

POLİMER-SURFAKTANT ETKİLEŞİMİ

Ünal GEÇGEL  
Doktora Tezi

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN-EDEBİYAT  
FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

Danışman  
Prof.Dr. Mehmet İŞCAN

EDİRNE-2008

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER-SURFAKTANT  
ETKİLEŞİMİ**

**Ünal GEÇGEL**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman**

**Prof. Dr. Mehmet İŞCAN**

**EDİRNE 2008**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Sürfaktantlar.....	4
2.2. Sürfaktant-Polimer Etkileşimi.....	7
2.3. Agregat Oluşumunun Özellikleri ve Modelleri.....	13
2.4. Misel Oluşumunun Özellikleri.....	13
2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu.....	16
2.6. Ortalama Agregasyon Sayısı.....	20
2.7. Misellerin Yapısı ve Şekli.....	22
2.8. Misel Oluşum Modelleri.....	25
2.8.1. Pseudo-Faz Ayrım Modeli.....	26
2.8.2. Kütle Etki Modeli.....	29
2.9. Sürfaktant-Polimer Agregatlarının Oluşum Özellikleri.....	32
2.10. Sürfaktant-Polimer Agregatlarının Oluşum Modelleri.....	34
3. MATERYAL ve METOD.....	39
3.1. MATERYAL.....	39
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
3.2. METOD.....	40
3.2.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri.....	40
3.2.2. Spesifik İletkenlik Ölçümleri.....	41
3.2.3. Spektrofotometrik Ölçümler.....	41
3.2.4. Kritik Misel Konsantrasyonu Tayini.....	41
3.2.5. Kritik Assosiyasyon ve Doygunluk Konsantrasyonlarının Tayini.....	42
3.2.6. Termodinamik Parametrelerin Tayini.....	42
3.2.7. Boya Çözündürme Yöntemi.....	43

4. DENEYLER ve BULGULAR.....	44
4.1. SDS'nin Değişik Sıcaklıklarda Kritik Misel Konsantrasyonunun.....	44
Tayini ve Termodinamik Parametreleri	
4.2. Anyonik Sürfaktant ile Nötral Polimer Etkileşimleri.....	50
4.2.1. SDS-PVP Etkileşimi.....	51
4.2.2. SDS-PEG35000 Etkileşimi.....	77
4.2.3. SDS-PEG20000 Etkileşimi.....	103
4.2.4. SDS-PEG10000 Etkileşimi.....	129
4.2.5. SDS-PEG1000 Etkileşimi.....	155
4.2.6. Sürfaktant/Polimer Kompleksleri ile SudanIII'ün Çözündürülmesi.....	176
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	179
6. KAYNAKLAR.....	186
TEŞEKKÜR.....	189
ÖZGEÇMİŞ.....	190

## ÖZET

Bu çalışmada anyonik surfaktant sodyum dodesilsülfatın (SDS), poli (vinilpiroldin) (PVP) ve farklı molekül ağırlıklarında poli (etilenglikol) (PEG) gibi, değişik miktarlarda nötral suda çözünür polimerler içeren çözeltilerindeki agregasyonu yüzey gerilimi, iletkenlik ve boya çözündürme gibi deney teknikleri kullanılarak incelendi.

Surfaktant ve polimer arasındaki etkileşimlerin ilk olarak başladığı kritik agregasyon konsantrasyonu ( $c_{ac}$ ) ve alışımlı misellerin oluşmaya başladığı polimerin doyumluk konsantrasyonu ( $c_2$ ), tayin edildi.

Agregasyonun termodinamik parametrelerini belirlemek için sistemlerinin tümünün iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda ölçüldü. Agregasyonun termodinamik parametreleri (serbest enerji, transfer serbest enerji, entalpi ve entropi) ve iyonizasyon derecesi hesaplandı.

Farklı sıcaklıklarda sudan, polimer/su sistemine SDS transferinin standart serbest enerji değişimlerinin bütün sıcaklıklarda negatif olarak bulunması, aynı durumdaki SDS-su ikili sistemleri ile karşılaştırıldığında SDS-su-polimer sistemlerinde SDS miselleşmesinin daha kararlı olduğunu gösterdi.

Kritik agregasyon konsantrasyonunun polimer konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile azaldığı, polimer doyumluk noktasının polimer konsantrasyonunun artması ile arttığı, sıcaklık artışı ile azaldığı ve polimer molekül ağırlığının azalması ile azaldığı gözlenmiştir.

## SUMMARY

In this study, the aggregation of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous solution containing various amount of neutral water-soluble polymers such as poly (vinilpyrrolidone) (PVP) and different-molecular-weight poly (ethyleneglycol) (PEG) has been investigated using experimental techniques as surface tension, conductivity and dye solubilization.

The critical aggregation concentration ( $c_{ac}$ ) at which interaction between surfactant and polymer first occurs, and the polymer saturation concentration where ordinary micelles start forming ( $c_2$ ) has been determined.

To determine the thermodynamic parameters aggregation, the conductivity of all systems was measured at differnt temperature. The thermodynamic parameters of aggregation (free energy , free energy transfer, enthalpy and entropy) and the degree of ionization were calculated.

The standard free energy of transfer of SDS from water to polymer/water system at different temperatures are found to be negative at all temperatures indicating that the SDS has more stable in micellized form in the SDS–water–polymer ternary systems compared to the situation in the corresponding SDS–water binary systems.

It is observed that the critical aggregation concentration decrease with increasing in polymer concentration and temperature. As to the polymer saturation it increasing the polymer concentration, but decrease with increasing temperature and with decreasing the molecular weight of polymer.

## 1. GİRİŞ

Endüstride surfaktant/polimer sistemlerinin yaygın bir şekilde uygulanması, genel olarak surfaktant ve polimer kombinasyonunun neden olduğu çözelti özelliklerinde gözlenen artmanın bir sonucu olarak meydana gelmiştir. Surfaktant/polimer karışımlarının uygulamaları, günlük hayatın neredeyse her bölümünde bulunan endüstriyel ürünlerden (deterjanlar, kozmetikler, boyalar ve yüzey kaplayıcılar, kaydırıcılar, yapıştırıcılar ve gıda ile eczacılık ürünleri dahil olmak üzere) biyolojik sistemlere (membran yapısı ve fonksiyonu, lipid transferi gibi) kadar çeşitlilik göstermektedir (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993). Böyle sistemlerde polimer hem koloidal kararlılık hem de reolojiksel özelliklerin kontrolünü sağlarken, surfaktant arayüzey gerilimi, emülsiyonlaştırma kapasitesi ve koloidal kararlılık üzerinde kontrolü sağlamaktadır (Nikas ve Blankschtein, 1994). Ayrıca bu kombinasyon surfaktantın veya polimerin ya da ilave edilecek üçüncü bir bileşenin çözünürlüğünü arttırabilir (bu durum için spesifik bir örnek olarak ilave edilen surfaktantın varlığından dolayı polimerin bulutlanma noktasında bir artışın gözlenmesi). Atık yağların geri kazanılması, deterjan formülasyonları ve ilaç taşınması gibi uygulamalar bu sistemleri oldukça çekici hale getirmektedir. Böyle sistemlerin uygulaması için bazı belirgin örnekler, jeller gibi polielektrolit etkinin (polimer zinciri boyunca yüklü merkezler arasındaki itmeler polielektrolitin genişlemiş bir konformasyona ulaşmasını sağlar ve bundan dolayı çözelti viskozitesi artar) bir sonucu olan oldukça yüksek viskoziteli çözeltilerin oluşumunu kapsamaktadır (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993). Böyle jeller gıda ve ilaç endüstrisinde oldukça ilgi çekmektedir. Bununla birlikte şimdiki patent literatürü, kozmetik ve deterjan sanayilerindeki kullanımlarında bir artış olduğunu göstermektedir. Ya nötral bir polimer ya da zıt yüklü bir polielektrolit ilavesinin, iyonik surfaktantların kritik misel konsantrasyonunda bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu aynı zamanda surfaktant monomer konsantrasyonunda bir azalma meydana getirir ve bu durum, surfaktantlardan dolayı meydana gelen deri tahrişinin azalması ile ilgili bir faktördür (Rhein vd., 1986). Bu yüzden bu gibi kombinasyonların

daha ılımlı cilt bakım ürünü formülasyonlarının gelişimi için önemi büyüktür. İlaç formülasyonlarına surfaktantın ilavesi (özellikle sodyum dodesilsülfat), tabletler hidroksipropilselüloz (HPC) polimeri içerdiğinde ilacın çıkma süresini uzattığını göstermiştir. Gözlenen çıkma süresinin uzaması için mekanizma, yukarıda tarif edilen etkiye benzer olarak sulu ortamda tablet etrafında bir viskoz jel tabakasının oluşumu şeklinde olduğu önerilmiştir (Alli vd., 1991). Surfaktant ve polimerin uygun kombinasyonu aracılığı ile sistemlerin uyarlanma olanağı bilimsel bakımdan çok ilgi çekmektedir ve değişik şartlar altında sulu çözeltideki surfaktant-polimer etkileşimi doğasının açık bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Bu durumun anlaşılması sadece ilaç sistemleri için değil herhangi bir uygulama ile ilgili olarak meydana gelen çözelti özelliklerinin önceden tahminini için oldukça önemlidir.

Maalesef surfaktant-polimer sistemlerinin karmaşık doğasından dolayı onlar yeterince anlaşılınmamışlardır. Problemin karışıklığı, suda polimerin çözünürleştirilmesi ve çözeltideki surfaktantların agregasyon prosesi arasındaki benzerliklerden ortaya çıkmaktadır. Çözeltideki nötral bir polimerin çözünürlüğü, öncelikle polimerin hidrofobitesi ile belirlenmektedir. Surfaktant agregasyon prosesi hidrofilik, hidrofobik ve iyonik etkileşimlerin hassas bir dengesi tarafından kontrol edilir. Surfaktant çözeltisine nötral bir polimer ilavesinin çözeltilinin bütün özellikleri üzerinde geniş bir etkiye sahip olabileceği şaşırtıcı değildir.

Polimer ve surfaktantın her ikisinin de doğası gözlenen etkileşim gücünde önemli bir rol oynamaktadır. İyonik polimerler durumunda , benzer yüklere sahip polimerler ve surfaktantlar arasında etkileşim çok az veya yokken, zıt yüklü polimerler ve surfaktantlar arasında güçlü elektrostatik etkileşimler gözlenir. Bağlanma mekanizması ilk olarak elektrostatik bağlanma, daha sonra bağlı surfaktantın alkil kuyruklarının agregasyonu (hidrofobik etkileşimler) ile güçlendirilir (Goddard, 1993). Nötral polimer durumunda, çözeltideki surfaktantın agregasyon prosesini nasıl etkilediğini gözönünde bulundurmak gerekir. Çekim kuvvetlerini içeren etkileşimlere ilaveten misellerin hidrofobik çekirdeği içine sızan su kadar surfaktant moleküllerinin iyonik baş grupları arasında elektrostatik itme etkileşimleri meydana gelir. Polimerin varlığından kaynaklanan bu gerilimlerden herhangi bir şekil de kurtulma, surfaktant ve polimer arasında net bir istemli etkileşimi hızlandıracaktır. Bu etkileşim aynı zamanda sıcaklık, ilave edilen bileşenlerin varlığı (tuz ve diğer surfaktant gibi), polimerin



büyüklik, konsantrasyon ve yapısı kadar surfaktantın yapısı ile yükü gibi faktörlerden etkilenecektir. Ayrıca polimerin kendisinin, kendi kendine olan agregasyonu da önemli olacaktır (Goddard, 1993).

Anyonik surfaktantların katyonik surfaktantlara göre nötral polimerler ile daha fazla etkileşime girdiği birçok çalışmada gösterilmiştir. Çoğu durumda katyonik surfaktantlar ve hidrofilik polimerler arasında zayıf bir etkileşim gözlenir. Anyonik surfaktantlar ise hem hidrofilik hem de hidrofobik polimerler ile etkileşir (Brackman ve Engberts, 1993, Brackman ve Engberts, 1994, Brackman ve Engberts, 1991 Witte ve Engberts, 1987). Bu farklılığın sebebi tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak bazı araştırmacılar, hem surfaktantın başgrubu hem de karşıt iyon doğasının katyonik bir surfaktantın belirli bir nötral polimer ile etkileşime girip girmeyeceğinin tayininde önemli rol oynadığını göstermiştir (Goddard, 1993).

Surfaktant-polimer agregasyon prosesi hakkında farklı görüşler ileri sürülmüştür. Cabane ve Duplessix surfaktant-polimer etkileşimi hakkında genel olarak benimsenen bir model önermişlerdir (Cabane ve Duplessix, 1982, Cabane ve Duplessix, 1985, Cabane ve Duplessix, 1989). Bu modelde etkileşim kritik asosiyasyon konsantrasyonunda (cac) başlar. Daha sonra ilave edilen surfaktant, polimer doyuncaya kadar polimer üzerinde bağlanır. Doyma konsantrasyonundan sonra serbest surfaktant monomerleri çözeltide normal olarak miseli oluşturmak için gerekli konsantrasyona kadar artar. Bu değerden sonra ilave edilen surfaktant çözeltide misel olarak bulunur. Bu model bazı eleştiriler almıştır. Çünkü bazı çalışmalarda polimerin surfaktant-polimer etkileşimi sonucunda tamamen surfaktant ile doymasından önce de serbest surfaktant konsantrasyonunun arttığını gösteren sonuçlar yer almıştır (Witte ve Engberts, 1987, Minatti ve Zanette, 1996).

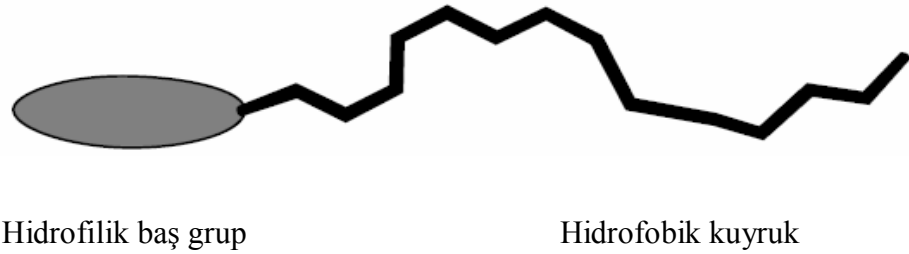
Bu araştırmanın amacı anyonik surfaktant sodyum dodesilsülfat (SDS) ile nötral polimerler polivinil pirolidin (PVP), polilietilen glikol (PEG) (farklı molekül ağırlıklarında) arasında meydana gelen etkileşimleri yüzey gerilimi, iletkenlik ölçme ve boya çözündürme gibi deneysel yöntemler ile 288,1 ve 318,1 K sıcaklık aralığında inceleyerek surfaktant-polimer etkileşim prosesi hakkında tatminkar sonuçlara ulaşmaktır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Sürfaktantlar

Sürfaktantlar, aynı molekülde biri hidrofilik (polar) diğeri hidrofobik (apolar) olan iki grubun varlığı ile karakterize edilir (Şekil 2.1). Hidrofilik kısım baş grup ve hidrofobik kısım da kuyruk grup olarak isimlendirilir. Sulu çözeltilerde sürfaktantların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltilerden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltilere doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir. Bu çift yönlü eğilim, arayüzeylerde sürfaktantların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır.

Sürfaktant moleküllerinin, hidrofobik grupları sudan uzakta su/hava arayüzeylerinde ve hidrofilik grupları da çözeltilerinde adsorplanır. Bunun bir sonucu olarak, arayüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir. Arayüzeyde sürfaktant moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltilerin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir.



Şekil 2.1. Sürfaktant molekülünün şematik gösterimi

Surfaktantlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılır (Tablo 2.1.). Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise surfaktant anyonik bir surfaktanttır. Buna karşın katyonik surfaktantlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Yüksüz surfaktantlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktantlar, zwitter iyonik surfaktantlardır.

Anyonik surfaktantlarda polar baş grup olarak, karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Anyonik surfaktantlar, surfaktantların büyük bir kısmını meydana getirir ve anyonik surfaktantlar diğer surfaktant sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadır. Bunların daha çok kullanılmasının nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. Anyonik surfaktantlar birçok deterjan formülasyonunda kullanılmaktadır. Karşıt iyon olarak çoğunlukla sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve değişik protonlanmış alkil aminler kullanılmaktadır. Sodyum ve potasyum suda çözünürlüğü arttırırken, kalsiyum ve magnezyum yağdaki çözünürlüğünü arttırır. Amin/alkanol amin tuzları hem yağ hem de suda çözünen ürünler verir.

Katyonik surfaktantlar üçüncü büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadırlar. Katyonik surfaktantların büyük bir çoğunluğu, katyonik yük taşıyan azot atomuna dayanmaktadır. Hem amin hem de kuaterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır. Aminler, yalnızca protonlanmış durumda surfaktant olarak fonksiyon gösterirler, bu yüzden yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Kuaterner amonyum bileşiklerinin pH'a karşı duyarlılığı yoktur. Kuaterner olmayanlar da çok değerlikli anyonlara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir.

İyonik olmayan surfaktantlar, ikinci büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Bunlar diğer bütün surfaktant türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik surfaktantların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. Etoksilatlanmış bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa çok bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan surfaktantlar, polar grup olarak ya bir polietere ya da polihidroksil birimlerine sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir.

Zwitteriyonik surfaktantlar en küçük surfaktant sınıfıdır. Bunlar genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok düşük tahribat gösterdiklerinden dolayı birçok

<b>Tür</b>	<b>İsim</b>
Anyonik	Sodyum dodesilsülfat
	Sodyum stearat
	Sodyum dodesilbensülfonat
	Potasyum <i>n</i> -oksalat
	Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinat
Katyonik	Setiltrimetilamonyum bromür
	Trimetildodesil amonyum klorür
	Oktadesiltrimetilamonyum bromür
	Laurilamin hidroklorür
İyonik olmayan	Poli oksietilen alkol
	Alkilfenol etoksilat
	Polisorbat 80
	Penta etilenglikolmonodesil eter
Zwitteriyonik	Dodesil betain
	Kokoamid-2-hidroksi-propil sülfobetain
	Zwittergent 3-14

Tablo 2.1. Sürfaktantların sınıflandırılması

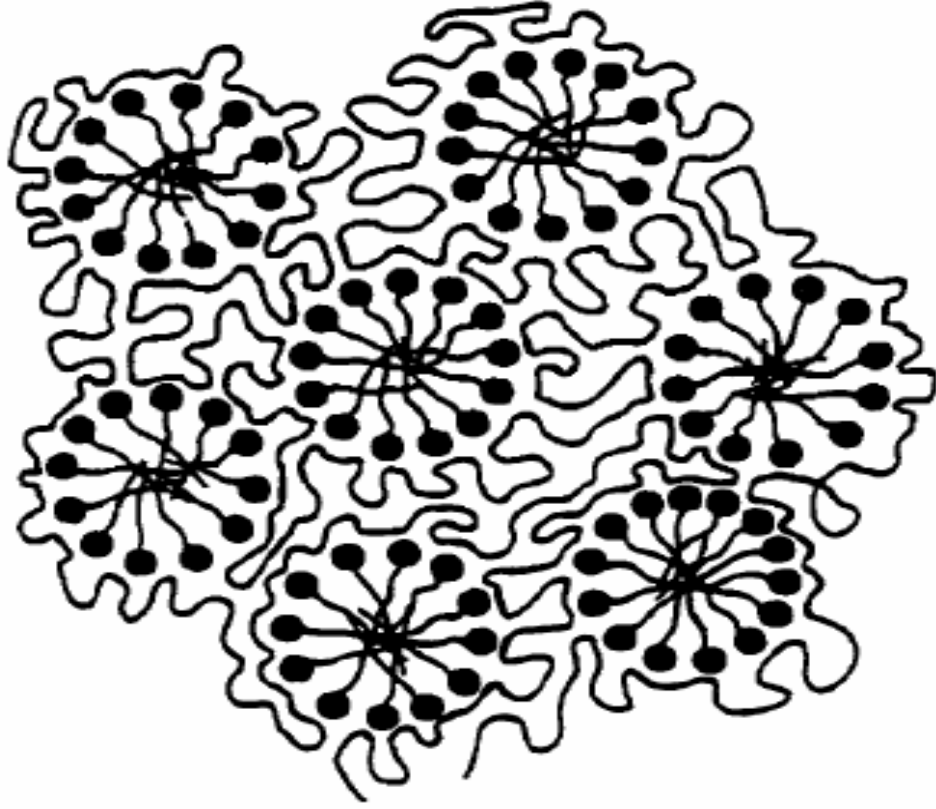
türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Zwitteriyonik surfaktantlar, farklı işaretle iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir. Zwitteriyonikler, sık sık amfoterikler olarak adlandırılır. Amfoterik bir surfaktant, düşük pH' dan yükseğe gidildikçe katyonikten zwitteriyonikler yolu ile anyoniğe değişir. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüklüdür. Amfoterik surfaktantın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler. Bunlar tamamen çözeltinin pH değerine oldukça bağlıdır. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayanlar ile benzerdir. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere doğru yavaş yavaş bir kayma olur.

## **2.2. Surfaktant-Polimer Etkileşimi**

Surfaktant-polimer karışımlarının geniş uygulaması, bu sistemlerin sulu çözelti davranışı ile ilgili araştırmaların büyük bir kısmına katkıda bulundu. Surfaktant-polimer etkileşimlerinin birçok türü, hem surfaktant (katyonik, anyonik ya da iyonik olmayan) hem de polimerin (nötral veya polielektrolit) doğasına bağlı olarak meydana gelir. Bizim ilgilendiğimiz iyonik surfaktant ile nötral polimer etkileşimleridir. Bu konu ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Brackman ve Engberts, 1993, Jonsson vd.1998, Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993, Goddard, 1994, Breuer ve Robb, 1972). Bu çalışmalar, bu alanda yürütülen araştırmaların büyük bir kısmının anyonik surfaktantların (genellikle sodyum dodesilsülfat) çeşitli polimerler ile olan etkileşimi üzerine odaklandığını göstermekte ve birçok deneysel metodu içermektedir. Bu deneysel metodlar; yüzey gerilimi, elektriksel iletkenlik, viskozite, bulutlanma noktası ve çözündürme ölçümleri, hem diyaliz hem de iyon seçici elektrodların kullanıldığı

bağlayıcı çalışmaları, floresans spektroskopisi, NMR spektroskopisi, ışık saçılması ve küçük açılı nötron saçılmasının kullanıldığı spektroskopik çalışmaları ve kalorimetri ile volumetrik metodları içeren termodinamik çalışmaları içine alır (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993). Sürfaktantların suda çözünür polimerler ile etkileşimini inceleyen çalışmalar, Saito'nun ilk yaptığı çalışma ile 1950' lere kadar uzanır (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993, Breuer ve Robb, 1972). Bununla birlikte, halen günümüzde de kullanılan surfaktantlar ve polimerler arasındaki etkileşimi tanımlamaya yönelik kapsamlı bir çerçeveye sunulan çalışma Jones tarafından 1967 de yapılmıştır (Jones, 1967).

Nötral bir polimerin sulu bir surfaktant çözeltisine ilavesinin, surfaktanta bağlı olarak, sulu çözeltideki surfaktantın cmc değerinden daha düşük bir konsantrasyonda agregat oluşumuna neden olduğu gözlemlendi. Bu konsantrasyon, kritik agregasyon veya assosiasyon konsantrasyonu olarak isimlendirilmekte ve genellikle  $T_1$  veya  $C_1$  olarak gösterilmektedir. Sürfaktantın konsantrasyonu arttıkça, surfaktant moleküllerinin polimere bağlanması, surfaktant aktivitesinin surfaktant konsantrasyonundaki herhangi bir ilave artışın düzenli surfaktant misellerinin oluşumuna yol açtığı bir noktaya erişene kadar devam eder.  $T_2$  veya  $C_2$  olarak bilinen bu nokta, sık sık polimer için doygunluk konsantrasyonu olarak ilişkilendirildi. Fakat  $C_2$ , polimerin surfaktant ile doyduğu noktaya karşılık gelmemektedir. Bu nokta, herhangi bir surfaktant ilavesinin düzenli miselleri oluşturmaya başladığı bir noktaya karşılık gelmektedir (Gilanyi ve Wolfram, 1985). Polimer kesinlikle bir doyum noktasına ulaşamaz. Gerçekten polimer tamamen surfaktant ile bağlanmış olsaydı, muhtemelen polimerin hareketinin kısıtlanmasına sebep olarak, entropik olarak istenmeyen bir durumun artışına neden olacaktı (Brackman ve Engberts, 1993). Ayrıca, bir çok yazar tarafından surfaktant-polimer etkileşiminin doğasını tarif etmede kullanılan "bağlanma" terimi, protein-surfaktant etkileşimi durumundaki gibi polimer üzerindeki spesifik merkezler ile surfaktantın bir etkileşimini işaret ettiğinden dolayı uygun olmayabilir. Genellikle, bir surfaktant çözeltisine polimer ilavesinin, agregasyon prosesinde bir değişime neden olduğu kabul edilir ve bu yüzden assosiasyon veya agregasyon, etkileşimi en iyi şekilde tanımlar. Jones tarafından sunulan model daha sonra, SDS/PEO sisteminde kullanılan NMR deneylerinden elde edilen fikirlere dayanarak Cabane tarafından biraz değiştirildi



Şekil 2.2.Sulu çözültide bir surfaktant-polimer kompleksinin şematik gösterimi

(Cabane, 1977). Şekil 2.2. de görüldüğü gibi bu modelde polimer, yaklaşık olarak polimer monomerlerinin %10'u arayüze bağlanarak misel/su arayüzeyinde etkileşirken, polimerin geri kalan kısmı çözültide ilmik oluşturur. SDS için karbon-13 kimyasal kaymaları, polimerin bu miselin çekirdeğine girmediğini göstermektedir. Çünkü değişimler sadece hidrokarbon zincirinin ilk üç metilen birimleri için gözlemlenmiştir. Bu sonuç ayrıca etkileşim mekanizmasının anlaşılmasını sağlamıştır. Olasılıklar şöyledir: ya polimer, miselin yüzeye yakın bu metilen grupları (surfaktantın hidrokarbon zincirindeki) etrafındaki hidrotasyon suyu ile yer değiştirir ya da polimer ile baş grup arasında elektrostatik bir etkileşim vardır veya bu ikisinin bir birleşimidir. Meydana gelen kompleks, genellikle gerdanlık veya boncuk dizisi modeli olarak isimlendirilmektedir. Bu durum, misellerin polimer zinciri boyunca oluşma biçimlerinin bir gerdanlık ya da ipteki boncuklara benzediğini göstermektedir.

Surfaktant-polimer komplekslerinin oluşumu, düzenli misel oluşumu durumundaki gibi, denge dializ ve iyon seçici elektrod ölçümlerinin ortak bir prosesi ile gözlemlenir (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993). Düzenli misel oluşumundaki gibi, surfaktantların iyonik olmayan polimerler ile olan assosiasyonu, bir güçler dengesi ile meydana gelir. Bu güçler dengesi, aşağıdakileri içine alan elektrostatik ve hidrofobik etkileşimleri kapsamaktadır (Lindman ve Thalberg, Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993):

- a) polimer ve surfaktant molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- b) surfaktant molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- c) polimer molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- d) polimer ve surfaktant molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler, bunlar surfaktant ve polimerin doğasına bağlı olarak itme veya çekme şeklinde olabilir,
- e) surfaktant molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler, bunlar doğaları gereği itme şeklindedir ve bu yüzden polimerin varlığından dolayı bunların bir modifikasyonu, surfaktantın kendi kendine olan agregasyonunu kolaylaştırır,
- f) polimer molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler.

Nötral polimer durumunda d) ve f) şıklarının katkısı oldukça az olacaktır. Aslında assosiasyon için temel itici güç hidrofobik etkileşimdir ki bu da çözeltideki polimer ile etkileşimler tarafından modifiye edilmiş, çözeltide bulunan surfaktant molekülleri arasında meydana gelen hidrofobik etkileşimdir. Daha fazla hidrofobik polimer için meydana gelen daha güçlü etkileşimler, polimerin hidrofobitesinin önemli bir rol oynadığı sonucunu göstermektedir. Anyonik surfaktantlar için etkileşim gücü; PVOH<PEO<MeC<PVAc≤PPO~PVP sırasında artmaktadır (Breuer ve Robb, 1972). Burada, PVOH polivinil alkol, MeC metilselüloz, PVAc polivinil asetat ve PVP polivinil pirolidindir. Bu sıra katyonik surfaktantlar için ise şu şekildedir; PEO<PVP<PVOH<MeC<PVAc~PPO. İki arasında ana fark katyonik surfaktantlar ile PVP için çok daha zayıf etkileşim olmasıdır. Protonlanmış oksijen atomu, azot atomu üzerine küçük net bir pozitif yük bırakır ve böylece polimerin dipolünde bir kayma meydana getirir. Bundan dolayı katyonik surfaktantla olan etkileşim daha zayıftır. Genellikle katyonik surfaktantların, anyonik surfaktantlara göre iyonik olmayan



polimerler ile daha az güçlü etkileşimler kurduğu gözlemlenmiştir (Brackman ve Engberts, 1993, Brackman ve Engberts, 1991, Goddard, 1994, Hayakawa ve Kwak, 1991). Bu fark tam olarak açıklanamadı fakat, baş grupları çevreleyen suyun yapısındaki farklılıklar olarak baş grubun büyüklüğü ile ilişkilendirildi.

Hidrofobisiteye ek olarak, aynı zamanda polimerin gerçek yapısının, sulu çözeltideki surfaktantlar ve nötral polimerler arasında meydana gelen etkileşimde kritik bir rol oynadığı gözlemlenir. Hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler (alkil zincirlerinin polimer omurgasına yerleştirildiği) ya da blok kopolimerler gibi doğasında amfifilik olan polimerlerin, çözeltide hidrofobik mikrobölgeler oluşturdukları bilinmektedir. Bunun bir sonucu olarak, surfaktantın işbiriksiz bağlanması, var olan polimer mikrobölgelerdeki surfaktant molekülünün “çözündürmesinden” dolayı gözlenmiştir. Bunu genellikle, modifiye edilmemiş polimerler ile meydana gelen bağlanma işleminden farklı olarak karşılıklı bir karışık misel oluşumu izler. Yukarıda tarif edilen karşılıklı işbirliğine dayalı bağlanma prosesi için iki kritik konsantrasyon gözlenmesine karşın, bu etkileşimler tek bir kritik misel konsantrasyonu ile karakterize edilir.

Sulu çözeltide polimer kendi kendine bir araya gelse de gelmese de, etkileşimin doğasının polimerin yapısından güçlü bir şekilde etkileneceği sonucu çıkarılır. Amfifil olmayan polimerler veya homopolimerler için toplanma işlemi, surfaktantın işbirlikli misel oluşturma işleminin polimer-misel assosiasyonu ile başlatıldığı bir proses olarak tarif edilebilir (Evans ve Wennerstrom, 1994, Jonsson vd., 1998, Piculell vd., 1996). Çözeltide polimerin bulunması, polimer zinciri boyunca agregat oluşturan surfaktantta artış sağlayarak surfaktantın kimyasal potansiyelinde bir indirgenme meydana getirir. Serbest misel oluşumu, surfaktantın kimyasal potansiyeli, sulu çözeltideki misel oluşumu durumundakine eşit olduğunda (yani polimer konsantrasyonuna bağlı olacak olan  $C_2$  konsantrasyonunda) başlar. Bu agregasyon prosesi, Cabane'nin “gerdanlık modeli” ile iyi bir şekilde tanımlanmaktadır (Cabane, 1977).

Amfifilik ya da hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler durumunda, assosiasyon prosesi daha karmaşıktır. Düşük surfaktant konsantrasyonlarında, bireysel surfaktant monomerleri, polimer tarafından oluşturulmuş hidrofobik mikrobölgelerde çözümlenebilir veya “bağlı” olabilir. Bu durum, bir çok çalışmada işbiriksiz bağlanma olarak gözlenmiştir (Anthony ve Zana, 1996, Medeiros ve Costa, 1996,

Evertsson ve Holmberg, 1997, Singh ve Nilsson, 1999, Holmberg vd., 1992). Surfaktant konsantrasyonu arttığında, bağlanma işbirliksiz olur, çünkü ikinci bir iyonik surfaktant molekülünün polimerik mikrobölgeye eklenmesi elverişsizdir. Sonuç olarak konsantrasyon daha da arttırıldığında, karşılıklı olarak modifiye edilmemiş ile olan etkileşim durumundaki CAC'na eşit bir konsantrasyonda işbirlikli bir bağlanma gözlenmektedir (Jonsson vd., 1998). Alternatif olarak proses, bir karışık misel oluşumuna göre tanımlanmıştır ve burada düşük surfaktant konsantrasyonlarında, miseller, polimer hidrofoblar tarafından kontrol edilirken, yüksek surfaktant konsantrasyonlarında miseller, surfaktant molekülleri ile kontrol edilecektir (Piculell vd., 1996, Piculell vd., 1995). Böyle bir durumda bağlanma prosesi, misel oluşumunun ideal karışımı olduğu düşünülür ve pseudo-faz dağılım modeline göre aşağıdaki gibi tarif edilebilir (Piculell vd., 1995).

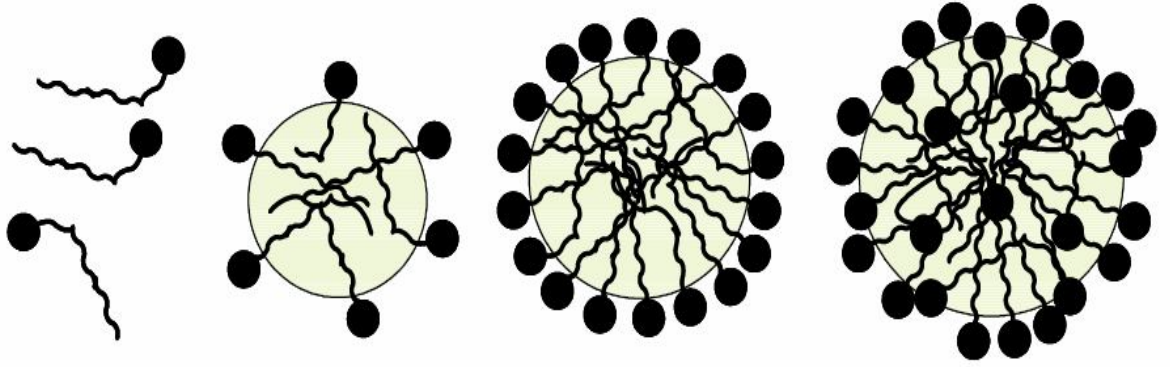
$$\beta = \frac{x_{S,b}}{1-x_{S,b}} = \frac{\left( C_{S,f}/cmc_S \right)}{1-\left( C_{S,f}/cmc_S \right)} \quad (1)$$

Burada  $\beta$ , surfaktantın polimere bağlanma oranı,  $C_{S,f}$  serbest surfaktant S'nin konsantrasyonu ve  $cmc_S$  değeri de S'nin kritik misel konsantrasyonudur. Düşük surfaktant konsantrasyonlarında  $\beta \ll 1$  dir ve miseller, polimerin tek başına oluşturduklarına, doğası bakımından benzer olacaklardır. Yüksek surfaktant konsantrasyonlarında,  $\beta \gg 1$  dir ve miseller ile çözelti özellikleri, surfaktantın yalnız olduğu çözeltisinininkine benzeyecektir.  $C_{S,f} \approx cmc_S/2$  olan surfaktant konsantrasyonunda  $\beta \approx 1$  olan bir geçiş bölgesi gözlemlenir. Karşılıklı bir assosiasyon, surfaktant konsantrasyonu  $cmc$  seviyesine gelene kadar gözlenmeyecektir. Bu geçiş bölgesindeki agregatlar, polimer hâkimiyetinden surfaktant hâkimiyetine kayar. Bu da makroskobik çözelti özellikleri bakımından, önemli sonuçlar doğurabilir. Bu geçiş etkisinin bir örneği düzenli polimer-surfaktant sistemleri ile karşılaştırıldığında, hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimer-surfaktant sistemlerinin viskozitesinde görülmektedir. Modifiye edilmemiş bir polimer durumunda, karışık bir surfaktant-polimer sisteminin viskozitesi, artan surfaktant konsantrasyonu ile çok az bir değişim gösterirken, modifiye edilmiş bir polimerin viskozitesi belirli bir maksimum gösterir. Maksimumun,  $cac$  veya  $cmc$

değerinde meydana geldiği gözlenir. Bu durum aynı zamanda ana modifiye edilmemiş polimerin, surfaktantla etkileşime girip girmemesine bağlıdır. Çözeltinin viskozitesindeki artış çok iyi anlaşılmasın (Piculell vd., 1995)(bu durum surfaktant ilavesinden dolayı polimerin çapraz-bağlanmasındaki bir artış olarak yorumlanmaktadır), viskozitedeki düşüş, miseller surfaktant hakimiyetli olduğundan polimerin çapraz-bağlanma ağının dağılmasına katkıda bulunur (Jonsson vd., 1998, Piculell vd., 1996, Piculell vd., 1995). Polimerin surfaktant ile bir assosiasyona girdiği, yani cac gösterdiği hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler durumunda, işbirlikli proses surfaktantın cmc değerinde değil, karışık polimer-surfaktant sistemi için gözlenen cac değerinde başlar. Surfaktantlar ve modifiye edilmiş polimerler arasında etkileşimler meydana gelebiliyorken, surfaktant ve benzeri modifiye edilmemiş veya kaynak polimer arasında hiçbir etkileşimin gözlenmemesi bu durumun karışıklığıdır (Piculell vd., 1995). Böyle bir durumda işbirlikli bir bağlanma, surfaktantın cmc değerinde meydana gelecektir. Aynı zamanda karışık misel oluşumunun bu modeli, Brackman ve arkadaşlarının sonuçlarını açıklamada faydalı olabilir. Brackman ve arkadaşları deneysel olarak, n-oktil tiyoglikozid/PPO sistemi için cmc'de azalma olmaksızın surfaktant-polimer etkileşimlerini gözlemlemişlerdir (Brackman ve Engberts, 1991).

### **2.3. Agregat Oluşumunun Özellikleri ve Modelleri**

### **2.4. Misel Oluşumunun Özellikleri**



Şekil 2.3. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi

Surfaktantların amfifilik doğası, moleküllerin ikili hidrofobik/hidrofilik karakterinin neden olduğu sıra dışı çözelti özelliklerinin artmasına neden olur. Seyreltik çözeltilerde iyonik surfaktantlar tipik olarak güçlü elektrolitler gibi davranır. Konsantrasyon arttırıldıkça elektrostatik ve hidrasyon etkileşimlerinin hassas dengesi bozulmakta ve moleküllerin hidrofobik kısımları, istenmedik hidrokarbon-su temasını azaltmayı sağlayacak bir şekilde kendilerini tekrar organize etmeyi denerler. Bunun gerçekleştirildiği başlangıç mekanizması, bir hava/su ya da yağ/su arayüzeyinde amfifilik moleküllerin birikmesi ile olur. Bu da molekülün hidrofilik kısmının sürekli çözündürülmesine izin verirken, hidrofobik parçaların hava ya da yağ fazına doğru uzamasına izin verir. Amfifillerin arayüzeyde bu adsorpsiyonunun bir sonucu olarak, yüzey (hava/su) veya arayüzey (yağ/su) geriliminde bir azalma meydana gelir. Bir kez yüzey amfifiller ile doyunca, sistemin Gibbs enerjisini düşürmek için alternatif metotlar bulunmalıdır. Olası bir alternatif mekanizma, çözeltilen amfifil fazının ayrılmasıdır. Bu da istenmedik hidrokarbon-su temasını engelleyebilir. Bu yaklaşımın asıl zorluğu, aynı zamanda enerjetik olarak istenmeyen bir durum olan, sudan molekülün hidrofobik kısımlarının çıkartılmasıdır. Misel gibi küçük agregatların oluşumu, bir uyuşma sağlar ve oluşan mikrofazlarda, hidrofobik alkil kuyruklarının agregatın merkezinde izole edildiği, agregatın kabuğunu oluşturan hidrofilik baş grupların su ile sürekli teması sağladığı düşünülebilir (Şekil 2.3.). Deneysel kanıtların büyük bir kısmı, miseller merkezdeki hidrokarbon zincirlerinin mobilitesinin sıvı bir hidrokarbonun mobilitesine

benzediğini göstermektedir. Bu yüzden miselin hidrofobik kısmının izolasyonu, ilave olarak istenmeyen enerji katkıları meydana getirecek moleküler hareketi kısıtlamaz.

Misel oluşum prosesi, sınırlı bir konsantrasyon aralığı üzerinde, benzer büyüklükteki agregatların kendiliğinden oluşmaya başladığı dinamik bir süreçtir. Oluşan misellerin büyüklüğü, sadece amfifil molekülünün yapısı ile değil, aynı zamanda çözelti şartları ile belirlenir. Oluşan agregatlar, dağılan monomerler ile dinamik bir denge içindedir ve bu gerçek miselleri diğer assosiyasyon kolloidlerinden ayırmaktadır.

Miselleşme prosesi sistemdeki kuvvetlerin hassas bir dengesini içerir ve hem hidrokarbon zincirlerinin iç paketlenmesi hem de baş gruplar arasındaki itme ile sudan hidrofobik parçaların transferi gibi faktörlere bağlıdır. Bu durumda miselleşmenin Gibbs enerjisinin, üç önemli katkıdan oluştuğu düşünülebilir (Evans ve Wennerstrom, 1994):

- hidrofobik parçanın sudan agregatın merkezine transferinden meydana gelen istenilebilir hidrofobik bir katkı,
- bir yüzey terimi (baş gruplar için iki zıt eğilimi dikkate alacak, miselin merkezi ile suyun temasını en aza indirecek ve elektrostatik itme, hidrasyon ve sterik etkilerden dolayı dağılan kısımları bir araya toplayacak),
- bir paketleme terimi (su ve hidrofilik baş grupların agregatın iç kısmının dışında bırakmayı gerektirecek).

Yüzey terimi, sistemin enerjetiklerinde önemli bir rol oynayacaktır ve bu yüzden bu terimin minimizasyonu geometrik şartlar bakımından çok önemlidir. Yüksek surfaktant konsantrasyonlarında, miselimsi agregatlar arasındaki etkileşimler, artık göz ardı edilemez ve agregat morfolojisindeki küresel misellerden alternatif morfolojilere değişimler meydana gelebilir.

## 2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu

Kritik misel konsantrasyonu , muhtemelen en yaygın şekilde bilinen ve sulu çözeltilerde misel oluşumunun en geniş bir şekilde incelenen özelliğidir. Cmc değerinin bazı tanımları ileri sürülmüştür, ancak Philips tarafından sunulan tanım en çok kullanılandır (Phlips, 1955). Cmc, surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değişime karşılık gelen surfaktant konsantrasyonu olarak tanımlanır (Şekil 2.4). Buna göre;

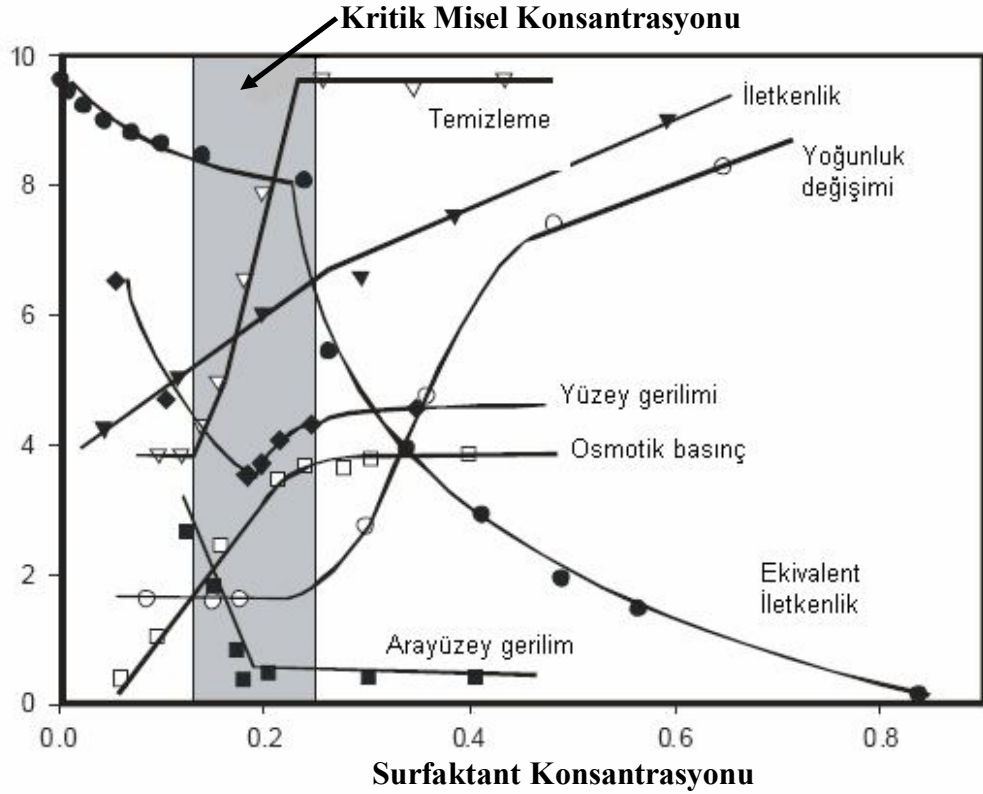
$$\left( \frac{d^3\phi}{dC_t^3} \right)_{C_t=CMC} = 0 \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\phi$ , ilgili çözeltilerin özelliğidir ve aşağıdaki eşitliğe göre çözeltilerdeki monomerik surfaktant ve misellerden dolayı katkılara ayrılabilir.

$$\phi = \alpha[S] + \beta[M] \quad (3)$$

$\alpha$  ve  $\beta$  orantı sabitleri ve  $[S]$  ile  $[M]$  sırası ile, surfaktant monomeri ve misellerin konsantrasyonunu gösterir. Eşitlik(2) ve (3)'den elde edilen cmc değerinin,  $\alpha$  ve  $\beta$  katkı faktörlerinin bir fonksiyonu olacağına ve bu yüzden tayinde kullanılan çözeltilerin özelliğine bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bu, verilen bir surfaktant için cmc değerinin belirli bir konsantrasyon olamayacağı, fakat daha doğrusu sınırlı bir konsantrasyon aralığında olacağı anlamına gelir. Bu gerçeğe rağmen cmc değerleri, literatürde sık sık sınırlı bir konsantrasyon olarak verilmektedir. Deneysel olarak cmc değerleri, genellikle surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak fiziksel bir çözelti özelliği grafiğinde, bir konsantrasyon aralığı üzerindeki geçiş veya kırılma noktası olarak tayin edilir.

Cmc değeri, hidrofilik ve hidrofobik grupların doğası, çözeltilerde katkı maddelerinin bulunması ve sıcaklık gibi dış etkileri içeren farklı parametrelere bağlıdır.



Şekil 2.4. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi

İyonik surfaktantların cmc değerlerinin aşağıdaki ilişkiye uyduğu gösterilmiştir (Attwood ve Florence, 1983).

$$\log \text{CMC} = A - Bn_C \quad (4)$$

Burada A ve B, bir homolog seri için sabitlerdir ve  $n_C$ , surfaktantın alkil zincirinin içerdiği karbon atomlarının sayısıdır. A değerinin, iyonik gruplara özgü olarak yaklaşık sabit olduğu gösterilmiştir. Baş grup değişikliğinin cmc değeri üzerinde küçük bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte karşıt iyon, özellikle de karşıt iyon değerliğindeki değişmelerin, belirgin etkilere sahip olduğu gözlenmiştir (Attwood ve Florence, 1983, Myers, 1988). Karşıt iyon bir değerlikten iki veya üç değerliğe

değiştğinde cmc değerinin hızla düştüğü gözlemiştir (Myers, 1988). Bunun sebebi, iyonik baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerde azalma meydana geldiğinden karşıt iyon bağlanma derecesinin artmasından dolayıdır. Aynı zamanda karşıt iyonun büyüklüğü de cmc değerini tayin eden faktörlerden birisidir, çünkü cmc değerinin karşıt iyonun artan hidratlanmış yarıçapı ile arttığı gözlenmiştir. Bu, elektrostatik itmeyi minimize etmede, karşıt iyonun etkisini azaltarak iyon ayrılmasını arttırmayı sağlar. İyonik baş grup ve karşıt iyondaki değişimlere ilaveten, cmc değeri çözeltiliye güçlü bir elektrolit ilavesinden de etkilenebilmektedir. Bu durum, iyonik baş gruplar arasındaki baş grup itmelerini azaltıcı etkiye sahip olup, karşıt iyon bağlanma derecesini artmasını sağlar ve bundan dolayı cmc değeri azalır. Bu etki ampirik olarak;

$$\log\text{CMC} = -a\log C_C + b \quad (5)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Corrin ve Harkins, 1974). Burada a ve b, spesifik bir iyonik baş grup için sabittir ve  $C_C$ , toplam karşıt iyon konsantrasyonunu göstermektedir. İyonik olmayan surfaktantlar için, baş grup büyüklüğünde ki bir artış (örneğin polietilen oksit uzunluğunda ki artma), cmc değerini;

$$\ln\text{CMC} = A' + B'y \quad (6)$$

eşitliğine göre arttırdığı gözlemlenir. Burada y, baş grubu içeren etilen oksit kısımlarının sayısıdır.  $A'$  ve  $B'$  de verilen hidrofobik gruba özel sabitlerdir. İyonik olmayan surfaktant çözeltilerine bir elektrolitin ilavesi, iyonik surfaktant durumu ile karşılaştırıldığında daha indirgeyici bir etkiye sahiptir ve aslında surfaktantın “salting-in” veya “salting-out” etkisinden dolayıdır (Myers, 1988).

Eşitlik(4)'de ki  $B'$ 'nin değerinin, yaklaşık olarak sabit olduğu gösterilmiştir(tüm alkil zincirli tuzlar için  $\log 2$ 'ye eşittir) (Myers, 1988). İyonik surfaktantlar için genel bir kural olarak cmc değeri, tek bir metilen biriminin, 16 karbon uzunluğundaki bir alkil zincirine eklenmesiyle yarıya düşer. İyonik olmayan surfaktantlar için bu düşüş daha fazla olur (bir metilen grubunun eklenmesiyle orijinal değerinin üçte birine düşer) (Attwood ve Florence, 1983). Surfaktanta ikinci bir alkil zincirinin ilavesi daha belirgin bir etkiye sahipken, alkil zincirinin dallanması cmc değeri üzerinde çok küçük bir etkiye



sahiptir. Ana alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesi, Eşitlik(4) ile tanımlanan davranışı izler. İkinci alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesinin aynı zamanda cmc değerini arttırdığı gözlemlenir, ancak ana alkil zinciri için gözlenenle aynı derecede değildir. Tanford, ana alkil zincirine ilavede gözlenenin yaklaşık %60'ı kadar olduğunu önerir (Tanford, 1991).

