. Yaygın olarak kullanılan bakalit termoset polimerlere örnek verilebilir.



Şekil 2. 15. Termoset yapı örneği

2.2.5. Monomer bileşimine göre sınıflandırma

Monomer bileşimine göre polimerler homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.2.5.1 Homopolimerler

Bir çeşit monomerin tekrar etmesi ile oluşan polimerlerdir ve gösterimi aşağıda verilmektedir. Homopolimerler örnek polipropilen, polietilen ve polistiren verilebilir.

Homopolimer: A-A-A-A-A-A-A-A-A-A = $-A_n-$

2.2.5.2. Kopolimerler

Kopolimerler kendi arasında ardışık, rastgele ve blok olarak üç kısma ayrılabilir. Ardışık, rastgele ve blok kopolimerlerin gösterimleri aşağıda verilmektedir.

Ardışık kopolimer: A-B-A-B-A-B-A-B-A-B = $-(AB)_n-$

Rastgele kopolimer: A-A-B-A-B-A-A-A-BB-B-A-…….

Blok kopolimer: A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B……..

2.3. Polimer-surfaktan etkileşimi

Polimer surfaktan sistemleri üzerine günümüzün araştırma temeli, bu yüzyılın başlarında doğal yağlar ile ilişkili proteinlerin çalışmalarında atıldı ve daha sonra 1940 ve 1950'lerde sentetik surfaktanlarla yapıldı (Goddard, 2017). Sulu çözeltilerdeki surfaktanlar ile polimerler arasındaki etkileşimler farmasötik, kimyasal, kişisel bakım ürünleri, deterjanlar, mineral işleme ve petrol endüstrileri gibi uygulama alanları için önemlidir. Çözeltide polimer ve surfaktan moleküllerinin bir arada bulunması sıvı-sıvı ara yüzey gerilimlerini, çözünme kapasitelerini, kolloidal dispersiyonların kararlılığını, katı-sıvı ara yüzlerde adsorpsiyon özelliklerini ve çözeltilerin reolojik özelliklerini değiştirir (Nagarajan, 2001). Polimer surfaktan etkileşimine önemli bir etki Jones tarafından 1967'de polietilen oksit/sodyum dodesil sülfat (SDS) karışımının özellikleri üzerine yayınlanan bir makale ile yapılmıştır (Jones, 1967). Jones'un makalesinde sabit

polimer konsantrasyonunda artan surfaktan miktarı ile iki tane kritik surfaktan konsantrasyonu tespit edilmiştir (T_1 ve T_2). Burada T_1 surfaktan ve polimer arasındaki ilk etkileşim konsantrasyonunu simgelerken, T_2 polimerin surfaktan ile doyduğu konsantrasyonu göstermektedir.

Polimer-surfaktan hidrofobik etkileşimleri, surfaktan molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler, polimerler arası hidrofobik etkileşimler, polimerler arası elektrostatik etkileşimler, polimer-surfaktant arası elektrostatik etkileşimler, surfaktandaki hidrofilik baş grupları arasındaki elektrostatik etkileşimler ve çözücüden gelen etkileşimler sistemde polimer surfaktan etkileşimlerine yön veren etkileşimlerdir.

2.3.1. Polimer-surfaktan sistemleri ve özellikleri

İlaç, boya, petrol, deterjan, mineral işleme, kozmetik ve birçok endüstrilerde polimer-surfaktan sistemleri geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Polimer-surfaktan arasındaki etkileşimler sistemdeki istenen özellikleri (arayüzey, reolojik ve çözelti özellikleri) elde etmek için kullanılırlar. Polimer-surfaktan sistem etkileşimleri, polimer ve surfaktanın konsantrasyonları, boyutları, hidrofillikleri, hidrofobiklikleri ve yükleri ile yönetilir. Polimer-surfaktan sisteminin sınıflandırılmasında elektrostatik yük en önemli özellikler arasındadır (Çizelge 2.7).

Çizelge 2. 7. Elektrostatik yüklere göre polimer-surfaktan sistemlerinin sınıflandırılmaları

	Anyonik surfaktan (S^-)	**Katyonik surfaktan (S^+)**	**İyonik olmayan surfaktan (S^0)**	**Zwitteriyonik surfaktan ($S^{+/-}$)**
Anyonik polimer (P^-)	P^-S^-	P^-S^+	P^-S^0	$P^-S^{+/-}$
Katyonik polimer (P^+)	P^+S^-	P^+S^+	P^+S^0	$P^+S^{+/-}$
İyonik olmayan polimer (P^0)	P^0S^-	P^0S^+	P^0S^0	$P^0S^{+/-}$

Sterik etkiden dolayı, benzer yüklere (P^-S^-, P^+S^+ veya P^0S^0) sahip polimer-surfaktan etkileşmelerinde zayıf etkileşim yâda hiç etkileşim beklenmez. Diğer yandan, zıt yüklere (P^+S^- veya P^-S^+) sahip polimer-surfaktan etkileşmelerinde kuvvetli elektrostatik etkileşimlerden dolayı kompleksler oluşmaktadır.

2.3.2. Polimer-surfaktan sistemlerinin yürütücü kuvvetleri

Polimer-surfaktan sistemlerinde sorumlu etkileşimler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

a. Surfaktanların hidrofilik kısımları arasında oluşan elektrostatik etkileşimler

b. Polimer ve surfaktan arasındaki elektrostatik etkileşimler

c. Polimerlerin kendileri arasındaki elektrostatik etkileşimler

d. Polimerlerin kendileri arasındaki hidrofobik etkileşimler

e. Surfaktanların kendileri arasındaki hidrofobik etkileşimler

f. Polimer ve surfaktan arasındaki hidrofobik etkileşimler

2.3.3. Polimer-surfaktan etkileşimini etkileyen faktörler

a. Çözeltideki polimerin miktarı ve molekül ağırlığı

b. Surfaktan yapısı

c. Tuz varlığı

d. Sıcaklık

2.3.4. Polimer-surfaktan etkileşimlerini inceleme yöntemleri

Polimer surfaktan etkileşimlerini viskozite ölçümü, yüzey gerilimi ölçümü, elektriksel iletkenlik ölçümü, elektromotor kuvvet (emf), ışık saçılması teknikleri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), floresans, nükleer manyetik rezonans (NMR), kalorimetrik ölçümler gibi birçok yöntem kullanılarak incelemek mümkündür.

2.3.4.1. Viskozite ölçüm yöntemi

Viskozimetrik ölçümler polimer surfaktan komplekslerinin şekil ve boyutlarını tahmin etmeye olanak sağlar (Mesa, 2005). Jones, SDS miktarı arttığında, polietilen oksitin (viskozite-ortalama molekül ağırlığı 19.000) bağıl viskozitesinin arttığını, T_2 konsantrasyonu yakınında ki konsantrasyonda viskozitede açık bir değişim olduğunu, ama T_1 yakında eğimde bir değişiklik olmadığını rapor etmiştir (Jones, 1967). Başka bir çalışmada, Wang ve Olfsson viskozite ölçümlerine ek titrasyon mikrokalorimetresi kullanarak seyreltik çözeltilerde etil-hidroksietil selüloz (EHEC) ile iyonik surfaktanlar (SDS ve alkiltrimetilamonyum halojenürler (RTAX)) arasındaki etkileşimleri incelemişler (Wang ve Olfsson, 1995). Kalorimetrik ve viskozite ölçümlerinin sonuçlarından SDS'nin hem etil hem de etilen oksit grupları vasıtasıyla EHEC ile etkileşirken, RTAX surfaktanları ağırlıklı olarak alkil grupları ile etkileştiği bulunmuştur.

2.3.4.2. Yüzey gerilimi ölçüm yöntemi

Yüzey gerilimi ölçüm yöntemi, misel oluşumunu, iyonik olmayan surfaktanların agregasyon davranışlarını ve polimer surfaktan kompleks sistemini gözlemlemek için etkili bir yol sağlar (Rehman, Ullah, Alam, & Jan, 2017). Rehman ve ark., iyonik olmayan surfaktanların (Tween 20 and Tween 80) diblok kopolimer poli (oksietilen/oksibutilen) ($E_{39}B_{19}$) ile 298 K'de fizikokimyasal ve termodinamik özelliklerini, yüzey gerilimi ve iletkenlik yöntemlerinin kullanarak incelemişlerdir (Rehman, Ullah, Alam, & Jan, 2017). Çalışmada, yüzey gerilimi ölçümünden Tween 20 ve Tween 80'nin kritik misel konsantrasyonları sırasıyla 0,050 ve 0,019 mM olarak hesaplanırken, (Tween 20 + $E_{39}B_{19}$) ve (Tween 80 + $E_{39}B_{19}$)'un kritik misel konsantrasyonları sırasıyla 0,012 ve 0,016 mM olarak hesaplanmıştır.

Touhami ve ark., polietilen glikol (polimer) ve sodium dodesil sülfat (surfaktan) arasındaki etkileşimini yüzey gerilimi ölçümlerini kullanarak çalışmışlardır (Touhami, Rana, Neale, & Hornof, 2001). Çalışmada, polimerin eklenmesinin kritik misel konsantrasyonunu; artan polimer konsantrasyonu ile surfaktanın kritik misel konsantrasyonunun arttığı şeklinde etkilendiği bulunmuştur.

2.3.4.3. Elektriksel iletkenlik ölçümü yöntemi

Elektriksel iletkenlik ölçümü yöntemi ile kritik misel konsantrasyonu, kritik agregasyon konsantrasyonu, misel iyonizasyon derecelerini ve termodinamik verilerin değerleri bulunabilir. Kumar ve Tyagi, surfaktan olarak sodyum dodesil sülfat ve kendi sentezledikleri anyonik dimer surfaktanı kullanarak surfaktanlar ile polivinilpirolidon arasındaki etkileşimleri iletkenlik ve yüzey gerilimi ölçümleri yaparak incelediler (Kumar & Tyagi, 2015). Çözeltideki polivinil konsantrasyonunun artması ile krtitik agregasyon konsantrasyonunun ve kritik misel konsantrasyonu değerlerinin arttığını gözlemlediler ve ayrıca polivinil konsantrasyonunun varlığında surfaktanların yüzey gerilimlerinin arttığını rapor ettiler.

Das ve ark., su ve izopropanol-su ortamında anyonik polimer sodyum karboksimetilselüloz ile katyonik gemini surfaktan tetrametil-1,4-bis(dimetiltetradesilamonyum bromür) (14-4-14) arasındaki etkileşimleri iletkenlik, yüzey gerilimi, türbidimetri ve viskozite ölçümleri yaparak incelediler (Das, Mondal & Ghosh, 2016). Polimer konsantrasyonu arttığında, polimer doyma konsantrasyonunun (Cs) ve genişletilmiş kritik misel konsantrasyonunun (Cf) arttığını rapor ettiler.

Sovilj ve Petrović, farklı konsantrasyonlu sulu çözeltilerde anyonik surfaktan sodium dodesil sülfat ile hidroksipropilmetil selüloz arasındaki etkileşimi çalışmak için iletkenlik ve viskozite ölçümleri yapmışlardır (Sovilj & Petrović, 2006). Çalışmada sonuç olarak, kritik agregasyon sayısı hidroksipropilmetil selüloz konsantrasyonuna bağımlı olmazken, polimerin surfaktan ile doyma noktasının lineer olarak bu konsantrasyona bağımlı olduğunu rapor ettiler.

2.3.4.4. Elektromotor kuvvet (emf) ölçümleri

Li ve ark., farklı pH'larda sodyum dodesil sülfat ile polietilenaminler ve ayrıca bazı etoksillenmiş polietilenaminler arasındaki etkileşimleri incelemek için elektromotor kuvveti ve izotermal titrasyon mikro kalorimetri ölçümleri yapmışlardır (Li, Ghoreishi, Warr, Bloor, Holzwarth & Wyn-Jones, 2000). Çalışmada, her durumda polimerlerin sodium dodesil sülfata karşı kayda değer bir afinite gösterdiği rapor edilmiştir. Diğer bir çalışmada, Li ve ark., elektromotor kuvvet, küçük açı nötron

saçılması ve izotermal titrasyon kalorimetrisi ölçümleri yaparak sodium dodesil sülfat ile yüklü ve yüksüz etoksilenmiş polietilenamin arasında oluşan komplekslerin yapılarını incelemişlerdir (Li, Xu, Couderc, Bloor, Warr, Penfold, Holzwarth, & Wyn-Jones, 2001). Çalışmada, bu polimerlerin hem yüklü hemde yüksüz formlarının sodium dodesil sülfat surfaktanına faz ayrılması oluşturmadan kuvvetli bir şekilde bağlandığını raporlamışlardır.

2.3.4.5. Işık saçılması tekniği

Valstar ve ark., kompleks oluşumu üzerinde baş grupların etkilerini çalışmak için, bovin serum albumin ile anyonik surfaktan sodium dodesil sülfat, katyonik surfaktan dodesil trimetilamonyum bromür, iyonik olmayan surfaktan polioksietilen 8 lauril eter gibi surfaktanlar arasındaki etkileşimleri ışık saçılması tekniği ile inceledi̇ler (Valstar, Almgren, Brown, & Vasilescu, 2000). Dinamik ışık saçılmasından elde edilen komplekslerin hidrodinamik yarıçapları yardımı ile dodesil trimetilamonyum bromürün kooperatif bağlanmasının, sodium dodesil sülfatın ve polioksietilen 8 lauril eterin kooperatif bağlanmasından daha yüksek surfaktan konsantrasyonunda gerçekleştiğini belirttiler. Diğer başka bir çalışmada, Ali ve ark., katyonik/konvensiyonel surfaktanlar olan bis(hekzadesildimetilamonyum) hekzan dibromürün, bis(tetradesildimetilamonyum) hekzan dibromürün ve setiltrimetilamonyum bromürün polivinilpirolidin ile etkileşimlerini ışık saçılması ve iletkenlik teknikleri ile incelemişlerdir (Ali, Suhail, Ghosh, & Kamil, 2009). Çalışmada, daha az hidrofobik surfaktan ile karşılaştırıldığında, aynı baş gruba sahip daha fazla hidrofobik surfaktan daha güçlü etkileşim gösterdiği kullanılan iki teknik tarafından da önerilmektedir.

Mya ve ark., sulu çözelti içerisinde iyonik olmayan surfaktan Triton X-100, yüksek molekül ağırlıklı poliaktilamidin üçlü karışımları için ışık saçılması ve viskozite ölçümleri yapmışlardır (Mya, Jamieson, & Sirivat, 1999). Çalışmada, dinamik ışık saçılması ve viskozimetre ölçümlerinin kendi içinde tutarlı yorumunu yapabilmek için, 0.1-1.0 mM'lik dar surfaktan konsantrasyon aralığında polimer-surfaktan kompleksinin moleküler ağırlığında bir artış olması gerktiğini rapor etmişlerdir.

2.3.4.6. Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi

Kothencz ve ark., jel gerçirgenlik kromatografisi ve dinamik ışık saçılması yöntemleri ile farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda iyonik olmayan (yağ asidi-alkanol-amin-ester türevi) ve anyonik (alkil-(C12)-aril-sülfonik asit türevi) surfaktanların sentetik poliakrilamid polimeri ile dörtlü karışımlar içindeki etkileşimlerini incelemişlerdir (Kothencz, Nagy, Bartha, Tóth, & Vágó, 2018). Çalışmada, surfaktan-polimer kompozitlerinin hidrodinamik boyutunun bireysel bileşenlerin parçacık boyutundan daha fazla olduğunu ve ayrıca jel geçirgenlik kromatografisinin surfaktanlar ve polimerler tarafından oluşturulan birleşmenin molekül ağırlığındaki artışı onayladığını raporlamışlardır.

