

**REDOKS AKTİF KATYONİK VE ANYONİK
YÜZEY AKTİF MADDE KARIŞIMLARININ
SİNERJİK ETKİLEŞİMLERİ**

**SYNERGISTIC INTERACTION OF THE MIXTURE OF
REDOX ACTIVE CATIONIC AND ANIONIC
SURFACE-ACTIVE AGENTS**

MUHARREM ARGUN

Hacettepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2006

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr.Tülay DURUSOY

Üye :.....
Doç.Dr. İ.Hakkı BOYACI

Üye (Danışman) :.....
Doç. Dr. Nihal AYDOĞAN

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../.....

Prof.Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜR

REDOKS AKTİF KATYONİK VE ANYONİK YÜZEY AKTİF MADDE KARIŞIMLARININ SİNERJİK ETKİLEŞİMLERİ

Muharrem Argun

ÖZ

Yüzey aktif madde uygulamaları uzun yıllardır kimya mühendisliğinde önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda teknolojideki gelişmeler doğrultusunda yeni prosesler ve bu proseslere yönelik yeni yüzey aktif maddeleri tasarlanmıştır. Bu çalışmada yüzey (limit yüzey gerilimi, kritik miselleşme konsantrasyonu) ve çözelti özellikleri (çeşitli şekil ve boyutlarda kümeleşmeler oluşturmak) açısından tekli sistemlerden daha üstün özelliklere sahip karışım sistemleri oluşturulması ve molekül yapısında bulunan redoks aktif grup sayesinde bu özelliklerin tersinir olarak kontrolünün sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda anyonik yüzey aktif maddesi olarak SOS (sodyumoktil sülfat) ve SDBS (sodyum dodesilbenzen sülfonat) ve katyonik yüzey aktif maddesi olarak ise redoks aktif grup (ferrosen) içeren F₁₁DMA (N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür) ile karışım sistemleri oluşturulmuş ve bu karışım sistemlerinin, çeşitli karışım oranlarında ve tuz konsantrasyonlarında, hem indirgenmiş hem de oksitlenmiş durumda yüzey gerilimi, kümeleşme boyutu ve geometresi incelenmiştir. Karışım sistemlerinin yüzey gerilimi ölçümleri sonucunda tekli sistemlere oranla daha düşük limit yüzey gerilimi ve kritik miselleşme konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Ferrosen grubunun oksitlenmesiyle oluşturulan karışım sistemlerinin yüzey gerilimi değerlerinin, oksitlenmediği duruma göre 5-12 mN/m daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzey gerilimi üzerinde aktif kontrolün mümkün olduğunu göstermektedir. Karışım sistemlerinin çözelti özellikleri incelenmiş ve tekli sistemlere oranla çok büyük vesikül veya kangal yapıları oluşturdukları ve redoks reaksiyonu sonucu bu kümeleşmelerin daha küçük yapılara dönüştüğü belirlenmiştir. Bu durum çözelti özelliklerinin aktif kontrolünün mümkün olduğunu göstermektedir. Ayrıca sözü edilen karışım sisteminin viskozitesi de incelenmiş ve suya göre 20 kata varan viskozite artışına yol açtığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüzey gerilimi, Yüzey aktif maddeler, Aktif kontrol, Ferrosen, Katanyonik karışım.

Danışman: Doç. Dr. Nihal Aydoğan, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği A.B.D

SYNERGISTIC INTERACTION OF THE MIXTURE OF REDOX ACTIVE CATIONIC AND ANIONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS

Muharrem Argun

ABSTRACT

Surface-active agents and their applications have been a special topic in Chemical Engineering. The design of new processes based on the recent technological developments and new surfactants for this process become an interest to Chemical Engineers. The aim of this study is to form mixed surfactant systems that have better surface (low limiting surface tension and critical micellization concentration) and solution properties (to form aggregates with different sizes and shapes) compare to single surfactant systems. Moreover, obtaining reversible control of these properties via redox-active group presents in the structure of surfactant molecule of the mixture is also planned. For this purpose, surfactant mixtures were prepared by utilizing an anionic surfactant (SOS, sodium octyl sulfate or SDBS, sodium dodecyl benzene sulfonate) and a cationic surfactant (F₁₁DMA, N,N-dimethylferrocenylmethyl dodecyl ammonium bromide) which bears ferrocene group as a redox-active site. Surface tension, dynamic and static light scattering and viscosity measurements of these mixtures were performed at different mixing ratios, salt concentrations and oxidation states. The results of the surface tension measurements showed that lower limiting surface tension and critical micellization concentration values are obtained. Moreover, the oxidation of the ferrocene results in the increase at the surface tension of the solution (5-12 mN/m). This situation indicates that active control on surface tension is possible. Solution properties of mixture systems were investigated and it was determined that mixed systems form bigger aggregates than individual systems and as a result of redox reaction, aggregates transform into smaller ones. This situation indicated that active control on solution properties is also possible. Finally, viscosity of mixed system was investigated and it was determined that mixed solution is able to increase the viscosity of water reversibly almost 20-fold.

Keywords: Surface tension, Surfactant, Active control, Ferrocene, Catanionic mixture.

Advisor: Assoc. Prof. Nihal Aydoğan, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Chemical Engineering Division.

TEŞŞEKKÜR

Tez çalışmasına başladığım ilk günden itibaren bitip tükenmeyen sabrıyla benimle ilgilenen, bilgi, tecrübe ve yardımlarıyla bana yol gösteren çok değerli hocam sayın Doç.Dr.Nihal Aydoğan'a

Tez çalışmalarımın bir bölümünde burs vererek destek olan TÜBİTAK'a
Çalışmaların esnasında benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili kuzenlerim Uğurcan, Mahmut, Özden, Mesut, Özlem ve eşi Özkan'a,

Tez çalışması esnasında hafta sonları deney yaparken yalnızlığımı paylaşan bana maddi ve manevi destek olan sevgili kuzenim Erhan'a,

Tez süresince benden manevi desteklerini esirgemeyen Kapsül Fabrikası Üretim Müdürlüğü Çalışanları'na,

Benden yardım ve desteklerini esirgemeyen en iyi dostlarım Zafer, Erol ve Deniz'e Yaşamım boyunca hep yanımda olan ve tez çalışmalarım boyunca sabırla bana destek olan sevgili kardeşlerim Bahar ve Sebiha'ya,

Sonsuz güven ve destekleri ile bana güç ve yaşama azmi veren, benim geleceğim için hiçbir özveriden kaçınmayan, her zaman sevgi, anlayış ve sabırla beni destekleyen canım annem ve babama,

TEŞŞEKKÜR EDİYORUM...
Muharrem ARGUN, MAYIS 2006

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ VE ARAŞTIRMANIN AMACI.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Yüzey Bilimi.....	5
2.2. Yüzey Aktif Maddeler.....	6
2.2.1. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeleri.....	9
2.2.2. İyonik Yüzey Aktif Maddeleri.....	9
2.2.3. İkiz İyon Yüzey Aktif Maddeleri.....	11
2.2.4. Redoks Aktif Yüzey Aktif Maddeler.....	11
2.3. Yüzey Aktif Madde Karışım Sistemleri.....	18
2.3.1. Anyonik Katyonik Yüzey Aktif Madde Karışım Sistemleri.....	18
2.4. İki Yüzey Aktif Madde Karışımında Moleküler Etkileşim ve Sinerji.....	22
2.4.1. Termodinamik Yaklaşım.....	22
2.4.2. Yüzey veya Ara yüzey Gerilimi Düşmesi ve Karışık Misel Oluşumunda Sinerji veya Negatif Sinerji Koşulları.....	25
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	27
3.1. Karışım Sistemlerinin Yüzey Gerilimi Ölçümleri.....	28
3.2. Karışım Sistemlerinin Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi.....	32
3.3. Karışım Sisteminin Viskozite Ölçümleri.....	39
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI.....	40
4.1. Karışım Sistemlerinin Yüzey Gerilimlerinin İncelenmesi.....	42
4.2. Çözelti Özelliklerinin İncelenmesi.....	58
4.2.1. 100 mM Tuz Çözeltisi İçinde Yapılan Çalışmalar.....	59
4.2.2. 10 mM Tuz Çözeltisi İçinde Yapılan Çalışmalar.....	75
4.3. Viskozite Ölçümleri.....	91

5. SONUÇLAR.....	98
KAYNAKLAR.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Sıvı-buhar ara yüzeyi.....	5
Şekil 2.2. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı ve su-hava ara yüzeyindeki konfigürasyonu.....	7
Şekil 2.3. Küresel misel, silindirik misel ve lamellar faz.....	7
Şekil 2.4. Küresel misel, vesikül, solucan miseller.....	8
Şekil 2.5. FDMA molekülünün indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumdaki yapısı...	12
Şekil 2.6. A) 1 mM Li ₂ SO ₄ pH 2 içerisinde ve 40 °C'de FDMA (O) ve F ⁺ DMA'nın (□) yüzey gerilimi-log derişim grafiği B) 100 mM Li ₂ SO ₄ pH 2 içerisinde ve 40 °C'de FDMA(o) ve F ⁺ DMA'nın(□) yüzey gerilimi-log derişim grafiği.....	13
Şekil 2.7. FTMA'nın indirgenmiş ve oksitlenmiş haldeki moleküler yapısı.....	14
Şekil 2.8. FTMA yüzey aktif maddesinin 30 °C sıcaklıkta ve 100 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş haldeki yüzey gerilimi-log konsantrasyon grafiği.....	15
Şekil 2.9. SDBS/FTMA karışım sisteminin 0.02 M NaBr içerisinde FTMA derişiminin 7 mM'da sabit tutulduğu durumda oluşturduğu kümeleşme türleri.....	15
Şekil 2.10. a) SDBS/FTMA 0.08:1 olduğu durumda 30-50 nm çapındaki vesikül yapılar , b) SDBS/FTMA 0.6:1 olduğu durumda 70-100 nm çapında vesikül yapılar c,d) SDBS/FTMA 0.6:1 olduğu durumda 400-600 nm çapında çok katmanlı vesikül yapılar.....	16
Şekil 2.11. Fc(CH ₂) ₁₁ SO ₃ ⁻ molekülü ve Fc ⁺ (CH ₂) ₁₁ SO ₃ ⁻ molekülünün yapısı.....	17
Şekil 2.12. Fc(CH ₂) ₁₁ SO ₃ ⁻ molekülü (o) ve Fc ⁺ (CH ₂) ₁₁ SO ₃ ⁻ molekülünün(□) 37 °C ve 10 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde konsantrasyon-yüzey gerilimi grafiği.....	18
Şekil 2.13. a) 0.5 wt% surfaktan derişiminde ve 10/90 CTAB/SOS karışım oranında küresel olmayan vesikülün Cryoelectron micrograph görüntüsü, b) 4.57 wt% surfaktant derişimi ve 80/20 CTAB/SOS karışım oranında küresel vesikülün Cryoelectron micrograph görüntüsü.....	19

Şekil 2.14. a) CTAB/SDS 5/5 mol oranında ve 303 K sıcaklıkta yüzey gerilimi-derişim grafiği, b) Vesikül ve kristal yapıların; sabit CTAB derişimi (0.1 mM) ve değişen SDS derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları, sabit SDS derişimi (0.1 mM) ve değişen CTAB derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları.....	20
Şekil 2.15. a) C ₈ TAB/NaOA ve C ₆ TAB/NaOA viskozite-C _n TAB ağırlık oranı grafiği, b) C ₁₀ TAB/NaOA ve C ₁₂ TAB/NaOA viskozite-C _n TAB.....	22
Şekil 3.1. F ₁₁ DMA,SDBS, SOS Şekilleri.....	27
Şekil 3.2. Pendant Drop Tensiometer cihazının Şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.3. Pendant damlasının geometrik değişkenlerinin Şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.4. Tez çalışmasında kullanılan Malvern CGS-3 cihazı ve correlator resmi.....	32
Şekil 3.5. Saçılım.....	33
Şekil 4.1. 100 mM Li ₂ SO ₄ içinde ve 32.8 °C sıcaklıkta F ₁₁ DMA /SOS 5/5 karışımı yüzey gerilimi-log derişim grafiği.....	42
Şekil 4.2. 100 mM Li ₂ SO ₄ içinde ve 35.8 °C sıcaklıkta F ₁₁ DMA/SDBS 5/5 karışımı yüzey gerilimi-log derişim grafiği.....	46
Şekil 4.3. 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde F ₁₁ DMA /SOS 5/5 ve 8/2 karışım sistemlerinin yüzey gerilimi–log derişim grafiği.....	49
Şekil 4.4. Oksitlenmiş F ⁺ ₁₁ DMA/SOS 5/5 ve FDMA /SOS 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde yüzey gerilimi-log derişim grafiği.....	51
Şekil 4.5. F ⁺ ₁₁ DMA /SOS 8/2 ve F ₁₁ DMA /SOS 8/2 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde yüzey gerilimi- log derişim grafiği.....	53
Şekil 4.6. F ⁺ ₁₁ DMA/SOS 5/5 ve F ₁₁ DMA /SOS 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 10 mM Li ₂ SO ₄ içindeki yüzey gerilimi-log derişim grafiği.....	56
Şekil 4.7. 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5 F ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik (Rh) ve gyration (Rg) yarıçapları.....	61
Şekil 4.8. Sırasıyla 0.5 mM 5/5 için Guinier q ² , 0.6 mM 5/5 için Berry q ¹ , 0.8 mM 5/5 için Berry q ¹ metodları.....	62
Şekil 4.9. Sırasıyla 0.5 mM 5/5 için Guinier q ² 'ye, 0.6 mM 5/5 için Berry q ¹ 'e, 0.8 mM 5/5 için Berry q ¹ 'e göre Şekil analizi.....	63

Şekil 4.10. 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	64
Şekil 4.11. Sırasıyla 0.55 mM 5/5 için Berry q ₁ 'e, 0.6 mM 5/5 için Berry q ₁ 'e, 1 mM 5/5 için Berry q ₁ 'e göre şekil analizi.....	65
Şekil 4.12. 32.8 °C 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5 F ₁₁ DMA/SOS karışımı ve 5/5 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.....	66
Şekil 4.13. 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	68
Şekil 4.14. Sırasıyla 0.7 mM 8/2 için Berry q ₁ 'e, 1 mM 8/2 için Berry q ₂ 'ye, 1.2 mM 8/2 için Berry q ₂ 'ye göre şekil analizi.....	69
Şekil 4.15. 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	70
Şekil 4.16. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Berry q ₂ 'ye, 1.2 mM 8/2 için Berry q ₁ 'e, 1.4 mM 8/2 için Berry q ₁ 'ye göre şekil analizi.....	71
Şekil 4.17. 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ₁₁ DMA/SOS karışımı ve 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA /SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.....	72
Şekil 4.18. 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5, 8/2 F ₁₁ DMA /SOS karışımları ve 5/5, 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA /SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	74
Şekil 4.19. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5 F ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	76
Şekil 4.20. Sırasıyla 0.6 mM 5/5 için Guinier q ₂ 'ye, 0.8 mM 5/5 için Guinier q ₂ 'e, 0.9 mM 5/5 için Berry q ₂ 'ye, 1.2 mM 5/5 için Berry q ₂ 'ye göre şekil analizi.....	77
Şekil 4.21. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 5/5 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	79
Şekil 4.22. Sırasıyla F ⁺ ₁₁ DMA/SOS 0.6 mM 5/5 için Berry q ₂ 'ye, 0.8 mM 5/5 için Berry q ₂ 'ye, 1.2 mM 5/5 için Berry q ₁ 'e, 1.4 mM 5/5 için Berry q ₂ 'ye göre şekil analizi.....	80

Şekil 4.23. 10 mM Li ₂ SO ₄ içinde 32.8 °C 5/5 F ₁₁ DMA/SOS ve F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.....	81
Şekil 4.24. 5/5 F ₁₁ DMA /SOS ve 5/5 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM ve 100 mM Li ₂ SO ₄ ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.....	82
Şekil 4.25. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	83
Şekil 4.26. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Berry q ₁ 'e, 1.2 mM 8/2 için Berry q ₁ 'e , 1.4 mM 8/2 için Berry q ₂ 'ye göre şekil analizi.....	84
Şekil 4.27. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	86
Şekil 4.28. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Guinier q ₂ 'ye, 1.2 mM 8/2 için Guinier q ₂ 'ye, 1.4 mM 8/2 için Berry q ₂ 'ye göre şekil analizi.....	87
Şekil 4.29. 10 mM Li ₂ SO ₄ içinde 32.8 °C 8/2 F ₁₁ DMA/SOS ve F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.....	88
Şekil 4.30. 5/5 F ₁₁ DMA/SOS , 5/5 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS ,8/2 F ₁₁ DMA/SOS ve 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA /SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM Li ₂ SO ₄ ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.....	89
Şekil 4.31. 8/2 F ₁₁ DMA/SOS ve 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM ve 100 mM Li ₂ SO ₄ ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.....	90
Şekil 4.32. Viskozite değerleri	92
Şekil 4.33. 1.5% toplam yüzey aktif madde içeren 97/3 CTAT/SDBS 0.1% NaToselat içeren sistemdeki ilgili uzunluk skalası: \overline{L}_c kontur uzunluk, l_e (entanglement) dolaşma uzunluğu, ϵ_M (mesh) ağ boyutu, l_p (persistence) devam etme uzunluğu, r_{cs} kesit alan yarıçapı.....	93
Şekil 4.34. C ₁₀ TAB/NaOA ve C ₁₂ TAB/NaOA viskozite-C _n TAB ağırlık oranı grafiği.	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Çeşitli yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi ve Kritik miselleşme konsantrasyonu değerleri.....	10
Çizelge 2.2. FDMA molekülünün yüzey özellikleri.....	12
Çizelge 2.3. Vesikül ve kristal yapıların; sabit CTAB derişimi (0.1 mM) ve değişen SDS derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları, sabit SDS derişimi (0.1 mM) ve değişen CTAB derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları.....	21
Çizelge 2.4. Karışım sistemlerinin β^{σ} ve β^M değerleri.....	25
Çizelge 2.5. Yüzey Gerilimi için Sinerji ve Negatif sinerji koşulları.....	26
Çizelge 2.6. KMK için Sinerji ve Negatif sinerji koşulları.....	26
Çizelge 4.1. F ₁₁ DMA/SOS5/5 Karışım sisteminin ve tek başına yüzey aktif maddelerin KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.....	43
Çizelge 4.2. X _{SOS} SOS'n monolayerdaki yüzey mol oranı, f _{SOS} ve f _{F₁₁DMA} SOS ve F ₁₁ DMA aktivite sabitleri, β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri, 5/5 F ₁₁ DMA /SOS karışımı 100 mM Li ₂ SO ₄ içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	45
Çizelge 4.3. 5/5 F ₁₁ DMA/SDBS Karışım sisteminin ve tek başına yüzey aktif maddelerin KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.....	47
Çizelge 4.4. X _{SDBS} SDBS monolayerdaki yüzey mol oranı, f _{SDBS} ve f _{F₁₁DMA} SDBS ve F ₁₁ DMA aktivite sabitleri, β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 F ₁₁ DMA /SDBS karışımı 100 mM Li ₂ SO ₄ içinde 308.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	48
Çizelge 4.5. F ₁₁ DMA/SOS 5/5 ve 8/2 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li ₂ SO ₄ içerisinde KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.....	48
Çizelge 4.6. X _{SOS} SOS'un monolayerdaki yüzey mol oranı, f _{SOS} ve f _{F₁₁DMA} SOS ve F ₁₁ DMA aktivite sabitleri, β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 8/2 F ₁₁ DMA/ SOS karışımı 100 mM Li ₂ SO ₄ içinde 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	50

Çizelge 4.7. X_{SOS} SOS'un monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} ve $f_{F_{+11}DMA}$ SOS ve $F_{+11}DMA$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 $F_{+11}DMA$ /SOS karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	52
Çizelge 4.8. $F_{+11}DMA$ /SOS 5/5 ve $F_{11}DMA$ /SOS 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisindeki kritik miselleşme ve limit yüzey gerilimi değerleri.....	52
Çizelge 4.9. Oksitlenmiş $F_{+11}DMA$ /SOS 8/2 karışımının ve $F_{11}DMA$ /SOS 8/2 karışımının 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisindeki kritik miselleşme derişimi ve limit yüzey gerilimi değerleri.....	54
Çizelge 4.10. X_{SOS} SOS'UN monolayerdaki yüzey mol oranı , f_{SOS} ve $f_{F_{+11}DMA}$ SOS ve $F_{+11}DMA$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 8/2 $F_{+11}DMA$ /SOS karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	54
Çizelge 4.11. X_{SOS} SOS'UN monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} , $f_{F_{11}DMA}$ ve $f_{F_{+11}DMA}$ SOS, $F_{11}DMA$ ve $F_{+11}DMA$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 $F_{+11}DMA$ /SOS ve $F_{+11}DMA$ /SOS karışımı 10 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.....	57
Çizelge 4.12. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	61
Çizelge 4.13. 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{+11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	64
Çizelge 4.14. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $F_{11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	68
Çizelge 4.15. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $F_{+11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	70
Çizelge 4.16. 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	75
Çizelge 4.17. 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{+11}DMA$ /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	78

Çizelge 4.18. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ₁₁ DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	83
Çizelge 4.19. 10 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 8/2 F ⁺ ₁₁ DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a_0	Misel-çözelti ara yüzeyinde hidrofilitik grubun kapladığı kesit alan
A_2	2 nd Virial katsayı
c	Konsantrasyon
C_1	1 molekülünün derişimi
C_1^0	Aynı yüzey gerilimi değerinde karışım sistemindeki 1 yüzey aktif maddesinin tekli sisteminde sahip olduğu derişim
C_{12}	Karışımın derişimi
C_iE_j	Etilen oksit oligomerleri
$C(S^2)$	Polidispersite ve saçılan zerre içindeki en yavaş iç yol hareketine bağlı olan yapı bağımlı sabit
d^2	Elektrik yükleri arasındaki uzaklığın karesi
D_{app}	Gözlenen difüzyon
D_z	Difüzyon
DLS	Dynamic light scattering
DSC	Differential scanning calorimeter
dn/dc	Refraktif indeks artışı
E_c	Sonlanma enerjisi
E_e	Kesme enerjisi
F	Elektiriksel kuvvet
f_1	1 molekülünün aktivite sabiti
F_c	Ferrosen
g	Yerçekimi ivmesi
k	Coulomb sabiti
K	Optik sabit
k_B	Boltzmann sabiti
k_d	Difüzyon virial katsayısı
KMK	Kritik miselleşme konsantrasyonu
L	İnce çubuğun uzunluğu
l_B	Bjerrum uzunluğu
l_c	Hidrofobik grubun kuyruk uzunluğu
$\overline{L_c}$	Kontur uzunluğu

m	Tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bir sabit
M_w	Moleküler ağırlık
n	Refraktif indeks
N_A	Avagadro Sayısı
$(n_{\text{standart}}/n_{\text{solvent}})^2$	Silindir k¼vetler için Herman & Levinson Őaılma hacim d¼zeltmesi
p	Paketleme parametresi
$P(\theta)$	Şekil veya form fakt¼r
q	Saçılma vekt¼r¼
q_1, q_2	1 ve 2, elektrik y¼k¼
QLS	Quasielastic Light Scattering
R	Rayleigh oranı
R	Gaz sabiti
R_0	$y=0$ olduğu durumdaki yarıçap
r_{cs}	Silindir miselin yarıçapı
R_s	K¼renin yarıçapı
R_g	Gyration yarıçap
R_h	Hidrodinamik yarıçap
R_1, R_2	Eğrilik yarıçapları
R_g/R_h	Gyration yarıçapın hidrodinamik çapa oranı
SLS	Static light scattering
T	Sıcaklık
T_{kraft}	Kraft sıcaklığı
v	Birim uzunluk başına etkin y¼k
V_H	hidrofobik (kuyruk) grubun misel içinde kapladığı hacim
X_1	1 molek¼l¼n¼n ara y¼zeydeki mol kesri
α	Y¼zey etken maddesinin çözelti içindeki mol kesri
β^σ	Hava/karışım çözeltisi ara y¼zeyindeki etkileşim parametresi
β^M	Karışık misel içerisindeki etkileşim parametresi
γ	Y¼zey gerilimi
θ	Saçılma açısı
η	öz¼c¼ viskozitesi
λ	Lazerin dalga boyu

Φ	Misel hacim kesri
ΔH_E	Karışımın aşırı entalpisi
$\Delta\rho$	Akışkanların özgül ağırlıkları arasındaki fark
Γ	Cumulant
Γ	Yüzey aşırı konsantrasyonu

Kullanılan Yüzey Aktif Maddeleri

CTAB	Hegzadesiltrimetil amonyum bromür
DDAB	Didodesildimetilamonyum bromür
DTAB	Dodesil trimetil amonyum bromür
FDMA	N,N-dimetilferrosenilmetilundesil amonyum bromür
F ₁₁ DMA	N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür
FTMA	11-ferrosenylundesiltrimetilamonyum bromür
NaOA	Sodyum oleate
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SOS	Sodyum oktil sülfat
SDS	Sodyum dodesil sülfat

1. GİRİŞ VE ARAŞTIRMANIN AMACI

Yüzey aktif maddeleri kimya endüstrisinde, yüzey aktivitesi, çözme kapasitesi ve ıslatma özelliği gibi temel işlevleri nedeniyle emülsiyon polimerizasyonu, deterjanlar, kaplama prosesleri ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar (Myers, 1988). Son yıllarda gelişen biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji alanlarında da kullanılmaya başlamış olan yüzey aktif maddeleri kullanımlarındaki bu yaygınlık ve sahip oldukları özellikler nedeniyle önemini günden güne artıran katkı maddeleri arasındadırlar (Lange, 1999).

Yüzey aktif maddeleri tek başlarına kullanılabildikleri gibi değişik türde olanların (katyonik, anyonik, ikiz iyon, noniyonik) oluşturduğu karışım sistemleri olarak da kullanılabilirler. Literatür araştırması sonucunda katyonik, anyonik yüzey aktif madde karışımlarının tekli sistemlere göre daha iyi özelliklere sahip oldukları (düşük kritik miselleşme konsantrasyonu ve limit yüzey gerilimi değerleri) görülmüştür (Zhao and Zhu, 1995). Anyonik, katyonik yüzey aktif madde karışım sistemleri yüzey özelliklerinde sergiledikleri üstün özelliklerin yanı sıra çözelti içerisinde uygun koşullarda spontane olarak vesikül yapılar oluşturdukları ve bu yapıların tutuklama işlemi için kullanılabileceği gösterilmiştir (Kaler, 1996). Ayrıca uygun koşullarda katyonik ve anyonik yüzey aktif madde karışımlarının solucan olarak adlandırılan uzun ve birbirine içine geçmiş yapılar da oluşturabildiği ve bu yapıların düşük derişimlerde bile çözeltinin viskozitesini önemli ölçüde artırdığı gösterilmiştir (Raghavan, 2002).

Klasik yüzey aktif maddelerine ek olarak son yıllarda yüzey ve çözelti özelliklerinin aktif kontrol edilebildiği yüzey aktif maddeleri tasarlanmıştır (Anton, 1993; Gallardo, 1996; Shin, 1999;). Bu yüzey aktif maddelerin yapısına eklenen redoks aktif (Gallardo, 1996, 1999,) ya da ışığa hassas (Anton, 1993; Shin, 1999;) gruplar yardımıyla dış orijinli elektro kimyasal ya da kimyasal oksidasyon gibi bir potansiyel uygulandığında yüzey geriliminde ve oluşturulan çözelti içi kümeleşmelerde (boyut ve geometri olarak) önemli ve tersinir değişimlere yol açtığı rapor edilmiştir.

Sunulan çalışmada temel olarak, hem karışım sisteminin özelliklerini incelemek (yüzey ve çözelti özellikleri) hem de ferrosen içeren yüzey aktif madde sayesinde incelenen özelliklerin aktif kontrolünü sağlamak amaçlanmıştır.

Karışım sistemi oluşturmak amacıyla anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum oktil sülfat (SOS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ve katyonik yüzey aktif madde olarak redoks aktif grup içeren N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür (F₁₁DMA) kullanılması kararlaştırılmıştır. SOS'un anyonik yüzey aktif madde olarak seçilmesinin nedeni kuyruk uzunluğunun 8 karbonlu olması böylece katyonik yüzey aktif madde ile kuyruk uzunlukları arasında asimetrinin yaratılabilmesi, çözünme probleminin olmaması, çözünme sıcaklığının düşük olması (8 °C'den düşük) (Rosen, 1989) gibi nedenler etkili olurken, F₁₁DMA'nın katyonik yüzey aktif madde olarak seçilmesinin nedeni; yapısında bulunan ferrosen grubunun redoks aktif olması, ferrosen grubun baş grubun yanında bulunarak sterik etki yaratması, ferrosenin organik sistemlerle uyumlu olması gibi nedenler etkili olmuştur. Ayrıca çalışmada SOS'un yerine değişik bir anyonik madde daha kullanılması düşünülmüş ve bu amaçla da sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanılmıştır. SDBS'nin düşünülmesinin sebebi katyonik yüzey aktif madde (F₁₁DMA) ile aynı kuyruk uzunluğuna sahip olması ve yapısında bulunan benzen halkasının kompleks oluşumuna etki yapması (Salkar, 1997) olarak sayılabilir.

Karışım sistemi olarak seçilen F₁₁DMA/SOS ikilisinin tekli sistemlerine göre daha iyi yüzey özellikleri sergileyecekleri düşünülmektedir. SOS'un tekli sistemlerde KMK değeri su içerisinde 120 mM ve limit yüzey gerilimi 40 mN/m (Kaler, 1996) F₁₁DMA'dan bir karbon az olan FDMA'nın 100mM Li₂SO₄ içerisinde KMK değeri 0.2 mM ve limit yüzey gerilimi 36 mN/m (Aydoğan, 2001) olarak rapor edilmiştir. Sunulan çalışma ile tekli sistemlerdeki KMK ve limit yüzey gerilimi değerlerinden daha düşük değerlere ulaşmak amaçlanmaktadır. Örneğin katyonik yüzey aktif madde olarak hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve anyonik yüzey aktif maddesi olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılan karışım sisteminde CTAB'ın KMK değeri 1 mM ve limit yüzey gerilimi değeri 40 mN/m , SDS'nin KMK değeri 9 mM ve limit yüzey gerilimi değeri 38 mN/m iken bunlarla oluşturulan 1:1

karışımın KMK değeri 0.01 mM ve limit yüzey gerilimi 34 mM olarak saptanmıştır (Tomašić, 1999).

Yüzey özelliklerinde (düşük KMK ve limit yüzey gerilimi) karışım sistemi ile tekli sistemlere göre daha iyi performans yani sinerji gözlemlemeyi, katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin sağlayacağı düşünülmektedir. Katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler elektrostatik çekim sayesinde baş gruplarından birbirlerine yaklaşırlar ve sanki tek baş gruplu ve iki kuyruklu bir yapı gibi davranırlar bu da molekül başına düşen alanın azalmasına ve yüzeye daha çok maddenin absorblanmasına izin vererek yüzey gerilimi ve kritik miselleşme konsantrasyonunun düşmesini sağlar denilmektedir (Zhao and Zhu, 1995). F₁₁DMA'nın yapısında bulunan ferrosen grubu (Fe(C₅H₅)₂) normalde nötrdür. Redoks reaksiyonu sonucunda Fe²⁺ den Fe³⁺ yükseltgenerek ferrosenin +1 yüklü duruma geçmesini sağlarken molekülde toplamda +2 ile yüklenmiş olur (Datwani, 2003). Bu redoks reaksiyonu sonucunda karışım sistemi içerisindeki elektrostatik güç dengesi değişir ve moleküllerin yüzeyden ayrılmasına neden olur bu da KMK ve yüzey gerilimi değerlerinin değişmesine neden olur ve böylece aktif kontrol sağlanır denilmektedir (Aydoğan, 2002). Sunulan çalışmanın ilk kısmında değişik karışım oranlarında 100 mM Li₂SO₄ içerisinde karışım sistemlerinin hem indirgenmiş durumda hem de yükseltgenmiş durumda yüzey gerilimi ölçümlerini yaparak KMK ve limit yüzey gerilimi değerlerini tespit etmek ve redoks reaksiyonunun bu değerler üzerindeki etkisini incelemek amaçlanmaktadır.

Çalışmanın ikinci kısmında ilk kısımda elde edilen bilgiler ışığında karışım sistemlerinin çözelti içerisinde ne tür kümeleşmeler oluşturduğu ve bunların boyutlarının ne olduğunu incelemek amaçlanmıştır. Bu amaçla F₁₁DMA ve SOS molekülleri kullanılarak değişik karışım oranlarında ve değişik tuz derişimlerinde oluşturulan sistemlerin hem indirgenmiş durumda hem de yükseltgenmiş durumda dinamik ışık saçınımı ve statik ışık saçınımı ölçümleri yapılması düşünülmektedir. Literatürde anyonik katyonik yüzey aktif madde karışımlarının uygun koşullarda küresel misel, vesikül, solucan benzeri miseller oluşturdukları rapor edilmiştir (Kaler, 2000). Aynı kuyruk uzunluğuna sahip katyonik, anyonik yüzey aktif maddelerden oluşan karışımların geniş bir konsantrasyon aralığında çökelek oluşturduğu ve ancak dar bir derişim aralığında çok katmanlı vesiküller ve

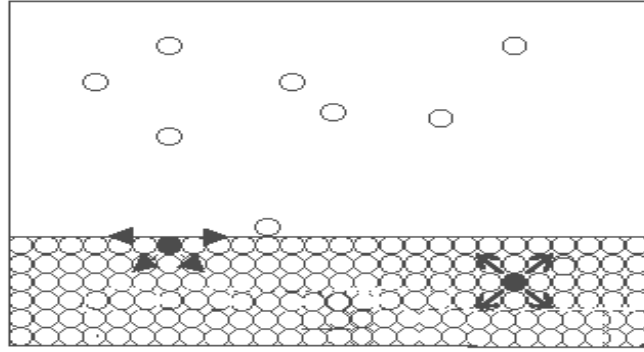
polidisperse vesiküller oluşturdıkları, kuyruk uzunluklarının farklı olduğu durumlarda çökeleklerin ancak eşit molaritede oluştuğu vesikül oluşum aralığının arttığı bunun nedeninin de asimetrik kuyrukların kristal kafes yapıya tam olarak yerleşememesi olduğu söylenmektedir (Kaler, 1996). Ayrıca katyonik anyonik yüzey aktif madde karışım sistemlerinin baş gruplar arasında perdeleme sağlayarak itme kuvvetlerinin etkisinin azaldığı yüksek tuz konsantrasyonunda solucan benzeri miseller oluşturabildikleri rapor edilmiştir (Kaler, 2000). Redoks reaksiyonu sonucunda +2 ile yüklenecek olan F₁₁DMA moleküllerinin misel içerisindeki elektrostatik dengeleri değiştireceği ve itme kuvvetlerinin daha fazla artması ile oluşan kümeleşmelerin boyut ve şekillerinin değişeceği düşünülmektedir. Sunulan tez çalışmasında vesikül ve solucan benzeri yapılar oluşturabilmek amacıyla kuyruk uzunlukları farklı, sterik etki sağlayarak çökelmeyi zorlaştıracak yapıya sahip, redoks aktif grup içeren yüzey aktif maddeler seçilmiştir. Bunların değişik tuz konsantrasyonlarında ve karışım oranlarında, literatür bilgileri ve ilk kısımdaki bilgiler ışığında, çözelti özelliklerinin incelenmesi düşünülmektedir.

Tez kapsamında; tekli sistemlere göre daha düşük KMK ve limit yüzey gerilimi değerine sahip, redoks reaksiyonu ile aktif olarak kontrol edilebilen, çözelti içerisinde vesikül, solucan-benzeri miseller oluşturabilen ve redoks reaksiyonu ile aktif kontrole imkan veren anyonik katyonik karışım sistemleri oluşturabilmek ve bunları deneylerle ortaya çıkarmak amaçlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Yüzey Bilimi

Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda (sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan) moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler (Hiemenz,1986). Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı- buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydekilere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulduklarından potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Çünkü genel olarak bilinmektedir ki bir cisme etki eden çekim kuvvetleri ne kadar fazla ise cismin potansiyel enerjisi o kadar düşüktür. Şekil 2.1 de buhar ile temasta bulunan bir sıvı sistemi görülmektedir.



Şekil 2.1. Sıvı-buhar ara yüzeyi.

Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapılmalıdır. Bunun sonucu olarak sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, sıvının diğer kısmının molar serbest enerjisinden yüksektir. Thomas Young 1805 yılında sıvı yüzeyinin mekanik özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın

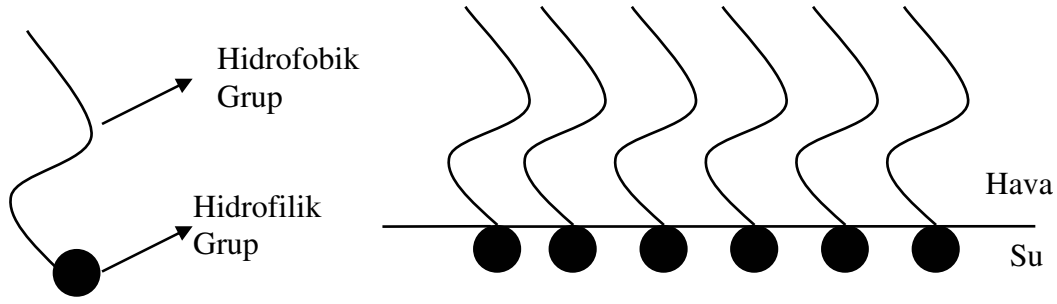
mekanik özellikleri ile ilişkilendirilebileceğini göstermiştir. Böylece sıvı yüzeyi moleküller arasında mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucu olarak, bir bakımdan gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzölmek isteyen ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen 1 molekül kalınlığında çok ince zar gibi düşünölebilir.

Bir sıvının yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir. Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton (Nm^{-1}) veya ($1\text{J}=\text{Nm}$ olduğundan) Jm^{-2} dir. CGS sistemindeki birimi ise dyn/cm yada erg/cm^2 dir. Örneğın suyun yüzey gerilimi 20°C de 72.8 dyn/cm veya 72.8 erg/cm^2 olduğundan suyun yüzeyini 20°C de 1cm^2 genişletebilmek için 72.8 erglik bir enerjiye veya 1 cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için 72.8 dyn ' lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir.

2.2. Yüzey Aktif Maddeler

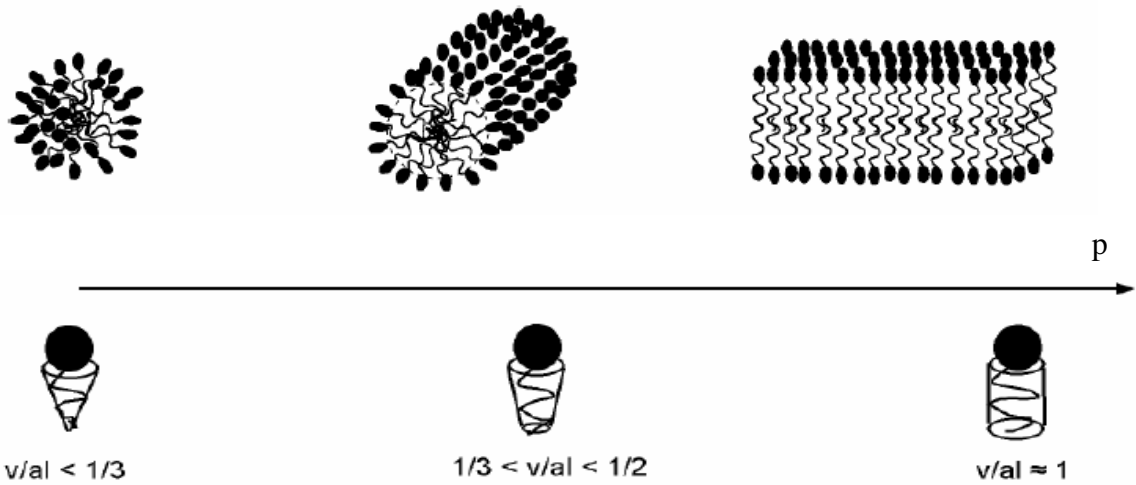
Yüzey aktif maddeler günlük hayatta kullandığımız bir çok ürünün önemli girdilerinden biridir (deterjanlar, kozmetik ürünleri vb.). Bir çok endüstriyel proseste ve uygulamada örneğın petrol geri kazanımında, tekstil proseslerinde, metal teknolojisinde, medikal uygulamalarda, tarım ve yiyecek uygulamalarında; son yıllarda gelişen biyoteknoloji, elektronik baskı, manyetik kayıt gibi ileri teknoloji alanlarında önemli rol oynayan maddelerdir (Kye-Hong, 2001).

Yüzey aktif maddelerin karakteristik yapısında hidrofobik (su sevmeyen) kuyruk ve hidrofilik (suyu seven) baş grupları yer alır (Bkz. Şekil 2.2.). Sahip oldukları bu yapı sayesinde sıvı/hava ara yüzeyine adsorblanarak yüzey gerilimini düşürürken çözelti içerisinde de çeşitli türde kümeleşmelerin oluşmasını sağlarlar. Bu özelliklerinden dolayı çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Zhao and Zhu, 1995). Çözelti içerisindeki yüzey aktif madde derişimi arttıkça yüzey gerilimi azalmakta ve bu azalma limit bir değere kadar devam etmektedir. Limit yüzey gerilimine ulaşmayı sağlayan yüzey aktif madde derişimine kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) denir ve yüzey aktif maddeler KMK üzerindeki derişimlerde çözelti içerisinde çeşitli kümeleşmeler (misel, veziköl, solucan miseller) meydana getirirler. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kümeleşmelerin



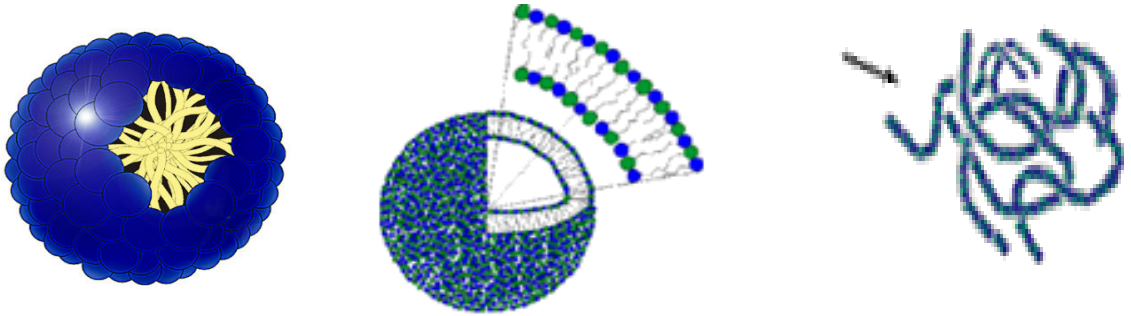
Şekil 2.2. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı ve su-hava ara yüzeyindeki konfigürasyonu.

şekli, Israelachvili, Mitchell ve Ninham (1976, 1977) tarafından geliştirilen misel yapısı teorisi ile açıklanmaktadır. Bu teori paketleme parametresi adı verilen $p = V_H / l_c a_0$ değerinin hesaplanmasına dayanmaktadır (Rosen, 1989). Burada V_H hidrofobik (kuyruk) grubun misel içinde kapladığı hacim, l_c hidrofobik grubun kuyruk uzunluğu, a_0 misel-çözelti ara yüzeyinde hidrofilik grubun kapladığı kesit alan olarak ifade edilmektedir. Sulu çözeltiler için parametrenin değeri 0-1/3 arasında olursa yapının (Bkz. Şekil 2.3) küresel misel, 1/3-0,5 arasında olursa yapının silindirik misel ve 0,5-1 arasında olursa yapının lamellar misel olduğu, 1'den büyük olursa nonpolar ortamda ters misel oluştuğu belirtilmiştir (Rosen, 1989).