Surfaktantları tartışırken göz önünde tutulması gerekli önemli bir faktör, miselleşme prosesi üzerine katkı maddelerinin etkisidir. Birçok endüstriyel ve ticari formülasyon, surfaktantları çok sayıda çözünen veya katkı maddesi ile beraber kullanmaktadır. Bu çözünen veya katkı maddelerinden herhangi biri, çözeltideki surfaktant molekülleri ile belirli etkileşimler sayesinde veya çözücünün doğasını değiştirerek miselleşme işlemini, prosesin termodinamiklerini değiştirerek etkileyebilir. Su ile düşük karışabilirliğe sahip organik maddeler, çözeltide miseller içinde etkin olarak çözündürülür. Bu genellikle, miselin şişmesi ile sonuçlanır ve sık sık agregat morfolojisindeki değişimlerde artış verir. Su ile önemli bir karışabilirliğe sahip organik maddeler (kısa zincirli alkoller, glikoller ve polar organik çözücüler), seyreltik şartlar altında bulunduğu, yalnızca küçük bir etkiye sahiptir. Böyle katkı maddelerinin büyük etkileri, baş gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerde azalma meydana getirerek, suyun dielektrik sabitinde bir indirgenme sağlar ve böylece cmc değerinde azalma meydana getirir. Yüksek konsantrasyonlarda bu katkılar, co-solvent olarak değerlendirilebilir ve sonuçta sistemin çözücü özellikleri de değişecektir. Bu, hidrofobik kuyrukların, miselden bulk çözeltiye transferinin enerji gereksiniminde bir azalmaya ve böylece, cmc değerinin artışına neden olabilir. Genellikle uzun zincirli alkollerin ilavesi, cmc değerinde bir azalmaya sebep olur ve bu, böyle moleküllerin yüzey aktivitesine bağlanır (arayüzeylerde tercihli adsorpsiyonu ve karışık misel oluşturmada ki güçlü isteği).

Sıcaklıktaki değişimlerin etkisi, iyonik olmayan surfaktantların tersine, iyonik olanlar ele alınırken oldukça farklıdır. İyonik surfaktantlarda, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak cmc değeri bir minimum gösterir (0-70 °C gibi geniş bir aralıkta). Bu davranış, sıcaklıktaki bir artışın, molekülün hidrofilik ve hidrofobik kısımlarının sahip olduğu rekabetçi bir etkiyi yansıtır. Sıcaklık arttığında, baş grubun hidrasyonunda bir azalma meydana gelir. Bu da misel oluşumuna ters olarak, molekülün solvasyonuna izin veren enerji faktörlerinde bir azalma meydana getirir ve bundan dolayı misel oluşturma

eğilimi artar. Buna karşın sıcaklık artışı ile beraber suyun yapısı zayıflayarak alkil kuyruğun, hidrofobik hidrasyonunda bir azalmayı arttırarak onun çözünürlüğünde artışı sağlar. Bu da misel oluşumunun engellenmesine neden olur ve bu iki etkinin bağıl büyüklüğü cmc değerinde ya bir artış ya da bir azalmanın belirleyicisi olacaktır.

Polioksietilenli iyonik olmayan surfaktantlar için cmc değerinin sıcaklığa bağıllığı, su ile etilen oksit kısımları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri ile belirlenir. Sulu çözeltilerde çözündürme için, hidrojen bağına dayanan tüm maddelerde olduğu gibi, surfaktantlar da ters bir sıcaklık/çözünürlük ilişkisi gösterir. Sonuç olarak cmc değerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenir. Eğer sıcaklık yeteri kadar yükseğe çıkartılırsa, surfaktantın “bulanma noktası” denilen yere ulaşılır. Faz ayrımı, sulu bir faz ve yüksek fraksiyonlu surfaktant içeren bir faz şeklinde meydana gelir. Benzer davranış, PEO-PPO-PPO triblok kopolimerler için gözlenmiştir. Ancak, bu durum polimer ile, PEO/PPO kütle oranına cmc değerinin güçlü bir bağıllığından dolayı çok daha karmaşıktır.

## **2.6. Ortalama Agregasyon Sayısı**

Misel oluşumunun diğer önemli bir özelliği, çözeltideki amfifiller tarafından oluşturulan agregatların genel büyüklük ve şekli bakımından doğrudan bilgi sağlayan ve bu özelliklerin nasıl amfifilin molekül yapısı ile ilişkili olduğunu gösteren ortalama agregasyon sayısıdır (Miller ve Evans, 1989). Ortalama agrgasyon sayısı, bir misel gibi süpermoleküler bir yapıyı oluşturmak için toplanan, surfaktant monomerlerinin ortalama sayısını gösterir. Çözeltideki miselimsi agregatların en yaygın şekli küreseldir ve bu yüzden bunlar en geniş şekilde incelenmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, miseller içindeki surfaktant monomerlerinin kendi kendilerine toplanmasını sağlayan ana

yürütücü kuvvet, çözeltide hidrokarbon-su temasını en aza indirgemedir. Bu nedenle, miseli oluşturan surfaktant monomerlerinin sayısının en alt sınırı, su ile temastan birbirini etkin bir biçimde korumak üzere bir araya gelmeleri gereken minimum sayıdır (Tanford, 1991). Tipik olarak 100 ya da daha az monomeri içeren farklı agregatların çözeltide gözlenmesi gerçeği, agregat büyümesine karşı koyan bir gücün bulunması gerektiğini gösterir. Aksi takdirde sonuçta, bir faz ayrımı meydana gelirdi. İyonik surfaktantlarda, miselin yüzeyindeki iyonik baş gruplar arasındaki elektrostatik itmeler, bu karşı koyan güce önemli katkı sağlamaktadır. İyonik olmayan surfaktant durumunda, baş grup hidrasyonunun tercihi kadar sterik etkiler de misel oluşumuna karşı koyar (Tanford, 1991). Bu yüzden misel oluşumu işbirlikli bir süreçtir ve çok sayıda surfaktant monomeri, zıt kuvvetlerin uyumundan geçerek bir araya gelir. Misellerin, doğaları gereği monodispers olmadığına dikkat edilmelidir, yani onlar sabit sayıda monomerden oluşan tek aynı büyüklükteki yapılar değildir. Tersine, agregat büyüklüğünün dağılımı vardır ve bir miselde bulunan monomerlerin ortalama sayısı, ortalama agregasyon sayısı  $N_{agg}$  olarak alınır.

Çözeltideki misellerin büyüklük ve dağılımı üzerine iç (hidrofilik ve hidrofobik kısımların yapıları gibi) ve dış (sıcaklık, basınç, katkı maddeleri) faktörlerin yaptığı etki yanında, ortalama agregasyon sayısı değerlerinin önemli bir yer tutması zordur. Yine de bazı genellemeler aşağıdaki gibi yapılabilmektedir(Myers, 1988):

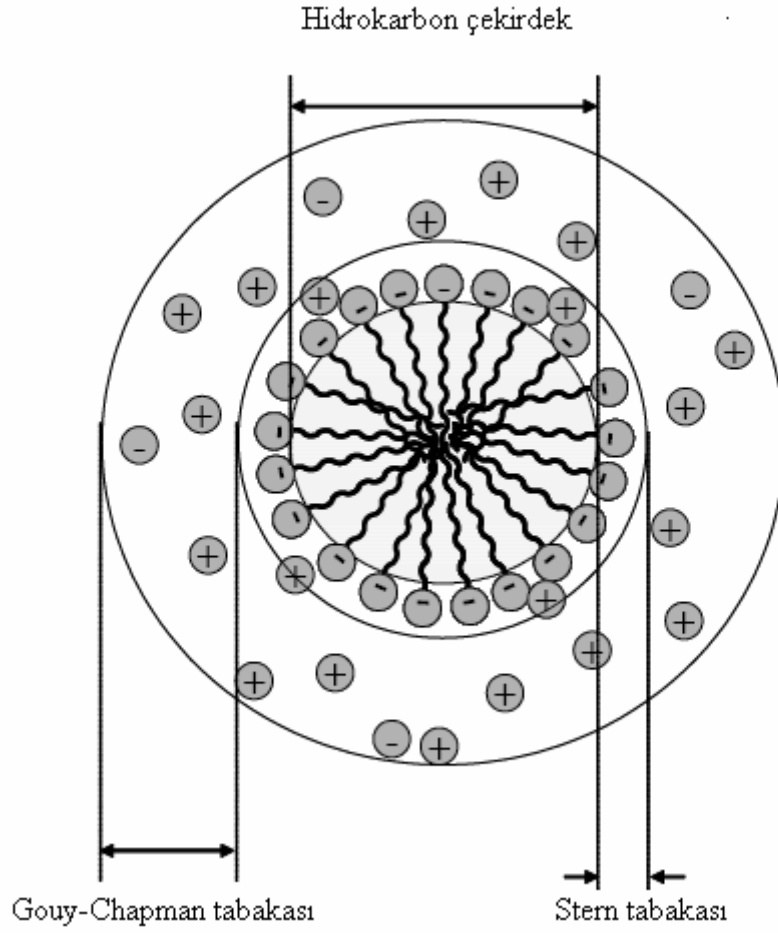
- Homolog bir dizi surfaktantta, hidrokarbon zincirinin uzunluğu arttıkça,  $N_{agg}$  arttığı gözlenir.
- Baş grubun hidrofilikliğindeki bir düşüş (iyonikler için daha büyük karşıt iyon bağlanması veya iyonik olmayanlarda polioksietilen kısımlarının azalması),  $N_{agg}$ 'de bir artış sağlar.
- Baş grubun hidrofilikliğini azaltıcı elektrolit konsantrasyonundaki artış gibi dış faktörler,  $N_{agg}$ 'yi arttıracaktır.
- Sıcaklıktaki bir artış,  $N_{agg}$ 'de iyonik surfaktantlar için çok küçük azalma ve iyonik olmayan surfaktantlar için önemli oranda büyük bir artış meydana getirir.

Ayrıca misel fazının tersine, genellikle sulu fazda çözünebilen kısa zincirli alkoller gibi organik katkı maddelerinin etkisi, alkol konsantrasyonuna bağlı olarak iyonik surfaktantlar için  $N_{agg}$ 'yi arttırdıkları veya azalttıkları gözlenmiştir (Attwood ve Florence, 1983). Sadece orta derecede suda çözünür olan pentanol ve hekzanol gibi

daha uzun zincirli alkollerin, sulu ve misel fazları arasındaki partitasyonunun, düşük alkol konsantrasyonunda  $N_{agg}$ 'yi arttırdığı gözlenmiştir. Suda az çözünen alkoller (ve diğer organik katkı maddeleri), neredeyse tamamen miselin içinde çözünürleştirilir ve genellikle  $N_{agg}$ 'de bir artışa neden oldukları görülür. Bu durumun sebebi agregattaki surfaktant moleküllerinin gerçek sayısının azaldığı (daha uzun zincirli alkollerin olduğu duruma benzer) co-miselizasyon olayı veya dönüşümlü olarak baş gruplar arasındaki itmelerde bir azalmaya ve  $N_{agg}$ 'de bir artmaya neden olabilecek olan agregatın hidrofobik çekirdeğinin şişmesi olabilir.

## 2.7. Misellerin Yapısı ve Şekli

Amfifil agregatların yapı ve şeklinin, değişik sistemlerdeki amfifil uygulamaları ile ilişkili olduğu iyi bilinmektedir (Miller ve Evans, 1989). Agregat büyüklük ve şeklinin tahmini, agregasyon davranışının anlaşılmasını sağlayabilir. Bu nedenle bu, miselimsi sistemler içinde sürekli araştırılan önemli kısımlardan biridir. Misel oluşumu Gibbs enerjisine çeşitli katkıları hatırlarsak, amfifilin moleküler bileşiminin, oluşan agregatın yapısını tayin etmede önemli bir rol oynayacağı açıkça bellidir. Cmc değeri yakınındaki iyonik surfaktanlardan oluşan agregatların, yapıları gereği tam cmc değeri üzerinde küresel olacağı genellikle kabul edilir. Bu 1936 yılında Hartley tarafından önerilen modele benzemektedir. Onun modelinde agregatın çekirdeği, hidrokarbon kuyruklardan oluşur ve baş gruplar ile bağlı karşıt iyonlar Stern tabakası (Şekil 2.3.) olarak bilinen miselin yüzeyine yerleşir. Misel iyonizasyon derecesi ( $\alpha$ ), miselden ayrılan karşıt iyonların sayısının bir ölçüsüdür ve Gouy-Chapman tabakası (Şekil 2.3.) olarak adlandırılan miselin etrafındaki elektriksel çift tabakada bulunabilir (Miller ve Evans, 1989).



Şekil 2.4. Misellerde Stern ve Gouy Chapman tabakalarının gösterimi

Genellikle iyonizasyon derecesi, 0,2-0,5 aralığındadır. Bu da karşıt iyonların %50-80'ninin, miselin Stern tabakasına bağlı olduğunu göstermektedir.

Temel geometri, çözeltideki surfaktantlar tarafından adapte edilen agregatların konfigürasyonlarına bazı sınırlamalar koyar. Miselin hidrokarbon çekirdeğinin hacmi, aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır (Tanford, 1991).

$$V_{\text{çekirdek}} = m(27,4 + 26,9n_c) \quad (7)$$

Burada  $m$ , misel çekirdeğin içerdiği hidrokarbon zincirlerinin sayısıdır (alışılmış tek zincirli surfaktantlar için  $N_{agg}$  değerine eşittir ve gemini veya dialkil surfaktantlar için de  $2N_{agg}$  değerine eşittir) ve  $n_c$  misel çekirdeğinde bulunan zincirdeki, karbon atomlarının sayısıdır. Miselin merkezinde boş alan bırakmak mantıklı olmayacağından, yarıçap hidrokarbon zincirinin tamamen uzatıldığı uzunluk ile sınırlandırılır ve

$$I_{mak} = (1.54 + 1.265 n_c) \quad (8)$$

eşitliğinden elde edilebilir (Tanford, 1991). Küresel bir misel için bu, miselin yarıçapına eşit olacaktır. 12 karbonlu bir hidrokarbon zincir uzunluğuna sahip bir surfaktan için, Eşitlik (7) ve (8) kullanılarak ortalama agregasyon sayısı 56 olarak önceden söylenebilir. Herhangi bir katkı maddesinin olmadığı durumda, birçok surfaktanın bundan daha büyük bir agregasyon sayısına sahip olacağı anlaşılmıştır. Bunun nedeni, kısmen yukarıda bahsedilen karşı koyan kuvvetler prensibinin getirdiği sınırlamalara bağlı olarak bir optimal baş grup alanının varlığıdır. Bu, yüzey alanının hacme oranının sabit kaldığı agregatları oluşturma eğilimini beraberinde getirir. Bu da sadece agregat yapısındaki değişmeler ile elde edilebilir. Çözeltideki miselimsi agregatların şekli, surfaktan paketleme parametresi  $P$  ile, etkin bir şekilde önceden belirlenebilir.

$$P = V_{hk}/a_o I_{hk} \quad (9)$$

Burada  $V_{hk}$ , surfaktanın hidrokarbon kuyruğunun hacmi (Eşitlik 7),  $a_o$  optimal baş grup alanı ve  $I_{hk}$  ise hidrokarbon zincirinin uzunluğudur (Eşitlik 8). Paketleme terimi ile önceden tahmin edilen agregat şekilleri:  $P=1/3$  ise küresel;  $P=1/2$  ise silindirik veya çizgisel;  $P=1$  ise tek tabaka ve  $P>1$  ise ters misellerdir (Israelachvili, 1991). Paketleme parametreleri  $1/3$  ve  $1/2$  arasında veya  $1/2$  ile  $1$  arasında olan moleküller için, moleküller oldukça simetrik agregatlar içinde toplanabilir ve bunlar optimum şartlar için olandan (örneğin  $P$ ,  $1/3$ 'den çok az büyük olan moleküller için elipsoidal) çok az farklıdır (Evans ve Wennerstrom, 1994).

## 2.8. Misel Oluşum Modelleri

Misel oluşum işlemi tarif etmede kullanılmak üzere genel olarak iki model kabul görmüş ve böylece moleküler proseslerde, makroskopik denge termodinamik ölçümlerinin ilişkisine izin vermiştir. Bunlar cmc değeri ve bunun üzerinde ayrılan bir faz oluşturan miselleri inceleyen psedo-faz ayırım modeli (Desnoyers vd., 1980, Kale ve Zana, 1977, Shinoda ve Hutchinson, 1962, Wikingstad vd., 1978) ile çözeltideki surfaktant monomerlerinin cmc değeri üzerinde sabit bir büyüklükteki miseller ile dengede olduğunu dikkate alan kütle-etki modelidir (Shinoda ve Hutchinson, 1962, Caron vd., 1985, Desnoyers vd., 1983, Burchfield ve Woolley, 1984, Woolley ve Burchfield, 1985). Kütle-etki modelinin bir açılımı da çoklu denge modelidir (Jonsson vd., 1998, Desnoyers, 1987). Bu model, agregat sayılarında görülen çoklu dağılımı hesaba katarak, çeşitli büyüklüklerdeki agregatların oluşumunu ele alır. Ancak burada herhangi bir analizde, deneysel verilerin çok sayıda değişkeninin çıkması bunun uygulanmasını güçleştirir. Pseudo-faz ayırım modeli, görünür molar özelliklerin gözlenen konsantrasyona bağlılığını, en azından yarı-kantitatif olarak hesaplandığını göstermiş ve hem görünür hem de kısmi molar özellikleri kullanarak, miselizasyonun termodinamik fonksiyonlarının türetilmesinde faydalı olmuştur. Bu modelle ilgili temel eleştiri, bazı özellikler için hesaplanan değerlerin, deneysel değerlerden sık sık önemli sapmalar göstermesidir. Özellikle monomerden misel oluşumuna geçiş, geniş bir konsantrasyon aralığı üzerinde meydana geldiğinde bu durum gözlenmektedir. Yine de uygulanması basit olduğundan dolayı, pseudo-faz modeli, özellikle düşük cmc değerlerine sahip uzun zincirli surfaktantlar için termodinamik verili modellemede yaygın olarak kullanılmaktadır (Desnoyers, 1987). Kütle etkin model, geniş bir konsantrasyon aralığı üzerinde termodinamik özelliklerin modellenmesini sağlar (sadece post-miseller aralıkta uygulanabilen pseudo-faz modeline karşın pre-misel aralıkta da uygulanır). Agregasyon sayılarının tahmini, kütle etkin modelden yapılabilir ve bu model kısa zincirli surfaktantlara daha başarılı bir biçimde uygulanmıştır.

### 2.8.1. Pseudo-Faz Ayrım Modeli

Yukarıda belirtildiği gibi pseudo-faz ayrım modeli, misellerin oluşumunun ayrı bir faz oluşumunu meydana getirdiğini ele alır. Bu varsayım için altı çizilecek bir konu, yüzey gerilimi ölçümlerinde, yüzey geriliminin sabite yakın değerinden sık sık görüldüğü gibi, monomer surfaktant aktivitesinin cmc değeri üzerinde sabit kalmasıdır. Bundan dolayı cmc değeri, monomerik türlerin çözünürlük sınırı olarak dikkate alınabilir. Çok sayıda ölçüm, monomer surfaktant aktivitesinin, cmc değerinin üzerinde azaldığını göstermesinden dolayı bu durum, pseudo-faz modeli için ana eleştiri kaynağı olmuştur.

Dengede monomer ve misel şeklindeki surfaktantın, kimyasal potansiyelleri (sırası ile  $\mu_S$  ve  $\mu_M$ ) birbirine eşittir.

$$\mu_S = \mu_M \quad (10)$$

Monomerik surfaktantın kimyasal potansiyeli aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\mu_S = \mu_S^{\circ} + RT \ln x_S \quad (11)$$

Burada  $\mu_S^{\circ}$ , monomerik surfaktantın standart durumdaki kimyasal potansiyeli,  $x_S$ , monomerlerin mol fraksiyonudur. Surfaktantlar için genellikle seyreltik şartlar, makul bir biçimde ideal varsayıldığından, aktiviteler ihmal edilmiştir. Misellerin standart durumlarında oldukları varsayıldığından dolayı,  $\mu_M = \mu_M^{\circ}$  ve misel oluşumundan kaynaklanan Gibbs enerji değişimi,  $\Delta G_{\text{mis}}^{\circ}$  aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mis}}^{\circ} &= \mu_M^{\circ} - \mu_S^{\circ} \\ &= \mu_M - \mu_S + RT \ln x_S \\ &= RT \ln x_S \end{aligned} \quad (12)$$



Eğer, cmc değerinin, serbest monomerin çözünürlük sınırı olarak ele alınabileceğini hatırlarsak,  $x_S = x_{cmc}$  olur ve;

$$\Delta G_{mis}^{\circ} = RT \ln x_{cmc} \quad (13)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $x_{cmc}$ ,

$$x_{cmc} = \frac{n_S}{n_S + n_{H_2O}} \approx \frac{n_S}{n_{H_2O}} \quad (14)$$

$n_S$ ,  $n_{H_2O}$  'dan çok daha küçük olduğundan yukarıdaki eşitlik yazılabilir. Konsantrasyon birimlerine dönüştürürsek,

$$\Delta G_{mis}^{\circ} = RT [\ln cmc - \ln 55.1] \quad (15)$$

Burada 55.1 değeri, suyun 25 °C'deki molar konsantrasyonudur. Yukarıdaki işlem, iyonik surfaktantların durumunu ele almamaktadır. Bunun için, karşıt iyonların bir kısmının, misel faza transferi dikkate alınmalıdır. Bu durumda Eşitlik (12), aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta G_{mis}^{\circ} = RT \ln x_S + (1-\alpha)RT \ln x_C \quad (16)$$

Burada  $\alpha$ , misel iyonizasyon derecesi ve  $x_C$  de, bağlı karşıt iyonların mol fraksiyonudur. Eşitlik(16), uygun yer değiştirmelerle 1:1 iyonik surfaktantlar için aşağıdaki eşitliğe çevrilir:

$$\begin{aligned} \Delta G_{mis}^{\circ} &= (2-\alpha)RT \ln x_{cmc} \\ &= (2-\alpha)RT [\ln cmc - \ln 55.1] \end{aligned} \quad (17)$$

Gemini surfaktantlar için,  $(2-\alpha)$  terimi yerine üç iyonik türe ayrıştıklarından dolayı  $(3-\alpha)$  terimi geçer.

Miselizasyon entalpisi, doğrudan Gibbs enerji değişiminden veya iyonik olmayan surfaktantlar için,

$$\Delta H_{\text{mis}}^{\circ} = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln x_{\text{cmc}}}{\partial T} \right) \quad (18)$$

eşitliğine göre sıcaklık ve cmc değerlerinden hesaplanabilir. İyonik surfaktantlar için  $\alpha$  terimi, karşıt iyon bağlanmasını hesaba katmak için mutlaka dahil edilmelidir. Alternatif olarak entalpi değişimi ,kalorimetrik metot kullanılarak deneysel yoldan tayin edilebilir. Termodinamik özelliklerin genellikle doğrudan ölçümü tercih edilir. Çünkü Eşitlik(18), sıcaklık değişimine karşılık misel özelliklerinde hiçbir değişimin olmadığını varsayar. Yalnızca değişim, çözeltideki monomerler ve misellerin bağlı konsantrasyonlarındadır. Bu durumu aşırı basitleştirmektir ve literatürde sıcaklık ve basınç gibi fiziksel parametrelerdeki değişimin misel iyonizasyon derecesi, agregatların polidispersiyonu ve miselin büyüklük ve şeklini etkileyeceği belirtilmiştir.  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değeri tayin edildikten sonra, genellikle miselizasyon entropisi  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$ ,  $\Delta G_{\text{mis}}^{\circ}$  ve  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinden hesaplanabilir.

Misel oluşumundan kaynaklanan hacim değişimi, iki yoldan belirlenebilir. Birincisi, entalpi için kullanılan analog bir türde, Gibbs enerjisinin basınç türevinden elde edilir.

$$\Delta V_{\text{mis}}^{\circ} = RT \left( \frac{\partial \ln x_{\text{cmc}}}{\partial P} \right) \quad (19)$$

Burada yine iyonik surfaktantlar durumunda, karşıt iyon bağlanmasını hesaba katmak için,  $\alpha$ 'yı içeren bir faktör dahil edilmelidir. Sulu çözeltiler için görünür molar hacim, deneysel yoğunluk ölçümlerinden kolaylıkla bulunur. Çözeltideki bir çözünenin kısmi molar hacmi  $\bar{V}_s$ , görünür molar hacimlerle ( $V_{\phi,s}$ ) aşağıdaki denkleme göre ilişkilendirilmiştir.

$$\bar{V}_S = V_{\phi,S} + m_S \left( \frac{\partial V_{\phi,S}}{\partial m_S} \right)_{T,P} = \frac{d(m_S V_{\phi,S})}{dm_S} \approx \frac{\Delta(m_S V_{\phi,S})}{\Delta m_S} \quad (20)$$

Burada  $m_S$ , molalitedir. Konsantrasyon sıfıra gittiğinde, görünür molar hacmin, standart kısmi molar hacme eşit olduğu görülebilir. Pseudo-faz ayırım modelini ele alırsak, cmc değeri üzerinde, surfaktantın görünür molar hacmi;

$$V_{\phi,S} = V_{\phi,M} - \frac{CMC}{m_S} \Delta V_{mis} \quad (21)$$

eşitliğine uygun olabilir (Desnoyers vd., 1980, Kale ve Zana, 1977, Wikingstad vd., 1978).  $V_{\phi,M}$ , misel durumundaki surfaktantın görünür molar hacmi ve  $\Delta V_{mis}$ , misel oluşumundan dolayı meydana gelen hacim değişmesidir. Cmc değerinde monomerik surfaktant için görünür molar hacim,  $V_{\phi,M}$  ile  $\Delta V_{mis}$  arasındaki fark olarak alınabilir ve seyreltik konsantrasyonlarda, monomerik surfaktant için standart kısmi molar hacme ( $V_S^0$ ) yaklaşık olarak eşittir. Daha önce belirtildiği gibi sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak cmc değerinde ölçülen değişimlere oranla, doğrudan termodinamik özelliklerin ölçümlerinden daha fazla bilgi elde edilebilir. Aşağıda görüleceği gibi sisteme ilişkin ilave bilgiler, daha karmaşık kütle etki modelinin uygulanması ile termodinamik incelemelerden elde edilebilir.

### 2.8.2. Kütle Etki Modeli

Kütle etki modeli, surfaktant monomerleri ile misellerin birbiri ile dengede olduklarını göz önünde bulundurduğundan, miselleşme işlemini daha uygun tanımlamaktadır.



Burada M, n sayıda surfaktan monomerinden oluşan bir miseldir. Misel oluşumu işlemi için denge sabiti  $K_M$ ,

$$K_M = \frac{x_M}{x_S^n} \quad (23)$$

eşitliğine göre hesaplanır. Eşitlikteki  $x_M$  ve  $x_S$ , sırası ile misellerin ve monomerlerin mol fraksiyonudur. Misel oluşumundan dolayı molar Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{mis}}^0 = -\frac{RT}{n} \ln K_M = \frac{RT}{n} [\ln x_S - \ln x_M] \quad (24)$$

Cmc değerinin bir fonksiyonu olarak  $\Delta G_{\text{mis}}^0$  için bir ifade elde etmede  $K_M$ , cmc değeri ile ilişkilendirilmelidir. Bunu yapmak için çok sayıda metot kullanılmıştır. Örneğin Moroi (Moroi, 1992) ve Philips (Philips, 1955) tarafından verilen cmc değerinin tam tanımına bağlı olan, cmc değerinin bir fonksiyonu olarak  $K_M$  için bir ifade türetmiştir. Diğer taraftan Desnoyers ve arkadaşları (Desnoyers, 1983, Desnoyers, 1985), monomer şeklindeki surfaktant fraksiyonunun bir artma veya azalma gösterdiği ( $\partial^2 \alpha_0 / \partial m^2 = 0$ , burada  $\alpha_0$ , monomer fraksiyonu ve m surfaktant molalitesi) konsantrasyona dayanan bir ifade türetmiştir. Cmc değeri için hangi tanım kullanılırsa kullanılsın,  $\Delta G_{\text{mis}}^0$  için elde edilen ifade, genellikle oluşan miseller için hem cmc değeri hem de agregasyon sayısının bir fonksiyonudur.  $N_{\text{agg}}$  değeri büyük olduğunda, ifadeler Eşitlik(13)'e veya iyonik surfaktan durumunda Eşitlik(17)'ye indirgenir.

Pseudo-faz modelinde olduğu gibi, diğer termodinamik özellikler  $\Delta G_{\text{mis}}^0$  ifadelerinden türetilbilir ve cmc değerinin sıcaklık ve basınç ile değişimleri incelenebilir. Elde edilen ifadeler genellikle pseudo-faz ayırım modeline göre olanlardan daha karışıktır ve eğer  $N_{\text{agg}}$  değeri sıcaklık veya basıncın bir fonksiyonu olarak da

değişiyorsa uygulanamayabilir. Desnoyers ve arkadaşları, kütle etki modeline bağlı surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak deneysel şekilde belirlenen termodinamik özellikler için genel ifadeler türetmiştir (Desnoyers, 1983, Desnoyers, 1985). Hacimler için  $V_\phi$ , iyonik surfaktant durumunda aşağıdaki gibi verilir:

$$V_\phi = \alpha_0 [V^0 + A_v \sqrt{\alpha_0 m} + B_v \alpha_0 m] + (1 - \alpha_0) [V^M + (1 - \alpha_0) C_v m] \quad (25)$$

Eşitlikte  $\alpha_0$ , sulu fazdaki surfaktant monomerinin fraksiyonudur,  $A_v$  Debye-Hückel sınırlandırma eğimi,  $V^0$  sonsuz seyreltik durumda surfaktantın kısmi molar hacmi,  $V^M$  misel şeklindeki surfaktantın kısmi molar hacmi ve  $B_v$  ile  $C_v$  sırası ile surfaktant monomerleri ve miseller için çift-yollu etkileşim terimleridir. Misel oluşumuna bağlı olarak meydana gelen hacim değişimi  $\Delta V_M$ , aşağıdaki eşitliğe göre  $V^0$  ve  $V^M$  kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta V_M = V^M - V^0 - A_v \sqrt{\alpha_0 m} - B_v \alpha_0 m \quad (26)$$

Bundan dolayı detaylı bir termodinamik inceleme, hem monomer hem de misel durumundaki araştırmalar altında yer alan termodinamik özellikler hakkında bilgi sağlamakla kalmaz, ayrıca moleküller arası ve agregatlar arası etkileşimler için bilgi sağladığı kadar, meydana gelen agregatların büyüklüğü hakkında da bilgi sağlar. Bu modelin sınırlılığı, bütün surfaktant konsantrasyon aralığı (ön misel oluşumu, geçiş ve son misel oluşum sonrası bölgeleri için) üzerinde çok miktarda deneysel veri gerektirmesine bağlıdır. Özellikle düşük cmc değerlerine sahip surfaktantlar için ön misel oluşum bölgesinde, enstrumental sınırlamadan dolayı bu gereksinimi karşılamak zor olabilir. Sonuç olarak kütle etki modeli, yüksek cmc değerine sahip kısa alkil zincirli surfaktantlara daha uygun bir şekilde uygulanabilir.

## 2.9. Sürfaktant-Polimer Agregatlarının Oluşum Özellikleri

Bölüm 2.2’de gösterildiği gibi, polimerler ile surfaktantlar arasındaki etkileşimler, sulu çözeltide misel oluşumu için gözlenenlere benzer bir güçler dengesi ile meydana gelir. Etkileşim prosesi, CAC ve  $C_2$  olan iki kritik konsantrasyon ile karakterize edilir. Bunlar sırası ile karışık agregatların oluşmaya başladığı konsantrasyon ve serbest misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyona karşılık gelmektedir. Kompleks oluşum işlemi ve misel oluşumu arasındaki benzerliklerden dolayı, misel oluşumunda görülen sıcaklık, basınç, çözelti bileşimi ve surfaktant yapısındaki değişimlerin gözlenen çok sayıda etkisi, aynı zamanda karışık surfaktan-polimer sistemlerinde de gözlemlenir.

Surfaktant molekülünün hidrofilik ve hidrofobik kısımlarının yarışmalı etkilerinden dolayı, sıcaklıktaki bir artışın etkisi, iyonik surfaktantların cmc değeri ile ilgili olarak karışık davranışa neden olmaktadır. Surfaktant-polimer agregat oluşumu durumunda sıcaklıktaki bir artış, surfaktant-polimer kompleksinin oluşumu polimerin artan çözünürlüğü tarafından engellendiği için genellikle CAC’de artış gözlemlenir (Goddard, 1993). Bununla birlikte, özellikle katyonik surfaktant ile etkileşmeyen hidrofilik polimerler için, sıcaklıktaki bir artış düşük sıcaklıklarda hiçbir zaman gözlenmeyen bir etkileşime neden olabilir (Anthony ve Zana, 1994).

Tuz katılması, misel oluşumunda gözlenen duruma benzer bir etkiye sahiptir, özellikle elektrolit konsantrasyonundaki artış CAC değerinde azalma sağlar. Murata ve arkadaşları, polivinil piroolidin/SDS sistemi için sodyum iyonu konsantrasyonunun logaritmasının bir fonksiyonu olarak  $\log CAC$  değerinin lineer olarak azaldığını göstermiştir. İlginç olarak bu doğrunun eğiminin,  $\log[Na^+]$  nın bir fonksiyonu olarak  $\log cmc$  grafiğindeki doğrunun eğimi ile hemen hemen aynı olduğu bulundu (Murata ve Arai, 1973). Artan elektrolit konsantrasyonunun  $C_2$  üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahip olduğu ve bununla CAC değerindeki düşüş ile birlikte, polimere surfaktantın bağlanma oranında bir artış sağldığı görülmüştür (Desnoyers, 1983, Desnoyers, 1985).

Surfaktant yapısı ile ilgili olarak, cmc değeri gözlemlerine benzer alkil zincir uzunluğundaki bir artışın, Eşitlik(4)’e benzer şekilde lineer olarak CAC değerinin

azalmasına katkıda bulunması şaşırtıcı değildir. Arai ve arkadaşları bir surfaktant-polimer kompleksi içine bir alkil zincirinin transferinde her bir metilen grubu başına Gibbs enerji değişiminin, bir misel içine olan ile karşılaştırılabilir olduğunu gösterdi (Arai vd., 1971). Bu da her bir agregasyon işleminin bağıl benzerliklerine işaret eder. Surfaktant yapısı, özellikle surfaktant baş grubunun önemi surfaktant-polimer etkileşimleri üzerinde temel bir etkiye sahiptir. En önemli gözlem katyonige karşı anyonik surfaktantlar ile polimerlerin etkileşim gücü görecelidir. Genelde katyonik surfaktantlar, aynı zincir uzunluğundaki anyonikler ile karşılaştırıldığında nötral polimerler ile çok daha zayıf bir etkileşimde buldukları gösterilmiştir (Lindman ve Thalberg, 1993). Bu durum için en çok kabul edilen açıklama, polimere girişi etkin olarak sınırlayan katyonik surfaktantın daha büyük baş gruplarından kaynaklanan sterik etkidir. Bu mekanizma, Nagaragan (Nagarajan, 1985, Nagarajan, 1989) ve Ruckenstein (Ruckenstein, 1987, Ruckenstein, 1999) tarafından surfaktant-polimer etkileşimi için öne sürülen termodinamik modeller ile gösterilmiştir. Bu açıklama için eleştirilen durum, sterik etkilerin daha az olması beklenen başlıca alkilamonyum halojenür surfaktantlar gibi küçük baş gruplara sahip surfaktantlarda da zayıf etkileşimlerin görülmesidir (Lindman ve Thalberg, 1993). Bu durumda sterik şartların tek katkıda bulunan faktör olmadığı açıkça bellidir ve diğer açıklamalar, öncelikli olarak anyonik ve katyonik surfaktantların polimer kabuğu hidrasyonu ile etkileşime girmesi ile ilgilidir. Surfaktant yapısı ile ilgili son olarak, genellikle sulu çözeltide iyonik olmayan surfaktantlar ve polimerler arasında etkileşim meydana gelmediği gözlenmiştir. Ancak iyonik olmayan surfaktantlar ve hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler arasında etkileşimlerin olma ihtimali vardır. Karışık misel oluşumunda meydana gelebilenlere benzer etkileşimlerin, iyonik surfaktantlar ile hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler arasında gözlenenlere paralel olması muhtemeldir.

Polimerler ile surfaktantların etkileşiminin, molar kütlelerin bir minimum değerinin üzerinde olması halinde polimerin molar kütlelerinden bağımsız olduğu görülür. Bununla birlikte en düşük sınır molar kütle, her polimer sistemi için farklılık gösterir. Daha fazla hidrofobik olan polimerler, daha güçlü etkileşim gösterdiğinden (daha düşük bir CAC değeri gösterir) polimerin hidrofobisitesi etkileşimde önemli bir rol oynamaktadır.

İncelemelerin birçoğu, meydana gelen kompleksin yapısını incelemek için karışık surfaktant-polimer sistemlerinde surfaktant agregasyon sayısı üzerine

odaklanmıştır (Winnik, 1993). Genellikle agregasyon sayısının, bağıl olarak sulu surfaktantlara göre azaldığı gözlemlenir. Bununla birlikte etki konsantrasyona bağlıdır. Surfaktant konsantrasyonu arttıkça, agregasyon sayısı sulu sistemdeki değer ile aynı olana kadar artacaktır. Brackman aynı zamanda polimer varlığının agregatlardaki morfolojik değişmelere neden olabileceğini gösterdi. Bu agregatlarda sulu çözeltide çizgisel agregat oluşturan hem anyonik (Brackman ve Engberts, 1991) hem de katyonik (Brackman ve Engberts, 1990) surfaktantların nötral polimerin varlığında daha küçük küresel agregatlar oluşturduğunu gösterdi.

Polimer zincirinin konformasyonu, meydana gelen surfaktant-polimer kompleksine yapısal yönden bakılmasına katkı sağlar ve meydana gelen çözeltinin reolojik davranışı ile ilgili olarak önemli anlama sahiptir. Çözelti viskozitelerinin ölçümü, karışık sistemlerde polimerin konformasyonel değişimlerinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. Surfaktant-polimer sistemleri için CAC değerinde viskozitede bir artış gözlemlenir. Bu polimer zinciri boyunca iyonik surfaktantların zincire bağlanması sonucu meydana gelen polielektrolit etkinin bir sonucudur. Polimer zinciri ile assosiyasyon olmuş surfaktant agregatları arasındaki itmeler, viskozitede bir artış meydana getirerek sulu polimer çözeltisi ile karşılaştırıldığında daha genişlemiş polimer zincir konformasyonu oluşturur.

## **2.10. Surfaktant-Polimer Agregatlarının Oluşum Modelleri**

Karışık surfaktant-polimer sistemlerinin gözlenen davranışını tahmin etmek ya da açıklamak için birkaç teorik model geliştirilmiştir. Günümüzdeki çoğu model aslında, bu sistemlerde gözlenen oldukça güçlü karşılıklı işbirlik içindeki davranışı hesaba katabilecek ilk kantitatif model olan, Gilanyi ve Wolfram tarafından önerilmiş modelin uyarlanmasıdır (Gilanyi ve Wolfram, 1981). Bu model daha sonra,



kompleks oluşumunun Gibbs enerjisine belirli katkıları hesaba katarak Nagarajan (Nagarajan, 1985, Nagarajan, 1989) ve Ruckenstein(Ruckenstein vd., 1987, Ruckenstein, 1999) tarafından geliştirilmiştir. Agregasyon prosesi için kütle etki modeli varsayılarak, m büyüklüğünde iyonik bir surfaktantın çözeltilen polimer bağlı bir komplekse transferi için gerekli Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir (Gilanyi ve Wolfram, 1981).

$$\Delta G_m^0 = RT \ln [S^-] + RT(1 - \alpha) \ln [C^+] - \frac{RT}{m} \ln \left\{ \frac{[\text{kompleks}]}{[P_0] - [\text{kompleks}]} \right\} \quad (27)$$

Burada,  $[S^-]$ ,  $[C^+]$  ve  $[\text{kompleks}]$ , sırası ile surfaktant, karşıt iyon ve surfaktant-polimer kompleksinin denge konsantrasyonlarıdır.  $[P_0]$ , özellikle etkileşimin meydana geldiği polimer kısımlarının aktif merkezlerinin konsantrasyonunu gösterir. Toplam surfaktant konsantrasyonu ( $X_t$ ), monomer surfaktant konsantrasyonunun ( $X_1$ ) bir fonksiyonu olarak ifade edilerek aşağıdaki eşitlik ile verilir(Nagarajan, 1985, Ruckenstein vd., 1987).

$$X_t = X_1 + g(KX_1) + g_b n X_p \left[ \frac{(K_b X_1)^{g_b}}{1 + (K_b X_1)^{g_b}} \right] \quad (28)$$

$X_p$ , polimer konsantrasyonunu, n bağlanma merkezlerinin sayısını, g ile  $g_b$  serbest ve polimer bağlı agregatların agregasyon sayılarını, K ve  $K_b$ 'de serbest ve polimer bağlı agregatların oluşum sabitlerini gösterir. Alternatif olarak pseudo-faz dağılım modeli ile Gibbs enerji değişimi için şu şekilde uygulanabilir:

$$\Delta G_m^0 = RT(2 - \alpha) \ln CAC + \frac{RT}{m} \ln C_p \quad (29)$$

Bu eşitlikte  $C_p$ , polimer konsantrasyonudur.

Nagarajan ve Ruckenstein'nin kompleks oluşumunun Gibbs enerjisini ele alış biçimi oldukça benzerdir. Kimyasal potansiyeller bakımından ilave edilen polimerin yokluğunda misel oluşum işleminin Gibbs enerji değişimi, aşağıdaki eşitliğe göre bir dizi katkının toplamı olarak yazılabilir (Nagarajan, 1985, Ruckenstein vd., 1987).

$$\begin{aligned}\Delta\mu_g^0 &= \mu_g^0 - \mu_l^0 \\ &= \Delta\mu_{HC/w}^0 + \Delta\mu_C^0 + \sigma(a - a_s) - kT \ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) + \Delta\mu_{\text{elekt}}\end{aligned}\quad (30)$$

Eşitlik(30)'un ilk terimi  $\Delta\mu_{HC/w}^0$  bir sulu ortamdan, bir sıvı hidrokarbon ortama alkil kuyruğunun transferini verir. İkinci terim ilk terim için bir düzeltme faktörüdür ve polar baş grupların misel/su arayüzeyine sınırlandırılmasının bir sonucu olarak miselin çekirdeğindeki alkil zincirlerinin konformasyonel serbestliğindeki azalmayı verir. Üçüncü terim öncelikle misel/su arayüzeyinin oluşumunu verir ve hidrokarbon çekirdek ve su arasındaki temastan arda kalan katkıları içine alır.  $\sigma$ , arayüzey gerilimidir, arayüzeydeki surfaktant molekülünün alanı ve  $a_s$ , ise baş grup tarafından sudan korunan her bir surfaktant molekülünün alanıdır. Dördüncü terim arayüzeydeki baş gruplar arasındaki itmeyi açıklamaktadır. Buradaki  $a_p$ , baş grubun çapraz bölgesel alanıdır. Beşinci terim elektrostatik etkileşimleri açıklar. İfadeler  $\Delta\mu_{HC/w}^0$ ,  $\Delta\mu_C^0$  ve  $\Delta\mu_{\text{elekt}}$ 'in hesaplanması için yazılabilir ve hem Nagarajan hem de Ruckenstein'nin ele alış biçimleri, bu terimlerin polimerin çözeltiliye ilave edilmesinden etkilenmediğini öne sürmektedir. Yaklaşımlar arasında arayüzey teriminin açıklanmasında farklılık ortaya çıkar. Nagarajan'nın modelinde arayüzeysel terim,  $\sigma(a - a_{\text{pol}} - a_s)$  şeklindedir ve  $a_{\text{pol}}$  polimer tarafından kaplanan her bir surfaktant molekülü başına olan alandır ve ayrıca agregat çekirdeğinin korunmasını açıklar (Nagarajan, 1985). Bu durum aynı zamanda arayüzeydeki baş gruplar arasındaki sterik itmelerin artmasına neden olur ve bu yüzden ilave bir terim Eşitlik(30)'un dördüncü terimine ayrıca eklenerek  $\ln\left(1 - \frac{a_p}{a} - \frac{a_{\text{pol}}}{a}\right)$  olmasına neden olur. Ruckenstein'nin yaklaşımı, arayüzeyin oluşumu üzerine polimerin etkisini ele alması bakımından çeşitlilik gösterir (Lindman ve Thalberg, 1993, Ruckenstein, 1987). Baş grup alanı  $a_p$ 'nin hidrokarbon zincirinin çapraz bölgesel alanı  $a_h$ 'den küçük olduğu ve  $a_p$ 'nin  $a_h$ 'den büyük olduğu iki durum için ele alınmıştır.

$$\begin{aligned}\text{arayüzey terimi} &= (\sigma - \Delta\sigma)(a - a_p) + \sigma(a_p - a_h) + a_p \Delta\sigma_p \quad a_p > a_h \\ \text{arayüzey terimi} &= (\sigma - \Delta\sigma)(a - a_p) + a_p \Delta\sigma_p \quad a_p < a_h\end{aligned}\quad (31)$$

Burada  $\Delta\sigma$  ve  $\Delta\sigma_p$  sırası ile hidrokarbon çekirdek ve su arasındaki ile baş gruplar ve su arasındaki arayüzeyse gerilimdeki değişimlerdir. Bu yüzden bu yaklaşım, baş grup-su arayüzeyi üzerine polimerin etkisi ve hidrokarbon-su arayüzeyi üzerine polimerin etkisi arasındaki bir farkı oluşturur. Ancak orjinal yaklaşımda  $\Delta\sigma$  ile  $\Delta\sigma_p$ 'nin eşit olduğu varsayılmaktadır. Yukarıdaki modellerin ele almadığı belirli surfaktant polimer etkileşimlerini açıklamak için Ruckenstein, kendi orijinal modelini yenilemiş ve etkileşimin cmc değerinde azalmanın olmadığı surfaktantlar ve polimerler arasında meydana gelme ön koşulunun olabildiği böyle modellerde bu kısıtlamayı kaldırmıştır (Ruckenstein, 1999).

Yukarıdaki yaklaşımlar için yapılan temel eleştiri, meydana gelen surfaktant polimer kompleksini karakterize etmek için kullanılan birçok parametreyi değerlendirme zorluğudur, fakat etkileşim için bunlar çok önemlidir (Lindman ve Thalberg, 1993). Ayrıca elektostatik etkileşimlerin, polimerin bu etkileşimler üzerinde hiçbir etkisi olmadığı varsayımıyla ele alınması mantıksızdır. Model daha sonra, Nikas ve Blankschtein tarafından geliştirilmiştir (Nikas ve Blankschtein, 1994). Onlar yalnızca elektostatik etkilerin yaklaşımını (polimerdeki esnek yenileyici kuvvetlerle yarışan polimer bağlı agregatlar arasındaki itmeleri açıklayan) değil, aynı zamanda belirli surfaktant polimer etkileşimlerine çözücü kalitesinin, polimer hidrofobisitesi ile esnekliğin etkilerini açıklamaya çalışmışlardır. Nagarajan, belirli surfaktant polimer etkileşimlerini açıklamak için modeli yenilemiş ve aynı zamanda en yaygın yapı olarak bulunduğu düşünülen küresel misellerden başka surfaktant agregatlar ile olan etkileşimleri ele almıştır (Nagarajan, 1989).

Kompleks oluşumu sonucu meydana gelen konformasyonel değişmelerin, polimer bağlı agregatlar için oluşum sabitleri, agregatların büyüklüğü veya bağlanma merkezlerinin bulunması üzerine etkiye sahip olmadığı yukarıdaki yaklaşımda varsayılmaktadır. Bu varsayım rijit polimerler için mantıklıdır, fakat kendiliğinden toplanma üzerine önemli konformasyonel değişimler gösteren esnek polimerler için tartışılabilir. Diamant ve arkadaşları, kompleks oluşum prosesine surfaktant agregasyon prosesi üzerine polimerin etkisi bakış açısı tarafından değil, polimerin özellikleri üzerine surfaktantın etkisi bakış açısı tarafından yaklaşan bir teori ileri sürmüştür (Diamant ve Andelman, 1999). Böyle bir modelde CAC değerinin, polimerdeki

konformasyonel değişimlerin doğrudan bir sonucu olduğu dikkate alındı ve böyle bir teorinin hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimer-surfaktant sistemlerinin davranışını açıkladığı gösterilmiştir.

Yukarıdaki modellerin hepsi, polimere-bağlı agregatların CAC değeri ve agregasyon sayısı gibi agregat özelliklerinin tahminini sağlar. Yenilenen modeller ayrıca bağlı agregatlar arasındaki mesafe ile bu agregatların sayısına ve oluşan kompleksin bir uçtan diğerine toplam uzunluğuna ilişkin bilgi sağlar. Bununla birlikte böyle modellerin deneysel verilere uygulanması modellerin karışlılığı ve özellikle çok sayıda parametre gerektirdiğinden dolayı zordur. Modeller genellikle misel/su arayüzeyindeki arayüzeyel etkileşimlerin önemini vurgulamaktadır.

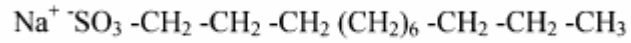
### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. MATERYAL

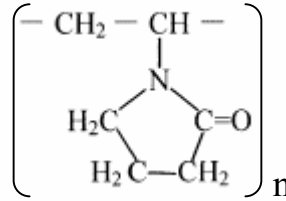
##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalarda aşağıda belirtilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin tümü yeterli derecede analitik saflığa sahiptir.

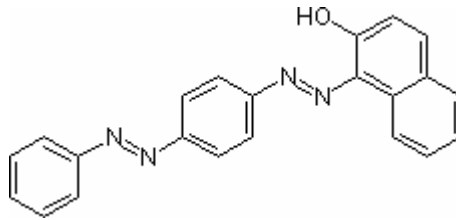
- Sodyum dodesilsülfat (Merck M=288,38g/mol)



- Polivinil pirolidin (Sigma-Aldrich, M=40000g/mol)



- Polietilen glikol 35000 (Merck, M=35000 g/mol)
- Polietilen glikol 20000 (Merck, M=20000 g/mol)
- Polietilen glikol 10000 (Merck, M=9000 g/mol)
- Polietilen glikol 1000 (Merck, M=950 g/mol)
- Sudan III (Merck)



- n-Bütanol (Merck)

### **3.1.2. Kullanılan Cihazlar**

1- Bidestile su cihazı

GFL-2102 (2L/saat)

2- Terazi

Gec avery (200g'a kadar 0,1mg hassasiyetle okuma yapabilme)

3- Etüv

Elektromag marka (0-240 °C, termostadlı)

4- Vortex

Genie 2 marka, G-560 model mixer (sarsma gücü 120V/60Hz)

5- Çalkalamalı su banyosu

Nüve ST 402 (0-90 °C çalışma aralığında)

6- Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı

Chiltern marka (0-300 °C aralığında ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı)

7- Kondüktometri

Thermo Orion 3-Star

8- UV Spektrofotometre

Shimadzu UV-160 A; Pharmacia (Vis)

9- Yüzey gerilim cihazı

Krüss K6 (0-90 mN/m)

10- Santrifüj

Mıstral (6000 rpm)

### **3.2. METOD**

#### **3.2.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri**

Yüzey gerilimi, Krüss K6 model yüzey gerilimi cihazı ile Du Noüy halka koparma yöntemi ile tayin edildi. Cihazın kalibrasyonu bidestile su kullanılarak yapıldı

ve her ölçümden önce platin halka yeterince temizlendikten sonra kullanıldı. Yüzey gerilimi ölçülecek çözeltiler cihazın ölçüm kabına konduktan sonra cihaza bağlı bir termostad ile ölçüm sıcaklığında termal dengeye gelmesi sağlandıktan sonra ölçümler her bir çözelti için en az üç defa tekrarlanarak yapıldı.