Marchant ve ark., dekstranın (M_A = 8200) epiklorohidrin ile reaksiyona sokulduktan sonra 1,6-heksandiamin ile reaksiyonuyla bir polisakkarit surfaktan olan dekstran- [1,6 bis (2-hidroksipropil-1-amin) heksan] –dekstranı hazırladılar ve elde edile polimer ürünü dekstran- [1,6 bis (2-hidroksipropil-1-amin) heksan] –dekstranı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve 13C-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (13C-NMR) ile karakterize ettiler (Marchant, Yuan, & Szakalas-Gratzl, 1995). Çalışmada, dekstran ve dekstran- [1,6 bis (2-hidroksipropil-1-amin) heksan] –dekstranda bulunan geniş molekül ağırlık dağılımının neden olduğu bazı belirsizlikler olmasına rağmen, triblock polimerin sentezinin başarılı olduğunu jel geçirgenlik kromatografisi analizinin gösterdiği rapor edilmiştir.

2.3.4.7. Floresans yöntemi

Panmai ve ark., hidrofobik olarak modifiye edilen polimerler (hidrofob graftlar ile hidroksietilselüloz) ve surfaktanlar (tetradesiltrimetilamonyum bromür ve setiltrimetilamonyum bromür) arasındaki etkileşimleri kararlı state floresans ve ayrıca reoljik deneylerle incelediler (Panmai, Prud'homme, Peiffer, Jockusch, & Turro, 2002). Çalışmada, surfaktan ile hidrofob seyreltilmesinden dolayı, artan surfaktan konsantrasyonu ile karışık misel içindeki hidrofobların sayısının azaldığını floresans söndürme deneylerinin gösterdiği belirtilmiştir.

García-Mateos ve ark., setil piridinyum klorür ve farklı moleküler ağırlıklı poli (vinilpirolidon) (PVP) ve poli (etilen glikol) (PEG) polimerleri arasındaki etkileşimleri elektriksel iletkenlik ve floresans yöntemini kullanarak incelediler (García-Mateos, Pérez, & Velázquez, 1997). Çalışmada, setil piridinyum klorür ve yüksek moleküler ağırlıklı PVP polimerleri yâda PEG polimerleri arasında önemli etkileşimler gözlenirken, düşük moleküler ağırlıklı PVP polimerleri ve surfaktan arasında bir etkileşim saptanmadı. Sonuçlardan polimer-surfaktan agreagatlarının, polimer içermeyen misellerin kritik misel konsantrasyonundan daha yüksek bir surfaktan konsantrasyonunda oluşmaya başladığı görülmüştür.

2.3.4.8. NMR ölçümleri

Grządka ve ark., farklı kimyasal karakterdeki (anyonik - Capstone FS-64, katyonik - S-106A ve iyonik olmayan - Capstone FS-30) florin surfaktanların karışımları ve polisakaritler (anyonik - karboksimetil selüloz (CMC), katyonik nişasta (CS) ve iyonik olmayan - hidroksietil selüloz (HEC)), arasındaki etkileşimler nükleer manyetik rezonans (NMR), yüzey gerilimi ve viskozite ölçümleri yaparak incelediler (Grządka, Matusiak, & Stankevič, 2019). Çalışmada NMR, sadece florin surfaktanlarının kimyasal yapılarını analiz etmek için değil, aynı zamanda PSC'nin karakteristiklerini belirlemek için de çalışıldığı rapor edilmiştir.

Hammarström ve Sundelöf iyonik olmayan suda çözünür polisakarit hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) ile düşük molekül ağırlıklı amfifilik sodyum dodesil sülfat (SDS) arasındaki etkileşimi NMR ^{1}H-kimyasal kayma ölçümleri ve self-difüzyon NMR ölçümleri kullanarak çalıştılar (Hammarström & Sundelöf, 1993). Çalışmada, kimyasal kayma ve self-difüzyon ölçümlerinin birleşiminden, ne kümelerin boyutu ne de şekli incelenen kompozisyon aralığında önemli ölçüde değişmediği belirtilmiştir.

2.3.4.9. Kalorimetrik ölçümler

Wang ve ark., hidrofobik olarak modifiye edilmiş poli (akrilamid) (HMPAM) ve modifiye edilmemiş poli (akrilamid) (PAM) 'in sodyum dodesil sülfat (SDS) veya

tetradesiltrimetilamonyum bromür (TTAB) ile etkileşimlerini 302,7 K'de akış mikrokalorimetrisi ile incelediler (Wang, Han, Yan, & Kwak, 1997). Çalışmada, teradesiltrimetilamonyum bromür ve polimerler arasındaki etkileşimin sodyum dodesil sülfat ve polimerler arasındaki etkileşimden çok daha zayıf olduğunu rapor ettiler.

Patel ve Bummer, iyonik surfaktanlar (sodium dodesil sülfat) ve hidroksipropil metilselüloz arasındaki etkileşimi izotermal titrasyon kalorimetresi kullanarak çalıştılar (Patel & Bummer, 2017). Çalışmada, SDS-hidroksipropil metilselüloz etkileşimlerinin dodesiltrimetilamonyum bromür- hidroksipropil metilselüloz etkileşimlerinden çok daha zayıf oldukları belirtilmektedir. Ayrıca çalışmada, mikrokalorimetrik çalışmaların farklı sıcaklıklarda ve iyonik kuvvetlerde yorumlanması, polimer ve surfaktanın özellikleri çeşitlenirken, hidroksipropil metilselüloz ve iyonik surfaktan etkileşimlerinin doğası ve enerjisine ilişkin iç görü geliştirilmesinde çok etkili olduğu belirtilmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

- Etüv (Binder)

- Vorteks (Daıhan)

- Hassas terazi (SHIMADZU)

- UV/Vis spekrofotometresi (Mecasys Optizen POP Series)

- Sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu (WiseBath)

- Konduktometri (Orıon Star A211)

- Otomatik pipet (Eppendorf)

- Titratör (Titronic Universal)

- Santrifüj (Awel C12)

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

- Sodyum dodesil sülfat (SDS): Merck

- Polietilen glikol 1000: Merck

-Polietilen glikol 2000: Merck

- Polietilen glikol 3350: Merck

- Sudan I: Sigma-Aldrich

- Etil alkol: Merck

3.2. Kullanılan Metotlar

3.2.1. Kritik Misel Konsantrasyonu Tayini

SDS'nin kritik misel konsantrasyonu konduktometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Bu yöntemde ilk olarak SDS stok çözeltisi 50 mM ve 1 litre olarak destile su kullanılarak hazırlandı. Stok çözeltiden seyreltilerek istenilen konsantrasyonlarda (1-36 mM) SDS çözeltileri titratör ve otomatik pipet kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler şilifli ve cam kapaklı erlenler içerisine konularak termostatlı ve karıştırmalı su banyosuna yerleştirildi. İstenilen ölçüm sıcaklığına gelinceye kadar 165 rpm de karıştırıldı. Ölçüm sıcaklığında termal dengeye gelen çözeltiler 10 dakika bekletildikten sonra konduktometri yardımıyla iletkenlik değerleri ölçüldü. Ölçümler çözeltilerin sıcaklık değerleri değişmemesi için su banyosu içindeyken yapıldı. Her bir ölçüm 4 defa tekrarlandı ve her ölçümden sonra iletkenlik probu destile su ile yıkandı ve kurutuldu.

Ölçümler tamamlandıktan sonra konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri arasında grafik çizildi. Elde edilen grafiklerde lineerlikten sapmanın olduğu bir kırılma noktası görüldü ve bu kırılma noktasına kadar olan doğrunun denklemi ile kırılma noktasından sonra olan ikinci bir doğrunun denklemi ayrı ayrı elde edildi. Bu doğruların ortak çözümünden elde edilen kesim noktasına ait konsantrasyon değeri bize o sıcaklık noktasında SDS'ye ait kritik misel konsantrasyonu değerini verdi.

3.2.2. SDS-Polimer Komplekslerine Ait Kritik Değerlerin Tayini

Çözeltide oluşan, SDS-Polimer komplekslerine ait olan kritik iki değer, kritik agregasyon konsantrasyonu (kak) ve doygunluk konsantrasyonu (c_2) konduktometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Bu amaçla yukarıda açıklandığı gibi SDS stok çözeltisinden seyreltilerek bir dizi farklı konsantrasyonlarda SDS çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler belirlenen çalışma sıcaklığında termal dengeye gelmeleri için termostatlı-çalkalamalı su banyosuna yerleştirildi. Gözlemlenecek olan polimerin sudaki çözeltisi 100g/250ml konsantrasyonunda hazırlandı. Termal dengeye getirilen SDS çözeltileri üzerine polimer çözeltisi, polimerin SDS çözeltisi içindeki konsantrasyonu % (ağırlık/hacim) olacak şekilde otomatik pipet ile ilave edildi. Çözeltiler çalışma sıcaklığında 15 dakika 165 rpm de karıştırıldı. Süre sonunda karıştırma durdurularak çözeltilerin kararlı hale gelmesi için 10 dakika bekletildi. Her bir çözeltinin iletkenlik değerleri yukarıda açıklandığı gibi ölçüldü.

Elde edilen iletkenlik değerleri ile SDS konsantrasyonu arasında grafik çizildi. Elde edilen grafiklerde lineerlikten sapmanın olduğu iki kırılma noktası tespit edildi. Birinci kırılma noktasına kadar olan doğru, birinci kırılma noktası ile ikinci kırılma noktasına kadar olan doğru ve ikinci kırılma noktasondan sonra olan doğruya ait olmak üzere üç farklı doğru denklemi elde edildi. Birinci ve ikinci doğru denkleminin ortak çözümü ile elde edilen kesim noktalarına ait konsantrasyon değerinden kritik agregasyon konsantrasyonu değeri bulundu. İkinci ve üçüncü doğruya ait denklemlerinin ortak çözümü yapılarak kesim noktasının konsantrasyona ait değeri olan doygunluk değeri bulundu.

3.2.3. Misel Oluşumuna Ait Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Monomerin molü başına misel oluşumunun standart serbest enerjisi veya Gibbs miselleşme enerjisi iyonik bir yüzey aktif madde için kütle etki modeli ile aşağıdaki eşitlik ile verilir: (Myers, 1992)

$$\Delta G^{o}_{mis} = (2-\alpha)RTlnX_{kmk} \qquad 3.1.$$

Bu eşitlikte X_{kmk}, kritik misel konsantrasyonunda yüzey aktif maddenin mole fraksiyonudur ve aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$X_{kmk} = \frac{[kmk]}{[kmk]+55.5} \qquad 3.2.$$

α, misellerin iyonizasyon derecesidir. İyonizasyon derecesi, $\alpha=S_2/S_1$ eşitliğinden hesaplanır. S_1, elde edilen konsantrasyon-iletkenlik grafiğinde kırılma noktasına kadar olan I. doğrunun eğimi ve S_2'de kırılma noktasından sonraki II. doğrunun eğimini göstermektedir.

Gibbs-Helmholtz eşitliğine göre miselleşme entalpileri, ΔH^o_{mis}, Gibbs miselleşme enerjisinden elde edilebilir.

$$\Delta H^o_{mis} = -2RT^2(2-\alpha)\left[\frac{d(lnX_{kmk})}{dT}\right]_P \qquad 3.3.$$

Eğer kmk'nın sıcaklığa bağlılığı bilinirse, ΔH^o_{mis} elde edilebilir. Genellikle $\left[\frac{d(lnX_{kmk})}{dT}\right]_P$, X_{kmk} verileri ikinci dereceden bir polinoma tabii tutularak ve Singh ve diğerleri tarafından önerildiği gibi farklılaştırılarak değerlendirildi (Singh, Swarup & Saleem, 1979).

$$lnX_{kmk} = a + bT + cT^2 \qquad 3.4.$$

Burada *a*, *b* ve *c* sabitleri, en küçük kareler regresyon analizi ile tayin edildi. ΔH^o_{mis} değerleri, eşitlik 3.4'ün, eşitlik 3.3'de yerine konulması ile elde edilen aşağıdaki eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplandı.

$$\Delta H^o_{mis} = -RT^2(2-\alpha)(b+2cT) \qquad 3.5.$$

Miselleşme entropisi ΔS^o_{mis}, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\Delta S^o_{mis} = (\Delta H^o_{mis} - \Delta G^o_{mis})/T \qquad 3.6.$$

3.2.4. SDS-Polimer Etkileşimine Ait Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Yüzey aktif madde-polimer sistemleri için serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı:

$$\Delta G^o_{agg} = (2-\alpha_1) RT ln X_{kak} \quad 3.7.$$

$$\Delta H^o_{agg} = -2RT^2(2-\alpha_1)\left[\frac{d(lnX_{kak})}{dT}\right]_P \quad 3.8.$$

$$lnX_{kak} = a + bT + cT^2 \quad 3.9.$$

$$\Delta H^o_{agg} = -RT^2(2-\alpha_1)(b+2cT) \quad 3.10.$$

$$\Delta S^o_{agg} = \left(\Delta H^o_{agg} - \Delta G^o_{agg}\right)/T \quad 3.11.$$

3.2.5. Boya Çözündürme

Yöntemin esası suda çözünmeyen bir boyanın yüzey aktif madde çözeltileri yardımı ile suda çözünür hale getirilmesine dayanmaktadır. Bu çalışmada boya çözündürme testi için suda çözünmeyen bir boya olan Sudan I kullanılmıştır. Sudan I boyasının aşırı miktarı su, PEG1000, PEG2000, PEG3350, SDS (4, 7, 12 ve 20 mM), SDS/PEG1000 (a/h %0,75) (4, 7, 12 ve 20 mM), SDS/PEG2000 (a/h %0,75) (4, 7, 12 ve 20 mM) ve SDS/PEG3350 (a/h %0,75) (4, 7, 12 ve 20 mM) çözeltilerine ilave edilmiştir. Çözeltiler termostatlı-çalkalamalı su banyosunda 25 ºC sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda her bir karışım 4000 rpm' de 30 dakika santrifüj edilerek çözünmeyen boyanın uzaklaşması sağlanmıştır. UV-visible spektrofotometre ile 225 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak absorbans değerleri bulunmuştur. Sudan I için çizilen kalibrasyon doğrusundan bulunan doğru denkleminden yararlanılarak çözeltideki çözündürülmüş olan boya konsantrasyonları hesaplanmıştır.