Şekil 2.3. Küresel misel, silindirik misel ve lamellar faz.

Şekil 2.3'teki kümeleşme türleri yüzey aktif maddelerin oluşturduğu yapıların en genel halleridir. Küresel miseller daha çok suda çözünmeyen maddelerin ayrılması proseslerinde kullanılırlar. Silindirik misellerin çaplarının yaklaşık 5-20 nm ve uzunluğunun mikrometreye ulaşması ile solucan miseller oluşur. Solucan misellerin paketlenme parametreleri yaklaşık $\frac{1}{2}$ 'dir ve çözeltilerin viskozitelerini önemli ölçüde artırır (Yang, 2002). Çözeltilerinde solucan misel oluşturan yüzey aktif maddeler petrol sahası uygulamalarında kırıcı akışkan olarak, bölgesel ısıtma ve soğutma akışkanlarında sürtünme azaltma ajanı olarak, ev bakım ürünlerinde sert yüzey temizleyicisi ve pis su borusu açıcı olarak, kişisel bakım ürünlerinde şampuanların ve vücut temizliğinde kullanılan ürünlerin bileşeni olarak kullanılmaktadırlar (Yang, 2002). Çözeltilerinde vesikül oluşturan yüzey aktif maddeler; ilaç taşıma sistemlerinde ilaç taşıyıcı olarak, kimyasal reaksiyonlar için mikro reaktör olarak, biyolojik zar modeli olarak kullanılmaktadırlar (Abe, 2003)



Şekil 2.4. Küresel misel, vesikül, solucan miseller

Yüzey aktif maddelerinin yapısında bulunan hidrofobik kuyruk genellikle uzun hidrokarbon, florokarbon veya siloksan zincirlerinden, hidrofilik baş grup ise iyonik veya yüksek polaritede ki maddelerden oluşur. Yaygın olarak yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması hidrofilik baş grubun sahip olduğu yüke göre yapılır. Bu sınıflandırmaya yüzey aktif maddeler iyonik, noniyonik ve ikiz iyon olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Rosen, 1989).

2.2.1. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeleri

Baş gruplarında yük olmayan yüzey aktif maddeleridir. Tüm yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler. Noniyonik yüzey aktif maddeleri ortamın tuz oranından bağımsızdırlar. Bu yüzey aktif maddeler su sertliğine, çok değerlikli metalik katyonlara ve yüksek tuz konsantrasyonuna karşı dayanıklıdırlar, su ve hidrokarbon içeren organik çözücülerde çözünebilirler. Genellikle iyonik yüzey aktif maddelerinden daha düşük konsantrasyonlarda misel oluştururlar. Bu nedenlerden dolayı yaygın şekilde kullanılırlar (Ravey, 1994).

Noniyonik yüzey aktif maddelerinin ürünleri sıvı macun veya az da olsa yapışkan olmayan katılardır. Köpük oluşturma özellikleri kötüdür bu durum bazen avantaj sağlarken bazen de dezavantaja dönüşebilir. Elektriksel etkileri olmadığından yüklü yüzeylere adsorbe olamazlar. Suda çözülmüş olan etilen oksit türevleri ısıtıldıkları zaman çözünmez hale gelebilirler (Rosen, 1989).

Bu grubun en bilinen örneği baş grubunda C_iE_j şeklinde ifade edilen etilen oksit oligomerleri bulunduran yüzey aktif maddeleridir. Buradaki i hidrokarbon zincirinin uzunluğunu, j ise baş grubundaki etilen oksit grubunun uzunluğunu göstermektedir (Rosen, 1989). Polioksietilenli alkil fenoller, polioksietilenli düz zincirli alkoller, polioksietilenli polioksipropilen glikoller, polioksietilenli merkaptanlar, uzun zincirli karboksilik asit esterler, polioksietilenli silikonlar bu gruptadırlar.

2.2.2. İyonik Yüzey Aktif Maddeleri

Baş gruplarında anyonik ve katyonik iyon bulunduran yüzey aktif maddeleridir. İyonik yüzey aktif maddelerinin performansı ortamın iyon konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenmektedir (Gallion, 1999). İyonik yüzey aktif maddelerinin davranışları literatürde hem deneysel hem de termodinamik açıdan detaylı bir şekilde incelenmiştir (Turro, 1986, Kaler, 2002, Varga, 2005). Çoğu doğal yüzey, negatif yükle yüklü olduğundan bu yüzeyler hidrofobik yapmak istenildiğinde katyonik yüzey aktif maddesi kullanmak gerekir, eğer yüzey pozitifse de anyonik yüzey aktif maddesi kullanmak gerekir. Anyonik yüzey aktif maddeleri iyi ve kararlı köpük ajanlarıdır ama ortamın tuz konsantrasyonundan, pH değişiminden ve su sertliğinden etkilenirler (Rosen, 1989). Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum

oktil sülfat (SOS), sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi yüzey aktif maddeleri sayabiliriz (Tondre, 2001). Katyonik yüzey aktif maddeleri noniyonik ve ikiz iyon yüzey aktif maddeleri ile birlikte bulunabilirler, pozitif yük taşıdıklarından çoğu katı yüzeye sıkıca adsorbe olabilirler. Birçok türü anyonik yüzey aktif maddeler ile birlikte bulunamazlar, ortamın tuz konsantrasyonundan etkilenirler, anyonik ve noniyoniklere göre daha pahalıdır, deterjan özellikleri zayıftır. Dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB), heksametil amonyum bromür (CTAB), 11-ferrosenylundesiltrimetilamonyum bromür (FTMA), didodesildimetilamonyum bromür (DDAB) yüzey aktif maddeleri katyoniktir (Tondre, 2001).

Çizelge 2.1. Çeşitli yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi ve Kritik miselleşme konsantrasyonu değerleri (Rosen, 1989).

Yüzey aktif madde	Sıcaklık (°C)	Çözücü	KMK (mM)	Yüzey gerilimi mN/m	Referans
Anyonik					
$C_{10}H_{21}SO_3Na^+$	10	Su	48	33	Dahanayake, 1986
$C_{12}H_{25}SO_3Na^+$	25	Su	12	33	Dahanayake, 1986
$C_{14}H_{29}SO_4Na^+$	25	Su	2.1	37	Lange, 1968
Katyonik					
$C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3Br^-$	30	Su	2.1	29	Venable, 1964
$C_{12}H_{25}Pyr^+Br^-$	25	Su	11	32	Rosen, 1982b
$C_{12}H_{25}Pyr^+Cl^-$	25	Su	11	28	Rosen, 1982b
Noniyonik					
$C_{10}H_{21}CHOHCH_2OH$	25	Su	0.18	49	Kwan, 1980
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	25	Su	0.01	37	Rosen, 1982b
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	Su	0.0023	33	Elworthy, 1962
İkiziyon					
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	23	Su	0.18	37	Beckett, 1963
$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	23	Su	0.02	39	Beckett, 1963

2.2.3. İkiz İyon Yüzey Aktif Maddeleri

Baş gruplarında hem negatif hem de pozitif yük bulunduran yüzey aktif maddeleridir. İkiz iyon yüzey aktif maddelerin toplam yükü sıfır olduğundan noniyoniklerle benzerlikler gösterebilirler. Göz ve deriyi diğer türlere göre daha az tahriş ederler. Yapıları gereği pozitif ve negatif yüzeylere hidrofobik film tabakası oluşturmadan adsorblanırlar. İkiz iyon yüzey aktif maddeler diğer tüm yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler, tuz konsantrasyonundan etkilenmezler. Çoğu organik çözücüde çözünmezler ve pH değişimlerinden etkilenirler. N-alkil betainler, β -N-alkilaminopropionik asitler, N-alkil- β -iminodipropionik asitleri bu gruba örnek verebiliriz (Rosen, 1989).

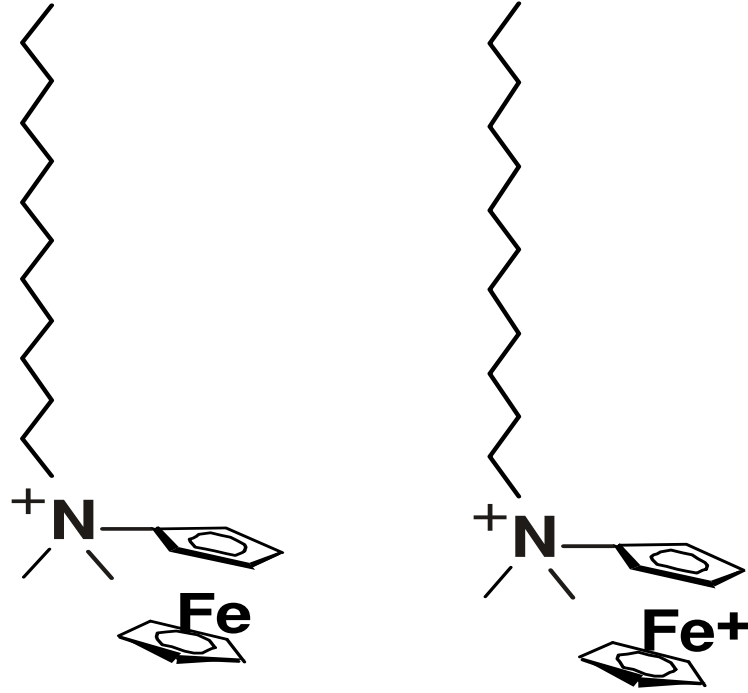
2.2.4. Redoks Aktif Yüzey Aktif Maddeler

Redoks aktif yüzey aktif yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği kümeleşmelerin oluşum ve dağılımının veya yüzey gerilimi düşmesinin tersinir olarak kontrolünün kimyasal, elektro kimyasal gibi dış uyarımlar tarafından sağlanabilmesidir. Redoks aktif yüzey aktif madde yapısında bulunan redoks aktif grup sayesinde oksidasyon kontrol edilerek moleküller arası etkileşim değiştirilerek amaçlanan aktif kontrol sağlanmaktadır.

Bu amaçla kullanılan redoks aktif gruplardan en yaygın olanı ferrosen (Fc) grubudur. Ferrosen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) grubu oksitlendiği zaman ferroseniyum iyonuna ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^{+}_2$) oksitlenerek +1 yük kazanmaktadır denilmektedir (Abe, 1999). Ferrosenli yüzey aktif maddeleri endüstride bir çok alanda özellikle sıvı kristal renk filtreleri üretiminde kullanılmaktadırlar (Abe, 1999).

Redoks aktif yüzey aktif maddelere örnek olarak ferrosen içeren FDMA (N,N-dimetilferrosenilmetilundesil amonyum bromür $\text{Fc-CH}_2\text{N}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$) verilebilir. FDMA molekülü yapısında bulunan ferrosen sayesinde oksitlendiği zaman +1 yüke sahipken +2 yük ile yüklenmektedir (Bkz. Şekil 2.5.). FDMA'nın yüzey gerilimi 100 mM ve 1 mM Li_2SO_4 içerisinde hem indirgenmiş hem de oksitlenmiş durumda iken incelenmiştir. Bu çalışmada bulunan değerler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 2.2) özetlenmiştir. FDMA'nın 1 mM Li_2SO_4 içerisinde ve 40 °C

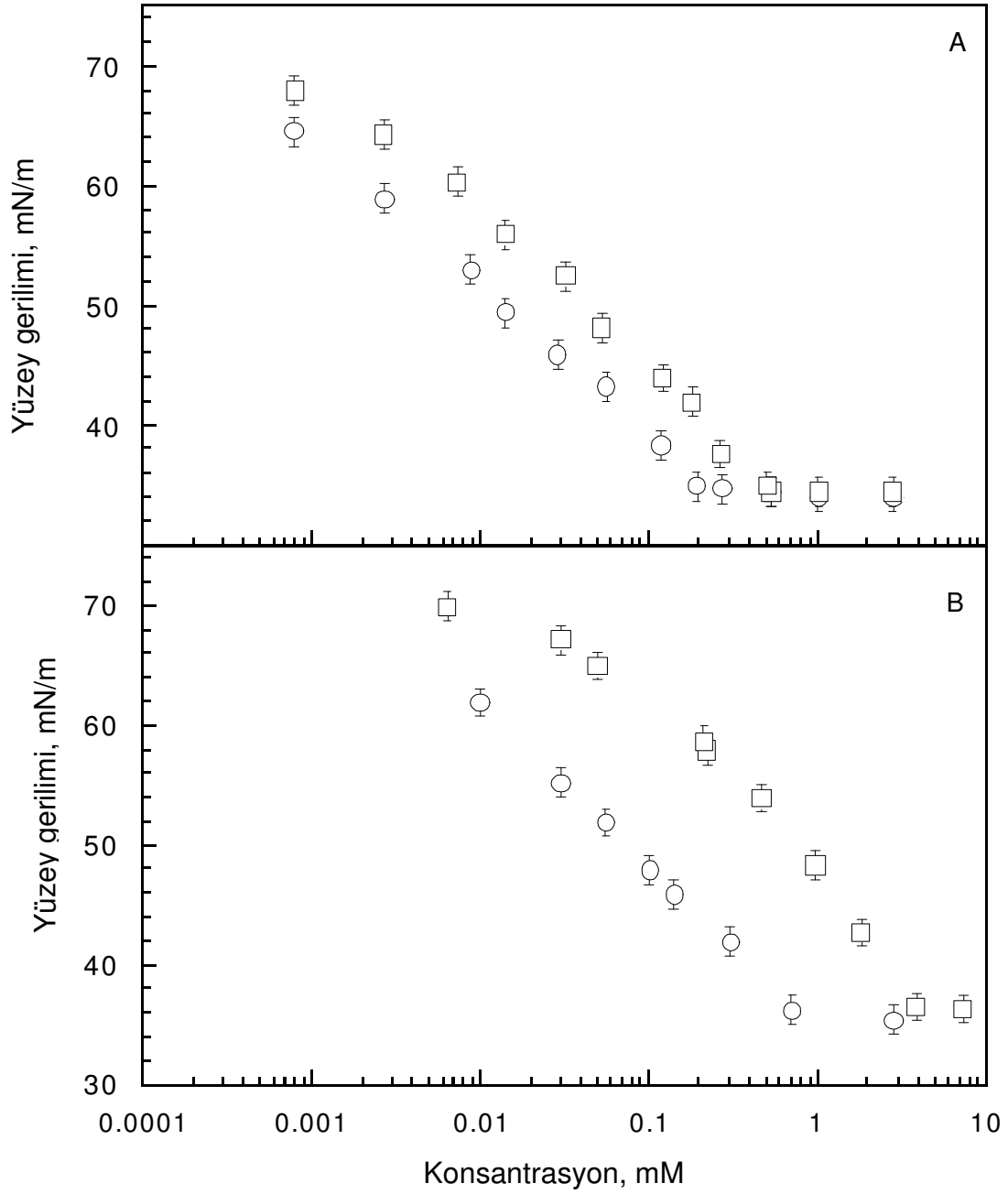
derecede oksitlendiği zaman 15 mN/m'ye varan yüzey gerilimi artışları sağladığı (Bkz. Şekil 2.6.) tuz oranının 100 mM'ye yükselmesi ile yüzey gerilimindeki artışın 5 mN/m olduğu söylenmektedir (Aydoğan, 2002). FDMA'nın yüzeyde kapladığı alan Gibbs Adsorbsiyon eşitliği kullanılarak $69 \pm 5 \text{ \AA}^2$ ve oksitlendiğinde $71 \pm 5 \text{ \AA}^2$ olarak hesaplanmıştır (Aydoğan, 2002).



Şekil 2.5. FDMA molekülünün indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumdaki yapısı.

Çizelge 2.2. FDMA molekülünün yüzey özellikleri (Aydoğan, 2002).

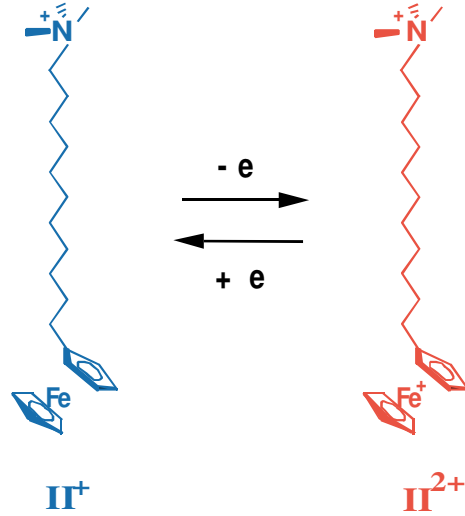
Yüzey Aktif madde	Sıcaklık °C	Çözücü	KMK (mM)	Yüzey gerilimi mN/m
FDMA	40	1 mM Li ₂ SO ₄ pH 2	0.7	36
F ⁺ DMA	40	1 mM Li ₂ SO ₄ pH 2	4	36
FDMA	40	100 mM Li ₂ SO ₄ pH 2	0.2	36
F ⁺ DMA	40	100 mM Li ₂ SO ₄ pH 2	0.5	36



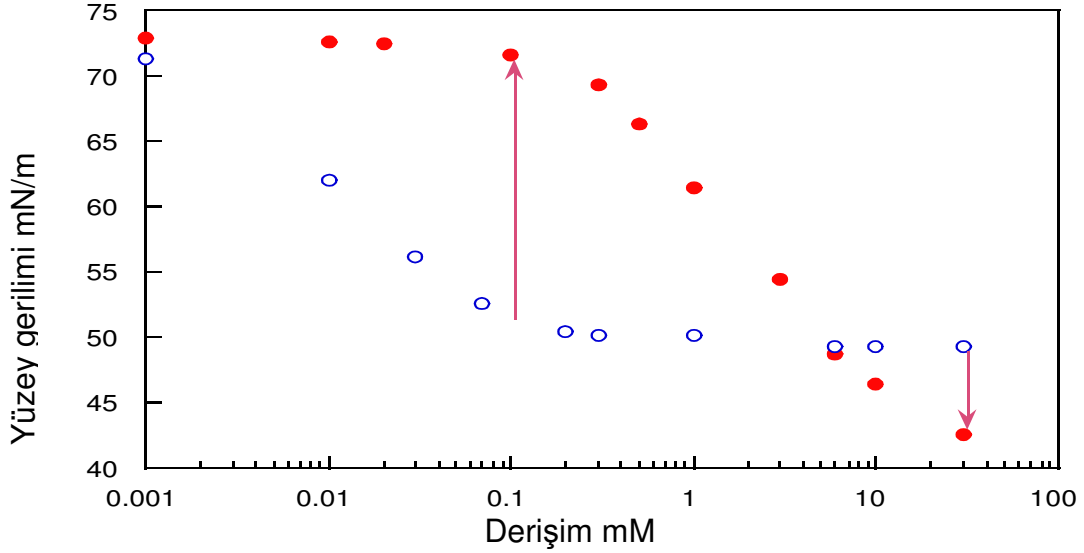
Şekil 2.6. A) 100 mM Li₂SO₄ pH 2 içerisinde ve 40 °C'de FDMA (O) ve F⁺DMA'nın (□) yüzey gerilimi-log derişim grafiğı B) 1 mM Li₂SO₄ pH 2 içerisinde ve 40 °C'de FDMA(O) ve F⁺DMA'nın(□) yüzey gerilimi-log derişim grafiğı (Aydoğın, 2002).

Redoks aktif yüzey aktif maddelere başka bir örnekte FTMA (11-ferrocenium undecyl trimethyl ammonium bromide) molekülüdür. FTMA molekülü FDMA ile aynı sayıda karbona sahiptir ama aralarında yapısal olarak fark bulunmaktadır. Ferrosen grubu FDMA'nın baş kısmında iken FTMA'nın kuyruğunun sonundadır (Bkz. Şekil 2.7.). FTMA yapısında bulunan ferrosen oksitlendiğinde molekülün

yükü +1'den +2'ye yükselir (Bkz. Şekil 2.7.). 100 mM FTMA'nın indirgenmiş çözeltisinin 100 mM Li₂SO₄ içerisindeki KMK değeri 0.1 mM, limit yüzey gerilimi 49 mN/m iken oksitlenme sonucunda yüzey gerilimi 72 mN/m değerine yükselmekte (Bkz. Şekil 2.8.) ve yüzey geriliminde 22 mN/m'ye varan artışlar görülmektedir (Aydoğan, 1999). FTMA'nın minimum alanı da 85 Å²/molekül olarak hesaplanmıştır. FTMA'nın FDMA'ya göre daha yüksek yüzey gerilimi değerine sahip olmasının sebebi yüzeyde kapladığı alanın daha fazla olmasıdır. FTMA'nın yüzeyde daha fazla alan kaplamasının nedeni Ferrosen grubunun hava–su arayüzeyine yakın yerleşerek molekülün ters U konfigürasyonu alması olarak açıklanmaktadır (Aydoğan, 1999). FTMA oksitlenmiş halde iken misel oluşturmamaktadır. Oksitlenme sonucunda yüzey gerilimindeki artış FDMA için görülen artıştan (100 mM Li₂SO₄ içinde iken 5 mN/m) çok fazla olduğu gözlenmekte bunun nedeni olarak ferrosen gruplarının FTMA ve FDMA molekülleri içerisinde farklı yerlerde bulunması olarak verilmektedir.

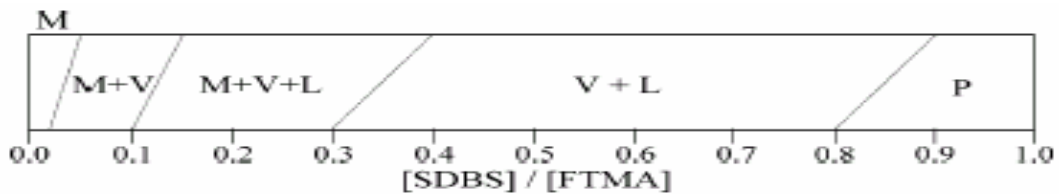


Şekil 2.7. FTMA'nın indirgenmiş ve oksitlenmiş haldeki moleküler yapısı (Aydoğan, 1999).

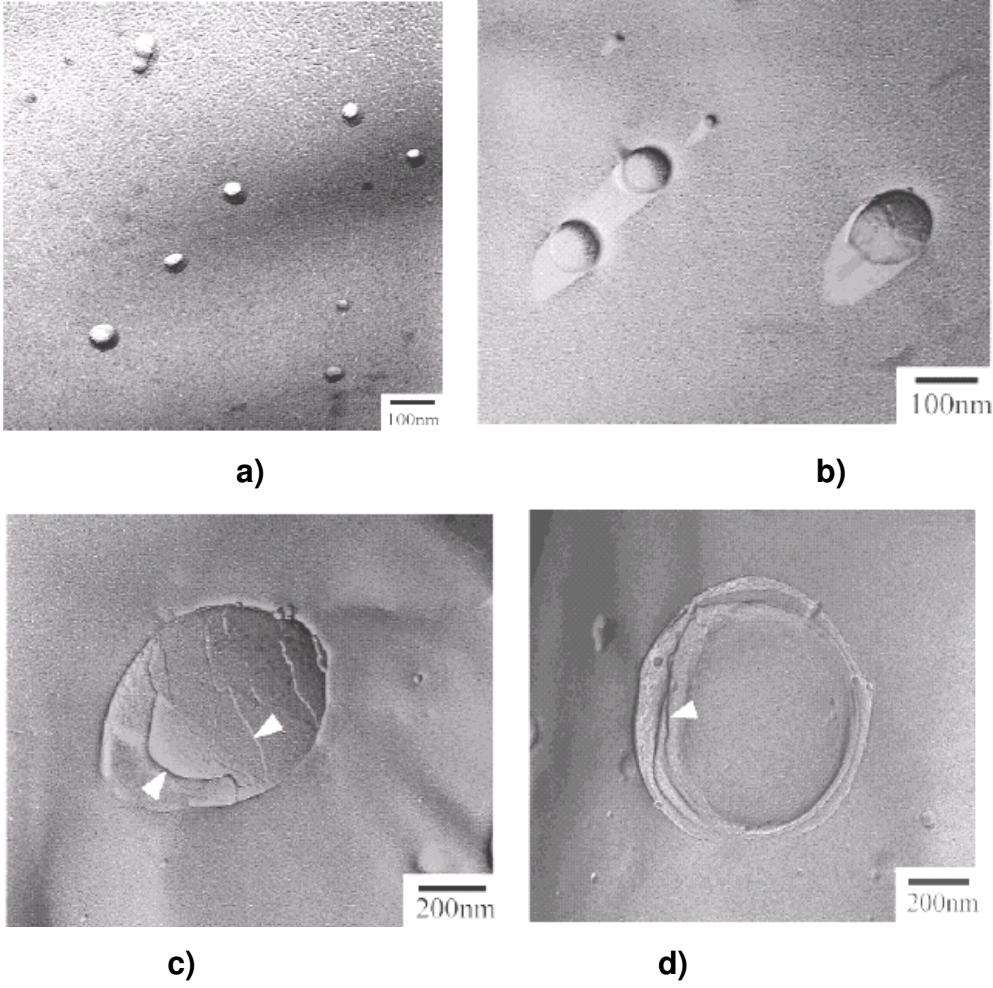


Şekil 2.8. FTMA yüzey aktif maddesinin 30 °C sıcaklıkta ve 100 mM Li_2SO_4 içerisinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş haldeki yüzey gerilimi-log konsantrasyon grafiği. Kırmızı daireler yükseltgenmiş, boş daireler indirgenmiş FTMA'yı göstermektedir (Aydoğan, 1999).

FTMA, SDBS (sodyum dodesilbenzensülfonat) karışım sisteminin faz davranışları incelenmiş ve hangi oranlarda ne tür kümeleşmeler oluşturdukları ve bu kümeleşmelerin elektro kimyasal reaksiyona nasıl etki ettiği belirlenmiştir (Abe, 2003). Bu amaçla FTMA molekülü konsantrasyonu 7 mM'da sabit tutulmuş ve 0.02 mM NaBr çözeltisi içerisinde SDBS derişimi artırılarak DLS (dinamik ışık saçınımı) ölçümleri yapılmış ve sonuçta aşağıdaki skala elde edilmiş (Bkz. Şekil 2.9.) ve yapıların varlığı FF-TEM (Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy) metodu ile görüntülenmiştir (Bkz. Şekil 2.10. a,b,c,d).



Şekil 2.9. SDBS/FTMA karışım sisteminin 0.02 M NaBr içerisinde FTMA derişiminin 7 mM'da sabit tutulduğu durumda oluşturduğu kümeleşme türleri. M: misel, V: vesikül, L: lamellar faz, P: çökelek. Tsuchiya, K., Sakai, H., Saji, T., and Abe, M., 2003, *Langmuir*, 19, 9343-9350.

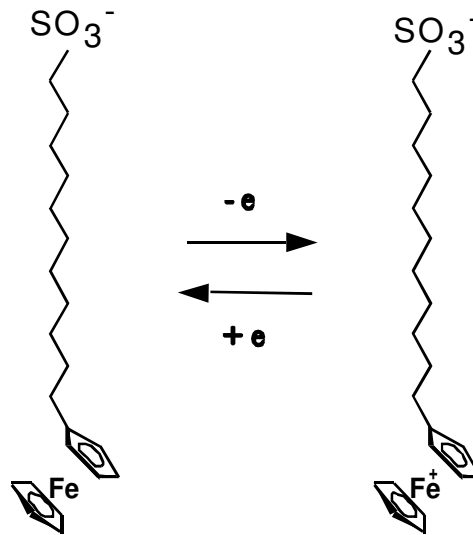


Şekil 2.10. a) SDBS/FTMA 0.08:1 olduğu durumda 30-50 nm çapındaki vesikül yapılar , b) SDBS/FTMA 0.6:1 olduğu durumda 70-100 nm çapında vesikül yapılar c,d) SDBS/FTMA 0.6:1 olduğu durumda 400-600 nm çapında çok katmanlı vesikül yapılar. Tsuchiya, K., Sakai, H., Saji, T., and Abe, M., 2003, *Langmuir*, 19, 9343-9350.

Karışım sisteminde kümeleşmelerin oluşma prosesinin şu şekilde olduğu söylenmektedir (Abe, 2003); SDBS molekülleri saf FTMA çözeltisine eklenince çift kuyruklu SDBS/FTMA kompleksleri oluşmaya başlar, düşük SDBS konsantrasyonlarında kompleks oluşturmamış fazla FTMA monomerleri misel oluştururlar ve SDBS/FTMA kompleksleri de bu misel oluşumuna katılır. SDBS konsantrasyonunun artmasıyla misellerin boyutu artar, SDBS/FTMA oranı 0.05 üzerine çıktığında kompleksleşmemiş FTMA monomerleri dış yüzeyde sıralanırlar ve yapı içerisinde SDBS/FTMA komplekslerinin sayısı artarak vesikül oluştururlar.

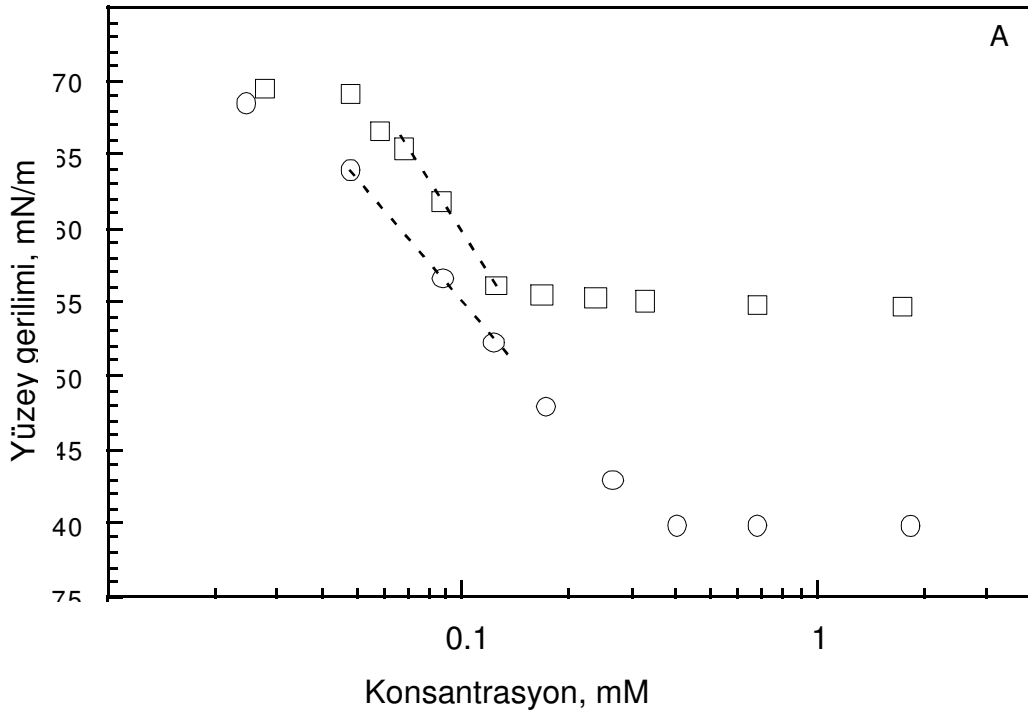
Dış yüzeyde bulunan FTMA monomerleri itme kuvveti oluşturarak vesiküllerin floklaşmasını önlerler yani kararlılığı sağlarlar. SDBS'nin daha da artırılması daha büyük vesikül oluşumunu ve lameller liquid kristal oluşumunu sağlar. Sistemde lameller liquid kristal yapının oluştuğunu karışım oranı 0.15'in üzerine çıktığında çözeltinin bulanıklığı artmış ve çözeltinin hazırlanmasından birkaç gün sonra bulanık bir bulut tabakası oluşmuştur. Kaler ve arkadaşları katyonik-anyonik surfaktan karışımlarında gözlenen bu tür bulanık bulutlanmanın Lamellar liquid kristal yapının varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir. SDBS/FTMA oranı 1 yaklaşınca surfaktantların elektrik yüklerinin birbirini nötrlemesiyle çökelek oluşur.

FTMA ve FDMA molekülleri katyonik yüzey aktif maddeleridir, literatürde anyonik redoks aktif yüzey aktif maddeleri de bulunmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak ferosen içeren $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, molekülünü örnek verebiliriz. Bu molekül oksitlendiğinde yapısında bulunan ferrosen, ferrosenium iyonuna dönüşerek yüzey aktif maddeyi anyonik yapıdan ikiziyon yapısına dönüştürür (Şekil 2.11). Bu dönüşüm sayesinde $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ molekülü, FTMA'dan çok farklı özellikler sergilemektedir.



Şekil 2.11. $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülü ve $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülünün yapısı (Aydoğan, 2001).

FTMA molekülü indirgenmiş halde 6 ± 2 nm çapında misel yapılar oluştururken oksitlendiğinde bu yapılar dağılırken, $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ yüzey aktif maddesi 6 ± 2 nm çapında miseller oluşturmakta ve oksitlenme sonucunda oluşan ikiziyon yapısındaki $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülü 70 ± 2 nm çapında vesikül-benzeri yapılar oluşturmaktadır. Şekil 2.12'de 37°C ve $10\text{ mM Li}_2\text{SO}_4$ ortamında $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülü ile yapılan çalışmalar sonucunda; oksitlenme sonucunda KMK'nın 0.4 mM 'dan 0.15 mM 'a düştüğü ve limit yüzey gerilimi değerinin 40 mN/m olduğu, oksitlenme sonucunda 15 mN/m artışın gözlemlendiği, oksitlenmiş durumda konsantrasyonun 0.15 mM üstüne çıktığı durumlarda vesikül-benzeri yapılar oluştuğu (70 ± 2 nm çapında), indirgenmiş durumda ise 0.4 mM üzerinde globular miseller (6 ± 2 nm çapında) oluştuğu görülmektedir (Aydoğan, 2001).



Şekil 2.12. $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülü (o) ve $\text{Fc}^+(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^-$ molekülünün (\square) 37°C ve $10\text{ mM Li}_2\text{SO}_4$ içerisinde konsantrasyon-yüzey gerilimi grafiği (Aydoğan, 2001).

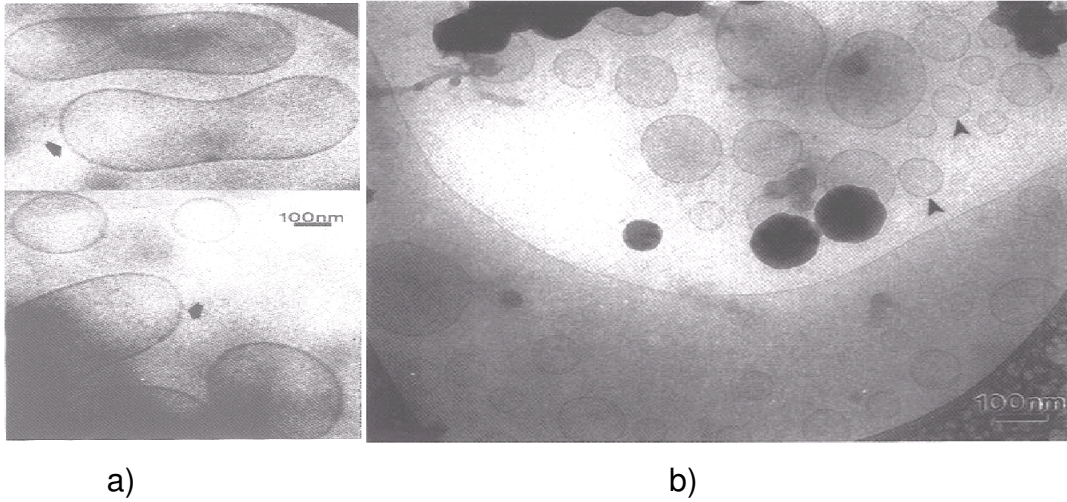
2.3. Yüzey Aktif Madde Karışım Sistemleri

2.3.1. Anyonik Katyonik Yüzey Aktif Madde Karışım Sistemleri

İyonik yüzey aktif madde sınıfına giren anyonik ve katyonik yüzey aktif madde karışımları literatürde katanyonik adı ile anılmaktadır ve bu sistemlere

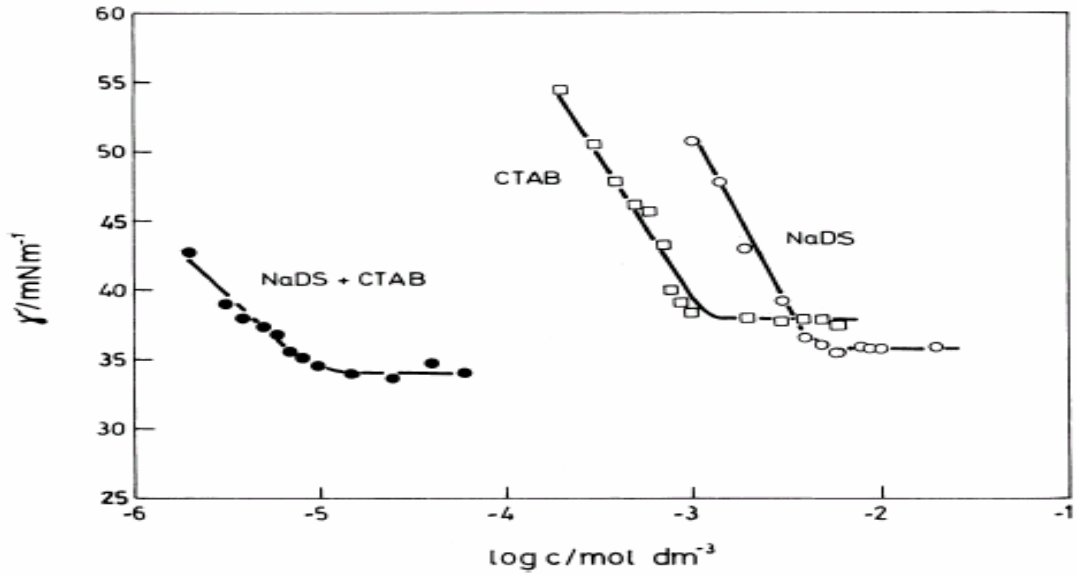
kendiliğinden vesikül oluşturabildikleri ve kolayca sentezlenebilir veya ticari olarak bulunabildiklerinden yoğun bir ilgi olduğu belirtilmektedir (Tondre, 2001). Bu nedenlerle birçok katanyonik sistem üzerinde çalışmalar yapılmış (Marques, 1998, Schulz, 1999, Bergström, 1999, Hatton, 2002) ve bunların birçok özellikleri belirlenmiştir.

E.W. Kaler ve arkadaşları CTAB/SOS karışım sisteminin su içerisindeki faz davranışlarını incelemişler ve KMK değerleri CTAB ve SOS için sırasıyla 0.88 mM ve 120 mM iken karışım sisteminde 0.03-0.07 mM olduğunu ve yüzey gerilimi değerinin de tekli sistemlerde 35 mN/m ve 40 mN/m iken karışım sisteminde 25 mN/M olduğunu ortaya koymuşlar ve 0.5 wt% surfaktan derişiminde ve 10/90 CTAB/SOS karışım oranında DLS (Dinamik ışık saçınımı) ile yaptıkları ölçümlerde 100-150 nm yarıçapında küresel olmayan vezikül yapılar oluştuğunu (Şekil 2.13.a) 4.57 wt% surfaktant derişimi ve 80/20 CTAB/SOS karışım oranında da 100-300 nm çapında küresel vesiküllerin oluştuğu (Şekil 2.13.b) gözlemlemiş ve bu yapıları Cryoelectron micrograph ile görüntülemişlerdir (Kaler, 1996).



Şekil 2.13. a) 0.5 wt% surfaktant derişiminde ve 10/90 CTAB/SOS karışım oranında küresel olmayan vesikülün Cryoelectron micrograph görüntüsü, b) 4.57 wt% surfaktant derişimi ve 80/20 CTAB/SOS karışım oranında küresel vesikülün Cryoelectron micrograph görüntüsü Kaler, E.W., Yacilla, M.T., Herrington, K.L, Brasher, L. L., 1996, J. Phys. Chem., 100, 5874-5879.

V.Tomašić ve arkadaşları CTAB/SDS karışım sisteminin yüzey gerilimi-derişim grafiğini oluşturmuşlar buna göre CTAB'ın tek başına KMK değeri yaklaşık 1 mM ve limit yüzey gerilimi 38 mN/m ve SDS'nin KMK değeri yaklaşık 7.5 mM ve limit yüzey gerilimi değeri 36 mN/m iken karışım sisteminin eşit molaritedeki değerleri KMK için 0.02 mM ve limit yüzey gerilimi 35 mN/m olarak bulunmuştur (Şekil 2.14.a); değişik karışım oranlarında ve derişimlerinde DLS, QLS (Quaielastic Light Scattering) ölçümleri yaparak 170-620 nm arasında ortalama hidrodinamik çapa sahip vesikül yapılar ve 4000-9200 nm boyutlarında kristal yapılar gözlemlenmiş (Şekil 2.14.b) ve bu yapıların varlığını mikro fotoğraflarla ortaya konulmuştur (Tomašić, 1999).

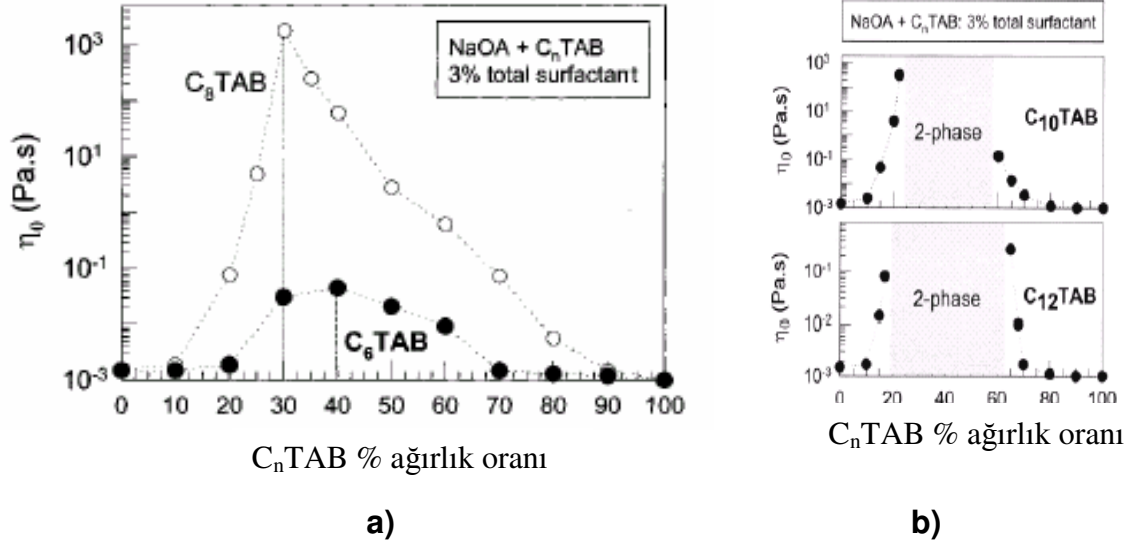


Şekil 2.14. CTAB/SDS 5/5 mol oranında ve 303 K sıcaklıkta yüzey gerilimi-derişim grafiği . Tomašić, V., Štefanić, I., Filipović –Vinceković, N., 1999, Colloid Polymer Sci., 277, 153-163.

Çizelge 2.3. Vesikül ve kristal yapıların; sabit CTAB derişimi (0.1 mM) ve deęişen SDS derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları , sabit SDS derişimi (0.1 mM) ve deęişen CTAB derişimindeki ortalama hidrodinamik çapları. Tomašić, V., Štefanić, I., Filipović –Vinceković, N., 1999, Colloid Polymer Sci., 277, 153-163.