### **3.2.2. Spesifik İletkenlik Ölçümleri**

Spesifik iletkenlik, Thermo Orion 3-Star model pil sabiti  $0,90 \text{ cm}^{-1}$  olan konduktometri kullanılarak yapıldı. Cihaz kullanılmadan önce kalibrasyonu kendisine ait farklı konsantrasyonlardaki standart sodyum klorür çözeltileri kullanılarak yapıldı. Tayini yapılacak çözeltiler ölçüm kabına konduktan sonra karıştırılarak ölçüm sıcaklığında termal dengeye gelmesi sağlandı ve her bir çözelti için en az üç ölçüm yapıldı.

### **3.2.3. Spektrofotometrik Ölçümler**

Spektrofotometrik ölçümler, Shimadzu UV-160 A model spektrofotometre kullanılarak yapıldı.

### **3.2.4. Kritik Misel Konsantrasyonunun Tayini**

Anyonik surfaktant SDS'nin  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki kritik misel konsantrasyonu yüzey gerilimi ve kondüktometrik yöntemler kullanılarak tayin edildi. SDS'nin  $15\text{-}35$  ve  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kritik misel konsantrasyonu kondüktometrik yöntemle yapıldı. Değişik konsantrasyonda hazırlanan surfaktant çözeltileri, iletken su kullanılarak hazırlanan  $50 \text{ mM}$  stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edildi. Yukarıda anlatılan metodlar ile yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik değerleri tayin edildi. Konsantrasyona karşı çizilen yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik grafiklerinden elde edilen kırılma noktalarından,

surfaktantın her bir sıcaklıktaki kritik misel konsantrasyonu değerleri bulundu. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü.

### 3.2.5. Kritik Assosiasyon ve Doygunluk Konsantrasyonlarının Tayini

Surfaktant/polimer etkileşimine ait kritik assosiasyon ve polimerin doygunluk konsantrasyonu 25 °C’de yüzey gerilimi ve kondüktometrik yöntem, diğer sıcaklıklar da ise sadece kondüktometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Daha önce anlatıldığı gibi hazırlanan surfaktant çözeltilerinin ölçüm sıcaklığında termal dengeye getirilmesinden sonra polimer, ağırlık/hacim oranına göre %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 olmak üzere beş farklı konsantrasyonda ilave edildi. Karışık surfaktant/polimer sistemlerinin ölçüm sıcaklığında karışması sağlandıktan sonra yukarıda anlatılan metodlar ile yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik ölçümleri tayin edildi. Surfaktant konsantrasyonuna karşı çizilen yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik grafiklerindeki kırılma noktalarından yararlanılarak kritik assosiasyon ve doygunluk konsantrasyonları bulundu.

### 3.2.6. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Anyonik surfaktantın misel oluşumu için standart serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplandı(Ricardo vd.,2006).

$$\Delta G_{\text{mis}}^{\circ} = (2 - \alpha)RT \ln x_{\text{cmc}},$$

$$\Delta H_{\text{mis}}^{\circ} = -(2 - \alpha)RT^2 \left( \frac{\partial \ln x_{\text{cmc}}}{\partial T} \right)$$

$$T\Delta S_{\text{mis}}^{\circ} = \Delta H_{\text{mis}}^{\circ} - \Delta G_{\text{mis}}^{\circ}$$

Karışık surfaktant/polimer sistemleri için termodinamik veriler de aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.



$$\Delta G_{\text{mis}}^{\circ} = (2 - \alpha_1) RT \ln x_{\text{cac}},$$

$$\Delta H_{\text{mis}}^{\circ} = -(2 - \alpha_1) RT^2 \left( \frac{\partial \ln x_{\text{cac}}}{\partial T} \right)$$

$$T \Delta S_{\text{mis}}^{\circ} = \Delta H_{\text{mis}}^{\circ} - \Delta G_{\text{mis}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = RT \ln \left\{ \frac{(\text{cac})}{(\text{cmc})} \right\}$$

### 3.2.7. Boya Çözündürme Yöntemi

Bu yöntemde hidrofobik boya Sudan III'ün çözünürleştirilmesi UV spektroskopisi ile incelendi. İlk olarak boyanın su/alkol hacim oranı 1/9 olacak şekilde iletken su ve *n*-bütanol kullanılarak 25 ppm konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı ve UV spektrofotometrede absorbands spektrumu alınarak absorbands pikleri 510 ve 385 nm dalga boyunda tayin edildi.

Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan 25 °C'deki SDS çözeltilerine boyanın aşırı miktarı ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 25 °C'de iki gün boyunca termostadlı çalkalamalı su banyosunda karıştırıldı. Daha sonra 4500 rpm de 30 dakika santrijüjlenerek çözünmeyen boyanın ayrılması sağlandı. Çözeltiler 1/9 oranında su/alkol içerecek şekilde *n*-Bütanol ile seyreltilerek 510 nm'de absorbands değerleri okundu. Konsantrasyona karşılık absorbands grafikleri çizildi.

Karışık surfaktant/polimer sistemleri için yukarıda anlatılan yöntem kullanılarak her bir polimerin üç farklı konsantrasyonu (%0,1-%0,5 ve %1) için surfaktantın çözündürme gücüne olan etkisi incelendi.

#### 4. DENEYLER ve BULGULAR

##### 4.1. SDS'nin Değişik Sıcaklıklarda CMC Tayini ve Miselleşmenin Termodinamik Parametreleri

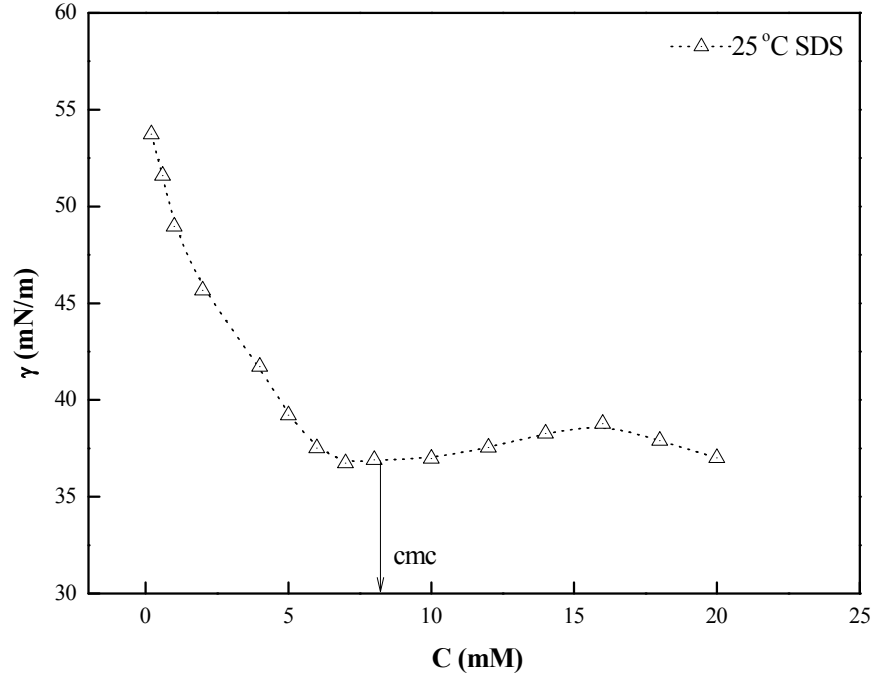
SDS'nin 25 °C'deki cmc, yüzey gerilimi ve konduktometrik yöntemler kullanılarak tayin edildi, Konduktometrik yöntem kullanılarak SDS'nin 15, 35 ve 45 °C'deki cmc değerleri de tayin edildi.

Her bir sıcaklıktaki misel iyonizasyon dereceleri ile miselleşmenin serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri hesaplanarak verilmiş ve bu değerlerin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.

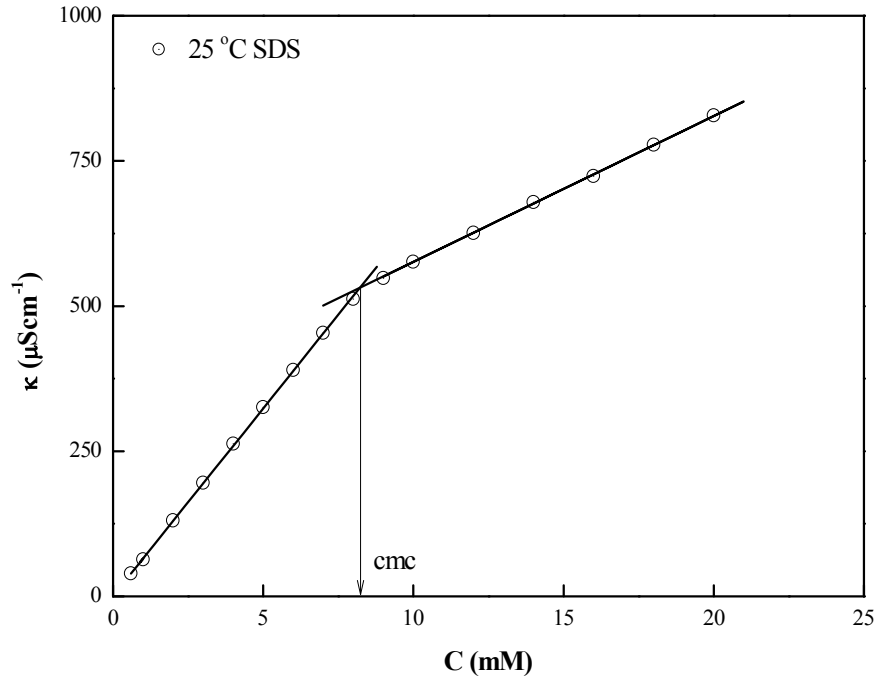
Elde edilen deney sonuçları ve hesaplanan değerler tablolar halinde, bu sonuçlar kullanılarak çizilen grafikler aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.1. 25 °C'de SDS çözeltilerinin yüzey gerilimi ile 15, 25, 35 ve 45 °C'deki spesifik iletkenlik değerleri

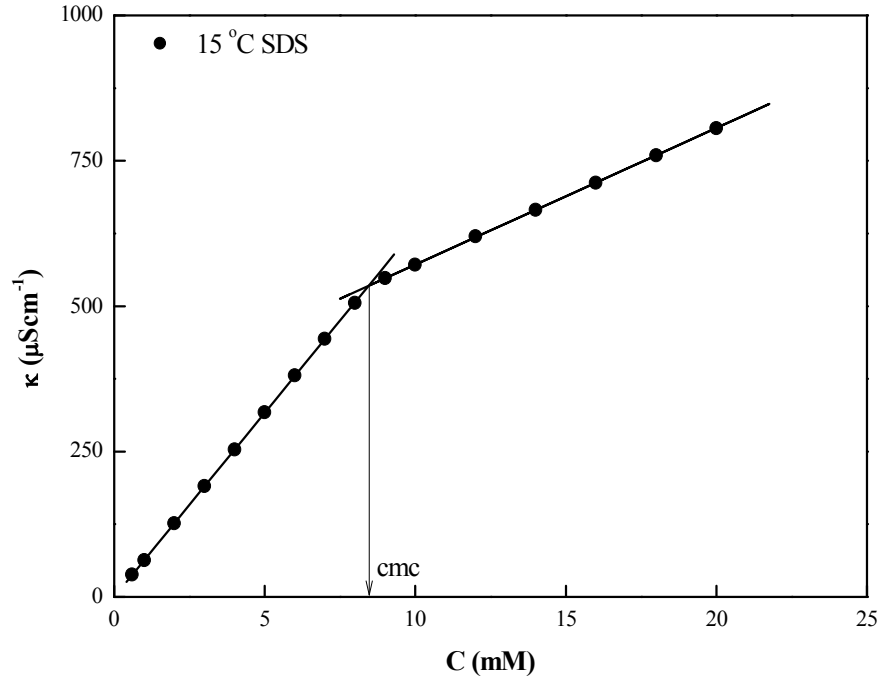
SDS (mM)	0,6	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
$\gamma_{25^{\circ}C}$ (mN/m)	54,2	53,0	47,2	42,0	39,0	36,4	35,2	34,5	34,0	36,0	37,5	39,0	39,0	37,9	39,0
$K_{25^{\circ}C}$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	38,5	63,7	130,7	195,5	262,9	325,9	389,9	453,9	511,9	575,9	625,9	679,0	724,0	777,6	828,0
$K_{15^{\circ}C}$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	38,0	62,9	126,1	190,6	253,4	317,8	380,6	443,6	505,6	571,0	619,6	665,6	711,8	759,1	805,6
$K_{35^{\circ}C}$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	40,1	66,3	133,5	200,3	268,9	335,3	402,3	469,3	529,3	605,3	665,3	718,9	772,9	826,8	879,3
$K_{45^{\circ}C}$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	38,7	67,7	139,5	209,7	278,2	349,2	415,2	483,2	550,2	654,2	710,2	768,7	829,2	885,2	943,2



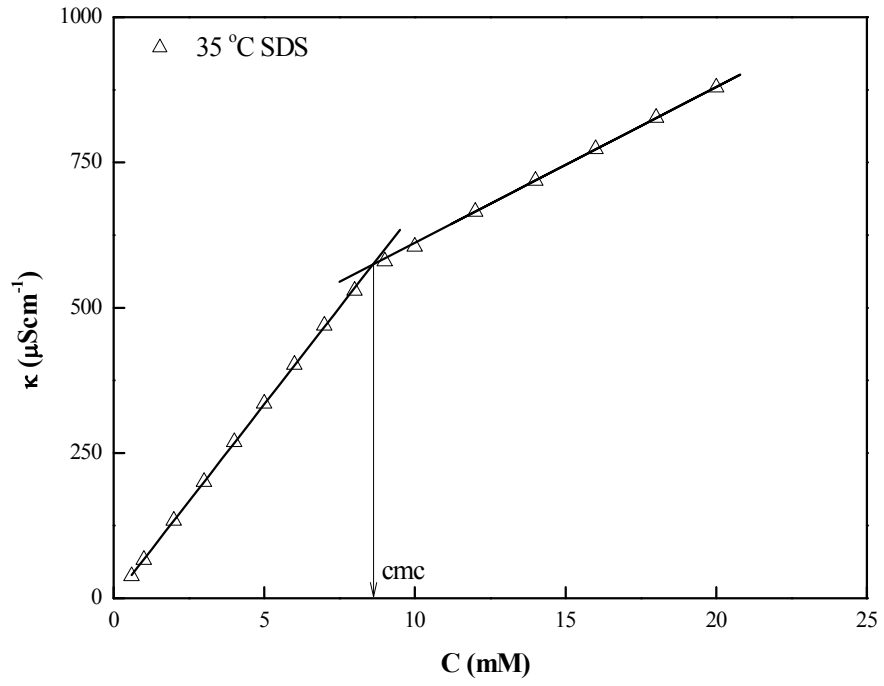
Şekil 4.1. 25 °C’de SDS konsantrasyonuna karşılık yüzey gerilimi değişimi



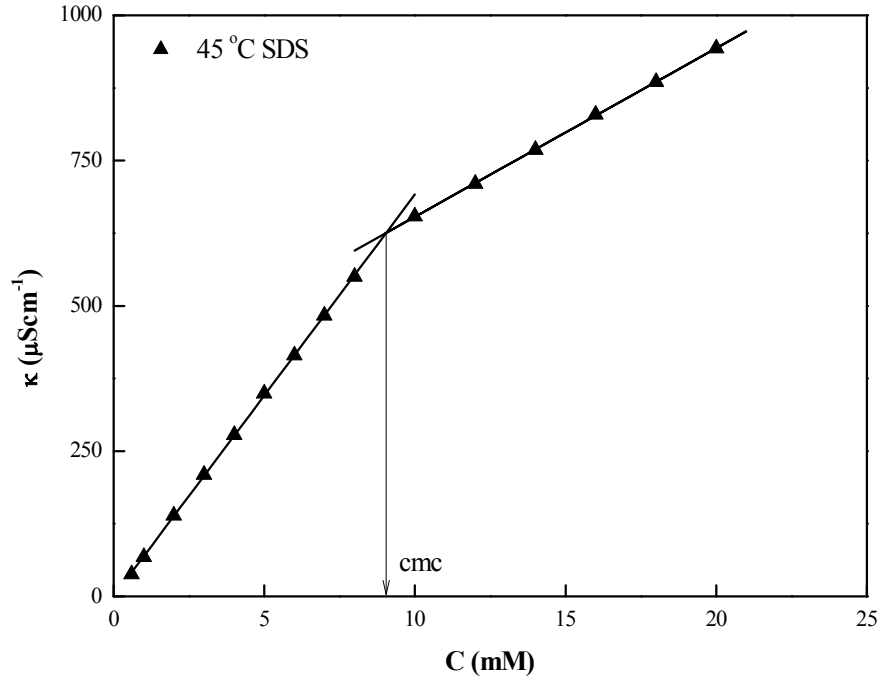
Şekil 4.2. 25 °C’de SDS konsantrasyonuna karşılık spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.3. 15 °C’de SDS konsantrasyonuna karşılık spesifik iletkenlik değişimi



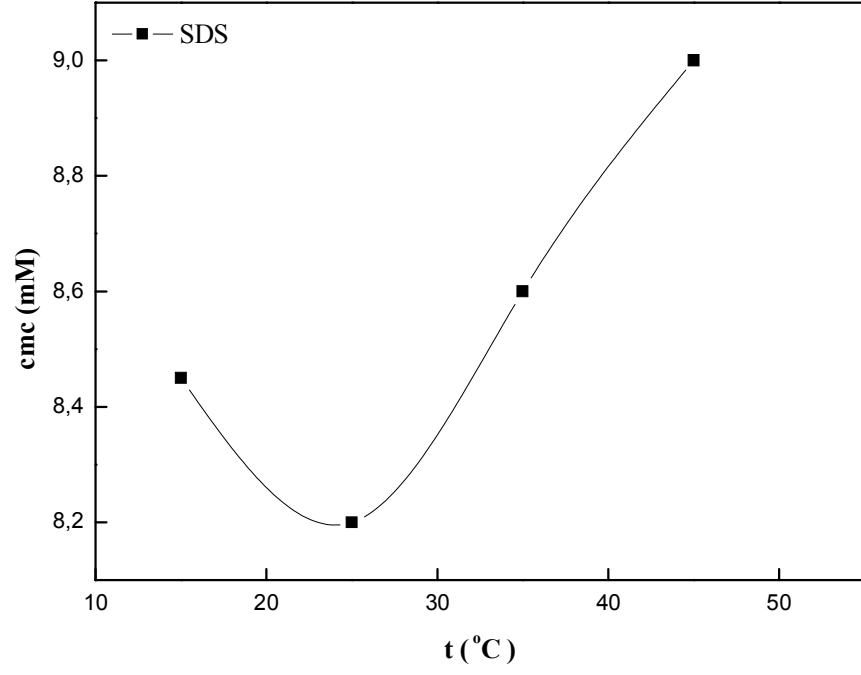
Şekil 4.4. 35 °C’de SDS konsantrasyonuna karşılık spesifik iletkenlik değişimi



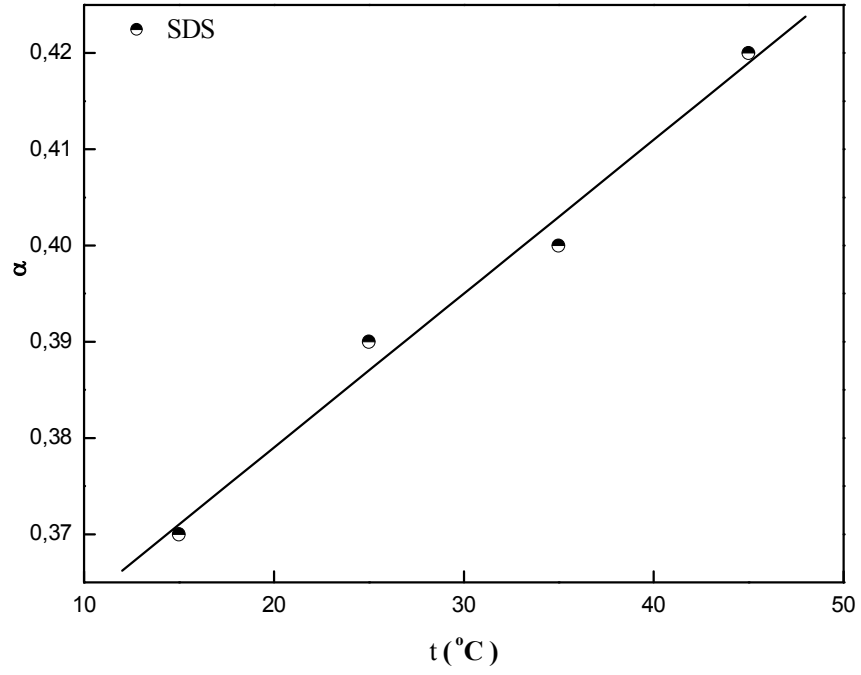
Şekil 4.5. 45 °C’de SDS konsantrasyonuna karşılık spesifik iletkenlik değişimi

Tablo 4.2. Değişik sıcaklıklarda incelenen SDS çözeltilerinin cmc, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, α ve termodinamik parametreleri

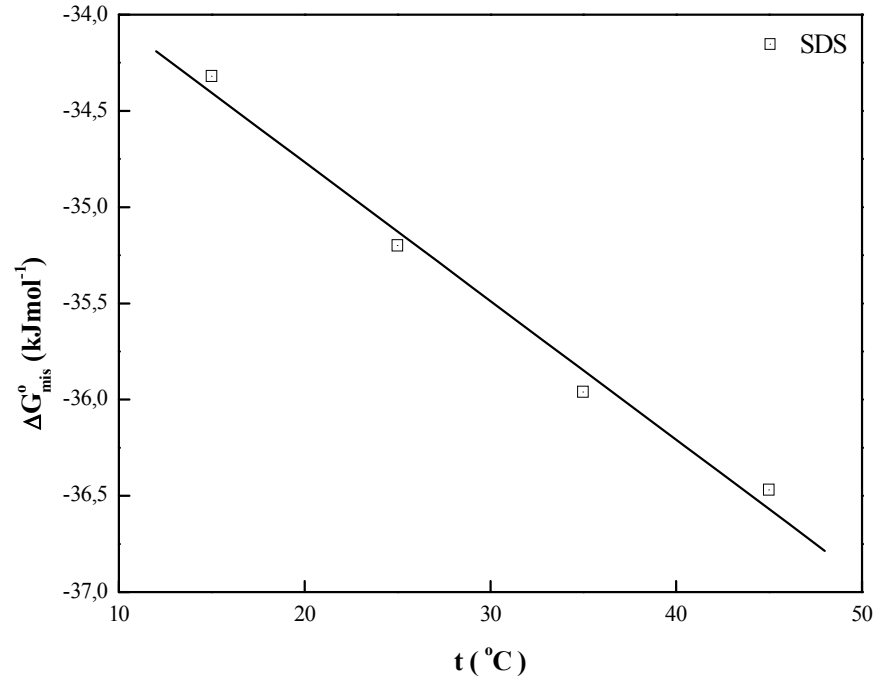
t (°C)	CMC (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	α	(-) ΔG <sub>mis</sub> <sup>o</sup> (kJmol <sup>-1</sup> )	(-) ΔH <sub>mis</sub> <sup>o</sup> (kJmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ΔS <sub>mis</sub> <sup>o</sup> (Jmol <sup>-1</sup> )
15	8,45	63,34	23,48	0,37	34,32	5,23	101,00
25	8,20	65,75	25,49	0,39	35,20	5,53	99,56
35	8,60	66,75	26,80	0,40	35,96	5,87	97,70
45	9,00	69,16	29,01	0,42	36,47	6,18	95,25



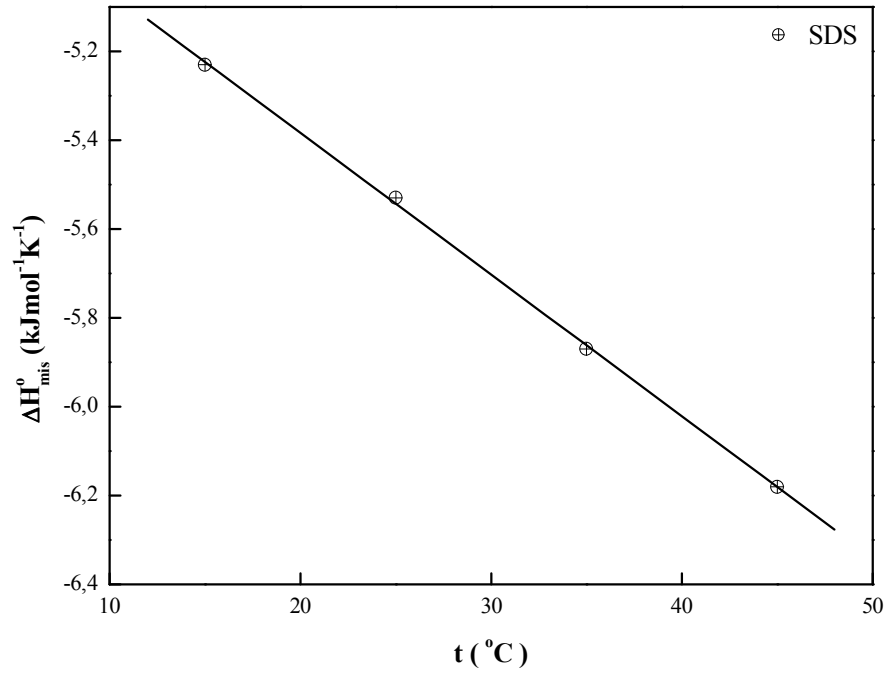
Şekil 4.6. SDS'nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi



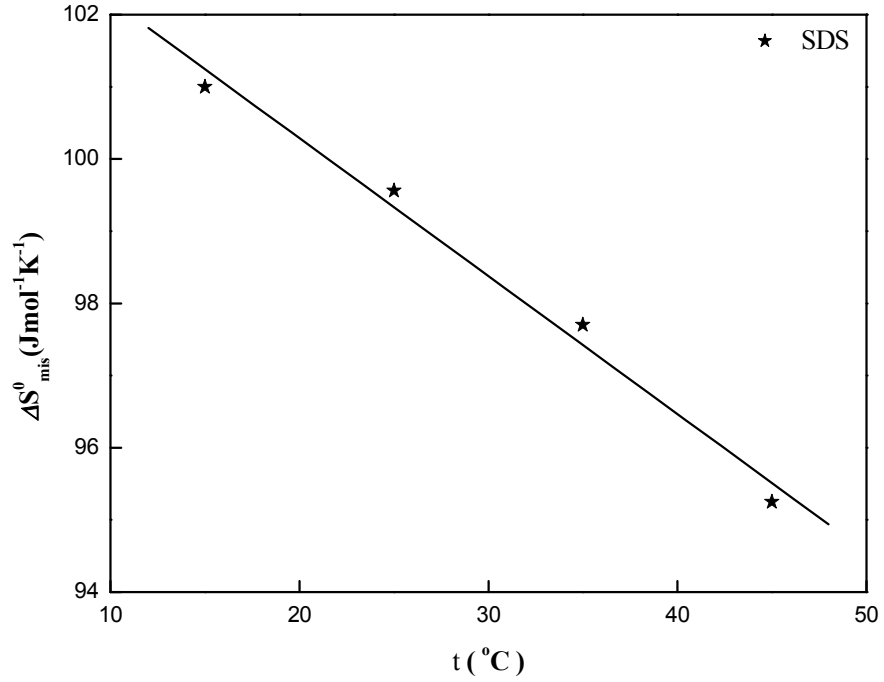
Şekil 4.7. SDS'nin misel iyonizasyon derecesinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.8. SDS'nin standart serbest enerji değişiminin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.9. SDS'nin standart entalpi değişiminin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.10. SDS'nin standart entropi değişiminin sıcaklık ile değişimi

#### 4.2. Anyonik Sürfaktan ile Nötral Polimer Etkileşimleri

Anyonik surfaktan SDS ile nötral polimerler PVP, PEG(35000), PEG(20000), PEG(10000) ve PEG(1000) arasındaki etkileşimler her bir polimerin çözeltideki ağırlık/hacim oranı %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 olacak şekilde 15, 25, 35 ve 45 °C'de incelendi.

25 °C'de, surfaktanın her bir polimer ile olan etkileşimleri hem yüzey gerilimi hem de konduktometrik yöntem kullanılarak belirlendi. Diğer sıcaklıklarda ki etkileşimlerin tayininde sadece konduktometrik yöntemden faydalanıldı.

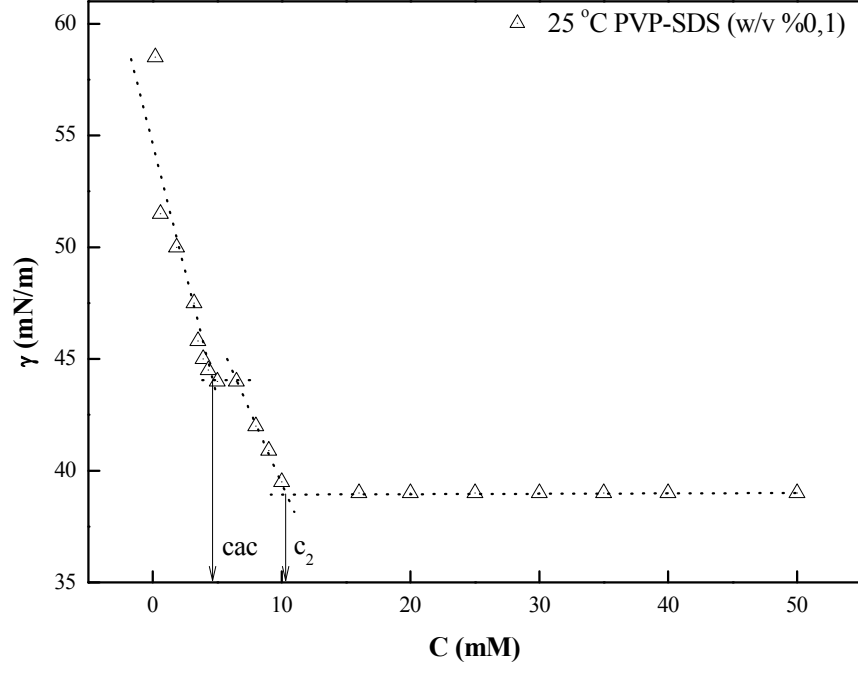
Aşağıda elde edilen deneysel sonuçlar tablolar halinde ve bu ölçüm sonuçlarından yararlanılarak çizilen grafikler ile hesaplanan parametreler verilmektedir.



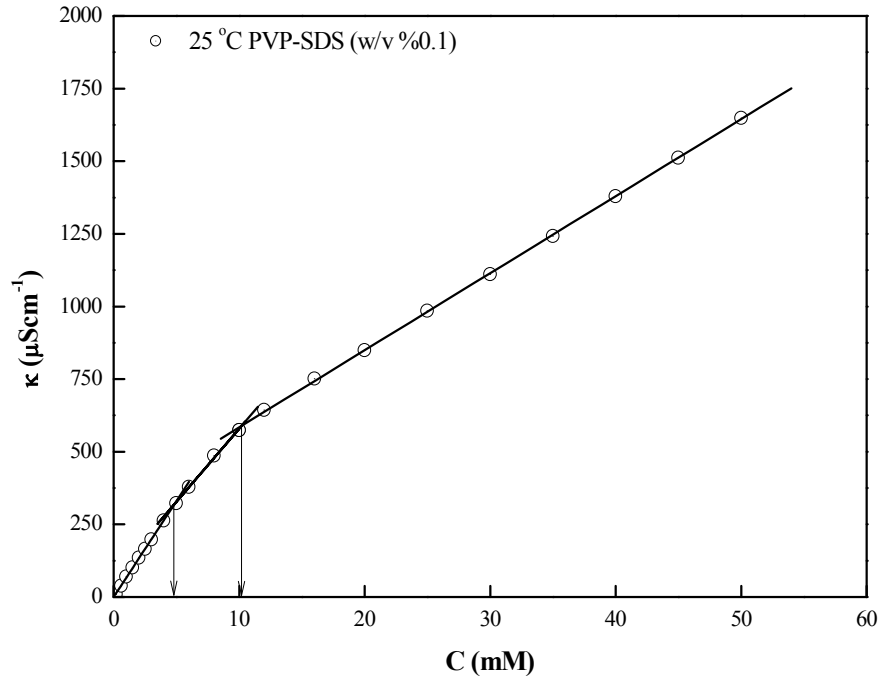
#### 4.2.1. SDS-PVP Etkileşimi

Tablo 4.3. 25 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri

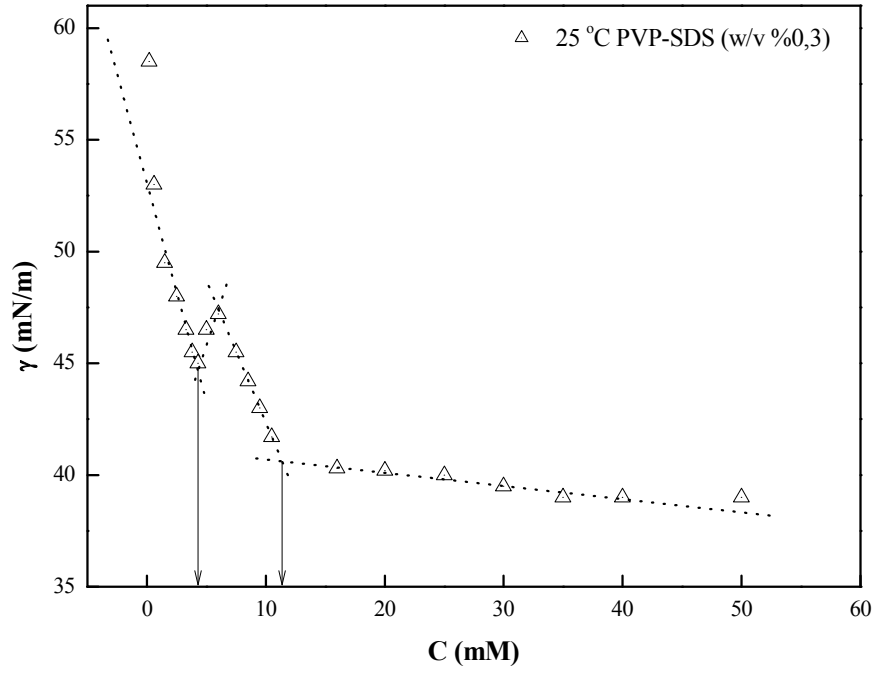
Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)									
	%0,1		%0,3		%0,5		%0,7		%1,0	
	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$
0,2	55,0	9,4	54,0	12,3	58,0	10,7	57,5	11,7	57,0	11,4
0,6	52,0	38,7	51,5	36,5	54,0	38,3	54,2	38,5	54,0	37,8
1,0	51,5	69,7	51,0	59	51,0	65,8	50,2	66,2	51,0	64,8
1,5	50,0	100,7	50,0	93,5	46,0	97,7	46,5	97,5	48,0	96,8
2,0	49,5	134,2	48,8	123,5	45,8	130,9	46,0	129,1	47,2	127,8
2,5	48,5	165,2	48,0	156,5	45,8	160,2	46,5	160,4	47,0	156,8
3,0	47,4	197,5	46,8	186,5	44,4	191,2	46,7	193,5	47,5	190,8
4,0	45,0	262,7	45,0	243,5	47,5	247,2	46,8	243,5	48,0	238,4
5,0	44,0	322,7	45,8	297,5	47,5	300,2	47,5	292,5	48,5	287,8
6,0	44,0	378,7	47,5	353,5	47,5	352,2	48,0	345,5	49,0	336,8
7,0	43,3	430,1	46,2	410,0	47,4	402,0	48,0	393,5	48,5	390,2
8,0	42,0	485,7	44,7	457,5	47,3	455,2	48,0	442,2	48,0	437,8
10,0	39,5	573,7	42,2	558,0	47,0	553,5	47,0	542,5	47,5	533,8
12,0	39,0	643,7	40,6	662,0	45,2	654,5	45,8	638,5	46,2	624,8
14,0	39,0	696,7	40,5	699,3	42,0	740,2	43,0	720,5	45,5	720,8
16,0	39,0	751,7	40,3	752,5	41,0	787,2	41,0	800,5	45,0	810,8
20,0	39,0	848,7	40,0	857,5	40,2	906,2	40,0	940,5	43,5	956,8
25,0	39,0	984,7	39,8	992,5	40,0	1043,2	39,3	1098,5	42,2	1143,8
30,0	39,0	1110,7	39,5	1119,5	39,5	1163,2	39,0	1222,5	41,8	1301,8
35,0	39,0	1241,7	39,2	1252,5	39,2	1293,2	39,0	1346,5	41,2	1438,8
40,0	39,0	1378,7	39,0	1387,5	39,0	1425,2	39,0	1470,5	40,5	1573,8
45,0	39,0	1508,7	39,0	1518,5	39,0	1562,2	39,0	1604,5	40,0	1712,8
50,0	39,0	1648,7	39,0	1657,5	39,0	1695,2	39,0	1735,5	40,0	1851,8



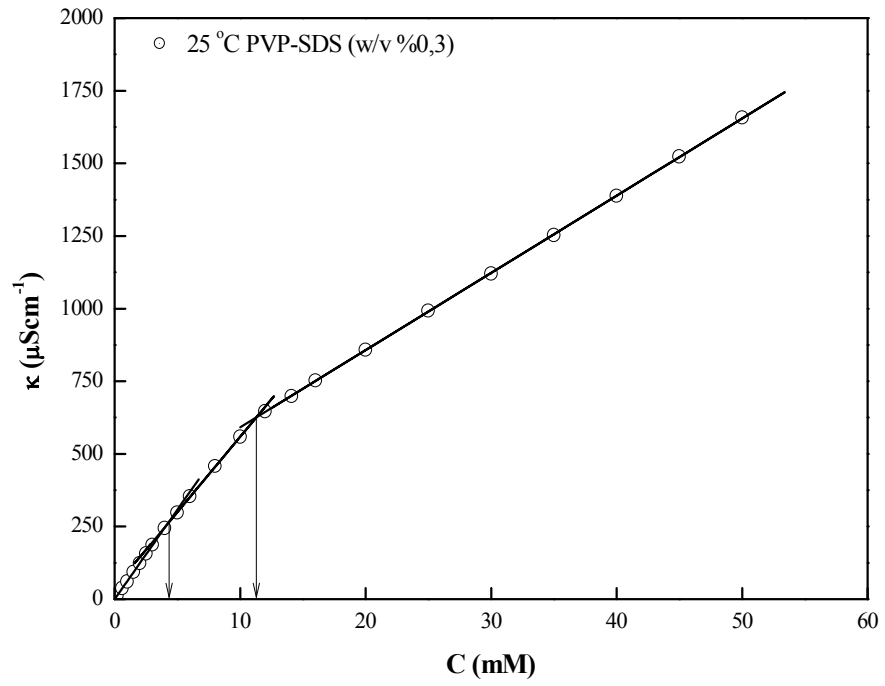
Şekil 4.11. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi



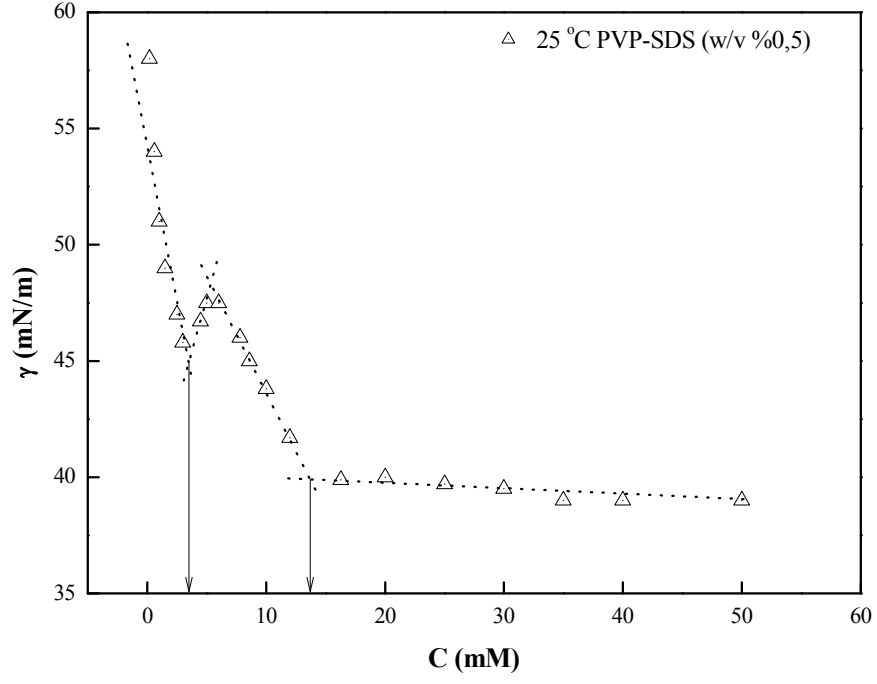
Şekil 4.12. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



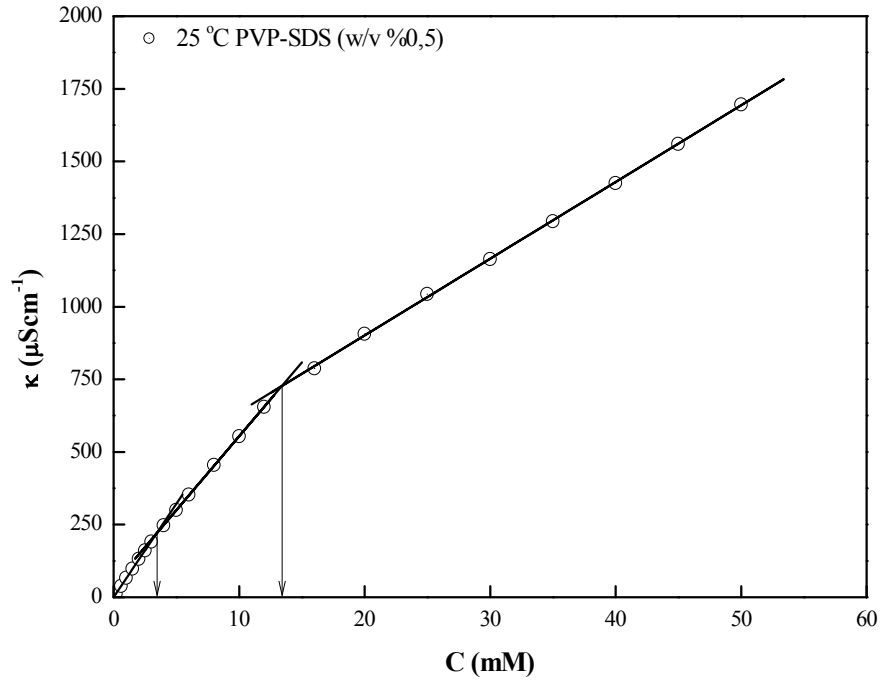
Şekil 4.13. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyon karşı yüzey gerilimi değişimi



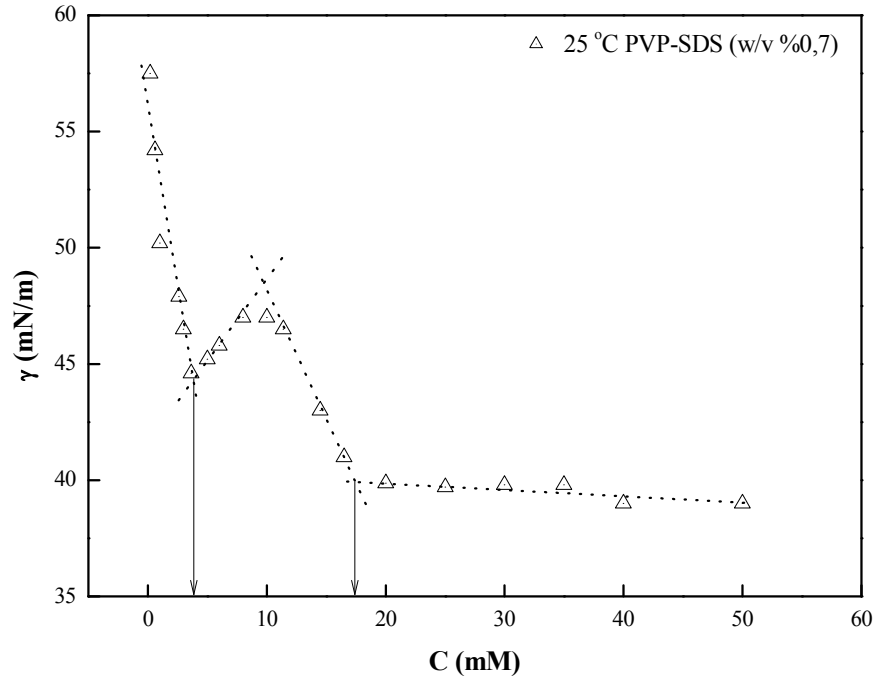
Şekil 4.14. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi



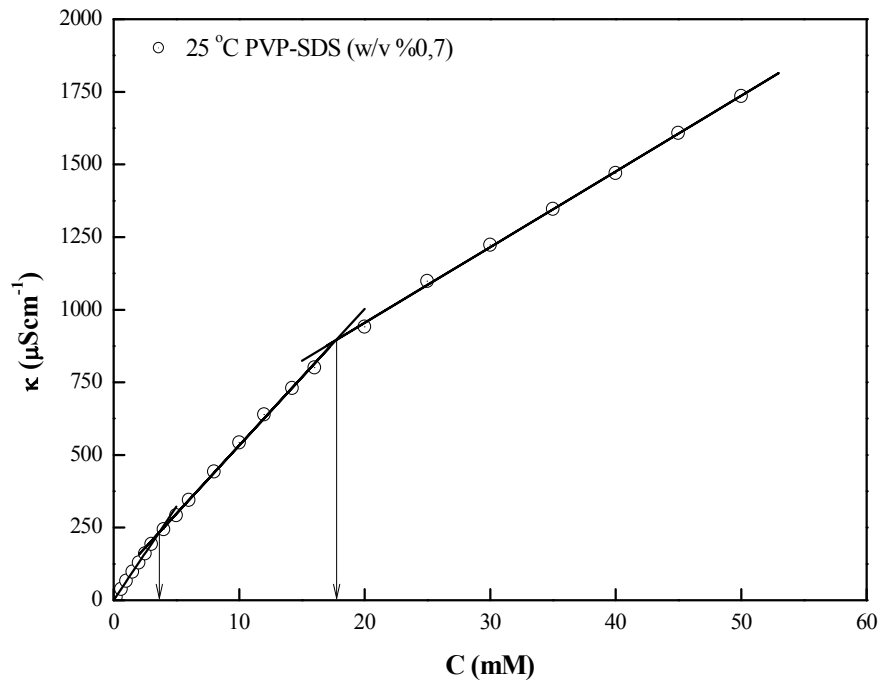
Şekil 4.15. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi



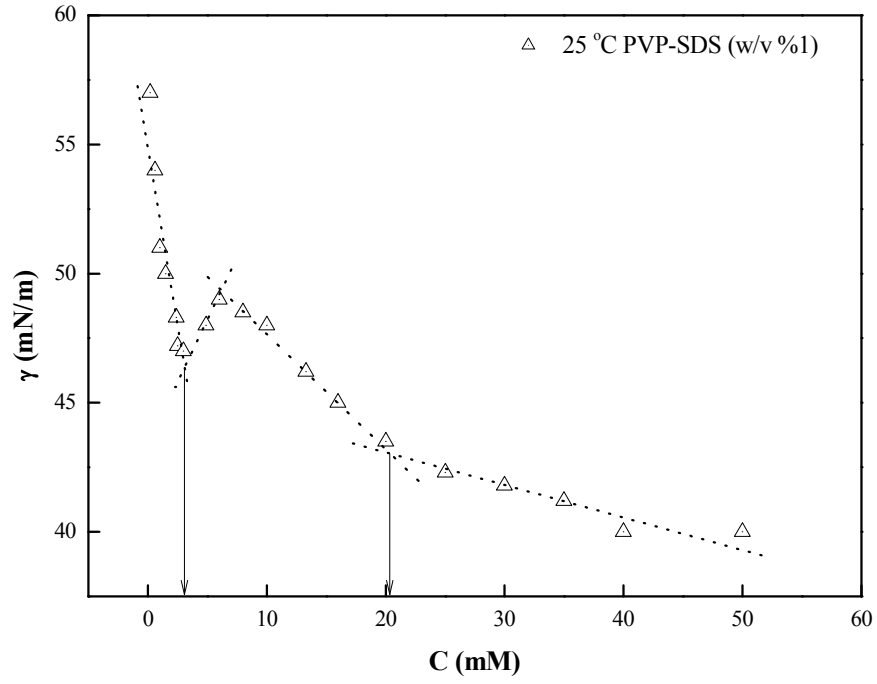
Şekil 4.16. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



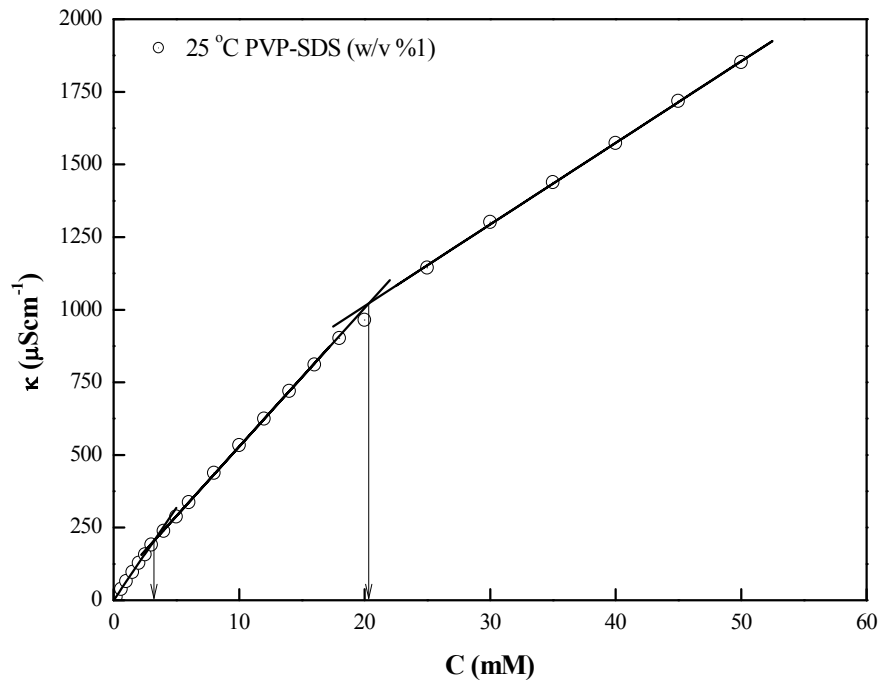
Şekil 4.17. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi



Şekil 4.18. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.19. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi



Şekil 4.20. 25 °C’de SDS’ nin %1,0 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi