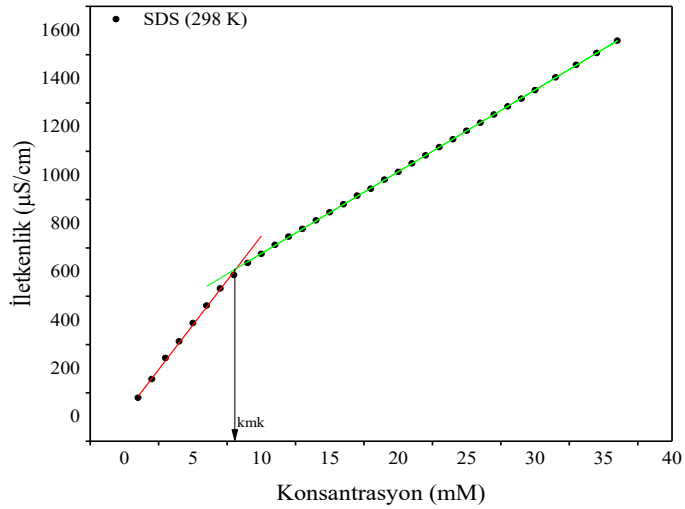
BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

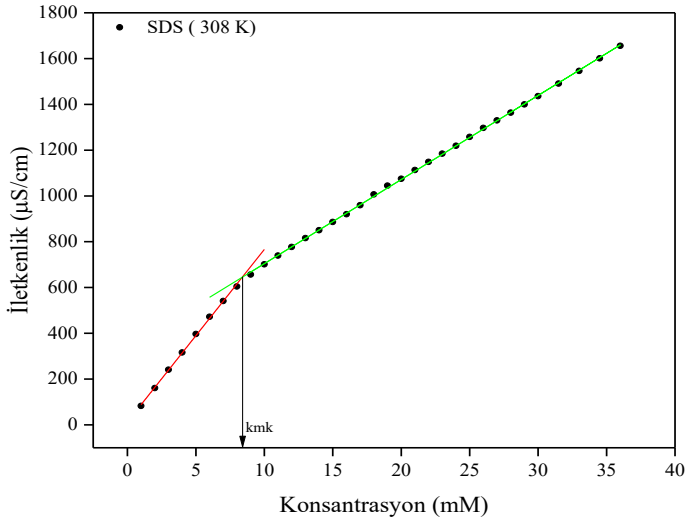
4.1. SDS'nin Kritik Misel Konsantrasyonu Tayini ve Misel Oluşumunun Termodinamiği

4.1.1. Kritik Misel Konsantasyonu Tayini

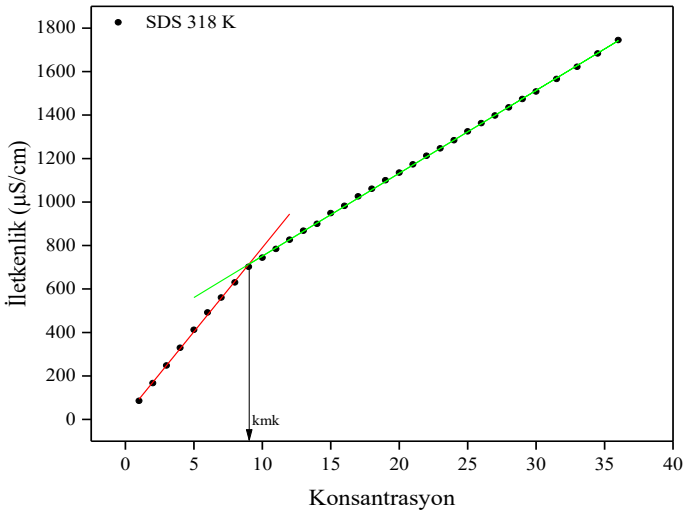
SDS stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlarda SDS çözeltilerine ait iletkenlik değerleri 298, 308 ve 318 K'de ölçülmüş olup elde edilen değerlere karşılık çizilen grafikler Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de gösterilmiştir. Ayrıca bu grafiklerde görülen kırılma noktalarına kadar (I. doğru) ve kırılma noktalarından sonra (II. doğru) olan doğru denklemleri ile kritik misel konsantrasyonu değerini veren kırılma noktaları ve iyonizason dereceleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1. 298 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği



Şekil 4. 2. 308 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği



Şekil 4. 3. 318 K'de SDS çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik değerleri grafiği

Çizelge 4. 1. SDS miselizasyonuna ait parametreler

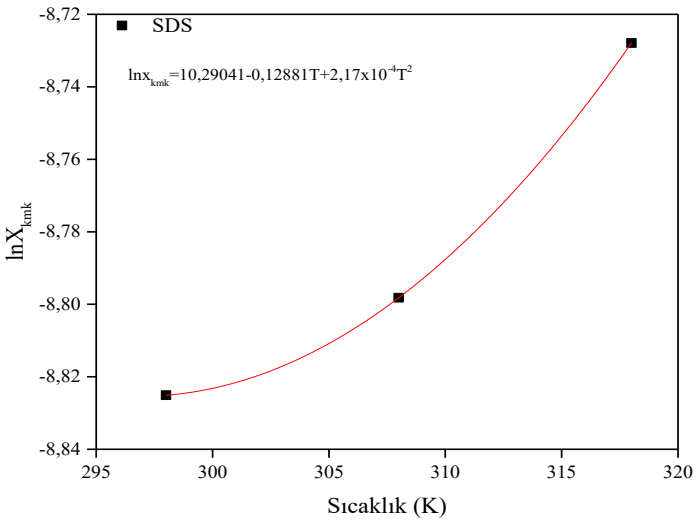
Sıcaklık (K)	kmk (mM)	I. Doğru Denklemi	II. Doğru Denklemi	α
298	8,17	y=73,7469x+12.2364	y=33,8835X+337,7904	0,4588
308	8,39	y=75,3071x+13.1429	y=36,7393x+336,8174	0,4879
318	9,00	y=77,3917x+16.2750	y=38,1094x+370,0302	0,4924

4.1.2. Misel Oluşumuna Ait Termodinamik Parametreler

Misel oluşumuna ilişkin termodinamik parametreler olan standart entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri Eşitlik 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6 kullanılarak hesaplandı. Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanan X_{kmk}. ile lnX_{kmk} değerleri Çizelge 4.2'de, kritik misel konsantrasyonunun mutlak sıcaklık ile değişimi de Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 4.4'de gösterilen parabol denkleminden elde edilen *a*, *b* ve *c* sabitleri ile termodinamik değerler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Miselleşmeye ait parametreler

Sıcaklık (K)	*kmk (M)*10^3	$X_{kmk}10^4$	lnX_{kmk}
298	8,17	1,47	-8,8251
308	8,39	1,51	-8,7982
318	9,00	1,62	-8,7279



Şekil 4. 4. Sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnX_{kmk}}$ grafiği

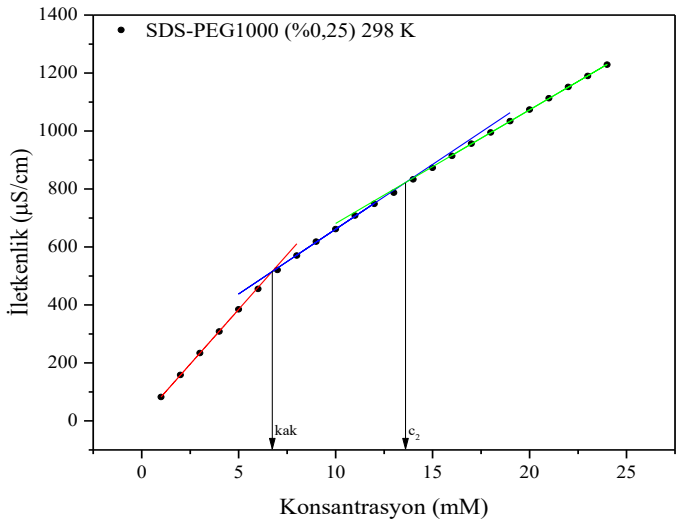
Çizelge 4. 3. Misel oluşumuna ait termodinamik parametreler

Parobol Denklemi	$lnX_{kmk} = 10.2904 - 0.1288\,T + 2.17e - 4\,T^{\,2}$		
Sıcaklık (K)	$\Delta G^{o}_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta H^{o}_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta S^{o}_{mis}(J\ K^{-1} mol^{-1})$
298	-33,70	-0,59	111,11
308	-33,60	-5,79	90,29
318	-33,33	-11,66	68,14

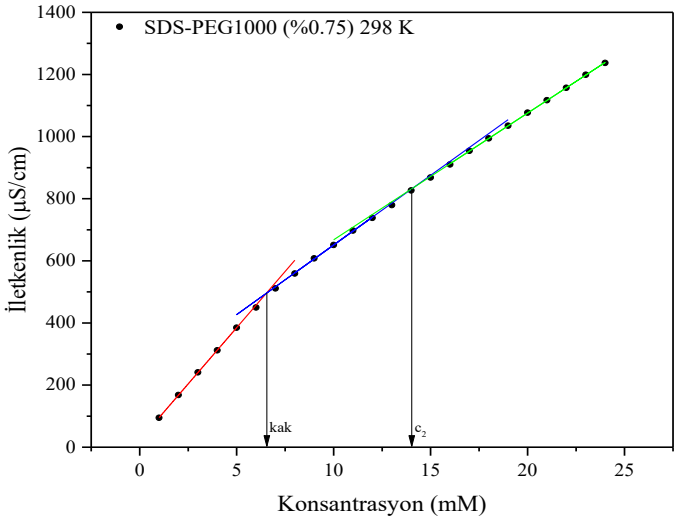
4.2. SDS-Polimer Etkileşimi ve Etkileşimlere Ait Kritik Değerler ve Etkileşim Termodinamiği

4.2.1. SDS-PEG1000 Etkileşiminin İncelenmesi

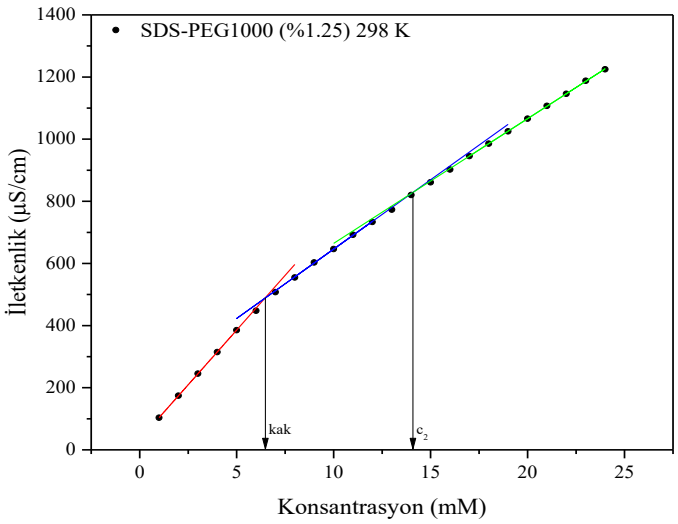
Sulu çözeltide SDS monomerleri ile polietilen glikol molekülleri arasında bir etkileşim olup olmadığı konduktometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca surfaktant ile polimer arasındaki etkileşim üzerine hem polimerin çözeltideki konsantrasyonu hem de sıcaklığın etkisi incelenmiş olup elde edilen deneysel sonuçlarına göre çizilen konsantrasyon-iletkenlik grafikleri Şekil 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13'de gösterilmiş olup elde edilen veriler Çizelge 4.4 ile verilmiştir.



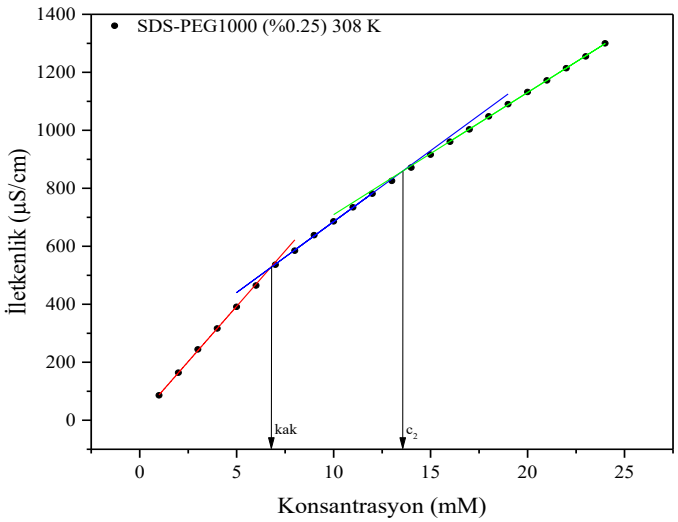
Şekil 4. 5. 298 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



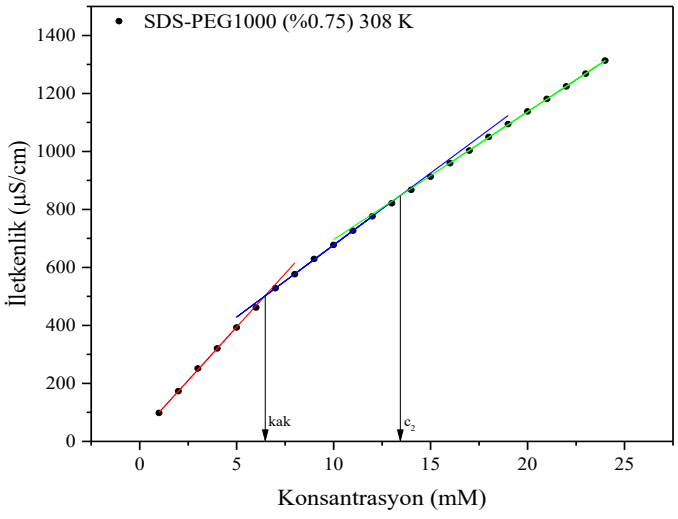
Şekil 4. 6. 298 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



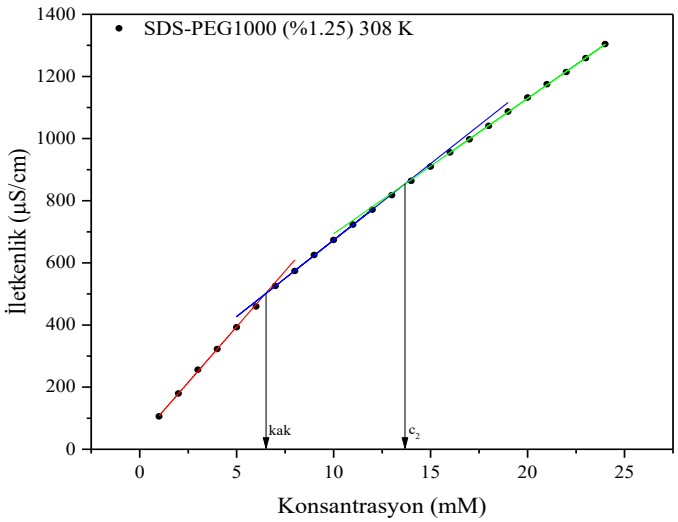
Şekil 4. 7. 298 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



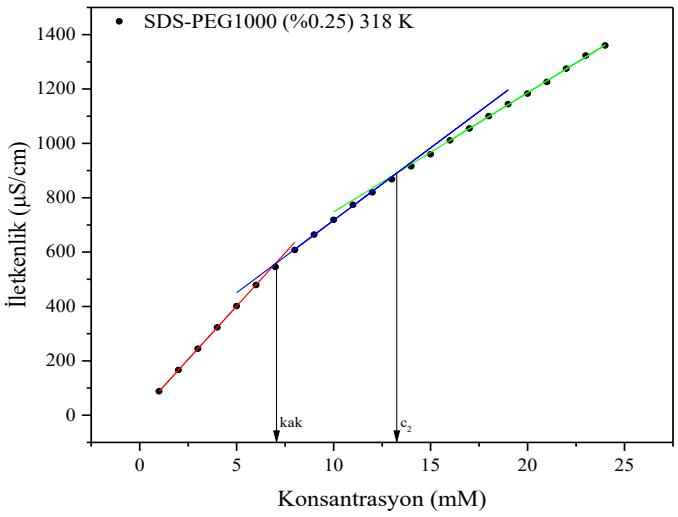
Şekil 4. 8. 308 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



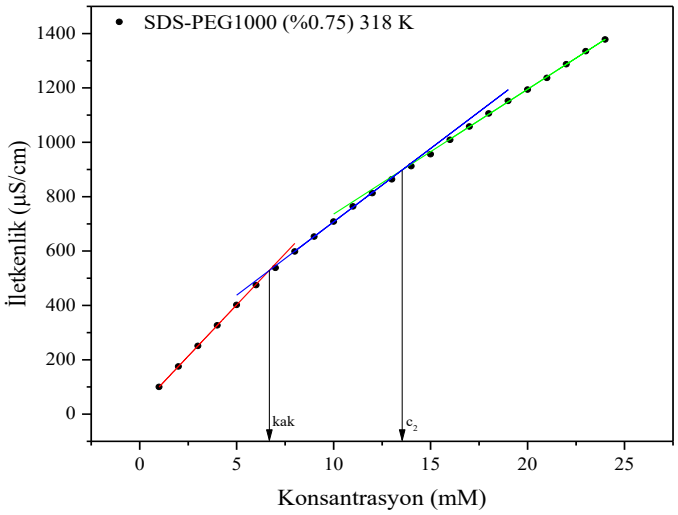
Şekil 4. 9. 308 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



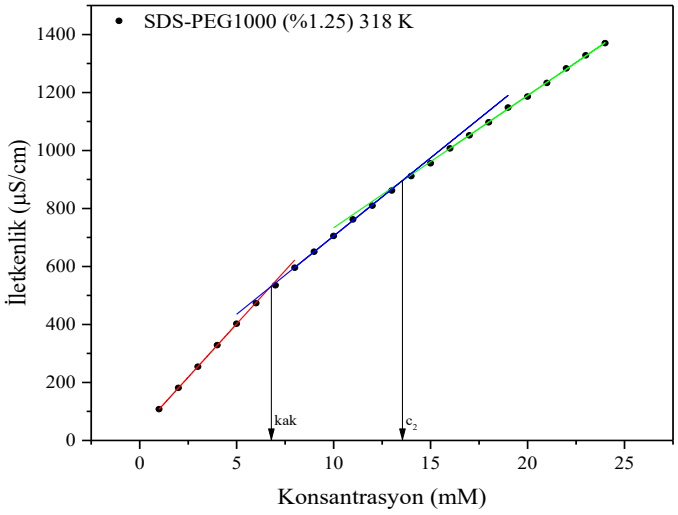
Şekil 4. 10. 308 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 11. 318 K'de SDS-PEG1000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 12. 318 K'de SDS-PEG1000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 13. 318 K'de SDS-PEG1000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Çizelge 4. 4. SDS-PEG1000 Etkileşimi için elde edilen veriler.