(CTAB) mol/dm ³	Hidrodinamik yarıçap(nm)	Kristal Yapı(nm)
2.5x10 ⁻⁵	320 ±50	6800 ±200
6x10 ⁻⁵	550 ±50	7500 ±250
1x10 ⁻⁴	620 ±50	8000 ±200
4x10 ⁻⁴	420 ±50	6400 ±150
1.5x10 ⁻³	280 ±30	4500 ±200
(NaDS) mol/dm ³		
2.5x10 ⁻⁵	450 ±30	9200 ±250
6x10 ⁻⁵	580 ±60	8500 ±200
1x10 ⁻⁴	620 ±50	8000 ±200
6x10 ⁻⁴	300 ±50	6500 ±200
1.5x10 ⁻³	250 ±40	6000 ±150

S.R.Raghavan ve arkadaşları 18 karbonlu sodyum oleate (NaOA) ve C_nTAB (trimethylammonium bromide n=6,8,10,12) karışım sistemlerinde solucan-benzeri misel oluşumunu ve viskoziteye etkisini SANS ve viskozite ölçümleri ile incelemişler, NaOA/C₈TAB 70/30 ağırlık oranında 1800 Pa.s viskozite değerini ölçmüşler, n=6 için viskozite çok artmadığını (Bkz. Şekil 2.15.a) ve n=10,12 olduğu durumlarda faz ayrımı olduğunu ortaya koymuşlardır (Bkz. Şekil 2.15.b). Bu alışma ile solucan-benzeri misel oluşumunda kuyruk uzunlukları arasındaki optimal asimetriyi ortaya koymuşlardır (Raghavan, 2002).



Şekil 2.15. a) C₈TAB/NaOA ve C₆TAB/NaOA viskozite-C_nTAB ağırlık oranı grafiği, b) C₁₀TAB/NaOA ve C₁₂TAB/NaOA viskozite-C_nTAB ağırlık oranı grafiği. Raghavan, S. R., Fritz, G., Kaler, E.W., 2002, Langmuir, 18, 3797-3803.

2.4. İki Yüzey Aktif Madde Karışımında Moleküler Etkileşim ve Sinerji

2.4.1. Termodinamik Yaklaşım

Pratik uygulamaların çoğunda karışım sistemleri, tekli yüzey aktif maddelerin yerine kullanılmaktadır. Bazen tekli sistem olarak adlandırılan sistemler bile kendiliğinden karışım haline gelmektedir. Çünkü yüzey aktif maddeler homojen olmayan hammaddelerden üretilmektedirler, buda üretim sırasında değişik yüzey aktif maddelerin oluşmasına ve karışım sistemi oluşturmasına neden olur. Yüzey aktif madde karışımları genellikle son ürünün özelliklerini iyileştirmek için kullanılır.

Yüzey aktif maddeler karıştırıldığında aranan şey sinerjidir. Sinerji karışım özelliklerinin tekli sistem özelliklerinden daha iyi olduğu durumdur. Örneğin uzun zincirli amin oksitler, anyonik yüzey aktif maddeler ile karıştırıldığında köpük özellikleri tekli sisteme göre daha iyidir.

Bilinen yüzey aktif maddeleri arasındaki sinerji ilişkisi uzun zamandır bilinen bir şey olmasına karşın sinerjinin yüzey aktif maddeleri arasındaki moleküler ilişkilere dayalı olarak sayısal olarak ifade edilmesi yeni bir durumdur. Yüzey aktif

maddelerin tek başlarındayken olan özelliklerini ve moleküller arası parametreyi bilirsek sinerjinin olup olmadığını anlayabiliriz. Bundan başka sinerjinin maksimum olduğu karışım oranını ve o andaki sistem özelliklerini tahmin edebiliriz. Teori çoklu sistemleri de kapsıyor olsa da günümüzde iki yüzey aktif madde karışımı arasındaki etkileşim için kullanılmaktadır (Rosen, 1989).

Yüzey aktif maddelerin temel iki özelliği arayüzeyde monolayer oluşturmaları ve çözelti içerisinde de misel oluşturmalarıdır. Yüzey aktif madde karışımı düşünüldüğünde bu karakteristikler ara yüzeyde karışık monolayer oluşturmaları ve çözelti içerisinde karışık misel oluşturmalarıdır. Bu duruma ait moleküller arasındaki etkileşim parametresi aşağıdaki ideal olmayan çözelti teorisinin uygulamalarına dayanan (Rubing,1979; Rosen,1982) denklemler vasıtasıyla bulunabilmektedir.

$$1 = \frac{X_1^2 \ln(\alpha C_{12} / X_1 C_1)}{(1-X_1)^2 \ln[(1-\alpha)C_{12} / (1-X_1)C_2]} \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{\ln(\alpha C_{12} / X_1 C_1)}{(1-X_1)^2} \quad (2.2)$$

$$f_1 = \exp \beta (1-X_1)^2 \quad (2.3)$$

$$f_2 = \exp \beta (X_1)^2 \quad (2.4)$$

$$\Delta H_E = \beta X_1 X_2 RT \quad (2.5)$$

Yukarıdaki denklemlerde α yüzey etken maddesinin çözelti içindeki mol kesri, X_1 moleküllerden birinin ara yüzeydeki mol kesri ($X_2 = 1-X_1$), C_1 , C_2 ve C_{12} aynı yüzey gerilimine ulaşılması için gerekli yüzey aktif madde derişimi, f_1 ve f_2 moleküllerin aktivite sabitlerini, ΔH_E karışımın aşırı entalpisi, R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve β hava/karışım çözeltisi ara yüzeyindeki etkileşim parametresidir ve genellikle β^σ olarak ifade edilmektedir.

Bu denklemler de C_1 , C_2 , C_{12} yerine yüzey aktif maddelerin ve karışım sisteminin kritik miselleşme konsantrasyonu değerleri konulursa X_1 yüzey aktif maddelerden birinin karışmış misel içerisindeki oranını β ise iki yüzey aktif maddenin misel

içerisindeki etkileşiminin doğasını ve büyüklüğünü gösteren bir parametre olur ve genellikle β^M olarak ifade edilmektedir (Rosen, 1989).

Yukarıdaki denklemleri, KMK'dan düşük bir derişime denk gelecek ve yüzeyde tamamıyla monolayerın oluştuğu bir yüzey gerilimi değeri için çözümlendiğimizde bu metoda standart-durum yüzey gerilimi metodu denir (Tomašić , 1999).

β parametresinin negatif olması moleküller arasında birbirlerini çekici bir etkileşim, pozitif olması moleküller arasında itici bir etkileşim olduğunu göstermektedir (Schulz, 1999). Moleküller arasındaki çekici etkileşim genellikle elektrostatik güçlerden dolayı gerçekleştiği ileri sürülmektedir. Çekici etkileşimin gücü şu sıralamaya göre azalır: anyonik-katyonik > anyonik-ikiziyon > iyonik (katyonik, anyonik) – POE noniyonik > betaine – katyonik > betaine – POE noniyonik > POE noniyonik-POE noniyonik. Etkileşimin gücü ne kadar fazla ise sinerji de o denli fazladır (Rosen, 1989).

Hem β^M hem de β^σ değerleri karbon zincirinin uzunluğu arttıkça daha da negatif değer almaktadırlar. β^σ değeri yüzey aktif maddelerin kuyruk uzunlukları eşit olduğu zaman maksimum değerine ulaşırken, β^M değeri her iki yüzey aktif maddenin kuyruklarındaki toplam karbon sayısı arttıkça daha negatif değerler almaktadır. İkiziyonlar sudan proton alarak katyonik konjuge asit oluştururlar ve böylece anyonik yüzey aktif maddelerle elektrostatik olarak etkileşime girmektedirler. Su fazının pH'ı arttığında iki yüzey aktif madde arasındaki çekici etkileşimin gücü azalmaktadır. İkiziyonun, sabit pH değerinde, bazlığının azalması anyonik yüzey aktif maddelerle olan çekici etkileşimini azaltmaktadır. Su fazının elektrolit içeriğinin artması genel olarak β^σ 'nın neğatif değerinin azalmasına neden olmaktadır. Sıcaklığın 10-40 °C aralığında artması genellikle çekici etkileşimin azalmasına neden olmaktadır (Rosen, 1989).

Çizelge 2.4. Bazı karışım sistemlerinin β^σ ve β^M değerleri (Rosen, 1989).

Anyonik-Katyonik Karışım	Sıcaklık (°C)	β^σ	β^M	Referans
$C_8SO_4Na^+-C_8N^+(CH_3)_3Br^-$	25	-14.2	-10.2	Zhao,1980
$C_{12}SO_4Na^+-C_{12}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	-27.8	-25.5	Lucassen- Reynders,1981
$C_{12}SO_3Na^+-C_{14}N^+(CH_3)_3Br^-$	50	-	-20	Bourrel,1984
$C_{10}SO_4Na^+-C_{10}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	-	-18.5	Corkill, 1965
Anyonik-ikiziyon				
$C_{10}SO_4Na^+-C_{12}N^+H_2(CH_2)_2COO^-$	30	-13.4	-10.6	Tajima,1979
$C_{12}SO_4Na^+-C_{12}N^+H_2(CH_2)_2COO^-$	30	-15.7	-14.1	Tajima,1979
$C_{14}SO_4Na^+-C_{12}N^+H_2(CH_2)_2COO^-$	30	-15.5	-15.5	Tajima,1979
Anyonik-nonyonik				
$C_{12}SO_3Na^+-C_{12}(OCH_2CH_2)_7OH$	25	-1.5	-2.4	Zhu,1987
$C_{12}SO_3Na^+-C_{12}(OCH_2CH_2)_8OH$	25	-1.5	-3.4	Rosen,1983
Katyonik-nonyonik				
$C_{12}N^+(CH_3)_3Cl^- - C_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$	25	-	-1.0	Rubingh,1982
$C_{16}N^+(CH_3)_3Cl^- - C_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$	25	-	-3.0	Rubingh,1982

2.4.2 . Yüzey veya Ara yüzey Gerilimi Düşmesi ve Karışık Misel Oluşumunda Sinerji veya Negatif Sinerji Koşulları

Yüzey gerilimi düşmesinde pozitif sinerji demek; aynı yüzey gerilimi değerine karışım sisteminin tekli sistemlerden daha düşük derişimde ulaşması; negatif sinerji, karışım sisteminin tekli sistemlere göre daha yüksek derişimde aynı yüzey gerilimi değerini sağlaması demektir (Rosen, 1989). Bu durum Çizelge 2.5'te matematiksel olarak da gösterilmektedir. C_1^0 ve C_2^0 aynı yüzey gerilimi değerinde karışım sistemindeki yüzey aktif maddelerin tekli sistemlerinde sahip oldukları derişimi göstermektedir (Rosen, 1989).

Çizelge 2.5. Yüzey Gerilimi için Sinerji ve Negatif sinerji koşulları (Rosen, 1989).

Sinerji	Negatif sinerji
1. β^σ negatif olmalı	1. β^σ pozitif olmalı
2. $ \beta^\sigma > \ln(C_1^0/C_2^0) $	2. $\beta^\sigma > \ln(C_1^0/C_2^0) $

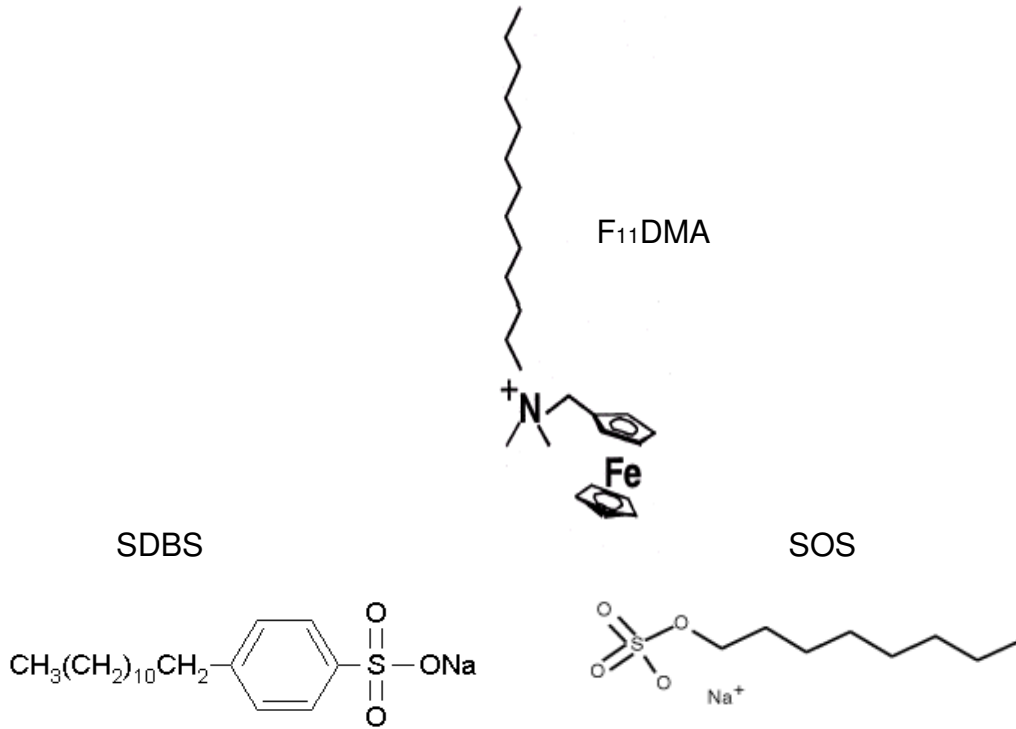
Sulu ortamda karışık misel oluşumunda pozitif sinerji, karışım sisteminin KMK değerinin tekli sistemlerin KMK değerinden daha düşük olması anlamına gelmekte, negatif sinerjide bunun tam tersi durumu, karışım sistemi KMK' sının tekli sistemlerin KMK değerlerinden yüksek olduğu durumu ifade etmektedir. Pozitif sinerji ve negatif sinerji matematiksel olarak Çizelge 2.4'te gösterilmektedir. C_1^M ve C_2^M karışım sistemindeki yüzey aktif maddelerin tekli sistemlerinde sahip oldukları KMK değerleridir (Rosen,1989).

Çizelge 2.6. KMK için Sinerji ve Negatif sinerji koşulları (Rosen, 1989).

Sinerji	Negatif sinerji
1. β^M negatif olmalı	1. β^M pozitif olmalı
2. $ \beta^M > \ln(C_1^M/C_2^M) $	2. $ \beta^M > \ln(C_1^M/C_2^M) $

3.DENEYSEL YÖNTEMLER

Tez çalışmasında kullanılan anyonik yüzey aktif maddeler, SOS ve SDBS, Sigma Aldrich'ten temin edilmiş, redoks aktif katyonik yüzey aktif madde, F₁₁DMA, literatürde (Aydoğan, 2001) belirtilen yöntemler izlenerek sentezlenmiştir. Moleküllerin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir. Kullanılan tüm kimyasal maddeler ACS saflığındadır.



Şekil 3.1. F₁₁DMA, SDBS, SOS şekilleri.

Sunulan çalışmanın ilk aşamasında redoks aktif grup olarak ferrosen içeren (N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür) F₁₁DMA molekülü ile SOS (sodyum oktil sülfat) molekülünün molce 5/5 ve 8/2 oranlarında karışımları ve F₁₁DMA molekülü ile SDBS (sodyum dodesil benzen sülfonat) molekülünün molce 5/5 karışımları hazırlanarak 100 mM Li₂SO₄ içinde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. İkinci aşamasında F₁₁DMA molekülü Ce(IV)SO₄ (Seryum-4 Sülfat) ile oksitlenerek SOS ile 5/5 ve 8/2 mol oranlarında karışımları hazırlanmış ve yüzey gerilimi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tuz oranının sistem üzerindeki etkisini

incelemek amacı ile 5/5 SOS/F₁₁DMA ve SOS/ F⁺₁₁DMA (oksitlenmiş F₁₁DMA) karışımlarının 10 mM Li₂SO₄ içindeki yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır.

Karışım sisteminin yüzey özellikleri incelendikten sonra, çözelti özelliklerini incelemek amacıyla 100 mM Li₂SO₄ içerisinde 5/5, 8/2 mol oranlarındaki F₁₁DMA /SOS, F⁺₁₁DMA /SOS karışım sistemleri dinamik ve statik ışık saçınımı yöntemleri ile incelenmiş ve Guinier, Berry metotları ile verilerin analizi yapılmıştır. İkinci aşamada 10 mM Li₂SO₄ içerisinde 5/5, 8/2 mol oranlarındaki F₁₁DMA/SOS, F⁺₁₁DMA /SOS karışım sistemleri dinamik ve statik ışık saçınımı yöntemi ile incelenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında toplam-katyonik/anyonik yüzey aktif madde oranı 7/3 olan F₁₁DMA/DTAB/SOS, F⁺₁₁DMA/DTAB/SOS karışım sistemlerinin 100 mM Li₂SO₄ ve saf su içerisinde Ostwald Viskometre ile viskozite ölçümleri yapılmıştır.

3.1. Karışım Sistemlerinin Yüzey Gerilimi Ölçümleri

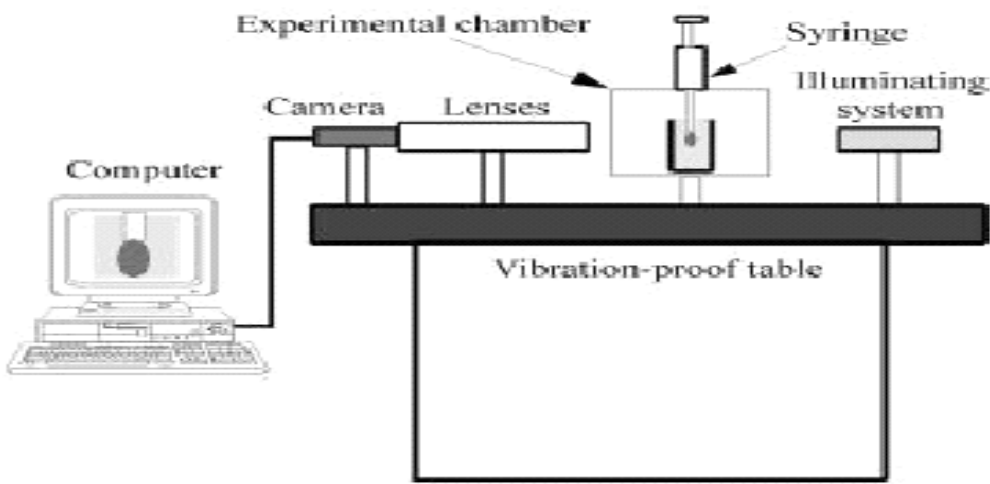
Karışım sistemlerinin yüzey gerilimi ölçümleri Wilhemly Plate ve Pendant Drop Tensiometer ile yapılmıştır. SOS'un çözünme sıcaklığının 8 °C'nin altında ve F₁₁DMA'nın çözünme sıcaklığının 37 °C (Aydoğan, 2001) olduğu bilindiğinden SOS/F₁₁DMA karışımının çözünme sıcaklığını belirlemek amacıyla ODTÜ Merkez Laboratuvarlarında, molce 5/5 SOS/F₁₁DMA karışım sisteminin DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) ölçümleri yapılmış ve sıcaklık-ısı akış diyagramının 31.8 °C'de endotermik pik vermesi üzerine deneylerin bu sıcaklık üzerinde yapılmasına karar verilmiş ve ölçümler 32.8 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde önce gerekli miktardaki Li₂SO₄ 1/10000 hassasiyetteki terazide ölçülerek balon jöjeye alınmış ve ultra saf su ile (18.3 MΩ.cm) elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Tuz çözeltisi SOS/F₁₁DMA ölçümlerinde kullanıldığı zaman, istenmeyen oksitlenmelerin önlenmesi amacıyla ultrasonik banyoda çözelti içerisindeki çözünmüş haldeki oksijenin ayrılması sağlanmıştır.

Planlanan konsantrasyonlara göre tuz çözeltisi ile SOS ve F₁₁DMA stok çözeltileri hazırlanmış, F₁₁DMA stok çözeltisi 40 °C dereceye ısıtılarak çözünmesi sağlanmış

ve stok çözeltilerden istenilen derişime tuz çözeltisi ile seyreltme yapılarak çalışılacak olan örnek hazırlanmıştır. SDBS/ F_{11} DMA karışım sistemi çalışılırken de SOS/ F_{11} DMA karışım sistemi için yapılan örnek hazırlama yöntemi izlenmiştir. F_{11} DMA/SOS karışım sistemi için diğerlerinden farklı olarak 40 °C dereceye ısıtılarak çözülen F_{11} DMA çözeltisine molce 1:1.1 oranında $Ce(IV)SO_4$ eklenerek oksitlenmesi sağlanmış, oksitlenme çözeltinin sarı renkten, mavi renge dönmesi ile takip edilmiştir. Oksitleyici olarak kullanılan $Ce(IV)SO_4$ molekülünün aşırısının tuz derişimini değiştireceği düşünüldüğünden söz konusu oranı (1:1.1) aşmayacak şekilde eklenmesine karar verilmiştir. Örnek hazırlarken de F_{11} DMA'dan alınan çözelti 0.45 μm 'lik filtreden geçirilerek karışım hazırlanmıştır.

Ölçümler Pendant Drop Tensiometer ile yapılmıştır. Bu cihaz temel olarak, damla oluşturmayı sağlayan şırınga sistemi, oluşan damlaları görüntüleyen kamera ve görüntü ayarını yapmayı sağlayan lens sistemi, deneyin gerçekleştirildiği ve sıcaklık kontrollü deney bölmesi, damlaları aydınlatarak kolay görüntü alınmasını sağlayan aydınlatma sistemi, titremeye karşı tabla ve verilerin işlenmesi ve damlanın görüntülenmesi için bilgisayardan oluşmaktadır (Nicole, 1999). Aşağıdaki şekilde de sistem şematik olarak görünmektedir.



Şekil 3.2. Pendant Drop Tensiometer cihazının şematik gösterimi.

Bu çalışmada yukarıda sayılan sistemlerden titreme önleyici tabla hariç diğer sistemlerin olduğu bir cihaz olan Kruss DSA10-MK2 Pendant Drop Tensiometer kullanılmıştır.

Ölçümlere başlanmadan önce her seferinde şırınga sisteminden öncelikle iki kez saf su, daha sonra da hava geçirilerek şırınga ve bağlantıları temizlenmiş, deney bölümü su banyosu bağlantısı yapılarak istenilen sıcaklığa getirilmiş ve sıcaklık kontrolü bilgisayardan, cihaza özel yazılımla kontrol edilmiştir. Damla oluşturmak için şırınga ucuna takılan cihazla birlikte gelen özel iğneler her ölçüm öncesinde saf su ve etanol ile yıkanarak üzerlerinde yüzey aktif madde birikmesi önlenmiştir.

Tüm bu hazırlıklar sonrasında örnek şırıngaya doldurularak ölçümlere başlanmış, öncelikli olarak örnekle, uygun damlalar oluşturulmuştur. Damlanın uygunluğu cihazın yazılımındaki parametrelerle (Örneğin büyütme faktörü, parlaklık vb.) takip edilmiştir. Uygun bir damla olduğuna kanat getirildikten sonra yazılımın bir özelliği olarak, belirlenen süre içinde ve belirlenen sıklıklarda veri alınarak kayıt edilmiştir.

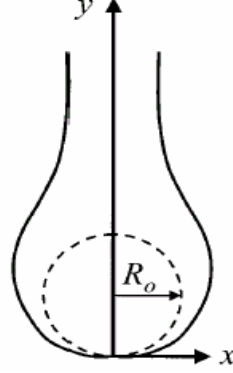
Ölçümler sırasında damla havada iğne ucunda ve çözelti içerisinde hava ile kabarcık oluşturacak şekilde ters çevrilmiş iğne ucunda olmak üzere iki şekilde oluşturulmuştur. Hangi yöntemle damla oluşturulacağı çalışılan örneğin konsantrasyonuna, rengine, yüzey gerilimini ne kadar düşürdüğüne bağlı olarak belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Microsoft Excel programına kopyalanmış, çözümlenmesi yapılmış ve her konsantrasyon için yüzey gerilimi değeri belirlenmiştir.

Pendant drop metodu yüzey gerilimi ölçümlerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Gunde, 2001). Bu metod Young-Laplace denkleminden türetilmiştir. Denklem 3.1 damla şeklini vermektedir ve yerçekimi, hidrostatik kuvvetler ve yüzey gerilimi kuvvetlerinin dengesinden ibarettir (Ramos, 2001).

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\frac{\Delta\rho g y}{\gamma} + f(R_0) \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{d^2 y / dx^2}{\left[1 + (dy / dx)^2 \right]^{3/2}} + \frac{dy / dx}{x \left[1 + (dy / dx)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.2)$$

Bu denklemde; R_1 ve R_2 başlıca eğrilik yarıçapları, γ yüzey gerilimi, $\Delta\rho$ akışkanların özgül ağırlıkları arasındaki fark, g yerçekimi ivmesi, R_0 $y=0$ olduğu durumdaki yarıçapı göstermektedir.



Şekil 3.3. Pendant damlasının geometrik değişkenlerinin şematik gösterimi.

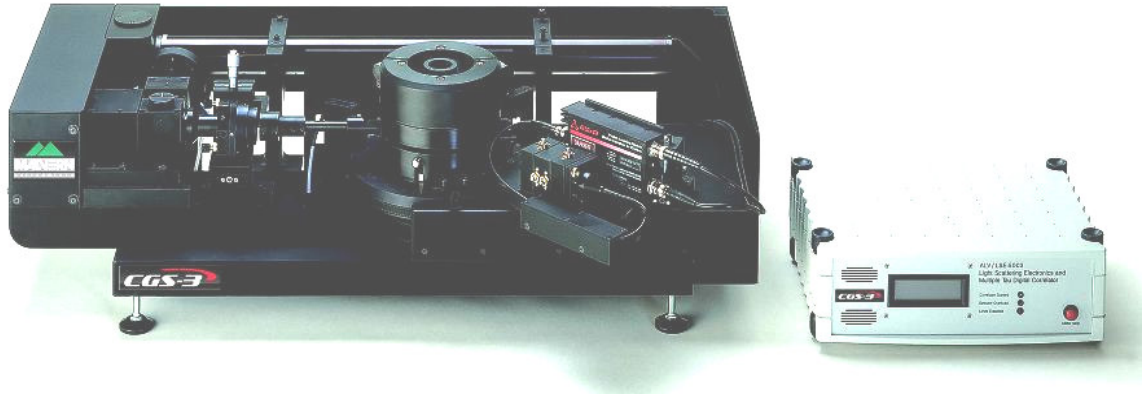
Temel olarak, kullanılan tensiometre damlanın profilini çıkarmakta (Şekil 3.3.) ve bu profili yazılımına aktarmakta, yazılım da yukarıdaki denklemleri kullanarak her yeni durum için sonuç olarak yüzey gerilimi değerini vermektedir.

Yüzey gerilimi ölçümlerinde kullanılan bir diğer cihaz da Wilhemly Plate'tir. Bu cihazla çalışmak için en az 15 mL hacminde örnekler hazırlanmış ve özel kabına konularak ölçümün gerçekleştirileceği yuvasına yerleştirilmiştir. Bu cihazla çalışırken de sıcaklık kontrolü su banyosu bağlantısı ile özel kabın etrafını ısıtacak şekilde sağlanmış ve deneye başlamadan önce sıcaklığın istenilen değerlere ulaşması sağlanmıştır. Her deney öncesi ve sonrasında ölçümün yapıldığı platin levha saf su ve etanol ile yıkanmış ve kızgın alevde tutularak temizlenmesi sağlanmıştır. Daha sonra platin levha dikkatli bir şekilde çengeline takılarak dengeye gelmesi beklenmiş ve özel kabın içinde bulunduğu bölüm aletin asansörü yardımıyla platin levhanın çok yakınına kaldırılmıştır. Platin levha çözeltiliye birkaç defa daldırılarak tamamen ıslanması sağlanmış ve daha sonra ölçüm almak için daldırılarak değerler sabitlenene kadar her 5 dakika da bir değerler kaydedilerek ölçüm tamamlanmıştır. Wilhemly plate cihazının çalışma prensibi; platin levha yüzeyine değdiği sıvının yüzey gerilimine bağlı olarak bir çekme kuvvetine tabi olmaktadır. Levha yüzeyine uygulanan kuvvet $F = \gamma P \cos\theta$ olarak yazılabilir. Burada; P levhanın çevresi, γ hava sıvı arayüzey gerilimi ve θ temas açısıdır. Tam

ıslanmanın olduğu koşullarda tensiyometrede bulunan hassas mikrobalsın ölçtüğü kuvvet yüzey gerilimini vermektedir. Bu metot ile düzgün ve güvenilir sonuçlar alabilmek için birtakım şeylere dikkat etmek gerekir örneğin; platin levhanın tamamen ıslak olmasına, levha ile sıvı arasındaki açının sıfır olmasına, levhanın sonunun sıvı yüzeyi ile aynı düzlemde olmasına çok dikkat edilmelidir (Aldış, 2004).

3.2. Karışım Sistemlerinin Çözelti Özelliklerinin Belirlenmesi

Karışım sistemleri içindeki kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapını, gyration yarıçapını, moleküler ağırlıklarını bulmak için statik ışık saçınımı (SLS) ve dinamik ışık saçınımı (DLS) metodları kullanılmıştır. Ölçümler Malvern CGS-3 cihazı ile yapılmış ve verilerin işlenmesi ve bilgisayara aktarılması için ALV-Correlator kullanılmıştır (şekil 3.4.). Cihazın kullandığı lazerin dalga boyu 632.8 nm'dir. Alınan ölçümler cihazın özel yazılımı kullanılarak Guinier ve Berry metodları ile çözümlenerek kümeleşmelerin gyration yarıçapları ve moleköl ağırlıkları bulunmuş ve bunlar şekil analizi denklemlerinde girdi olarak kullanılarak kümeleşmelerin şekilleri tahmin edilmiştir.



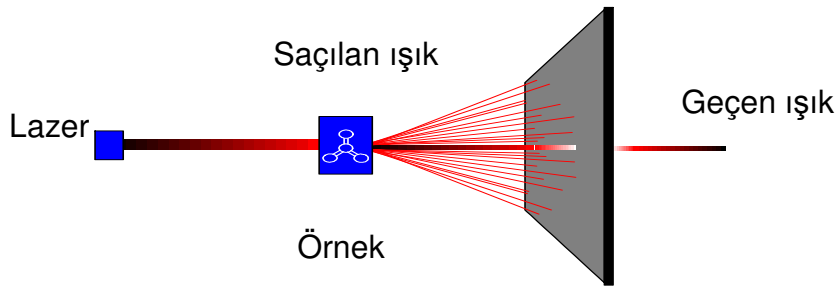
şekil 3.4. Tez çalışmasında kullanılan Malvern CGS-3 cihazı ve correlator resmi.

DLS/SLS ölçümlerine başlamadan en az 1 saat önce cihaz çalıştırılarak ışık yoğunluğunun istenilen düzeye gelmesi sağlanmıştır. Karışım sistemlerini hazırlamak için istenilen derişimi sağlayacak şekilde tartım alınmış, üzerlerine tuz çözeltileri eklenerek, özellikle F₁₁DMA'yı çözmek için 40 °C sıcaklığa ısıtılarak, stok

çözeltiler hazırlanmış, $F_{11}^{+}DMA$ çözeltilisini elde etmek için $F_{11}DMA$ çözeltilisine molce 1.0:1.1 oranında $Ce(IV)SO_4$ eklenmiştir. Hazırlanan bu stok çözeltilerinden hesaplanan miktarda alınarak 0.45 mikronluk filtreler kullanılarak istenilen karışım oranında ve derişimde olacak şekilde örnek çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışma sıcaklığı su banyosu bağlantısı ile sağlanmış, ölçüm haznesinin içine toluen filtre edilerek eklenmiş, ölçme kabı olarak cihazla birlikte gelen tek kullanımlık silindir cam kaplar kullanılmış ve 2-3 mL hacmindeki örneklerle ölçüm yapılmıştır. Ölçümler bilgisayardan cihazın özel yazılımı kullanılarak kontrol edilmiş ve izlenmiştir. Her bir ölçüm, 5° aralıkla $30-150^{\circ}$ aralığında ve her açıda 3 tarama yaparak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kaydedilerek bir sonraki ölçüme geçilmiş ve alınan ölçümler cihazın özel yazılımı kullanılarak Guinier q2 metodu ve Berry q1, q2 metodları ile çözümlenerek kümeleşmelerin gyration yarıçapları ve molekül ağırlıkları, cumulant analizinden kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları hesaplanmıştır. Gyration yarıçapları ve molekül ağırlıkları şekil analizi denklemlerinde girdi olarak kullanılarak kümeleşmelerin şekilleri hakkında tahmin yürütülmüştür.

DLS/SLS ile ölçüm yapılırken toluen seviyesinin yeterli olduğuna, temiz olup olmadığına, örneğin ve örnek kabının yüzeyinin temizliğine çok dikkat edilmelidir. Aksi takdirde çözeltideki toz varlığı yanlış ölçüm alınmasına neden olmaktadır.

Işık madde ile; kırılma, yansıma, absorpsiyon, saçılma, floresans gibi şekillerde etkileşime girebilir. Foton örnek madde moleküllerinin elektron bulutunda salınım yapan dipoller oluşturur bu dipollerin değişmesi ile enerji her doğrultuda yayılır veya saçılır buna saçılım denir (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Saçılım

Saçılan ışığın ortalama yoğunluğu ölçülebilir. Bu yoğunluk saçılma açısına, partikül boyutu/ moleküler ağırlık oranına, derişime, partikül şekline ve karşılığa bağlıdır. Gelen ışık ile saçılan ışık arasındaki fark saçılma vektörü q tarafından ifade edilir (Denklem 3.3).

$$q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (3.3)$$

n : Refraktif indeks

θ : Saçılma açısı

λ : Lazerin dalga boyu

Açısal saçılım yolu, saçılma açısının bir fonksiyonu olan şekil veya form faktör $P(\theta)$ olarak adlandırılır. Bazı bilinen şekiller için form faktör aşağıdaki denklemlerle hesaplanır.

$$P_z(u = qR_g) = \left(\frac{2}{u^4} (\exp(-u^2) - 1 + u^2) \right)^2 \quad \text{Koil, monodisperse} \quad (3.4)$$

$$P_z(u = qR_g) = \left(1 + \frac{u^2}{3} \right)^{-1} \quad \text{Koil polydisperse, } M_w/M_n=2 \quad (3.5)$$

$$P_z(u = qL = 12qR_g) = \frac{2}{u} \int_0^u \frac{\sin(u)}{u} du - \left(\frac{2}{u} \sin\left(\frac{u}{2}\right) \right)^2 \quad \text{İnce çubuk, } L \text{ çubuğun uzunluğu} \quad (3.6)$$

$$P_z\left(u = qR_s = \sqrt{\frac{5}{3}} qR_g\right) = \left(\frac{3}{u^3} (\sin(u) - u \cos(u)) \right)^2 \quad \text{Katı Küre, } R_s \text{ kürenin yarıçapı} \quad (3.7)$$

Statik ışık saçılımı yönteminde amaç Kc/R değerine ulaşabilmektir. Bunun için de 3.8–3.12 denklemleri kullanılır. K optik sabit, c konsantrasyon ve R örneğin Rayleigh oranıdır.

$$q = \frac{4\pi n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (3.8)$$

$$K = \frac{4\pi^2 \left(\frac{dn}{dc} n_{\text{solvent}} \right)^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{n_{s \text{ tan dart}}}{n_{\text{solvent}}} \right)^2 \quad (3.9)$$

$$Ratio_{s \text{ tan dart} / \text{solvent}} = \frac{CR_{s \text{ tan dart} / \text{solvent}} \text{Sin} \theta(\Theta)}{l_{\text{mon}}} \quad (3.10)$$

$$Ratio_{\text{çözelti}} = \frac{CR_{\text{çözelti}} \text{Sin} \theta(\Theta)}{l_{\text{mon}}} \quad (3.11)$$

$$R = \frac{R_{\text{çözelti}} - R_{\text{solvent}}}{R_{s \text{ tan dart}}} RR_{s \text{ tan dart}} \quad (3.12)$$

n : Refraktif indeks

θ : Saçılma açısı

λ : Lazerin dalga boyu

N_A : Avagadro Sayısı

dn/dc : Refraktif indeks artışı

$(n_{\text{standart}}/n_{\text{solvent}})^2$: silindir küvetler için Herman & Levinson saçılma hacim düzeltmesi

Hesaplanan bu Kc/R değeri Zimm, Berry, Guinier metodlarında farklı şekillerde kullanılarak moleküler ağırlık, gyration yarıçapı ve 2.virial katsayı hesaplanır. Bu denklemler aşağıda gösterilmiştir.

Zimm metodu denklem seti:

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M_w \left(1 - \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right)} + 2A_2 c \quad (3.13)$$

Denklem 3.13'ten faydalanarak (q^2+kc) 'ye karşılık Kc/R grafiği çizilir, polinom denklemleri 3.14 ve 3.15 uyarlanarak, 3.16–3.19 denklemleri elde edilir.

$$\left. \frac{Kc}{R} \right|_{c=\text{sabit}} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots \quad (3.14)$$

$$\left. \frac{Kc}{R} \right|_{q^2=\text{sabit}} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \dots \quad (3.15)$$

$$c = 0, \quad q^2 \rightarrow 0 \quad M_w(q^2) = \frac{1}{a_1} \quad (3.16)$$

$$q^2 = 0, \quad c \rightarrow 0 \quad M_w(c) = \frac{1}{b_1} \quad (3.17)$$

$$R_g = \sqrt{3a_2 M_w(q^2)} \quad (3.18)$$

$$A_2 = \frac{b_2}{2} \quad (3.19)$$

K = Optik sabit

c = Konsantrasyon

M_w = Moleküler ağırlık

R =Örneğin Rayleigh oranı

$A_2 = 2^{\text{nd}}$ Virial katsayı

R_g = Gyration yarıçapı

Tüm bu denklem seti (3.13.-3.19.) çözümlenerek Zimm metodu ile moleküler ağırlık, gyration yarıçapı, 2^{nd} Virial katsayı hesaplanır.

Berry metodu denklem seti :

$$\left(\frac{Kc}{R} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{1}{M_w \left(1 - \frac{1}{6} R_g q^2 \right)^2} + 2A_2 c \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

Denklem 3.20'den faydalanarak (q^2+kc) 'ye karşılık $(Kc/R)^{1/2}$ grafiği çizilir, polinom denklemleri 3.21 ve 3.22 uyarlanarak, 3.23–3.26 denklemleri elde edilir.

$$\left(\frac{Kc}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \Big|_{c=\text{sabit}} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{Kc}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \Big|_{q^2=\text{sabit}} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \dots \quad (3.22)$$

$$c = 0, \quad q^2 \rightarrow 0 \quad M_w(q^2) = \frac{1}{a_1} \quad (3.23)$$

$$q^2 = 0, \quad c \rightarrow 0 \quad M_w(c) = \frac{1}{b_1} \quad (3.24)$$

$$R_g = \sqrt{6a_2 \sqrt{M_w(q^2)}} \quad (3.25)$$

$$A_2 = \frac{b_2}{\sqrt{M_w(c)}} \quad (3.26)$$

K = Optik sabit

c = Konsantrasyon

M_w = Moleküler ağırlık

R =Örneğin Rayleigh oranı

$A_2 = 2^{\text{nd}}$ Virial katsayı

R_g = Gyration yarıçapı

Tüm bu denklem seti (3.20.-3.26.) çözümlenerek Berry metodu ile moleküler ağırlık, gyration yarıçapı, 2^{nd} Virial katsayı hesaplanır.

Guinier metodu denklem seti:

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right) = \ln\left[\frac{1}{M_w \exp\left(-\frac{1}{3}R_g^2 q^2\right)^2} + 2A_2 c\right] \quad (3.27)$$

Denklem 3.27'den faydalanarak (q^2+kc)'ye karşılık $\ln(Kc/R)$ grafiği çizilir, polinom denklemleri 3.28 ve 3.29 uyarlanarak, 3.30–3.33 denklemleri elde edilir.

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right)_{c=\text{sabit}} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots \quad (3.28)$$

$$\ln\left(\frac{Kc}{R}\right)_{q^2=\text{sabit}} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \dots \quad (3.29)$$

$$c = 0, \quad q^2 \rightarrow 0 \quad M_w(q^2) = \exp(-a_1) \quad (3.30)$$

$$q^2 = 0, \quad c \rightarrow 0 \quad M_w(c) = \exp(-b_1) \quad (3.31)$$

$$R_g = \sqrt{3a_2} \quad (3.32)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} \frac{b_2}{M_w(c)} \quad (3.33)$$

K = Optik sabit

c = Konsantrasyon

M_w = Moleküler ağırlık

R =Örneğin Rayleigh oranı

$A_2 = 2^{\text{nd}}$ Virial katsayı

R_g = Gyration yarıçapı

Tüm bu denklem seti (3.27-3.33) çözümlenerek Guinier metodu ile moleküler ağırlık, gyration yarıçapı, 2nd Virial katsayı hesaplanır (Nobmann, 2002).

Statik ışık saçınımından moleküler ağırlık, gyration yarıçapı, 2nd Virial katsayı hesaplanırken, dinamik ışık saçınımı ile de hidrodinamik yarıçap (Rh) hesaplanır. Hesaplama Cumulant analizi metoduna dayanmaktadır.

$$D_{app} = \frac{\Gamma}{q^2} = D_z (1 + k_D c + \dots) (1 + C \langle S^2 \rangle q^2 + \dots) \quad (3.34)$$

Denklem 3.34 'te D_{app} gözlenen difüzyonu, Γ cumulantı, q^2 saçılma vektörünün karesini, k_D difüzyon virial katsayısı, $C \langle S^2 \rangle$ polidispersite ve saçılan parçacık içindeki en yavaş iç yol hareketine bağlı olan yapı bağımlı sabiti, c derişimi, D_z difüzyonu ifade etmektedir. Bu denklem önce polinom denklem seti (3.35. - 3.36.) haline getirdikten sonra denklem seti 3.37.-3.40. uygulanarak bilinmeyenler bulunur.

$$D_{app} \Big|_{c=sabit} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots \quad (3.35)$$

$$D_{app} \Big|_{q^2=sabit} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \dots \quad (3.36)$$

$$c = 0, \quad q^2 \rightarrow 0 \quad D_z(q^2) = a_1 \quad (3.37)$$

$$q^2 = 0, \quad c \rightarrow 0 \quad D_z(c) = b_1 \quad (3.38)$$

$$C \langle S^2 \rangle = \frac{a_2}{D_z(q^2)} \quad (3.39)$$

$$k_D = \frac{b_2}{D_z(c)} \quad (3.40)$$

Denklem 3.37 kullanılarak bulunan difüzyon değeri (D_z) Stokes-Einstein denkleminde kullanılarak hidrodinamik yarıçap elde edilir. Denklem 3.41'de k Boltzmann sabiti, T sıcaklık, η çözücü viskozitesi, D_z difüzyon olarak ifade edilmektedir (Dolega, 1996).

$$Rh = \frac{kT}{6\pi\eta D_z} \quad (3.41)$$

3.3. Karışım Sisteminin Viskozite Ölçümleri

Karışım sisteminin viskozite değerini ölçmek amacıyla Ostwald Viskometre kullanılmıştır. Buradaki amaç karışım sisteminin yüksek derişimlerde viskozitesinin arttığını gözlemlemek ve oksitlenme sonucunda viskozite farklılaşmasını sağlamaktır. Bu amaçla KMK'nın çok üstündeki derişimlerde viskozite ölçümleri yapılması düşünülmüştür, ancak F₁₁DMA ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu molekül 15 mM üzerindeki değerlerde çözünme problemi yaratmaktadır. Bu problemi aşmak için karışım sistemine klasik katyonik bir yüzey aktif madde olan DTAB (dodesiltrimetilamonyumbromür) eklenmesi düşünülmüştür. Bu molekül F₁₁DMA a göre daha ucuz ve kolay bulunabilen bir molekül olması nedeniyle bu yöntemin uygulamanın fizibilitesi açısından da yarar sağlayacağı düşünülmektedir.