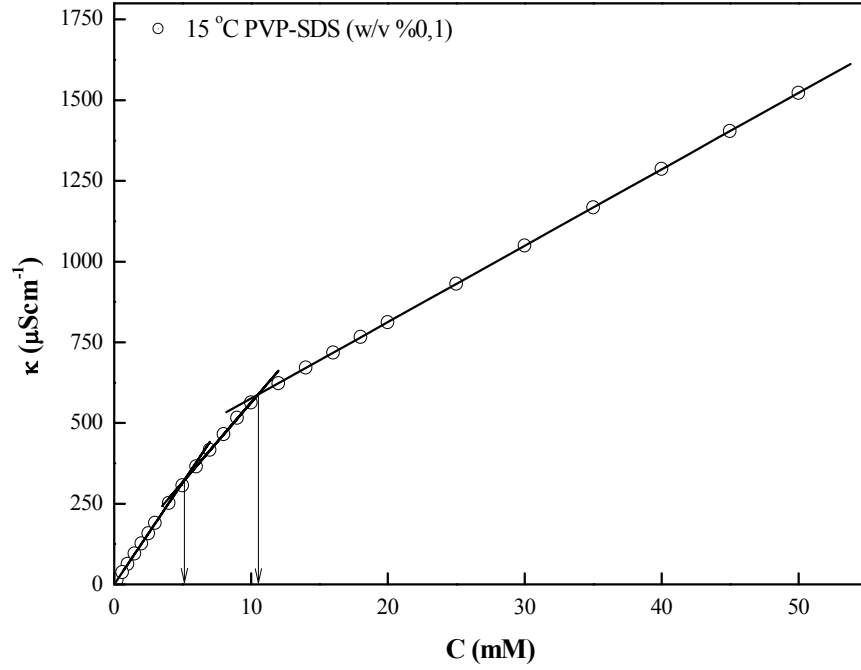
Tablo 4.4. 25 °C’ de SDS-PVP çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

<b>Polimer Konsantrasyonu %(w/v)</b>	<b>CAC (mM)</b>	<b>C<sub>2</sub> (mM)</b>	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>2</sub></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>α<sub>1</sub></b>	<b>α<sub>2</sub></b>	<b>(-)ΔG<sub>mis</sub><sup>o</sup> (kJmol<sup>-1</sup>)</b>	<b>(-)ΔG<sub>t</sub><sup>o</sup> (kJmol<sup>-1</sup>)</b>
<b>0,1</b>	4,80	10,20	66,07	52,19	26,52	0,79	0,40	28,06	1,33
<b>0,3</b>	4,30	11,30	65,85	51,36	26,57	0,78	0,40	28,62	1,60
<b>0,5</b>	3,50	13,50	64,34	48,90	26,40	0,76	0,41	29,73	2,11
<b>0,7</b>	3,40	17,80	64,51	48,38	26,06	0,75	0,40	30,06	2,18
<b>1,0</b>	3,20	20,40	63,53	47,00	28,08	0,74	0,44	30,49	2,33

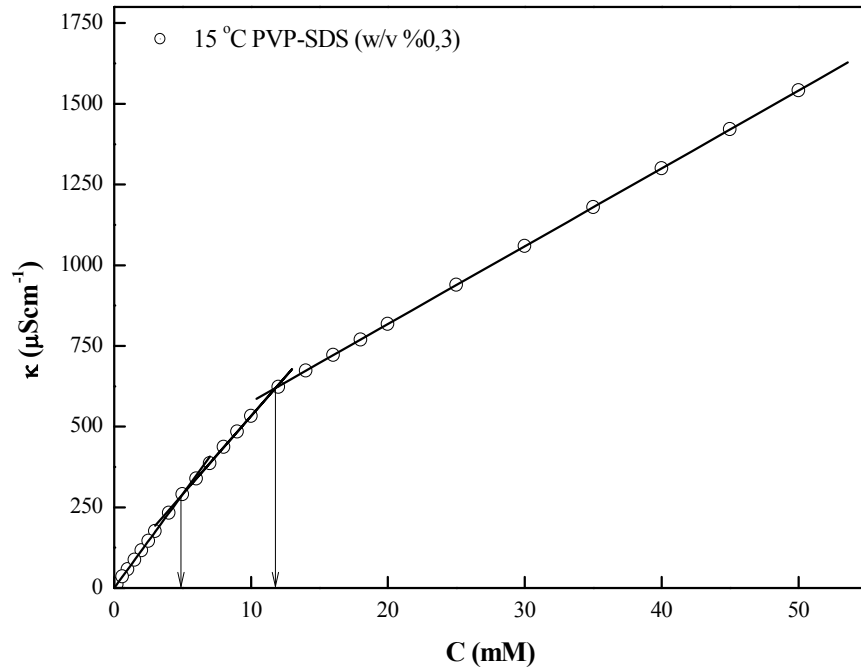
Tablo 4.5. 15 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik değerleri

Sürfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
0,2	12,7	12,4	12,1	11,6	11,0
0,6	37,8	34,9	37,2	36,3	34,8
1,0	63,0	57,2	62,4	60,3	58,7
1,5	94,6	87,2	93,1	90,7	88,3
2,0	126,0	116,7	123,4	121,5	117,8
2,5	157,6	145,3	155,1	151,3	147,7
3,0	189,6	175,4	186,5	181,3	177,6
4,0	252,0	232,9	240,3	237,5	227,5
5,0	306,5	289,7	292,9	285,7	275,0
6,0	365,0	338,4	340,1	330,9	323,0
7,0	416,0	386,4	388,1	377,9	367,0
8,0	465,0	436,4	437,1	426,9	415,0
10,0	562,5	532,2	533,9	519,9	507,0
12,0	623,0	622,5	623,5	611,1	600,7
14,0	670,7	673,4	707,6	704,0	694,0
16,0	718,0	721,4	777,1	787,2	788,2
18,0	766,1	769,1	822,6	883,9	880,5
20,0	812,0	817,4	869,1	934,4	973,5
25,0	930,5	938,6	987,1	1047,5	1139,7
30,0	1049,5	1058,8	1105,7	1161,7	1251,0
35,0	1167,0	1179,1	1222,9	1275,9	1364,0
40,0	1287,0	1299,4	1341,1	1388,9	1477,2
45,0	1403,5	1420,6	1458,8	1502,5	1589,9
50,0	1522,5	1541,4	1577,1	1615,9	1703,0

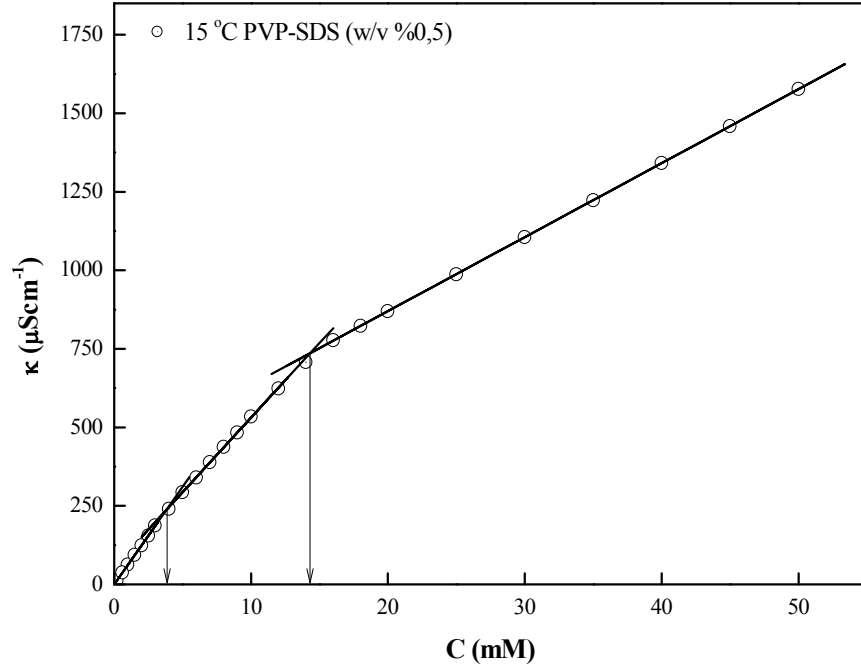




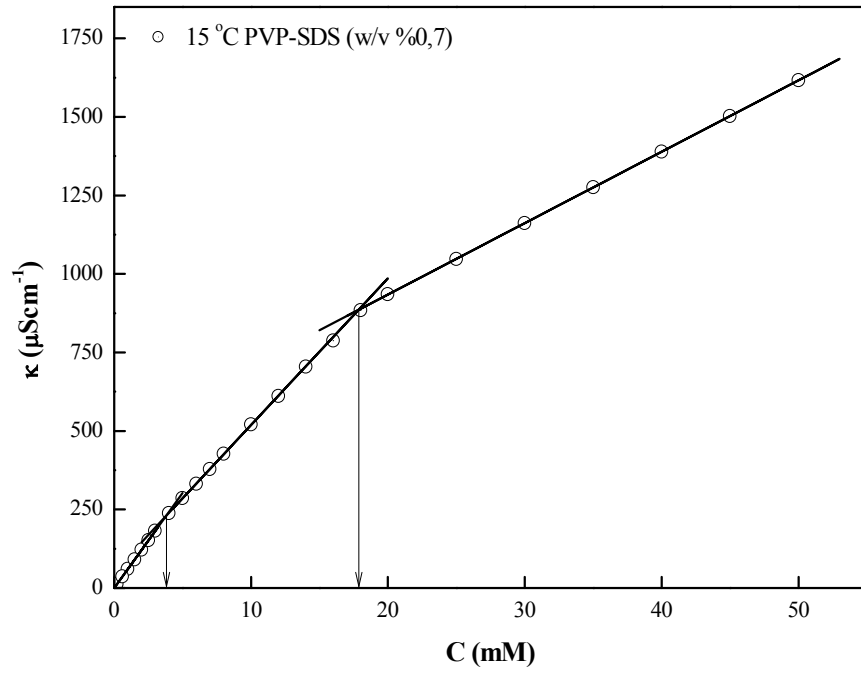
Şekil 4.21. 15 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



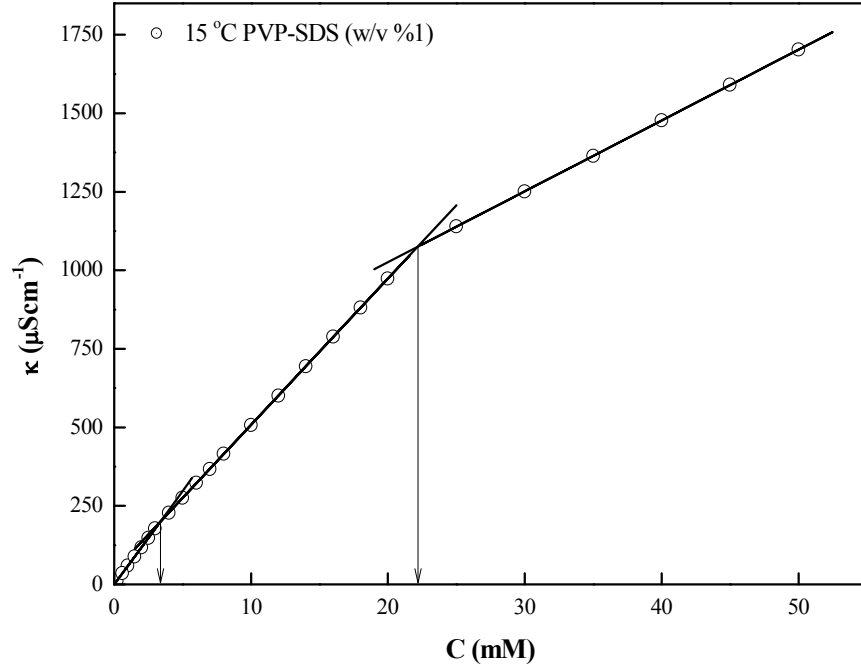
Şekil 4.22. 15 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.23. 15 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.24. 15 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



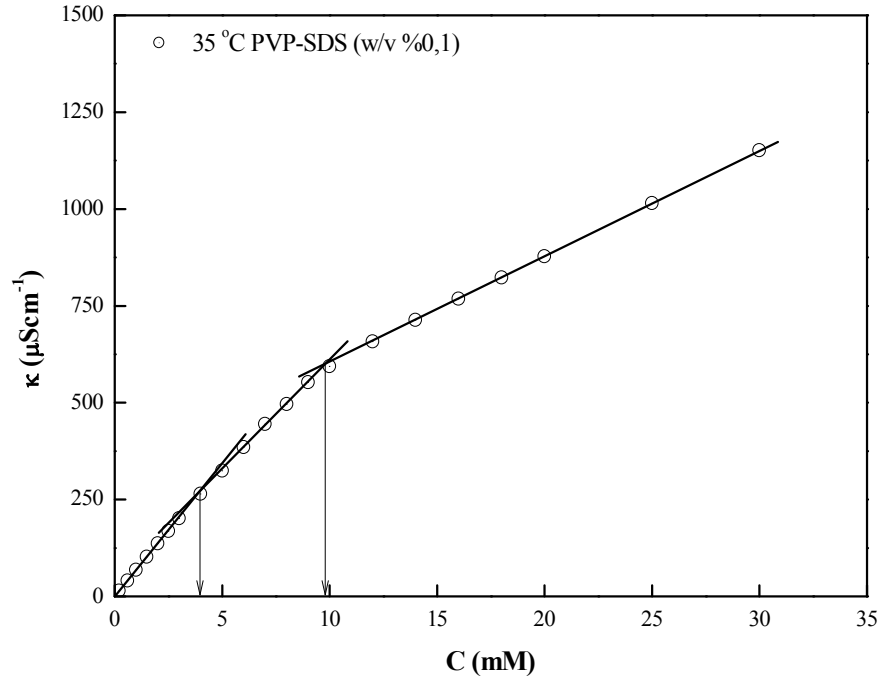
Şekil 4.25. 15 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyon karşı spesifik iletkenlik değişimi

Tablo 4.6. 15 °C’ de SDS-PVP çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

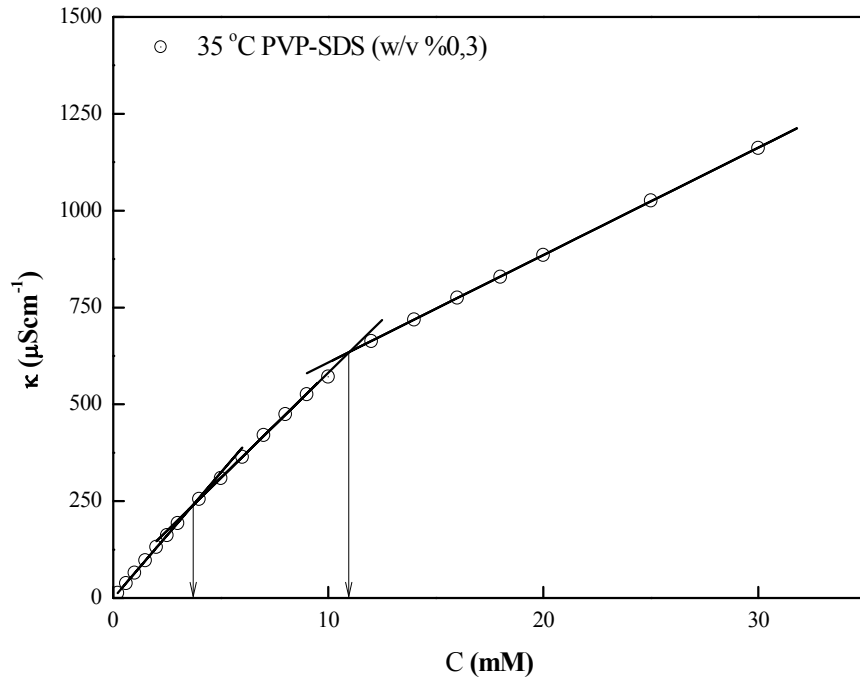
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	cac (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$(-\Delta G_t^o)$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
0,1	5,10	10,50	63,06	47,93	23,67	0,76	0,37	27,61	1,21
0,3	4,90	11,80	62,76	47,07	24,11	0,75	0,38	27,95	1,30
0,5	3,90	14,30	62,05	45,92	23,55	0,74	0,38	28,87	1,85
0,7	3,80	17,90	60,50	44,16	22,73	0,73	0,37	29,17	1,91
1,0	3,40	22,17	59,45	42,80	22,55	0,72	0,38	29,75	2,18

Tablo 4.7. 35 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

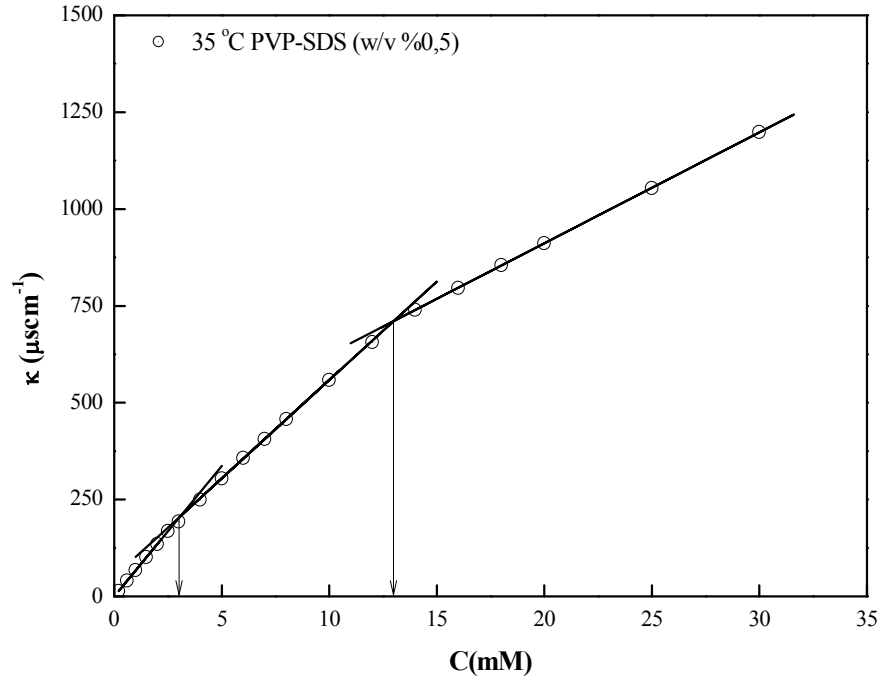
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
0,2	12,5	12,9	13,5	12,9	12,6
0,6	41,0	38,2	40,7	38,7	37,5
1,0	68,5	64,6	67,2	64,7	63,5
1,5	101,6	97,1	101,2	96,9	94,5
2,0	136,5	131,2	135,0	129,2	125,9
2,5	168,6	161,8	168,6	161,5	157,5
3,0	201,5	193,2	192,7	187,5	184,2
4,0	264,7	254,8	249,2	242,9	236,9
5,0	324,5	309,2	304,0	296,7	289,5
6,0	385,5	364,2	357,0	348,7	339,5
7,0	444,8	419,9	406,2	399,7	390,2
8,0	490,7	474,2	457,5	451,1	441,1
10,0	584,7	571,2	558,8	553,7	542,5
12,0	657,7	663,2	656,0	655,7	644,1
14,0	708,7	718,7	739,5	750,2	745,7
16,0	771,7	775,2	796,0	832,7	840,9
18,0	822,7	828,7	855,1	892,7	909,6
20,0	870,7	885,2	911,7	950,7	974,5
25,0	1018,7	1026,2	1054,0	1093,7	1154,5
30,0	1150,7	1161,2	1198,6	1240,7	1308,5



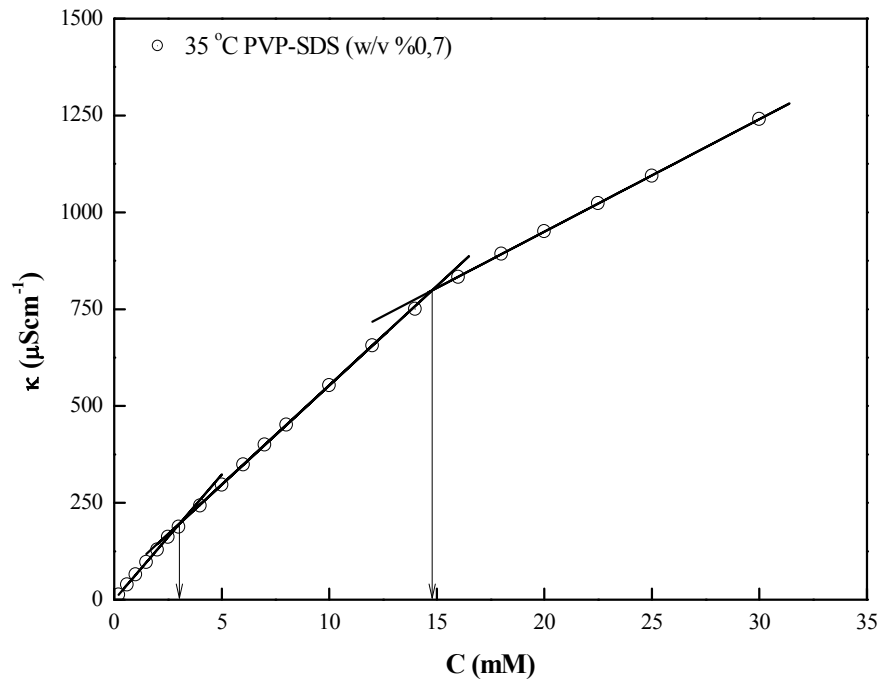
Şekil 4.26. 35 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



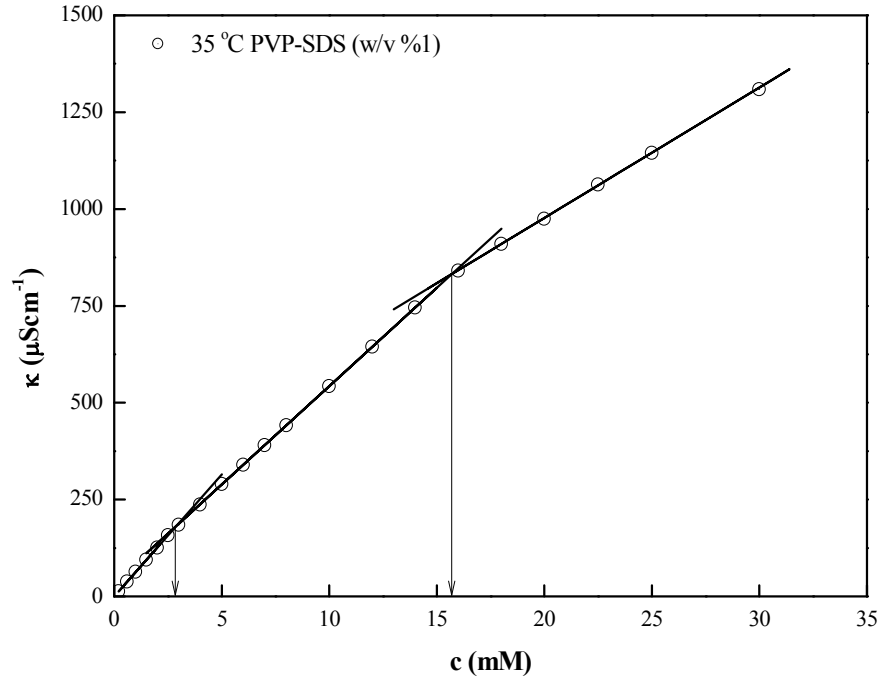
Şekil 4.27. 35 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.28. 35 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.29. 35 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.30. 35 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi

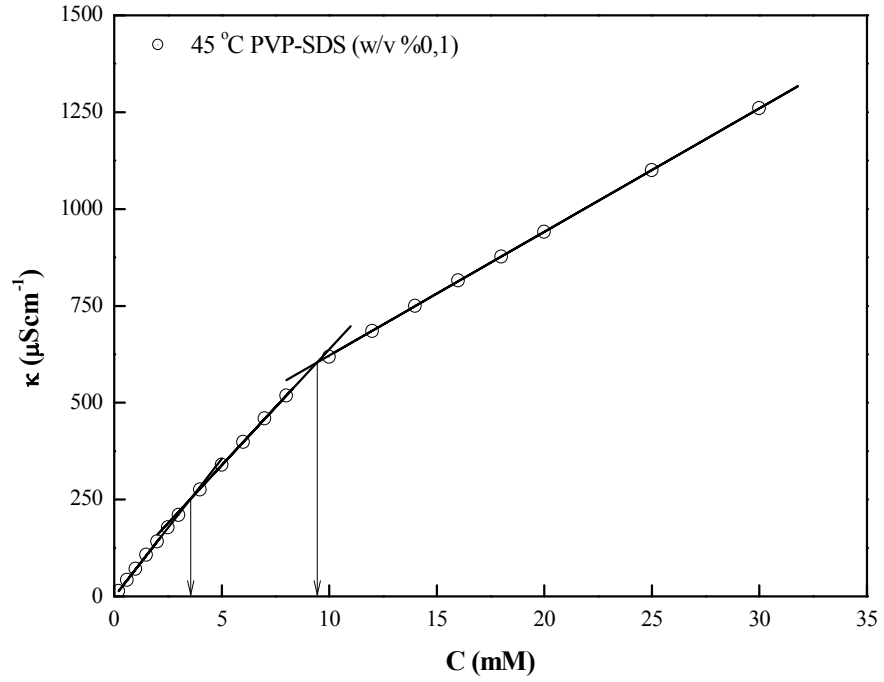
Tablo 4.8. 35 °C’ de SDS-PVP çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , ve termodinamik parametreleri

Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	4,00	9,80	66,92	56,21	27,42	0,84	0,41	28,34	1,96
0,3	3,65	10,95	67,12	55,04	27,73	0,82	0,41	29,11	2,20
0,5	3,00	13,00	67,44	53,95	28,68	0,80	0,40	30,21	2,70
0,7	2,90	14,80	67,66	52,77	29,04	0,78	0,43	30,82	2,78
1,0	2,85	15,75	67,97	51,65	33,66	0,76	0,49	31,32	2,83

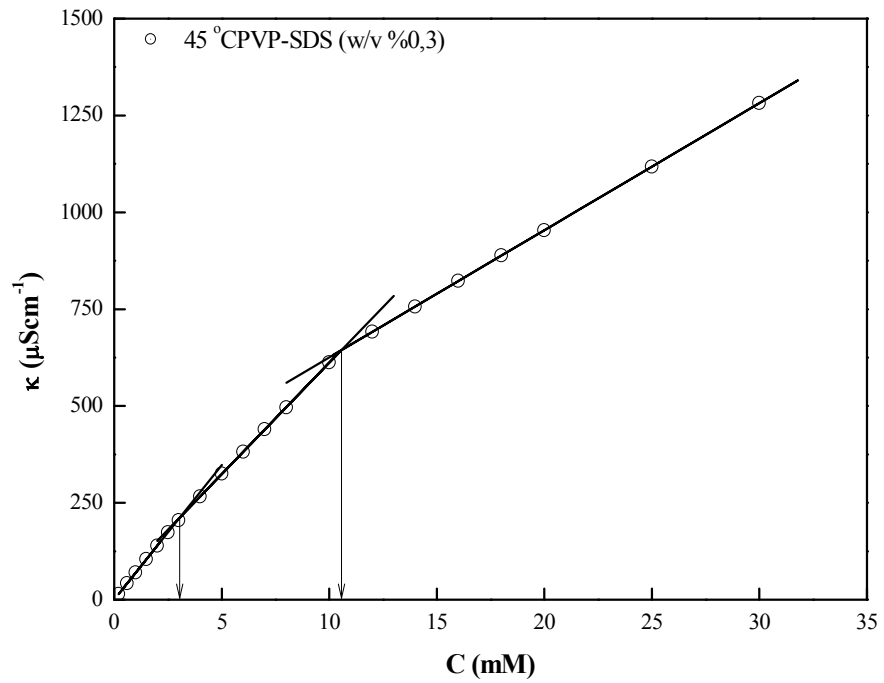
Tablo 4.9. 45 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )
0,2	13,7	14,2	14,0	14,0	13,0
0,6	42,0	42,0	40,9	42,0	39,5
1,0	70,8	69,7	68,0	70,0	66,0
1,5	106,7	104,5	101,7	105,0	99,0
2,0	141,7	139,2	135,5	138,0	131,0
2,5	174,0	173,9	170,0	176,0	165,6
3,0	210,0	204,8	201,0	199,0	192,4
4,0	275,7	266,3	260,0	257,0	249,5
5,0	339,0	324,7	314,0	312,0	302,0
6,0	398,0	382,0	370,0	366,0	355,0
7,0	459,0	439,7	426,0	419,0	407,0
8,0	518,0	495,7	483,0	475,0	461,0
10,0	618,0	612,5	595,7	582,3	564,0
12,0	685,0	691,5	702,0	689,0	668,0
14,0	750,0	756,7	775,0	792,5	772,0
16,0	815,0	823,0	841,5	858,0	860,0
18,0	877,0	888,5	908,0	924,0	936,5
20,0	941,0	953,5	974,7	1000,0	1015,0
25,0	1100,0	1117,8	1140,0	1171,0	1210,0
30,0	1260,0	1282,0	1306,0	1344,0	1404,0

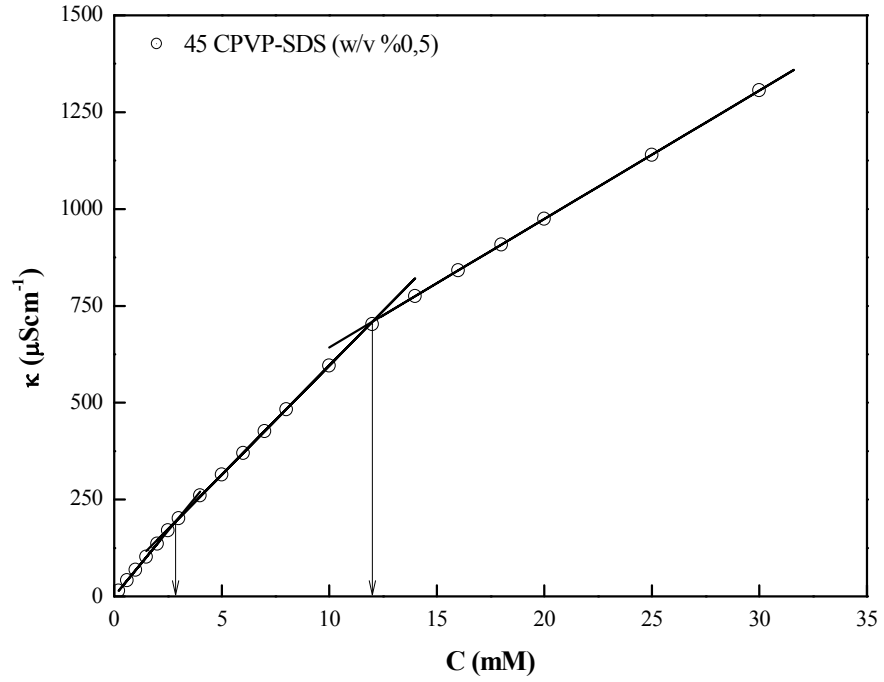




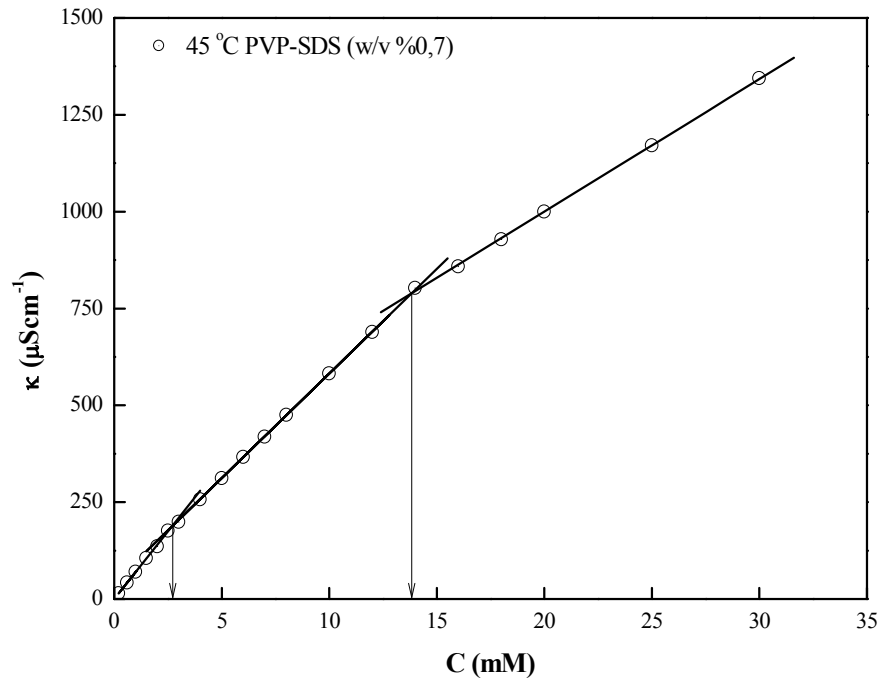
Şekil 4.31. 45 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değışimi



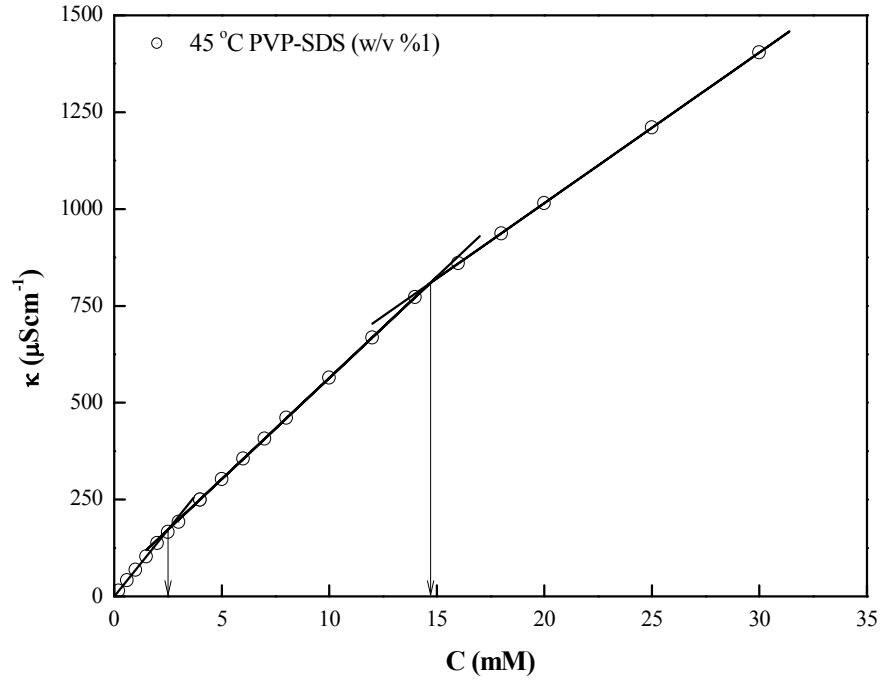
Şekil 4.32. 45 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.33. 45 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.34. 45 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi



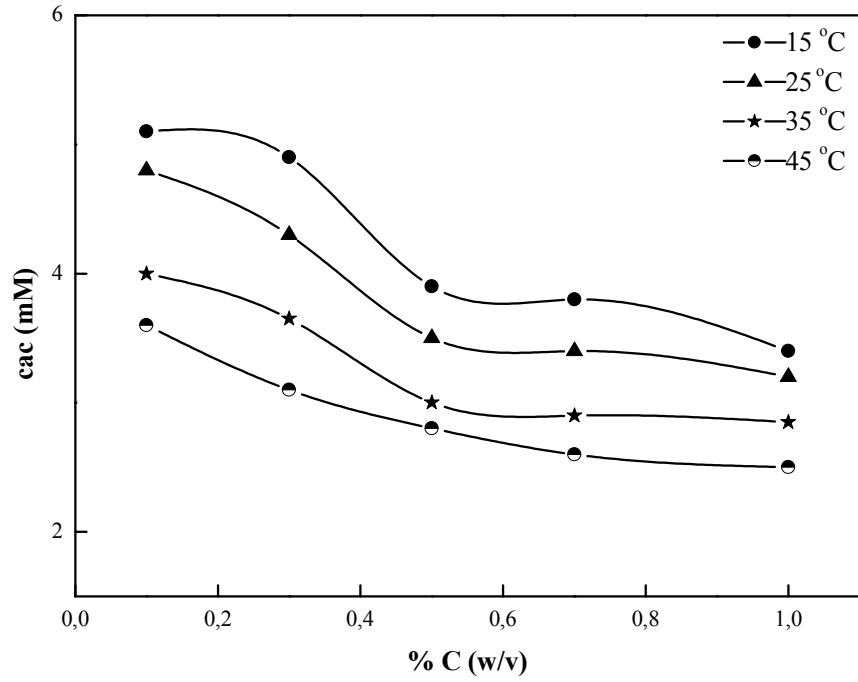
Şekil 4.35. 45 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PVP içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşı spesifik iletkenlik değişimi

Tablo 4.10. 45 °C’ de SDS-PVP çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

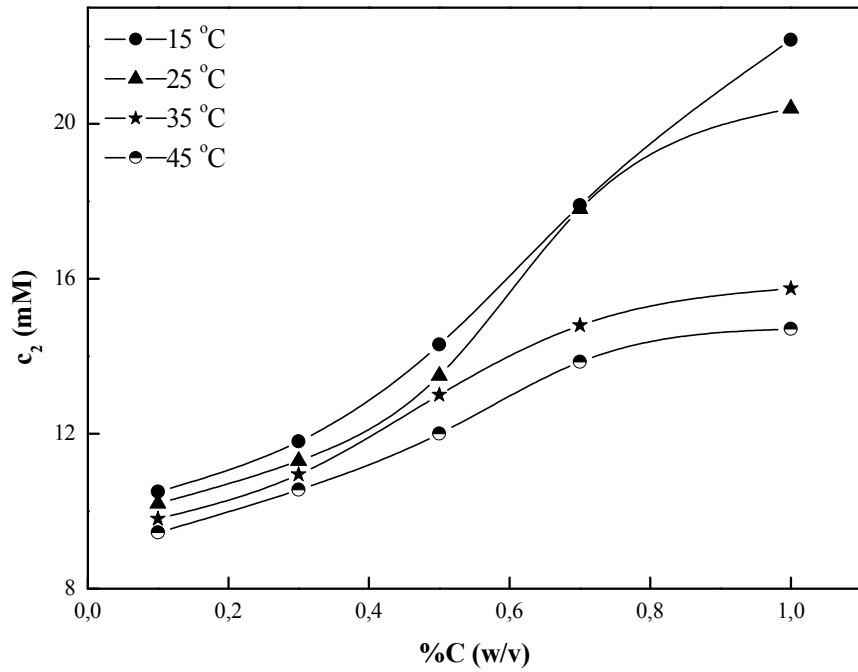
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	(-) $\Delta G_{mis}^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )	(-) $\Delta G_t^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	3,60	9,45	71,15	62,61	31,88	0,88	0,45	28,57	2,42
0,3	3,10	10,55	70,10	59,58	32,80	0,85	0,47	29,79	2,82
0,5	2,80	12,00	69,86	57,98	33,17	0,83	0,48	30,62	3,09
0,7	2,60	13,85	69,04	55,23	34,21	0,80	0,49	31,64	3,28
1,0	2,50	14,70	68,95	53,78	38,91	0,78	0,56	32,30	3,39

Tablo 4.11. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda SDS-PVP sistemine ait etkileşim parametreleri

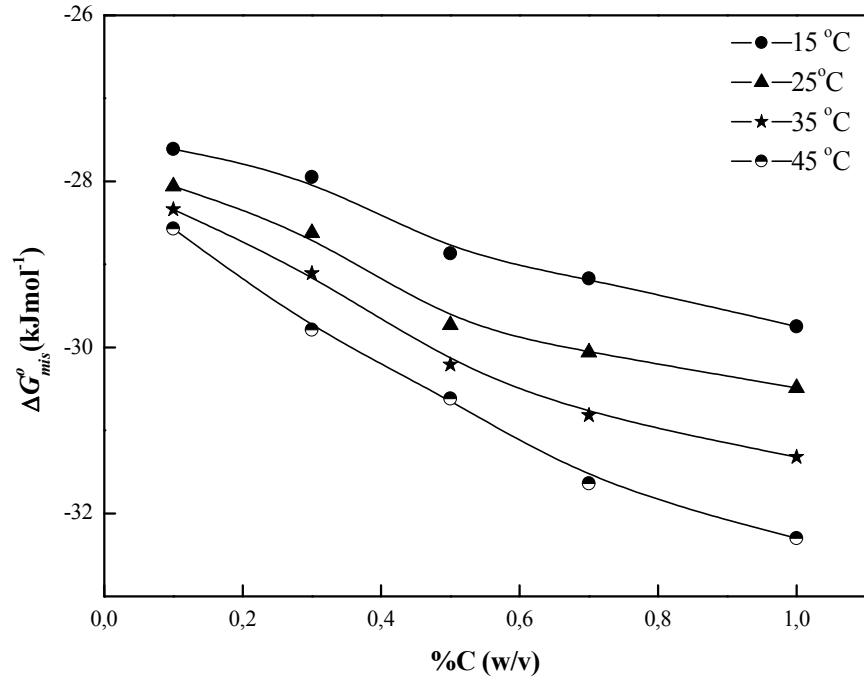
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	Sıcaklık (°C)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	$(-)\Delta G_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-)\Delta G_t^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{mis}^{\circ}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,1	15	5,10	10,50	27,61	1,21	8,88	65,00
	25	4,80	10,20	28,06	1,33	9,28	62,99
	35	4,00	9,80	28,34	1,96	9,51	61,11
	45	3,60	9,45	28,57	2,42	9,78	59,06
0,3	15	4,90	11,80	27,95	1,30	9,91	62,61
	25	4,30	11,30	28,62	1,60	10,35	61,28
	35	3,65	10,95	29,11	2,20	10,69	59,78
	45	3,10	10,55	29,79	2,82	11,11	58,71
0,5	15	3,90	14,30	28,87	1,85	10,67	63,16
	25	3,50	13,50	29,73	2,11	11,24	62,00
	35	3,00	13,00	30,21	2,70	11,62	60,32
	45	2,80	12,00	30,62	3,09	12,08	58,27
0,7	15	3,80	17,90	29,17	1,91	11,38	61,74
	25	3,40	17,80	30,06	2,18	11,99	60,61
	35	2,90	14,80	30,82	2,78	12,50	59,45
	45	2,60	13,85	31,64	3,28	13,11	58,24
1,0	15	3,40	22,17	29,75	2,18	13,58	56,12
	25	3,20	20,40	30,49	2,33	14,31	54,27
	35	2,85	15,75	31,32	2,83	15,05	52,80
	45	2,50	14,70	32,30	3,39	15,78	51,92



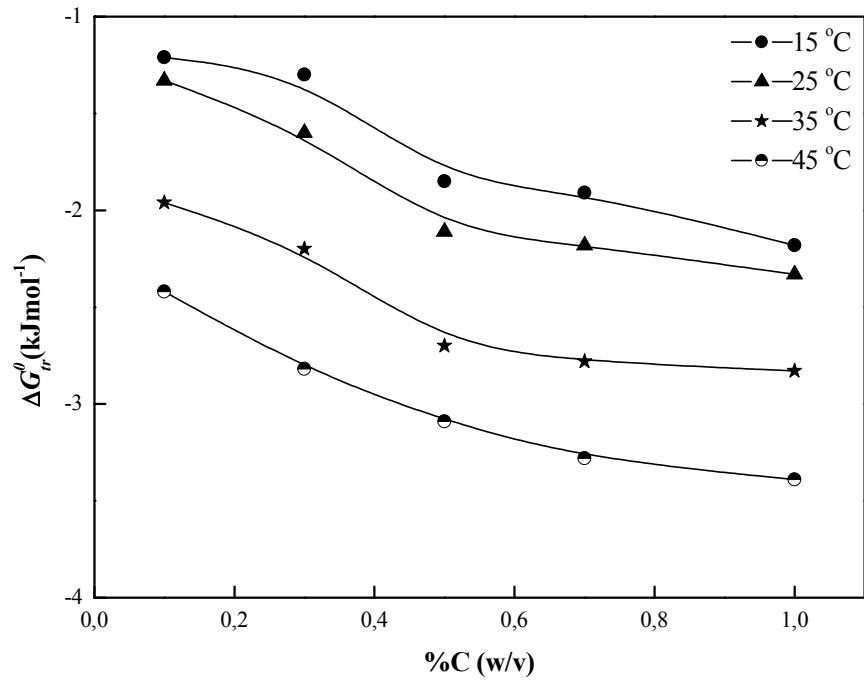
Şekil 4.36.PVP-SDS sistemi farklı sıcaklıklarda cac'nin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği



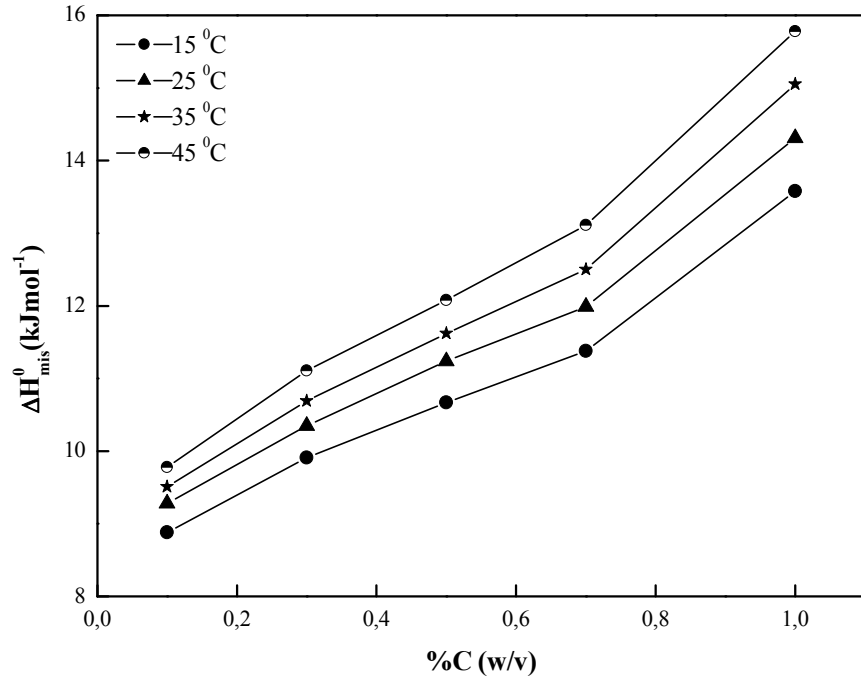
Şekil 4.37.PVP-SDS sistemi farklı sıcaklıklarda c<sub>2</sub>'nin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği



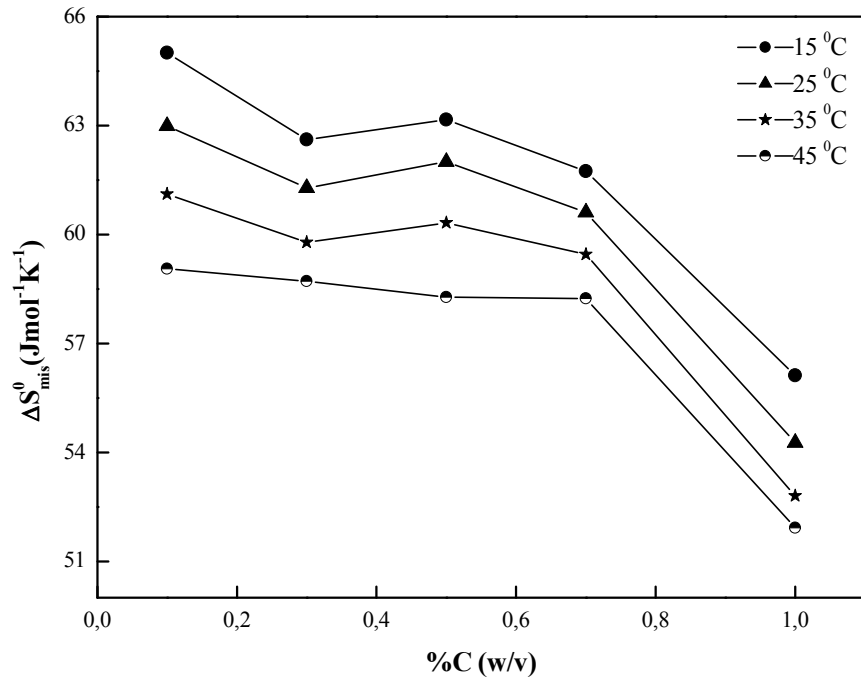
Şekil 4.38. PVP-SDS sistemi için farklı sıcaklıklarda  $\Delta G_{mis}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişim grafiği



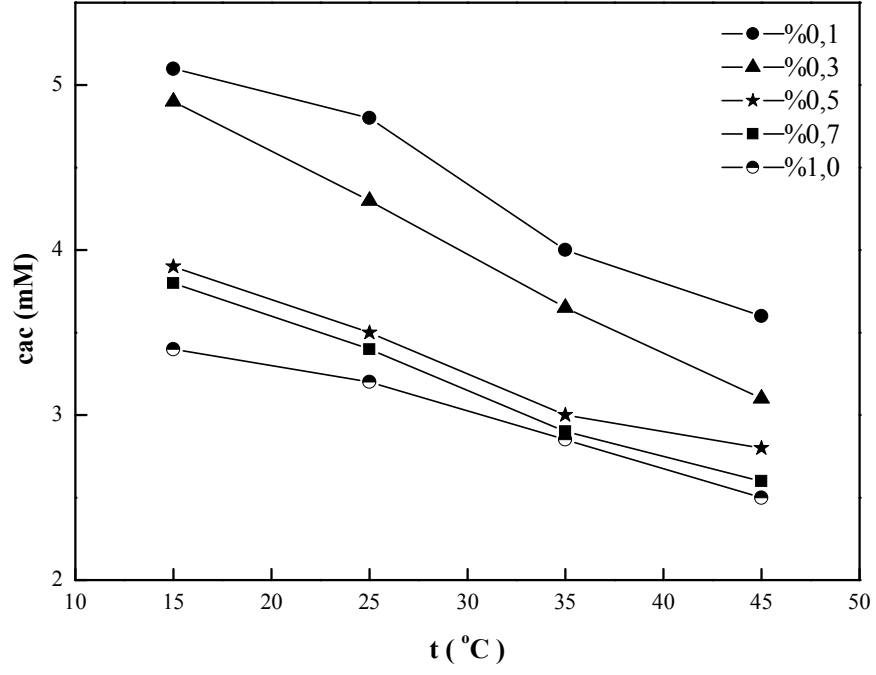
Şekil 4.39. PVP-SDS sistemi için farklı sıcaklıklarda  $\Delta G_{tr}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişim



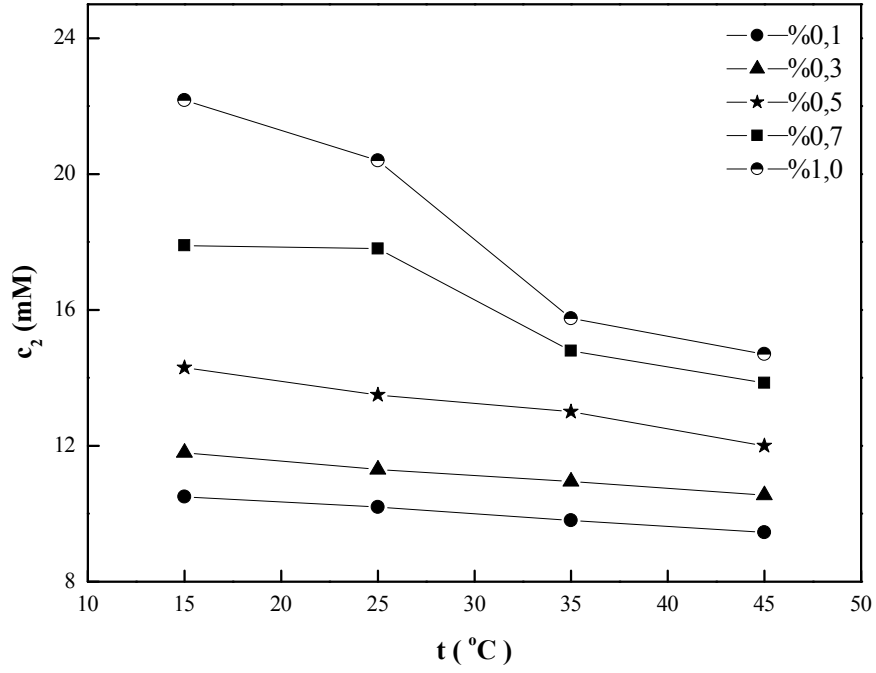
Şekil 4.40. PVP-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.41. PVP-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