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	I. Doğru Denklemi	II. Doğru Denklemi	III. Doğru Denklemi	kak (M) 10^3	C_2 (M) 10^3	α_1 (S_2/S_1)	α_2 (S_3/S_1)
298	0,25	y=75,4800x+7,2900	y=44,6600x+214,8400	y=39,2050x+288,9778	6,73	13,59	0,5917	0,5194
	0,75	y=72,3840x+22,8640	y=44,8300x+202,5200	y=40,7900x+259,8889	6,52	14,20	0,6193	0,5635
	1,25	y=70,4000x+33,3800	y=44,6200x+199,8400	y=40,1488x+262,9619	6,45	14,12	0,6338	0,5703
308	0,25	y=76,3280x+11,4680	y=48,9000x+196,0000	y=42,1267x+287,9778	6,72	13,58	0,6407	0,5519
	0,75	y=73,6120x+26,3520	y=49,6600x+180,4800	y=44,1000x+254,6667	6,43	13,34	0,6746	0,5991
	1,25	y=71,6800x+36,2000	y=49,2100x+181,2800	y=43,5667x+258,0667	6,46	13,60	0,6865	0,6078
318	0,25	y=78,3660x+9,5060	y=53,2700x+184,2800	y=43,8667x+309,0000	6,96	13,26	0,6797	0,5598
	0,75	y=75,4600x+24,6000	y=53,9800x+167,5400	y=45,9000x+277,1111	6,65	13,56	0,7153	0,6083
	1,25	y=73,5600x+34,0800	y=53,9400x+165,3200	y=45,6167x+277,0000	6,69	13,42	0,7333	0,6201

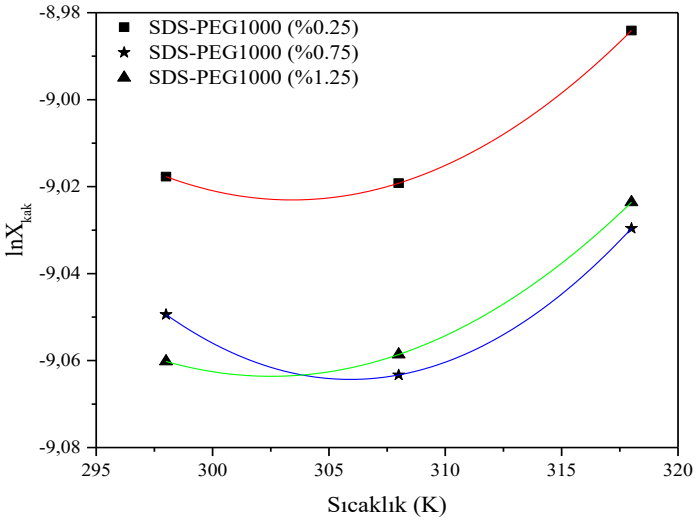
4.2.2. SDS-PEG1000 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler

Farklı polimer konsantrasyonlarında SDS-PEG1000 agregatlarının oluşumuna ilişkin termodinamik parametreler olan standart entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri eşitlik 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 kullanılarak hesaplandı. Kritik agregasyon konsantrasyonu değerleri mol fraksiyonuna çevrilerek elde edilen değerler Çizelge 4.5'de, her bir polimer konsantrasyonunda kritik agregat konsantrasyonunun mutlak sıcaklık ile değişimini gösteren grafikler Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Ayrıca bu şekillerde elde edilen parabollere ait denklemler ile termodinamik değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 5. SDS-PEG1000 etkileşimlerine ait parametreler

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	$kak\ (M)10^3$	$X_{kak}10^4$	lnX_{kak}
298	0,25	6,73	1,2125	-9,0177
	0,75	6,52	1,1746	-9,0494
	1,25	6,45	1,1620	-9,0602
308	0,25	6,72	1,2107	-9,0192
	0,75	6,43	1,1584	-9,0633
	1,25	6,46	1,1638	-9,0586
318	0,25	6,96	1,2539	-8,9841
	0,75	6,65	1,1980	-9,0296
	1,25	6,69	1,2053	-9,0236

Aşağıdaki gösterilen Şekil 4.14, SDS/PEG1000 etkileşimi sonucu, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarına karşılık kritik agregasyon konsantrasyonlarının, e tabanına göre logaritması ile değişimini göstermektedir. Değişim çözeltide farklı konsantrasyonlarda bulunan polimer 1000 için incelenmiş olup elde edilen parabol denklemleri termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.



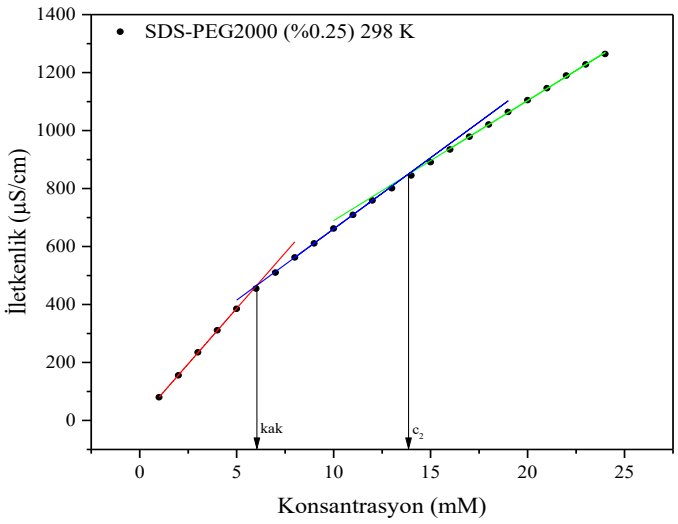
Şekil 4. 14. Sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnX_{kmk}}$ grafiği

Çizelge 4. 6. SDS-PEG1000 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler

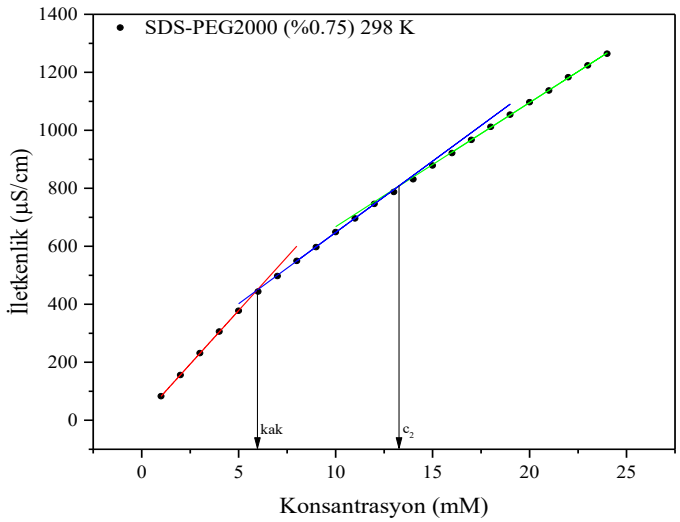
Polimer Konsantrasyonu (%a/h)	Parobol Denklemleri	Sıcaklık (K)	$\Delta G^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta H^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta S^o_{mis}(J\ K^{-1}mol^{-1})$
0,25	$lnX_{kak} = 7{,}8235 - 0{,}1111\,T + 1{,}83e-4\,T^{\,2}$	298	-31,46	2,11	112,65
		308	-31,39	-1,74	96,26
		318	-31,36	-5,87	80,16
0,75	$lnX_{kak} = 13{,}2094 - 0{,}1456\,T + 2{,}38e-4\,T^{\,2}$	298	-30,96	3,82	116,71
		308	-30,76	-1,05	96,46
		318	-30,67	-6,23	76,85
1,25	$lnX_{kak} = 6{,}2201 - 0{,}1010\,T + 1{,}67e-4\,T^{\,2}$	298	-30,67	1,48	107,89
		308	-30,47	-1,94	92,63
		318	-30,22	-5,55	77,58

4.2.3. SDS-PEG2000 Etkileşiminin İncelenmesi

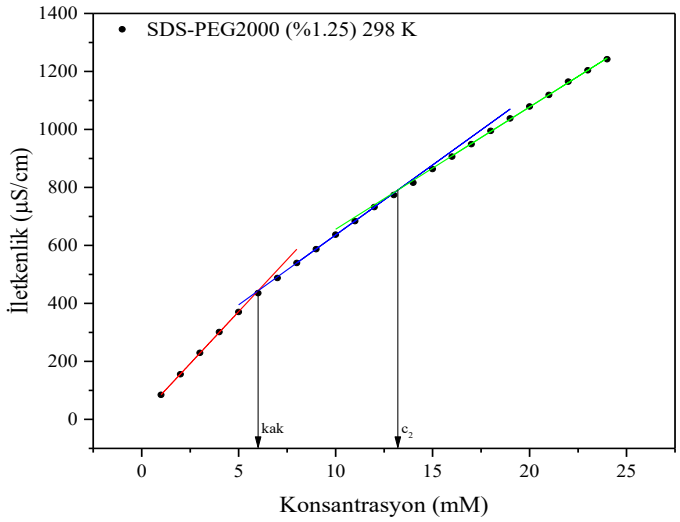
Sulu çözeltide SDS monomerleri ile polietilen glikol 2000 arasında meydana gelen etkileşim hem sıcaklığın hem de çözeltideki polimer konsantrasyonun etkisi araştırılarak incelenmiştir. Her bir sıcaklık için üç farklı polimer konsantrasyonunda yüzey aktif madde ile olan etkileşimler çözeltilerin iletkenliklerinin ölçülmesi sonucu incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara dayandırılarak çizilen grafikler sırasıyla Şekil 4.15-24 ile gösterilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen ve hesaplanan diğer parametrelerde Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9 ile verilmiştir.



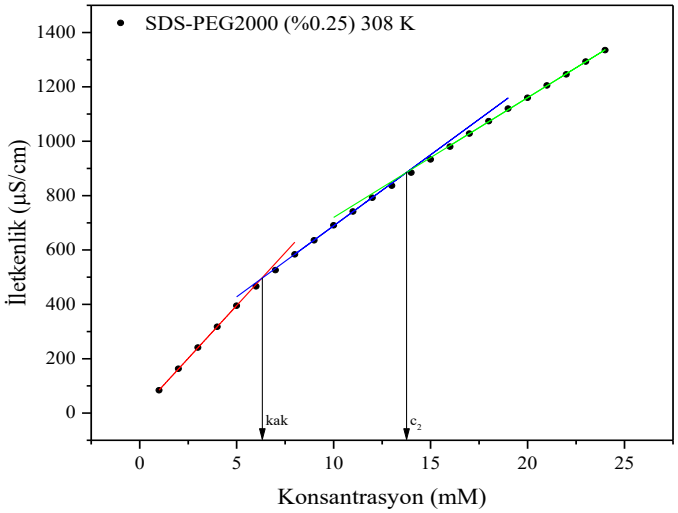
Şekil 4. 15. 298 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



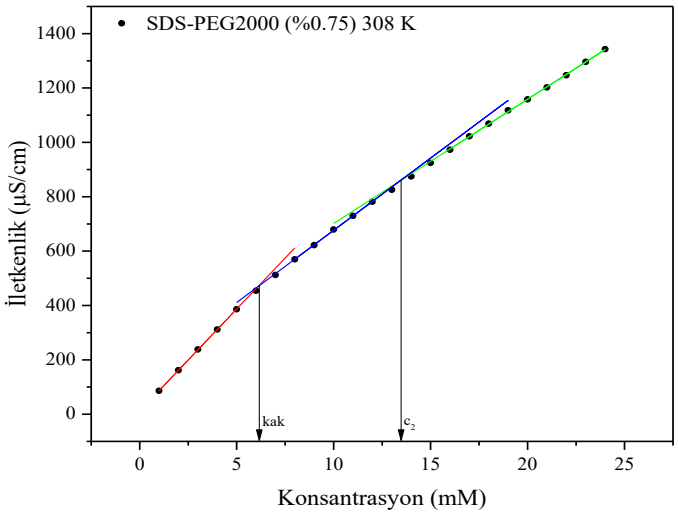
Şekil 4. 16. 298 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



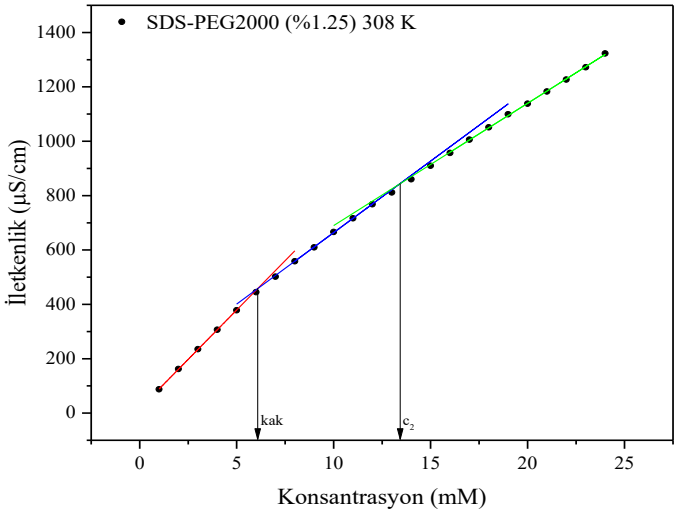
Şekil 4. 17. 298 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