Öncelikle toplam katyonik yüzey aktif madde miktarının anyonik yüzey aktif madde miktarına oranı 9/1, 8/2 ve 7/3 olacak şekilde 2 mL'lik ön numuneler hazırlanmış ve hangi numunenin daha viskoz olduğu gözlemlenmiştir. Bu gözlem sonucunda 7/3 oranı ile viskozite ölçümü yapmaya karar verilmiştir.

7/3 karışım oranında 15 mL numune hazırlamak için gerekli olan yüzey aktif madde miktarları 50 mL'lik beher içerisine tartılmış ve 100 mM Li₂SO₄ ile 15 mL'ye tamamlanmıştır. Oluşan karışım sallanarak ve gerektiğinde ısıtılarak moleküllerin tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ostwald Viskometre ile ölçüm almadan önce içerisinden saf su geçirilmiştir. Ölçüm sırasında öncelikle ultra saf suyun Ostwald Viskometreden akış zamanı ölçülmüş, ölçümler en az 5 kez tekrarlanarak ortalaması alınmıştır. Ölçüm anında sıcaklıkta ölçülerek kaydedilmiştir. Su ölçümlerinden sonra numunenin zaman ölçümleri en az 5 kez olmak üzere yapılarak sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır. Numunenin oksitlenmiş durumda da ölçümlerini yapmak amacı Ce(IV)SO₄ ile oksitlenmesi sağlanmıştır. Oksitlenmiş örnekle ölçüm yapılmadan önce viskometreden saf su geçirilerek temizlenmesi sağlanmış, oksitlenmiş karışımın ölçümleri de en az 5 kez olmak üzere yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞILMASI

Sunulan tez çalışmasında amaçlanan; redoks aktif grup içeren katyonik yüzey aktif maddesi ile anyonik yüzey aktif maddesi karışımlarından yararlanarak bir sinerji yakalamak ve bu sinerji sonucu yüzey gerilimi, kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) ve çözelti özelliklerinde elde edilen değişimleri incelemektir. Buna ek olarak katyonik molekülün yapısında bulunan ferrosen grubunun redoks derecesini de kontrol ederek karışımın yüzey gerilimi, kritik miselleşme konsantrasyonu, çözelti özelliklerinin tersinir olarak değiştirilmesi (aktif kontrolü) ve viskozitenin kontrolü hedeflenmektedir.

Yüzey aktif madde karışımlarında pozitif sinerji elde edilmesi; bu yüzey aktif maddelerin tek başlarına ulaşabildikleri limit yüzey gerilimi ve KMK değerlerine göre daha düşük değerlere ulaşılabilmesi olarak düşünülmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde yüzey özellikleri ile çözelti özellikleri arasında bir ilişki olduğu belirtilse de sözü edilen özelliklerin karışım sistemlerinde davranışları farklılıklar gösterebilmektedir. Bu nedenle çalışılması planlanan sistemlerde yüzey ve çözelti özellikleri ayrı iki bölümde incelenmiştir.

Tez çalışmasında ilk olarak yüzey özelliklerinin incelenmesi planlanmış ve katyonik yüzey aktif maddesi olarak N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür (F₁₁DMA), anyonik yüzey etken maddesi olarak ise sodyum oktil sülfat (SOS) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) olacak şekilde iki farklı molekül ile çalışılmıştır. Anyonik yüzey aktif madde olarak SOS, ferrosen içeren yüzey aktif madde olarak F₁₁DMA'nın karışım sisteminde kullanılmalarının başlıca nedenleri olarak; yüzey aktif maddelerin kuyruk uzunlukları arasında asimetri olması (SOS 8 karbonlu, F₁₁DMA 11 karbonlu), F₁₁DMA molekülünün yapısında redoks aktif grup olan ferrosenin bulunması ve ferrosenin organik sistemlerle uyumlu olması, SOS'un çözünme probleminin olmaması, F₁₁DMA yapısındaki ferrosenin aynı zamanda siterik etki yaparak çalışılması zor karışım oranlarında dahi çalışma imkanı sağlayacağıının düşünülmesi, SOS'un çalışmanın çözelti özellikleri aşamasında kümeleşme oluşumu ve çeşitliliği konusunda SDBS göre daha iyi sinerji göstereceğinin düşünülmesi olarak sayılabilir. SDBS'nin anyonik yüzey aktif maddesi olarak karışım sisteminde kullanılmasının amacı, F₁₁DMA ile en iyi

sinerjiyi verecek anyonik yüzey aktif maddesini bulmak, kuyruk uzunluğu ve sterik etkinin yüzey gerilimi düşüşü üzerindeki etkisini incelemektir. Bu amaçlara ulaşmak için molce 5/5 ve 8/2 F₁₁DMA/SOS ve 5/5 F₁₁DMA/SDBS karışım sistemlerinin 100 mM elektrolit içerisinde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Yüzey özellikleri incelemesinin ikinci bölümünde F₁₁DMA molekülü yapısındaki ferroseni oksitleyerek molce hem 5/5 hem de 8/2 oranlarında F⁺₁₁DMA/SOS karışımlarının yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler, yüzey geriliminin aktif kontrolünü sağlamak diğer bir değişle moleküller arası elektrostatik etkileşimi arttırmak ve böylece yüzey gerilimi değerini tersinir olarak kontrol edilebilmesi ve karışım oranının yüzey gerilimindeki bu değişim üzerindeki etkisini görmek için planlanmıştır.

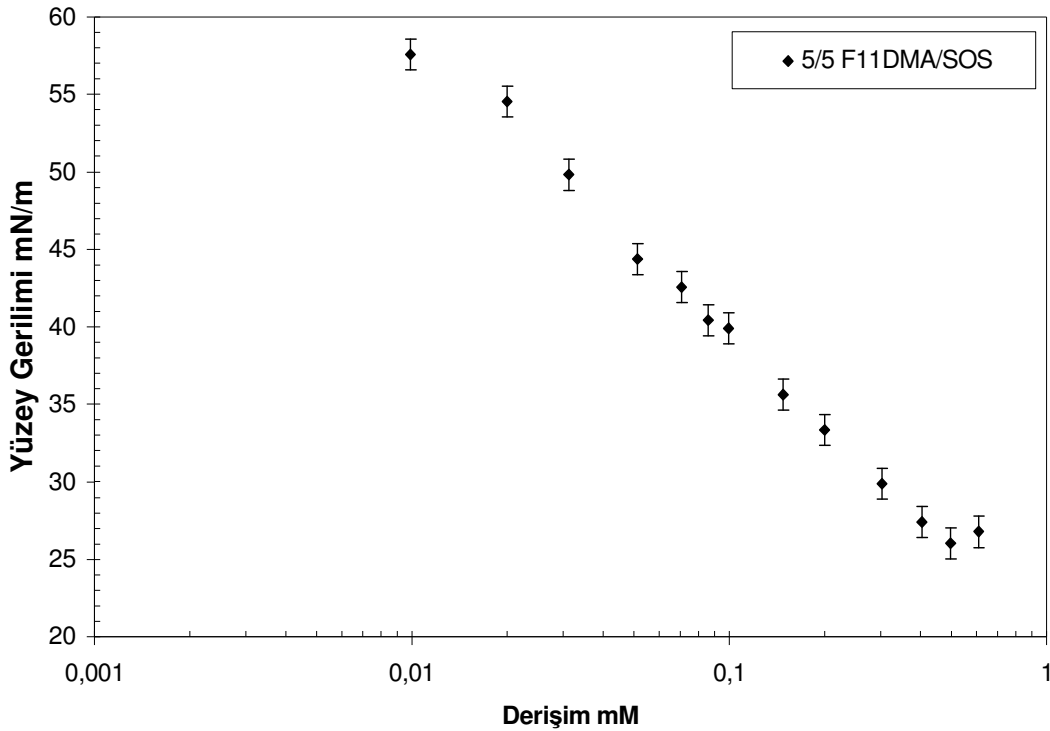
Çalışmanın çözelti özellikleri ile ilgili kısmında karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin karakterizasyonunun sağlanması bu yapı ile ilgili olarak moleküller arası etkileşim sisteminin belirlenmesi planlanmıştır. Ayrıca yüzey özelliklerinde olduğu gibi redoks aktif molekülün oksidasyonu sonucunda, kendiliğinden oluşan vezikül ve solucan kümeleşmelerin şekil ve boyutlarını değiştirerek aktif kontrolü sağlamak hedeflenmiştir. Yüzey aktif maddelerin kuyruk uzunlukları arasındaki asimetri ve F₁₁DMA yapısındaki ferrosen gurubunun sterik etkisi daha çok bu amaçları gerçekleştirebilmek için düşünülmüş faktörlerdir. Bu amaçlara ulaşmak için hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş olmak üzere molce 5/5 ve 8/2 karışım sistemlerinin 100 mM ve 10 mM elektrolit içerisinde dinamik ve statik ışık saçınımı (DLS, SLS) ölçümleri yapılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında sistemde oluşturulması düşünülen kümeleşme türlerinin bir sonucu olarak viskozitenin aktif kontrolünü sağlayabilmek, solucan kümeleşmeler oluşturarak viskoziteyi artırmak ve bunların dağılmasını sağlayarak viskoziteyi düşürmek, amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının yukarıda sayılan amaçlarına ulaşmak amacı ile; belirlenmiş karışım oranlarında hem oksitlenmiş hem indirgenmiş durumda yüzey gerilimi ölçümleri, statik ve dinamik ışık saçınımı ölçümleri, viskozite ölçümleri, gerçekleştirilmiş ve tüm bu ölçümler tartışmaları ile birlikte bu bölümde sunulmuştur.

4.1. Karışım Sistemlerinin Yüzey Gerilimlerinin İncelenmesi

Maksimum yüzey gerilimi düşüşünün 5/5 karışım oranında olacağı söylenmektedir (Zhao and Zhu, 1995). Bu nedenle ilk olarak N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür (F₁₁DMA) ve sodyum oktil sülfat (SOS) 5/5 karışımının yüzey gerilimini incelenerek çalışmalara başlanmıştır. Burada amaçlanan yüzey aktif maddelerin kendi başlarına kullanıldıklarında sağladıkları yüzey gerilimi ve KMK değerlerinin altındaki değerlere ulaşabilmektir.



Şekil 4.1. 100 mM Li₂SO₄ içinde ve 32.8 °C sıcaklıkta F₁₁DMA /SOS 5/5 karışımı yüzey gerilimi- log derişim grafiği.

F₁₁DMA/SOS 5/5 mol oranında karışım sisteminin yüzey gerilim ölçümleri Şekil 4.1. de verilmiştir. Karışım sisteminin KMK'sı 0.5 mM ve limit yüzey gerilimi 26 mN/m olarak bulunmuştur. Çizelge 4.1'de bu değerler tekli sistemlerle karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Çizelgelerde tekli sistem olarak F₁₁DMA yerine Fc-CH₂N⁺Br⁻ (CH₃)₂-(CH₂)₁₀-CH₃ (FDMA)'nın limit yüzey gerilimi ve KMK

değerleri verilmiştir. Bu moleküller arasındaki tek fark FDMA'nın kuyruğu 10 karbonlu F₁₁DMA'nın kuyruğu 11 karbonludur. Bu nedenle limit yüzey gerilimi ve KMK değerleri arasında önemli bir fark olmayacağı söylenmektedir (Tajima, 1995).

Çizelge 4.1. F₁₁DMA/SOS 5/5 Karışım sisteminin ve tek başına yüzey aktif maddelerin KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.

Yüzey Aktif Maddeler	KMK (mM)	γ_{lim} (mN/m)	Sıcaklık (°C)	Elektrolit	Kaynaklar
FDMA	0.2	36	40	100mM Li ₂ SO ₄	Aydoğan, 2001
SOS	120	40	25	Su	Kaler, 1996
F ₁₁ DMA/SOS 5/5	0.5	26±0.1	32.8	100mM Li ₂ SO ₄	Tez Çalışması

Çizelge 4.1 incelendiğinde yüzey gerilimi değerlerinde moleküllerin tek başlarına gösterdikleri yüzey gerilimi değerlerinin 10-14 mN/m altında yüzey gerilimi değerlerine ulaşıldığı ve kritik miselleşme konsantrasyonu açısından SOS'ta 240 kat azalma gerçekleşirken, F₁₁DMA'da 2.5 kat artma olduğu görülmektedir. Ancak karışım yüzey gerilimini 36 mN/m indirilebildiği derişim ~0.1 mM olduğu Şekil 4.1 den görülmektedir (FDMA'nın KMK değerinden 2 kat daha az).

Katyonik anyonik yüzey aktif madde karışım sistemlerinin artan hidrofobik kuvvetler ve zıt yüklü surfaktant iyonları arasındaki güçlü Coulombic etkileşimler sayesinde tekli sistemlere göre daha düşük KMK değerine ve surfaktant iyonları arasındaki güçlü etkileşim sayesinde hidrokarbon zincirlerinin yüzey tabakasına daha sıkışık bir şekilde yerleşmeleri ve böylece yüzey enerjisini düşürmeleri sayesinde çok düşük limit yüzey gerilimi değerlerine ulaşılabilirdiği söylenmektedir (Zhao and Zhu, 1995). Fc-CH₂N⁺Br⁻ (CH₃)₂-(CH₂)₁₀-CH₃ (FDMA) yüzey aktif maddesinin 100 mM Li₂SO₄ içerisinde yüzeyde 69±5 Å² yer kapladığı rapor edilmiştir (Aydoğan, 2001) SOS yüzey aktif maddesi su-heptan arayüzeyinde 72 Å² (Rosen, 1989) kaplamaktadır.

Çalışılan karışım sisteminin ara yüzeyinde moleküllerin kapladığı ortalama alan aşağıdaki Gibbs adsorpsiyon eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır.

$$\Gamma = -\frac{1}{mRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (4.1)$$

Bu denklemde: m tuz konsantrasyonuna bağlı olarak 1-2 arasında değişen bir sabit. R gaz sabiti, T sıcaklık, c konsantrasyon, γ yüzey gerilimi ve Γ yüzey aşırı konsantrasyonudur. Tuz derişiminne bağlı olan m parametresi çalışılan karışım sistemleri için 1 olarak alınmıştır (Aydoğan, 2001). Her bir moleküle düşen ortalama alan F₁₁DMA/SOS 5/5 karışım sistemi için 52,6 Å² olarak hesaplanmıştır. Bu değer ara yüzeyde moleküllerin kapladığı alanda azalma olduğunu göstermekte ve dolayısıyla daha fazla molekülün arayüze adsorblanmasına imkan sağlayarak hem KMK hem de limitleyici yüzey gerilimi değerlerinde düşmeye neden olmuştur.

Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler uygun koşullarda aralarındaki elektrostatik çekimden dolayı birbirlerine çok yaklaşırlar ve sanki ikiziyon yüzey aktif maddeleri gibi davranmaya başlarlar. Diğer bir deyişle baş grubunda hem pozitif hem de negatif yük taşıyan, elektrostatik olarak net yükü sıfır olan yüzey aktif maddeleri gibi davranırlar. Bu durum kuyruk uzunlukları eşit olduğunda daha net olarak görülür (Tomašić, 1998). F₁₁DMA molekülünün kuyruk uzunluğu 11 karbon, SOS'un ki ise 8 karbondur. Bunun anlamı kuyruk uzunlukları arasında asimetri var demektir. Bu moleküllerin ara yüzeye tam olarak yerleşmelerini önleyen bir durum oluşturur. F₁₁DMA yüzey aktif maddesi SOS'a göre daha hidrofobiktir bunun anlamı arayüzeyde bulunmaya daha yatkındır. Bu yüzden F₁₁DMA tek başına karışım sistemine göre daha düşük KMK değerine sahiptir.

Ayrıca moleküller arasındaki etkileşimi, β^σ , moleküller arası etkileşim katsayısı ile incelenebilmektedir. Bu katsayı değer olarak ne kadar büyük ve negatif ise moleküller arası çekimsel etkileşim o kadar fazla ne kadar büyük pozitifse moleküller arası itme o kadar fazla demektir. Örneğin SOS/C₈N(CH₃)₃Br⁻ için -14.2, SDS/DTAB için -27.8 (Rosen, 1989), SDS/CTAB için -25.2 (Tomašić, 1999) olarak saptanmıştır. β^σ değeri F₁₁DMA /SOS 5/5 karışım sistemi için -8.8098

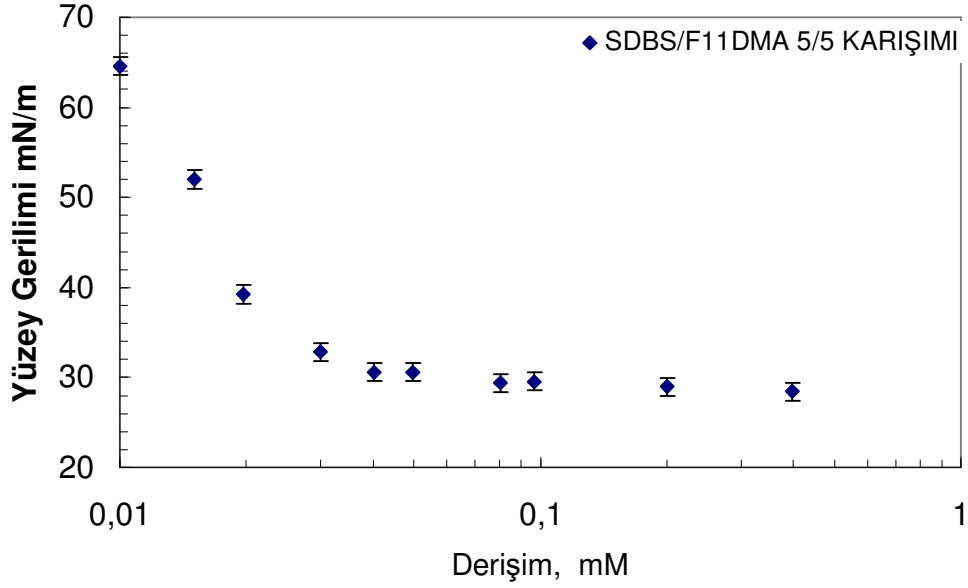
olarak hesaplanmıştır. Bu değer hesaplanırken düzgün çözelti teorisine dayanan standart-durum yüzey gerilimi metodu uygulanmıştır (Tomašić, 1998). Standart yüzey gerilimi olarak 40 mN/m alınmıştır (Bkz.Genel Bilgiler).

Çizelge 4.2. de görüldüğü gibi çözelti içerisinde 5/5 olan karışım oranı ara yüzeyde değişmiş, F_{11} DMA'nın mol kesri 0.749 'a yükselmiş, ara yüzeyde 3 F_{11} DMA molekülüne karşın 1 tane SOS yer almıştır. Buda ara yüzeyde pozitif yük birikmesine neden olmakta, ara yüzeyde aratan bu elektrostatik yük nedeniyle sinerji CTAB/SDS ve DTAB/SDS sistemleri kadar yüksek olmamakla birlikte β^σ negatif olduğundan pozitif sinerji var diyebilmekteyiz. Karışımın aşırı entalpi değeri -4.2129 kJ/mol olarak hesaplanmış bu yüzeye adsoblanmanın olduğunu ve bunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu değer CTAB/SDS karışım sistemi için -15.8 kJ/mol ve aynı sistemde SDS'nin mol kesri 0.48 olarak hesaplanmıştır (Tomašić, 1999). Çalışılan sistemin entalpi değerinin CTAB/SDS'ye göre daha düşük olmasının nedeni kuyruk uzunlukları arasında fark bulunması (asimetri) ve ara yüzeyde katyonik/anyonik madde oranının 1:1 den uzak olması olarak açıklanabilir. Ayrıca sözü edilen sistemler için moleküllerin aktivite sabitleri de hesaplanmıştır. Aktivite sabiti 1'e ne kadar yakınsa sistem o kadar ideal çözelti özelliği gösterirken, 1'den ne kadar uzaksa o kadar ideal olmayan çözelti özelliği göstermektedir (Kye-Hong, 2001). Çizelge 4.2 incelendiğinde SOS'un aktivite değerinin F_{11} DMA'ya göre çok küçük olduğu ve 1'e daha yakın olanın F_{11} DMA olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle sistemin ideal olmayan bir karışım olmasında daha çok SOS etkin olmaktadır.

Çizelge 4.2. X_{SOS} SOS'un monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} ve $f_{F_{11}DMA}$ SOS ve $F_{11}DMA$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri, 5/5 $F_{11}DMA/SOS$ karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.

Karışım sistemi	X_{SOS}	f_{SOS}	$f_{F_{11}DMA}$	β^σ	ΔH_E (kJ/mol)
5/5 SOS/ $F_{11}DMA$	0.251	0.0071	0.5741	-8.8098	-4.2129

Daha sonra karışım sistemi olarak F₁₁DMA/SDBS'nin 5/5 oranında ve 35.8 °C yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır (SDBS, T_{kraft} 31.5 °C) (Rosen, 1989). Amaç ferrosen içeren katyonik yüzey aktif maddesi ile en iyi sinerjiyi verecek anyonik yüzey aktif maddesini bulmak, kuyruk uzunluğu ve sterik etkinin yüzey gerilimi düşüşüne etkisini görmektir.



Şekil 4.2. 100 mM Li₂SO₄ içinde ve 35.8 °C sıcaklıkta F₁₁DMA /SDBS 5/5 karışımı yüzey gerilimi-log derişim grafiği.

F₁₁DMA/SDBS 5/5 mol oranında karışım sisteminin yüzey gerilim ölçümleri Şekil 4.2 de verilmiştir. Karışım sisteminin KMK'sı 0.04 mM ve limit yüzey gerilimi 30 mN/m olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3'te bu değerler tekli sistemlerle karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

Çizelge 4.3. de görüldüğü gibi F₁₁DMA /SDBS 5/5 karışımı ile tekli sistemlere göre KMK değerinde ve yüzey gerilimi değerinde pozitif sinerji görülmektedir. SDBS molekülünün limit yüzey gerilimi 1 mN/m azalırken, F₁₁DMA'nın limit yüzey gerilimi 6 mN/m azalmıştır. Kritik miselleşme derişimi ise tekli sistemlere göre 5-75 kat azalmıştır.

Çizelge 4.3. 5/5 F₁₁DMA/SDBS Karışım sisteminin ve tek başına yüzey aktif maddelerin KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.

Moleküller	KMK (mM)	γ_{lim} (mN/m)	$^{\circ}C$	Çözücü	Kaynaklar
FDMA	0.2	36	40	100 mM Li ₂ SO ₄	Aydoğan, 2001
SDBS	3	31	25	Su	Kaler, 2004
5/5 F ₁₁ DMA/SDBS	0.04	30±0.1	35.8	100 mM Li ₂ SO ₄	Tez Çalışması

Bu sistemde KMK değerinin bir önceki karışım sistemine (5/5 F₁₁DMA/SOS) göre daha fazla düşmesinin en büyük nedeni kuyruk uzunluğunun artmasıdır. Çünkü kuyruk uzunluğu, alkil zincir uzunluğu, arttıkça KMK de azalmaktadır bunun nedeni hidrofobik kuvvetlerdir. Kuyruk uzunluğu artınca hidrofobik kuvvetler de artmaktadır. Kuyruk sudan uzakta kalmaya çalışır, bu da sistemin serbest enerjisini minimum seviyeye ulaştırır (Aldiş, 2004). Önceki çalışmalarda ise SDBS molekülünün 25 $^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 0.1 mM NaCl içerisinde 46 Å^2 alan kapladığı (Rosen,1989), FDMA yüzey aktif maddesinin 100 mM Li₂SO₄ içerisinde yüzeyde 69±5 Å^2 kapladığı bulunmuştur (Aydoğan, 2001). F₁₁DMA/SDBS 5/5 karışım sisteminde molekül başına düşen ortalama alan 17.02 Å^2 olarak hesaplanmıştır.

Molekül başına düşen ortalama alan tekli sistemlere göre çok azalmıştır. Bu durum moleküller arasında etkileşimin F₁₁DMA/SOS 5/5 karışım sistemine göre fazla olduğunu göstermektedir. Etkileşim parametresi (β°) F₁₁DMA/SDBS 5/5 karışım sistemi için -14.4183 hesaplanmıştır ki bu değer F₁₁DMA/SOS 5/5'e göre etkileşimin fazla olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni Çizelge 4.4'te de görüldüğü gibi SDBS'in mol kesrinin 0.57 olması, yani ara yüzeyde bulunan moleküllerin miktarının 1:1 karışımına çok yakın bulunması ve bu iki molekülün kuyruk uzunluklarının eşit olması olarak gösterilmektedir. Etkileşim parametresinin DTAB/SDS (-27.2) kadar fazla olmamasının sebebi ise F₁₁DMA'nın yapısında bulunan ferrosen grubu ve SDBS'in yapısındaki benzen halkası nedeniyle katyonik ve anyonik grupların birbirine çok yaklaşmamış olmaları şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 4.4. X_{SDBS} SDBS monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SDBS} ve $f_{F_{11}DMA}$ SDBS ve $F_{11}DMA$ aktivite sabitleri, β° monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 $F_{11}DMA$ /SDBS karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 308.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.

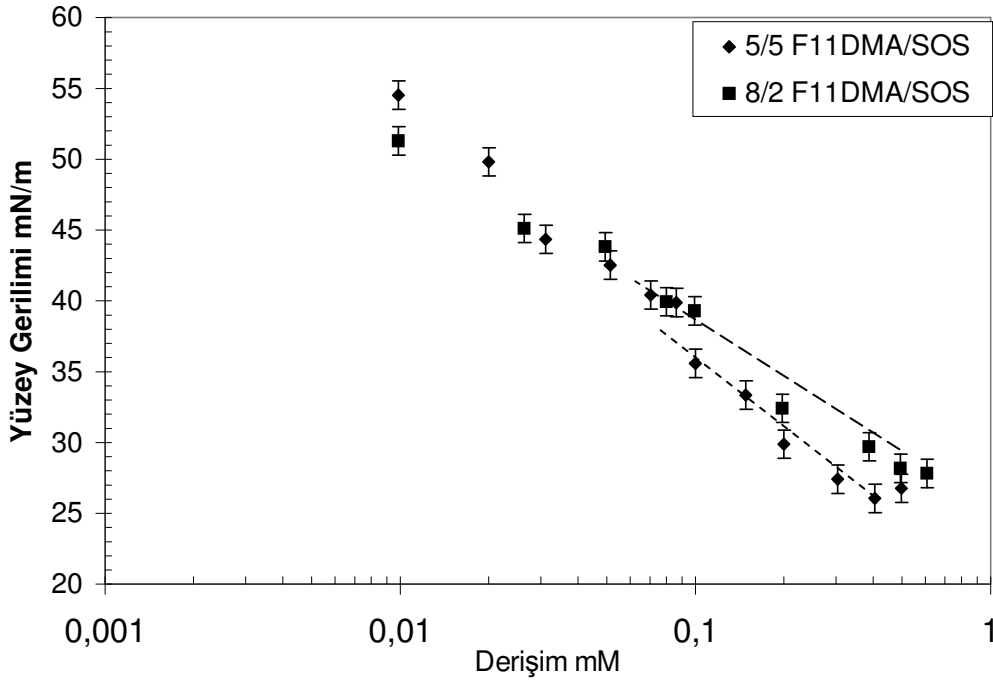
Karışım sistemi	X_{SDBS}	f_{SDBS}	$f_{F_{11}DMA}$	β°	ΔH_E (kJ/mol)
5/5 SDBS/FDMA	0.5700	0.0695	0.0092	-14.4183	-9.0773

Karışım sisteminin limit yüzey gerilimi değerinin SDBS'nin tek başına sağladığı yüzey gerilimi değerinden 1 mM az olmasının nedeni sistemin çok çabuk KMK'ya ulaşması ve bu nedenle de yüzey gerilimi düşmesinin durması olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.4'te moleküllerin karışım sistemi içerisindeki aktivite sabitlerine bakılırsa her ikisinin de 1 den çok küçük olduğu bununla birlikte $F_{11}DMA$ 'nın aktivite sabitinin SDBS'nin aktivite sabitinden daha küçük olduğu görülmektedir. Bu da $F_{11}DMA$ /SDBS karışım sisteminin 5/5 $F_{11}DMA$ /SOS sistemine göre çok daha ideal olmayan bir sistemi olduğunu göstermektedir.

Karışım oranının yüzey gerilimine etkisini görmek ve çözelti özelliklerini incelemek için KMK değerini belirlemek amacıyla, $F_{11}DMA$ /SOS 8/2 mol karışım oranında 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 tuz çözeltisinde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.3.). Çizelge 4.5'te ve Şekil 4.3' te görüldüğü gibi $F_{11}DMA$ /SOS 8/2 karışım sisteminin limit yüzey gerilimi değeri 27.8 mN/m ve KMK değeri 0.6 mM dir.

Çizelge 4.5. $F_{11}DMA$ /SOS 5/5 ve 8/2 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisinde KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri.

Karışım sistemi	KMK (mM)	γ_{lim} (mN/m)	°C	Elektrolit
$F_{11}DMA$ /SOS 5/5	0.5	26±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4
$F_{11}DMA$ /SOS 8/2	0.6	27.8±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4



Şekil 4.3. 32.8 °C ve 100 mM Li₂SO₄ içerisinde F₁₁DMA/SOS 5/5 ve 8/2 karışımlarının yüzey gerilimi–log derişim grafiği.

Yüzey gerilimi ve KMK değerlerindeki bu artışın nedeni Çizelge 4.6. da görüldüğü gibi F₁₁DMA'nın mol kesri 0.823 yani ara yüzeyde F₁₁DMA molekülünden SOS'a göre daha fazla bulunmakta, ara yüzeyde SOS'un F₁₁DMA'ya oranla daha az olmasının nedeni olarak hidrofobitesinin daha az olması ve KMK değerinin yüksek olması (120 mM) gibi etmenlerin etkili olduğu düşünölmektedir, bu nedenle elektrostatik kuvvetler tam olarak nötrleşmemiş durumda ve dolayısıyla yüzeyde toplamda pozitif yükler daha fazla bulunması olarak açıklanabilir. Buda pozitif yüklü yüzey aktif maddeleri arasında itmeye neden olmakta ve yüzeyde adsorblanan molekül sayısını azaltmakta sonuç olarak birim molekül başına düşen alan da artmaktadır. Ara yüzeyde bu karışım sistemi için molekül başına düşen ortalama alan Gibbs adsorpsiyon eşitliği kullanılarak 64.60 Å² olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç F₁₁DMA /SOS 5/5 karışım sistemine göre KMK'daki artışı açıklamaktadır. Ayrıca etkileşim parametresi ve aşırı entalpi değerleri de 5/5 karışım sistemine göre daha azdır.

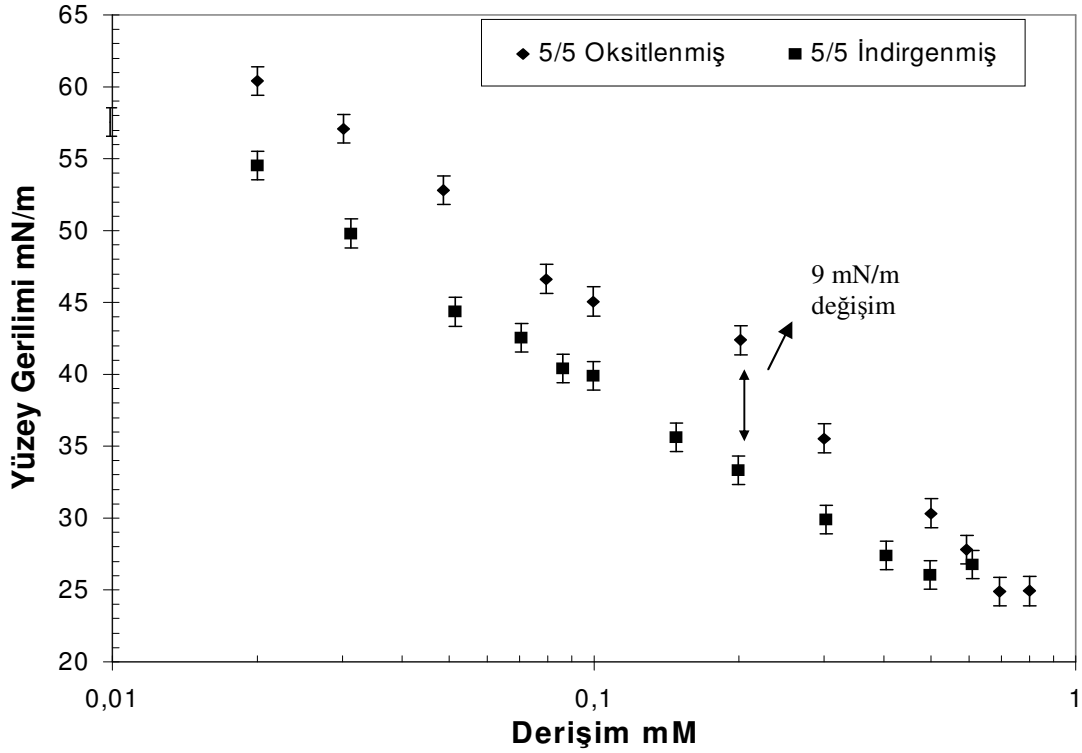
Çizelge 4.6. X_{SOS} SOS'UN monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} ve $f_{F_{11}DMA}$ SOS ve $F_{11}DMA$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri, 8/2 $F_{11}DMA/SOS$ karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.

Karışım sistemi	X_{SOS}	f_{SOS}	$f_{F_{11}DMA}$	β^σ	ΔH_E (kJ/mol)
8/2 $F_{11}DMA/SOS$	0.1770	0.0037	0.7723	-8.2480	-3.0562

Tüm bu parametreler bize KMK ve limit yüzey gerilimindeki artışı net olarak açıklamaktadır. 8/2 karışım sisteminde sinerjiyi yaratan moleküller arası etkileşim 5/5'e göre daha az oranda gerçekleşmekte dolayısı ile molekül başına düşen ortalama alan artmakta, aşırı entalpi değeri azalmaktadır.

İndirgenmiş haldeki $F_{11}DMA$ molekülü, seryum(IV) sülfat ($Ce(IV)SO_4$) molce 1:1.1 oranında eklenerek oksitlenmiş, bu oksitlenme çözeltinin maviye dönüşü ile izlemiştir. $F_{11}DMA$ molekülü oksitlendiği zaman yapısında bulunan ferrosen grubunun içindeki demir +2'den +3'e yükseltgenir ve ferrosen grubu toplamda +1 yükü yüklenmiş olur. Bu oksitlemeden sonra literatürde yüzey gerilimi değerlerinin 15 mN/m'ye varan değerlerde arttığı ve ayrıca KMK değerinde de artış gözlemlendiği rapor edilmiştir (Aydoğan, 2001). Bu sayede yüzey geriliminin aktif kontrolü sağlanabilmektedir.

Bu amaçlarla oksitlenmiş molekül içeren karışım sistemlerinin ($F_{11}DMA/SOS$ 5/5 ve 8/2) yüzey geriliminin yüzey aktif madde derişimi ile değişimi incelenmiştir. Ayrıca bu inceleme ile kümeleşme özelliklerini inceleyebilmek için gerekli olan bilgi alt yapısını oluşturmak amaçlanmıştır.



Şekil 4.4. Oksitlenmiş $F_{11}DMA/SOS$ 5/5 ve $FDMA/SOS$ 5/5 karışım sistemlerinin $32.8\text{ }^{\circ}C$ ve 100 mM Li_2SO_4 içerisinde yüzey gerilimi-log derişim grafiği.

Şekil 4.4. de görüldüğü gibi oksitlenmiş olan karışımın KMK değeri 0.7 mM ve limit yüzey gerilimi değeri 25 mN/m 'dir. Bu değerler Çizelge 4.8'de indirgenmiş karışım sistemi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Oksitlenmiş olan karışımın KMK (0.7 mM) değeri indirgenmiş karışıma (0.5 mM) göre daha yüksek, limit yüzey gerilimi değeri ise 1 mN/m daha düşüktür (Bkz. Çizelge 4.8.). Kritik miselleşme derişiminin daha fazla olmasının nedeni oksitlenme sonucunda $+1$ yükle yüklenen ferrosen grubundan dolayı molekülün toplam yükü $+2$ ye yükselmiş bulunmakta ve bu durum moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimleri yakından ilgilendirmektedir. Oksitlenmiş $F_{11}DMA$ bir taraftan -1 yüklü SOS moleküllerini daha fazla çekerken diğer taraftan $+2$ yüklü katyonik moleküller birbirini daha fazla itmektir. Bu sistemin özelliklerini işte bu kuvvetler dengesi belirlemektedir. Molekül başına düşen ortalama alan 31.55 \AA^2 ve $F_{11}DMA$ 'nın arayüzdeki mol kesri 0.718 olarak hesaplanmıştır. Elektrostatik çekim kuvveti artınca SOS ve $F_{11}DMA$ birbirine daha fazla yaklaşmış ve bu sayede ara yüzeyde

molekül başına düşen ortalama alan azalmıştır. Böyle bir durumda KMK'nın daha az olması beklenmektedir. Ancak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen mol kesri F_{11} DMA'nın oksitlenince hidrofobitesinin azaldığı ve ara yüzeydeki oranının düştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.7. X_{SOS} SOS'un monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} ve $f_{F+11DMA}$ SOS ve F_{11}^{+} DMA aktivite sabitleri, β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 F_{11}^{+} DMA/SOS karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde

Karışım sistemi	X_{SOS}	f_{SOS}	$f_{F+11DMA}$	β^{σ}	ΔH_E (kJ/mol)
5/5 SOS/ F_{11}^{+} DMA	0.2820	0.0171	0.5337	-7.8962	-4.0668

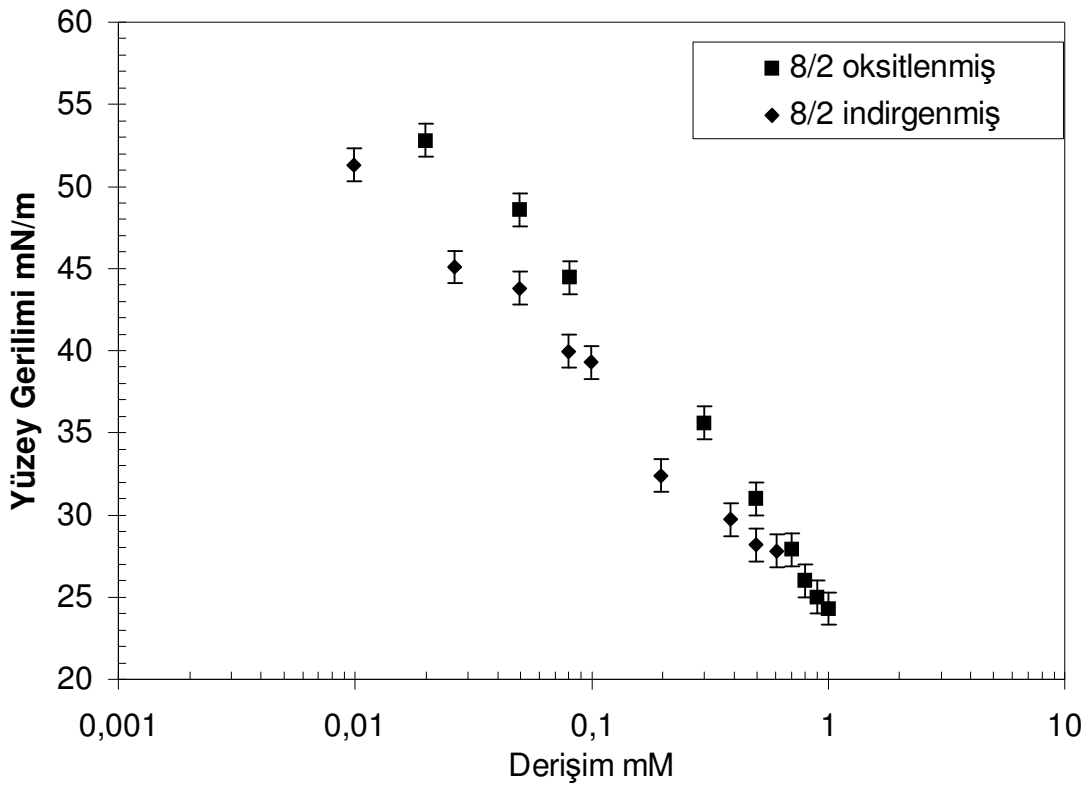
Çizelge 4.8. F_{11}^{+} DMA/SOS 5/5 ve F_{11} DMA /SOS 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisindeki kritik miselleşme ve limit yüzey gerilimi değerleri.

Karışım sistemi	KMK (mM)	γ_{lim} (mN/m)	°C	Elektrolit
F_{11} DMA /SOS 5/5	0.5	26±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4
F_{11}^{+} DMA /SOS 5/5	0.7	25±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4

Şekil 4.4'te hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş 5/5 mol oranında hazırlanmış yüzey aktif madde karışımlarının yüzey gerilimi değerleri verilmektedir. Bu grafikte de görüldüğü gibi yüzey gerilimleri arasında 5-9 mN/m ye varan farklar bulunmaktadır ve bu da literatürdeki veriler ile uyuşmaktadır. Yüzey geriliminde gözlemlenen bu artış F_{11} DMA molekülünün F_{11}^{+} DMA molekülüne oksitlenme sonucunda monolayer oluşumunu sağlayan serbest enerjinin önemli bir bileşeni olan elektrostatik etkinin artmasının bir sonucu olarak açıklanmaktadır. Ayrıca yüzey aktif madenin oksitlenmesi sonucu yüzeye adsorblanmayı sağlayan hidrofobik sürücü güçte de düşme gözlenir (ferroseniyum ferrosenden daha hidrofilitik). Böylece oksidasyon ile tetiklenen yüzeyden desorpsiyon sonucunda

yüzey geriliminde artış gözlenir (Aydoğan, 2001). F_{11} DMA'nın ara yüzeydeki mol kesrinin oksitlenme sonucu 0,718'e düşmesi bunu doğrulamaktadır. Etkileşim parametresi ve aşırı entalpi değerindeki azalmalar da her ne kadar ortalama alan azalsa da sistemde sinerjinin azaldığını göstermektedir. Bu nedenlerle yüzey gerilimi ve KMK artmaktadır.

Karışım oranının ve oksitlenmenin yüzey gerilimi üzerindeki etkisini görmek için F_{11} DMA /SOS 8/2 karışım sisteminin 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içeren çözeltinin yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Bu değerler aşağıdaki grafikte 8/2 indirgenmiş karışım değerleri ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.5. F_{11} DMA /SOS 8/2 ve F_{11} DMA /SOS 8/2 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisinde yüzey gerilimi-log derişim grafiğı.