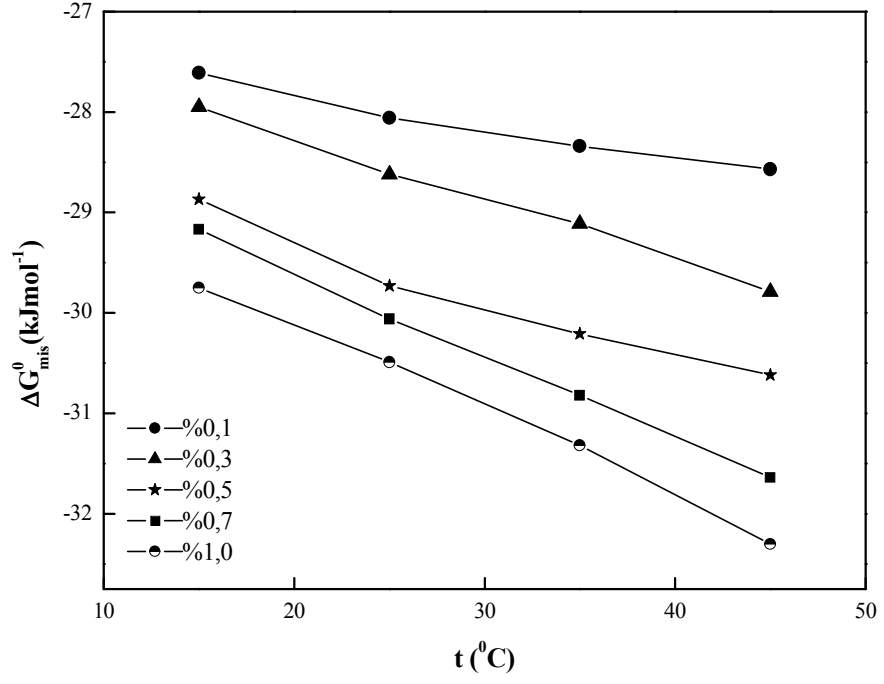


Şekil 4.42. PVP-SDS sistemi için cac değerlerinin sıcaklık ile değişimi

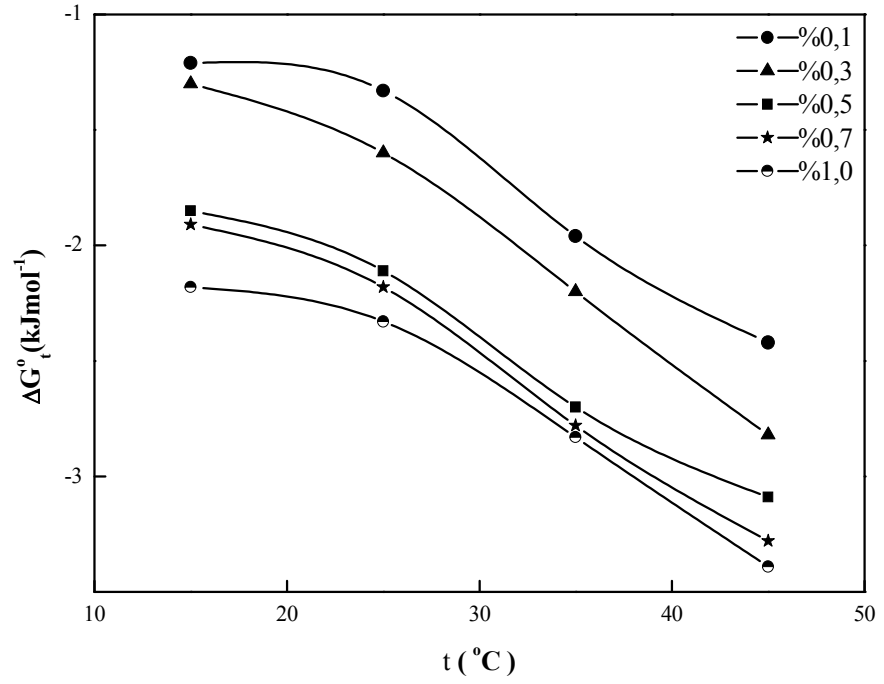


Şekil 4.43. PVP-SDS sistemi için c<sub>2</sub> değerlerinin sıcaklık ile değişim

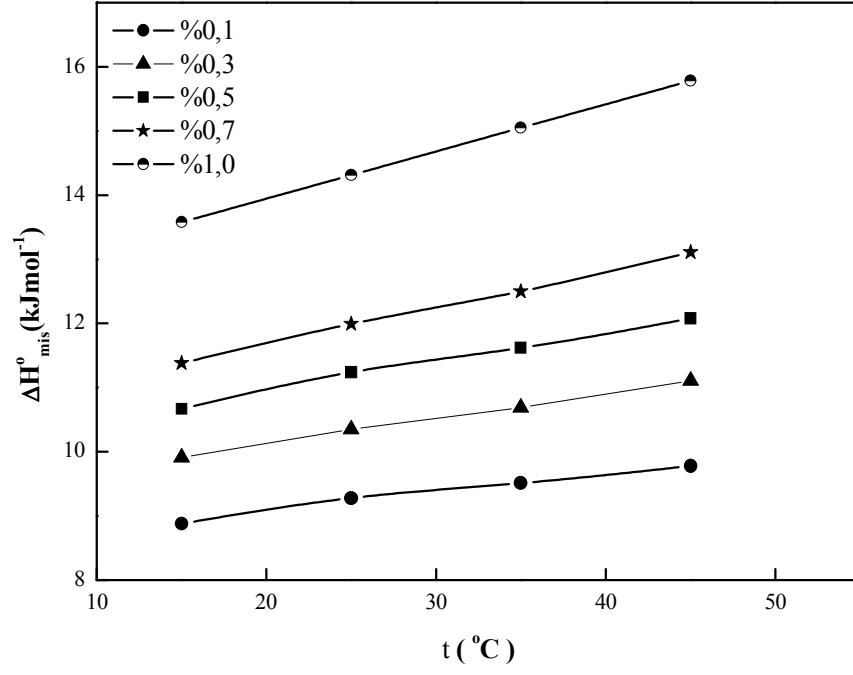




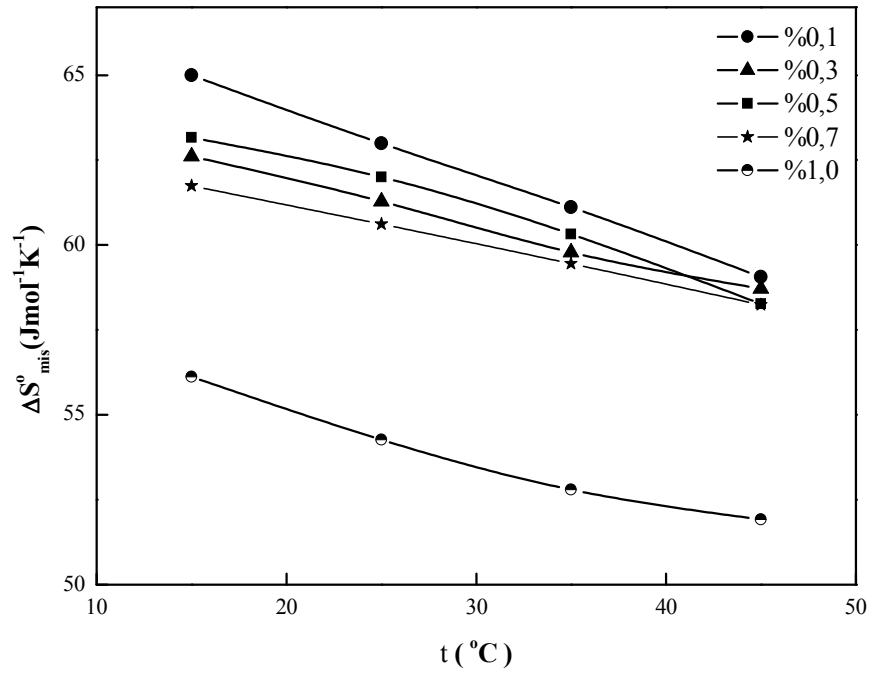
Şekil 4.44. PVP-SDS sistemi için  $\Delta G_{mis}^o$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.45. PVP-SDS sistemi için  $\Delta G_t^o$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.46. PVP-SDS sistemi için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

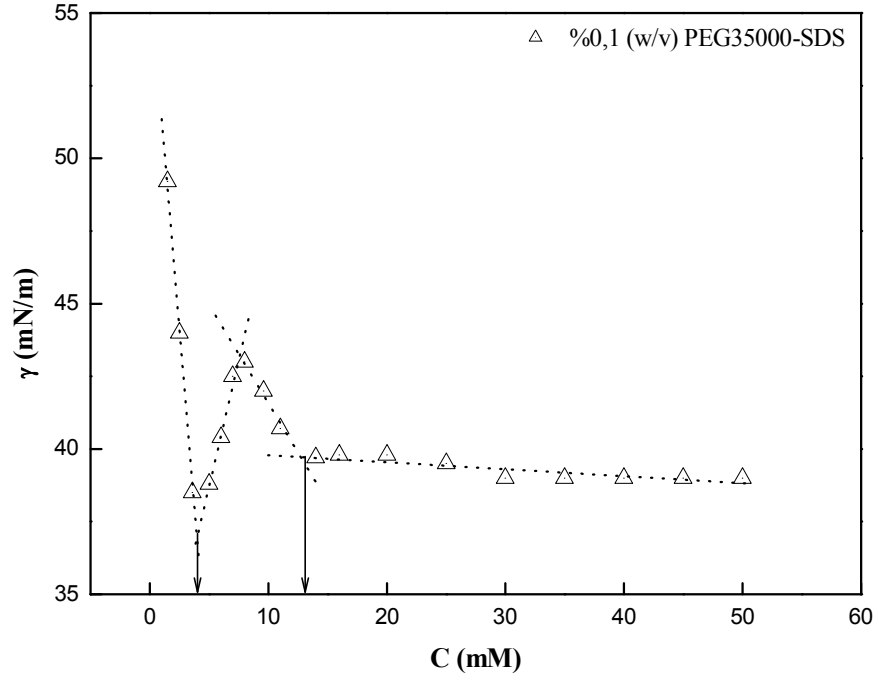


Şekil 4.47. PVP-SDS sistemi için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

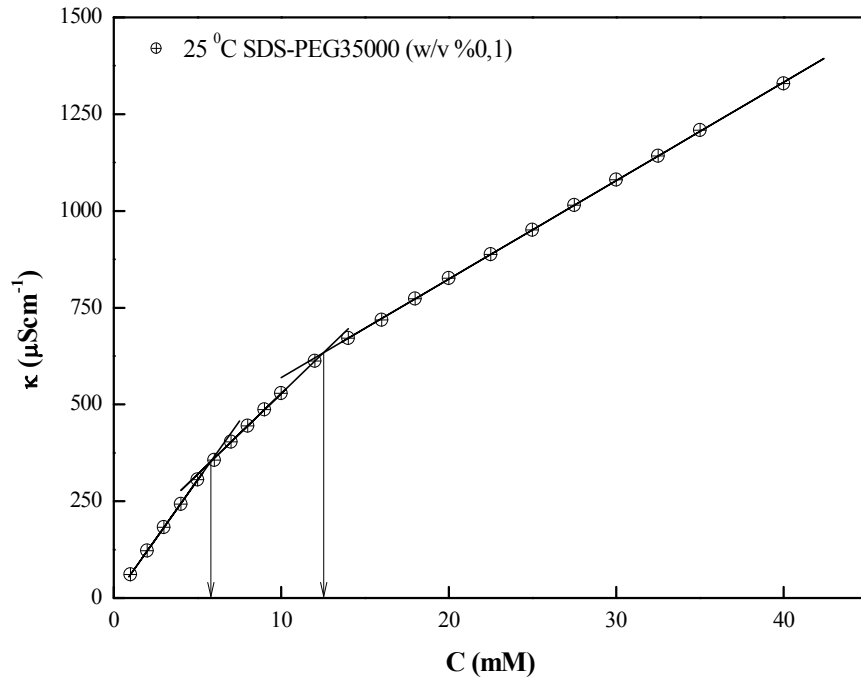
#### 4.2.2. SDS-PEG35000 Etkileşimi

Tablo 4.12. 25 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri

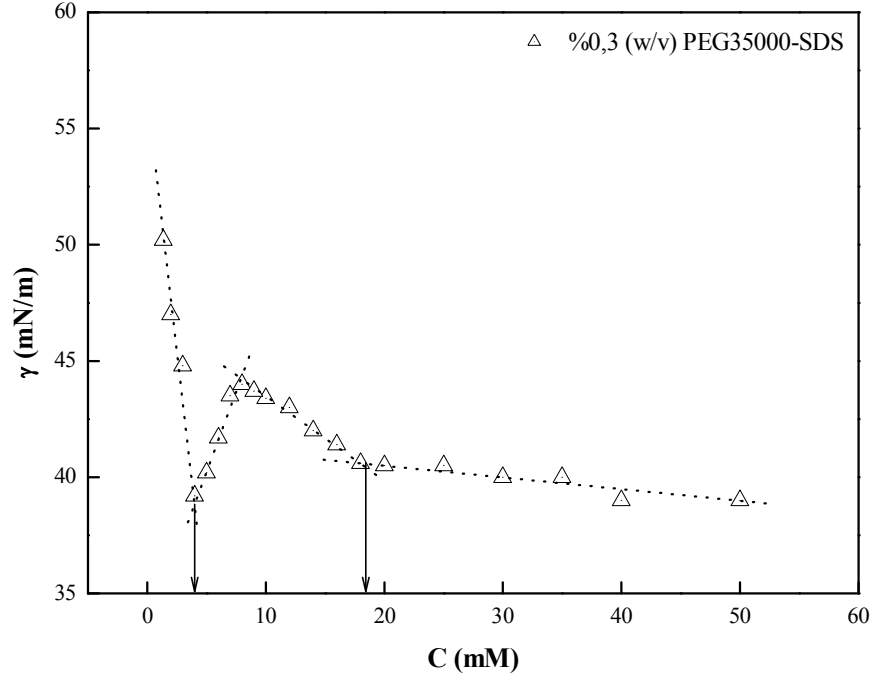
Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)									
	%0,1		%0,3		%0,5		%0,7		%1,0	
	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$
1,0	49,2	61,0	50,2	61,0	51,0	58,6	50,5	57,7	50,5	60,0
2,0	43,9	122,3	47,0	115,6	48,0	117,0	45,0	116,4	47	123,6
3,0	38,5	183,0	44,8	176,9	42,9	176,0	41,5	174,6	42,9	184,0
4,0	37,6	242,8	39,0	236,0	38,8	235,6	39,0	234,5	39,9	248,6
5,0	38,8	305,6	40,1	295,0	40,5	292,6	41,5	290,0	41,8	303,6
6,0	40,3	356,6	41,7	343,0	43,1	339,6	43,5	336,0	43,0	351,6
7,0	42,5	403,6	43,5	384,0	43,5	377,6	44,0	374,0	43,9	387,6
8,0	43,0	444,6	43,9	419,0	43,9	412,6	43,5	408,0	43,8	420,6
9,0	42,5	475,5	43,7	459,6	43,7	451,6	43,4	443,0	43,5	456,0
10,0	41,7	528,6	43,4	502,0	43,6	492,6	43,5	481,0	43,3	492,6
12,0	40,0	612,0	43,0	574,0	43,4	562,6	43,2	550,0	43,2	560,6
14,0	39,7	671,3	42,0	644,0	42,9	637,1	43,0	618,5	43,2	628,0
16,0	39,8	718,6	41,4	714,0	42,5	710,4	42,5	686,0	43,0	694,5
18,0	39,8	773,0	40,6	791,8	42,2	785,5	43,0	759,0	42,8	765,6
20,0	39,7	826,6	40,4	856,0	41,8	859,6	42,1	829,0	42,5	834,6
22,5	39,3	887,5	40,5	918,0	41,5	952,4	41,7	916,0	42,5	920,4
25,0	39,5	950,6	40,0	978,0	41,1	1027,6	41,4	1004,0	42,4	1007,4
27,5	39,0	1014,7	39,5	1040,0	40,9	1094,3	41,2		42,3	1092,8
30,0	39,0	1080,6	39,0	1102,0	40,8	1159,6	41,0	1168,0	41,6	1177,6
32,5	39,0	1141,9	39,0	1162,0	40,6	1225,4	41,0	1240,4	41,4	
35,0	39,0	1208,6	39,0	1224,0	40,4	1294,6	41,2	1315,0	41,2	1326,6
37,5	39,0		39,0		40,2	1356,6	40,8	1385,0	41,2	1391,8
40,0	39,0	1328,6	39,0	1344,0	39,0	1419,6	40,9	1455,0	41,2	1456,6
45,0	39,0				39,0		40,7	1603,0	41,2	1589,4
50,0	39,0				39,0		40,8	1750,0	41,2	1721,6



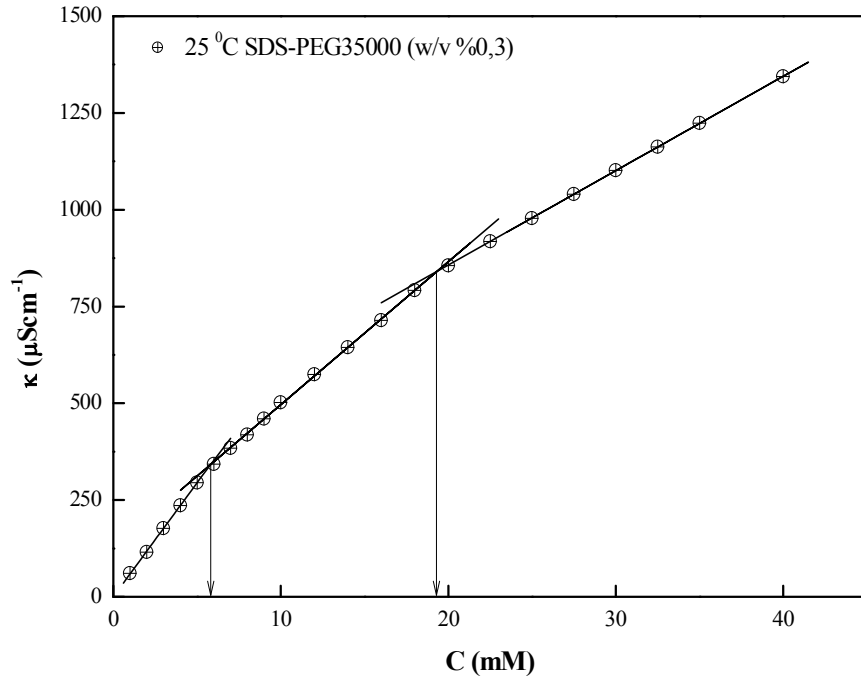
Şekil 4.48. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



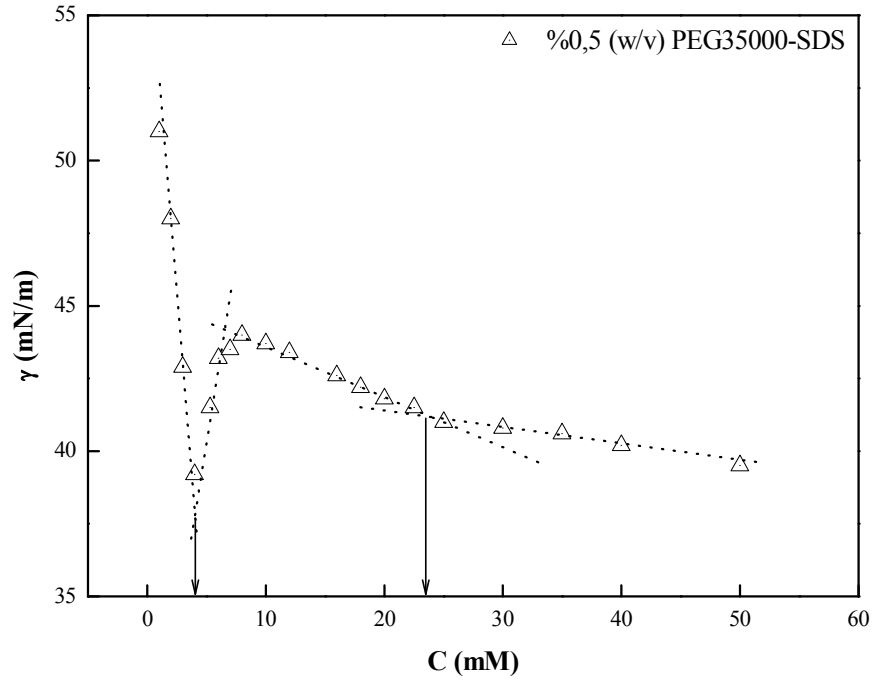
Şekil 4.49. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi



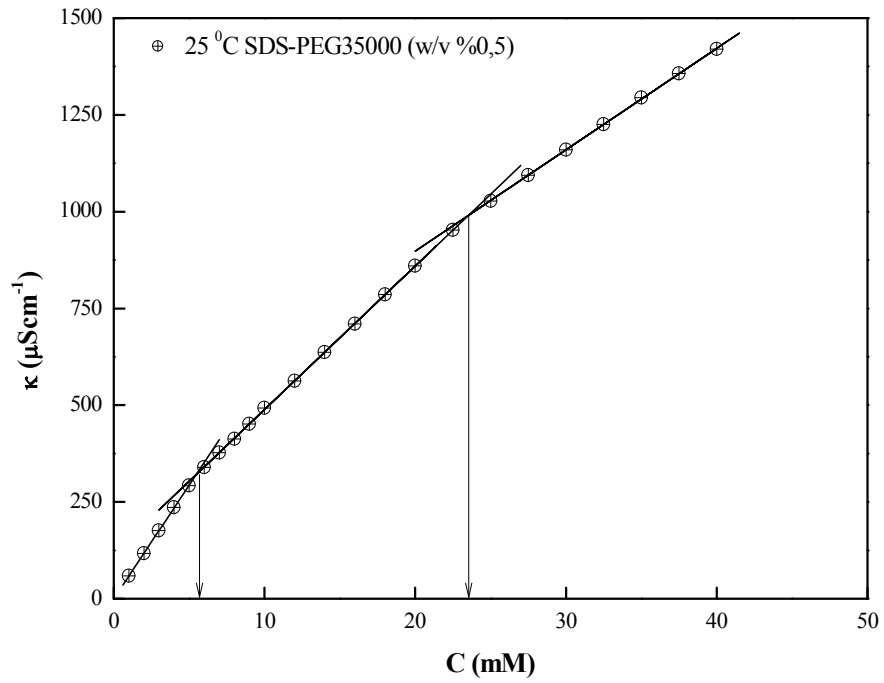
Şekil 4.50. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



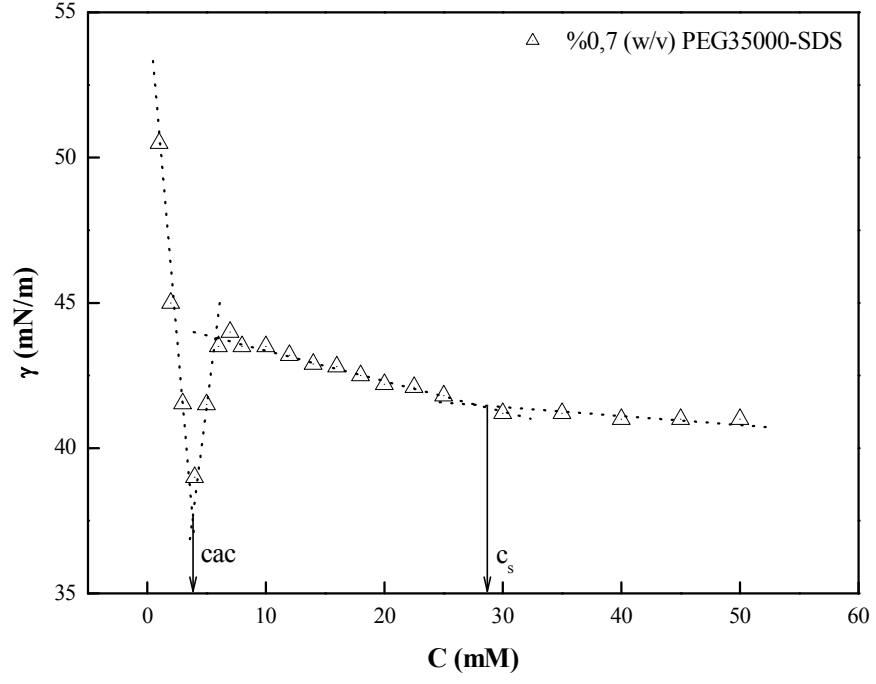
Şekil 4.51. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi



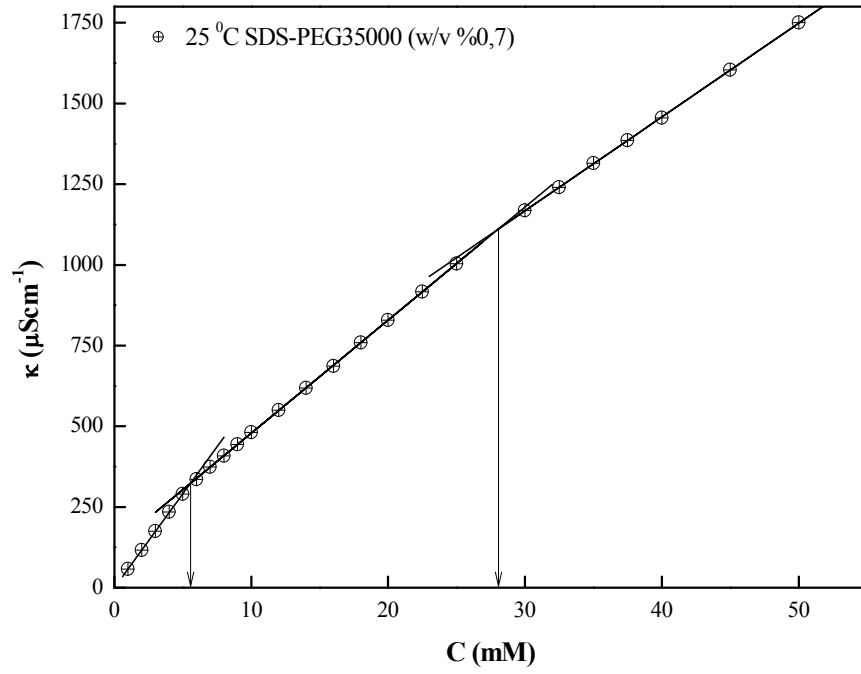
Şekil 4.52. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



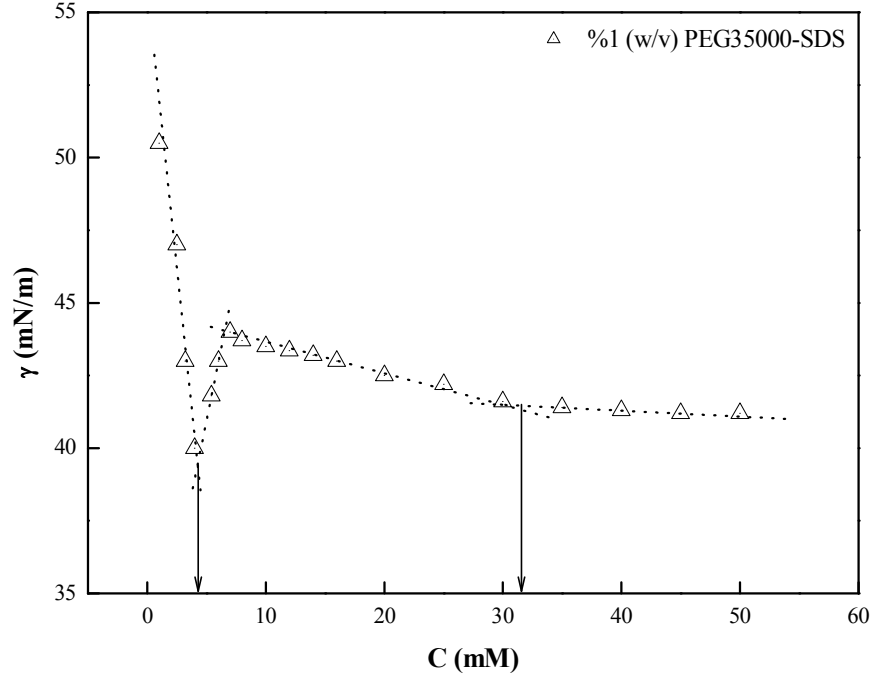
Şekil 4.53. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi



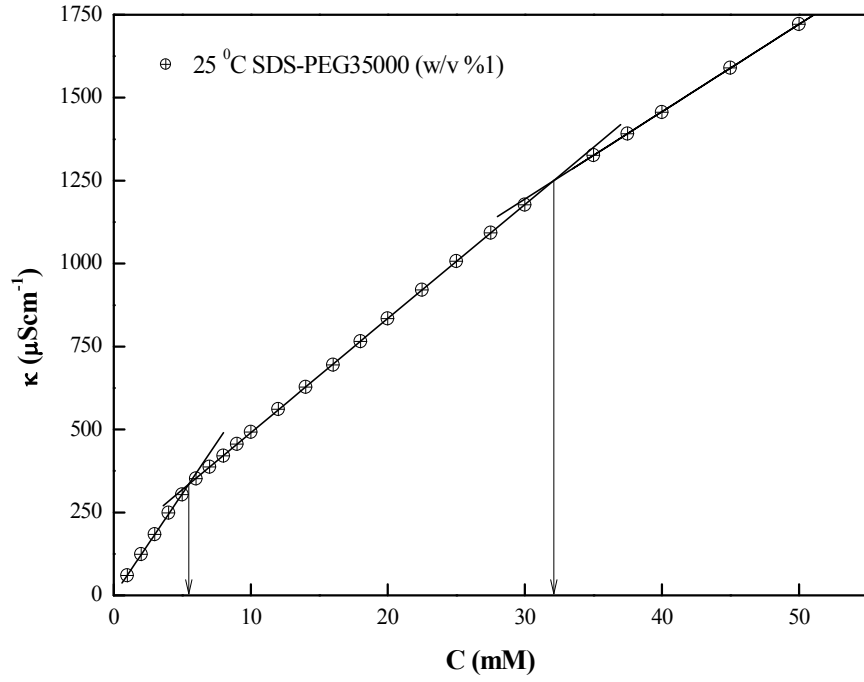
Şekil 4.54. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



Şekil 4.55. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi



Şekil 4.56. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



Şekil 4.57. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi

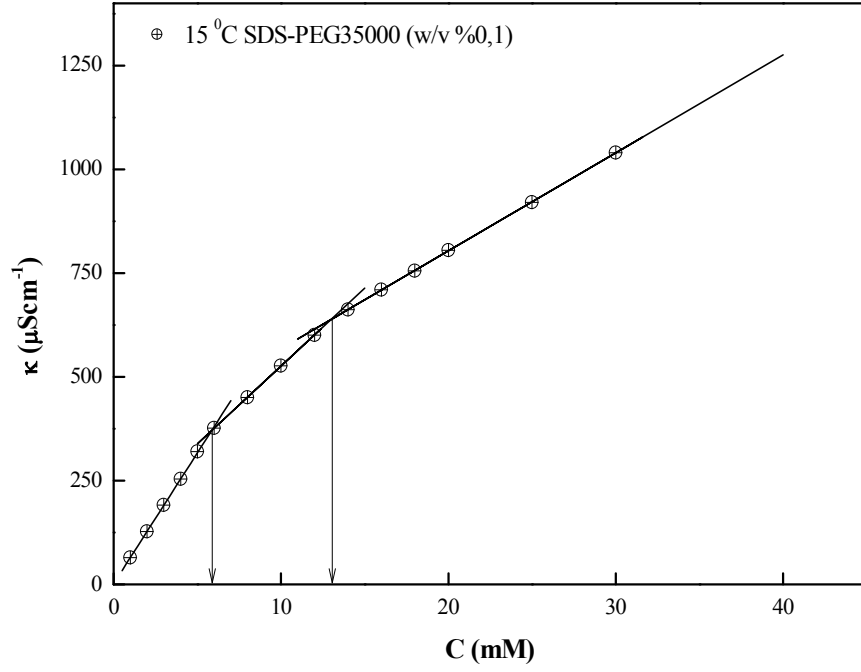


Tablo 4.13. 25 °C’ de SDS-PEG35000 çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

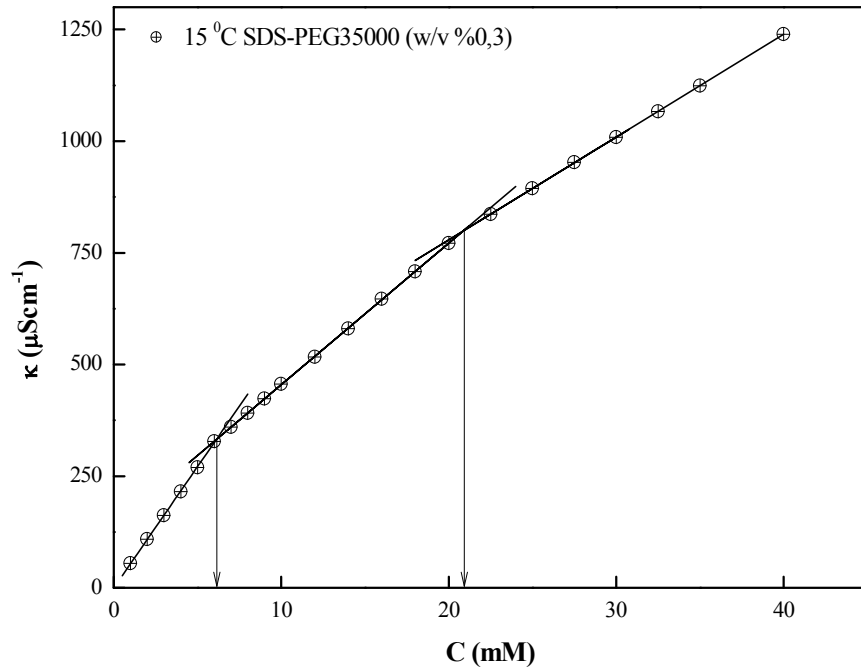
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	(-) $\Delta G_{mis}^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )	(-) $\Delta G_i^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,85	12,55	63,76	39,53	25,43	0,62	0,40	31,32	0,84
0,3	5,75	19,30	58,84	35,30	24,40	0,60	0,41	31,84	0,88
0,5	5,65	23,55	60,48	35,68	26,22	0,59	0,45	32,13	0,92
0,7	5,55	28,0	63,82	37,00	29,05	0,58	0,45	32,42	0,97
1,0	5,45	32,10	63,68	35,66	26,35	0,56	0,41	32,94	1,01

Tablo 4.14. 15 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

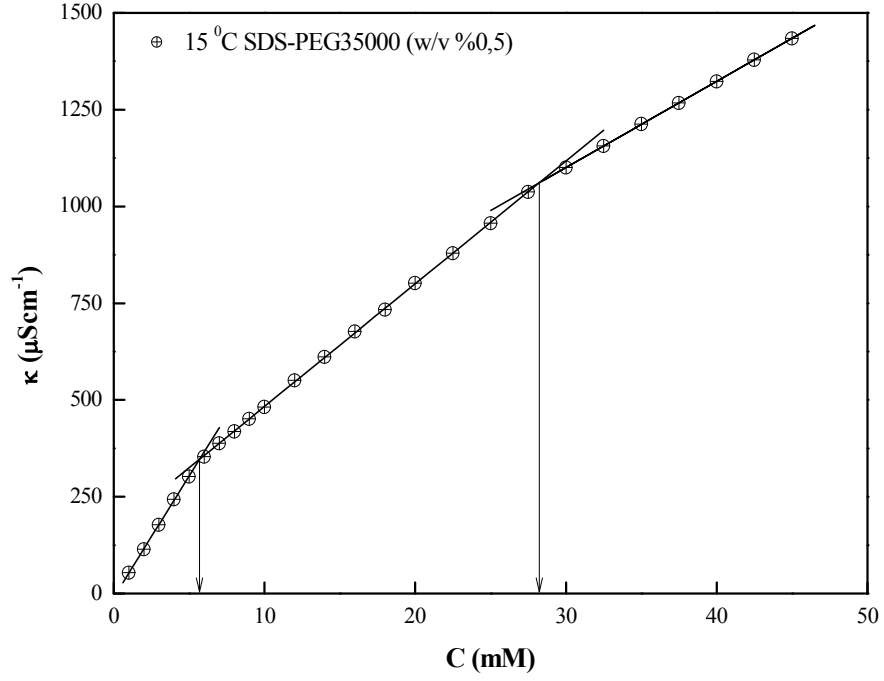
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )
1,0	64,3	55,0	53,5	56,0	58,0
2,0	127,5	109,0	114,7	115,5	119,0
3,0	190,7	162,0	178	182,0	183,6
4,0	254,1	215,5	243,0	246,7	245,6
5,0	319,8	269,0	302,5	305,5	305,0
6,0	376,8	328,0	354,0	353,5	352,0
7,0		359,5	388,2	388,0	388,0
8,0	450,8	391,0	419,0	418,5	418,0
9,0		423,0	451,6	450,0	448,0
10,0	526,8	456,6	482,0	478,5	481,0
12,0	600,8	516,7	550,5	547,5	543,0
14,0	661,5	580,5	611,5	606,5	600,0
16,0	709,8	646,5	677,5	665,5	659,0
18,0	755,8	708,0	733,5	728,0	716,0
20,0	804,8	771,5	801,5	785,5	771,0
22,5		836,5	879,5	867,0	850,0
25,0	920,8	894,0	956,5	945,5	925,0
27,5	1039,8	952,5	1038,0	1022,0	1000,0
30,0		1008,7	1100,5	1100,5	1073,0
32,5		1066,7	1156,4	1176,0	1148,0
35,0		1124,3	1212,5	1255,0	1223,0
37,5			1267,5	1323,0	1297,0
40,0		1239,2	1323,0	1392,0	1361,6
45,0			1434,4	1455,0	1472,4
50,0				1655,0	1577,6



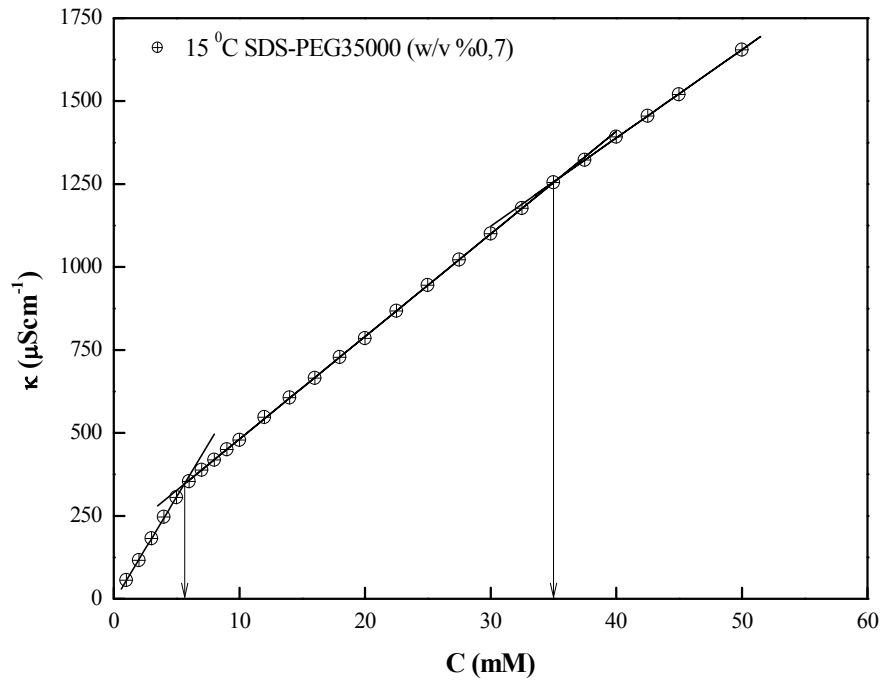
Şekil 4.58. 15 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



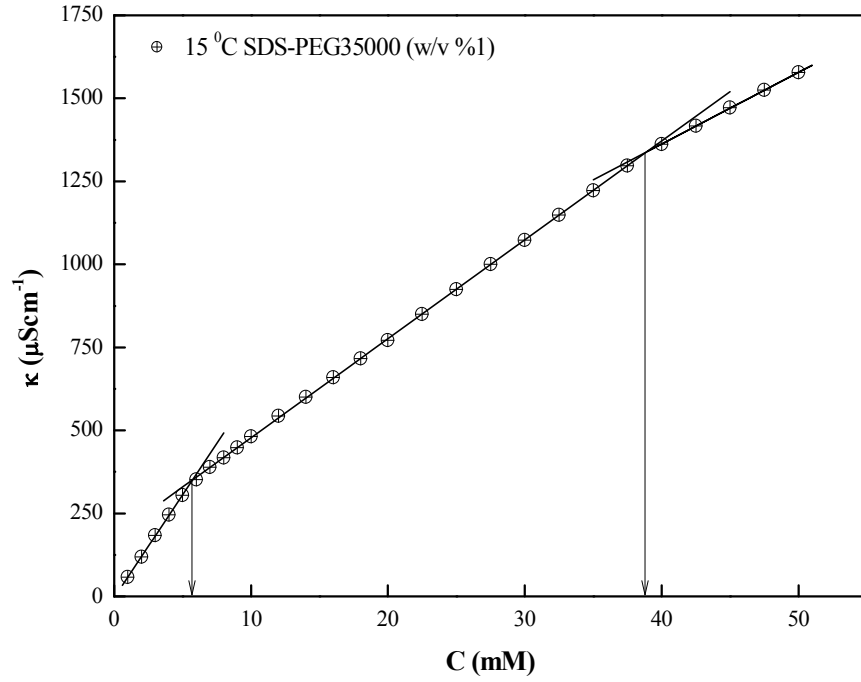
Şekil 4.59. 15 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.60. 15 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.61. 15 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



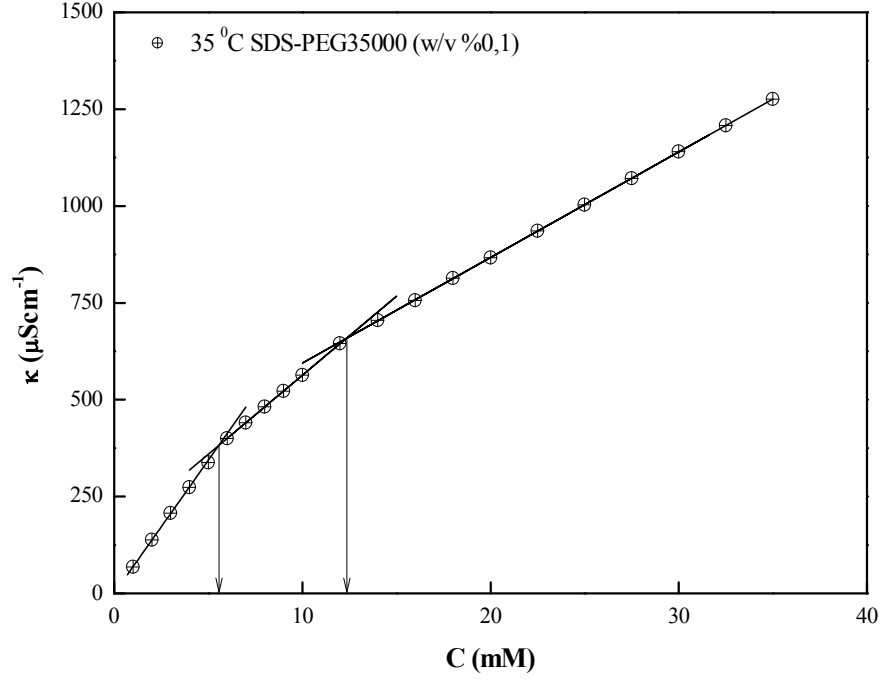
Şekil 4.62. 15 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.15. 15 °C’ de SDS-PEG35000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

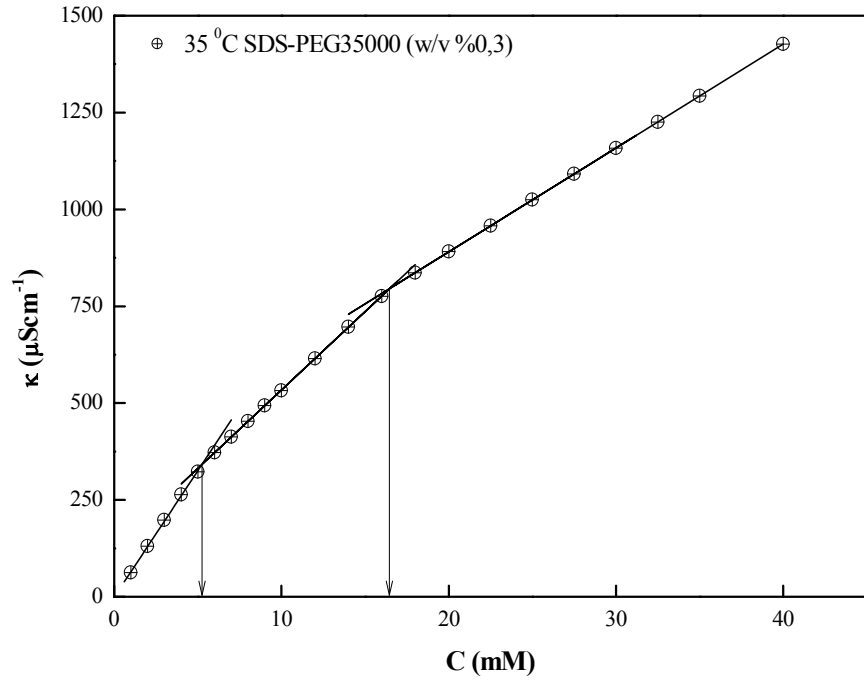
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	6,15	13,0	60,48	35,68	23,59	0,59	0,39	30,76	0,69
0,3	6,00	20,9	60,10	34,85	23,00	0,58	0,38	31,07	0,75
0,5	5,95	28,20	59,87	34,12	22,24	0,57	0,37	31,31	0,77
0,7	5,85	35	59,06	33,07	26,56	0,56	0,45	31,59	0,81
1,0	5,70	38,5	58,95	31,83	21,60	0,54	0,36	31,12	0,87

Tablo 4.16. 35 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

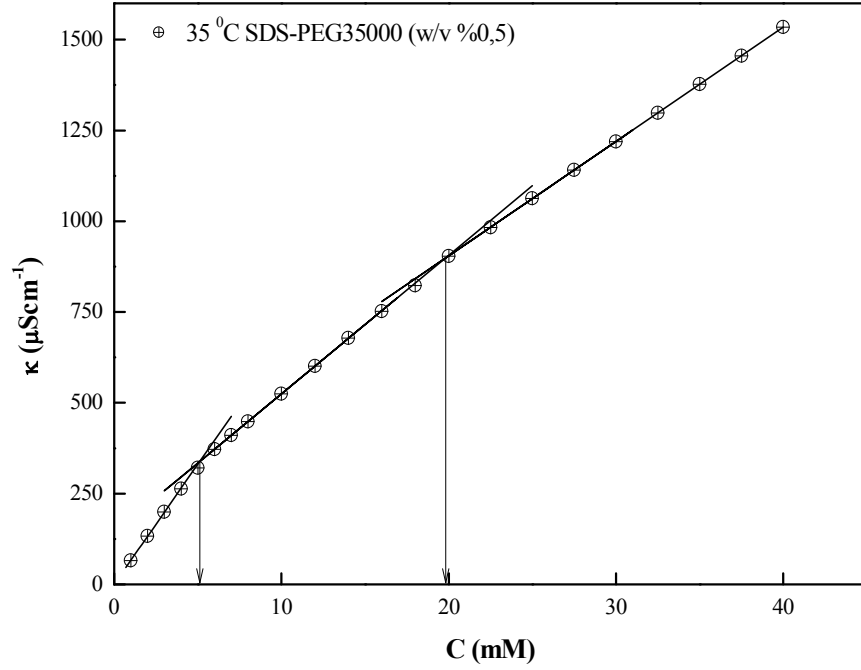
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	67,9	62,4	65,6	64,0	65,6
2,0	138,0	130,2	133,4	131,0	131,0
3,0	207,5	197,6	199,8	196,6	196,0
4,0	273,6	263,2	263,5	260,0	258,0
5,0	337,5	322,2	321,0	316,0	314,0
6,0	399,7	372,2	372,0	367,7	357,5
7,0	440,6	412,6	410,3	404,8	393,0
8,0	481,5	453,0	448,5	442,0	430,5
9,0	522,3	493,5	480,5	479,0	466,0
10,0	563,2	532,2	525,0	516,0	504,0
12,0	645,0	614,9	601,0	591,0	576,3
14,0	705,3	696,2	678,0	665,0	654,0
16,0	756,2	776,0	752,0	738,0	724,0
18,0	813,3	836,0	823,0	809,0	796,0
20,0	867,0	891,2	904,0	890,0	869,0
22,5	935,4	957,5	983,0	970,6	962,0
25,0	1003,0	1025,0	1063,0	1044,0	1052,0
27,5	1071,7	1091,5	1140,7	1117,0	1135,0
30,0	1140,3	1158,2	1219,0	1190,0	1211,0
32,5	1208,0	1225,6	1298,0	1263,6	1286,0
35,0	1276,0	1292,7	1377,0	1337,0	1361,0
37,5		1560,0	1455,0	1410,0	1427,0
40,0		1426,7	1534,5	1483,0	1513,0



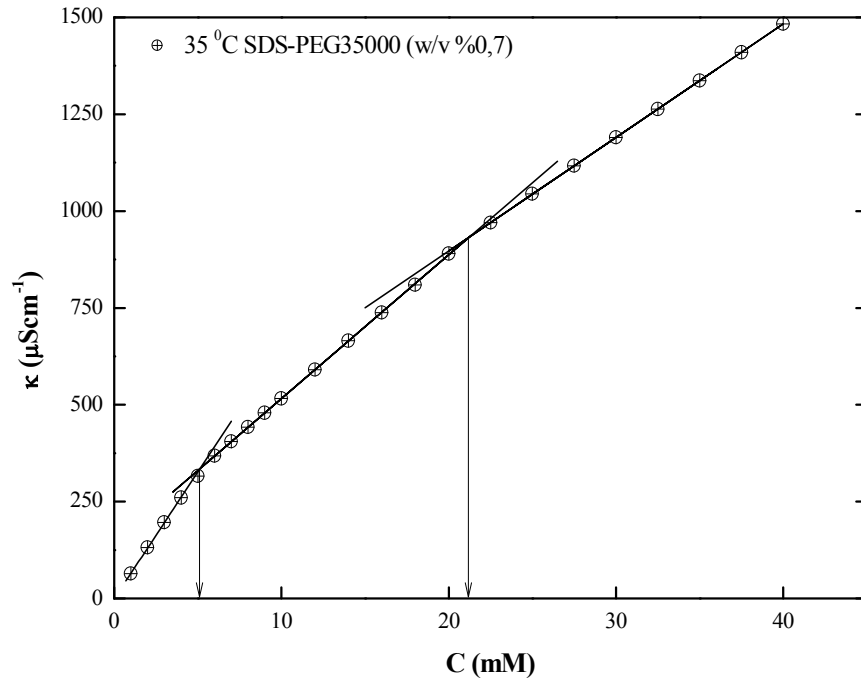
Şekil 4.63. 35 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.64. 35 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