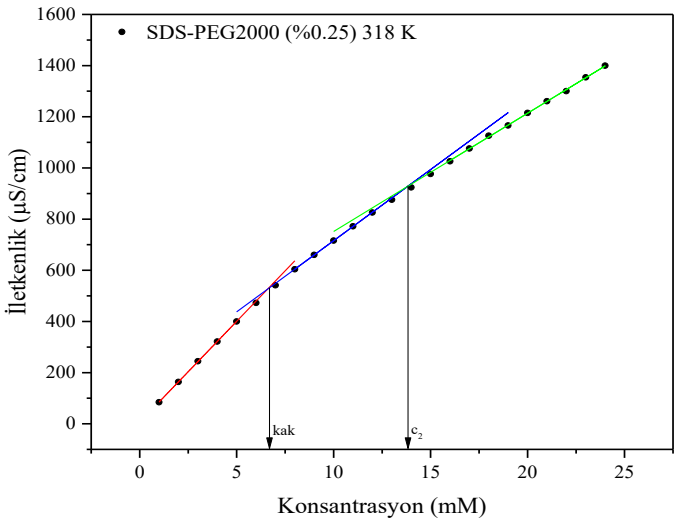
Şekil 4. 18. 308 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



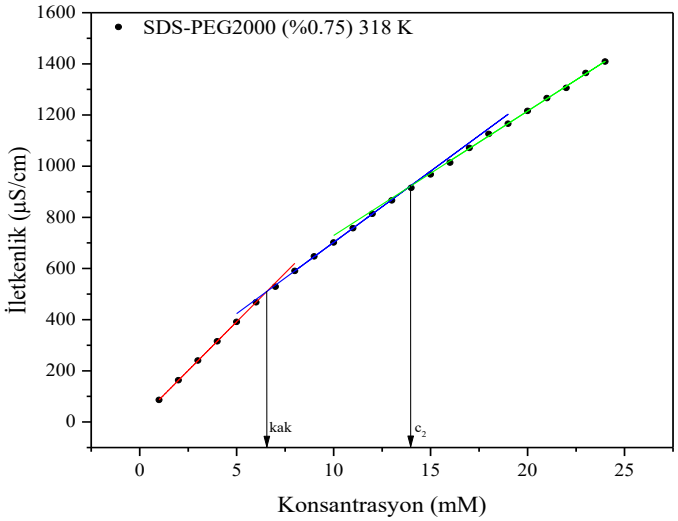
Şekil 4. 19. 308 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



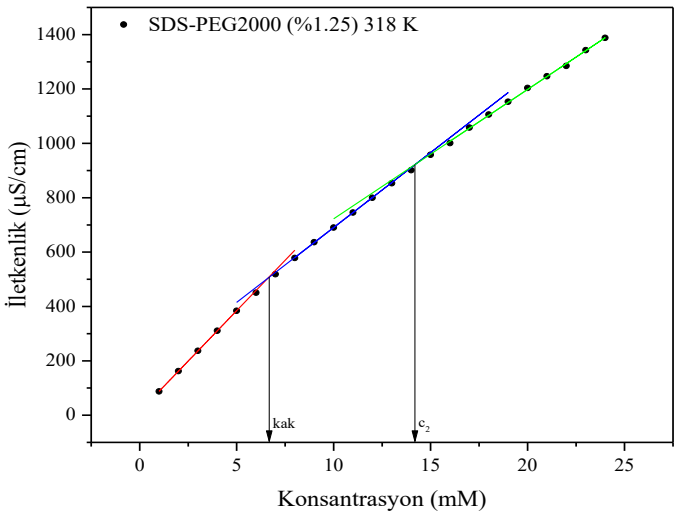
Şekil 4. 20. 308 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 21. 318 K'de SDS-PEG2000 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 22. 318 K'de SDS-PEG2000 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 23. 318 K'de SDS-PEG2000 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Çizelge 4. 7. SDS-PEG2000 Etkileşimi için elde edilen veriler.

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	I. Doğru Denklemi	II. Doğru Denklemi	III. Doğru Denklemi	kak (M) 10^3	C_2 (M) 10^3	α_1 (S_2/S_1)	α_2 (S_3/S_1)
298	0,25	y=76,5480x+3,7080	y=49,1000x+169,6200	y=41,4183x+275,1222	6,04	13,73	0,6499	0,5411
	0,75	y=73,9540x+8,8940	y=49,1700x+156,0000	y=42,7733x+240,0222	5,93	13,13	0,6649	0,5784
	1,25	y=71,7040x+13,2640	y=48,2200x+153,8000	y=42,1567x+234,3222	5,98	13,28	0,6725	0,5879
308	0,25	y=77,7020x+7,0320	y=52,2500x+166,2800	y=44,0600x+278,9222	6,25	13,75	0,6724	0,5670
	0,75	y=75,0040x+11,7500	y=53,1000x+145,5200	y=45,7200x+244,2333	6,08	13,37	0,7080	0,6096
	1,25	y=72,5820x+16,1420	y=52,6100x+137,6400	y=44,9667x+240,2222	6,08	13,42	0,7248	0,6195
318	0,25	y=78,8500x+6,2600	y=55,6100x+159,5600	y=46,2167x+289,4444	6,59	13,83	0,7053	0,5861
	0,75	y=76,2420x+10,5120	y=55,6800x+145,2800	y=48,6500x+242,3333	6,55	13,80	0,7303	0,6381
	1,25	y=74,1840x+13,6140	y=55,1700x+138,3400	y=47,5833x+246,6667	6,56	14,28	0,7437	0,6414

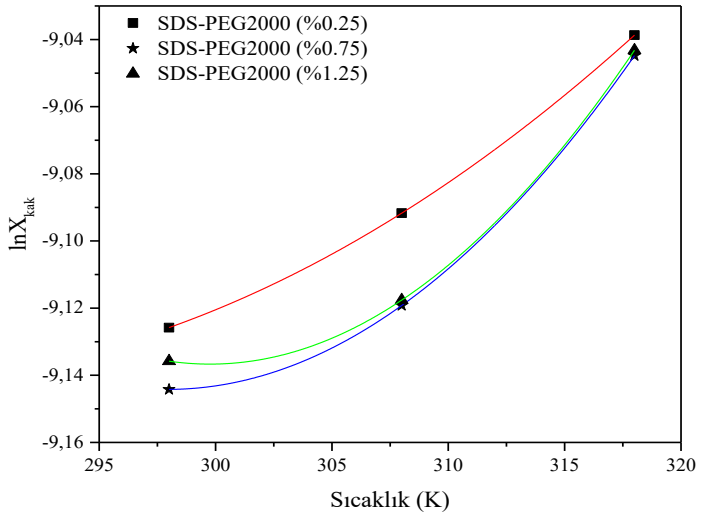
4.2.4. SDS-PEG2000 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler

Farklı polimer konsantrasyonlarında SDS-PEG2000 kompleks oluşumuna ait termodinamik parametreler olan standart entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri eşitlik 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 kullanılarak hesaplandı. Kritik agregasyon konsantrasyonu değerleri mol fraksiyonuna çevrilerek elde edilen değerler Çizelge 4.8'de, her bir polimer konsantrasyonunda kritik agregat konsantrasyonunun mutlak sıcaklık ile değişimini gösteren grafikler Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Ayrıca bu şekillerde elde edilen parabollere ait denklemler ile termodinamik değerler Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4. 8. SDS-PEG2000 etkileşimlerine ait parametreler

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	$kak\ (M)10^3$	$X_{kak}10^4$	lnX_{kak}
298	0,25	6,04	1,0881	-9,1258
	0,75	5,93	1,0683	-9,1442
	1,25	5,98	1,0774	-9,1358
308	0,25	6,25	1,1260	-9,0917
	0,75	6,08	1,0954	-9,1192
	1,25	6,09	1,0972	-9,1176
318	0,25	6,59	1,1872	-9,0387
	0,75	6,55	1,1800	-9,0448
	1,25	6,56	1,1818	-9,0432

Aşağıdaki gösterilen Şekil 4.24, SDS/PEG2000 etkileşimi sonucu, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarına karşılık kritik agregasyon konsantrasyonlarının, e tabanına göre logaritması ile değişimini göstermektedir. Değişim çözeltide farklı konsantrasyonlarda bulunan polimer 1000 için incelenmiş olup elde edilen parabol denklemleri termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır



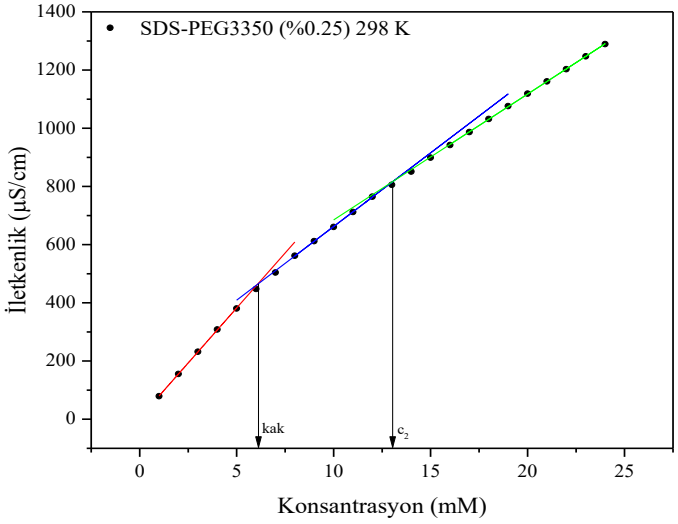
Şekil 4. 24. SDS-PEG2000 için sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnX_{kmk}}$ grafiği

Çizelge 4. 9. SDS-PEG2000 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler

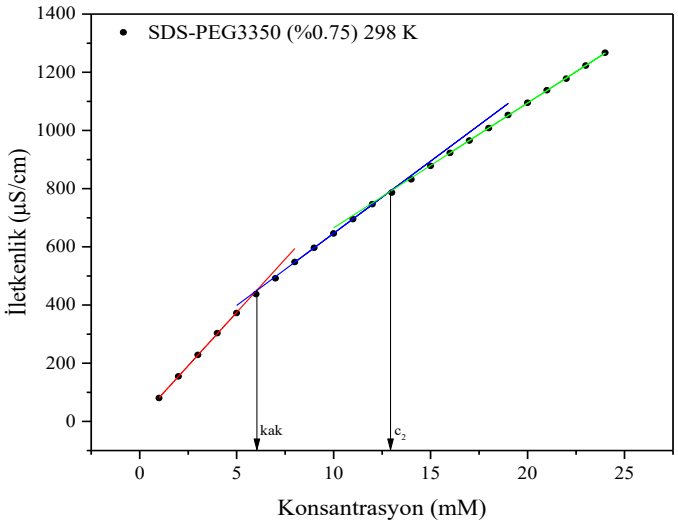
Polimer Konsantrasyonu (%a/h)	Parobol Denklemleri	Sıcaklık (K)	$\Delta G^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta H^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta S^o_{mis}(J\ K^{-1}mol^{-1})$
0,25	$lnX_{kak} = -1{,}4684 - 0{,}0539\ T + 9{,}45e-5\ T^{\ 2}$	298	-30,52	-2,41	94,33
		308	-30,91	-4,51	85,71
		318	-30,94	-6,75	76,07
0,75	$lnX_{kak} = 12{,}7815 - 0{,}1472\ T + 2{,}47e-4\ T^{\ 2}$	298	-30,25	-0,0118	101,47
		308	-30,17	-5,04	81,59
		318	-30,36	-10,56	62,26
1,25	$lnX_{kak} = 16{,}1131 - 0{,}1685\ T + 2{,}80e-4\ T^{\ 2}$	298	-30,05	1,59	106,17
		308	-29,77	-4,00	83,67
		318	-30,04	-10,12	62,64

4.2.5. SDS-PEG3350 Etkileşiminin İncelenmesi

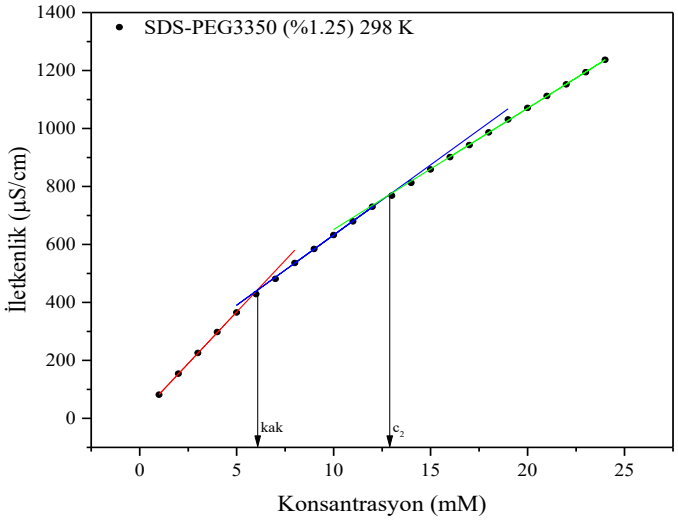
SDS monomerleri ve polietilen glikol 3350 arasındaki etkileşimler politilen glikol 1000 ve polietilen glikol 2000 arasındaki etkileşimlerin incelenmesinde kullanılan yöntem ile tayin edildi. Daha önce ki çalışmalarda olduğu gibi deneyler hem 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda hem de her bir sıcaklık için polimer konsantrasyonunun %0,25, %0,75 ve %1,25 olduğu durumlarda yapıldı. Elde edilen deneysel verilerden termodinamik parametreler hesaplandı. Deneysel veriler kullanılarak çizilen grafikler Şekil 4.25-34 ile hesaplanan ve bulunan değerler de Çizelge 4.10, 4.11 ve 4.12 ile verildi.