Şekil 4.5'deki grafikte görüldüğü gibi okside 8/2 ile indirgenmiş 8/2 karışım sistemleri arasında 5 mN/m'ye varan fark gözlemlenmiştir. Bu sonuç karışım oranının yüzey gerilimi değişimi üzerinde fazla etkisinin olmadığını gösteriyor diyebiliriz. Çizelge 4.9'da oksitlenmiş 8/2 ile indirgenmiş 8/2 karışım sistemlerinin

KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri göstermektedir. Oksitlenmiş 8/2 karışımın yüzey gerilimi indirgenmiş karışımın yüzey gerilimine göre daha düşük değerlere ulaşırken, KMK değeri ise indirgenmişe göre daha yüksektir.

Çizelge 4.9. Oksitlenmiş $F_{11}^{+}DMA/SOS$ 8/2 karışımının ve $F_{11}DMA /SOS$ 8/2 karışımının 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içerisindeki kritik miselleşme derişimi ve limit yüzey gerilimi değerleri

Karışım sistemleri	KMK (mM)	γ_{lim} (mN/m)	°C	Elektrolit
8/2 $F_{11}^{+}DMA/SOS$	1	24±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4
8/2 $F_{11}DMA /SOS$	0.6	27.8±0.1	32.8	100 mM Li_2SO_4

Yüzey gerilimini daha düşük değerlere düşürebilmesinin nedeni elektrostatik itme kuvvetleri oksidasyon sonucunda artmış ve moleküllerin birbirine yakınlaşmasını zorlaştırmıştır. Buda çözelti içerisinde misel oluşumunu zorlaştırmıştır. Böylece daha fazla molekül hava/su ara yüzeyine adsorbe olarak yüzey gerilimini düşürmüştür.

Çizelge 4.10. X_{SOS} SOS'UN monolayerdaki yüzey mol oranı , f_{SOS} ve $f_{F_{11}^{+}DMA}$ SOS ve $FDMA^{+}$ aktivite sabitleri, β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 8/2 $F_{11}^{+}DMA /SOS$ karışımı 100 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.

Karışım sistemi	X_{SOS}	f_{SOS}	$f_{F_{11}^{+}DMA}$	β^{σ}	ΔH_E (kJ/mol)
8/2 $F_{11}^{+}DMA /SOS$	0.2570	0.0048	0.5275	-9.6842	-4.7038

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi ara yüzeyde $F_{11}^{+}DMA$ oranı indirgenmiş $F_{11}DMA/SOS$ 8/2 karışımına göre azalmasına rağmen (Bkz. Çizelge 4.6.) β^{σ} monolayer etkileşim parametresi, karışım aşırı entalpi değeri artmıştır. Bu da

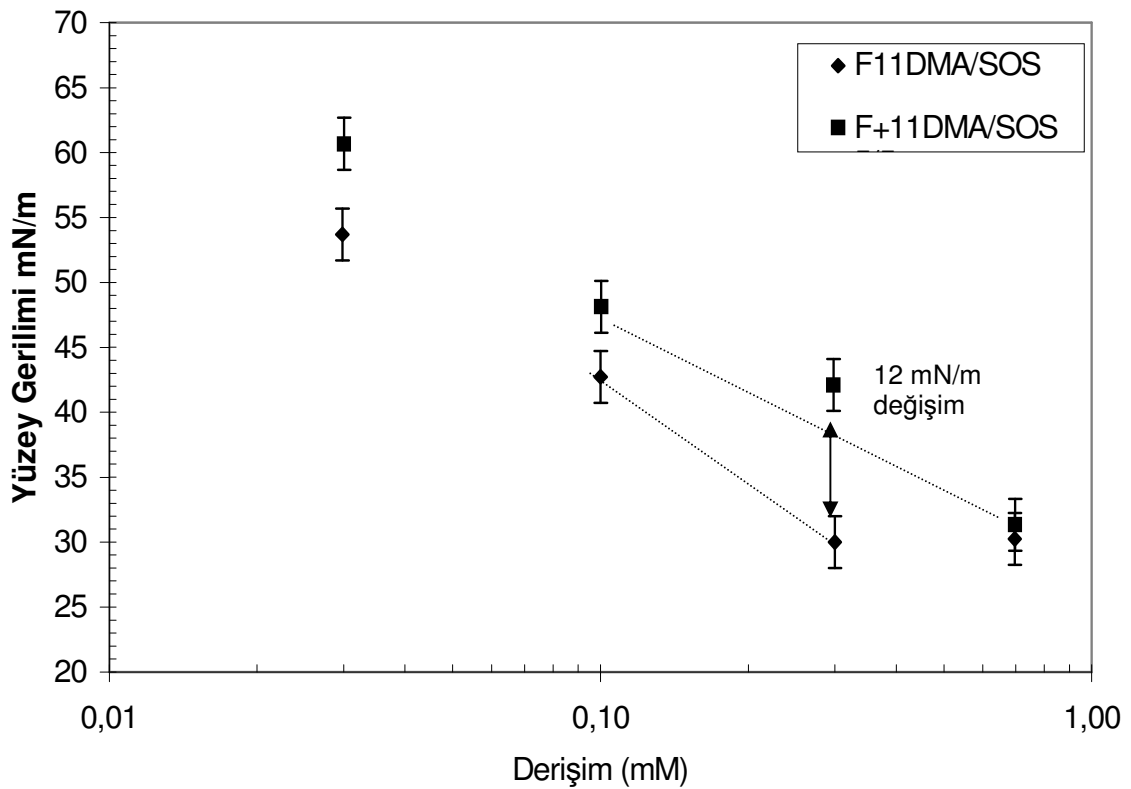
oksitlenmiş 8/2 karışım sistemine etkileşimin indirgenmiş 8/2 sistemine göre fazla olduğunu göstermekte ve daha düşük yüzey gerilimi değerlerine ulaşılabilmesini açıklamaktadır. F_{11}^{+} DMA/SOS 8/2 karışım sisteminin molekül başına düşen ortalama alanı 42.61 \AA^2 olarak hesaplanmıştır. Ortalama alan değeri de indirgenmiş 8/2 karışım sistemine göre (64.6 \AA^2) daha azdır. Bu sonuç yüzey geriliminin daha az olması durumunu açıklamaktadır. Etkileşimin daha fazla olması sonucunda KMK'nın daha düşük olması beklenirdi ama indirgenmiş 8/2 karışım sistemine göre bu değer daha fazladır (Çizelge 4.9.). Bunun nedeni oksitlenme sonucunda F_{11} DMA'nın hidrofobitesi azalmış ve ara yüzeydeki oranı düşmüştür ama çözelti içerisinde de elektrostatik güçlerin fazlalığından dolayı misel oluşturmakta zorlanmıştır diye düşünülmektedir.

5/5 F_{11} DMA/SOS karışım sistemi oksitlendiğinde KMK değeri 0.5 mM'den 0.7 mM'ye yükselirken, limit yüzey gerilimi değeri 26 mN/m'den, 25 mN/m 'ye düşmekte, 8/2 F_{11} DMA /SOS oksitlendiğinde KMK değeri 0.6 mM'den 1.0 mM'ye yükselirken, limit yüzey gerilimi değeri 27.8 mN/m'den, 24 mN/m'ye düşmektedir. Çözelti içerisinde F_{11} DMA moleküllerinin derişimi 8/2 karışım oranında, 5/5 karışım oranına göre daha fazladır ve oksitlenme sonucunda su-hava ara yüzeyinden daha fazla F_{11} DMA molekülü ayrılmaktadır. Bu durum oksitlenme sonucunda $X_{F_{11}DMA}$ değerlerinin değişiminden açıkça görülmektedir. 5/5 karışım oranı için oksitlenme sonucunda $X_{F_{11}DMA}$ 0.749'dan 0.718'e düşerken, 8/2 karışım oranında 0.823'ten, 0.743'e düşmektedir. Mol kesirlerinin ara yüzeydeki değişimlerindeki bu farkın KMK değerinin 8/2 karışım oranında oksitlenme ile daha fazla artmasını sağladığı düşünülmektedir.

Katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler elektrolit konsantrasyonundan en fazla etkilenen yüzey aktif madde çeşitleridir (Rosen,1989). Elektrolit derişimi arttıkça yüklü moleküllerin elektrostatik çift tabakanın kalınlığında ($1/K$, Debye uzunluğu) azalma gerçekleşir ve bunun sonucunda itme kuvvetleri daha kısa mesafelerde etkili olur (Örneğin 1:1 elektrolit içeren sulu çözeltinin oda sıcaklığında $1/K$ değerleri:1 M için 3 \AA , 0.1 M için 10 \AA , 0.01 M için 30 \AA , 1 mM için 100 \AA ve 0.1 mM için 300 \AA şeklindedir (Rosen,1989)). Bu da moleküllerin birbirine daha yakın bir şekilde monolayera adsorbe olarak aşırı yüzey konsantrasyonunu artırmalarını

dolayısıyla molekül başına düşen alanı azaltmalarını ve kritik miselleşme derişimini düşürmelerini sağlar (Rosen,1989).

Yüzey gerilimi incelemesinde değişik tuz konsantrasyonu ile ilgilenilmesinin sebebi, tuz derişiminin oksitlenmiş sistemlerle indirgenmiş sistemler arasındaki yüzey gerilimi değerini etkileyip etkilemediğini görmektir. Bu nedenle 10 mM Li_2SO_4 kullanarak $\text{F}^+_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 ve $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.6. $\text{F}^+_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 ve $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 karışım sistemlerinin 32.8 °C ve 10 mM Li_2SO_4 içindeki yüzey gerilimi-log derişim grafiği.

$\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 karışım sisteminin KMK değeri 0.3 mM ve limit yüzey gerilimi değeri 30 mN/m olarak ölçülmüş, $\text{F}^+_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 karışım sisteminin KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri incelenen derişim aralığı itibariyle tespit edilememiştir. Oksitlenmiş karışım sisteminin yüzey gerilimi değerlerinin, indirgenmiş karışım sistemi yüzey gerilimi değerlerinden 6-12 mN/m arasında daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 4.6.).

FDMA molekülü ile yapılan çalışmada (Aydoğan, 2002) elektrolit olarak, 1 mM ve 100 mM Li_2SO_4 kullanılmış ve bu çalışmada tuzun 1 mM olduğu durumda FDMA molekülünün yüzey gerilimi değeri ile F^+DMA molekülünün yüzey gerilimi değeri arasında 15 mN/m'ye varan artışlar görülmüş 100 mM Li_2SO_4 konsantrasyonunda ise 5 mN/m 'ye varan artışlar görülmüştür (Bölüm 2.2.4). Bu çalışmada tuz (Li_2SO_4) konsantrasyonunun 10 mM olduğu düşünüldüğüne, oksitlenme sonucu yüzey geriliminde 12 mN/m'ye varan artışın literatürle uyduğu düşünülmektedir.

Çalışılan karışım sisteminde indirgenmiş durumda iken +1 yüklü katyonik iyon ($\text{F}_{11}\text{DMA}^+$) ve -1 yüklü anyonik iyon (OS^- ,oktil sülfat) bulunmakta ve oksitlenmiş durumda +2 yüklü katyonik iyon ($\text{F}^+_{11}\text{DMA}^+$) ve -1 yüklü anyonik iyon (OS^- ,oktil sülfat) bulunmaktadır. Tuz konsantrasyonu 100 mM'den 10 mM'ye düşünce yüklü moleküller arasındaki perdeleme azalmış ve Debye uzunluğu artmıştır. Bu da moleküllerin birbiri ile elektrostatik etkileşimlerini kolaylaştırmıştır (Aydoğan, 2001). Oksitlenmiş karışım sisteminin doğası gereği itme kuvvetleri, çekme kuvvetlerine baskın durumda ve elektrostatik etkileşim tuz derişiminin azalması sonucunda kolaylaşmış durumdadır. Bu etkiler oksitlenme sonucunda yüzey gerilimi değerlerinde görülen artışın 10 mM tuz derişiminde, 100 mM tuz derişimine göre daha fazla olmasını açıklamaktadır.

Çizelge 4.11. X_{SOS} SOS'UN monolayerdaki yüzey mol oranı, f_{SOS} , $f_{\text{F}_{11}\text{DMA}}$ ve $f_{\text{F}^+_{11}\text{DMA}}$ SOS, F_{11}DMA ve $\text{F}^+_{11}\text{DMA}$ aktivite sabitleri, β^σ monolayer etkileşim parametresi, ΔH_E (kJ/mol) karışımın aşırı entalpi değeri 5/5 $\text{F}^+_{11}\text{DMA}/\text{SOS}$ ve $\text{F}_{11}\text{DMA}/\text{SOS}$ karışımı 10 mM Li_2SO_4 içinde, 305.95 K ve 40 mN/m standart yüzey gerilimi değerinde.

Karışım sistemi	X_{SOS}	f_{SOS}	$f_{\text{F}_{11}\text{DMA}}$ ve $f_{\text{F}^+_{11}\text{DMA}}$	β^σ	ΔH_E (kJ/mol)
5/5 $\text{F}_{11}\text{DMA}/\text{SOS}$	0.389	0.0003	0.0383	-21.5669	-13.0389
5/5 $\text{F}^+_{11}\text{DMA} / \text{SOS}$	0.405	0.0009	0.0387	-19.8252	-12.1521

Çizelge 4.11 de görüldüğü gibi tuz konsantrasyonu 100 mM'dan (Çizelge 4.2.) 10 mM'a düşünce etkileşim parametresi ve aşırı entalpi değerleri artmaktadır. Bu durum 10 mM tuz konsantrasyonunda sinerjinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni tuz konsantrasyonu azalınca moleküller arasındaki perdeleme azalmış ve elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile SOS ve F₁₁DMA molekülleri birbirine daha kolay yaklaşmışlardır. Ara yüzeydeki F₁₁DMA oranı azalmış buda nötrleşmemiş F₁₁DMA oranının azalmasına dolayısıyla yüzeydeki elektriksel yüklerin azalmasına neden olmuştur. Tuz derişiminin (Li₂SO₄) 100 mM'dan 10 mM'a düşmesiyle Şekil 4.6'daki grafikte de görüldüğü gibi KMK değeri 5/5 indirgenmiş F₁₁DMA/SOS karışım sistemi için 0.5 mM'den 0.3 mM'ye düşmüştür. Gibss adsorpsiyon denkleminde 5/5 F₁₁DMA/SOS karışımı için 10 mM tuz içerisinde alan hesaplanmış ve 41.24 Å² olarak bulunmuştur. Ortalama alanını azalmış olması KMK'daki bu düşüşü açıklamaktadır.

4.2. Çözelti Özelliklerinin İncelenmesi

Katyonik anyonik surfaktant karışımlarının diğer bir özellikleri de bu moleküllerin tek başına kullandıklarında elde edilen kümeleşmelerden farklı yapılarda kümeleşmeler oluşturmalarıdır. Örneğin bu karışım sistemleri spontane vezikül oluşturabilmektedirler (Marques, 1998). Oluşturulan kümeleşmelerde surfaktantların oranı, yapıları önemli bir rol oynamaktadır. Bu kısımda yüzey özellikleri ve sinerjik etkileri incelenen karışım sistemlerinin oluşturduğu kümeleşmeler incelenmiştir. Bu amaçla DLS ve SLS metotlarından yararlanılmış hem boyut hem de şekil analizi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında yüzey gerilimi incelemelerinden faydalanarak kritik miselleşme derişimi üzerindeki konsantrasyonlarda dinamik ve statik ışık taraması (DLS, SLS) metodu ile karışım sistemleri içerisinde oluşan kümeleşmeler incelenmiştir. Bunun için öncelikle SLS çalışmalarında gerekli olan dn/dc oranı değişik karışım konsantrasyonlarında kırılma indisi ölçümleri yapılmış ve bu değer 0.15 olarak bulunmuştur.

Çözelti özellikleri 10 mM ve 100 mM Li_2SO_4 olmak üzere iki ayrı tuz konsantrasyonunda incelenmiş olup yapılan çalışmalar ve değerlendirmeleri bu bölümde sunulmuştur.

4.2.1. 100 mM Tuz Çözeltisi İçinde Yapılan Çalışmalar

Öncelikle $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ 5/5 oranında karışım sisteminin KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içinde SLS ve DLS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 30-150° açıları arasında ve 5° aralıklarla yapılmıştır. SLS verileri ALV-Stat özel yazılımı ile incelenmiştir. Verilerin incelenmesinde; Berry q1, q2 ve Guinier q2 metotları kullanılarak karışım sistemi içindeki yapıların moleküler ağırlıkları, gyration yarıçapları hesaplanmıştır. Dinamik ölçümden 90°deki hidrodinamik yarıçapları incelenmiş ve SLS verileri çeşitli formüllere uyarlanarak çözelti içerisindeki yapıların şekilleri analiz edilmiştir. Kullanılan formüller ve metotlar deneysel yöntem bölümünde verilmiştir.

Anyonik katyonik yüzey aktif madde karışım sistemlerinde baş grupları arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı çift-kuyruklu kompleks yapılar oluştuğu ve bu komplekslerin yapısına bağlı olarak da oluşan kümeleşmelerin türünün değiştiği, aynı kuyruk uzunluğundaki katyonik, anyonik yüzey aktif madde karışımlarında genelde eşit derişimde elektrostatik kuvvetlerin birbirini nötrlemesi sonucunda çökelek oluştuğu, farklı oranlarda karıştırıldıklarında vezikül, küresel misel, solucan tipli miseller gibi değişik boyutta ve şekilde kümeleşmeler meydana getirdikleri, yüzey aktif maddelerin farklı kuyruk uzunluğuna sahip olduğu durumlarda ise çökelek oluşumunun yüksek seyreltme durumunda veya eşit molarite de oluştuğu belirtilmektedir (Kaler, 1996). Ferrosen grubu içeren katyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde 4-6 nm çapında küresel miseller oluşturduğu söylenmektedir (Aydoğan, 2001)

Anyonik katyonik yüzey aktif madde karışım sistemlerinde oluşan çift-kuyruklu komplekslerin yapısı paketleme parametresine (Genel Bilgiler 2.2.) bağlı olarak açıklanabilir. Çalışılan sistemde anyonik yüzey aktif maddesi olarak SOS, ve katyonik yüzey aktif maddesi olarak F_{11}DMA ve bu moleküller arası elektrostatik etkileşimi kontrol edebilmek amacıyla 100 mM Li_2SO_4 tuz kullanılmıştır. SOS,

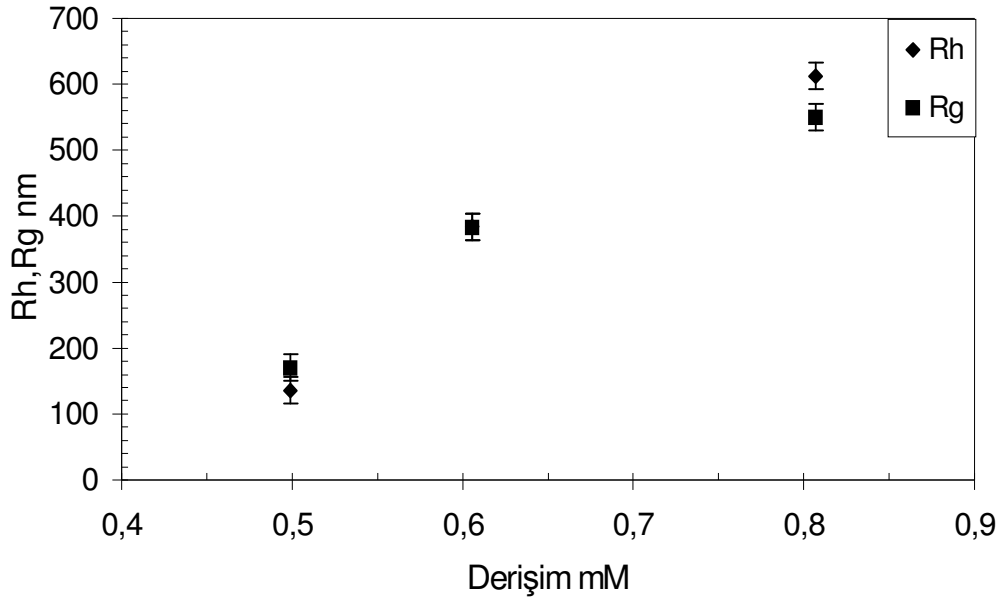
F₁₁DMA ve 100 mM Li₂SO₄ tuzu ile hazırlanan karışım sistemlerinde eşit derişimde dahi çökelek oluşumu gözlenmemiştir. Çünkü SOS (8 karbonlu) ve F₁₁DMA (11 karbonlu) moleküllerinin kuyruk uzunlukları birbirinden farklıdır, F₁₁DMA yapısında ferrosen grubu bulunmaktadır ve toplam yüzey aktif madde miktarı fazla değildir. Karışım sisteminin sahip olduğu bu özellikleri paketleme parametresi ile birlikte düşünüldüğünde, elektrostatik etkileşimden dolayı oluşan çift-kuyruklu kompleksin baş gruplarının kapladığı alan azalacak, hidrofobik grubun sahip olduğu hacim artacak böylece paketleme parametresi artacaktır. Kuyruk uzunlukları arasındaki asimetriden dolayı kompleks kafes (lattice) yapısına simetrik yapılara göre daha zor oturacaktır denilmektedir (Tomašić, 1999). Bu nedenlerden dolayı çift-katmanlı (bilayer) ya da solucan benzeri yapının oluşumu beklenmektedir.

Çözelti içerisinde kompleks oluşturmamış yüzey aktif maddelerin oluşan kümeleşmelerin yapısına girmesi sebebiyle derişim arttıkça oluşan kümeleşmelerin büyüdüğü söylenmektedir (Tomašić, 1999). Rg/Rh oranı ~0.78 olduğu durumda sistemdeki kümeleşmelerin türünün katı küre veya çok katmanlı vesikül, ~1.0 olduğu durumlarda ince kabuklu vezikül, ~1.5-1.7 olduğunda gelişigüzel kangal, ~2.0 olduğu durumda çubukların olduğu söylenmektedir (Brown, 1996). Ayrıca çözelti içerisinde oluşan vesikül kümeleşmelerin genellikle küresel olduğu ve bu yapıların küçük tek katmanlı (10-50 nm çapında), büyük tek katmanlı (50-500 nm çapında) ve çok katmanlı (1-50 µm çapında, soğan) olabildiği söylenmektedir (Marques, 1998).

Şekil 4.7'de karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişim ile derişim grafiği verilmiştir. Derişim aralığı 0.5-0.8 mM için hidrodinamik yarıçap 135-612 nm arasında, gyration yarıçap ise 170-549 nm arasında derişmektedir. Tüm veriler Çizelge 4.12'de tablo olarak sunulmuştur.

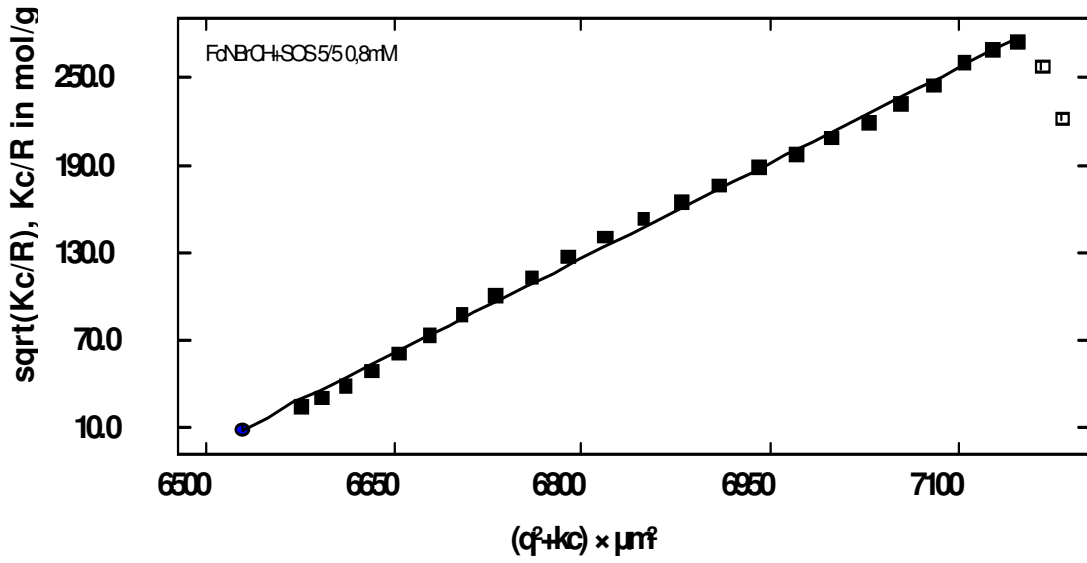
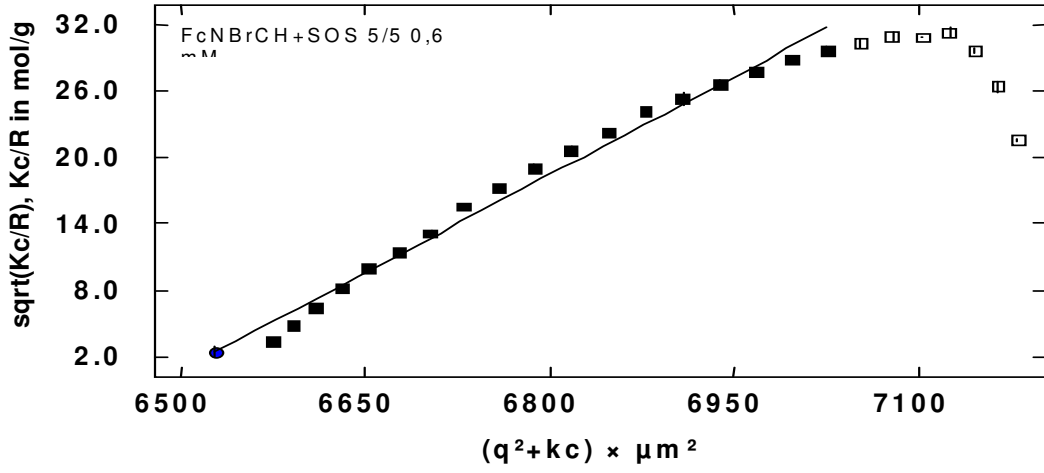
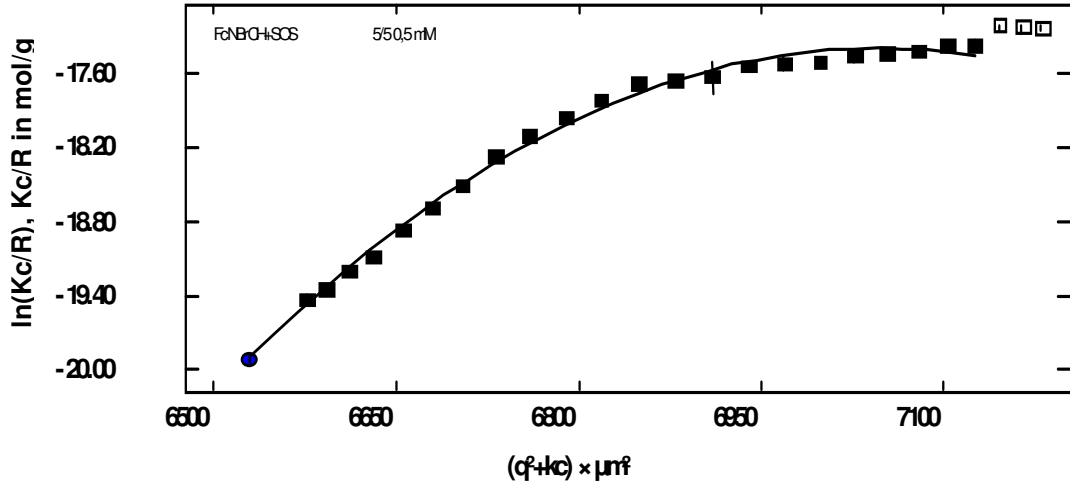
Çizelge 4.12. 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F₁₁DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Örnek ve Analiz Yöntemi	C(mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
0.5 mM 5/5 100 mM Li ₂ SO ₄ Guinier q2	0.4988	135.74	170.3	1.25
0.6 mM 5/5 100 mM Li ₂ SO ₄ Berry q1	0.6056	383.8	383.1	1.00
0.8 mM 5/5 100 mM Li ₂ SO ₄ Berry q1	0.807	612.68	549.8	0.90

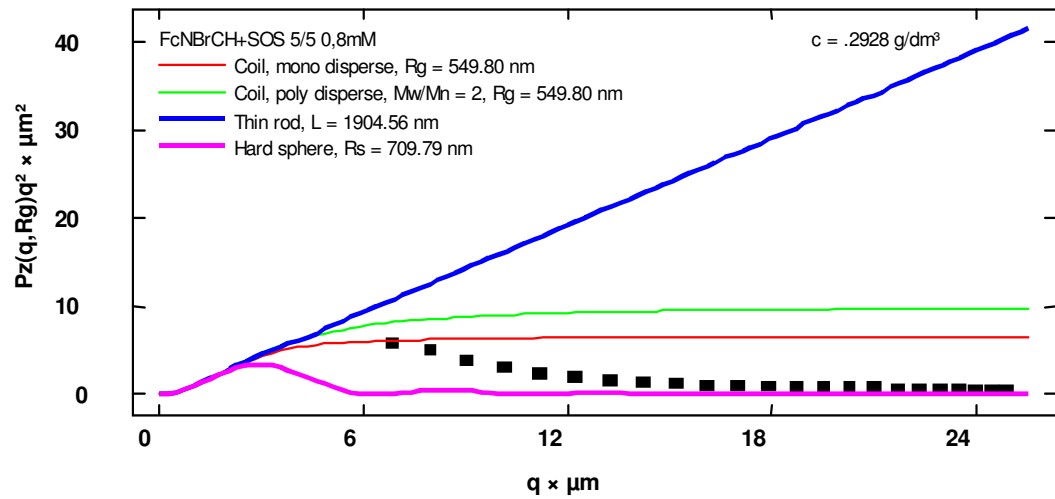
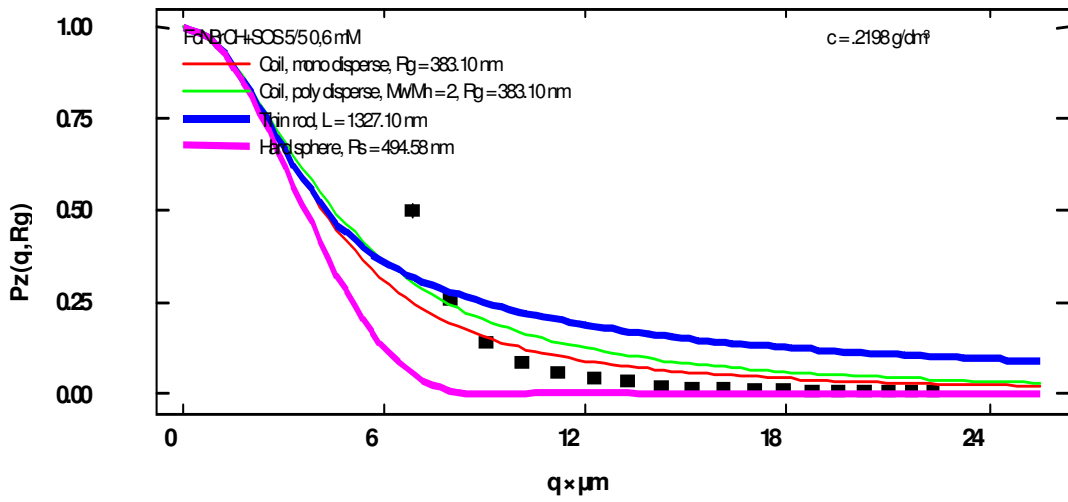
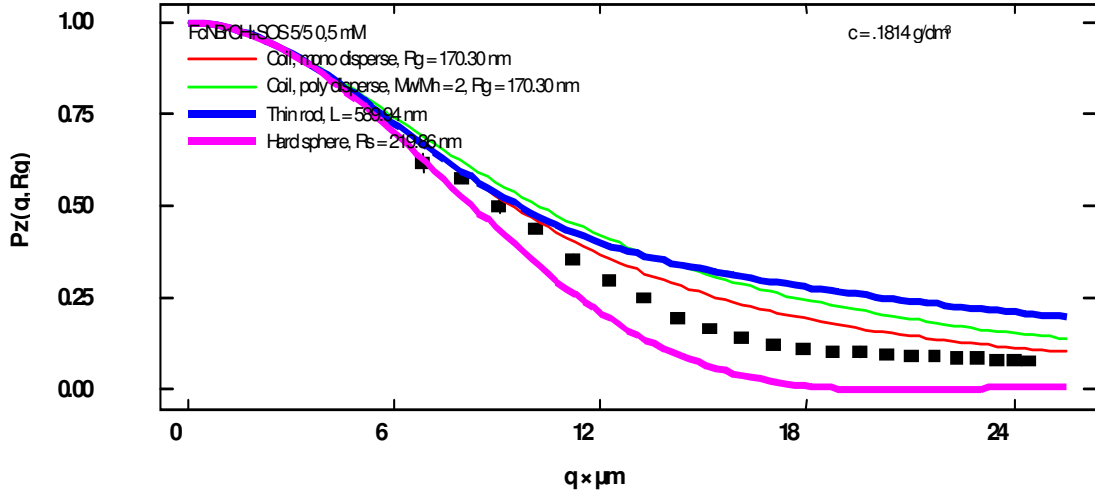


Şekil 4.7. 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F₁₁DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik (Rh) ve gyration (Rg) yarıçapları.

Çizelge 4.12'de Rg/Rh oranı 0.5 mM 'da 1.25, 0.6 mM'da 1.0 ve 0.8 mM'da 0.9 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.9'daki şekil analizi figürleri ve Tablo 4.12'deki Rg/Rh oranları, moleküler ağırlıklar ve geometrik paketleme parametresi toplu olarak düşünüldüğünde elde edilen kümeleşmelerin, 0.5 mM derişimde kangal yapıda, 0.6 mM'da tek katmanlı vesikül, 0.8 mM'da çok katmanlı vesikül yapıda olduğu görülmüştür. Şekil 4.8'de verileri çözümlmek için kullanılan metotların grafikleri verilmiştir.

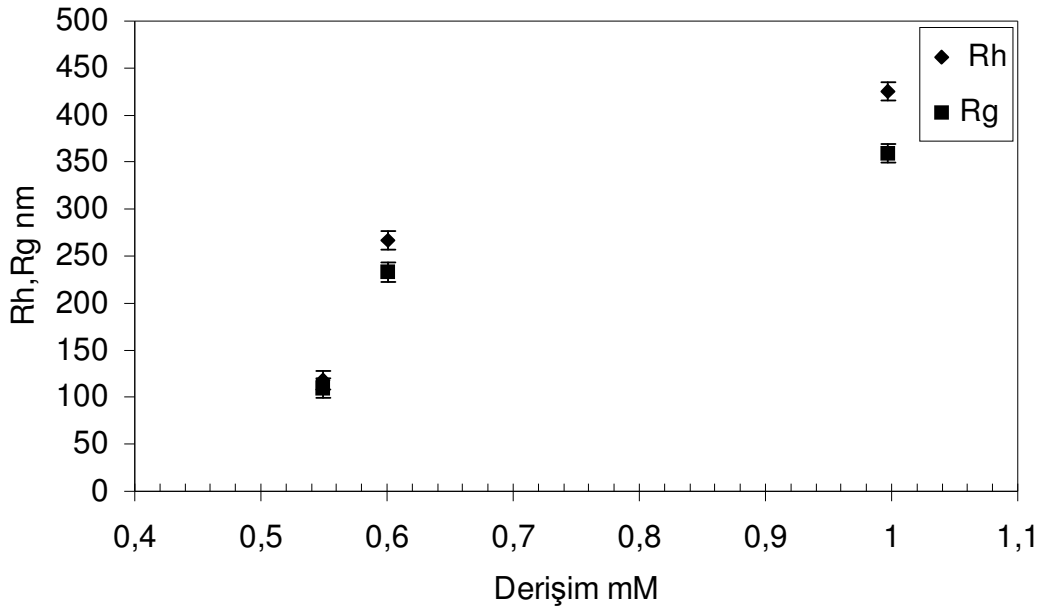


Şekil 4.8. Sırasıyla 0.5 mM 5/5 için Guinier q^2 , 0.6 mM 5/5 için Berry q^1 , 0.8 mM 5/5 için Berry q^1 metotları.



Şekil 4.9. Sırasıyla 0.5 mM 5/5 için Guinier q^2 'ye, 0.6 mM 5/5 için Berry q^1 'e, 0.8 mM 5/5 için Berry q^1 'e göre şekil analizi.

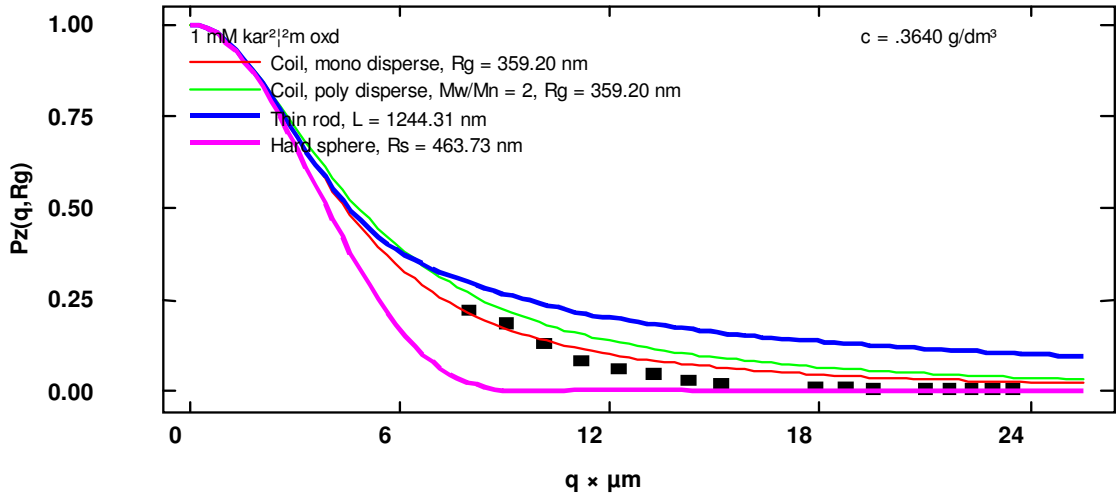
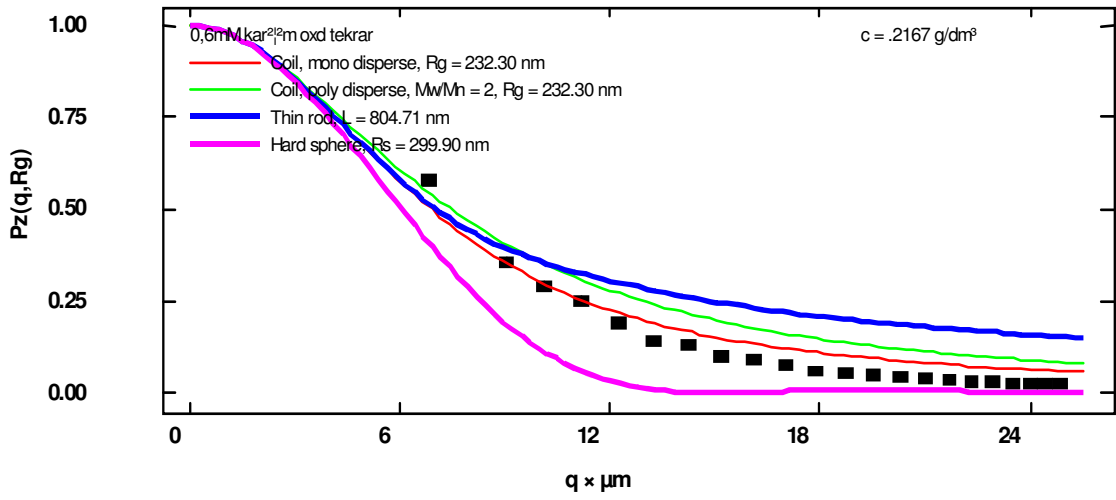
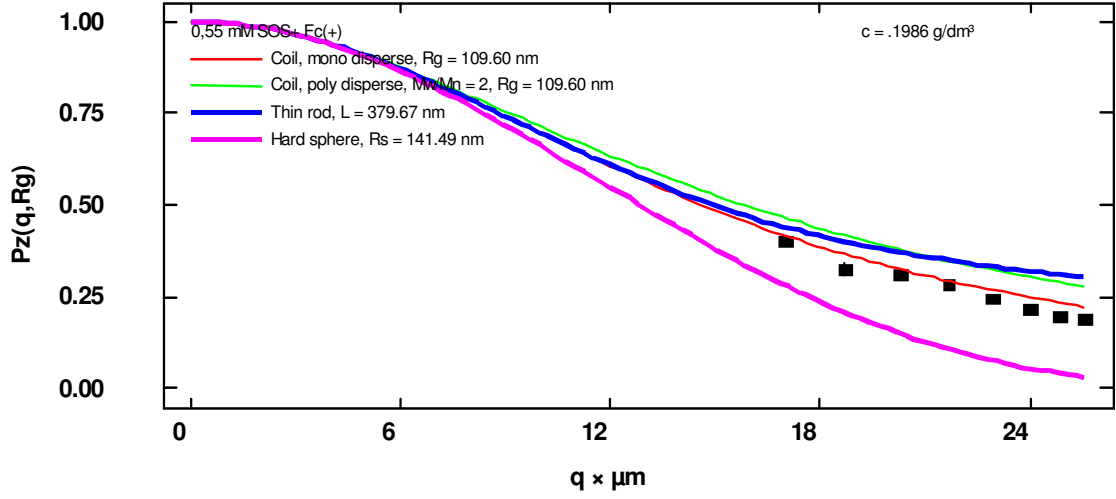
Çözelti özellikleri incelenmesinin ikinci aşamasında 5/5 karışım oranında 100 mM Li_2SO_4 içerisinde okside $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminin KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içinde DLS ve SLS ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 30-150° açıları arasında ve 5° aralıklarla yapılmıştır. SLS verileri ALV-Stat özel yazılımı ile incelenmiştir. Verilerin incelenmesinde; Berry q1, q2 ve Guinier q2 metotları kullanılarak karışım sistemi içindeki yapıların moleküler ağırlıkları, gyration yarıçapları hesaplanmıştır. Dinamik ölçümden 90°deki hidrodinamik yarıçapları incelenmiş ve SLS verileri çeşitli formüllere uyarlanarak çözelti içerisindeki yapıların şekilleri analiz edilmiştir.



Şekil 4.10. 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Çizelge 4.13. 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

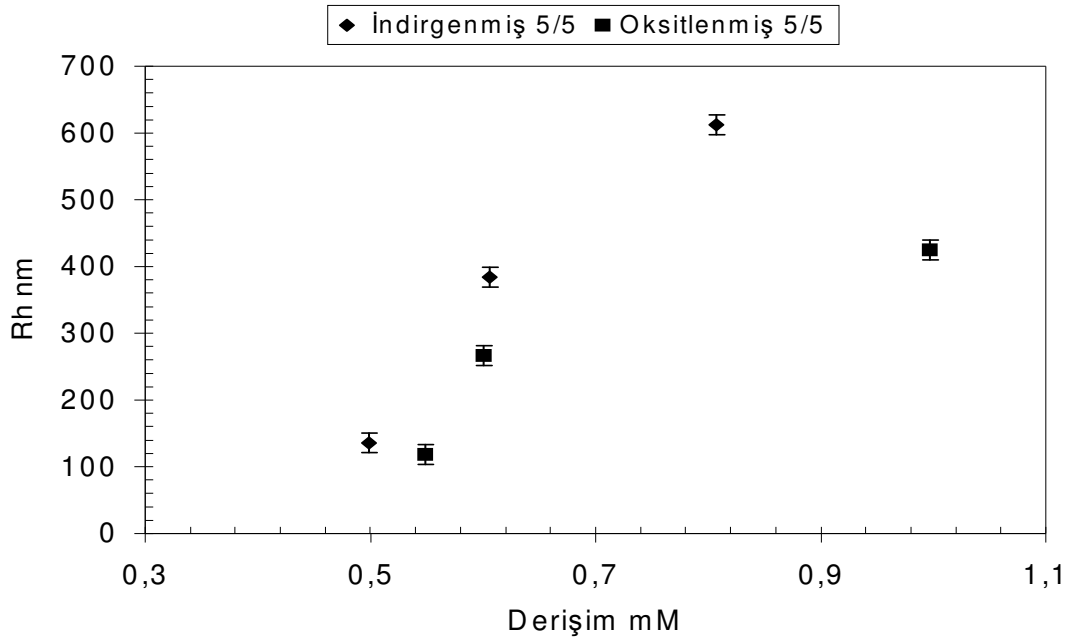
Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
0.55 mM 5/5 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.5491	118.38	109.6	0.93
0.6 mM 5/5 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.6010	266.7	232.8	0.87
1mM 5/5 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.9973	424.97	359.2	0.85



Şekil 4.11. Sırasıyla 0.55 mM 5/5 için Berry q_1 'e, 0.6 mM 5/5 için Berry q_1 'e, 1 mM 5/5 için Berry q_1 'e göre şekil analizi.