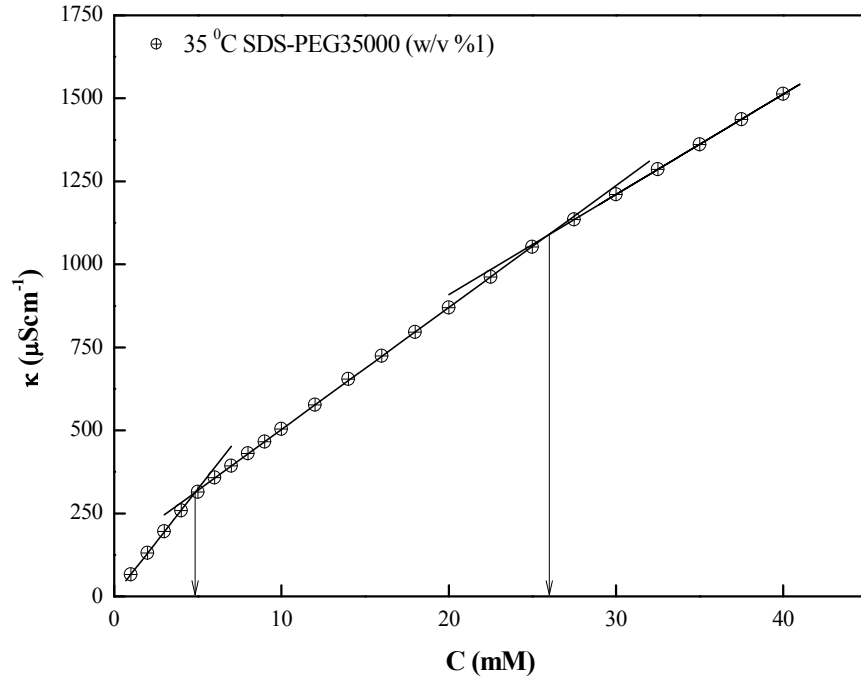


Şekil 4.65. 35 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.66. 35 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi





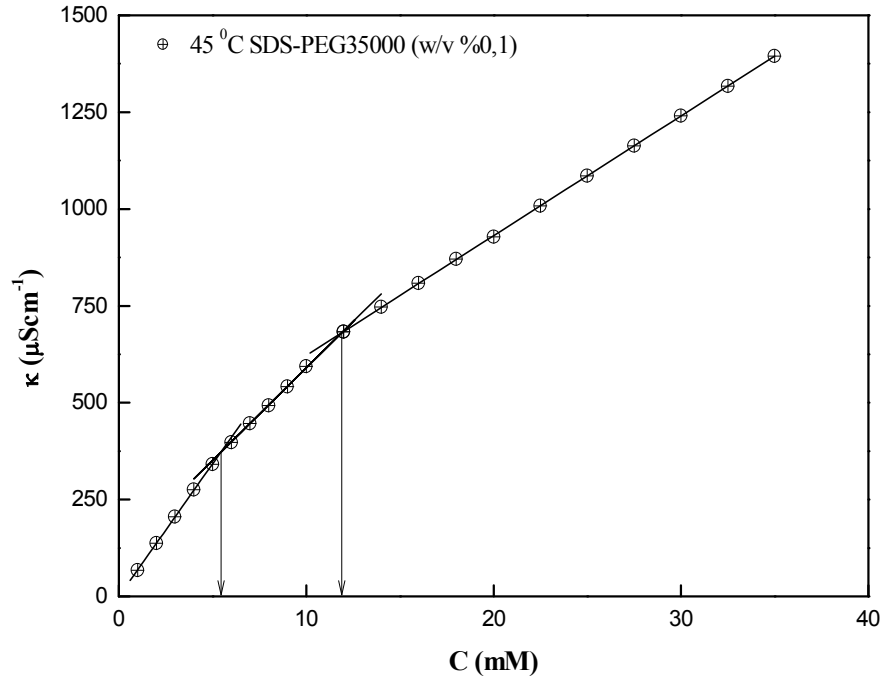
Şekil 4.67. 35 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışımi

Tablo 4.17. 35 °C’ de SDS-PEG35000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

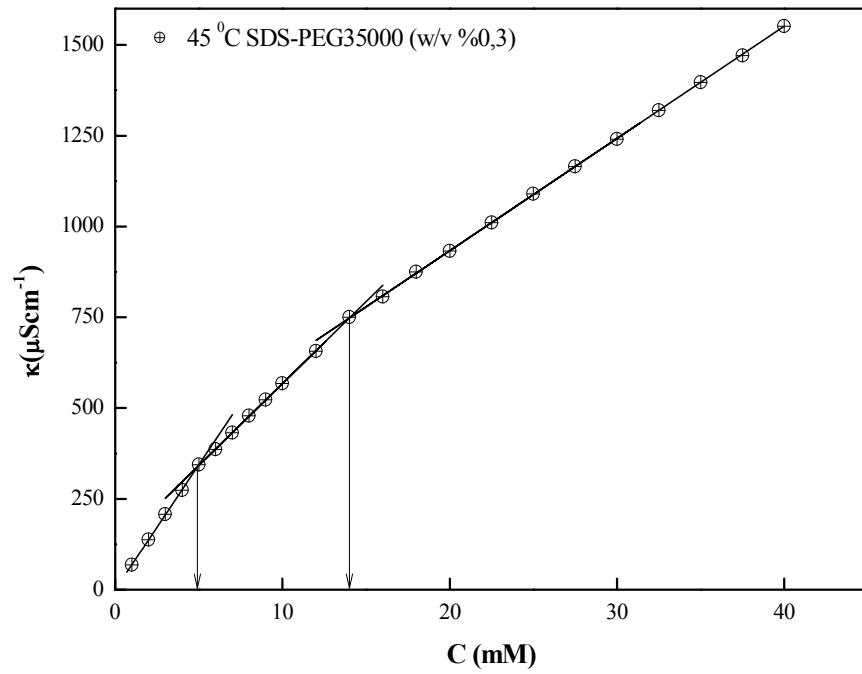
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_t^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,55	12,40	67,54	40,90	27,25	0,65	0,40	31,85	1,12
0,3	5,25	16,50	67,16	42,31	26,81	0,63	0,40	32,52	1,26
0,5	5,10	19,90	66,85	41,44	31,50	0,62	0,47	32,86	1,34
0,7	4,95	21,15	66,76	40,05	29,30	0,60	0,44	33,44	1,41
1,0	4,85	26,00	66,22	38,41	30,20	0,58	0,46	33,99	1,47

Tablo 4.18. 45 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

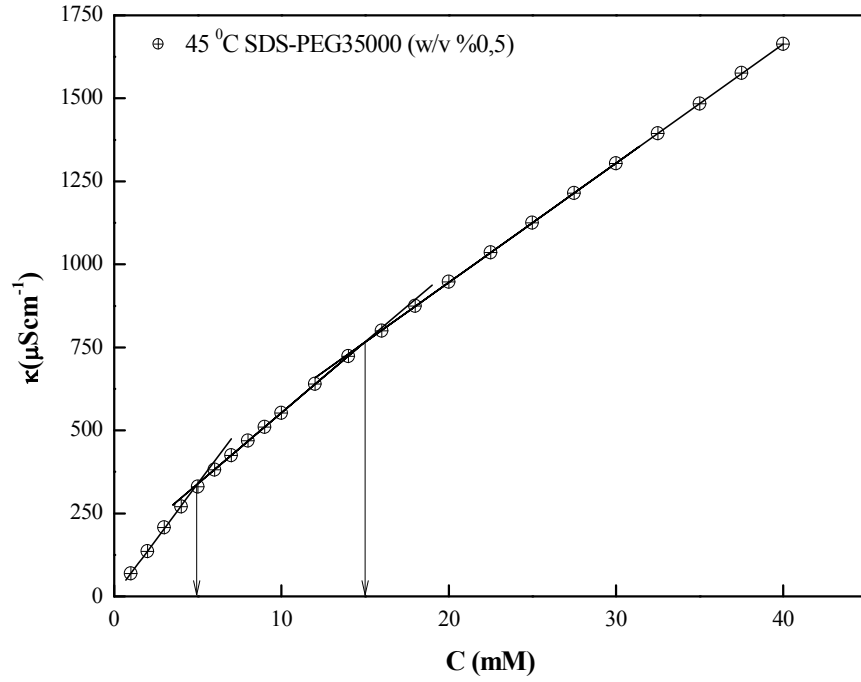
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )
1,0	67,8	68,2	68,9	67,0	67,0
2,0	137,0	137,7	136,0	134,0	133,5
3,0	205,7	207,4	207,0	202,7	201,8
4,0	275,4	274,0	270,7	265,8	267,5
5,0	340,8	343,6	330,0	324,0	315,5
6,0	397,8	386,0	381,0	374,0	366,5
7,0	446,2	432,3	424,7	416,3	408,0
8,0	492,8	479,0	469,0	458,0	447,0
9,0	541,8	522,6	510,3	500,5	490,0
10,0	593,8	568,0	552,0	543,0	531,5
12,0	682,8	657,0	640,0	628,0	615,5
14,0	746,8	750,2	723,0	710,0	694,5
16,0	808,9	807,0	800,0	788,0	772,5
18,0	871,0	875,0	875,0	865,0	858,5
20,0	927,8	932,5	947,0	934,0	938,5
22,5	1008,3	1010,7	1035,3	1027,0	1041,0
25,0	1085,9	1090,0	1125,0	1118,0	1124,0
27,5	1163,5	1165,4	1214,8	1210,0	1208,0
30,0	1240,8	1241,0	1304,0	1302,0	1292,0
32,5	1317,6	1319,7	1394,3	1393,0	1377,0
35,0	1394,9	1397,0	1484,0	1484,6	1462,0
37,5		1470,6	1576,0	1578,0	1546,0
40,0		1551,5	1663,5	1667,7	1631,0



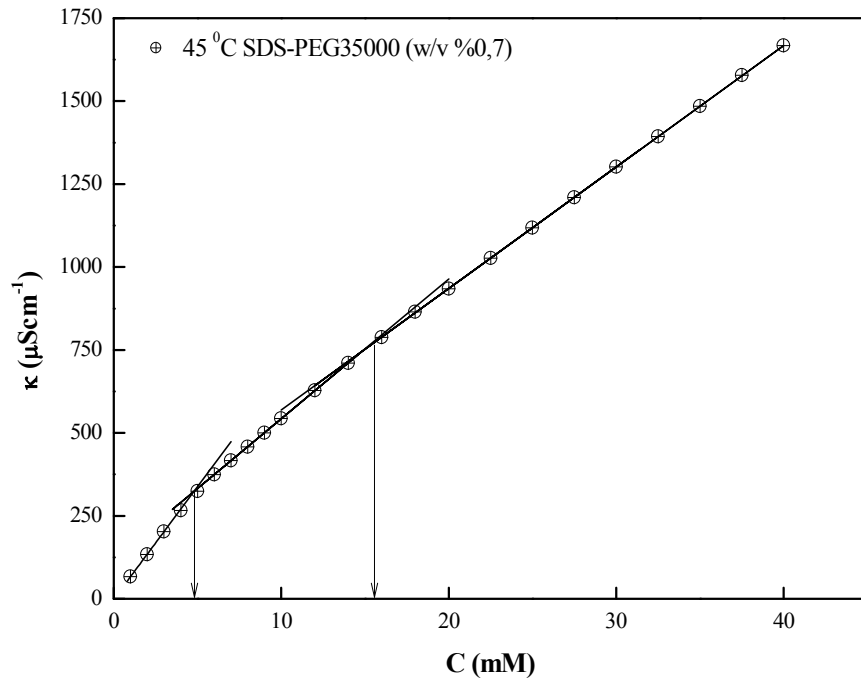
Şekil 4.68. 45 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



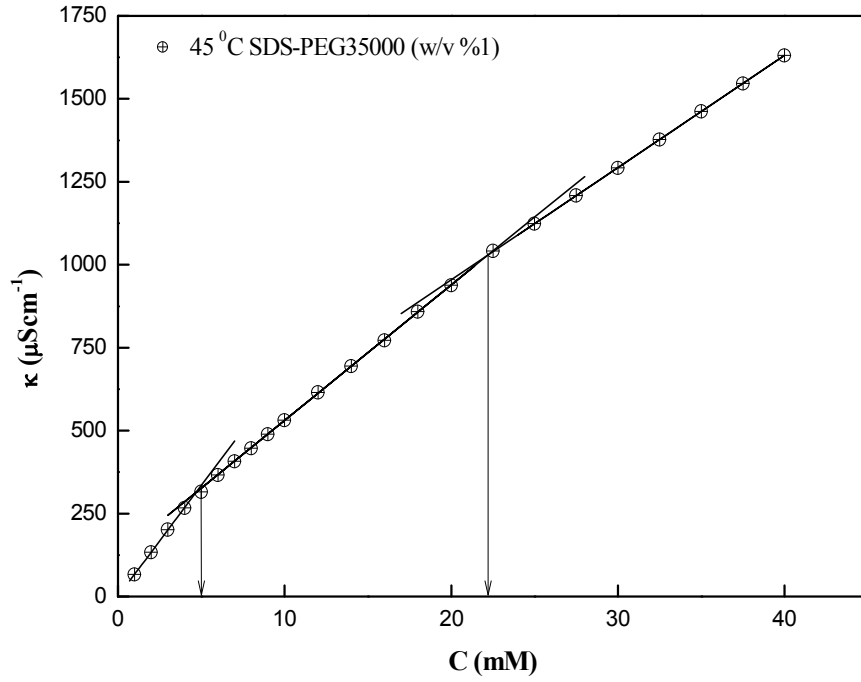
Şekil 4.69. 45 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.70. 45 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.71. 45 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



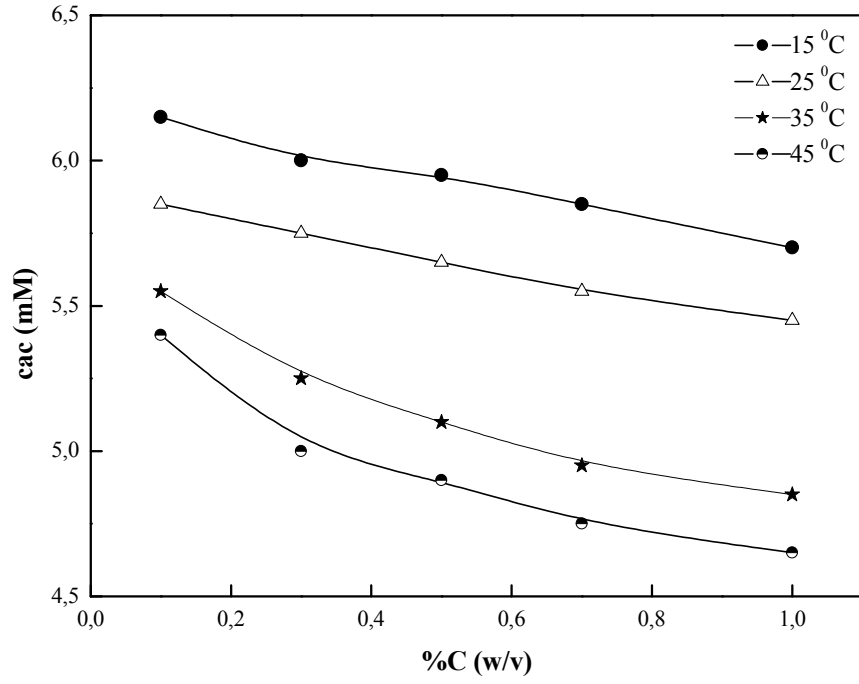
Şekil 4.72. 45 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG35000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi

Tablo 4.19. 45 °C’ de SDS-PEG35000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

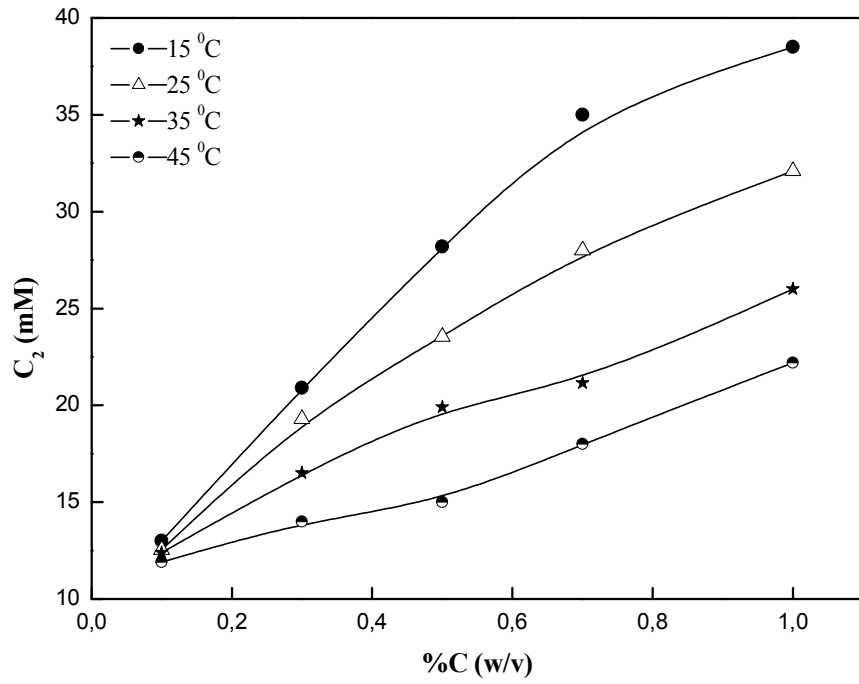
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,40	11,90	68,44	46,53	30,91	0,68	0,45	32,25	1,35
0,3	5,00	14,00	68,73	44,67	30,90	0,65	0,45	33,26	1,55
0,5	4,90	15,00	67,64	43,29	35,89	0,64	0,53	33,58	1,61
0,7	4,75	18,00	67,85	42,74	36,61	0,63	0,54	33,94	1,69
1,0	4,65	22,20	66,98	40,85	33,80	0,61	0,50	34,51	1,75

Tablo 4.20. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda SDS-PEG35000 sistemine ait etkileşim parametreleri

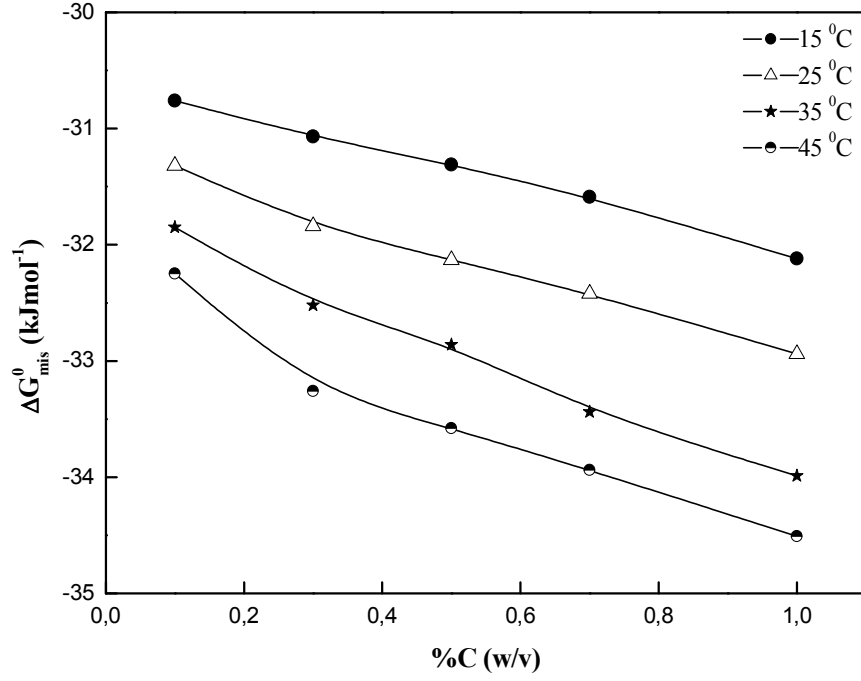
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	Sıcaklık (°C)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	$(-)\Delta G_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-)\Delta G_t^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{mis}^{\circ}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,1	15	6,15	13,00	30,76	0,69	4,22	92,10
	25	5,85	12,55	31,32	0,84	4,52	89,55
	35	5,55	12,40	31,85	1,12	4,72	88,04
	45	5,40	11,90	32,25	1,35	4,92	85,90
0,3	15	6,00	20,90	31,07	0,75	6,25	86,13
	25	5,75	19,30	31,84	0,88	6,60	84,65
	35	5,25	16,50	32,52	1,26	6,90	83,14
	45	5,00	14,00	33,26	1,55	7,25	81,75
0,5	15	5,95	28,20	31,31	0,77	6,76	85,20
	25	5,65	23,55	32,13	0,92	7,14	83,82
	35	5,10	19,90	32,86	1,34	7,46	82,42
	45	4,90	15,00	33,58	1,61	7,84	80,90
0,7	15	5,85	35,00	31,59	0,81	7,23	84,54
	25	5,55	28,00	32,42	0,97	7,63	83,14
	35	4,95	21,15	33,44	1,41	8,03	82,46
	45	4,75	18,00	33,94	1,69	8,38	80,34
1,0	15	5,70	38,50	32,12	0,87	7,45	85,61
	25	5,45	32,10	32,94	1,01	7,86	84,12
	35	4,85	26,00	33,99	1,47	8,28	83,43
	45	4,65	22,20	34,51	1,75	8,64	81,31



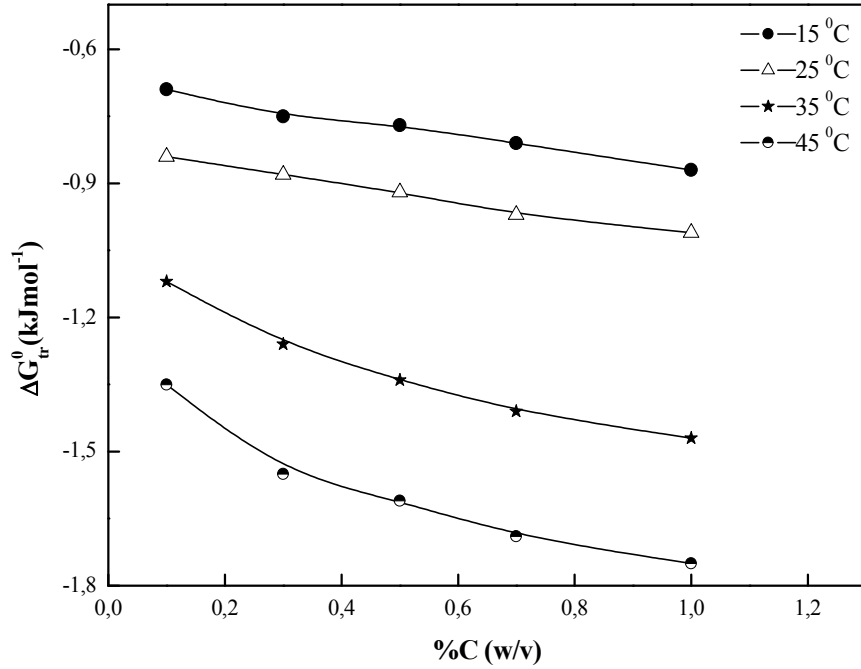
Şekil 4.73. PEG35000-SDS sistemleri için cac değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 4.74. PEG35000-SDS sistemleri için c<sub>2</sub> değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

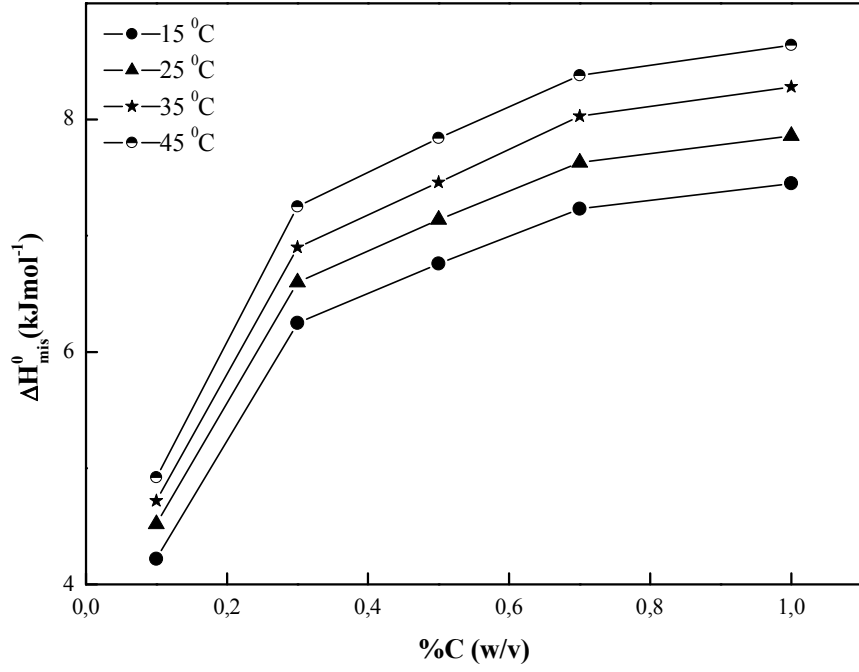


Şekil 4.75. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

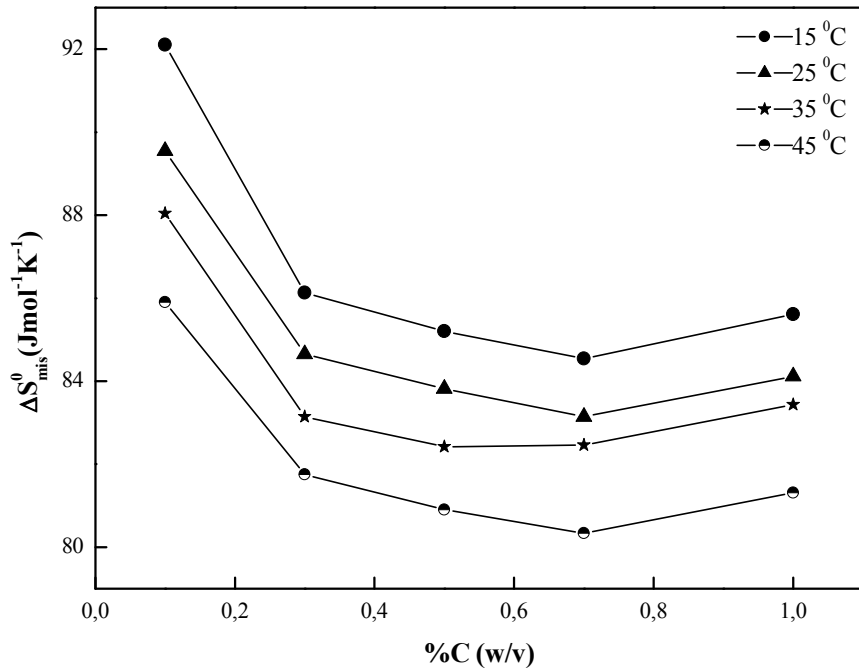


Şekil 4.76. PEG35000-SDS sistemleri için farklı sıcaklıklarda  $\Delta G_{tr}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi

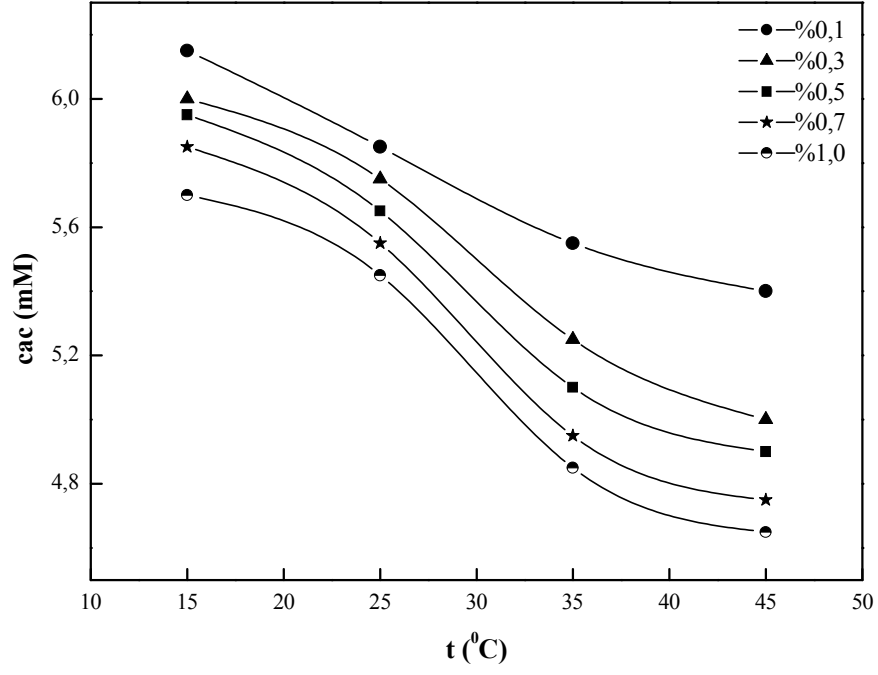




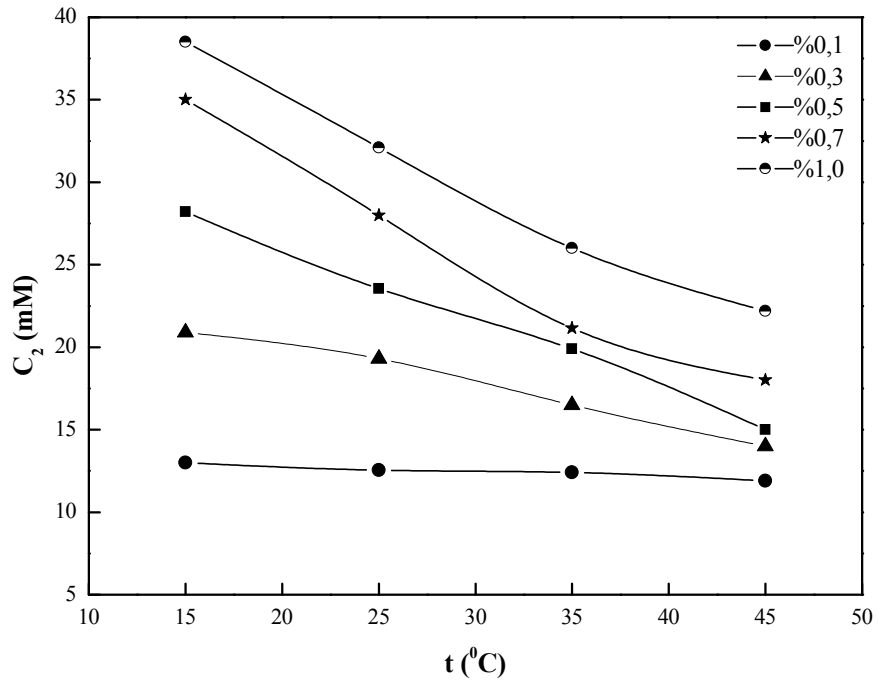
Şekil 4.77. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



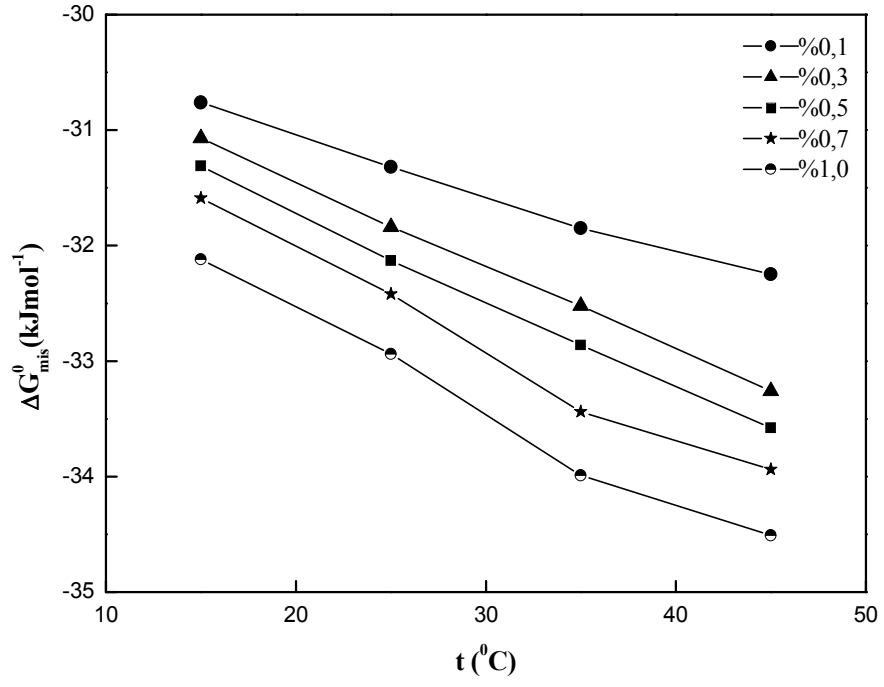
Şekil 4.78. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



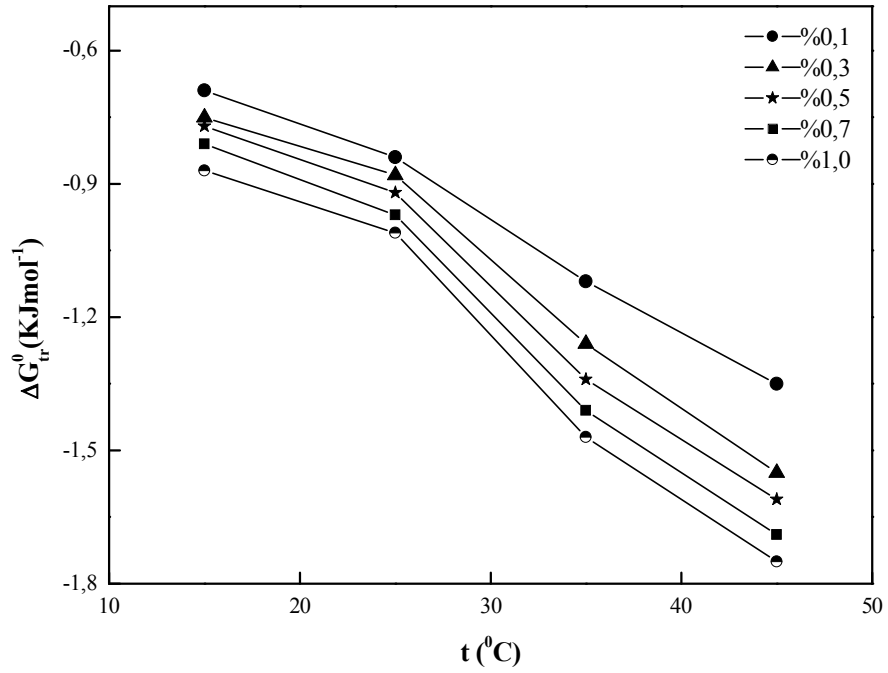
Şekil 4.79. PEG35000-SDS sistemleri için cac değerlerinin sıcaklık ile değişimi



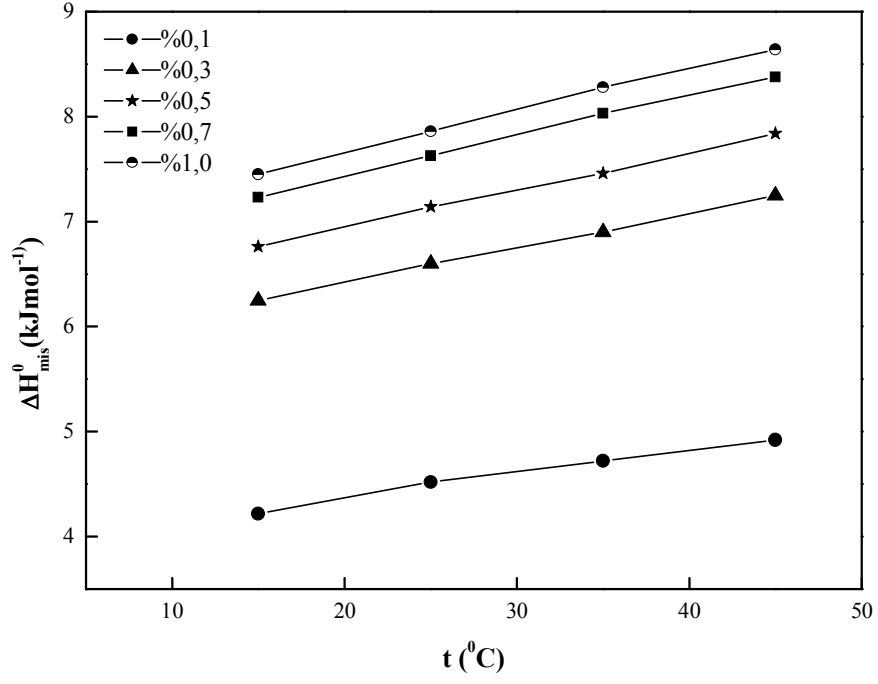
Şekil 4.80. PEG35000-SDS sistemleri için c<sub>2</sub> değerlerinin sıcaklık ile değişimi



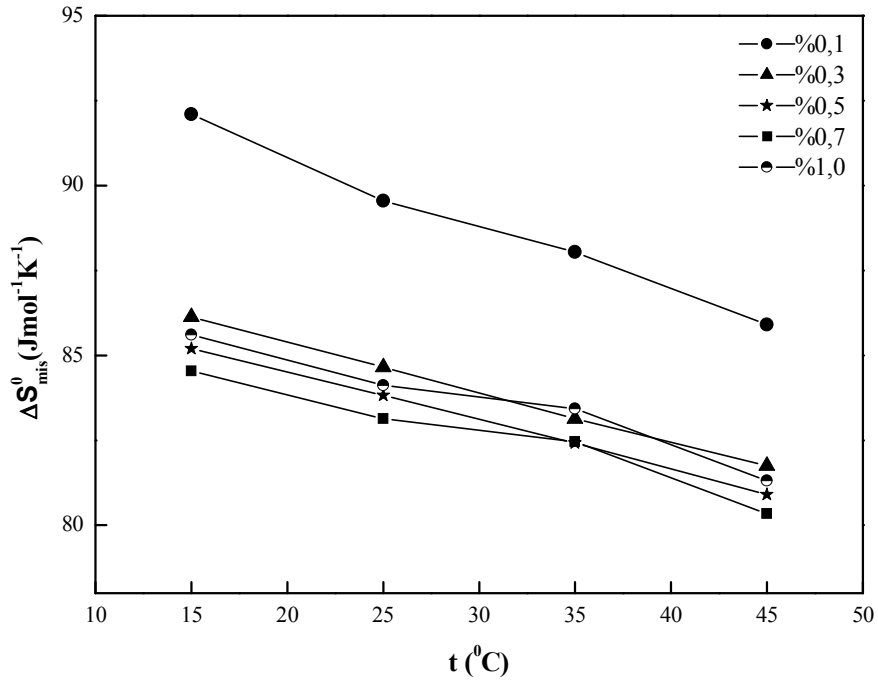
Şekil 4.81. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.82. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{tr}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.83. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

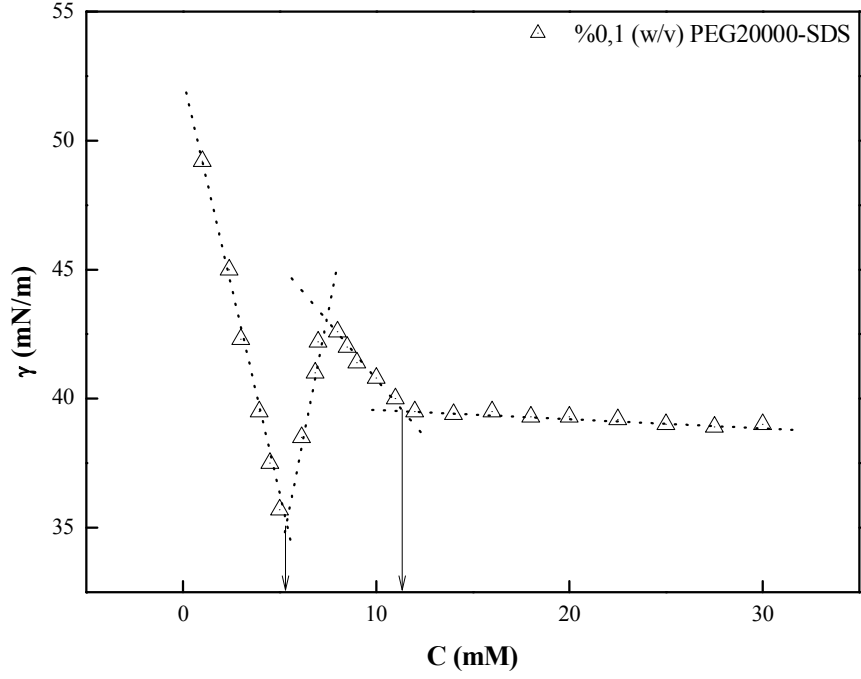


Şekil 4.84. PEG35000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

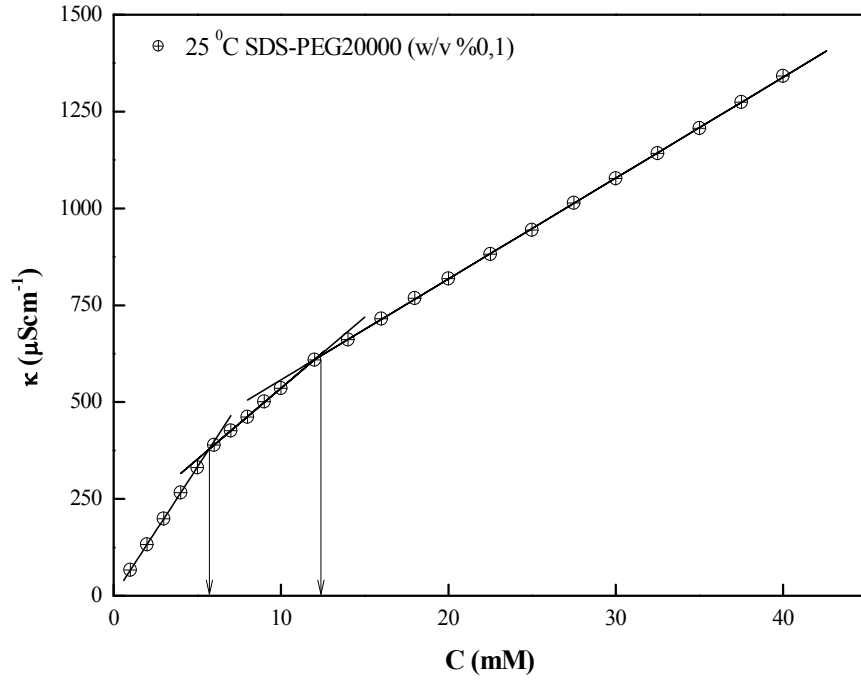
### 4.2.3. SDS-PEG20000 Etkileşimi

Tablo 4.21. 25 °C'de SDS'nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri

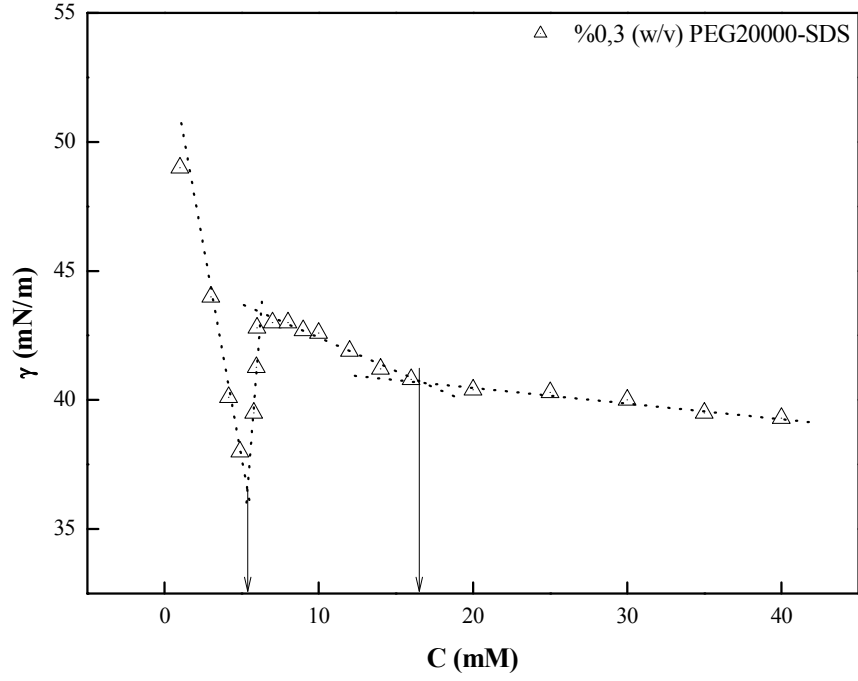
Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)									
	%0,1		%0,3		%0,5		%0,7		%1,0	
	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$
1,0	49,2	66,5	49,0	64,9	52,3	64,0	48,5	62,9	51,0	65,2
2,0	44,8	132,4	47,4	131,1	49,0	131,4	43,9	131,7	47,8	132,5
3,0	42,2	198,7	44,3	196,6	45,5	196,0	42,2	196,5	44,2	196,6
4,0	39,4	266,5	40,3	263,0	42,2	259,3	39,9	262,5	40,6	257,9
5,0	35,7	331,3	37,9	326,0	38,9	313,0	37,6	310,0	37,8	303,6
6,0	38,4	389,3	39,6	371,5	41,0	361,0	39,5	354,0	38,9	355,6
7,0	41,3	426,3	43,0	405,0	43,6	400,0	43,7	393,0	42,4	388,6
8,0	42,7	461,3	43,0	443,0	43,6	434,0	43,4	425,0	43,7	423,6
9,0	41,5	501,3	42,7	484,3	43,5	471,5	43,0	461,0	43,4	457,0
10,0	40,6	535,3	42,4	518,5	43,2	505,0	42,8	495,0	43,3	489,6
12,0	39,5	609,3	41,8	591,7	42,8	576,0	42,5	562,0	42,8	554,6
14,0	39,5	671,3	41,2	665,3	42,3	645,0	42,1	629,0	42,4	617,6
16,0	39,4	725,3	40,8	740,5	41,7	712,0	41,5	697,0	42,0	686,6
18,0	39,4	778,2	40,5	798,6	41,2	784,8	41,0	768,5	41,5	754,5
20,0	39,3	828,3	40,5	854,0	40,7	852,0	40,6	834,0	41,2	815,6
22,5	39,3	891,5	40,2	923,6	40,5	933,5	40,0	921,8	40,7	900,5
25,0	39,5	954,3	40,1	994,0	40,3	1008,0	39,4	1002,0	40,2	986,6
27,5	39,0	1024,0	39,5	1062,4	40,5	1082,5	39,1	1080,5	39,7	1070,2
30,0	39,0	1087,3	39,5	1134,0	40,1	1158,5	38,9	1158,5	39,3	1136,0
32,5	39,0	1152,0	39,5	1203,8	39,9	1234,2	38,7	1236,1	39,1	1204,9
35,0	39,0	1217,3	39,5	1271,5	39,8	1310,0	38,6	1312,8	38,9	1275,0
37,5	39,0	1284,3	39,5	1342,7	39,6	1385,9	38,4	1391,5	38,8	1342,1
40,0	39,0	1351,3	39,0	1413,5	39,5	1461,0	38,3	1468,4	38,6	1413,0
45,0						1613,0	37,9	1625,2	38,5	1551,0
50,0							37,6		38,2	1686,0



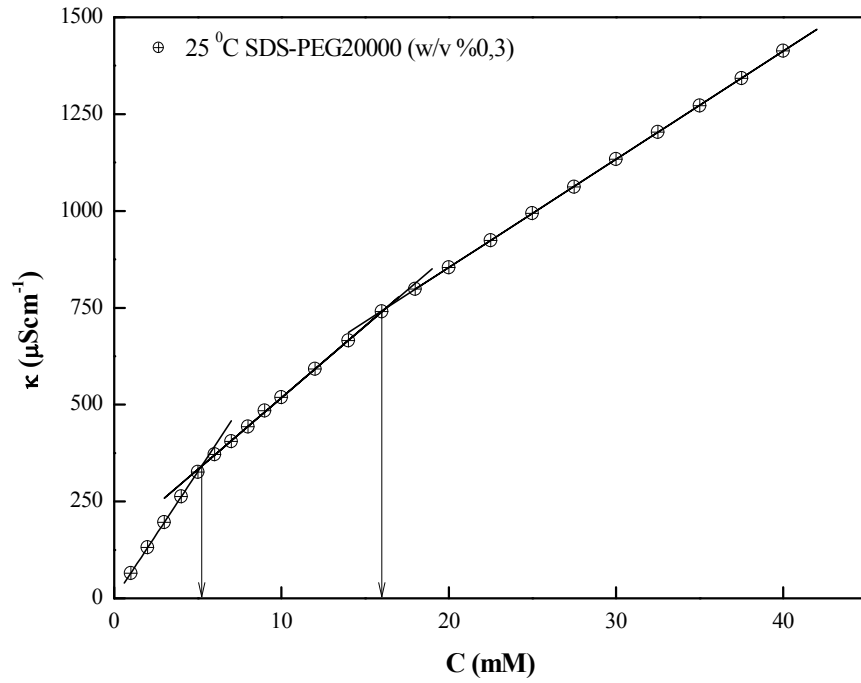
Şekil 4.85. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değişimi



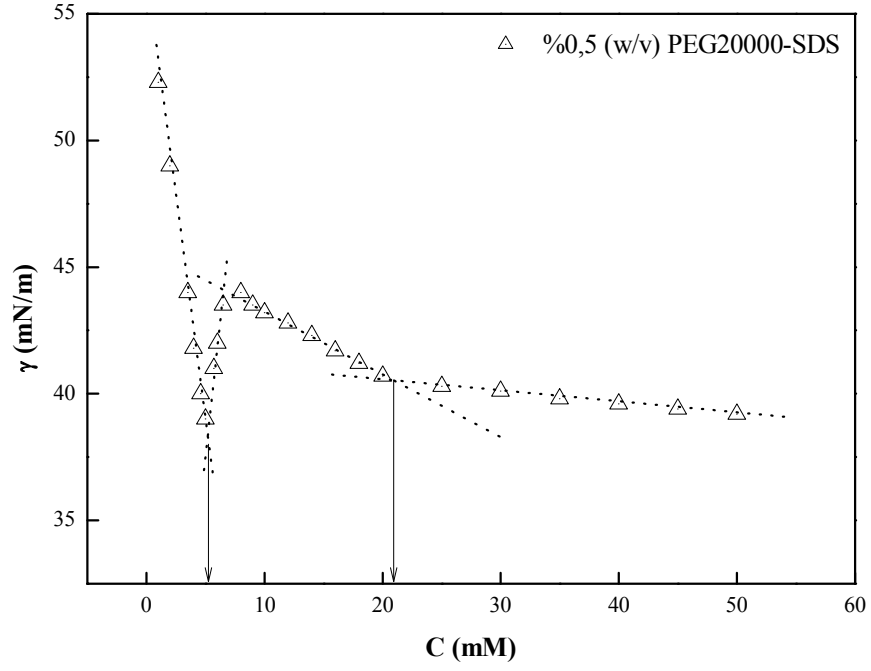
Şekil 4.86. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi