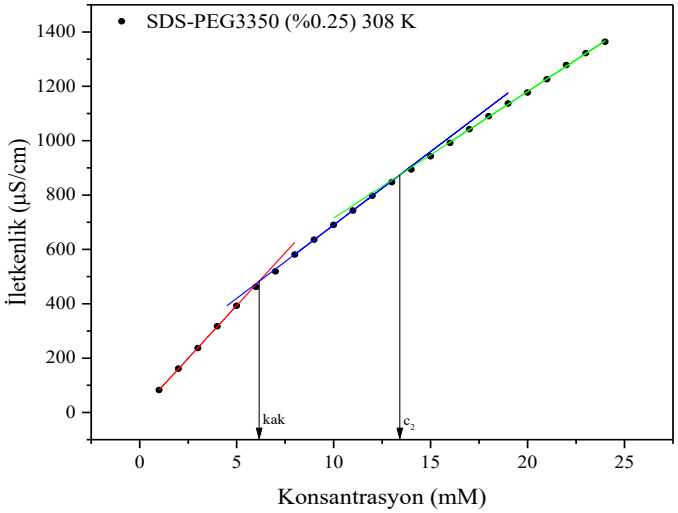
Şekil 4. 25. 298 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



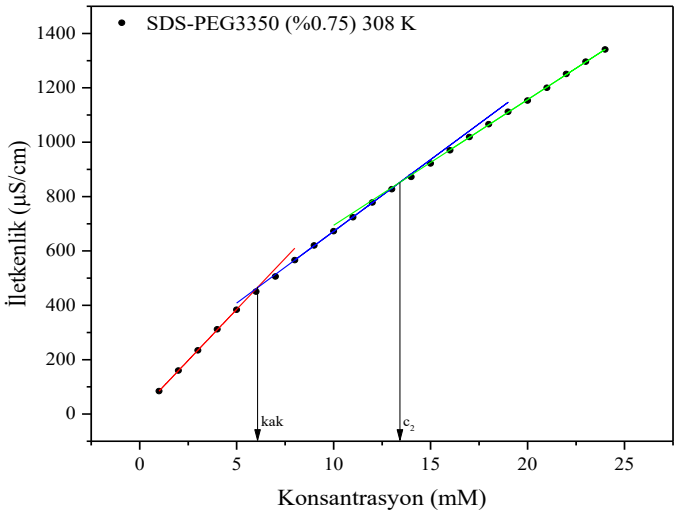
Şekil 4. 26. 298 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



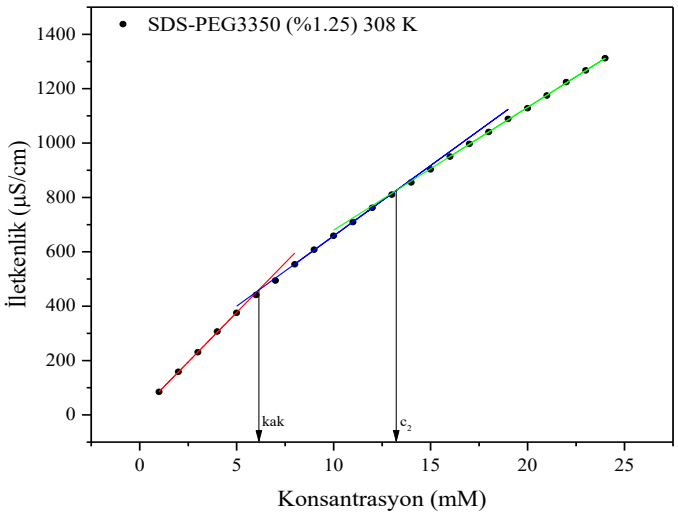
Şekil 4. 27. 298 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



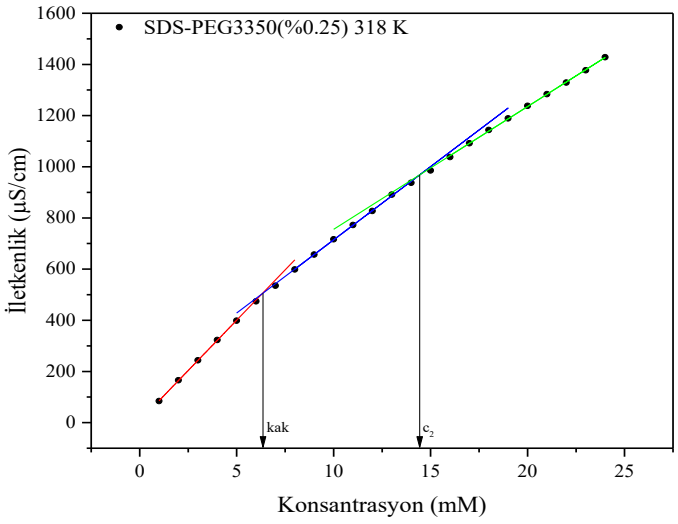
Şekil 4. 28. 308 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



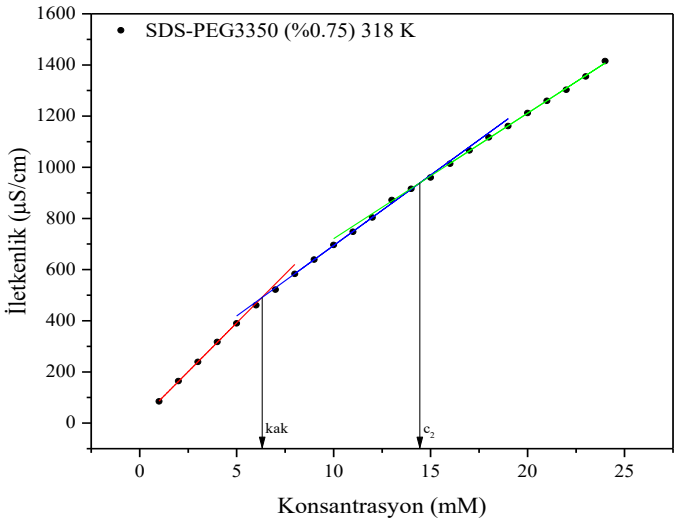
Şekil 4. 29. 308 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



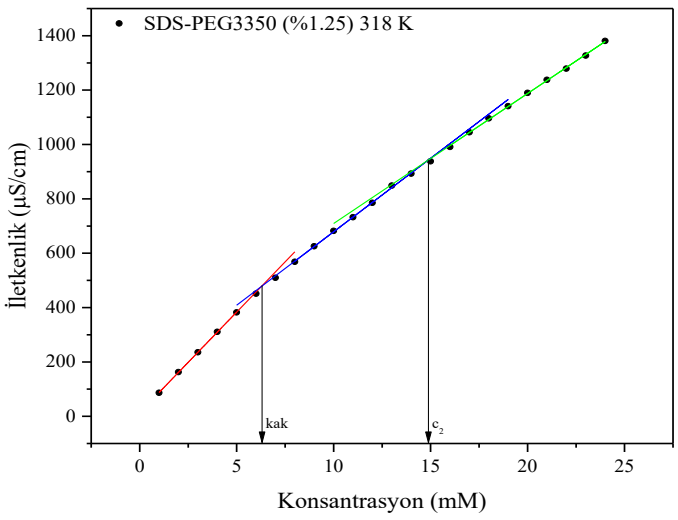
Şekil 4. 30. 308 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 31. 318 K'de SDS-PEG3350 (%0,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 32. 318 K'de SDS-PEG3350 (%0,75) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4. 33. 318 K'de SDS-PEG3350 (%1,25) çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Çizelge 4. 10. SDS-PEG3350 Etkileşimi için elde edilen veriler.

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	I. Doğru Denklemi	II. Doğru Denklemi	III. Doğru Denklemi	kak (M) 10^3	C_2 (M) 10^3	α_1 (S_2/S_1)	α_2 (S_3/S_1)
298	0,25	y=75,5920x+4,4020	y=50,6200x+156,0600	y=43,2367x+252,6222	6,07	13,08	0,6696	0,5720
	0,75	y=73,2600x+8,2400	y=49,5900x+150,5200	y=42,92367+235,9000	6,01	12,81	0,6769	0,5859
	1,25	y=71,1320x+11,5720	y=48,3800x+148,6200	y=41,8117x+233,4889	6,02	12,92	0,6801	0,5878
308	0,25	y=77,5840x+5,3840	y=54,0000x+149,6800	y=46,5567x+249,7444	6,12	13,44	0,6960	0,6000
	0,75	y=75,0380x+9,6380	y=52,7400x+144,6400	y=46,2167x+232,1111	6,05	13,40	0,7028	0,6159
	1,25	y=72,8960x+12,5660	y=51,7200x+141,2200	y=45,1567x+228,3222	6,07	13,27	0,7095	0,6195
318	0,25	y=78,5940x+7,2140	y=57,2300x+141,9800	y=48,0000x+275,4444	6,31	14,46	0,7282	0,6107
	0,75	y=76,2600x+10,3000	y=55,0400x+143,6800	y=49,0333x+230,7778	6,28	14,50	0,7217	0,6435
	1,25	y=73,9440x+13,6640	y=54,0700x+138,0400	y=47,8300x+230,9333	6,25	14,89	0,7312	0,6468

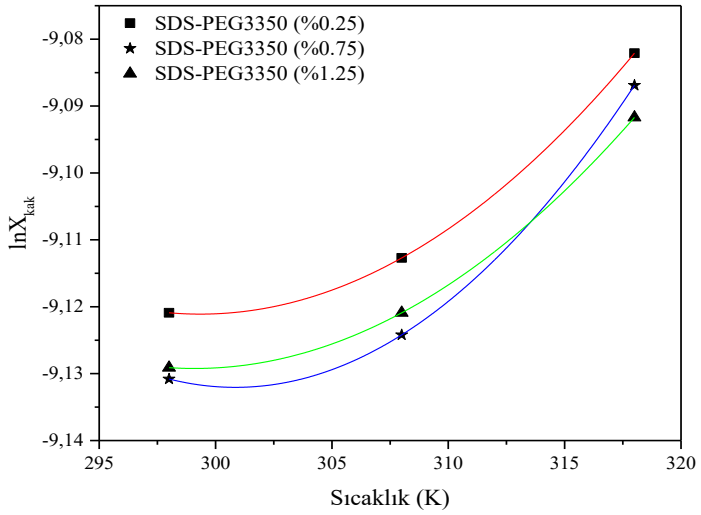
4.2.6. SDS-PEG3350 Etkileşimine Ait Termodinamik Parametreler

Farklı polimer konsantrasyonlarında SDS-PEG3350 kompleks oluşumuna ait termodinamik parametreler olan standart entalpi, serbest enerji ve entropi değerleri eşitlik 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 ve 3.11 kullanılarak hesaplandı. Kritik agregasyon konsantrasyonu değerleri mol fraksiyonuna çevrilerek elde edilen değerler Çizelge 4.11'de, her bir polimer konsantrasyonunda kritik agregat konsantrasyonunun mutlak sıcaklık ile değişimini gösteren grafikler Şekil 4.34'de gösterilmiştir. Ayrıca bu şekillerde elde edilen parabollere ait denklemler ile termodinamik değerler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4. 11. SDS-PEG3350 etkileşimlerine ait parametreler

Sıcaklık (K)	Polimer Konsantrasyonu (%ağırlık/hacim)	$kak\ (M)10^3$	$X_{kak}10^4$	lnX_{kak}
298	0,25	6,07	1,0936	-9,1209
	0,75	6,01	1,0827	-9,1308
	1,25	6,02	1,0846	-9,1291
308	0,25	6,12	1,1026	-9,1127
	0,75	6,05	1,0900	-9,1242
	1,25	6,07	1,0936	-9,1209
318	0,25	6,31	1,1368	-9,0821
	0,75	6,28	1,1314	-9,0869
	1,25	6,25	1,1260	-9,0917

Aşağıdaki gösterilen Şekil 4.34, SDS/PEG3350 etkileşimi sonucu, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarına karşılık kritik agregasyon konsantrasyonlarının, e tabanına göre logaritması ile değişimini göstermektedir. Değişim çözeltide farklı konsantrasyonlarda bulunan polimer 1000 için incelenmiş olup elde edilen parabol denklemleri termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.



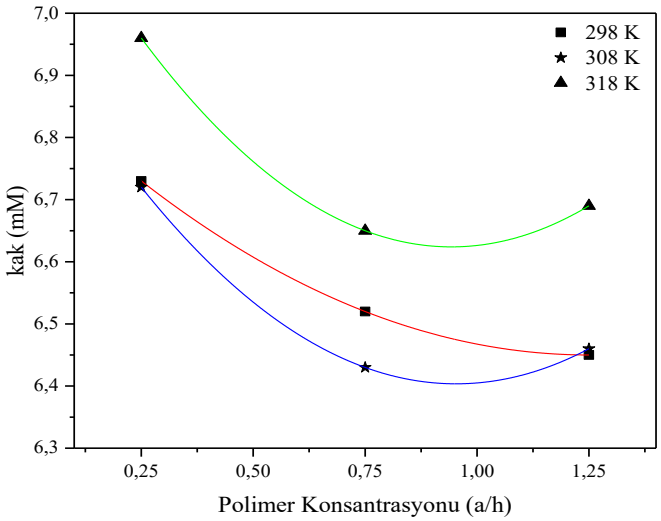
Şekil 4. 34. SDS-PEG3350 için sıcaklığa karşı $\boldsymbol{lnX_{kmk}}$ grafiği

Çizelge 4. 12. SDS-PEG3350 etkileşimlerine ait termodinamik parametreler

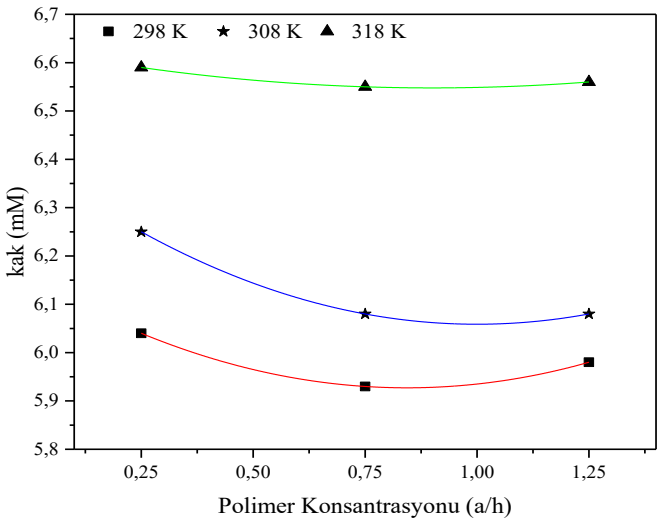
Polimer Konsantrasyonu (%a/h)	Parobol Denklemleri	Sıcaklık (K)	$\Delta G^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta H^o_{mis}(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta S^o_{mis}(J\ K^{-1}mol^{-1})$
0,25	$lnX_{kak} = 0{,}9146 - 0{,}0671\,T + 1{,}12e-4\,T^{\,2}$	298	-30,06	-4,34	86,31
		308	-30,43	-7,01	76,04
		318	-30,54	-9,86	65,03
0,75	$lnX_{kak} = 7{,}7614 - 0{,}0924\,T + 1{,}54e-4\,T^{\,2}$	298	-29,93	0,60	102,45
		308	-30,31	-2,52	90,23
		318	-30,71	-5,96	77,83
1,25	$lnX_{kak} = 0{,}2639 - 0{,}0628\,T + 1{,}05e-4\,T^{\,2}$	298	-29,85	0,21	100,87
		308	-30,14	-1,91	91,66
		318	-30,50	-4,24	82,58

4.2.7. kak ve c_2 değerlerinin üzerine polimer konsantrasyonun etkisi

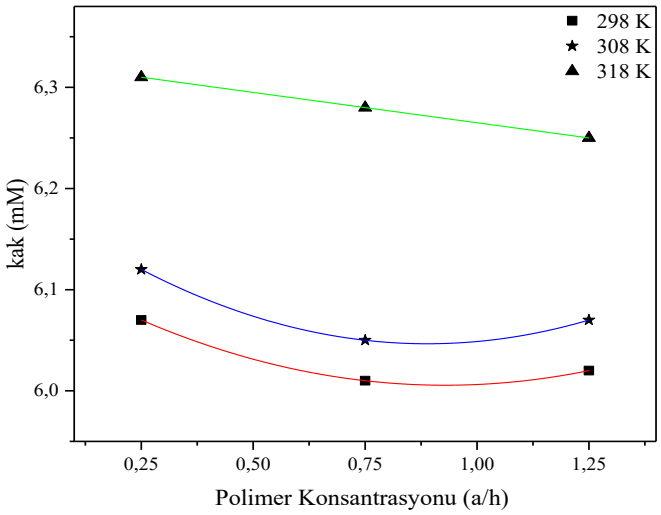
298, 308 ve 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde SDS-PEG1000, SDS-PEG2000 ve SDS-PEG3350 etkileşimleri için elde edilen kak ve c_2 değerlerinin çözeltideki polimer konsantrasyonu ile olan değişimi sırasıyla Şekil 4.35-4.40 ile verilmiştir.