Şekil 4.10'da karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişim ile değişim grafiği verilmiştir. Derişim aralığı 0.55-1 mM için hidrodinamik yarıçap 118-424 nm arasında, gyration yarıçap ise 109-359 nm arasında değişmektedir. Tüm veriler Çizelge 4.13'te tablo olarak sunulmuştur.

Tablo 4.13'te Rg/Rh oranı 0.55 mM için 0.93, 0.6 mM için 0.87, 1 mM için 0.85 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar ve Şekil 4.11'deki şekil analizi grafikleri birlikte değerlendirilmiş olup, 0.55 mM ve 0.6 mM'da kangal yapıların olduğu, 1 mM'de çok katmanlı vesikül ya da kompakt kangal yapıların olduğu önerilmektedir.



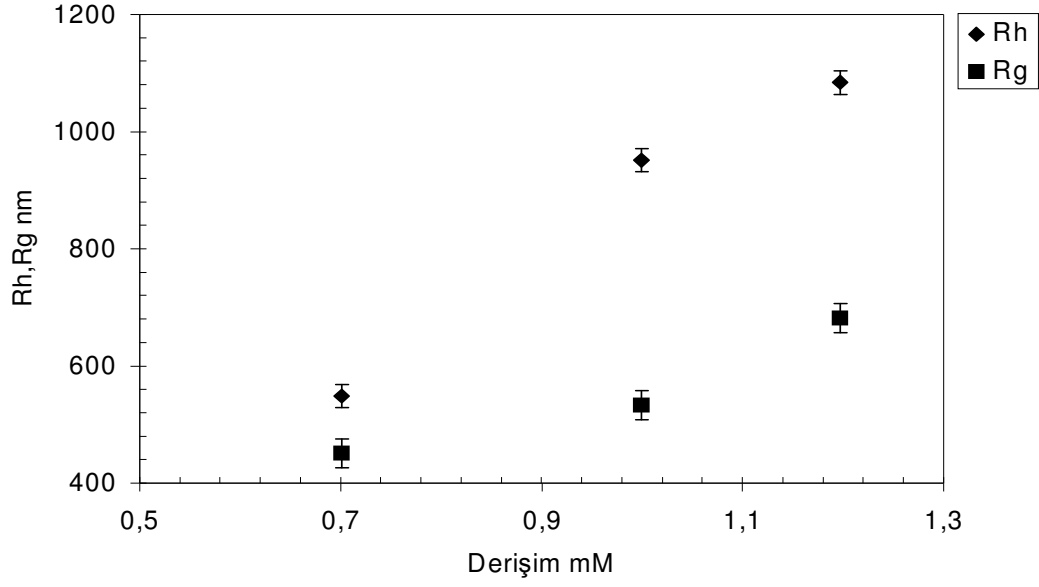
Şekil 4.12. 32.8 °C 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F₁₁DMA/SOS karışımı ve 5/5 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.12 incelendiğinde 100 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F₁₁DMA/SOS karışımı oksitlendiği zaman, sistem içerisindeki kümeleşmelerin boyutlarının önemli ölçüde azaldığı ve aradaki farkın derişim arttıkça 200 nm'ye kadar arttığı görülmektedir. Bu durum tez çalışmasının oksitlemenin kümeleşmelerin boyutlarını değiştireceği önerisini desteklemektedir. F₁₁DMA oksitlendiği zaman +1 durumdan +2 yüklü duruma geçmiş bu nedenle sistem içerisindeki yük dengesi değişmiştir. Yüzey özelliklerinin incelendiği bölümde yüzey aktif maddelerin hangi oranda

yüzeyde yer aldıklarını limit yüzey gerilimi değerleri üzerindeki 40 mN/m değerine göre hesaplanmıştı. Bu yöntem limit yüzey gerilimi değerinde kullandığı zaman kümeleşmelerin içindeki yüzey aktif madde oranını verecektir denilmektedir (Rosen, 1989). Bu nedenle limit yüzey gerilimi 26 mN/m'ye göre bu değer hesaplanmış ve X_{SOS} 0.34 olarak bulunmuştur. Oksitleme sonucu X_{SOS} 0.37'ye yükseldiği yani $F_{11}DMA$ molekülü sayısının kümeleşme içersisinde azaldığı tespit edilmiştir. Bu çözelti içerisinde itme kuvvetlerinin çekme kuvvetlerine oranla daha fazla arttığını göstermektedir çünkü oksitlenme sonucunda kümeleşme içerisinde elektrostatik yük artmış ve +2 yüklü iyonlar birbirini daha fazla bir kuvvetle iterken (Coulomb yasası $F = k \frac{q_1 q_2}{d^2}$) -1 yüklü iyonları indirgenmiş duruma göre daha fazla çekmelerine rağmen ve itme kuvvetlerindeki bu artıştan dolayı anyonik-katyonik kompleks oluşumu azalmış, daha küçük yarıçaplı kümeleşmeler meydana gelmiştir.

Çalışmanın 3. bölümünde karışım oranları değiştirilerek sistemdeki yapıların olası değişimleri incelenmiştir. Bu nedenle 8/2 karışım oranında 100 mM Li_2SO_4 içerisinde $F_{11}DMA/SOS$ karışım sisteminin KMK değerinin üzerinde değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içeren çözeltilerin özellikleri SLS ve DLS ile incelenmiştir. Şekil 4.13'deki hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle değişim grafiği ve değerlerin verildiği 4.14'teki tablo incelendiğinde 8/2 mM $F_{11}DMA/SOS$ karışımı içinde oluşan kümeleşmelerin 0.7-1.2 mM derişim aralığında, hidrodinamik yarıçaplarının 548-1083 nm, gyration yarıçaplarının 451-681 nm arasında değiştiği görülmektedir.

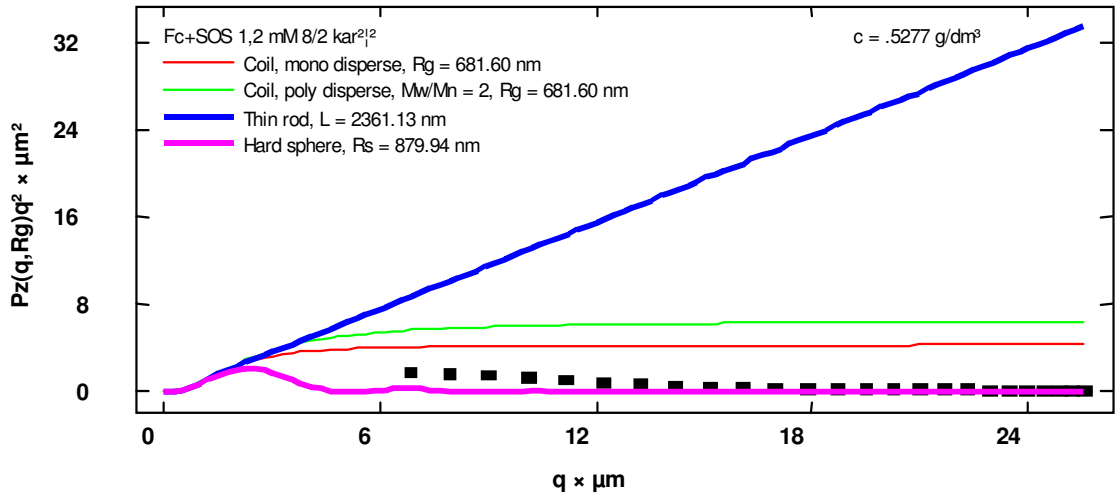
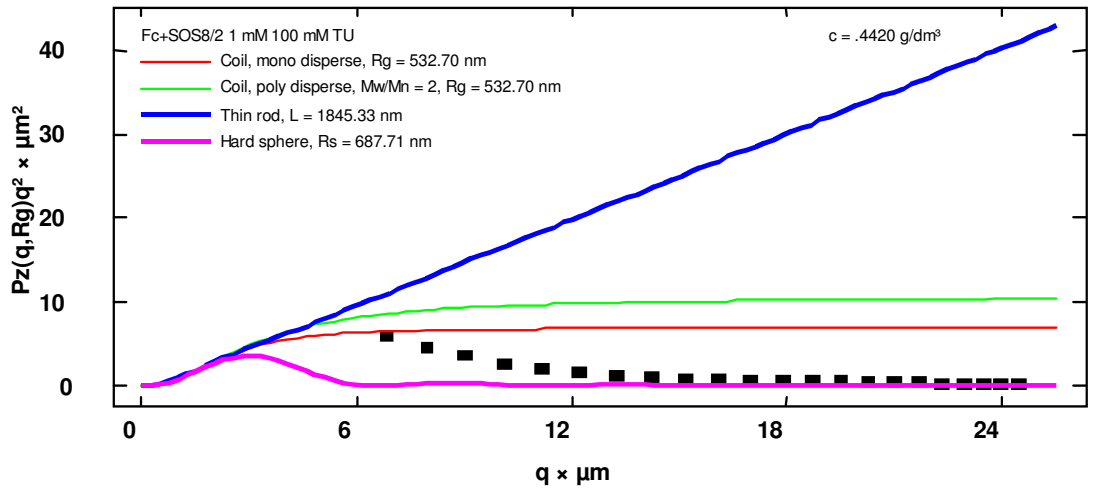
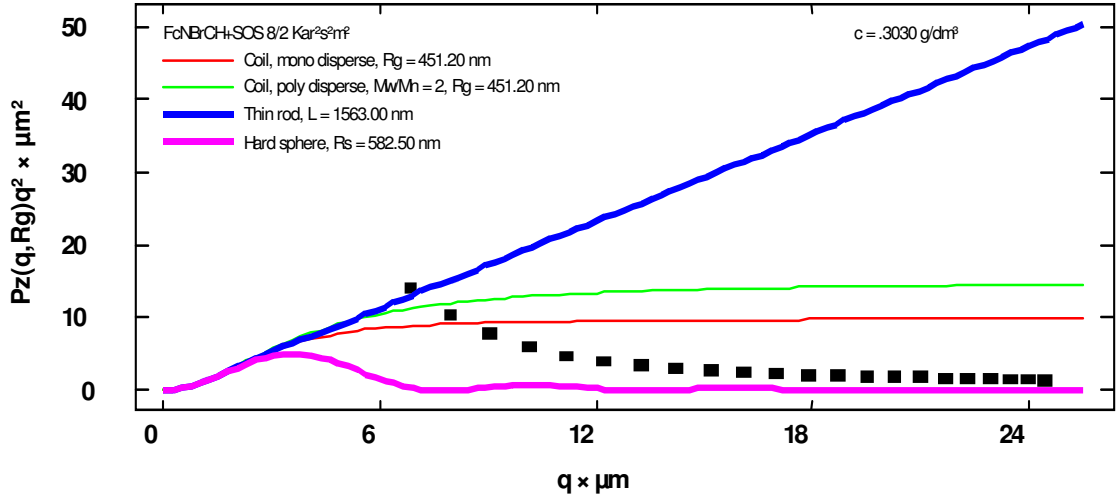
Karışım sisteminde oluşan kümeleşmeler için R_g/R_h oranları 0.7 mM'da 0.82, 1 mM'da 0.56, 1.2 mM'da 0.63 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.14'deki şekil analizi grafikleri incelendiğinde karışım sisteminde elde edilen form faktör değerlerinin katı küre şeklinin grafiğine benzediği görülmektedir. Şekil analiz grafikleri, R_g , R_h değerleri ve R_g/R_h oranları birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin çok katmanlı vesiküller olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.13. 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $\text{F}_{11}\text{DMA}/\text{SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Çizelge 4.14 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $\text{F}_{11}\text{DMA} / \text{SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
0.7 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.701	548.5	451.2	0.82
1 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q2	0.9989	951.14	532.7	0.56
1,2 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q2	1.197	1083.5	681.6	0.63

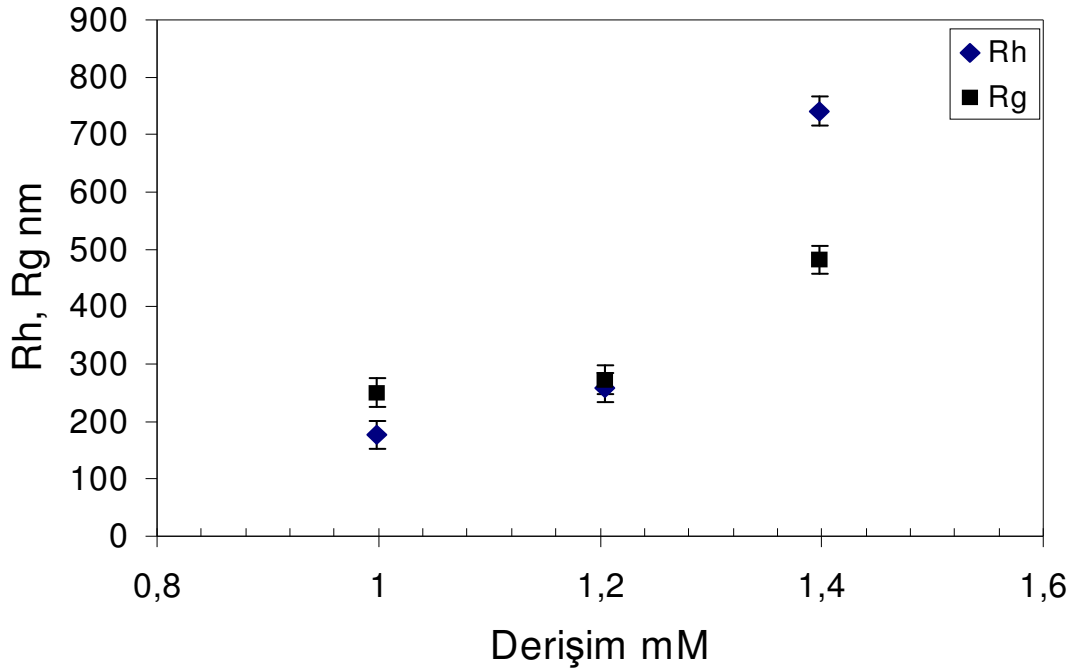


Şekil 4.14. Sırasıyla 0.7 mM 8/2 için Berry q1'e, 1 mM 8/2 için Berry q2'ye, 1.2 mM 8/2 için Berry q2'ye göre şekil analizi.

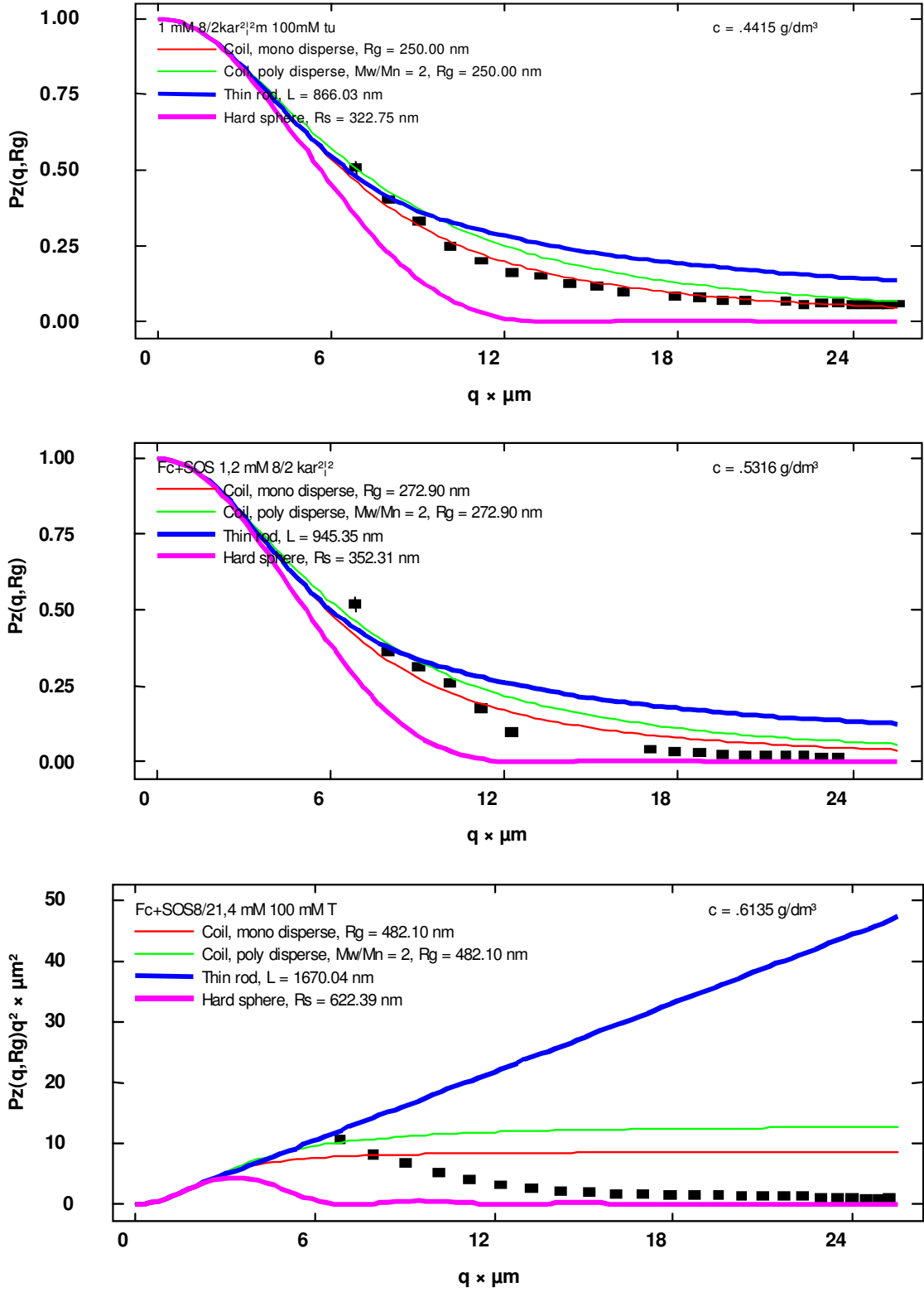
Çalışmanın 4. bölümünde 8/2 karışım oranında 100 mM Li_2SO_4 içerisinde $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminin KMK değerinin üzerinde değişik derişimlerde, 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 içeren çözeltilerin özellikleri SLS ve DLS ile incelenmiştir.

Çizelge 4.15. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları

Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
1 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q2	0.9985	177.0	250	1.41
1,2 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	1.2041	258.9	206.7	0.80
1.4 mM 8/2 100 mM Li_2SO_4 Berry q1	1.3978	740.9	482.1	0,65



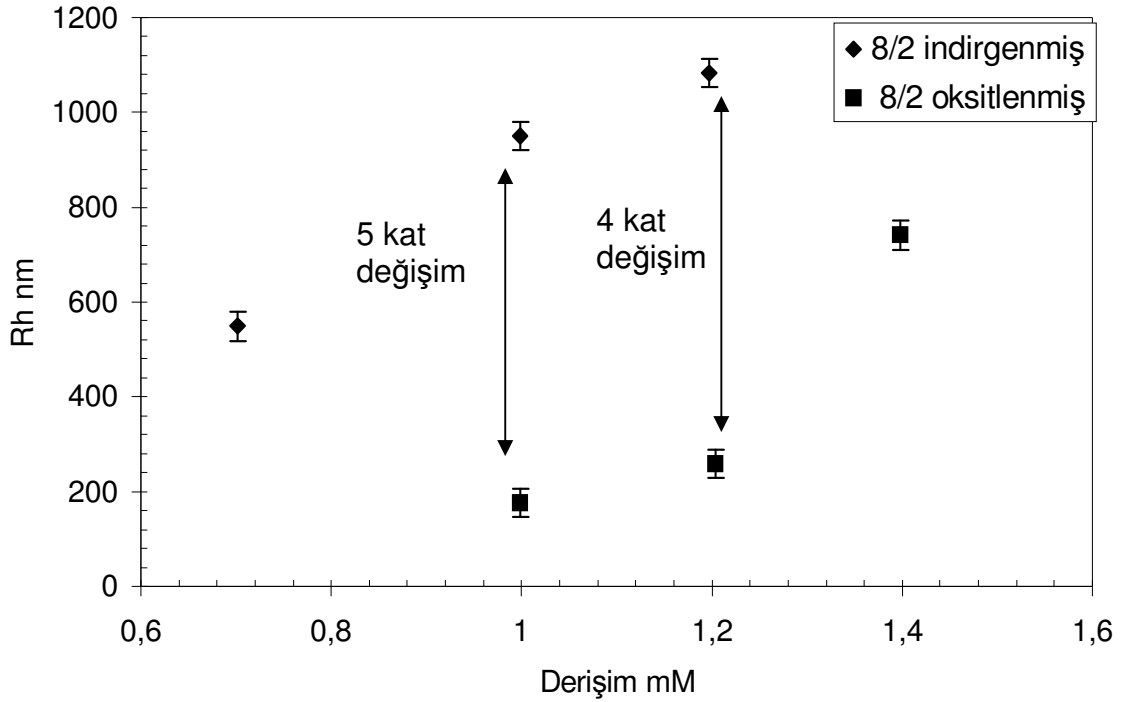
Şekil 4.15. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 $\text{F}^{+}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.



Şekil 4.16. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Berry q^2 'ye, 1.2 mM 8/2 için Berry q^1 'e, 1.4 mM 8/2 için Berry q^1 'ye göre şekil analizi.

Şekil 4.15'deki hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle değişim grafiği ve değerlerin verildiği 4.15'teki tablo incelendiğinde 8/2 mM F_{11}^{+} DMA/SOS karışımı içinde oluşan kümeleşmelerin 1-1.4 mM derişim aralığında, hidrodinamik yarıçaplarının 177-740 nm, gyration yarıçaplarının 250-482 nm arasında arttığı görölmektedir.

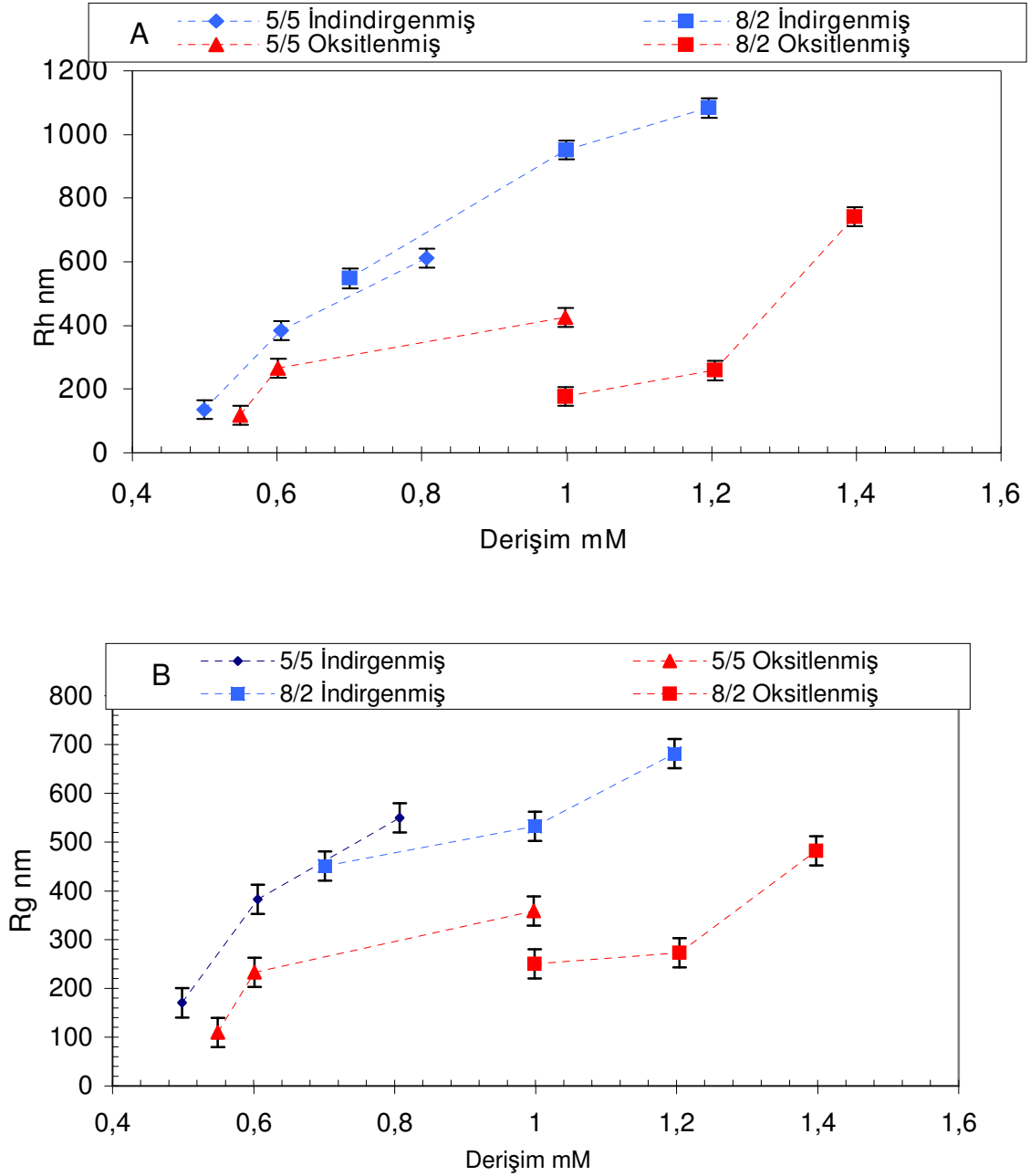
Karışım sisteminde oluşan kümeleşmeler için R_g/R_h oranları 1 mM'de 1.41, 1.2 mM'de 0.8, 1.4 mM'da 0.65 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.16'daki şekil analizi grafikleri ve R_g/R_h oranları birlikte düşünöldüğünde karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin 1 mM'de kangal, 1.2 mM'de çok katmanlı vesiköl, 1.4 mM'de ise daha büyük yarıçaplı çok katmanlı vesiköl yapı olduğu önerilmektedir.



Şekil 4.17. 32.8 °C ve 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 F_{11} DMA/SOS karışımı ve 8/2 F_{11}^{+} DMA /SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi derişimin artmasıyla hem oksitlenmiş karışımdaki kümeleşmelerin yarıçapları hem de indirgenmiş karışımdaki kümeleşmelerin yarıçapları artırmıştır. 8/2 $F_{11}DMA/SOS$ oksitlendiği zaman, karışım sistemindeki kümeleşmelerin hidrodinamik çapları önemli ölçüde azalmakta ve yarıçaplar arasında 824 nm'ye varan farklar görülmekte, 1 mM derişimde hidrodinamik yarıçap 5 kat azılırken, 1.2mM derişimde 4 kat azalmaktadır. 8/2 karışımı oksitlendiğinde 5/5 karışım sisteminde olduğu gibi $F_{11}DMA$ molekülleri $F_{11}DMA^+$ molekülüne dönüştüğünde sistemde elektrostatik kuvvetler artmış ve itme kuvvetleri etkin duruma gelerek kümeleşmelerin daha fazla büyümesinde limitleyici bir rol oynayarak yarıçapları daha küçük kümeleşmelerin oluşmasını sağlamıştır diye düşünülmektedir. 8/2 karışım oranında X_{SOS} 0.258 olarak hesaplanmıştır. Bunun anlamı kümeleşmeler içerisinde her 1 SOS'a karşılık 3 $F_{11}DMA$ molekülü var demektir. Karışım sisteminin oksitlendiği durumda X_{SOS} 0.310 olarak hesaplanmıştır. X_{SOS} değerinin artması demek $X_{F_{11}DMA}$ değerinin azalması demek olduğundan sistemde itme kuvvetlerinin daha etkili olduğu düşüncesi doğruluk kazanmaktadır.

Karışım oranını değiştirmekteki amaç solucan tipli miselleri elde edebilmektir çünkü kuyruk uzunluklarının farklı olduğu sistemlerde uzun kuyruğa sahip yüzey aktif maddenin karışımda daha fazla olmasının solucan tipli kümeleşmeler oluşturacağı söylenmektedir (Kaler, 1996). Bu nedenle 8/2 $F_{11}DMA /SOS$ karışımı denenmiştir. 1 mM 8/2 okside karışımda kangal benzeri yapıların görünmesi bu önerimizi doğrulamıştır.



Şekil 4.18. 100 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5, 8/2 F_{11}DMA /SOS karışımları ve 5/5, 8/2 F_{11}DMA /SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin (A) hidrodinamik ve (B) gyration yarıçapları.

Şekil 4.18'deki grafiklere bakıldığında 5/5 karışım sisteminin hem oksitlenmiş durumda hem de indirgenmiş durumda incelenen derişim aralıklarında oluşan kümeleşmelerin yarıçapı 8/2 karışım sistemine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, 5/5 karışım sisteminde moleküllerin birbirini daha kolay bularak kompleks oluşturduğu, 8/2 karışım oranında ise F_{11}DMA 'nın oranının daha yüksek olmasından dolayı itme kuvvetlerinin arttığı ve bu artışın

kümeleşmelerin büyümesi üzerinde sınırlayıcı bir etki yaptığı düşünülmektedir. Hidrodinamik yarıçapların arasında oksitlenme sonucu oluşan fark, 8/2 karışım oranında 824 nm iken, 5/5 karışım oranında 200 nm olarak hesaplanmıştır. Bu durumu $X_{F_{11}DMA}$ değerinin oksitlenme sonucundaki azalma değeri ile açıklamanın mümkün olduğu düşünülmekte; 8/2 karışım sistemi oksitlendiğinde $X_{F_{11}DMA}$ değeri 0.052 azalmakta, 5/5 karışım sistemi ise 0.03 azalmaktadır.

4.2.2. 10 mM Tuz Çözeltisi İçinde Yapılan Çalışmalar

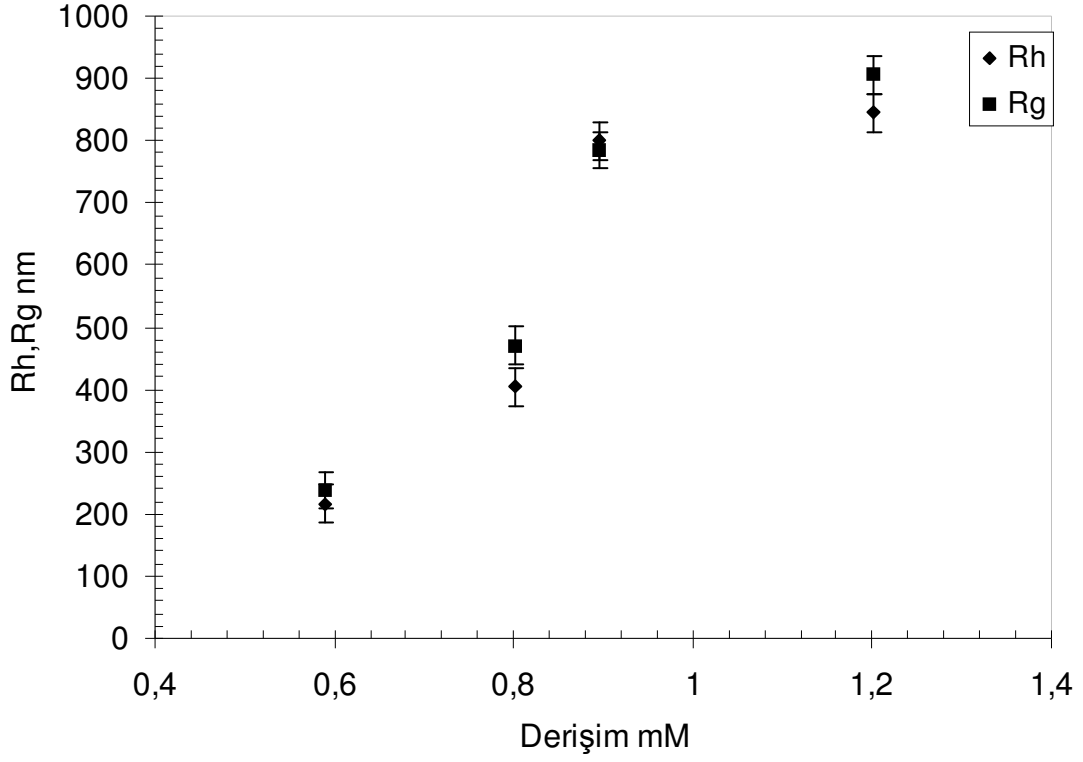
Tez çalışmasının bu kısmında; tuz derişiminin, oluşan kümeleşmelerin boyutu ve şekli üzerindeki etkisini gözlemlenmek amacıyla, 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içerisinde değişik karışım oranları ve derişimlerde hem oksitlenmiş karışım sistemleri hem de indirgenmiş karışım sistemleri incelenmiştir.

Önce $F_{11}DMA/SOS$ 5/5 oranında karışım sisteminin KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 10 mM Li_2SO_4 içinde DLS ve SLS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 30-150° açıları arasında ve 5° aralıklarla yapılmış ve SLS verileri ALV-Stat özel yazılımı ile incelenmiştir.

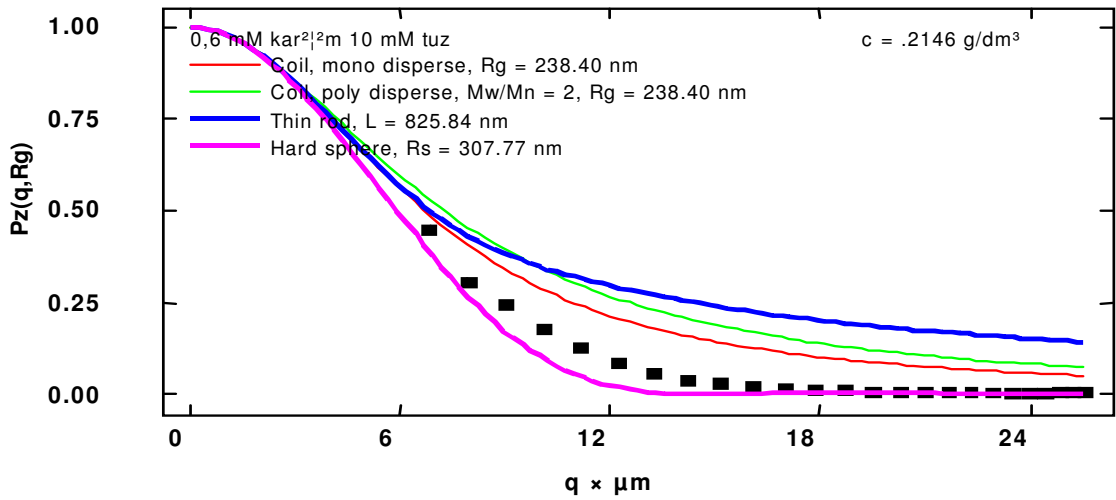
Şekil 4.19 'da 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{11}DMA/SOS$ karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle derişim grafiğı verilmiştir. Hidrodinamik yarıçap 0.6-1.2 mM derişim aralığında 216 nm'den 844 nm'ye kadar artmaktadır. Tüm hidrodinamik ve gyration yarıçapı değerleri Çizelge 4.16'daki tabloda verilmiştir.

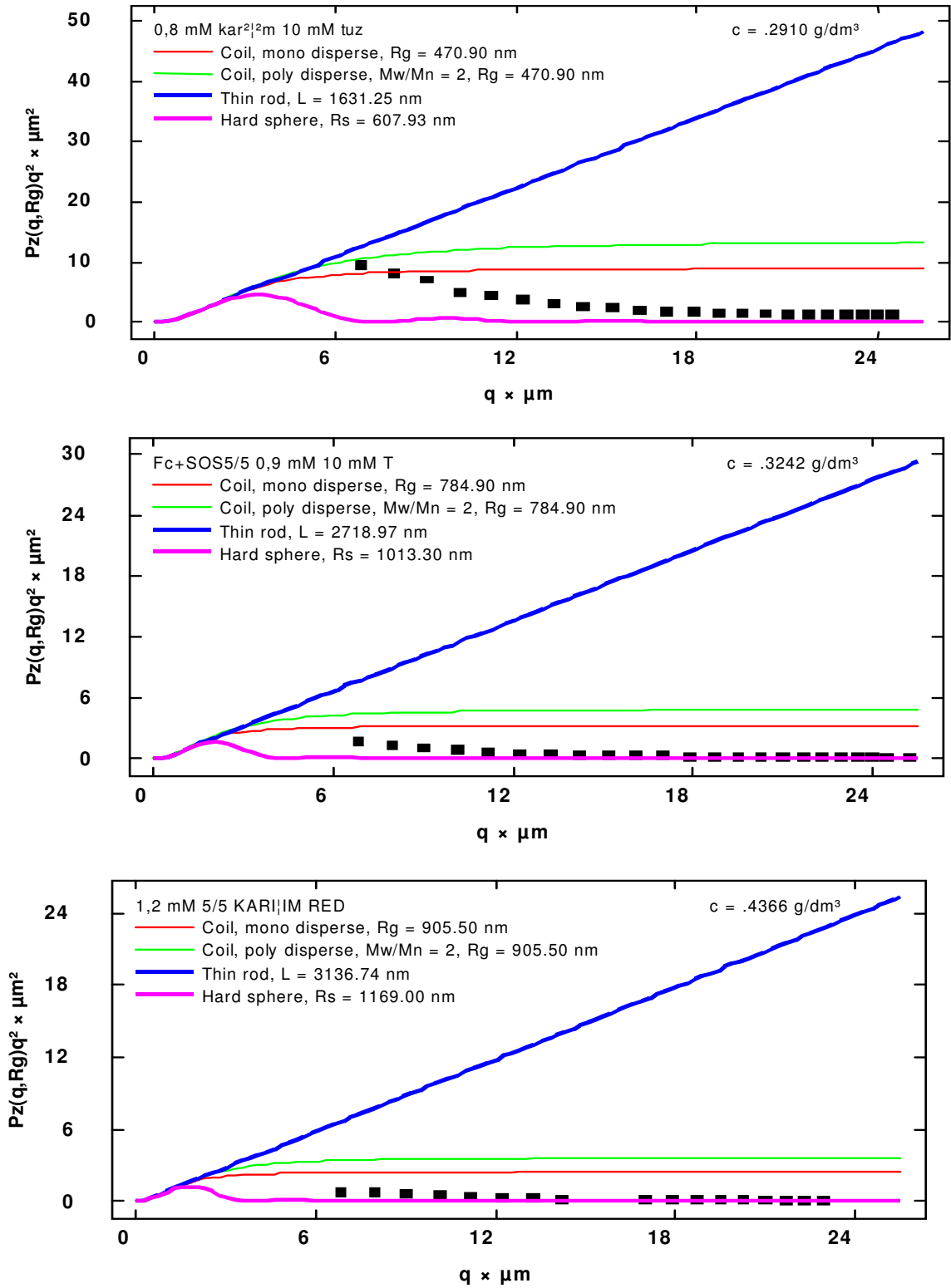
Çizelge 4.16. 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $F_{11}DMA/SOS$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
0.6 mM 5/5 10 mM Li_2SO_4 Guinier q2	0.5895	216.84	238.4	1.10
0.8 mM 5/5 10 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.8014	404.39	470.9	1.16
0.9 mM 5/5 10 mM Li_2SO_4 Berry q2	0.8910	799.64	784.9	0.98
1.2 mM 5/5 10 mM Li_2SO_4 Berry q2	1.2016	844.09	905.5	1.07



Şekil 4.19. 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 5/5 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.





Şekil 4.20. Sırasıyla 0.6 mM 5/5 için Guinier q^2 'ye, 0.8 mM 5/5 için Guinier q^2 'e, 0.9 mM 5/5 için Berry q^2 'ye, 1.2 mM 5/5 için Berry q^2 'ye göre şekil analizi.

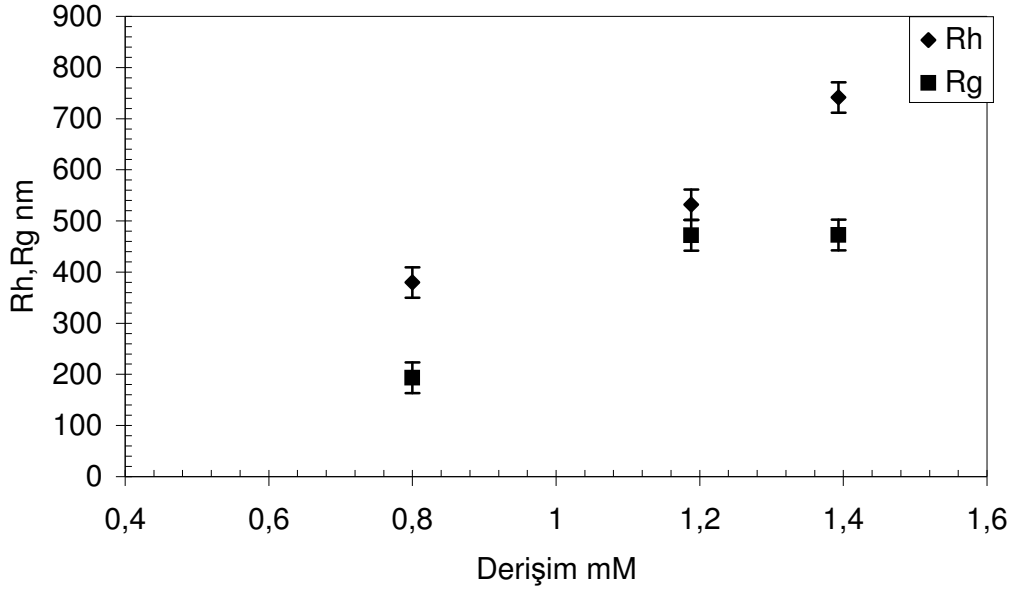
Çizelge 4.16'da Rg/Rh oranları hesaplanmış; bu oran 0.6 mM için 1.10, 0.8 mM için 1.16, 0.9 mM için 0.98, 1.2 mM için 1.07 olarak bulunmuştur. SLS ölçümleri sonucu Berry q1, q2, Guinier q2 metodları ile hesaplanan Rg, moleküler ağırlık değerlerinin şekil analizi formüllerine uyarlanması ile oluşan grafikler Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu grafikler ve Rg/Rh değerleri birlikte değerlendirildiğinde karışım sisteminde incelenen derişim aralığında tek ve çok katmanlı vezikül yapıların olduğu düşünölmektedir.