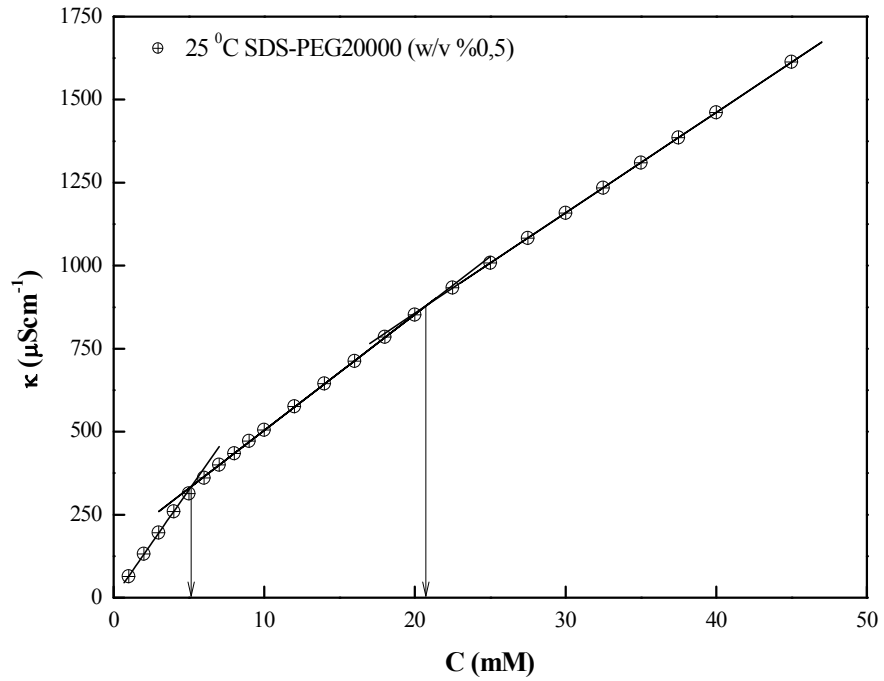
Şekil 4.87. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



Şekil 4.88. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

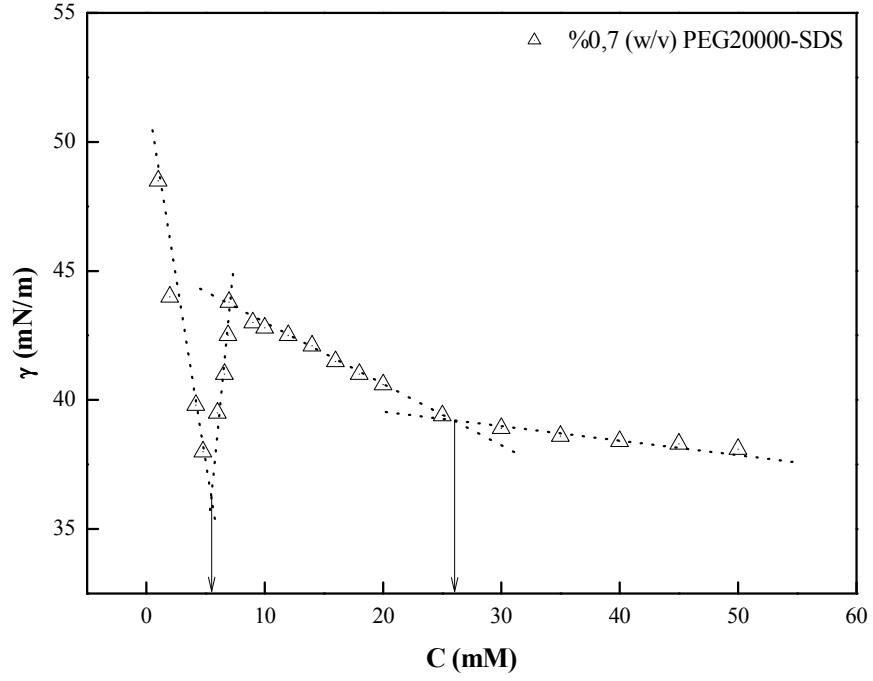


Şekil 4.89. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi

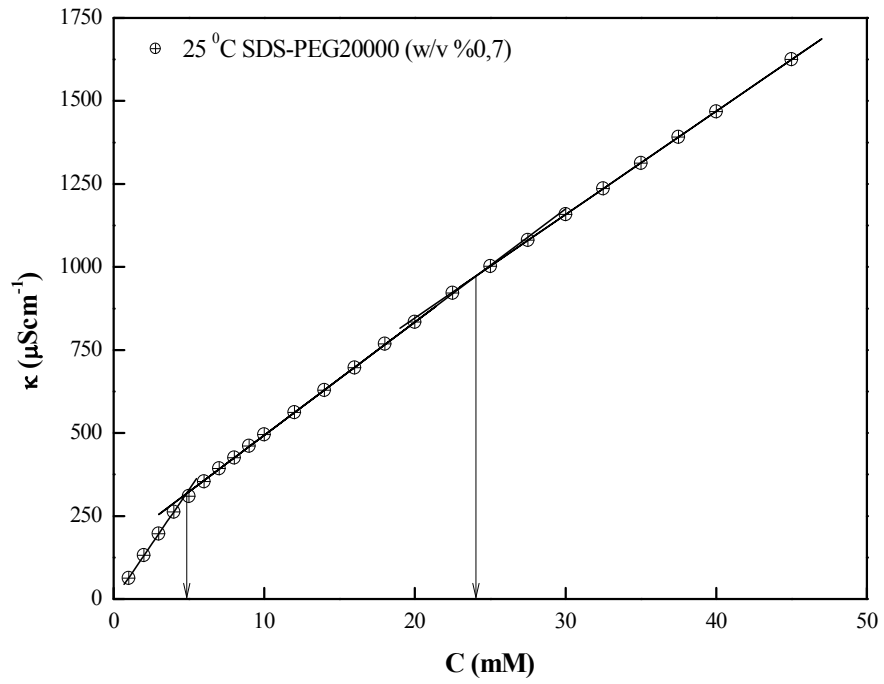


Şekil 4.90. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

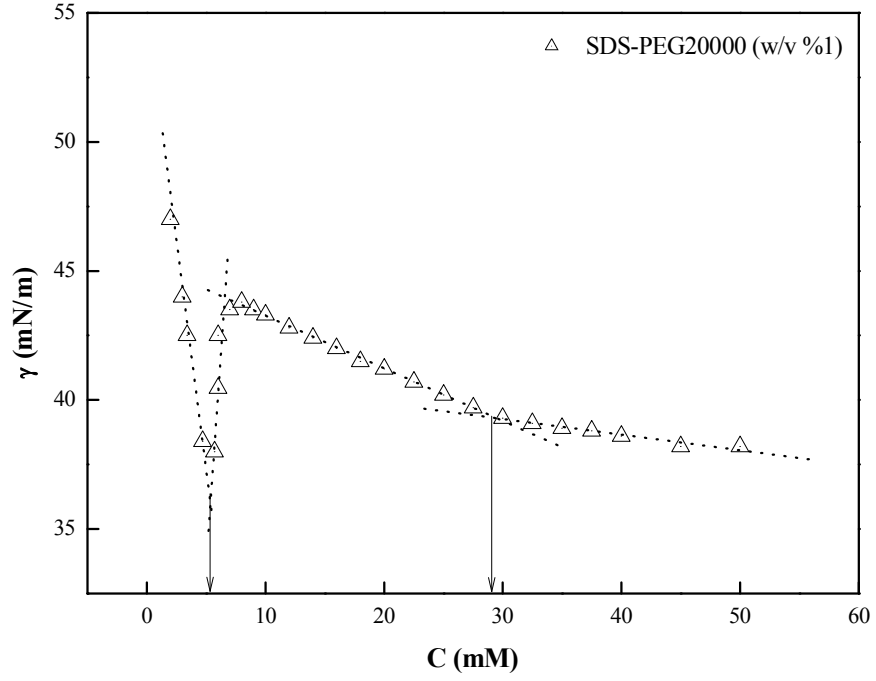




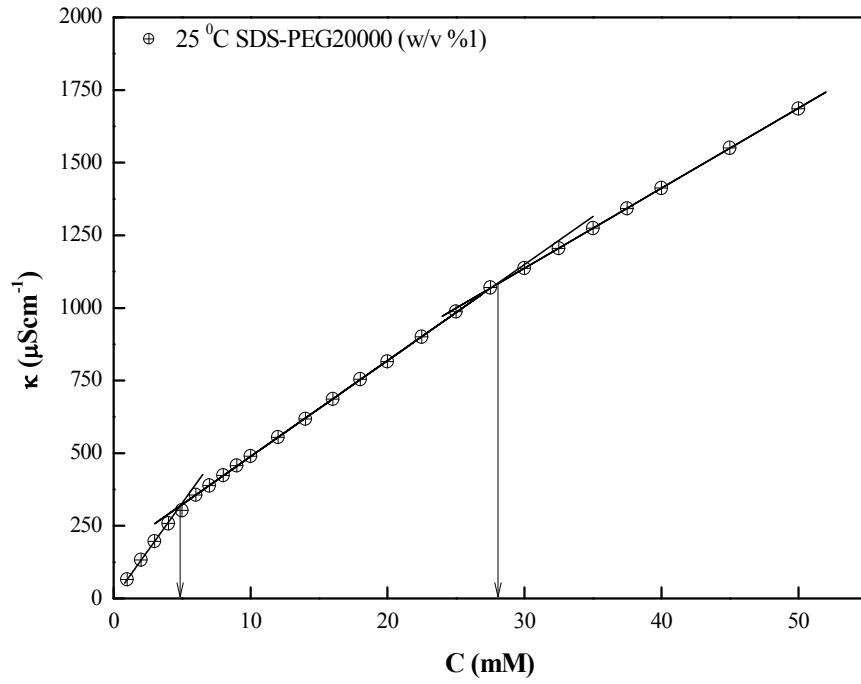
Şekil 4.91. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



Şekil 4.92. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.93. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



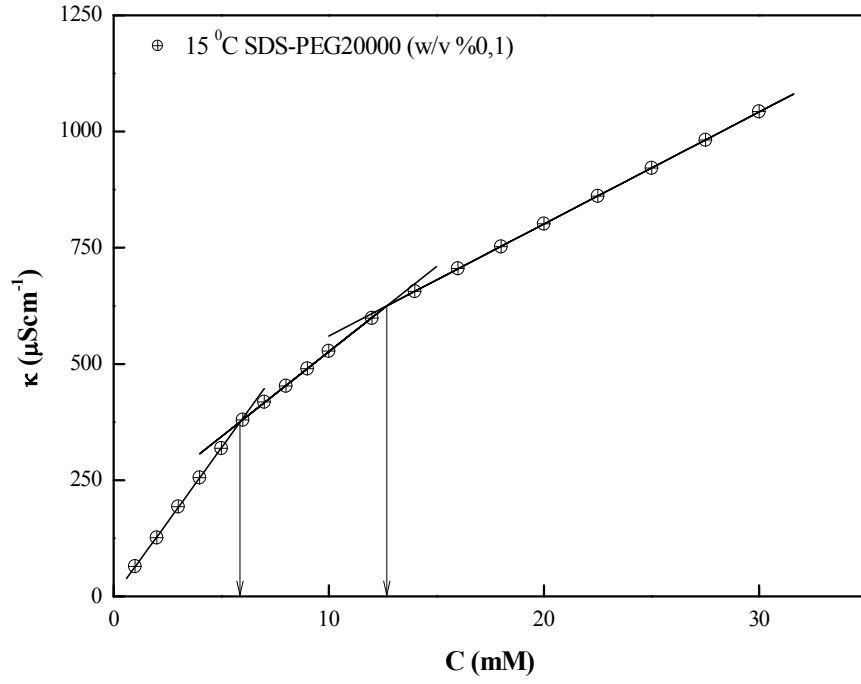
Şekil 4.94. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.22. 25 °C’ de SDS-PEG20000 çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

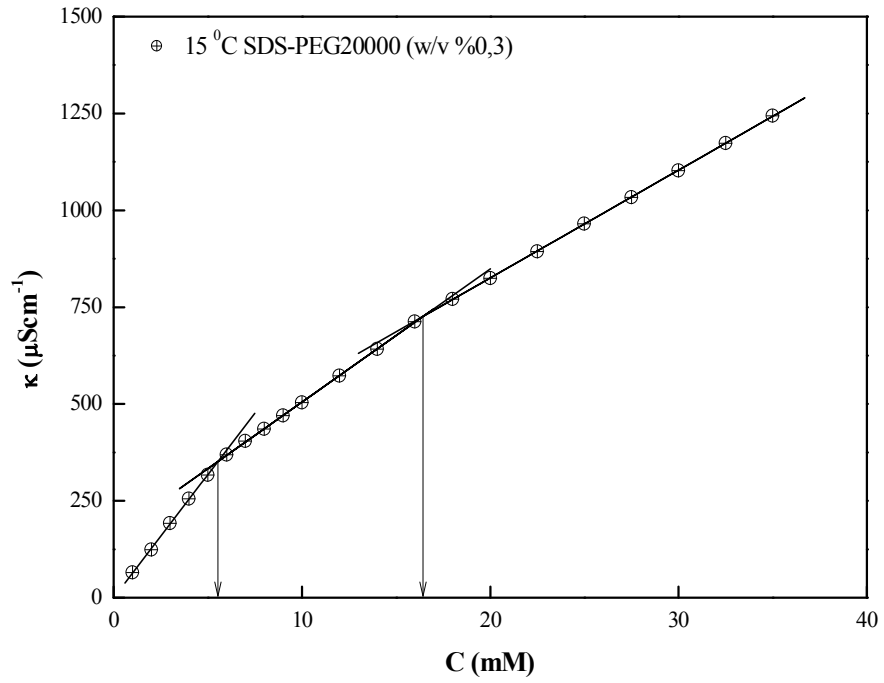
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	(-)ΔG <sub>mis</sub> <sup>o</sup> (kJmol <sup>-1</sup> )	(-)ΔG <sub>t</sub> <sup>o</sup> (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,70	12,20	66,37	37,83	26,06	0,57	0,39	32,55	0,90
0,3	5,30	16,00	65,41	35,98	27,93	0,55	0,42	33,27	1,08
0,5	5,10	20,60	65,05	34,48	30,25	0,53	0,46	33,87	1,18
0,7	4,80	24,20	65,53	34,07	31,13	0,52	0,47	34,32	1,33
1,0	4,70	28,00	65,70	32,85	30,02	0,50	0,45	34,86	1,38

Tablo 4.23. 15 °C'de SDS'nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve iletkenlik değerleri

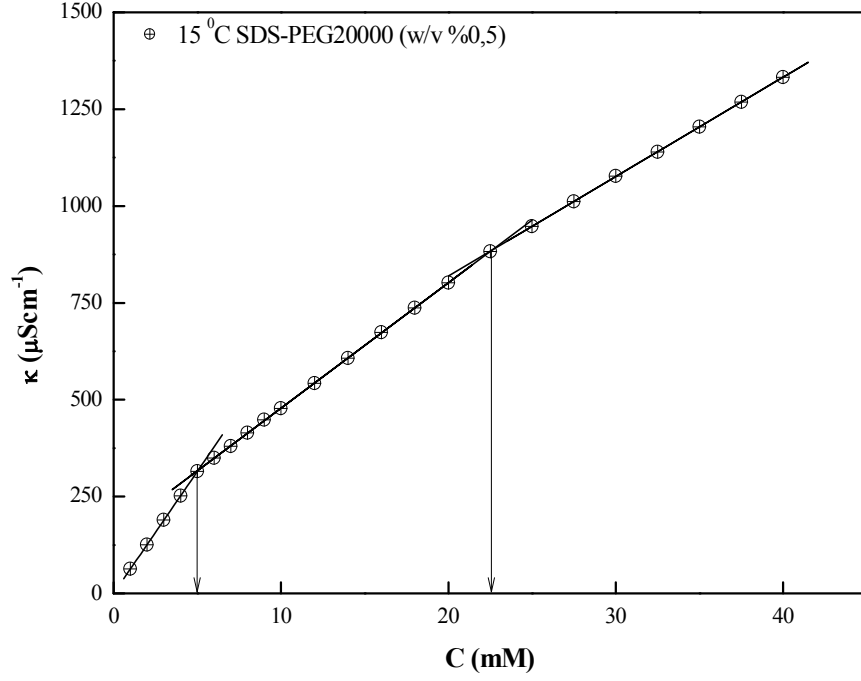
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	64,3	64,9	63,3	61,2	61,8
2,0	126,2	123,9	125,3	120,1	121
3,0	192,8	191,8	189,3	183,7	183,7
4,0	255,6	254,9	251,9	243,7	245,4
5,0	318,8	316,8	315,0	293,8	295,4
6,0	380,0	368,8	349,4	328,0	328,9
7,0	418,5	404,3	379,8	360,5,	359,3
8,0	452,8	435,3	414,0	392,0	385,9
9,0	490,0	470,2	448,0	424,3	416,7
10,0	527,8	503,8	477,2	452,0	443,3
12,0	598,8	572,8	542,8	516,0	504,7
14,0	656,3	642,1	607,5	576,0	562,0
16,0	705,3	712,6	673,5	635,0	623,1
18,0	752,4	770,8	737,0	695,0	678,1
20,0	801,3	824,8	801,8	762,0	737,4
22,5	861,0	894,0	882,6	834,0	809,7
25,0	921,3	964,8	947,8	912,0	883,9
27,5	982,2	1033,7	1011,5	981,2	956,7
30,0	1042,8	1102,3	1077,0	1042,5	1029,4
32,5		1173,0	1139,8	1104,5	1093,9
35,0		1243,8	1204,8	1167,5	1148,9
37,5			1268,8	1227,5	1205,2
40,0			1332,8	1291,0	1260,4



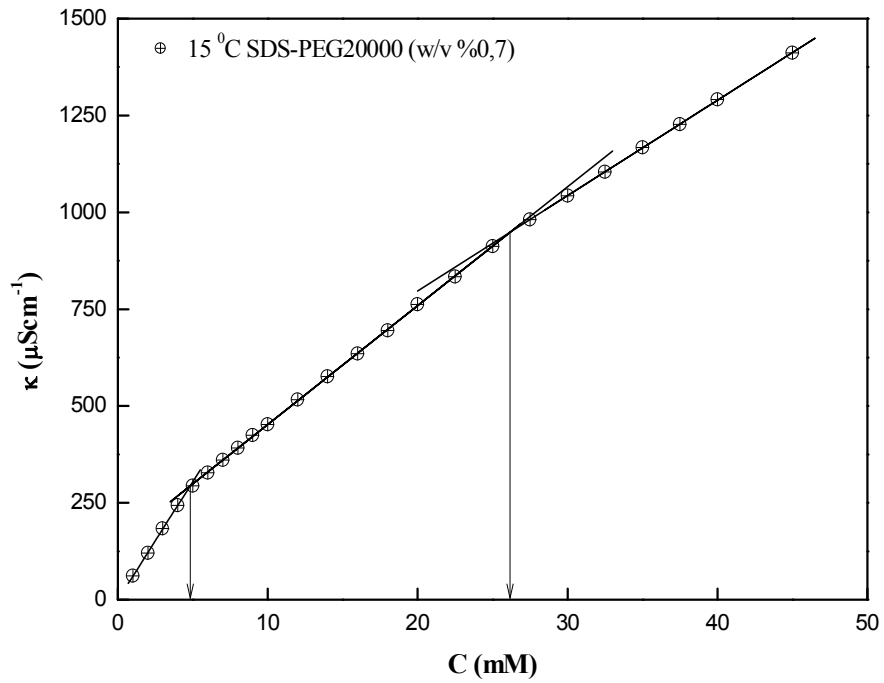
Şekil 4.95. 15 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



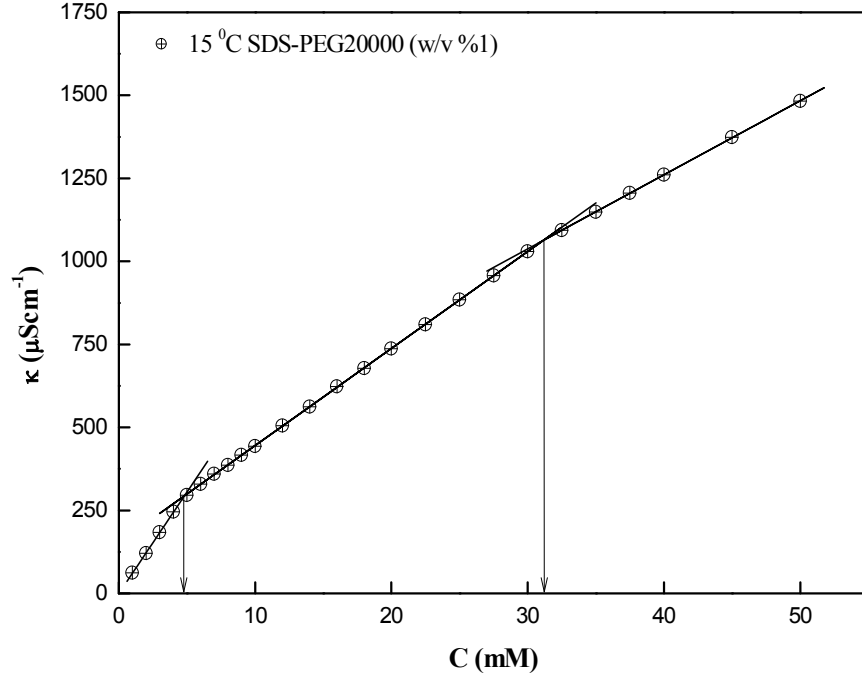
Şekil 4.96. 15 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.97. 15 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.98. 15 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.99 15 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

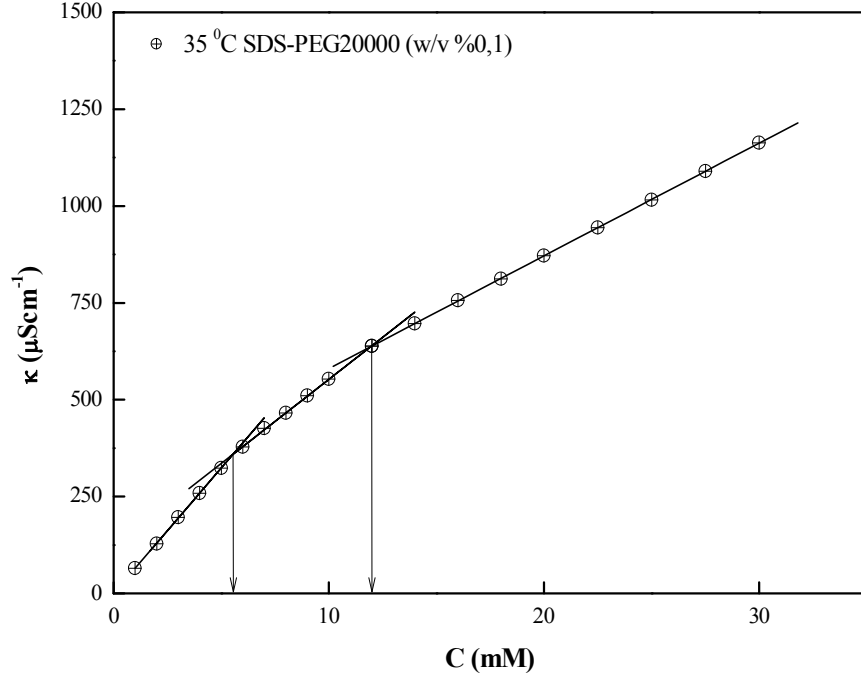
Tablo 4.24. 15 °C’ de SDS-PEG20000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,90	12,70	63,84	35,11	24,13	0,55	0,38	31,78	0,86
0,3	5,50	16,40	63,48	34,28	27,82	0,54	0,44	32,25	1,03
0,5	5,20	22,60	63,00	32,76	25,67	0,52	0,41	32,89	1,16
0,7	4,90	26,20	61,11	30,55	24,62	0,50	0,40	33,54	1,30
1,0	4,80	31,25	61,16	29,35	22,29	0,48	0,36	34,06	1,35

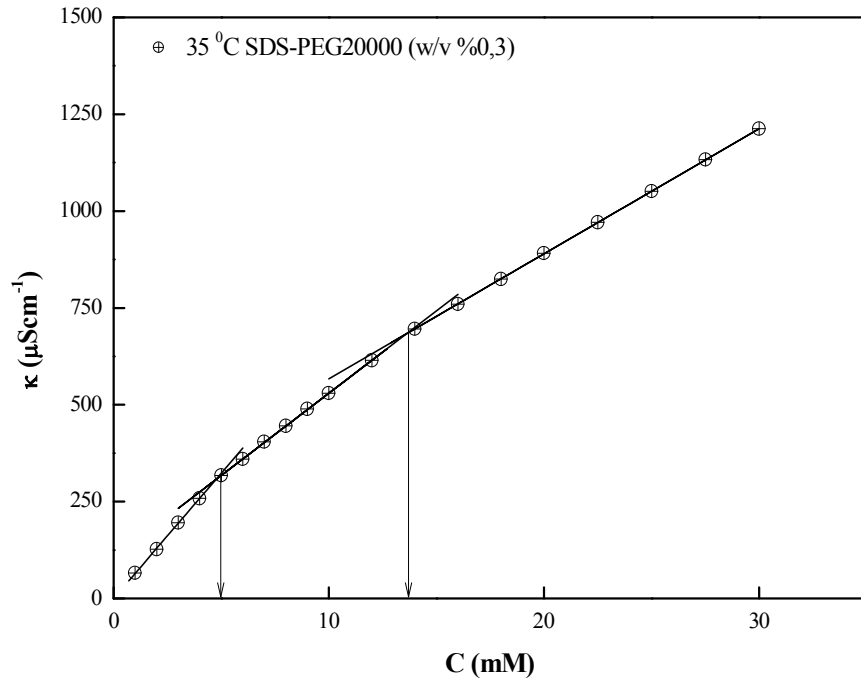
Tablo 4.25. 35 °C'de SDS'nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	64,7	65,8	63,8	64,7	62,2
2,0	128,0	127,0	125,4	126,7	122,3
3,0	196,4	195,4	192,0	191,4	186,7
4,0	258,7	258,6	253,0	256,1	246,6
5,0	323,0	317,8	312,8	308,6	296,2
6,0	378,0	359,3	354,8	347,9	336,7
7,0	426,0	404,0	394,3	390,5	375,0
8,0	466,0	445,8	437,3	426,8	414,7
9,0	510,0	489,0	477,5	466,6	457,0
10,0	553,0	529,8	517,8	506,1	493,7
12,0	638,5	614,8	600,3	584,6	572,7
14,0	696,5	696,0	682,8	664,6	652,2
16,0	756,0	759,8	753,8	745,6	729,7
18,0	812,0	824,8	825,8	810,6	810,2
20,0	872,0	890,8	897,8	876,1	873,7
22,5	944,0	971,0	984,5	958,4	953,7
25,0	1016,0	1050,8	1067,8	1039,9	1029,7
27,5	1090,0	1132,8	1157,5	1121,8	1108,5
30,0	1163,0	1212,7	1243,3	1202,0	1186,7

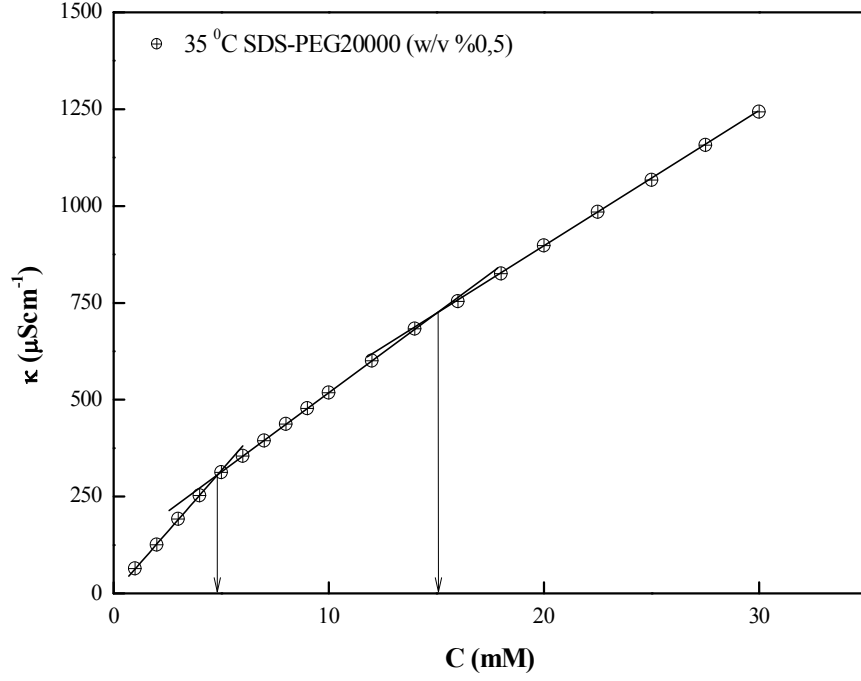




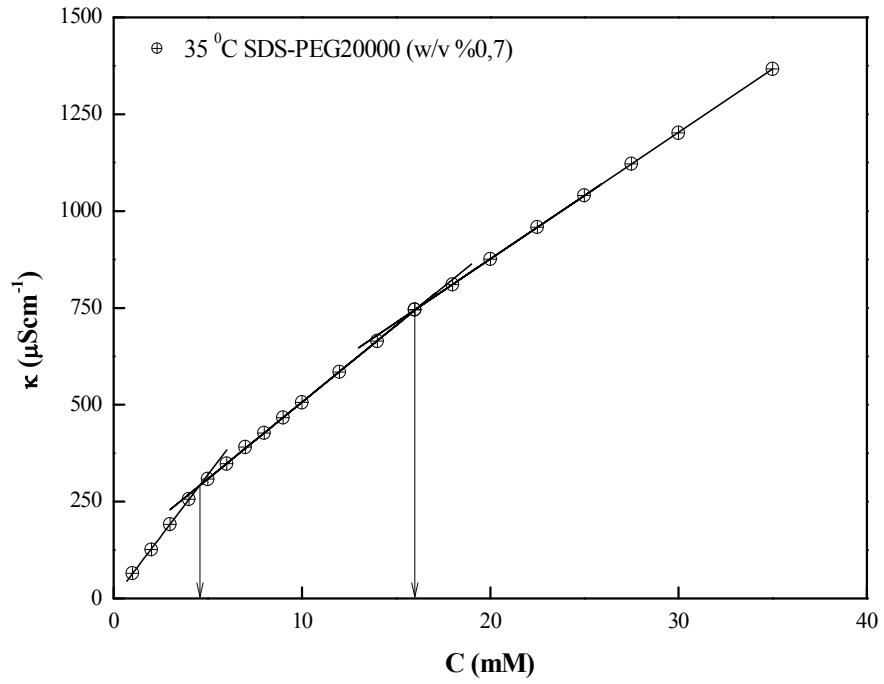
Şekil 4.100. 35 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



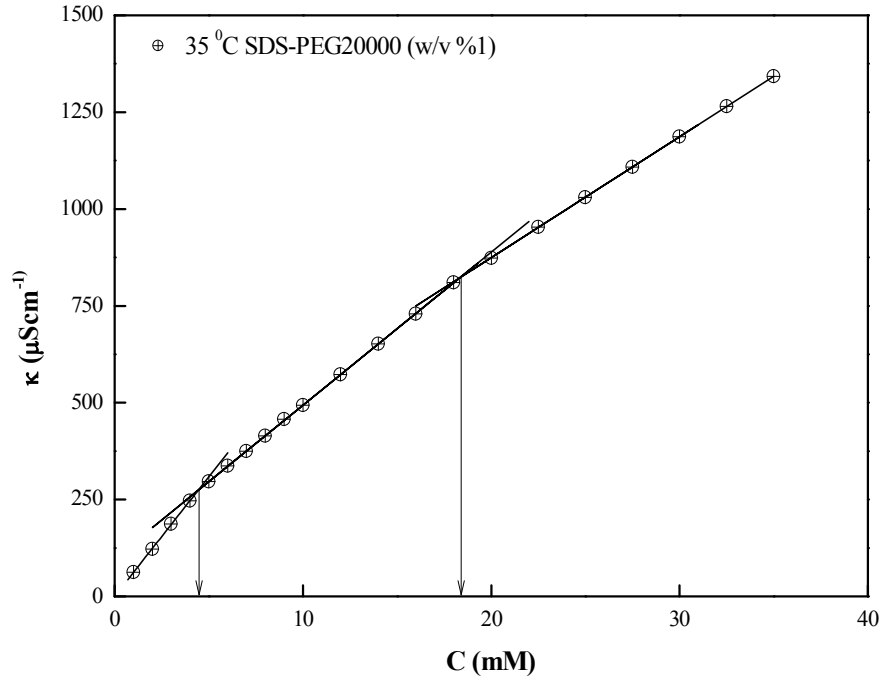
Şekil 4.101. 35 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.102. 35 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.103. 35 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



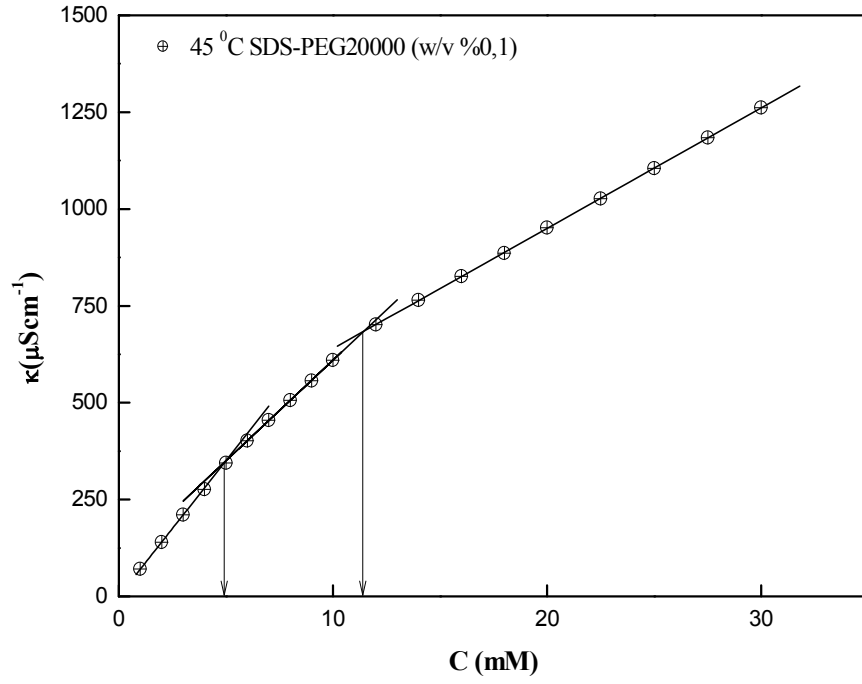
Şekil 4.104. 35 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.26. 35 °C’ de SDS-PEG20000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

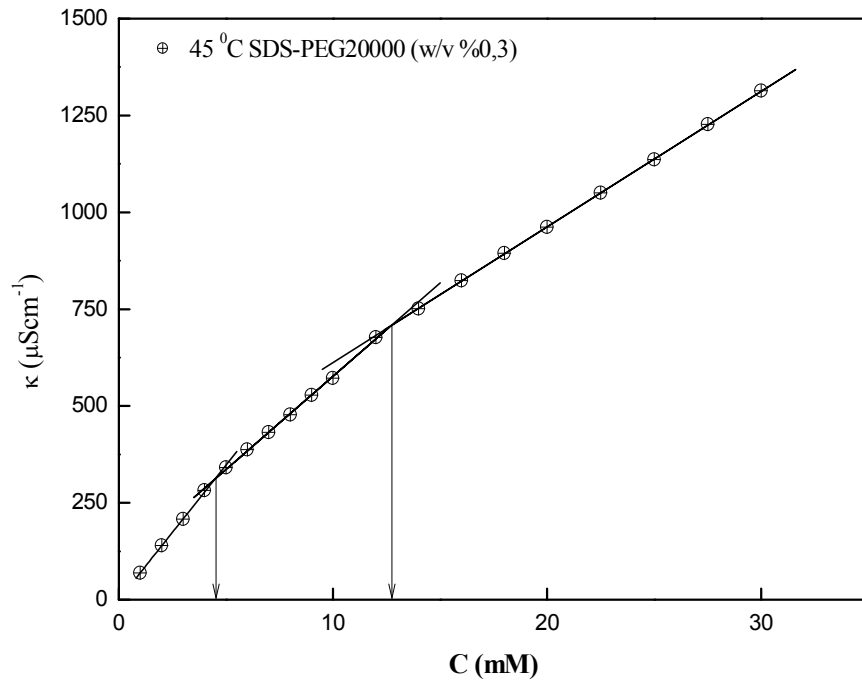
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$\Delta G_t^o$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
0,1	5,50	12,00	64,73	38,84	29,11	0,60	0,45	33,06	1,14
0,3	5,00	13,60	64,68	37,51	32,31	0,58	0,50	33,89	1,39
0,5	4,75	15,00	63,42	35,51	34,83	0,56	0,55	34,55	1,52
0,7	4,60	16,00	63,89	34,50	32,71	0,54	0,52	35,15	1,60
1,0	4,45	18,40	61,76	32,11	31,23	0,52	0,51	35,76	1,69

Tablo 4.27. 45 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

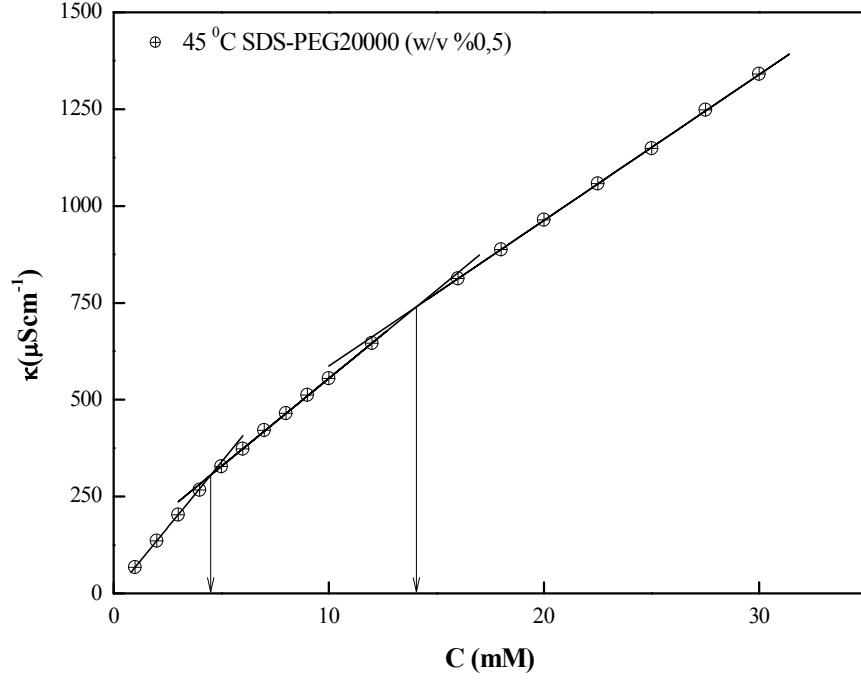
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )	κ (μScm <sup>-1</sup> )
<b>1,0</b>	70,4	69,0	67,6	66,0	64,8
<b>2,0</b>	139,6	140,1	135,6	133,3	131,4
<b>3,0</b>	210,6	208,0	203,2	198,2	195,2
<b>4,0</b>	276	282,0	267,2	263,0	258,9
<b>5,0</b>	344,6	346,0	328,0	313,0	307,4
<b>6,0</b>	401,4	397,0	373,0	360,0	354,4
<b>7,0</b>	455,0	432,0	421,0	406,0	400,0
<b>8,0</b>	506,4	487,0	465,0	450,0	441,4
<b>9,0</b>	557,0	528,0	512,0	497,0	490,0
<b>10,0</b>	609,4	581,0	555,0	544,0	536,4
<b>12,0</b>	701,4	677,0	646,0	634,0	623,4
<b>14,0</b>	764,4	761,0	727,0	725,0	713,4
<b>16,0</b>	826,4	833,0	813,0	809,0	801,4
<b>18,0</b>	886,4	904,0	888,0	882,0	882,4
<b>20,0</b>	951,4	971,0	964,0	954,0	954,4
<b>22,5</b>	1026,5	1050,0	1058,0	1044,0	1044,0
<b>25,0</b>	1105,4	1146,0	1149,0	1133,0	1131,4
<b>27,5</b>	1184,0	1227,0	1248,0	1223,0	1223,0
<b>30,0</b>	1261,4	1323,0	1341,0	1311,0	1311,4



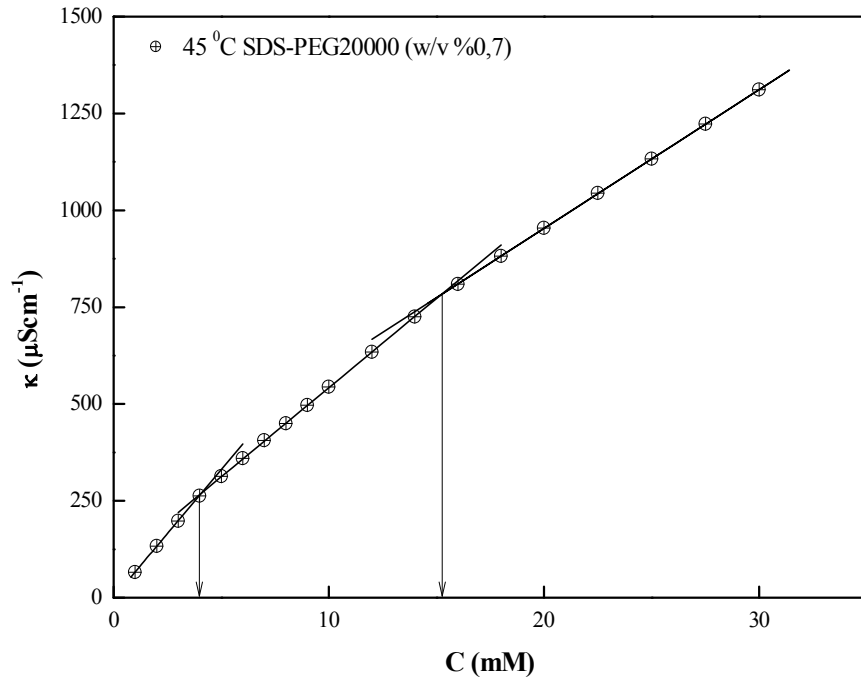
Şekil 4.105. 45 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



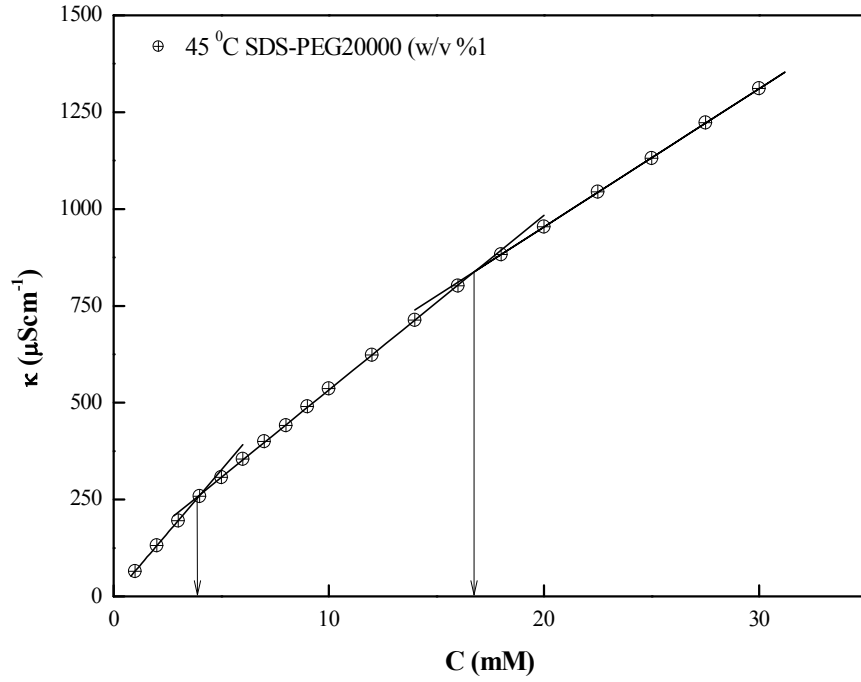
Şekil 4.106. 45 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.107. 45 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.108. 45 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.109. 45 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG20000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi

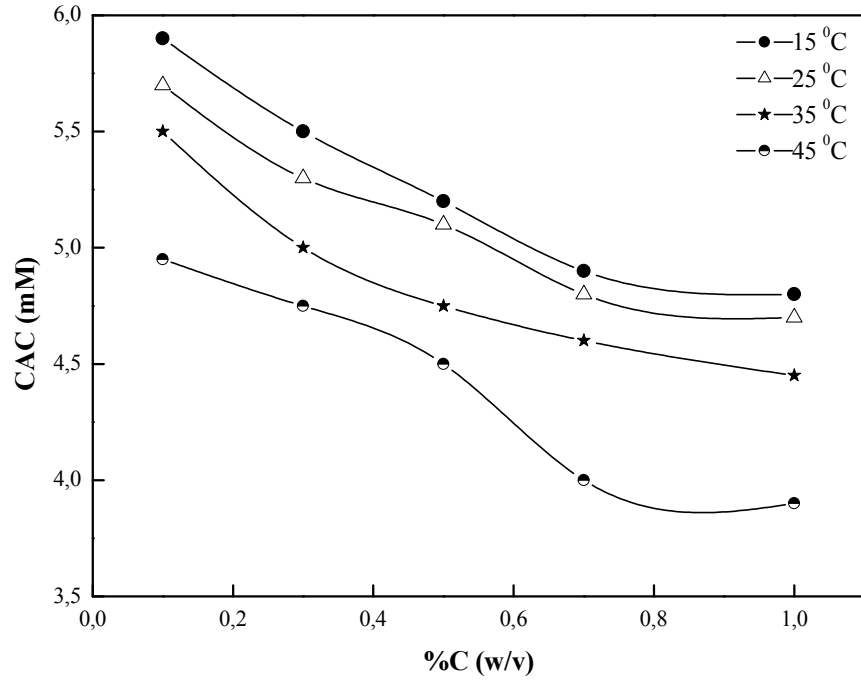
Tablo 4.28. 45 °C’ de SDS-PEG20000 çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	(-) $\Delta G_{mis}^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )	(-) $\Delta G_t^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	4,95	11,40	70,1	44,16	31,09	0,63	0,44	33,79	1,58
0,3	4,75	12,70	69,5	42,40	35,01	0,61	0,50	34,43	1,69
0,5	4,50	14,12	67,80	39,32	37,64	0,58	0,55	35,38	1,83
0,7	4,00	15,25	66,10	37,01	35,83	0,56	0,54	36,33	2,14
1,0	3,90	16,80	65,20	35,20	35,71	0,54	0,54	36,93	2,21

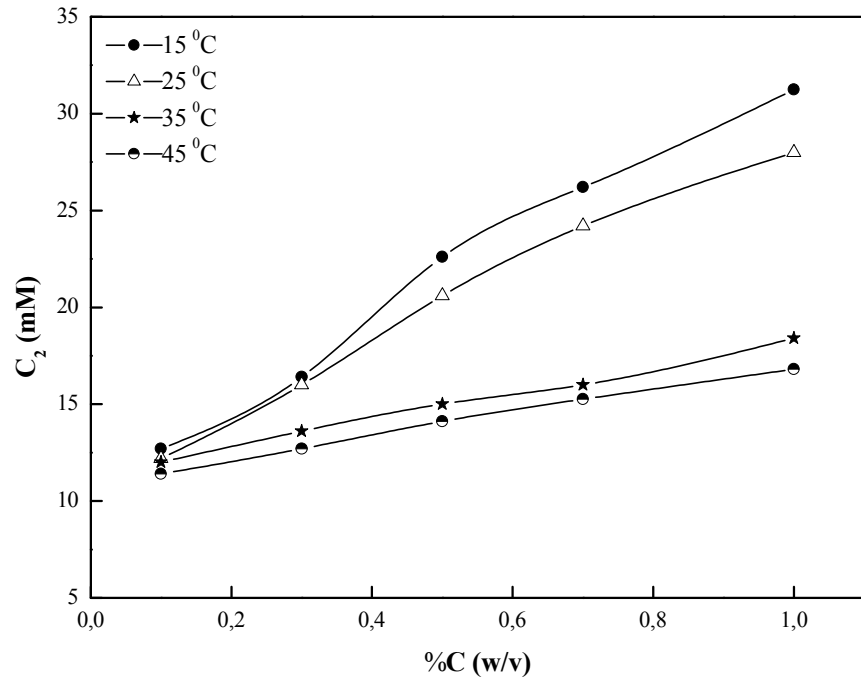
Tablo 4.29. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda SDS-PEG20000 sistemine ait etkileşim parametreleri

Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	Sıcaklık (°C)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	$(-)\Delta G_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-)\Delta G_t^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{mis}^{\circ}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,1	15	5,90	12,70	31,78	0,86	4,98	93,00
	25	5,70	12,20	32,55	0,90	5,26	91,53
	35	5,50	12,00	33,06	1,14	5,50	89,43
	45	4,95	11,40	33,79	1,58	5,74	88,16
0,3	15	5,50	16,40	32,25	1,03	5,09	94,25
	25	5,30	16,00	33,27	1,08	5,41	93,44
	35	5,00	13,60	33,89	1,39	5,66	91,61
	45	4,75	12,70	34,43	1,69	5,91	89,64
0,5	15	5,20	22,60	32,89	1,16	5,74	94,22
	25	5,10	20,60	33,87	1,18	6,10	93,14
	35	4,75	15,00	34,55	1,52	6,39	91,38
	45	4,50	14,12	35,38	1,83	6,71	90,11
0,7	15	4,90	26,20	33,54	1,30	6,74	93,00
	25	4,80	24,20	34,32	1,34	7,12	91,23
	35	4,60	16,00	35,15	1,60	7,50	89,73
	45	4,00	15,25	36,33	2,14	7,89	89,39
1,0	15	4,80	31,25	34,06	1,35	7,11	93,52
	25	4,70	28,00	34,86	1,38	7,52	91,70
	35	4,45	18,40	35,76	1,69	7,92	90,34
	45	3,90	16,80	36,93	2,21	8,33	89,89