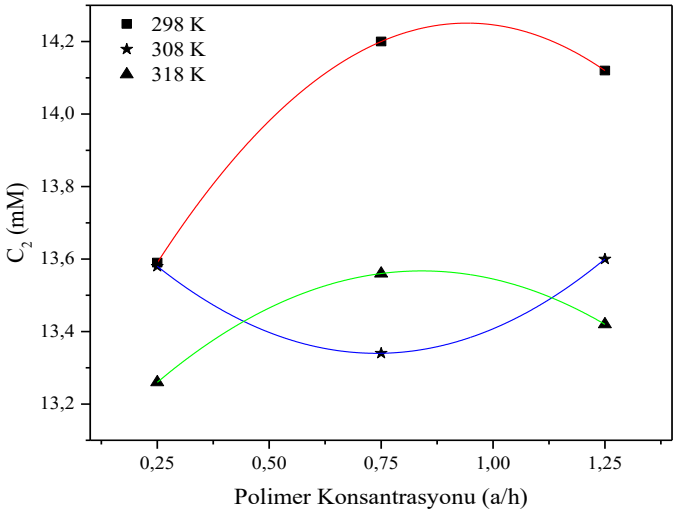
Şekil 4. 35. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG1000 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



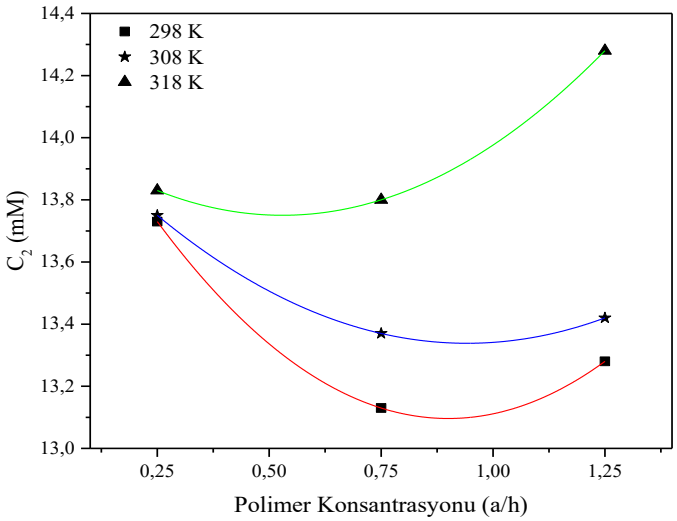
Şekil 4. 36. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG2000 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



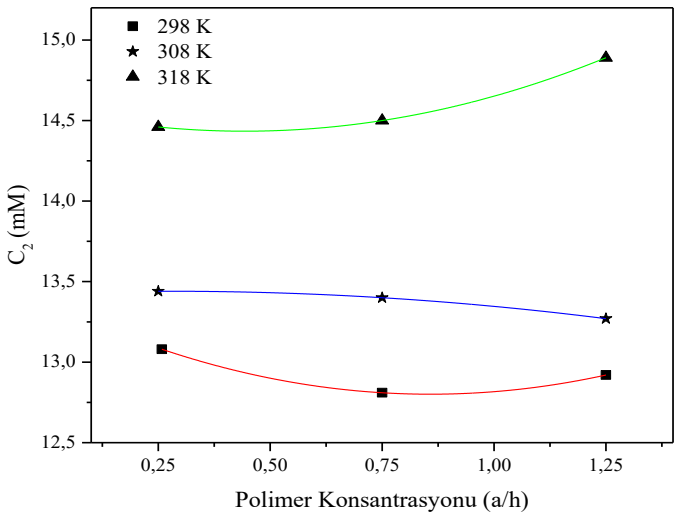
Şekil 4. 37. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG3350 etkileşimi için kak değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4. 38. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG1000 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



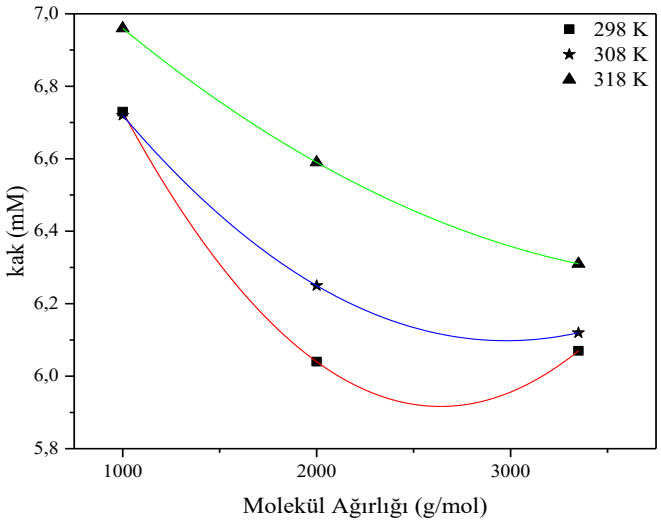
Şekil 4. 39. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG2000 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



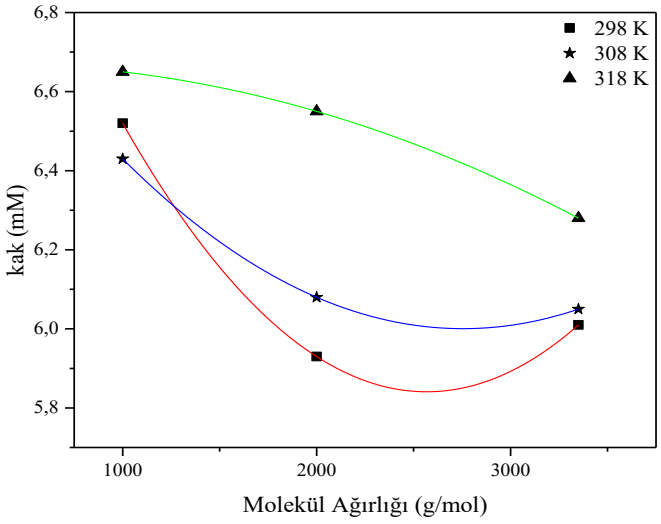
Şekil 4. 40. Farklı sıcaklıklarda SDS-PEG3350 etkileşimi için c_2 değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

4.2.8. kak değerleri üzerine polimer mol kütlesinin etkisi

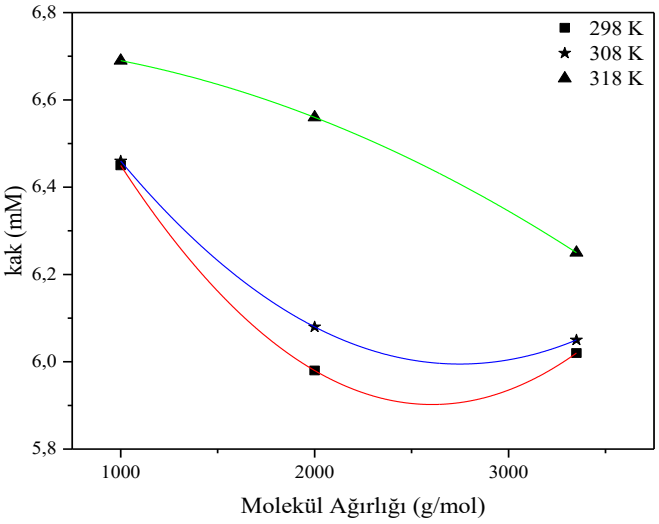
SDS-PEG etkileşimleri polimerin üç farklı molekül ağırlığında incelenmiştir. Aşağıdaki şekillerde verilen grafiklerde kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi polimer konsantrasyonun %0,25 olduğunda, %0,75 olduğunda ve %1,25 olduğunda ayrı ayrı üç sıcaklık değeri için Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43 ile gösterilmiştir.



Şekil 4. 41. Polimer konsantrasyonunun %0,25 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi



Şekil 4. 42. Polimer konsantrasyonunun %0,75 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi

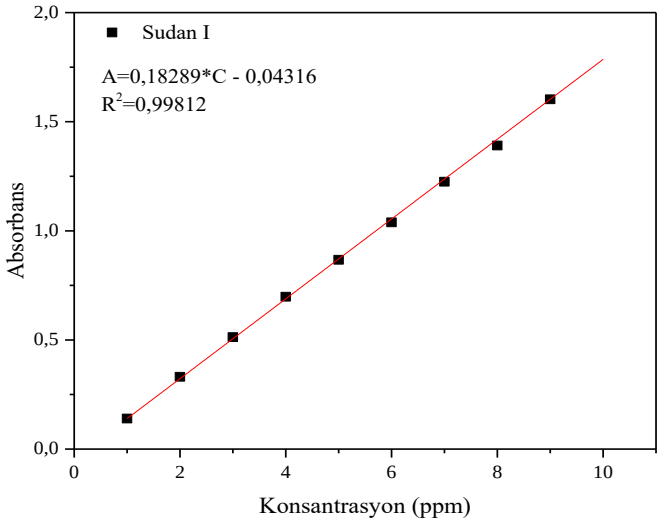


Şekil 4. 43. Polimer konsantrasyonunun %1,25 olduğu durumda farklı sıcaklıklarda kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı ile değişimi

4.3. Boya Çözündürme Testi

4.3.1. Sudan I Kalibrasyon Grafiği

Boyanın ilk olarak etil alkolde 100 ppm'lik stok çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden seyreltme ile sırası ile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 ppm konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler hazırlanırken su/etil alkol oranı hacimce 1/4 olacak şekilde seyreltmeler yapıldı. Bu çözücü ortamında Sudan I için absorbans pikleri UV-Visible spektrofotometrede 200 ve 225 nm olarak bulundu ve okumalar 225 nm de yapıldı. Şekil 4.44 Sudan I için standart boya konsantrasyonlarına karşılık ölçülen absorbans değerlerini gösteren bir kalibrasyon doğrusudur. Aynı zamanda bu grafikten elde edilen kalibrasyon doğrusu da verilmiştir.



Şekil 4. 44. Sudan I için kalibrasyon doğrusu

4.3.2. Çözündürülen Boya Miktarları

Şekil 4.44'den elde edilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak yapılan çözündürme testi sonucu sadece su, PEG1000, PEG2000, PEG3350 çözeltilerinde ve 4, 7, 12 ve 20 mM SDS-SDS/PEG1000 (0,75)-SDS/PEG2000 (0,75)-SDS/PEG3350 (0,75) çözeltilerinde çözündürülmüş olan Sudan I konsantrasyonları Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4. 13. Farklı çözücü ortamlarında çözündürülen boya konsantrasyonları

Çözücü Ortamı	SDS Konsantrasyonu (mM)				
	0	4	7	12	20
	Çözeltideki Boya Konsantrasyonu (ppm)				
Su	-	-	-	-	-
PEG1000 (0,75)	-	-	-	-	-
PEG2000	-	-	-	-	-
PEG3350	-	-	-	-	-
SDS	-	4,1600	4,8433	20,0437	40,1378
SDS/PEG1000	-	5,4995	11,4867	27,5893	45,7193
SDS/PEG2000	-	3,4491	11,2679	26,8784	46,2343
SDS/PEG3350	-	4,6246	13,2637	30,4598	50,5812

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışma kapsamında anyonik bir surfaktan olan SDS ile iyonik olmayan polimer PEG arasındaki etkileşim konduktometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Aynı zamanda polimerin çözeltideki konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisi de araştırılmış olup elde edilen deneysel veriler aşağıda değerlendirilerek faydalı sonuçlara ulaşılmıştır.

SDS'nin kmk değeri, farklı sıcaklıklar için (298, 308 ve 318 K) çizilen konsantrasyon iletkenlik grafiklerinden yararlanılarak tayin edildi (Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. SDS'nin kmk değeri aynı yöntem kullanılarak farklı çalışmalarda 298 K'de 8,20 mM (Pal & Chaudhary, 2014), 8,26 mM (Gupta, Shen & Lee, 2017), 8,00 mM (Griffiths vd., 2004), 7,75 mM (Chatterjee, Moulik, Sanyal, Mishra & Puri, 2001) ve 8,38 mM (.Israelachvili, 2015) olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1' den görüldüğü gibi bizim çalışmamızda kmk değeri 8,17 mM olup daha önce yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda sıcaklık yükseldikçe kmk değerinin de arttığı bulunmuştur. SDS misellerinin oluşumuna ait termodinamik parametreler hesaplanarak Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Serbest enerji değerlerinin negatif olması misel oluşumunun istemli bir durum olduğunu göstermektedir. Ayrıca entropi değerlerinin de pozitif olarak bulunması misel oluşumu ile birlikte sistemin entropisinin arttığını ve böylece bu olayın kendiliğinden gerçekleştiğini bize göstermiştir. Entalpi değerlerinin de negatif olarak bulunmuş olması işlemin ekzotermik bir olay olduğunu göstermiştir.

SDS'nin misel oluşumuna ait parametrelerin, literatürde yapılan çalışmalar ile uyumlu bir şekilde çıkmış olması yürütülen deneysel metodun güvenilir bir şekilde

uygulandığının bir göstergesi olması bakımından da önemliydi. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında SDS/PEG1000, SDS/PEG2000 ve SDS/PEG3350 etkileşimleri konduktometrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. SDS monomerleri ve polimer zinciri arasında bir etkileşim olup olmadığı ve oluyorsa buna ait parametreler, surfaktan konsantrasyonlarına karşılık ölçülen iletkenlik değerleri kullanılarak çizilen grafiklerden elde edilmiştir. Örneğin, Şekil 4.5'de görüldüğü gibi lineerlikten sapmanın meydana geldiği iki farklı nokta bulunmuştur. Bu noktalardan birincisi kak değerlerleri olup bize polimer ile surfaktan etkileşiminin başladığı, yani surfaktan monomerlerinin polimer zincirleri üzerinde adsorplanarak misel oluşturmaya başladığını göstermektedir. Diğeri C_2 olarak isimlendirdiğimiz ikinci nokta ise polimer zincirinin surfaktan miselleri bakımından doyduğu ve çözeltide serbest misellerin oluşmaya başladığı noktayı bize vermektedir. Surfaktan/polimer sistemlerine ait etkileşim parametreleri (kak ve C_2 değerleri) hem farklı polimer konsantrasyonlarında (ağılık/hacim olarak %0.25, 0,75 ve 1,25) hem de farklı sıcaklık değerlerinde (298, 308 ve 318 K) tespit edilmiştir. Şekil 4.5-13, SDS/PEG100 sistemine ait etkileşimleri, Şekil 4.15-23, SDS/PEG2000 sistemine ait etkileşimleri ve Şekil 4.25-33'de SDS/PEG3350 sistemine etkileşimine ait etkileşimleri göstermektedir.

SDS/PEG1000 etkileşimi için çizilen grafiklerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği gibi kak değerleri (en düşük 6,43 mM ve en yüksek 6,96 mM) bütün sıcaklık ve çözeltideki polimer konsantrasyonu değerleri için SDS'nin kmk değerinden (8,17 mM) daha düşük olarak bulunmuştur. Aynı zamanda doygunluk noktası da 13,26 mM ile 14,20 mM arasında değişen değerlerde olduğu görülmüştür. Bu etkileşim termodinamik bakımdan da incelenmiş olup hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi negatif serbest enerji ve pozitif entropi değerleri bize surfaktan monomerleri ile polimer zinciri arasında meydana gelen etkileşimlerin istemli ve kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir. Benzer şekilde Çizelge 4.7'de, SDS/PEG2000 sistemine ait etkileşim parametreleri verilmiş olup, buradan kak değerlerinin (en düşük 5,93 mM ve en yüksek 6,56 mM) SDS'nin kmk değeri altında olduğu ve C_2 değerlerinin de 13,13 mM ile 14,28 mM arasında değiştiği görülmektedir. Çizelge 4.9'da verilmiş olan termodinamik parametrelerden de SDS/PEG2000 sisteminin termodinamik açıdan kararlı olduğu

görülmektedir. Son olarak incelediğimiz SDS/PEG3350 etkileşimi için elde edilen sonuçlar da Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Burada da kak değerlerinin (en düşük 6,01 ve en yüksek 6,31) SDS'nin kmk değeri altında olduğu ve C_2 değerlerinin de 12,81 ile 14,89 arasında değiştiği gösterilmiştir. Çizelge 4.12 ile verilen sonuçlar da yine bu sistemin oluşumunun termodinamik açıdan istemli olduğunun bir göstergesi olmuştur.