Çalışmanın 2. kısmında 10 mM Li₂SO₄ içinde 5/5 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sisteminde KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 10 mM Li₂SO₄ içinde SLS ve DLS ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 4.21'de 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle değişim grafiği verilmiştir. Hidrodinamik yarıçap 0.8-1.4 mM derişim aralığında 380 nm'den 741 nm'ye kadar artmaktadır. Tüm hidrodinamik ve gyration yarıçapı değerleri Çizelge 4.17'deki tabloda verilmiştir.

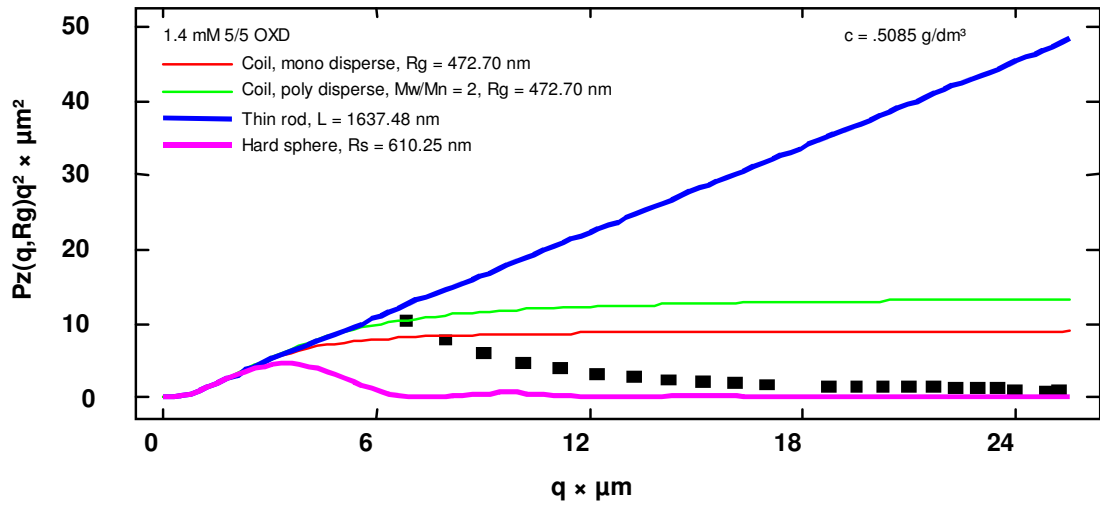
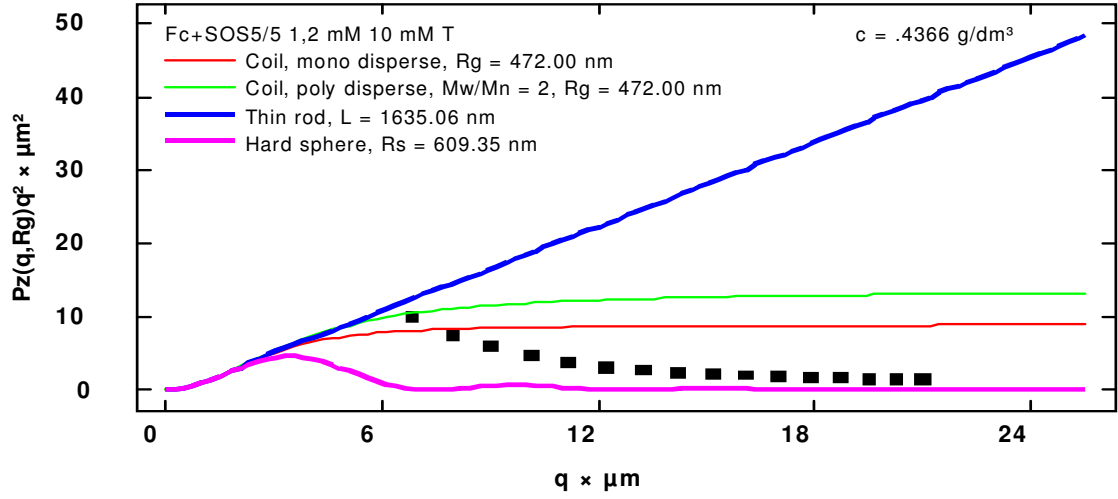
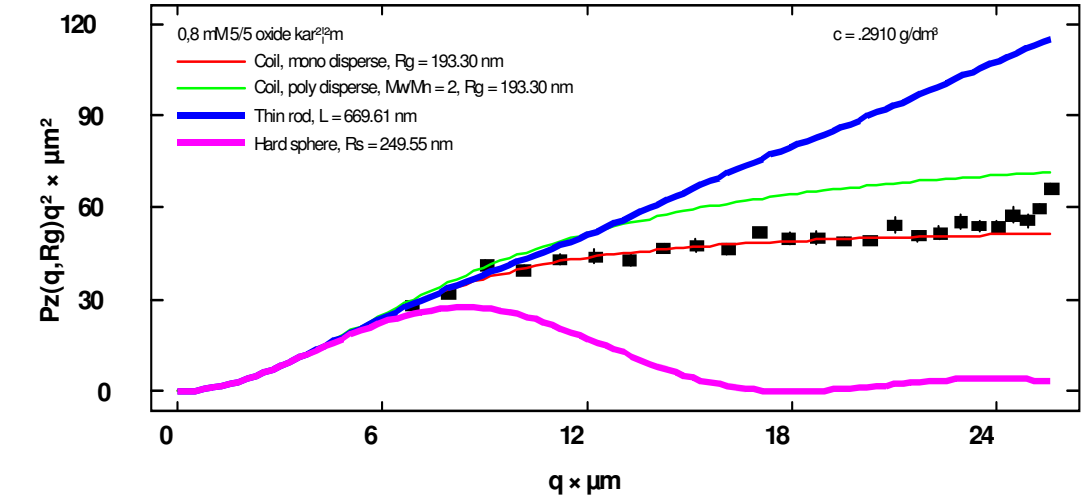
Çizelge 4.17. 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F⁺₁₁DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Örnek ve Analiz Yöntemi	c (mM)	Rh[nm]	Rg(nm)	Rg/Rh
0.8 mM 5/5 10 mM Li ₂ SO ₄ Berry q2	0.7997	379.6	193.3	0.51
1.2 mM 5/5 10 mM Li ₂ SO ₄ Berry q1	1.188	531.69	472	0.89
1.4 mM 5/5 10 mM Li ₂ SO ₄ Berry q1	1.393	741.36	472.7	0.64

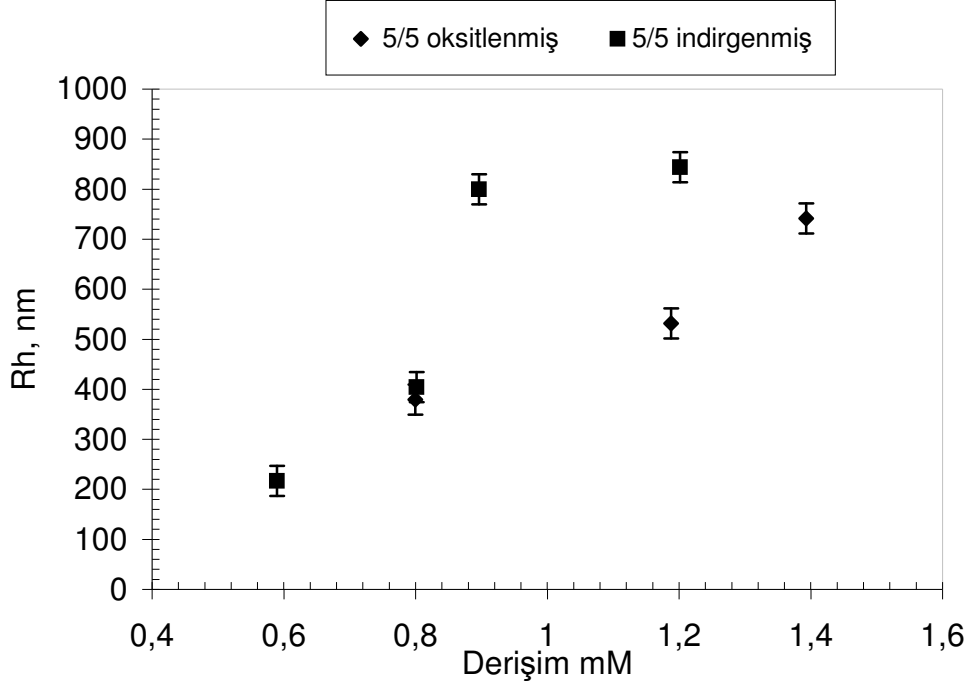


Şekil 4.21. 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 5/5 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Çizelge 4.17’de Rg/Rh oranları hesaplanmış; bu oran 0.8 mM için 0.51, 1.2 mM için 0.89, 1.4 mM için 0.64 olarak bulunmuştur. SLS ölçümleri sonucu Berry q1, q2, Guinier q2 metodları ile hesaplanan Rg, moleküler ağırlık değerlerinin şekil analizi formüllerine uyarlanması ile oluşan grafikler Şekil 4.22’de verilmiştir. Kümeleşmelerin şekilleri sadece Rg/Rh oranı değerlerine göre değerlendirildiğinde sistemde tüm derişimler de çok katmanlı vesikül yapıların olduğu düşünülmektedir ancak özellikle 0.8 mM derişiminde, şekil analizi grafikleri incelendiğinde, deney verilerinin monodisperse kangal şekline tam olarak uyduğu görülmektedir. Hem şekil analizi grafikleri hem de Rg/Rh oranı birlikte değerlendirildiğinde karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin şekillerinin 0.8 mM derişiminde kangal, 1.2 ve 1.4 mM derişimlerinde çok katmanlı vesikül yapılar olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Sırasıyla F⁺₁₁DMA/SOS 0.8 mM 5/5 için Berry q²'ye, 1.2 mM 5/5 için Berry q¹'e, 1.4 mM 5/5 için Berry q²'ye göre şekil analizi.

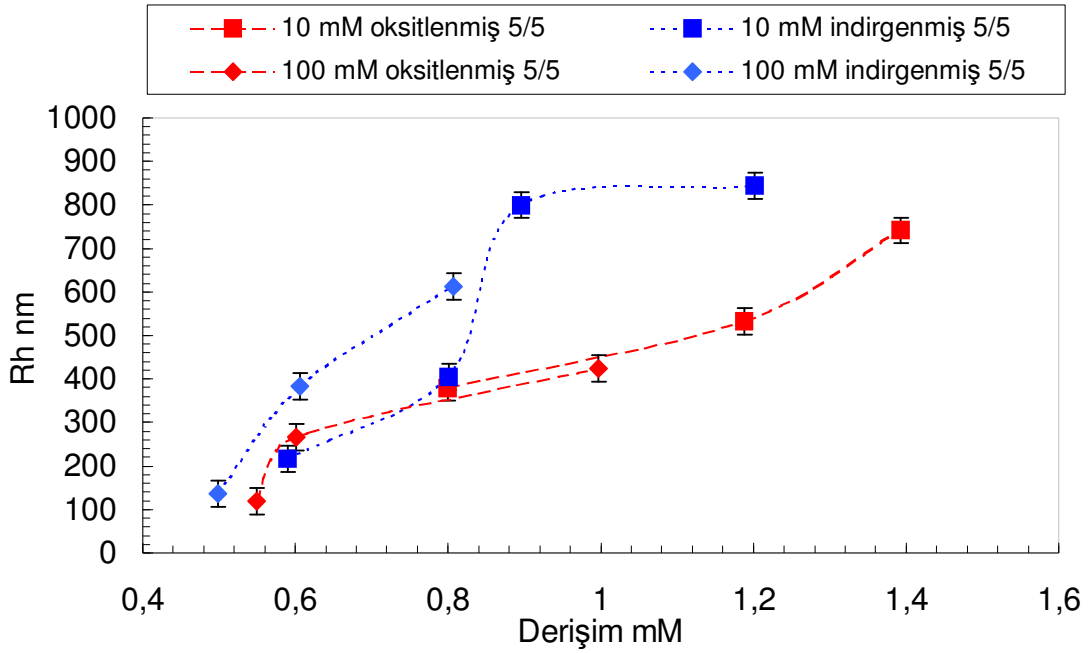


Şekil 4.23. 10 mM Li_2SO_4 içinde 32.8 °C 5/5 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ ve $\text{F}_{11}^+\text{DMA/SOS}$ karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.23'de 5/5 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışımı ve 5/5 $\text{F}_{11}^+\text{DMA/SOS}$ karışımı hidrodinamik çapları karşılaştırmalı olarak grafikte verilmiştir. 5/5 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışımı oksitlendiğinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları azalmış ve aralarında 0.9 mM civarında 400 nm'ye varan farklar görülmektedir. Şekil analizleri düşünüldüğünde 0.8 mM derişimde vesikül olan yapılar oksitlenme sonucunda kangal yapılara dönüştükleri, yüksek derişimlerde ise vesikül yapıların oksitlenme sonucunda daha düşük yarıçaplı vesiküllere dönüştükleri düşünülmektedir.

Şekil 4.24'deki grafik incelendiğinde 0.5-0.8 mM aralığında 100 mM tuz içerisinde indirgenmiş karışım sisteminde oluşan yapıların hidrodinamik yarıçaplarınının 10 mM tuz içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçaplarına göre daha büyük olduğu ve 0.8 mM derişimde aralarında 200 nm'ye varan bir fark olduğu görülmektedir. Tuz derişiminin azalması moleküler arasındaki perdelemenin azalmasına neden olacaktır. Hesaplanan X_{SOS} (100 mM tuz içinde 0.34-0.37) değerlerinden kümeleşme içerisinde daha çok F_{11}DMA moleküllerinin olduğu

bilinmekte olup, perdeleme azaldığı zaman itme kuvvetlerinin daha etkin olduğu ve bu sebepten dolayı da yapıların yarıçaplarının azaldığı düşünülmektedir. Oksitlenme sonucu kümeleşmelerin yarıçaplarında meydana gelen azalma miktarı 10 mM tuz ortamında 400 nm'ye kadar ulaşırken, 100 mM tuz ortamında 200 nm'ye dolayındadır. Yarıçapların azalma miktarındaki bu farkın, oksitlenme sonucunda artan elektrostatik kuvvetlerin daha çok itme kuvvetleri şeklinde etkili olması ve düşük tuz derişimlerinde elektrostatik kuvvetlerin sistem üzerinde daha etkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



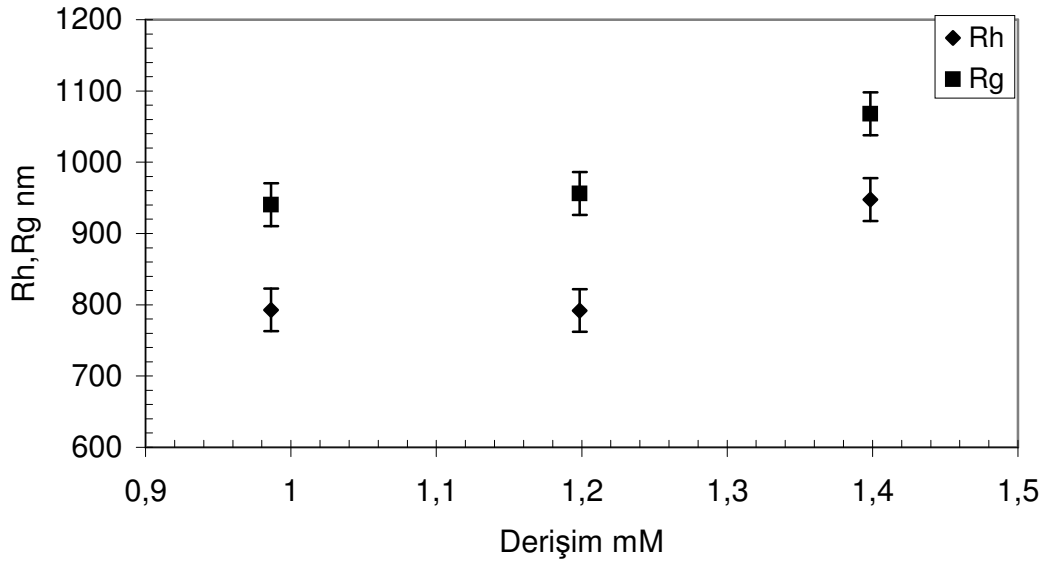
Şekil 4.24. 5/5 F₁₁DMA/SOS ve 5/5 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM ve 100 mM Li₂SO₄ ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.

Çalışmanın 3. bölümünde 10 mM Li₂SO₄ içinde 8/2 F₁₁DMA/SOS karışım sisteminde KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 10 mM Li₂SO₄ içinde DLS ve SLS ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 30-150° açıları arasında ve 5° aralıklarla yapıldı. SLS verileri özel yazılımı ile incelenmiş; Berry q₁, q₂ ve Guinier q₂ metotları kullanılarak karışım sistemi içindeki yapıların moleküler ağırlıkları, gyration yarıçapları hesaplanmıştır. Dinamik ölçümden 90°'deki hidrodinamik yarıçapları incelenmiş ve SLS verileri çeşitli formüllere uyarlanarak çözelti içerisindeki yapıların şekilleri analiz edilmiştir. Şekil 4.25 'de 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 8/2 F₁₁DMA/SOS karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin

hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle değişim grafiği verilmiştir. Hidrodinamik yarıçap 1.0-1.4 mM derişim aralığında 792 nm'den 947 nm'ye kadar artmaktadır. Tüm hidrodinamik ve gyration yarıçapı değerleri izelge 4.18'deki tabloda verilmiştir.

Çizelge 4.18. 10 mM Li_2SO_4 çözeltilisi içinde 8/2 F_{11}DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

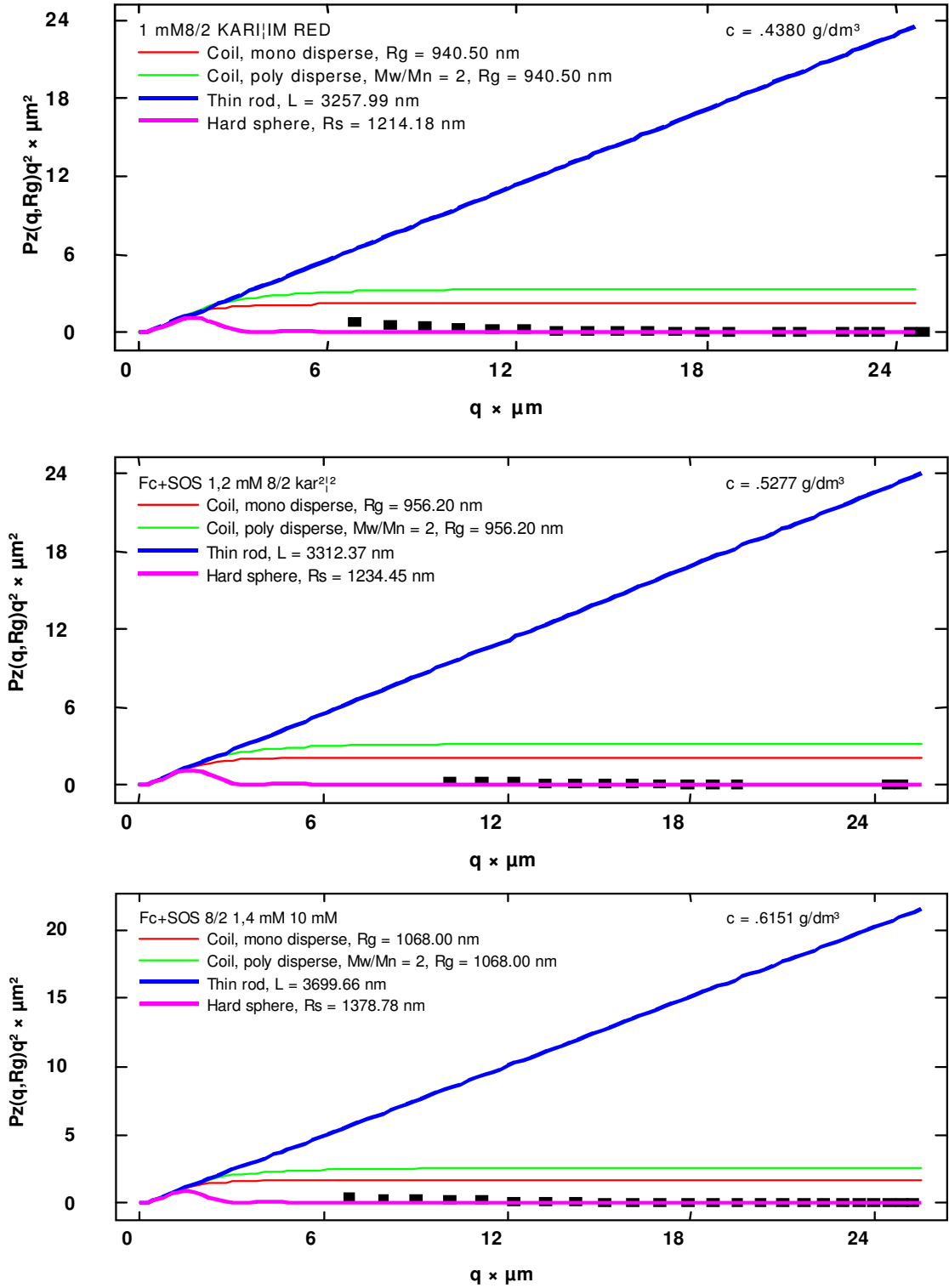
Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
1 mM 8/2 10 mM Li_2SO_4 Berry q1	0.9864	792.86	940.5	1.19
1.2 mM 8/2 10 mM Li_2SO_4 Berry q1	1.1985	791.92	956.2	1.21
1.4 mM 8/2 10 mM Li_2SO_4 Berry q2	1.3986	947.57	1068	1.13



şekil 4.25. 10 mM Li_2SO_4 çözeltilisi içinde 8/2 F_{11}DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

Çizelge 4.18'de R_g/R_h oranları hesaplanmış; bu oran 1 mM için 1.19, 1.2 mM için 1.21, 1.4 mM için 1.13 olarak bulunmuştur. SLS ölçümleri sonucu Berry q1,q2, metodları ile hesaplanan R_g , moleküler ağırlık değerlerinin şekil analizi formüllerine uyarlanması ile oluşan grafikler şekil 4.26'da verilmiştir. R_g/R_h değerleri ve şekil 4.26'daki şekil analizi grafikleri birlikte düşünöldüğünde 8/2

karışım sisteminde tek katmanlı vesiküller olduğu düşünülmektedir ama yarıçap değerlerinin bu denli büyük olması sistemde çok katmanlı vesiküllerin olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.26. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Berry q_1 'e, 1.2 mM 8/2 için Berry q_1 'e, 1.4 mM 8/2 için Berry q_2 'ye göre şekil analizi.

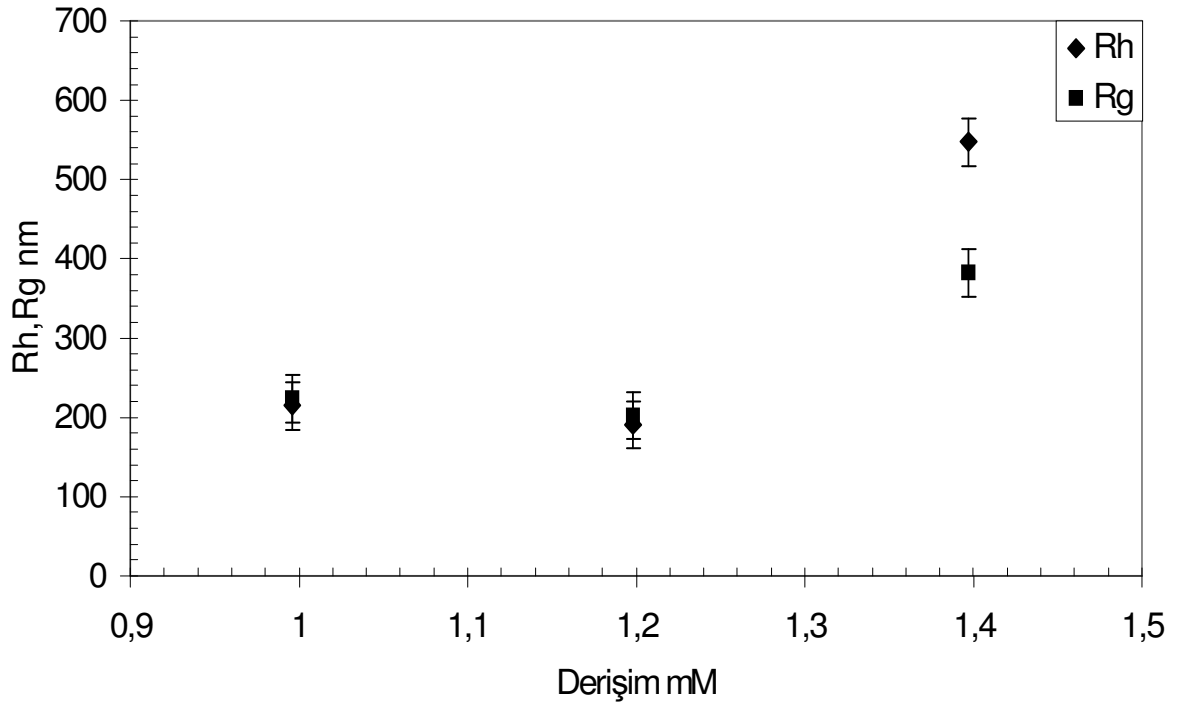
Çalışmanın son kısmında 10 mM Li_2SO_4 içinde 8/2 FDMA⁺/SOS karışım sisteminde KMK derişimi üzerindeki değişik konsantrasyonlarda 32.8 °C ve 10 mM Li_2SO_4 içinde DLS ve SLS ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 30-150° açıları arasında ve 5° aralıklarla yapılmıştır. SLS verileri özel yazılımı ile incelenmiş; Berry q1, q2 ve Guinier q2 metotları kullanılarak karışım sistemi içindeki yapıların moleküler ağırlıkları, gyration yarıçapları hesaplanmıştır. Dinamik ölçümden 90°'deki hidrodinamik yarıçapları incelenmiş ve SLS verileri çeşitli formüllere uyarlanarak çözelti içerisindeki yapıların şekilleri analiz edilmiştir.

Şekil 4.27 'de 10 mM Li_2SO_4 çözeltisi içinde 8/2 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sistemi içerisinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçaplarının derişimle değişim grafiği verilmiştir. Hidrodinamik yarıçap 1.0-1.4 mM derişim aralığında 214 nm'den 547 nm'ye kadar artmaktadır. Tüm hidrodinamik ve gyration yarıçapı değerleri Çizelge 4.19'daki tabloda verilmiştir.

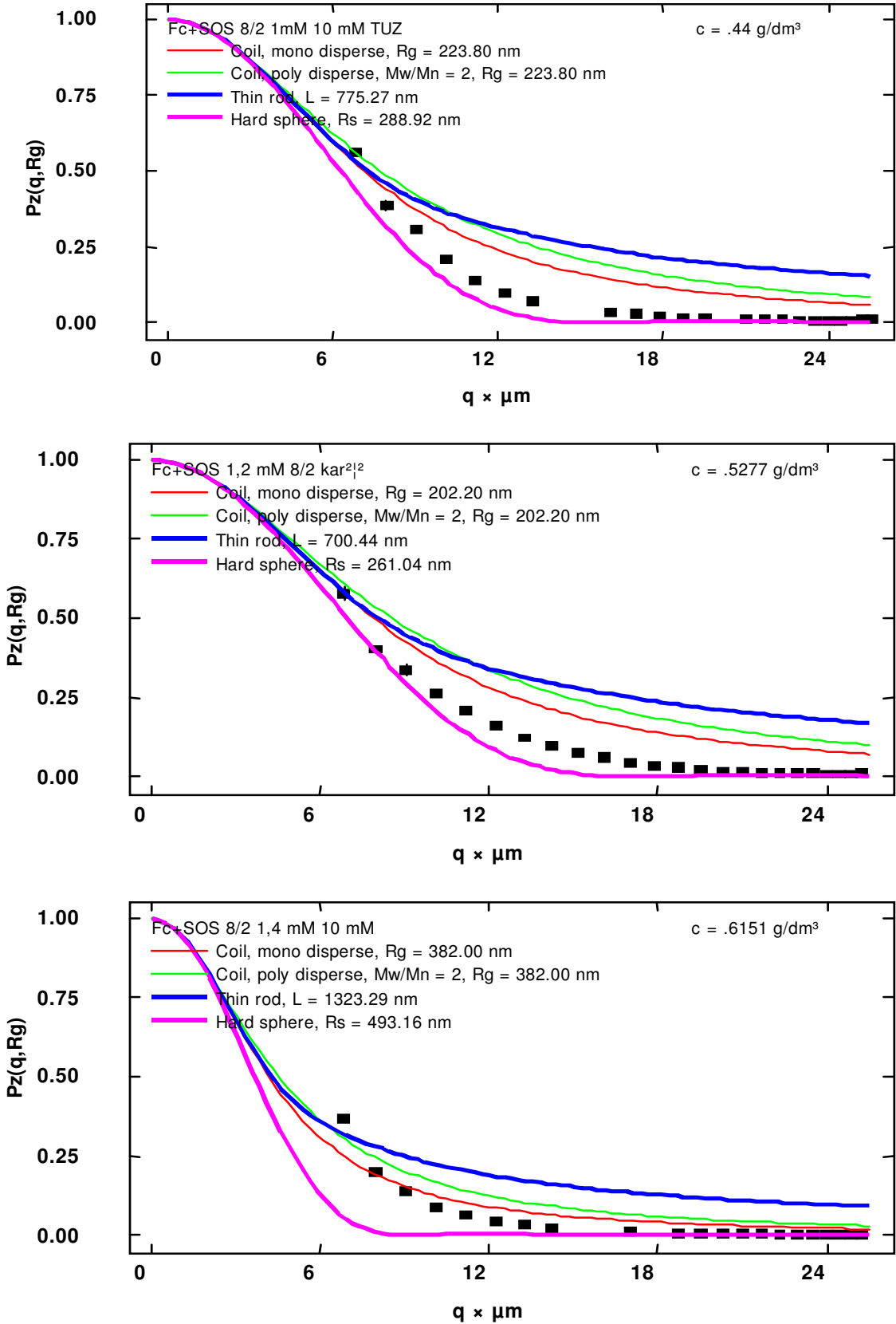
Çizelge 4.19'da Rg/Rh oranları hesaplanmış; bu oran 1 mM için 1.04, 1.2 mM için 1.06, 1.4 mM için 0.70 olarak bulunmuştur. SLS ölçümleri sonucu Berry q1,q2, Guinier metodları ile hesaplanan Rg, moleküler ağırlık değerlerinin şekil analizi formüllerine uyarlanması ile oluşan grafikler Şekil 4.28'de verilmiştir. Rg/Rh değerleri ve Şekil 4.28'deki şekil analizi grafikleri birlikte düşünöldüğünde 8/2 karışım sisteminde tek katmanlı vesiköller olduğu derişim arttıkça tek katmanlı vesiköllerin çok katmanlı vesiköllere dönüştüğü düşünölmektedir.

Çizelge 4.19. 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 8/2 F⁺₁₁DMA /SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

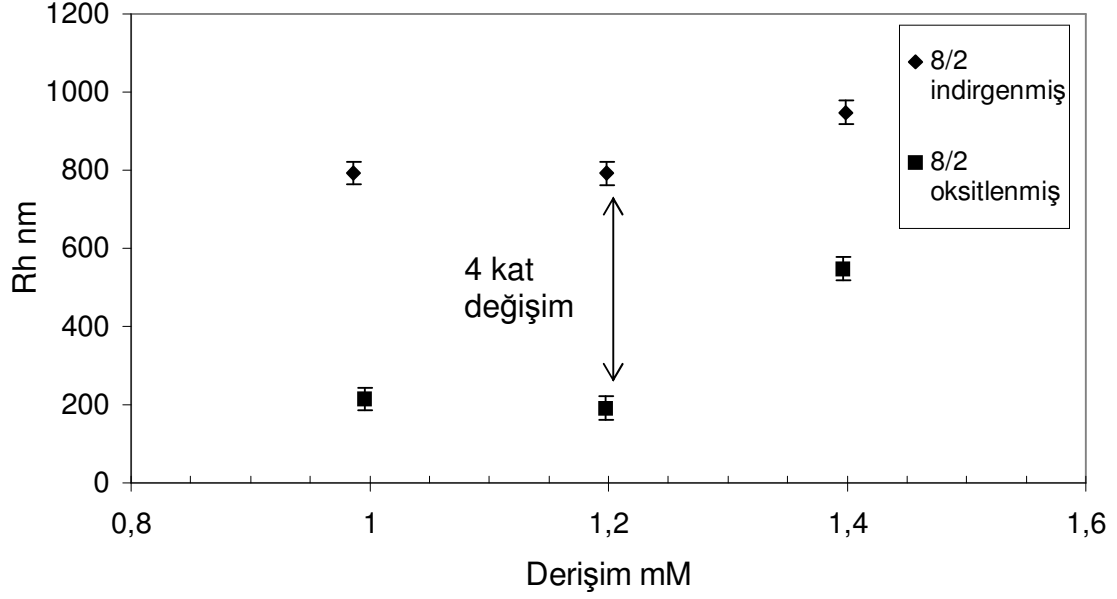
Örnek ve Analiz Yöntemi	C (mM)	Rh(nm)	Rg(nm)	Rg/Rh
1 mM 8/2 10 mM Li ₂ SO ₄ Guinier q2	0.9958	214.5	223.8	1.04
1.2 mM 8/2 10 mM Li ₂ SO ₄ Guinier q2	1.198	190.73	202.2	1.06
1.4 mM 8/2 10 mM Li ₂ SO ₄ Berry q1	1.3968	547.2	382	0.70



Şekil 4.27. 10 mM Li₂SO₄ çözeltisi içinde 8/2 F⁺₁₁DMA/SOS karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik ve gyration yarıçapları.

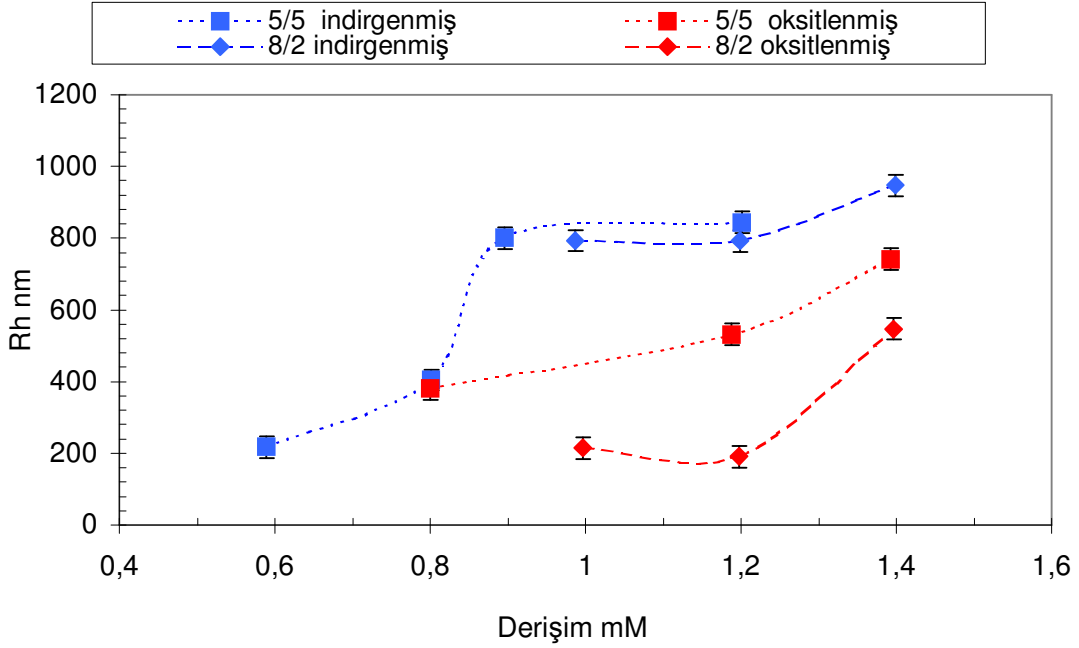


Şekil 4.28. Sırasıyla 1 mM 8/2 için Guinier q^2 'ye, 1.2 mM 8/2 için Guinier q^2 'ye, 1.4 mM 8/2 için Berry q^1 'e göre şekil analizi.



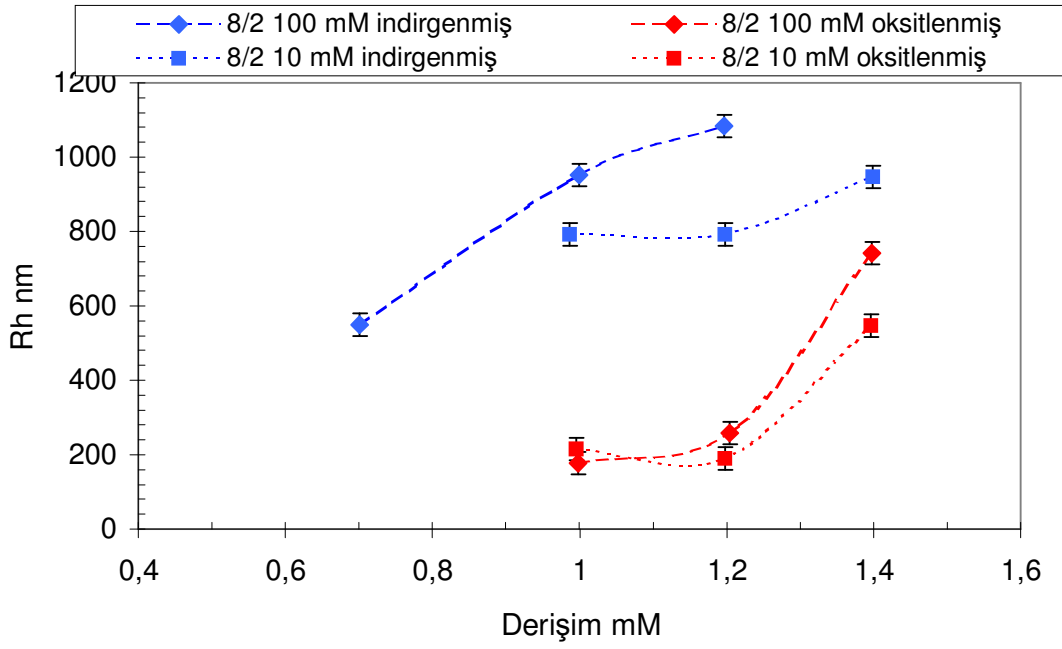
Şekil 4.29. 10 mM Li_2SO_4 içinde 32.8°C 8/2 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ ve $\text{F}_{11}^+\text{DMA/SOS}$ karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.29'da 8/2 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ ve $\text{F}_{11}^+\text{DMA/SOS}$ karışımlarında oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.29 incelendiğinde 8/2 $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ karışım sisteminin oksitlendiğinde, oluşan kümeleşmelerin yarıçaplarının önemli ölçüde azaldığı ve aralarında 600 nm'ye varan farklar oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.29'daki grafik ve daha önceden şekil analizi ile yapılan yorumlar birlikte değerlendirildiğinde, indirgenmiş durumda oluşan kümeleşmelerin şekillerinin değişmediği ancak yarıçaplarının azaldığı düşünülmektedir. Kümeleşmelerin yarıçaplarının azalmasına, oksitlenme sonucunda artan elektrostatik kuvvetlerin, 5/5 karışım sisteminde olduğu gibi, daha çok itme yönünde etkili olmasının neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.30. 5/5 $F_{11}DMA/SOS$, 5/5 $F_{11}DMA/SOS$, 8/2 $F_{11}DMA/SOS$ ve 8/2 $F_{11}DMA/SOS$ karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM $M Li_2SO_4$ ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.30'da 10 mM tuz içerisinde karışım oranını değiştirmenin sistemi nasıl etkilediğini özetleyen grafik verilmiştir. 100 mM tuz sisteminde olduğu gibi incelenen derişim aralığında 8/2 ve 5/5 indirgenmiş sistemlerde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları arasında çok fazla bir fark görünmemekte ancak 5/5 sistemlerde oluşan kümeleşmelerin yarı çaplarının, oksitlenmiş sistemlerde, 8/2 karışım oranına göre daha büyük olduğu görülmektedir. Hidrodinamik yarıçapların arasında oksitlenme sonucu oluşan fark, 8/2 karışım oranında 600 nm iken 5/5 karışım oranında 400 nm olarak hesaplanmıştır. 100 mM tuz sisteminde olduğu gibi, karışım oranı 8/2 olduğu durumda kümeleşmeler içerisinde $F_{11}DMA/SOS$ oranı 5/5 olduğu duruma göre fazladır. Oksitlenmiş karışım sisteminin elektrostatik kuvvetleri arttığı ve bu artışın daha çok itme kuvvetleri yönünde etkili olduğundan 8/2 karışım oranında hidrodinamik yarıçaplar arasındaki fark daha büyüktür diye düşünülmektedir.



Şekil 4.31. 8/2 F_{11} DMA/SOS ve 8/2 F_{11}^+ DMA/SOS karışım sistemlerinde oluşan kümeleşmelerin 10 mM ve 100 mM Li_2SO_4 ortamındaki hidrodinamik yarıçapları.

Şekil 4.31'de 8/2 karışım oranında tuz konsantrasyonunun sisteme etkisini gösteren grafik verilmiştir. Grafik incelendiğinde 100 mM tuz içerisinde oluşan kümeleşmelerin hem indirgenmiş durumda hem de oksitlenmiş durumda 10 mM tuz derişimindekilerden daha büyük olduğu ve indirgenmiş durumda 1.2 mM'de 290 nm'ye varan farklar görülmektedir. Tuz derişimi arttığında, tuzun elektrostatik perdeleme sağlayarak baş grupları arasında itmeyi azalttığı, sonlanma enerjisini artırırken (Bkz. 4.3. Viskozite Ölçümleri), kesme enerjisini azalttığı böylece anyonik yüzey aktif madde miktarı arttıkça misellerin büyüdüğü söylenmektedir (Kaler, 2003). Oluşan kümeleşmelerin bileşimi düşünüldüğünde 8/2 karışım sistemlerinde F_{11} DMA oranı SOS'tan fazla durumdadır. Bu bilgiler ışığında düşünüldüğünde tuz derişimi 10 mM'a düştüğünde moleküller arası perdeleme azalmakta ve kümeleşmeler içerisinde F_{11} DMA daha fazla olduğundan sistemde itme kuvvetleri, çekme kuvvetlerinden daha etkin rol oynamaktadır. Bu hidrodinamik yarıçapların 100 mM tuz derişiminde 10 mM'a oranla fazla olmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca oksitlenme sonucu hidrodinamik yarıçaplar arasında 10 mM tuz sisteminde 600 nm fark görülürken, 100 mM tuz sisteminde 824 nm fark görülmektedir.

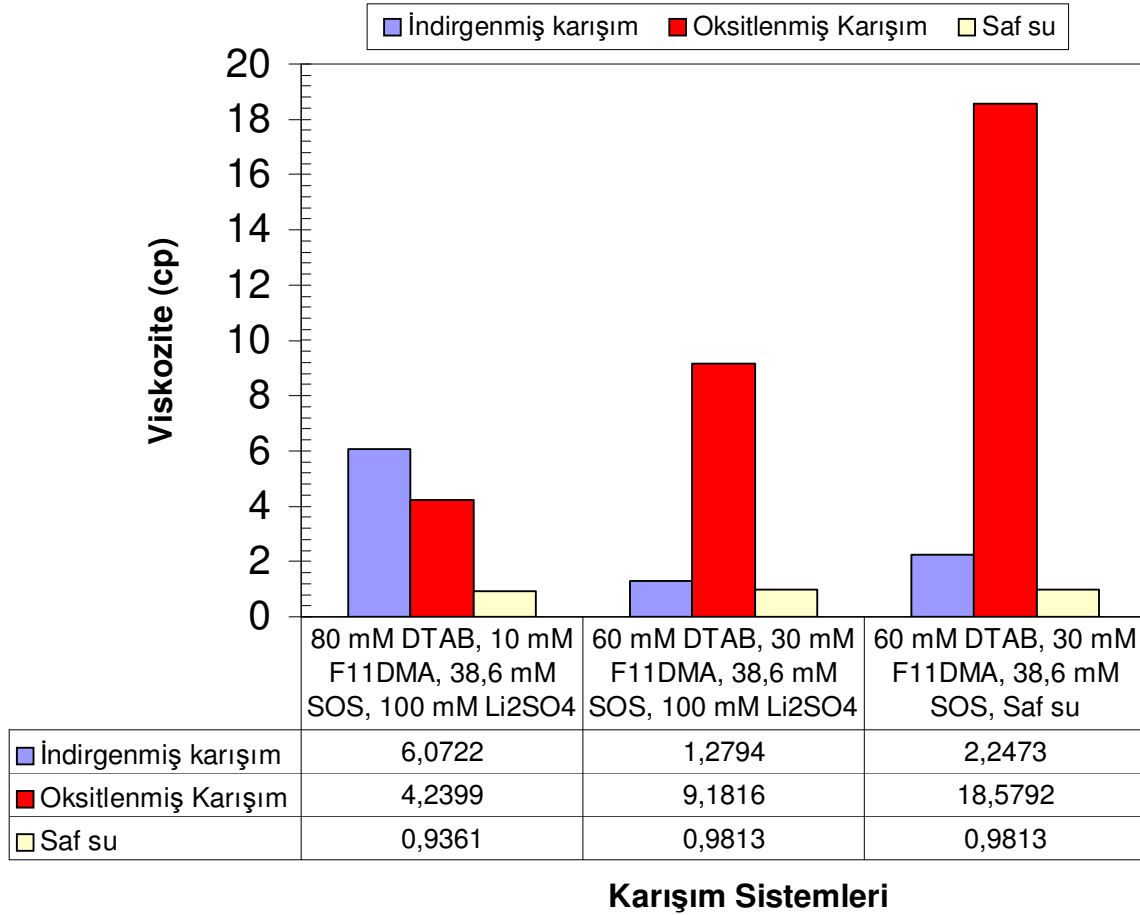
4.3 Viskozite Ölçümleri

Çalışmanın amaçlarından biri de karışım sistemlerinde oluşan solucan kümeleşmeler nedeniyle sistemin viskozitesinin arttığını gözlemlemektir. Viskozitenin kontrolü bir çok proses için (emülsiyon oluşumu, inceltme, sürtünmeyi azaltma, yüzey temizleme) önemli bir parametredir. Bu amaçla KMK'nın çok üstündeki derişimlerde vizkozite ölçümleri yapılması planlanmış, ancak F₁₁DMA ile yapılan çalışmalar 15 mM üzerindeki derişimlerde zor çözünmekte olduğunu göstermiştir. Bu problemi aşmak için karışım sistemine katyonik bir yüzey aktif madde olan DTAB (dodesiltrimetilamonyumbromür) eklenmesi kararlaştırılmıştır.

Viskozite ölçümlerinin hangi karışım oranında yapılacağını belirlemek amacıyla toplam katyonik yüzey aktif madde konsantrasyonunun, anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonuna oranı 9/1, 8/2, 7/3, olacak şekilde ön numuneler hazırlanmış ve gözlem yöntemi ile hangi oranın daha viskoz çözelti oluşturduğunu belirlenmiştir. Bu gözlem sonucunda 7/3 karışım oranında ölçüm alınması kararlaştırılmıştır. Alınan ölçümler Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

Şekil 4.32 incelendiğinde 10 mM F₁₁DMA içeren karışım sisteminin viskozitesinin suyun 6,5 katı olduğu ve oksitlenince 4.5 kata düştüğü görülmektedir. 30 mM F₁₁DMA içeren sistemler incelendiğinde karışımın viskozite değerleri sırasıyla 100 mM tuz içinde saf suyun 1.3 katı, saf su içinde 2.3 kat fazla olduğu görünmekte ve oksitlendiğinde viskozitelerin suya göre sırası ile 9.4 kat ve 18.9 kat fazla olduğu görülmektedir. Karışım sisteminin sahip olduğu viskozite değerleri, süt (1.2 cp), bal (10 cp) ve bitkisel yağların (26 cp) viskozite değerleri arasındadır.

Viskozite Değerleri



Şekil 4.32. Viskozite değerleri.

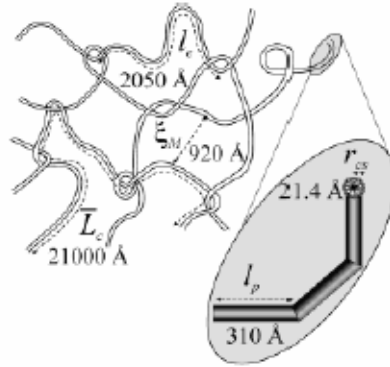
CTAT (setil trimetil amonyum toselat, C_{16}) ve SDBS'den oluşan karışım sisteminin farklı tuzlar içerisinde (sodyum toselat ve sodyum klorür) ve farklı surfaktant oranlarında solucan misellerin reolojik özelliklerini incelenmiş (Kaler, 2003); ortamda tuz yokken CTAT'a SDBS ekleyince yüzey yük yoğunluğunun ve kesme enerjisinin azaldığını ve böylece misellerin büyüdüğünü, ortama tuz eklenince, tuzun (sodyum toselat ve sodyum klorür) elektrostatik perdeleme sağlayarak baş grupları arasındaki itmeyi azalttığı, kesme enerjisinin daha da azaldığını ve ayrıca sonlanma (endcap) enerjisinin arttığını ve böylece SDBS ekledikçe misellerin büyüdüğünü ama sonlanma enerjisinin artmasının dallanmaya neden olabileceğini bununda viskoziteyi düşürebileceğini belirtmişlerdir. Sonlanma enerjisi misellerin sonlarında iki yarım küre oluşumunu sağlayan doğal ve yüksek oranda perdelenen miseller için 4.2 eşitliği ile tanımlanan bir enerjidir; burada \bar{L}_c kontur uzunluk, k_B Boltzmann sabiti, c yüzey aktif madde derişimi, T sıcaklık ve E_c sonlanma

enerjisidir. Kesme enerjisi ise zincir boyunca yüklerin itmesi ile daha kısa silindir oluşumuna neden olan enerji olarak tanımlanmakta ve 4.3 eşitliği ile ifade edilmektedir; burada E_e kesme enerjisi, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklık, l_B Bjerrum uzunluğu, v birim uzunluk başına etkin yük, r_{cs} silindir miselin yarıçapı ve Φ misel hacim kesridir. Bu iki enerji arasındaki ilişki 4.4 eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte de görüldüğü gibi E_c sonlanma enerjisi artıp, E_e kesme enerjisi azalınca kontur uzunluk artmaktadır.

$$\overline{L}_c \approx c^{1/2} \exp[E_c / k_B T] \quad 4.2$$

$$E_e \approx k_B T l_B r_{cs} v^2 \phi^{1/2} \quad 4.3$$

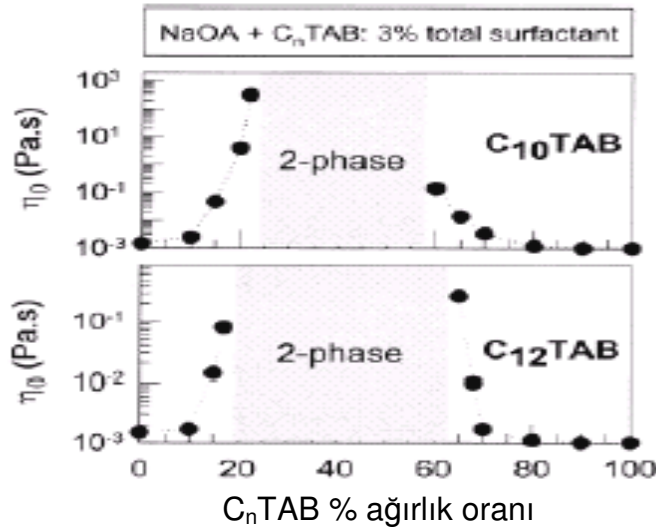
$$\overline{L}_c \approx \phi^{1/2} \exp\left[\frac{1}{2k_B T} (E_c - E_e)\right] \quad 4.4$$



Şekil 4.33. 1.5% toplam yüzey aktif madde içeren 97/3 CTAT/SDBS 0.1% NaToselat içeren sistemdeki ilgili uzunluk skalası: \overline{L}_c kontur uzunluk, l_e (entanglement) dolaşma uzunluğu, ε_M (mesh) ağ boyutu, l_p (persistence) devam etme uzunluğu, r_{cs} kesit alan yarıçapı. Kaler, E.W., Beth, A.S., Norman, J.W., 2003, Langmuir, 19, 4079-4089.

100 mM Li_2SO_4 içerisinde 80 mM DTAB, 10 mM $F_{11}DMA$, 38.6 mM SOS'tan oluşan karışım sistemi düşünüldüğünde toplam katyonik yüzey aktif madde miktarının anyonik yüzey aktif madde miktarına (DTAB+ $F_{11}DMA$)/SOS oranının 7/3 olduğunu görmekteyiz. 100 mM Li_2SO_4 içerisinde 8/2 karışım oranında DLS ölçümleri sonucunda çok katmanlı vesikül yapıların oluştuğu ve oksitlenme

sonucunda bunların daha küçük yarıçaplı vesiküllere dönüştüğü sonucuna varılmıştı. Viskozite ölçümü yapılan örneğin toplam yüzey aktif madde miktarının (128.6 mM) , DLS çalışmalarının yapıldığı derişimden (1-1.4 mM) çok büyük olması, sistemde DTAB'ın olması ve DTAB'ın SOS ile etkileşiminin F₁₁DMA-SOS etkileşiminden farklı olması gibi nedenler viskozite ölçümü yapılan karışım sisteminin daha farklı kümeleşmeler oluşturabilme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. DTAB-SDS (12 karbon-12 karbon) etkileşim parametresi -27.8 (Lucassen ve Reynders, 1981) ve OTAB-SOS -14.2 (8 karbon-8karbon) olarak rapor edilmiştir. Bu da DTAB-SOS (12 karbon-8karbon) etkileşim parametresinin, F₁₁DMA-SOS (11 karbon-8 karbon) etkileşim parametresinden (-8.8098) daha fazla olduğunu göstermektedir. Bunun anlamı karışım sistemi içerisinde DTAB-SOS etkileşimi, F₁₁DMA-SOS etkileşiminden daha fazladır ayrıca Kaler (1996) ve arkadaşları CTAB/SOS karışım sisteminde CTAB'ın oranının ve toplam yüzey aktif madde derişiminin yüksek olduğu durumlarda sistemde çubuk-benzeri miseller oluştuğunu ortaya koymuşlardır ve Raghavan ve arkadaşlarının (Bkz. Şekil 4.34.) 18 karbonlu sodyum oleate (NaOA) ve C₁₂TAB (DTAB) ile yaptıkları viskozite ölçümlerinde DTAB oranı arttıkça viskozitenin arttığı oranın 20-60% olduğu aralıkta 2 fazın görüldüğü ve sonrasında viskozitenin hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.34. C₁₀TAB/NaOA ve C₁₂TAB/NaOA viskozite-C_nTAB ağırlık oranı grafiği. Raghavan, S. R., Fritz, G., Kaler, E.W., 2002, Langmuir, 18, 3797-3803.

100 mM Li_2SO_4 ve su içerisinde 60 mM DTAB, 30 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS'tan oluşan sistemleri düşündüğümüzde $\text{F}_{11}\text{DMA}/\text{SOS}$ oranının 0.77/1 ve $(\text{DTAB}+\text{F}_{11}\text{DMA})/\text{SOS}$ oranının 7/3 olduğunu görmekteyiz. Viskozite değerlerine baktığımızda hem indirgenmiş durumda hem de oksitlenmiş durumda suya göre bir viskozite artışı görülmekte ayrıca ölçümler sırasında 30 mM F_{11}DMA içeren sistemlerin indirgenmiş durumlarında faz ayrımına uğradığı, altta yoğun bir çökelek faz, üstte ise transparan bir çözelti gözlenmiş ancak bu faz ayrımı karışım oksitlendiğinde görülmemiştir. Literatürde yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında örneklerin ikiden fazla faz içerebileceği ve içerisinde vesikül, çubuk benzeri miseller ve sıvı kristal mikro yapılar olabileceği Kaler (1996) ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur. DLS ölçümleri 8/2 karışım oranında 100 mM elektrolit içinde sistemde çok katmanlı vesikül yapıların varlığını göstermektedir. Bu sistem deney sırasında gözlenen faz ayrımına ve yüksek toplam yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak düşünüldüğünde indirgenmiş durumda sistemde hem vesikül yapıların hem de kangal yapıların olduğu, oksitlenmiş durumda oluşan tek faz içerisinde ise kangal (solucan) yapıların olduğu söylenebilmektedir.

Çalışılan karışım sistemlerinde indirgenmiş durumda viskozite değeri DTAB'ın derişiminin 80 mM olduğu durumda 6.0722 cp (100 mM Li_2SO_4) iken DTAB'ın derişiminin 60 mM'a azalması ile viskozite değeri 1.2794 cp (100 mM Li_2SO_4) ve 2.2473 cp (saf su) olarak saptanmıştır. Bunun nedenlerinden biri olarak yukarıda da söz edildiği gibi DTAB-SOS etkileşiminin F_{11}DMA -SOS etkileşiminden fazla olması ve dolayısıyla DTAB miktarının azalması ile sistemde toplam etkileşimin azalmış olması ve böylece oluşan kümeleşmelerin fazla büyümemesi olarak önerilmektedir. DTAB/toplam yüzey aktif madde oranı 80 mM DTAB içeren sistem için 62% iken, 60 mM DTAB içeren sistemlerde 47%' ve Şekil 4.34 incelendiğinde DTAB/NaOT oranının 20-60% olduğu durumda iki faz oluştuğu ve viskozite değerinin ölçülemediği görülmektedir ayrıca deney sırasında 60 mM DTAB içeren sistemlerde iki faz gözlenmiş ve oksitlenme sonucunda tekrar tek faz oluşumu gözlenmiştir. Bu değerler ve gözlemler indirgenmiş durumda 80 mM DTAB, 10 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS, 100 mM Li_2SO_4 içeren sistemdeki viskozite artışının hem DTAB-SOS etkileşiminden dolayı hem de F_{11}DMA -SOS etkileşiminden dolayı olduğunu gösterirken, 60 mM DTAB, 30 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS, 100 mM

Li_2SO_4 ve 60 mM DTAB, 30 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS, saf su, içeren sistemlerde viskozite artışını sağlayan F_{11}DMA -SOS etkileşimi olduğu DTAB'ın ise faz ayırımına neden olduğunu göstermektedir. Tuz içeren karışım sistemleri oluşturulurken sisteme SOS eklenince, SOS'un hem DTAB ile hem de F_{11}DMA ile etkileşime girerek kesme enerjisini azalttığı ve ayrıca ortamdaki tuz varlığının baş grupları arasındaki itmeyi perdeleyerek kesme enerjisindeki azalmayı artırdığı, sonlanma enerjisinin de artarak uzamayı tetiklediği böylece misellerin uzadığı ve sonuç olarak viskoziteyi artırdığı düşünülmektedir. Saf su içeren sistemde ise SOS eklendikçe kesme enerjisinin azaldığı ve tuz olmadığından dolayı katyonik yüzey aktif maddeler ile olan etkileşiminin çok daha fazla olduğu ve böylece misellerin uzayarak viskozite artışına neden olduğu düşünülmektedir.

Çalışılan karışım sistemlerinde oksitlenmiş durumda viskozite değeri F_{11}DMA 'nın derişiminin 10 mM olduğu durumda 4.2399 cp (100 mM Li_2SO_4) iken F_{11}DMA 'nın derişiminin 30 mM'a artması ile viskozite değeri 9.1816 cp (100 mM Li_2SO_4) ve 18.5794 cp (saf su) değerlerine artmaktadır. F_{11}DMA molekülü oksitlenince +2 yüke sahip olmakta böylece SOS ile olan elektrostatik etkileşimi artmaktadır, karışım sistemi içerisinde $\text{F}_{11}^+\text{DMA}$ molekülünün artması ile SOS ile olan etkileşim de daha fazla artarak, misellerin daha da büyümesini tetikleyerek viskozitenin artmasını sağlamakta olduğu önerilmektedir.

80 mM DTAB, 10 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS, 100 mM Li_2SO_4 içeren sistemin oksitlenme sonucunda viskozite değerinin 6.0722 cp'den 4.2399 cp'e düştüğü görülmektedir. Oksitlenme sonucunda katyonik yüzey aktif madde ile anyonik yüzey aktif madde arasındaki etkileşim artma gösterir bunun sonucunda viskozite değerinin de artması beklenmektedir ancak sözü edilen karışım sisteminde tam tersi gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak Kaler ve arkadaşlarının daha önceki çalışmaları da baz alınarak sistemde oluşabilecek muhtemel dallanmalar sonucunda misellerin büyümeye devam ettiği ancak viskozitenin azaldığı gösterilmektedir. 60 mM DTAB, 30 mM F_{11}DMA , 38.6 mM SOS, 100 mM Li_2SO_4 karışım sisteminde ise beklenildiği gibi oksitlenme ile artan elektrostatik etkileşim sonucunda miseller uzamaya devam etmiş ve viskozitede artma saptanmıştır.

Saf su içerisindeki viskozite değerleri 100 mM Li_2SO_4 ortamındaki değerlerin neredeyse 2 katı olduğu görülmektedir. Ortamda tuz olmadığı zaman zıt yüklü moleküller arada perdeleme olmadığından birbirleri ile daha kolay etkileşime girdikleri ve bu nedenle tuzlu sistemlere göre daha büyük kümeleşmeler oluşturdukları düşünülmektedir. Bu düşünceyi yüzey özelliklerinin incelendiği bölümde tuz derişimi 100 mM iken etkileşim parametresinin -8.8 değerine sahip olup 10 mM tuz derişiminde etkileşim parametresinin -21.5 değerine çıkması doğrulamaktadır.

Bu bölümde yapılan viskozite ölçümlerinin sonuçları ve değerlendirmesi sonucunda karışım sistemlerinin viskoziteyi artırdığı ve aktif olarak kontrol edilebildiği gösterilmiştir.

5. SONUÇLAR

Redoks aktif katyonik yüzey aktif ve anyonik yüzey aktif madde karışım sisteminin yüzey ve çözelti özelliklerinde pozitif sinerji oluşturmayı amaçlayan bu çalışmada elde edilen önemli sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Çalışmanın birinci aşamasında çeşitli karışım oranlarında, tuz derişimlerinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumda ve farklı anyonik yüzey aktif maddeleri ile yapılan yüzey gerilimi ölçümlerin ve bu ölçümlere dayanan hesaplanmaların sonuçları sunulmaktadır.

- İlk olarak N,N-dimetilferrosenilmetildodesil amonyum bromür ($F_{11}DMA$) ve sodyum oktil sülfat (SOS) molce 5/5 karışımının 100 mM Li_2SO_4 ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 26 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 0.5 mM olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, limit yüzey gerilimi değerinde moleküllerin tek başlarına gösterdikleri limit yüzey gerilimi değerlerinin 10-14 mN/m altında limit yüzey gerilimi değerine ulaşıldığını ve kritik miselleşme konsantrasyonu açısından SOS'ta 240 kat azalma gerçekleşirken, $F_{11}DMA$ 'da 2.5 kat artma olduğunu göstermektedir. Bu durum yüzey gerilimi değerinde tekli sistemlere göre pozitif sinerjinin olduğu, KMK değeri açısından SOS için pozitif sinerji gözlenirken, $F_{11}DMA$ için negatif sinerji anlamına gelmektedir ancak karışım yüzey gerilimini 36 mN/m indirilebildiği derişimin ~0.1 mM olduğu ve bu değer FDMA'nın KMK değerinden 2 kat daha az olduğu göz ardı edilmemelidir.
- $F_{11}DMA$ molekülü seryum sülfat ($Ce(IV)SO_4$) kullanılarak oksitlenmiş ve N,N-dimetilferrosenyummetildodesil amonyum bromür ($F^+_{11}DMA$) molekülü elde edilmiştir. $F^+_{11}DMA$ ve SOS molce 5/5 karışımının 100 mM Li_2SO_4 ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 25 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 0.7 mM olarak bulunmuştur. 5/5 $F^+_{11}DMA/SOS$ karışım sisteminin yüzey gerilimi değerleri ile 5/5 $F_{11}DMA/SOS$ karışım sistemi değerleri arasında 5-8 mN/m fark bulunmuştur. Bu durum redoks

reaksiyonu sonucunda yüzey gerilimi değerinin artacağı ve bu sayede yüzey geriliminin aktif kontrolünün sağlanabileceği öngörümüzü doğrulamaktadır.

- F_{11} DMA/SOS molce 8/2 karışımının 100 mM Li_2SO_4 ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 27.8 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 0.6 mM olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, limit yüzey gerilimi değerinde moleküllerin tek başlarına gösterdikleri limit yüzey gerilimi değerlerinin 8-12 mN/m altında limit yüzey gerilimi değerine ulaşıldığını ve kritik miselleşme konsantrasyonu açısından SOS'ta 200 kat azalma gerçekleşirken, F_{11} DMA'da 3 kat artma olduğunu göstermektedir. Bu durum 8/2 karışım sisteminin tekli sistemlere göre KMK ve limit yüzey gerilimi değerlerinde pozitif sinerji gösterdiğini ama bu sinerjinin 5/5 F_{11} DMA/SOS karışım sistemine göre azaldığını göstermektedir.
- F_{11}^+ DMA ve SOS molce 8/2 karışımının 100 mM Li_2SO_4 ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 24 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 1 mM olarak bulunmuştur. 8/2 F_{11}^+ DMA/SOS karışım sisteminin yüzey gerilimi değerleri ile 8/2 F_{11} DMA/SOS karışım sistemi değerleri arasında 5 mN/m fark bulunmuştur. 8/2 karışım sisteminde oksitlenme sonucunda yüzey gerilimi değerleri arasında oluşan farkın 5/5 karışım sistemine göre azaldığı, KMK değerinin arttığı, limit yüzey geriliminin az da olsa azaldığı görülmektedir. Bu durum sinerjinin 5/5 F_{11}^+ DMA/SOS karışım sistemine göre azaldığını ancak hala pozitif bir sinerji sergilendiğini göstermekte ve karışım oranının oksitlenme sonucunda ölçülen KMK ve limit yüzey gerilimi değerlerini etkilediğini göstermektedir.
- F_{11} DMA/SOS molce 5/5 karışımının 10 mM Li_2SO_4 ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 30 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 0.3 mM olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, limit yüzey gerilimi değerinde

moleküllerin tek başlarına gösterdikleri limit yüzey gerilimi değerlerinin 6-10 mN/m altında limit yüzey gerilimi değerine ulaşıldığını ve kritik miselleşme konsantrasyonu açısından SOS' ta 400 kat azalma gerçekleşirken, F₁₁DMA'da 1.5 kat artma olduğunu göstermektedir. Bu durum yüzey gerilimi değerinde tekli sistemlere göre pozitif sinerjinin olduğu, KMK değeri açısından SOS için pozitif sinerji gözlenirken, F₁₁DMA için negatif sinerji anlamına gelmektedir. Pozitif sinerjinin KMK açısından 100 mM Li₂SO₄ 5/5 F₁₁DMA/SOS karışım sistemine göre fazla olduğu, limit yüzey gerilimi açısından ise daha az olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu durum tuz derişimini azaltmanın KMK değerini azaltacağı önerimizi de doğrulamaktadır.

- F⁺₁₁DMA/SOS molce 5/5 karışımının 10 mM Li₂SO₄ ve 32.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde incelenen derişim aralığı itibariyle KMK ve limit yüzey gerilimi değerleri tespit edilememiş ancak 0.7 mM derişimde 31 mN/m yüzey gerilimi ölçülmüştür. ölçülen bu değer oksitlenmiş karışım sisteminin limit yüzey gerilimi değerinin, tekli sistemlerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu da karışım sisteminde sinerjik bir etkileşim olduğunu ve bu sinerjinin pozitif yönde olduğunu göstermektedir. F⁺₁₁DMA/SOS molce 5/5 karışım sisteminin yüzey gerilimi değerleri ile F₁₁DMA/SOS molce 5/5 karışım sisteminin yüzey gerilimi değerleri arasında 12 mN/m' ye varan fark olduğu saptanmıştır. Ölçülen bu fark 5/5 karışım sisteminin 100 mM Li₂SO₄ içerisinde sergilediği farktan daha fazladır. Bu durum tuz derişiminin redoks reaksiyonu sonucu oluşan yüzey gerilimi farkı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.
- F₁₁DMA ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) molce 5/5 karışımının 100 mM Li₂SO₄ ve 35.8 °C sıcaklıkta yüzey gerilimini ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda limit yüzey gerilimi değeri 30 mN/m ve kritik miselleşme konsantrasyonu (KMK) 0.04 mM olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, limit yüzey gerilimi değerinde moleküllerin tek başlarına gösterdikleri limit yüzey gerilimi değerlerinin 1-6 mN/m altında limit yüzey gerilimi değerine ulaşıldığını ve kritik miselleşme konsantrasyonu açısından SDBS' de 75 kat, F₁₁DMA'da 5 kat azalma olduğunu göstermektedir. Bu

durum hem yüzey gerilimi değerinde hem de KMK değerinde tekli sistemlere göre pozitif sinerjinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca F₁₁DMA/SOS 5/5 ve 8/2 karışım sistemlerine göre bu sinerjinin özellikle KMK değerinde çok fazla olduğu görülmektedir. Bu kuyruk uzunlukları ve sterik etkinin sistemin KMK ve limit yüzey gerilimi üzerinde etkili olduğu düşüncemizi doğrulamaktadır.

Çalışmanın ikinci aşamasında çeşitli karışım oranlarında, tuz derişimlerinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumda yapılan DLS ve SLS ölçümleri ve bu ölçümlere dayanan hesaplanmaların sonuçları sunulmaktadır.

- İlk önce F₁₁DMA/SOS 5/5 oranında karışım sisteminin 0.5 mM, 0.6 mM, 0.8 mM derişimlerinde 32.8 °C ve 100 mM Li₂SO₄ içinde DLS (dynamic light scattering) ve SLS (static light scattering) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde hidrodinamik yarıçapları 135-612 nm arasında değişen 0.5 mM derişimde kangal yapı, 0.6 mM'da tek katmanlı vesikül, 0.8 mM'da çok katmanlı vesikül yapı olduğu düşünülmektedir.
- Redoks reaksiyonunun çözelti özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla F⁺₁₁DMA/SOS karışım sisteminin molce 5/5 oranında 0.55 mM, 0.6 mM, 1.0 mM derişimlerinde 32.8 °C ve 100 mM Li₂SO₄ içinde DLS ve SLS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde hidrodinamik yarıçapları 118-428 nm arasında değişen 0.55 mM ve 0.6 mM'da kangal yapıların olduğu, 1 mM'de çok katmanlı vesikül ya da kompakt kangal yapıların olduğu önerilmektedir. Oksitlenme

sonucunda kümeleşmelerin yarıçap değerlerinde 200 nm'ye varan azalmalar olduğu görülmüş ayrıca 0.6 mM derişimde tek katmanlı olan vesiküllerin oksitlenme sonucunda hidrodinamik yarıçapı 120 nm azalmakla birlikte çok katmanlı vesiküllere dönüştüğü düşünülmektedir. Bu durum oksitlenmenin çözelti özelliklerini değiştireceği ve oluşan yapılar üzerinde aktif kontrolün mümkün olduğu önerimizi doğrulamaktadır.

- Karışım oranının çözelti özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla F₁₁DMA/SOS karışım sisteminin molce 8/2 oranında 0.7 mM, 1.0 mM, 1.2 mM derişimlerinde 32.8 °C ve 100 mM Li₂SO₄ içinde DLS ve SLS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları 548-1083 nm arasında değişen çok katmanlı vesiküller olduğu düşünülmektedir.
- F⁺₁₁DMA/SOS karışım sisteminin molce 8/2 oranında 1.0 mM, 1.2 mM, 1.4 mM derişimlerinde 32.8 °C ve 100 mM Li₂SO₄ içinde DLS ve SLS ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde oluşan kümeleşmelerin hidrodinamik yarıçapları 177-741 nm arasında değişen, 1 mM'de kangal, 1.2 mM'de çok katmanlı vesikül, 1.4 mM'de ise daha büyük yarıçaplı çok katmanlı vesikül yapı olduğu düşünülmektedir. Oksitlenme sonucunda kümeleşmelerin yarıçapları değerlerinde 824 nm'ye varan azalmalar olduğu görülmüş, 1 mM derişimde hidrodinamik yarıçap 5 kat, 1.2 mM derişimde 4 kat azalmıştır, ayrıca 1 mM derişim değerinde çok katmanlı vesikül olan kümeleşmelerin oksitlenme sonucunda hidrodinamik yarıçapları 773 nm azalarak kangal yapılara dönüştüğü düşünülmektedir. Bu durum oksitlenmenin çözelti özelliklerini değiştireceği ve oluşan yapılar

üzerinde aktif kontrolün mümkün olduğu önerimizi doğrulamakta ayrıca karışım oranının redoks reaksiyonu sonucu yarıçaplar arasında oluşan fark üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

- Tuz derişimimnin çözeltili özellikleri üzerindeki etkisini görmek amacıyla 10 mM Li₂SO₄ içinde F₁₁DMA/SOS molce 5/5 oranında karışım sisteminin 0.6 mM, 0.8 mM, 0.9 mM, 1.2 mM derişimlerinde 32.8 °C sıcaklıkta DLS (dynamic light scattering) ve SLS (static light scattering) ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuştur. Ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde incelenen derişim aralığında hidrodinamik yarıçapları 216-844 arasında değişen tek ve çok katmanlı vezikül yapıların olduğu düşünülmektedir. Oluşan kümeleşmelerin yarıçaplarının ortak derişim aralığında (0.5-0.8 mM) 100 mM' lı tuz sistemine göre daha küçük olduğu ve 0.8 mM' de aralarında 200 nm fark olduğu görülmüştür. Bu da tuz konsantrasyonunun çözeltili özellikleri üzerinde etkili olduğu görüşümüzü doğrulamaktadır.
- 10 mM Li₂SO₄ içinde redoks reaksiyonunun çözeltili özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla F⁺₁₁DMA/SOS molce 5/5 oranında karışım sisteminin 0.8 mM, 1.2 mM, 1.4 mM derişimlerinde 32.8 °C sıcaklıkta DLS (dynamic light scattering) ve SLS (static light scattering) ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (Rh), gyration yarıçapları (Rg) ve Rg/Rh oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan Rg, molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde hidrodinamik yarıçapları 380-741 nm arasında değişen 0.8 mM derişimde kangal, 1.2 ve 1.4 mM derişimlerinde çok katmanlı vesikül yapılar olduğu düşünülmektedir. Oksitlenme sonucunda kümeleşmelerin yarıçaplarının 400 nm'ye varan azalmalar olduğu ayrıca 0.8 mM derişimde çok katmanlı vesikül yapıların oksitlenme sonucunda kangal yapılara

dönüştüğü görülmüştür. Bu durum oksitlenmenin çözelti özelliklerini değiştireceği ve oluşan yapılar üzerinde aktif kontrolün mümkün olduğu önerimizi doğrulamakta ve 100 mM tuz sistemine göre redoks reaksiyonu sonucu yarıçaplar arasında oluşan fark üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

- 10 mM Li_2SO_4 içinde karışım oranının çözelti özellikleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla $\text{F}_{11}\text{DMA/SOS}$ molce 8/2 oranında karışım sisteminin 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM derişimlerinde 32.8 °C sıcaklıkta DLS (dynamic light scattering) ve SLS (static light scattering) ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (R_h), gyration yarıçapları (R_g) ve R_g/R_h oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan R_g , molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde hidrodinamik yarıçapları 792-948 nm arasında değişen tek katmanlı vesiküller olduğu düşünülmektedir ama yarıçap değerlerinin bu denli büyük olması sistemde çok katmanlı vesiküllerin olduğunu düşündürmektedir. Oluşan kümeleşmelerin yarıçaplarının 100 mM'lı tuz sistemine göre daha küçük olduğu ve 1.2 mM'de aralarında 290 nm fark olduğu görülmüştür. Bu da tuz konsantrasyonunun ve karışım oranının çözelti özellikleri üzerinde etkili olduğu görüşümüzü doğrulamaktadır.
- 10 mM Li_2SO_4 içinde $\text{F}_{11}^+\text{DMA/SOS}$ molce 8/2 oranında karışım sisteminin 1 mM, 1.2 mM, 1.4 mM derişimlerinde 32.8 °C sıcaklıkta DLS (dynamic light scattering) ve SLS (static light scattering) ölçümleri gerçekleştirildi. Bu ölçümler sonucunda hidrodinamik yarıçaplar (R_h), gyration yarıçapları (R_g) ve R_g/R_h oranı hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplanan R_g , molekül ağırlığı ve konsantrasyon değerlerinin girdi olarak kullanıldığı şekil analiz grafikleri oluşturulmuş, ölçüm sonuçları ve bunlara dayalı hesaplamalar ve şekil grafikleri birlikte düşünüldüğünde karışım sisteminde hidrodinamik yarıçapları 214-547 nm arasında değişen tek katmanlı vesiküller olduğu derişim arttıkça tek katmanlı vesiküllerin çok katmanlı vesiküllere dönüştüğü düşünülmektedir. Oksitlenme sonucunda kümeleşmelerin yarıçaplarının

600 nm'ye varan azalmalar olduğu görülmüş, 1.2 mM derişimde hidrodinamik yarıçap 4 kat azalmıştır. Bu durum oksitlenmenin çözelti özelliklerini değiştireceği ve oluşan yapılar üzerinde aktif kontrolün mümkün olduğu önerimizi doğrulamakta ayrıca karışım oranının redoks reaksiyonu sonucu yarıçaplar arasında oluşan fark üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın son aşamasında karışım sisteminin viskozite ölçümleri yapılmıştır. 80 mM DTAB (dodesil trimetilamonyumbromür), 10 mM F₁₁DMA, 38.6 mM SOS, 100 mM Li₂SO₄ oluşan karışım sisteminin 23 °C'de indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumda viskozite ölçümleri yapılmış ve sırasıyla 6.0722, 4.2399 cp değerleri; 60 mM DTAB, 30 mM F₁₁DMA, 38.6 mM SOS, 100 mM Li₂SO₄ karışım sisteminin 21 °C'de indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumda viskozite ölçümleri yapılmış ve sırasıyla 1.2794, 9.1816 cp değerleri; 60 mM DTAB, 30 mM F₁₁DMA, 38.6 mM SOS, Saf su karışım sisteminin 21 °C'de indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumda viskozite ölçümleri yapılmış ve sırasıyla 2.2473, 18.5792 cp değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar karışım sisteminde solucan benzeri yapıların (kangal) oluştuğunu ve redoks reaksiyonu ile viskozitenin aktif kontrolünün mümkün olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abe, M., Sakai, H., Nakanishi, H., Tsuchiya, K., 2004, Temperature-Dependent Vesicle Formation of Aqueous Solutions of Mixed Cationic and Anionic Surfactants, 20, 2117-2122.
- Abe, M., Tsuchiya, K., Sakai, H., Saji, T., 2003, Electrochemical Reaction in an Aqueous Solution of a Ferrocene-Modified Cationic Surfactant Mixed with an Anionic Surfactant, Langmuir, 19, 9343-9350.
- Abe, M., Kakizawa, Y., Sakai, H., Saji, T., Yoshino, N., Kondo, Y., 1999, Effect of Ferrocenyl Group Oxidation on Micelle Formation and Benzene Derivatives Solubilization of a Cationic Ferrocenylated Surfactant, J.Jpn.Colour Mater. (SHIKIZAI), 72(2), 78-87.
- Aldiş, N., 2004, Yüksek Performanslı Redoks Aktif Yüzey Aktif Maddesi Tasarımı ve Karakterizasyonu, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Dolega, R., 1996, ALV/ Static and Dynamic Fit and Plot Help; Revised English Version, Malvern Instruments.
- Anton, P., Heinze, J., Laschewsky, A., 1993, Redox-active monomeric and polymeric surfactants, Langmuir, 9, 77-85.
- Aydoğan, N., Rosslee, A. C., Abbott, N.L., 2002, Reassessment of The surface activity of ferrocenyldimethylammonium surfactants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 201, 101-109.
- Aydoğan, N., Abbott, N. L., 2001, Comparison of the surface activity and bulk aggregation of ferrocenyl surfactants with cationic and anionic headgroups, Langmuir, 17, 5703-5706.
- Aydoğan, N., Gallardo, B. S., Abbott, N .L., 1999, A Molecular-thermodynamic model for Gibbs monolayers formed from redox-active surfactants at the surfaces of aqueous solutions: Redox-induced changes in surface tension, Langmuir, 15 ,722-730.
- Bergström, M., Pedersen, J.S., Schurtenberger, P., Egelhaaf, S.U., 1999, Small-Angle Neutron Scattering (SANS) Study of Vesicles and Lamellar Sheets Formed from Mixtures of an Anionic and a Cationic Surfactant, Phys.Chem.B, 103, 9888-9897.
- Brown, W.Y.N., 1996, Light Scattering: Principles and Development, Clarendon Press, Oxford.

- Datwani, S.S., Truskett, V.N., Roslle, C.A., Abbott, N.L., Stebe, K.J., 2003, Redox-Dependent Surface Tension and Surface Phase Transitions of a Ferrocenyl Surfactant: Equilibrium and Dynamic Analyses with Fluorescence Images, *Langmuir*, 19, 8292-8301.
- Gallardo, B.S., Metcalfe, K., Abbott, K.L., 1996, Ferrocenyl surfactants at the surface of water principles for active control of interfacial properties, *Langmuir*, 12, 4116-4124.
- Gallion, L., Lelievre, j., Gaboriaud, R., 1999, Counterion effects in aqueous solutions of cationic surfactants: Electromotive force measurements and thermodynamics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 213, 287-297.
- Gunde, R., Kumar, A., Lehnert-Batar, S., Mäder, R., Windhab, E.J., 2001, Measurement of the Surface and Interfacial Tension from Maximum Volume of a Pendant Drop, *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 113–122
- Hatton, T.A., Shioi, A., 2002, Model for Formation and Growth of Vesicles in Mixed Anionic/Cationic (SOS/CTAB) Surfactant Systems, *Langmuir*, 18, 7341-7348.
- Hiemenz, P.C., 1986, *Principle of Colloid and Surface Chemistry* 2nd edition, Markel Dekker, New York.
- Kaler, E.W., Yamaira, I. G., Maria, S., 2004, Spontaneous Vesicle Formation and Phase Behavior in Mixtures of an Anionic Surfactant with Imidazoline Compounds, *Langmuir*, 20, 7053-7063.
- Kaler, E.W., Beth, A.S., Norman, J.W., 2003, The Microstructure and Rheology of Mixed Cationic/Anionic Wormlike Micelles, *Langmuir*, 19, 4079-4089.
- Kaler, E.W., Hassan, P. A., Raghavan, R.S., 2002, Microstructural Changes in SDS Micelles Induced by Hydrotropic Salt, *Langmuir*, 18, 2543-2548.
- Kaler, E.W., Raghavan, S.R., 2000, Microstructure and Dynamics of Wormlike Micellar Solutions Formed by Mixing Cationic and Anyonic Surfactants, *J.Phys.Chem.B*, 104, 11035-11044.
- Kaler, E.W., Yacilla, M.T., Herrington, K.L, Brasher, L. L., 1996, Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS) *J. Phys. Chem.*, 100, 5874-5879.
- Kye-Hong, K., ong-Un, K., Kyung-Hee, L., Noh-Hee, J., 2001, Mixed Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (9), 1009-1014.
- Lo'pez de Ramos, A.L, Susana, Z., Jhosgre, R., 2001, Interfacial Tension of Alkane + Water Systems, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1086-1088.

- Lange, R.K., 1999, Surfactants: A Practical Handbook; Hanser Publisher: Munich.
- Marques, E.F., Regev, O., Khan, A., Miguel, M.G., Lindman, B., 1998, Vesicle Formation and General Phase Behavior in the Catanionic Mixture SDS-DDAB-Water. The Anionic-Rich Side, *J.Phys.Chem.B*, 102, 6746-6758.
- Myers, D., 1988, Surfactant Science and Technology, VCH Publisher Inc.
- Nicole, R.D., Emerson, Y.A., 1999, Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers, *Materials Research*, 2, 23-32.
- Nobbmann, U., 2002, Introduction to Static Light Scattering Theory, Malvern Instruments.
- Raghavan, S. R., Fritz, G., Kaler, E.W., 2002, Wormlike Micelles Formed by Synergistic Self-Assembly in Mixtures of Anionic and Cationic Surfactants, *Langmuir*, 18, 3797-3803.
- Ravey, j.c., Stebe, M.J., 1994, Properties of fluorinated non-ionic surfactant-based systems and comparison with non-fluorinated systems, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84, 11-31.
- Rosen, M. J., 1989, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd Edition, John Walley and Sons, New York.
- Salkar, R.A., Mukesh, D., Samant, S.D., Manohar, C., 1998, Mechanism of Micelle to Vesicle Transition in Cationic-Anionic surfactant Mixtures, *Langmuir*, 14, 3778-3782.
- Schulz, P.C., Minardi, R.M., Vuano, B., 1999, Dodecyltrimethylammonium bromide-disodium dodecanephosphonate mixed micelles., *Colloid Polym. Sci.*, 277, 837-845.
- Shin, J.Y., Abbott, N.L., 1999, Using light control dynamic surface tensions of aqueous solutions of water soluble surfactants, *Langmuir*, 15, 4404-4410.
- Tajima, K., Huxur, T., Imai, Y., Motoyama, I., Nakamura, A., 1995, Surface Activities of Ferrocene Surfactants, *Colloids Surf. A: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 94, 243-251.
- Tomašić, V., Štefanić, I., Filipović –Vinceković, N., 1999, Adsorption, association and precipitation in hexadecyltrimethylammonium bromide/sodium dodecyl sulfate mixtures, *Colloid Polymer Sci.*, 277, 153-163.
- Tondre, C., Caillet, C., 2001, Properties of the amphiphilic films in mixed cationic/anionic vesicles: a comprehensive view from a literature analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 115-134.

- Turro, N. J., Kuo, P. L., Somasundaran, P., Wongt, K., 1986, Surface and Bulk Interactions of Ionic and Nonionic Surfactants, J. Ph}'s. Chern, 90, 288-291.
- Varga, I., Keszthelyi, T., Me'sza'ros, R., Orsolya, H.,Tibor, G., 2005, Observation of a Liquid-Gas Phase Transition in Monolayers of Alkyltrimethylammonium Alkyl Sulfates Adsorbed at the Air/Water Interface, J. Phys. Chem. B, 109, 872-878
- Yang, J., 2002, Viscoelastic wormlike micelles and their applications, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 7, 276-281.
- Zhao, G.X., Zhu, B.Y., 1995, Surfactant Adsorption and Aggregation, J. Dispersion Science and Technology, 16(5), 305-332.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Muharrem ARGUN

Doğum Yeri: Sivas

Doğum Yılı: 1979

Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 1994-1998 Çankaya Süper Lisesi.

Lisans 1998-2003 Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yüksek Lisans 2003-2006 Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2004-MKE Kapsül Fabrikası, Kayaş, Ankara, Türkiye