SDS monomerlerinin sulu çözeltide misel oluşturması için gerekli olan miktarının, çözeltiye polimer ilave edilerek önemli derecede düşürülebileceğini ve oluşan surfaktan/polimer komplekslerinin de termodinamik bakımdan kararlı bir yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.35, 36 ve 37, kak değerlerinin çözeltideki polimer miktarı ile değişimini 298, 308 ve 318 K sıcaklıklar için sırasıyla PEG1000, PEG2000 ve PEG3350 için göstermektedir. Bu şekilleri incelediğimizde her üçünde de ortak olarak, özellikle polimer konsantrasyonu %0,25'den %0,75'e değiştiğinde kak değerlerinde önemli bir azalmanın meydana geldiği, fakat bundan sonraki artışta ise önemli bir değişmenin olmadığı (ya da %0,75 polimer konsantrasyonuna göre az miktarda artma) görülmüştür.

Şekil 4.41, 42 ve 43'de çözeltideki polimer konsantrasyonun sırasıyla %0,25, 0,75 ve 1,25 olduğu durumda, kak değerlerinin 298, 308 ve 318 K mutlak sıcaklık değerlerinde polimerin molekül ağırlığı ile değişimini göstermektedir. Genellikle kak değerlerinin polimer molekül ağırlığı arttıkça azaldığını göstermiştir.

Boya çözündürme testi için SDS konsantrasyonu sırasıyla 0, 4, 7, 12 ve 20 mM olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyonlarda hazırlanan SDS çözeltilerine polimer a/h olarak %0,75 oranında ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13' de verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlar değerlendirildiğinde çözündürülen boya konsantrasyonunun SDS için kmk değerinin altındaki konsantrasyonlarda (4 ve 7 mM) oldukça düşük olduğu, kmk üzerindeki konsantrasyonlarda (12 ve 20 mM) ise önemli derecede artış olduğu görülmektedir. SDS/Polimer sistemleri için de kak altında (4 mM) çözündürülen boya miktarı oldukça düşük olmasına rağmen, üzerindeki konsantrasyonlarda (7, 12 ve 20 mM) önemli derecede bir artış gözlemlenmiştir.

Yapılan tüm bu değerlendirmeler sonucunda varılan sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- SDS'nin kmk değeri konduktometrik yöntem ile 8,17 mM olarak bulunmuştur. Hem bu değer hem de misel oluşumuna ait termodinamik parametrelerin literatür çalışmaları ile uyumlu olduğu görüldü.
- SDS/Polimer sistemlerinin tümü için kak değeri surfaktanın kmk değerinin altında bulundu.
- kmk ve kak değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı görüldü.
- kak değeri özellikle çözeltideki polimer konsantrasyonu %0,25'den %0,75'e çıktığında azaldı, bundan sonraki artışta (%1,25) önemli bir değişme görülmedi. Bu yüzden en uygun polimer konsantrasyonu %0,75 olarak bulundu.
- Boya çözündürme testleri bize SDS çözeltilerine polimer ilavesi ile misel oluşumunun surfaktanın kmk değerinin altındaki kak değerinde başladığını ve C_2 değerinin üzerinde de çözeltide serbest misellerin oluştuğunu gösterdi.
- SDS/PEG1000-2000-3350 kompleks oluşumunun termodinamik bakımdan istemli, kendiliğinden ve kararlı olduğu bulundu.

KAYNAKLAR

Abechi, S. E., Gimba, C. E., Uzairu, A., & Dallatu, Y. A. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation. *Research Journal of Chemical Sciences*, *3*(7), 54-61.

Ali, M. S., Suhail, M., Ghosh, G., & Kamil, M. (2009). Interactions between cationic gemini/conventional surfactants with polyvinylpyrrolidone: Specific conductivity and dynamic light scattering studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *350*(1-3), 51-56.

Aniansson, E. G., & Wall, S. N. (1975). Kinetics of step-wise micelle association. Correction and improvement. *The Journal of Physical Chemistry*, *79*(8), 857-858.

Candau, S. J., Merikhi, F., Waton, G., & Lemaréchal, P. (1990). Temperature-jump study of elongated micelles of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal de Physique*, *51*(10), 977-989.

Chatterjee, A. M. S. P., Moulik, S. P., Sanyal, S. K., Mishra, B. K., & Puri, P. M. (2001). Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: a critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. The Journal of Physical Chemistry B, *105*(51), 12823-12831.

Chattopadhyay, A., & London, E. (1984). Fluorimetric determination of critical micelle concentration avoiding interference from detergent charge. *Analytical biochemistry*, *139*(2), 408-412.

Corrin, M. L. and Harkins, W. D., The effect of salts on critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes, J. Am. Chern. Soc., *6*9, 684, 1947.

Das, S., Mondal, S., & Ghosh, S. (2016). Interaction of cationic gemini surfactant tetramethylene-1, 4-bis (dimethyltetradecylammonium bromide) with anionic polyelectrolyte sodium carboxymethyl cellulose, with two different molar masses, in aqueous and aquo-organic (isopropanol) media. *RSC Advances*, *6*(37), 30795-30803.

Debye, P., & Anacker, E. W. (1951). Micelle shape from dissymmetry measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, *55*(5), 644-655.

Dhara, D., & Shah, D. O. (2001). Stability of sodium dodecyl sulfate micelles in the presence of a range of water-soluble polymers: A pressure-jump study. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(29), 7133-7138.

Dickinson, E., Goddard, E. D., & Ananthapadmanabhan, K. P. (1993). *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*. Boca Raton: CRC Press.

García-Mateos, I., Pérez, S., & Velázquez, M. M. (1997). Interaction between cetyl pyridinium chloride and water-soluble polymers in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, *194*(2), 356-363.

Goddard, E. D. (2017). *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins: 0*. CRC press.

Goronja, J. M., Janošević-Ležaić, A. M., Dimitrijević, B. M., Malenović, A. M., Stanisavljev, D. R., & Pejić, N. D. (2016). Determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide: Different procedures for analysis of experimental data. *Hemijska Industrija*, *70*(4), 485.

Griffin, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by" HLB". *J. Soc. Cosmet. Chem.*, *1*, 311-326.

Griffiths, P. C., Hirst, N., Paul, A., King, S. M., Heenan, R. K., & Farley, R. (2004). Effect of ethanol on the interaction between poly (vinylpyrrolidone) and sodium dodecyl sulfate. Langmuir, *20*(16), 6904-6913.

Grządka, E., Matusiak, J., & Stankevič, M. (2019). Interactions between fluorocarbon surfactants and polysaccharides. *Journal of Molecular Liquids*, *283*, 81-90.

Gupta, B. S., Shen, C. R., & Lee, M. J. (2017). Effect of biological buffers on the colloidal behavior of sodium dodecyl sulfate (SDS). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, *529*, 64-72.

Hammarström, A., & Sundelöf, L. O. (1993). NMR study of polymer surfactant interaction in the system HPMC/SDS/water. *Colloid and Polymer Science*, *271*(12), 1129-1133.

Heinzelmann, G., Seide Jr, P., & Figueiredo, W. (2015). Dynamics of micelle formation from temperature-jump Monte Carlo simulations. *Physical Review E*, *92*(5), 052305.

Israelachvili, J. N. (2015). Intermolecular and surface forces. Academic press

Jones, M. N. (1967). The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide. *Journal of colloid and interface science*, *23*(1), 36-42.

Klevens, H. B., Structure and aggregation in dilute solutions of surface active agents, J. Am. Oil Chern. Soc., *30*, 74, 1953.

Kothencz, R., Nagy, R., Bartha, L., Tóth, J., & Vágó, Á. (2018). Analysis of the interaction between polymer and surfactant in aqueous solutions for chemical-enhanced oil recovery. *Particulate Science and Technology*, *36*(7), 887-890.

Kresheck, G. C., Hamori, E., Davenport, G., & Scheraga, H. A. (1966). Determination of the Dissociation Rate of Dodecylpyridinium Iodide Micelles by a Temperature-Jump Technique1a, b. *Journal of the American Chemical Society*, *88*(2), 246-253.

Kumar, N., & Tyagi, R. (2015). Analysis of the interactions of polyvinylpyrrolidone with conventional anionic and dimeric anionic surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *36*(11), 1601-1606.

La Mesa, C. (2005). Polymer–surfactant and protein–surfactant interactions. *Journal of colloid and interface science*, *286*(1), 148-157.

Li, Y., Ghoreishi, S. M., Warr, J., Bloor, D. M., Holzwarth, J. F., & Wyn-Jones, E. (2000). Binding of sodium dodecyl sulfate to some polyethyleneimines and their ethoxylated derivatives at different pH values. Electromotive force and microcalorimetry studies. *Langmuir*, *16*(7), 3093-3100.

Li, Y., Xu, R., Couderc, S., Bloor, D. M., Warr, J., Penfold, J., Holzwarth, J.F. & Wyn-Jones, E. (2001). Structure of the complexes formed between sodium dodecyl sulfate and a charged and uncharged ethoxylated polyethyleneimine: Small-angle neutron scattering, electromotive force, and isothermal titration calorimetry measurements. *Langmuir*, *17*(18), 5657-5665.

Liu, Z. L., Han, Z. X., Yu, K. C., Zhang, Y. L., & Liu, Y. C. (1992). Kinetic ESR study on the reaction of vitamin E radical with vitamin C and its lipophilic derivatives in cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Journal of physical organic chemistry*, *5*(1), 33-38.

Mao, Q., Walde, P., & LUISI, P. L. (1992). Kinetic behaviour of α-chymotrypsin in reverse micelles: A stopped-flow study. *European journal of biochemistry*, *208*(1), 165-170.

Marchant, R. E., Yuan, S., & Szakalas-Gratzl, G. (1995). Interactions of plasma proteins with a novel polysaccharide surfactant physisorbed to polyethylene. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, *6*(6), 549-564.

Mijnlieff, P. F., & Ditmarsch, R. (1965). Rate of micelle formation of sodium alkyl sulphates in water. *Nature*, *208*(5013), 889.

Moroi Y. (1992) Micelle Formation. In: Micelles. Boston: Springer.

Mya, K. Y., Jamieson, A. M., & Sirivat, A. (1999). Interactions between the nonionic surfactant and polyacrylamide studied by light scattering and viscometry. *Polymer*, *40*(21), 5741-5749.

Myers, D. (2005). Surfactant science and technology. John Wiley & Sons.

Nagarajan, R. (2001, October). Polymer-surfactant interactions. In *New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Paper*. Fort Myers, Fla, USA: American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association.

Nikas, Y. J., & Blankschtein, D. (1994). Complexation of nonionic polymers and surfactants in dilute aqueous solutions. *Langmuir*, *10*(10), 3512–3528.

Pal, A., & Chaudhary, S. (2014). Ionic liquids effect on critical micelle concentration of SDS: Conductivity, fluorescence and NMR studies. Fluid Phase Equilibria, *372*, 100-104.

Panmai, S., Prud'homme, R. K., Peiffer, D. G., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2002). Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants: a fluorescence study. *Langmuir*, *18*(10), 3860-3864.

Patel, S. G., & Bummer, P. M. (2017). Thermodynamics of aggregate formation between a non-ionic polymer and ionic surfactants: An isothermal titration calorimetric study. *International journal of pharmaceutics*, *516*(1-2), 131-143.

Pérez-Rodríguez, M., Prieto, G., Rega, C., Varela, L. M., Sarmiento, F., & Mosquera, V. (1998). A comparative study of the determination of the critical micelle concentration by conductivity and dielectric constant measurements. *Langmuir*, *14*(16), 4422-4426.

Rehman, N., Ullah, H., Alam, S., & Jan, A. K. (2017). Surface and thermodynamic study of micellization of non ionic surfactant/diblock copolymer system as revealed by surface tension and conductivity. *J. Mater. Environ. Sci*, *8*, 1161-1167.

Rhein, L., Robbins, C., & Fernee, K. (1986). Surfactant structure effects on swelling of isolated human. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, *37*, 125–139.

Rosen, M. J., Mathias, J. H., & Davenport, L. (1999). Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods. *Langmuir*, *15*(21), 7340-7346.

Scholz, N., Behnke, T., & Resch-Genger, U. (2018). Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison. *Journal of fluorescence*, *28*(1), 465-476.

Senra, T. D., Khoukh, A., & Desbrières, J. (2017). Interactions between quaternized chitosan and surfactant studied by diffusion NMR and conductivity. *Carbohydrate polymers*, *156*, 182-192.

Shirahama, K., & Kashiwabara, T. (1971). The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *36*(1), 65-70.

Singh, H. N., Swarup, S., & Saleem, S. M. (1979). Effect of electrolytes on the micellization of ionic Surfactants in n-alkanol—water mixtures. Journal of Colloid and Interface Science, *68*(1), 128-134.

Sovilj, V. J., & Petrović, L. B. (2006). Influence of hydroxypropylmethyl cellulose–sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. *Carbohydrate polymers*, *64*(1), 41-49.

Söderman, O., Stilbs, P., & Price, W. S. (2004). NMR studies of surfactants. *Concepts in Magnetic Resonance Part A: An Educational Journal*, *23*(2), 121-135.

Takeda, K., & Yasunaga, T. (1972). Kinetics of sodium dodecyl sulfate micelle dissociation by a pressure-jump method. *Journal of Colloid and Interface Science*, *40*, 127-128.

Teubner, M. (1979). Theory of ultrasonic absorption in micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry*, *83*(22), 2917-2920.

Touhami, Y., Rana, D., Neale, G. H., & Hornof, V. (2001). Study of polymer-surfactant interactions via surface tension measurements. *Colloid and Polymer Science*, *279*(3), 297-300.

Tzocheva, S. S., Kralchevsky, P. A., Danov, K. D., Georgieva, G. S., Post, A. J., & Ananthapadmanabhan, K. P. (2012). Solubility limits and phase diagrams for fatty acids in anionic (SLES) and zwitterionic (CAPB) micellar surfactant solutions. *Journal of colloid and interface science*, *369*(1), 274-286.

Valstar, A., Almgren, M., Brown, W., & Vasilescu, M. (2000). The interaction of bovine serum albumin with surfactants studied by light scattering. *Langmuir*, *16*(3), 922-927.

Wang, G., & Olofsson, G. (1995). Ethyl hydroxyethyl cellulose and ionic surfactants in dilute solution. Calorimetric and viscosity study of the interaction with sodium dodecyl sulfate and some cationic surfactants. *The Journal of Physical Chemistry*, *99*(15), 5588-5596.

Wang, Y., Han, B., Yan, H., & Kwak, J. C. (1997). Microcalorimetry study of interaction between ionic surfactants and hydrophobically modified polymers in aqueous solutions. *Langmuir*, *13*(12), 3119-3123.

Yasunaga, T., Takeda, K., & Harada, S. (1973). Kinetic study of Sodium Dodecyl Sulfate micelle dissociation by a stopped-flow method. *Journal of Colloid and Interface Science*, *42*(2), 457-463.

ÖZGEÇMİŞ

25.12.1977 tarihinde Eskişehir'de dünyaya geldim. İlkokul, ortaokul ve liseyi Lüleburgaz'da tamamladım. 1994 yılında Lüleburgaz Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. 2000 yılında bu okuldan mezun oldum. 2017 yılında Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım. Üniversite mezuniyetim sonrası askerlik görevimi tamamladıktan sonra 2001 yılında iş hayatına özel sektörde başladım. Hızlı tüketim malları imalat sanayinde Türkiye'deki ulusal ve uluslararası şirketlerin üretim, ambalajlama/dolum, kalite ve proje yönetimi fonksiyonlarında çeşitli kademelerde çalıştım. Eylül 2015'ten beri Hobi Kozmetik şirketinde Fabrika Direktörü olarak çalışmaktayım.