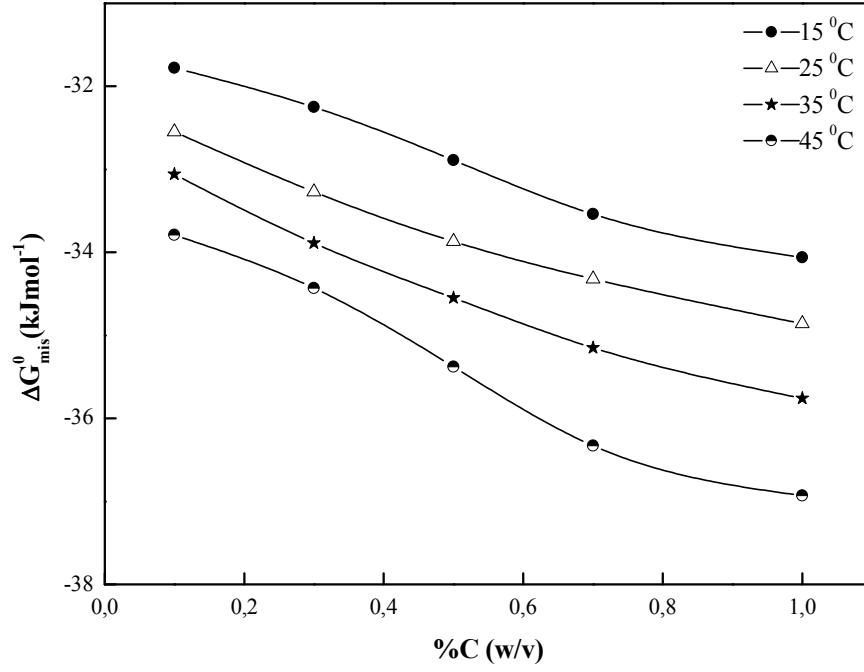




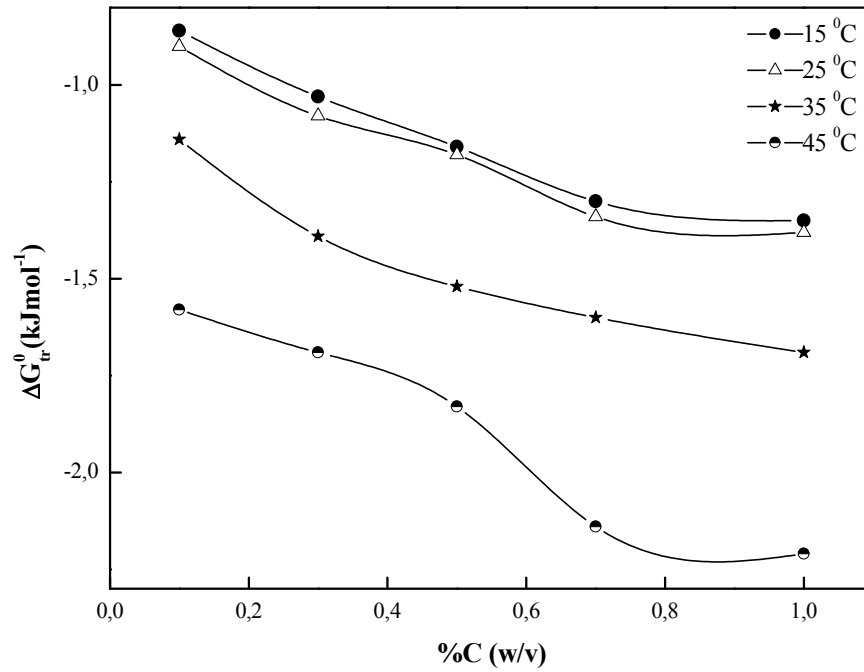
Şekil 4.110. PEG20000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



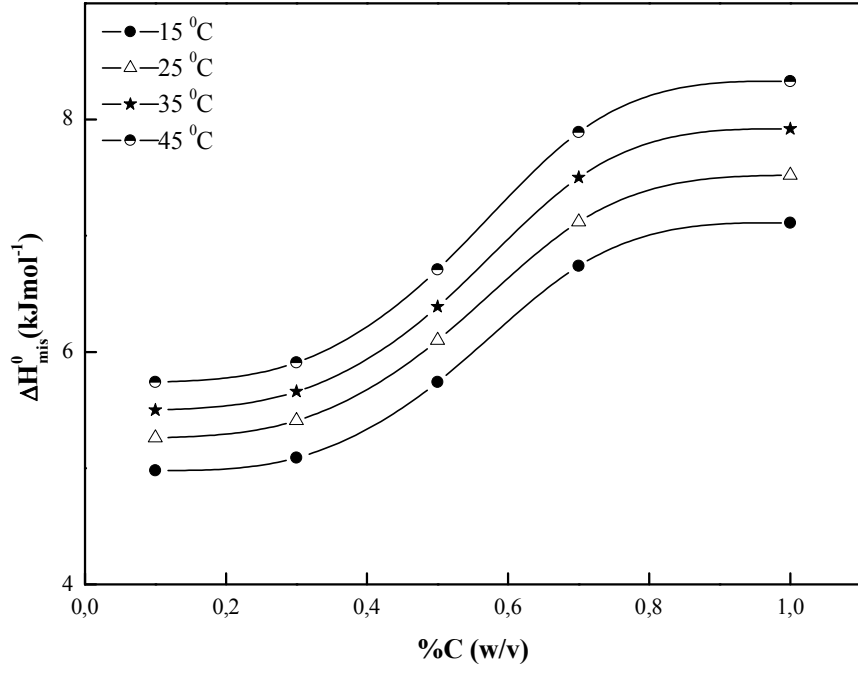
Şekil 4.111. PEG20000-SDS sistemleri için C<sub>2</sub> değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



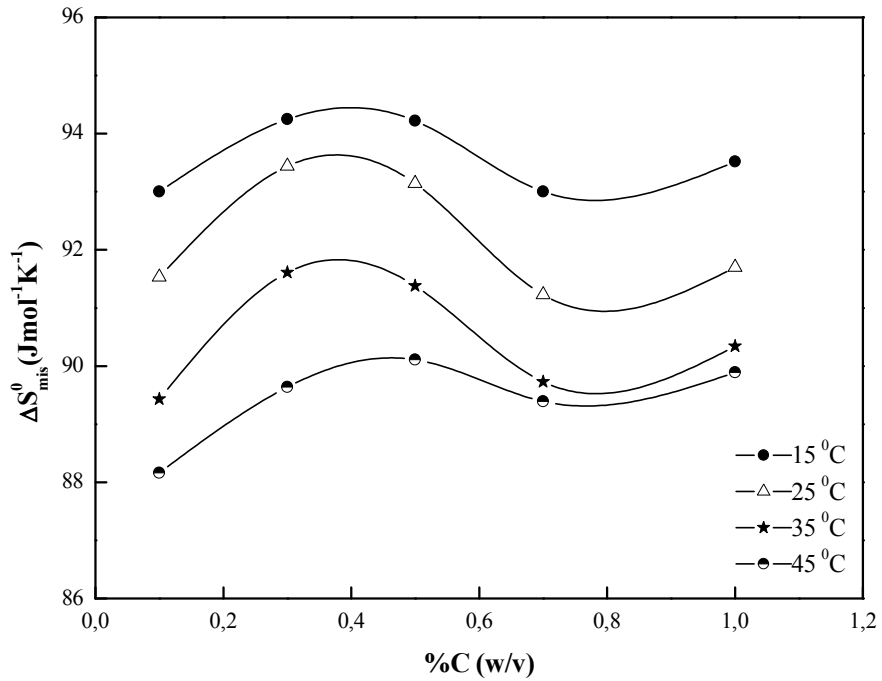
Şekil 4.112. PEG20000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



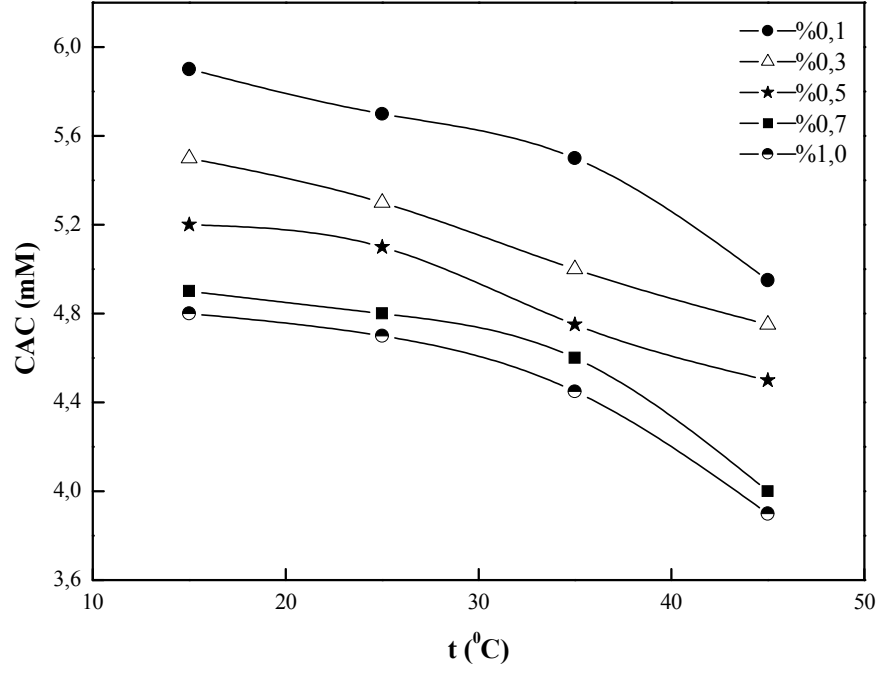
Şekil 4.113. PEG20000-SDS sistemleri için farklı sıcaklıklarda  $\Delta G_{tr}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



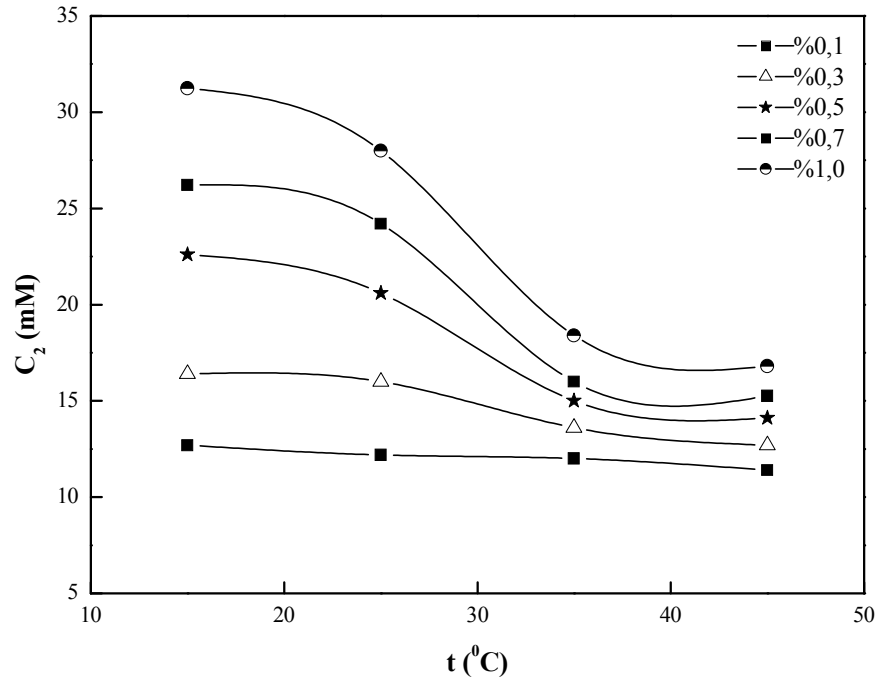
Şekil 4.114. PEG20000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



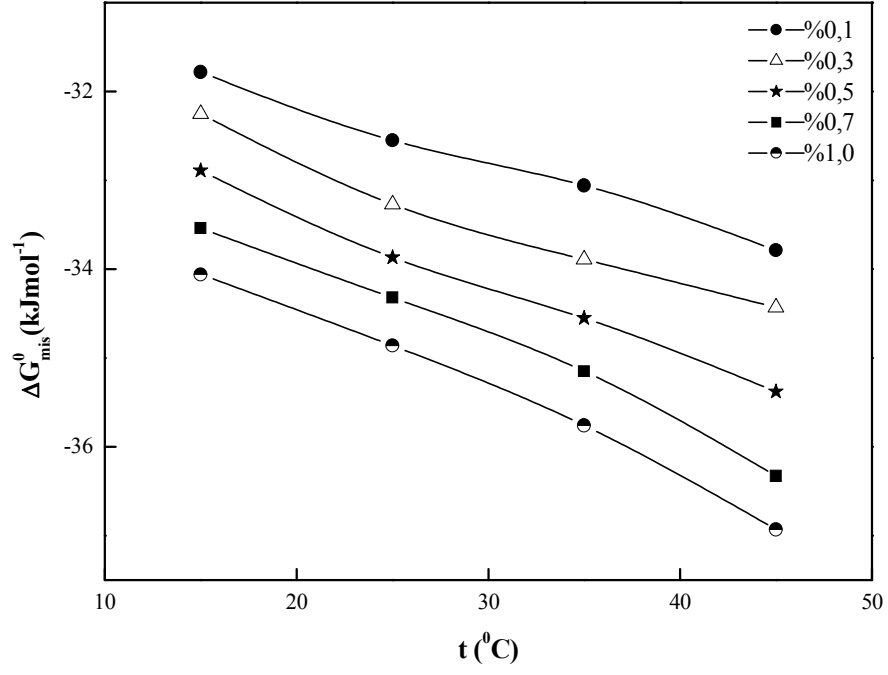
Şekil 4.115. PEG20000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



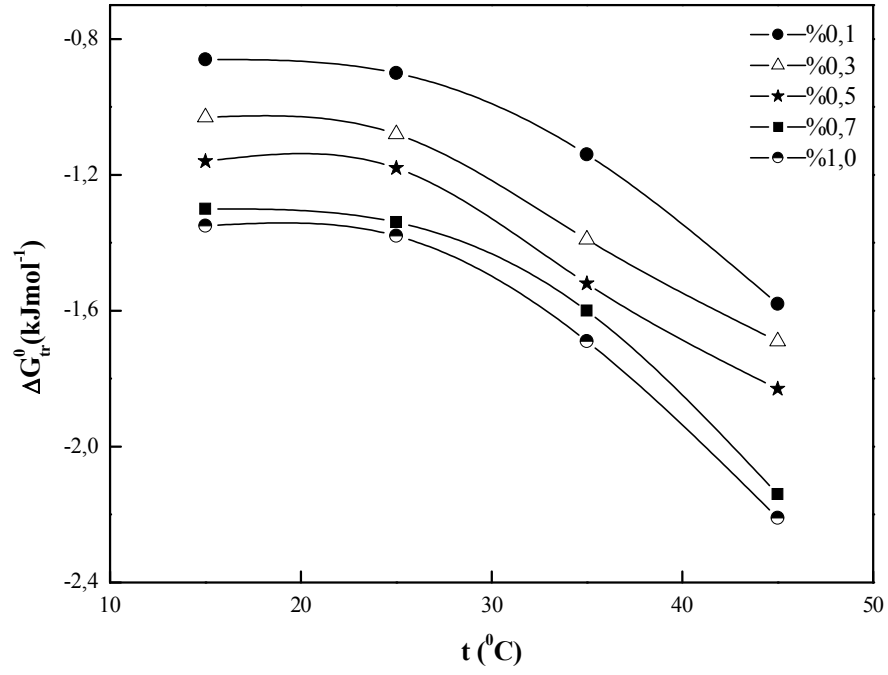
Şekil 4.116. PEG2000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin sıcaklık ile değişimi



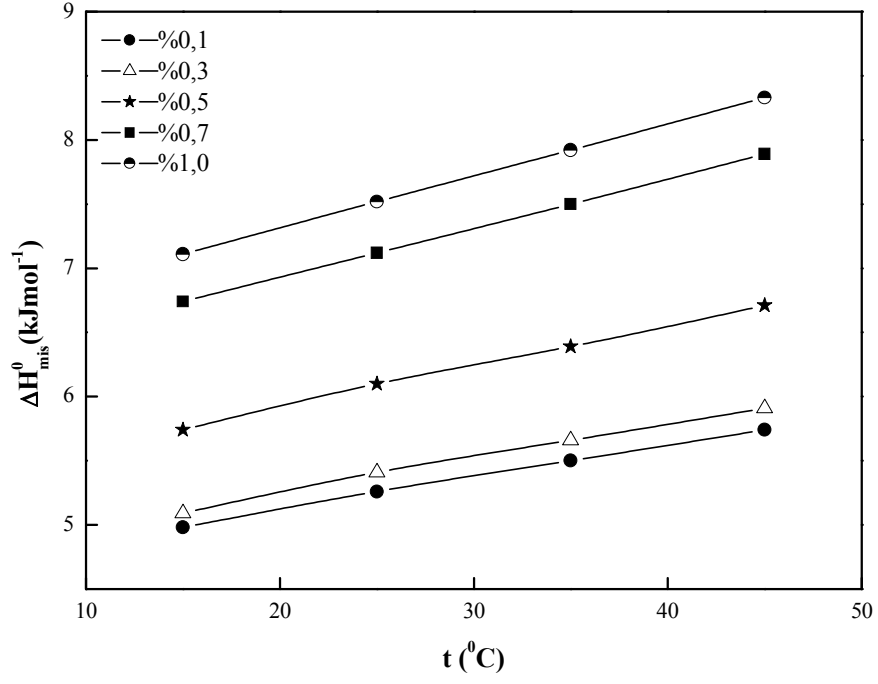
Şekil 4.117. PEG2000-SDS sistemleri için  $C_2$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



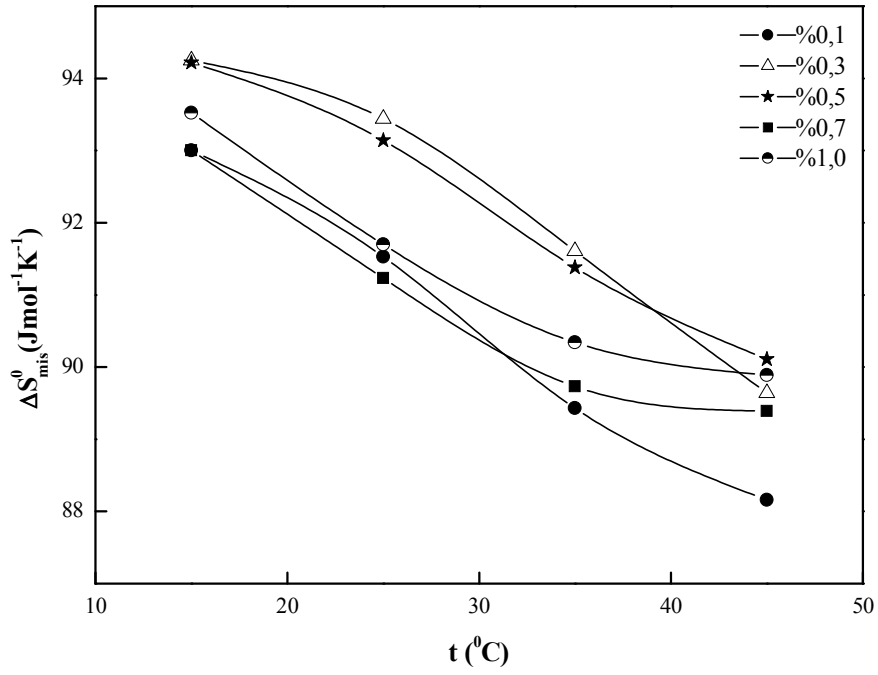
Şekil 4.118. PEG2000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.119. PEG2000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{tr}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.120. PEG20000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

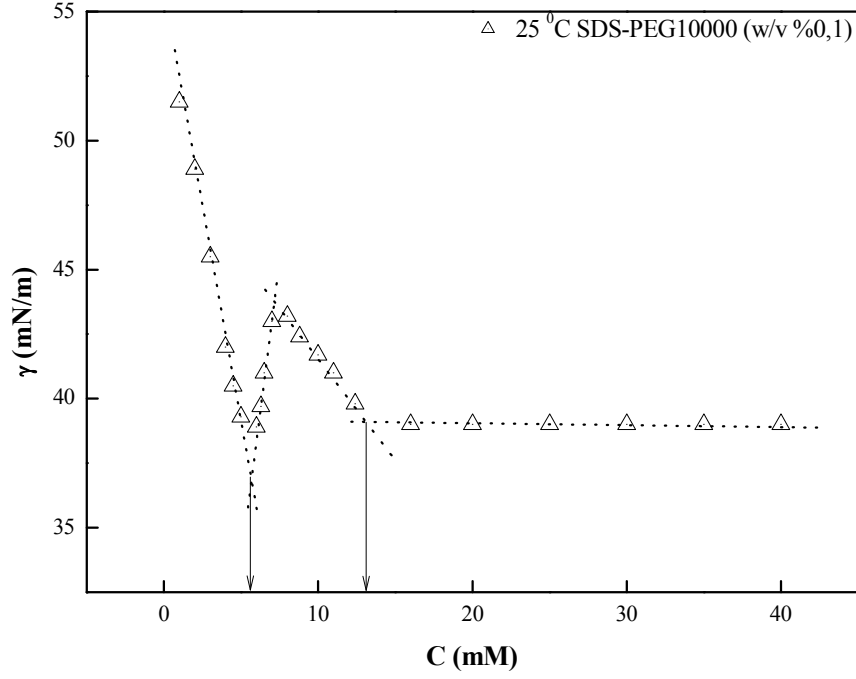


Şekil 4.121. PEG20000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

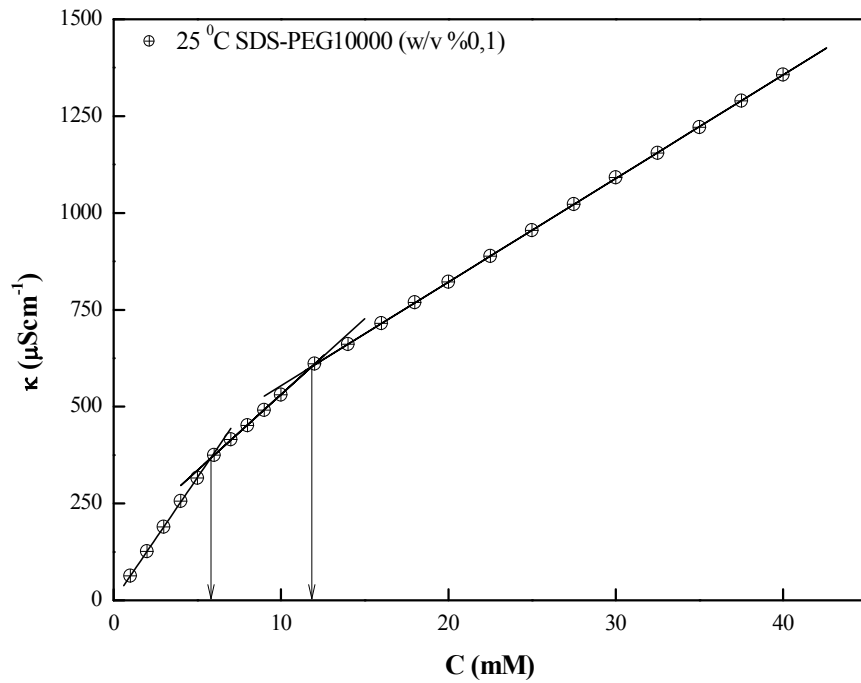
#### 4.2.4. SDS-PEG10000 Etkileşimi

Tablo 4.30. 25 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik değerleri

Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)									
	%0,1		%0,3		%0,5		%0,7		%1,0	
	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$	$\gamma$ mN/m	$\kappa$ $\mu\text{Scm}^{-1}$
1,0	51,5	63,5	51,5	64,1	51,5	63,0	52,0	63,7	50,9	62,8
2,0	48,9	126,1	47,7	130,6	47,9	129,2	48,5	128,5	48,3	126,3
3,0	45,6	189,9	44,3	194,6	44,7	192,5	45,2	191,3	45,7	187,6
4,0	42,0	255,8	40,8	259,1	41,6	256,2	42,0	255,0	42,7	250,0
5,0	39,3	315,5	37,5	324,0	38,5	319,2	39,1	319,5	40,3	314,8
6,0	38,9	375,2	38,5	380,3	39,7	369,2	39,9	366,0	40,1	352,0
7,0	43,2	414,8	43,7	415,6	43,6	404,2	43,5	401,0	44,4	393,0
8,0	43,0	451,5	44,2	452,9	43,1	444,2	43,5	440,0	44,2	428,0
9,0	42,3	491,2	43,6	491,5	42,8	477,5	43,1	477,5	43,9	463,6
10,0	41,6	530,5	43,0	523,6	42,4	512,7	42,7	512,6	43,7	501,2
12,0	40,0	610,5	41,9	598,9	41,6	583,7	42,0	586,0	43,4	577,0
14,0	39,0	660,9	40,7	672,4	40,9	654,2	41,2	656,0	43,0	647,0
16,0	39,0	714,8	39,6	729,6	40,1	725,0	40,6	730,0	42,7	721,6
18,0	39,0	768,9	39,5	787,9	39,5	790,7	40,0	804,0	42,3	796,0
20,0	39,0	821,7	39,8	840,4	39,0	851,4	40,0	878,4	41,9	868,0
22,5	39,0	888,5	39,6	910,5	38,8	927,7	39,9	947,0	41,5	958,0
25,0	39,0	955,0	39,5	978,9	38,7	1003,0	39,8	1022,0	41,4	1037,5
27,5	39,0	1022,5	39,4	1046,9	38,5	1082,5	39,7	1097,5	41,2	1114,8
30,0	39,0	1091,5	39,3	1116,2	38,4	1157,5	39,7	1170,5	41,1	1194,5
32,5	39,0	1154,7	39,2	1185,0	38,2	1235,2	39,6	1244,0	41,0	1274,7
35,0	39,0	1221,5	39,0	1253,7	38,0	1311,5	39,6	1320,0	41,0	1353,6
37,5	39,0	1289,4	39,0	1323,2	38,0	1387,4	39,6	1394,5	41,8	1433,2
40,0	39,0	1356,5	39,0	1391,6	38,0	1465,7	39,6	1466,0	41,6	1511,7

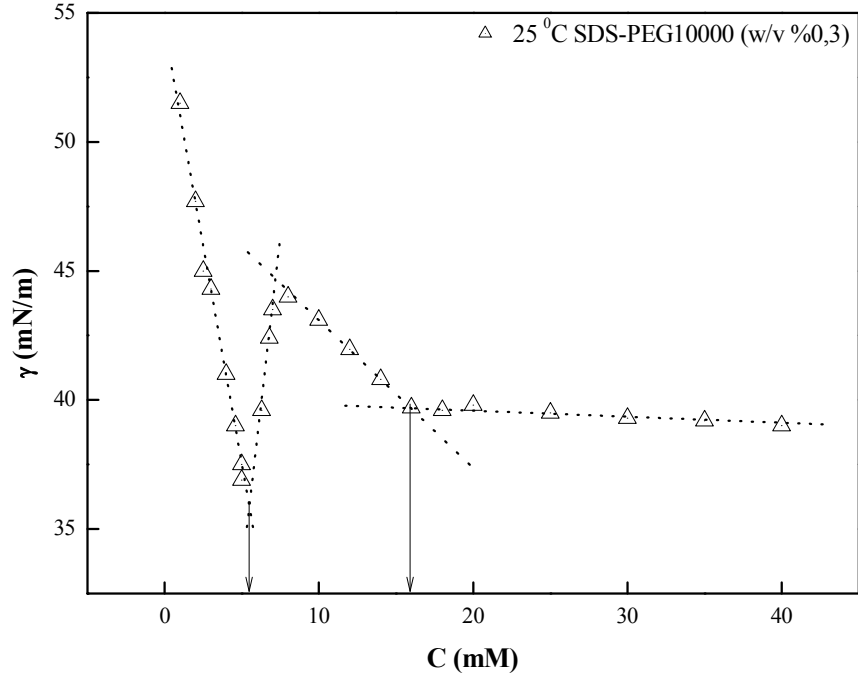


Şekil 4.122. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi

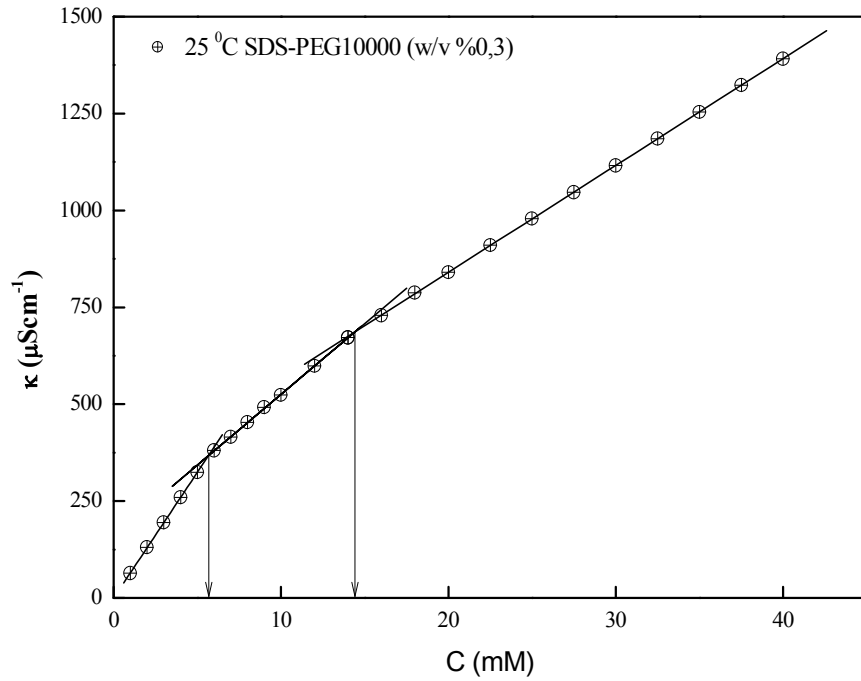


Şekil 4.123. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

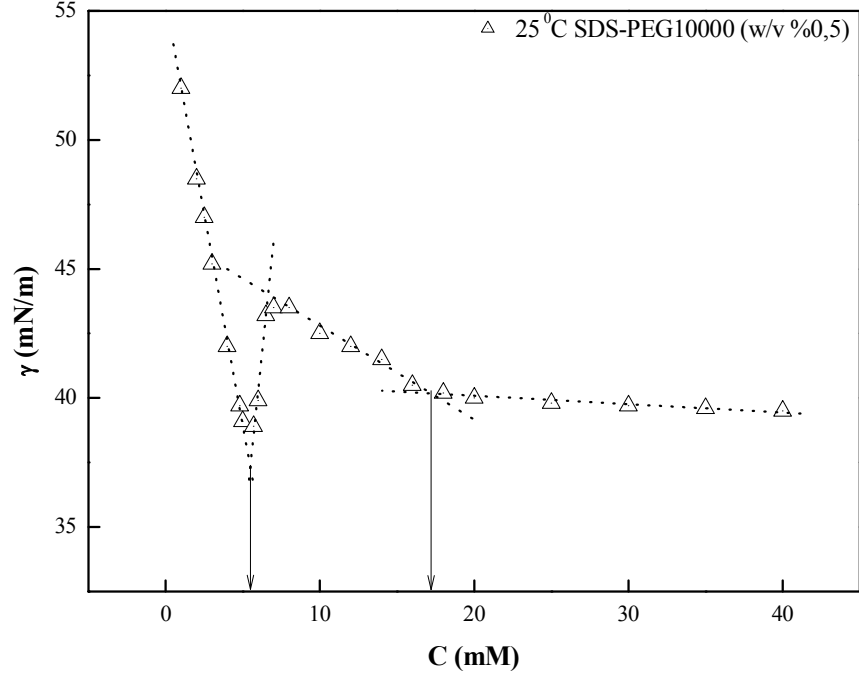




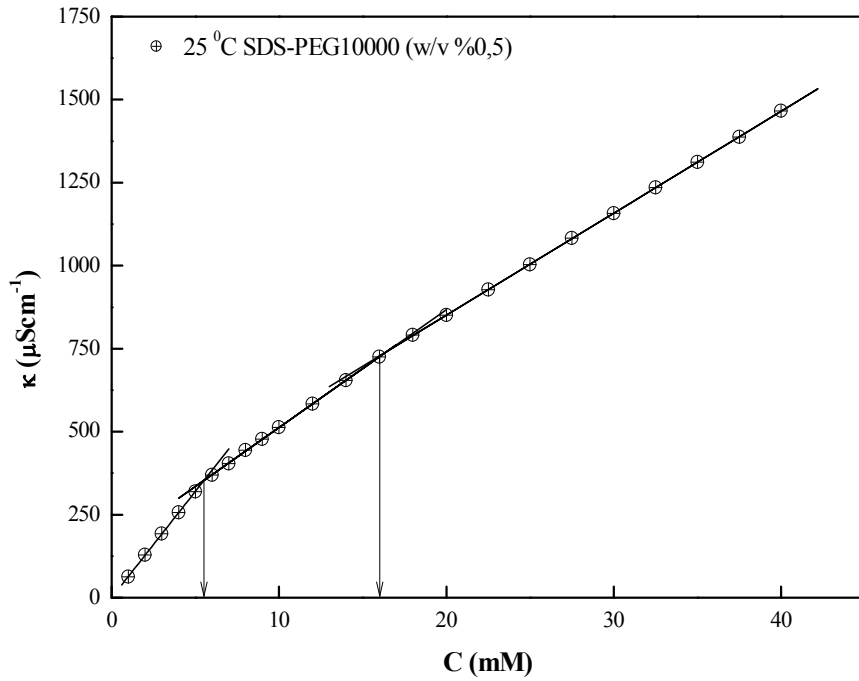
Şekil 4.124. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



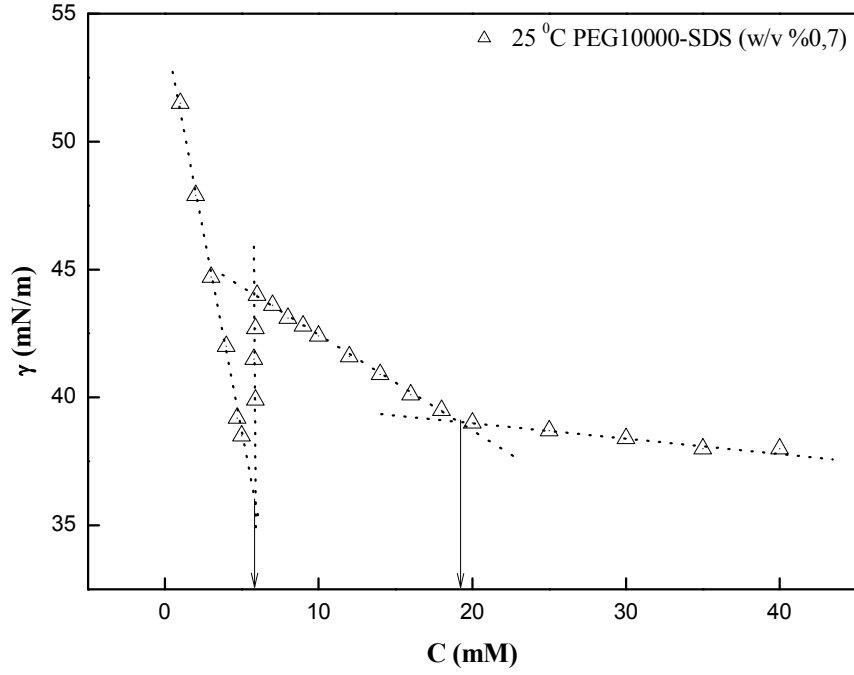
Şekil 4.125. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



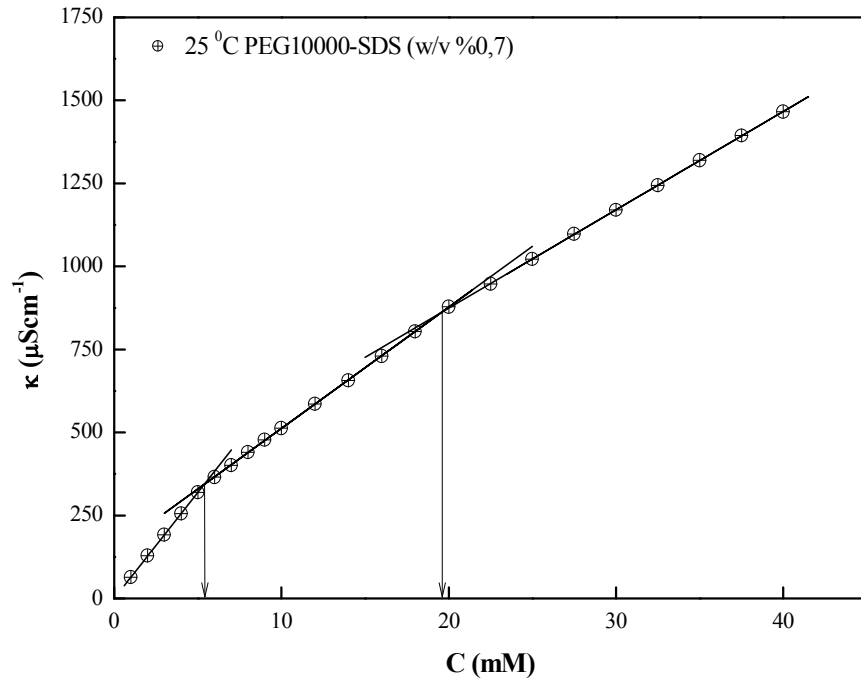
Şekil 4.126. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



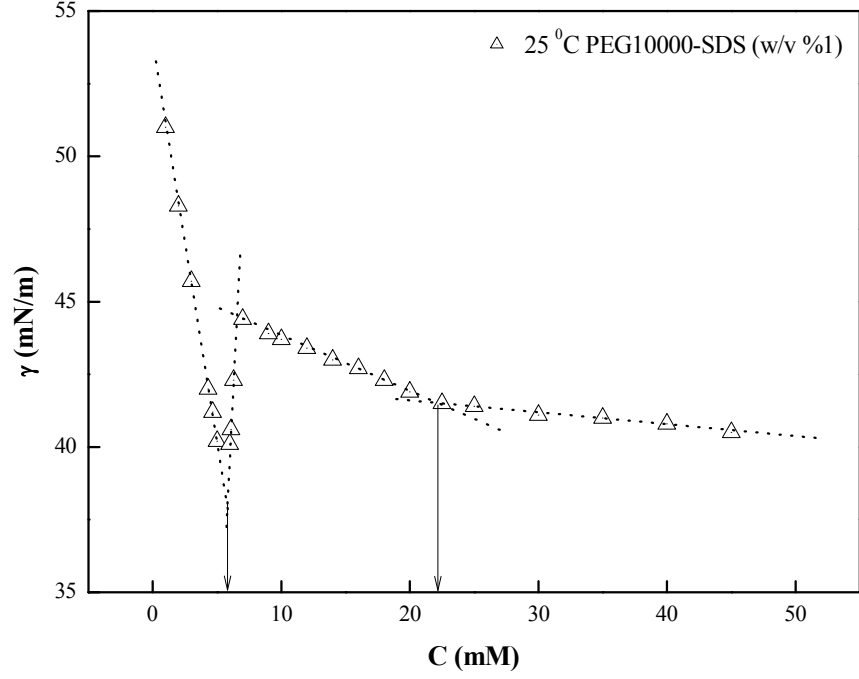
Şekil 4.127. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



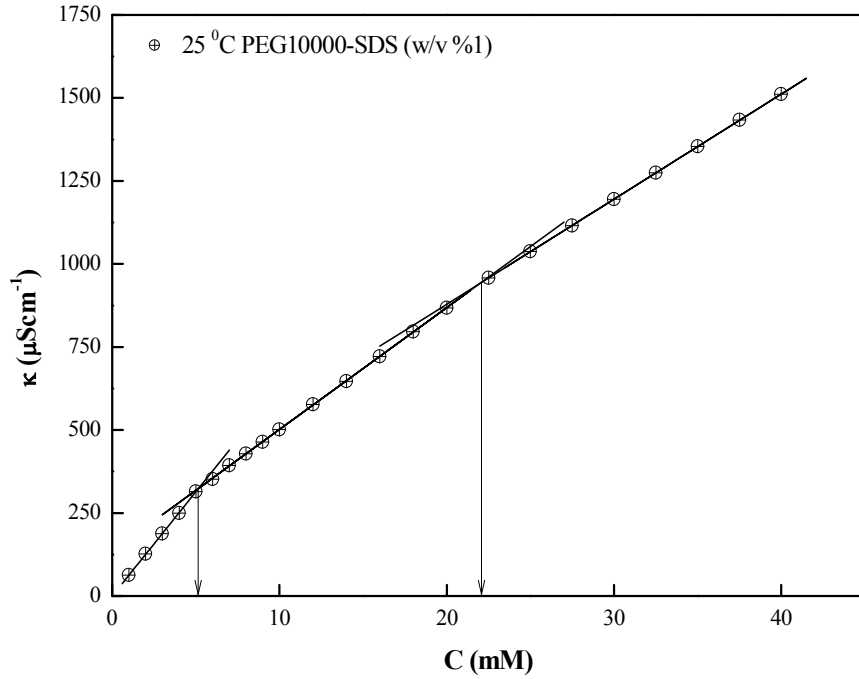
Şekil 4.128. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



Şekil 4.129. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.130. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık yüzey gerilimi değışimi



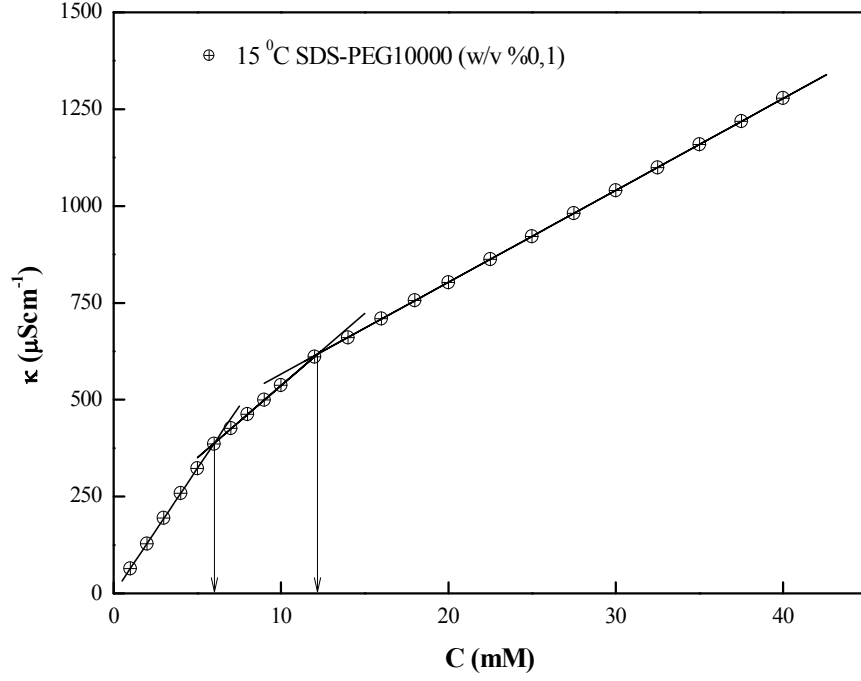
Şekil 4.131. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.31. 25 °C’ de SDS-PEG10000 çözeltilerinin CAC, C<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub> ve termodinamik parametreleri

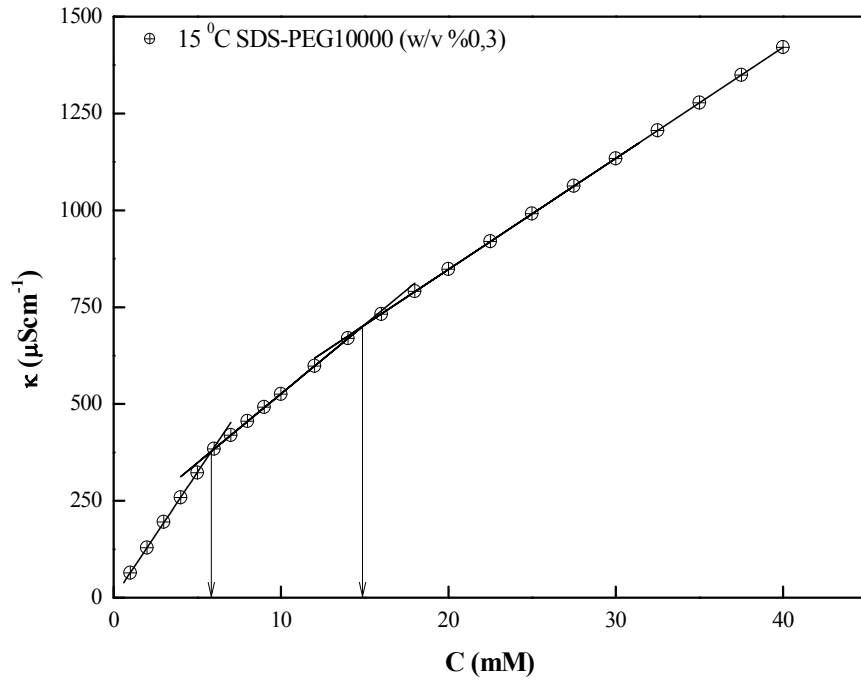
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	(-) $\Delta G_{mis}^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )	(-) $\Delta G_t^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,85	11,85	63,38	39,29	26,74	0,62	0,42	31,33	0,84
0,3	5,70	14,40	64,83	38,90	27,58	0,60	0,42	31,87	0,90
0,5	5,50	16,00	63,94	37,08	30,70	0,58	0,48	32,45	0,99
0,7	5,35	19,60	63,81	36,37	29,63	0,57	0,46	32,55	1,06
1,0	5,15	22,00	62,77	34,52	31,63	0,55	0,50	33,37	1,15

Tablo 4.32. 15 °C'de SDS'nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri

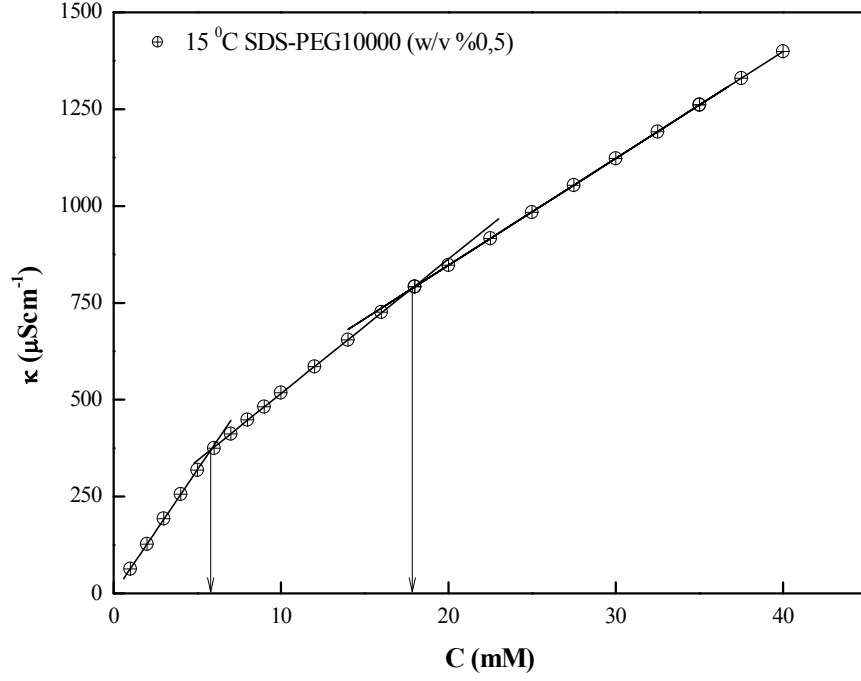
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	64,4	64,3	63,3	63,0	61,3
2,0	127,7	128,8	127,2	125,8	123,3
3,0	194,8	195,8	192,7	190,8	187,3
4,0	258,6	258,5	255,7	253,1	248,1
5,0	322,6	322,8	318,0	315,4	308,4
6,0	386,0	383,8	375,0	364,8	352,3
7,0	426,0	419,8	412,1	399,9	385,4
8,0	462,0	455,8	448,2	435,4	418,3
9,0	499,2	491,5	481,4	506,2	452,1
10,0	537,0	525,8	518,0	575,4	485,8
12,0	611,0	597,8	585,7	646,9	551,9
14,0	660,6	669,3	654,0	717,7	618,7
16,0	708,8	731,8	725,6	788,4	685,5
18,0	756,2	791,1	792,0	859,2	751,8
20,0	803,0	847,8	847,5	938,9	818,3
22,5	862,5	919,5	916,0	938,9	902,3
25,0	921,0	991,5	984,0	1010,4	980,3
27,5	981,0	1063,2	1054,0	1078,9	1051,8
30,0	1040,2	1133,8	1122,5	1147,9	1120,3
32,5	1099,5	1206,0	1192,0	1218,4	1190,3
35,0	1158,5	1277,7	1261,7	1285,4	1258,5
37,5	1218,5	1349,4	1330,0	1355,8	1327
40,0	1278,5	1421,1	1399,0	1425,2	1397,8



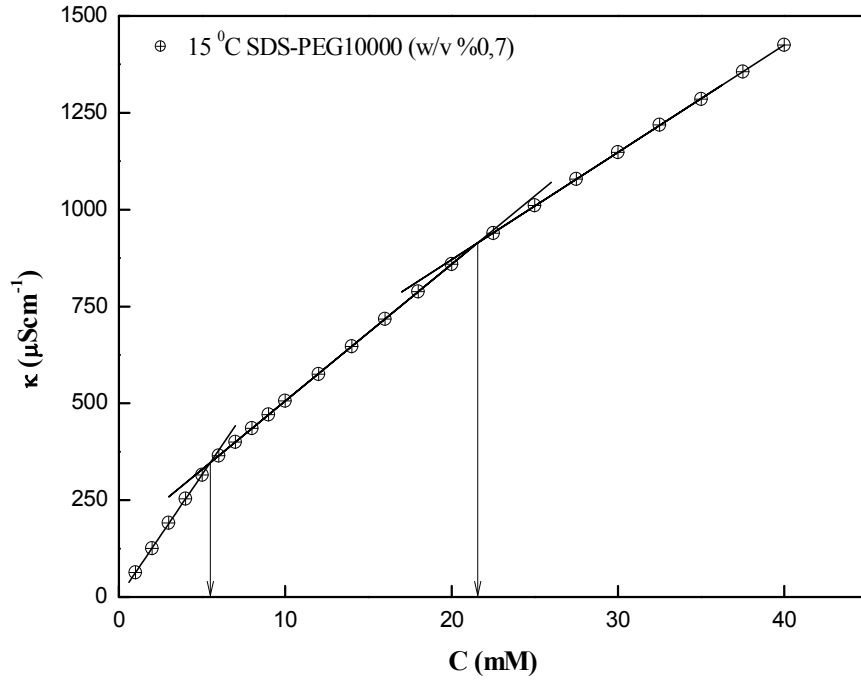
Şekil 4.132. 15 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.133. 15 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

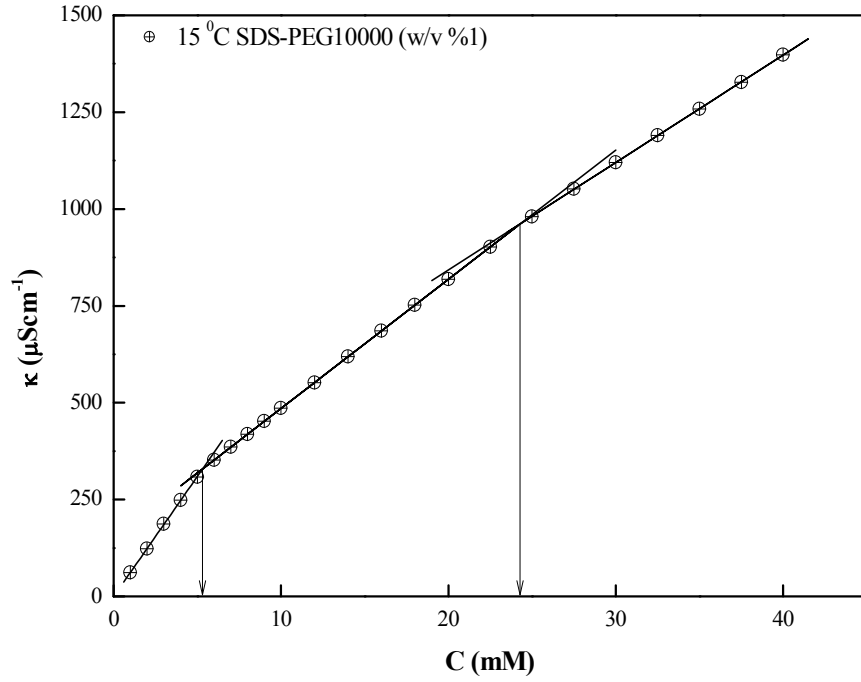


Şekil 4.134. 15 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.135. 15 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi





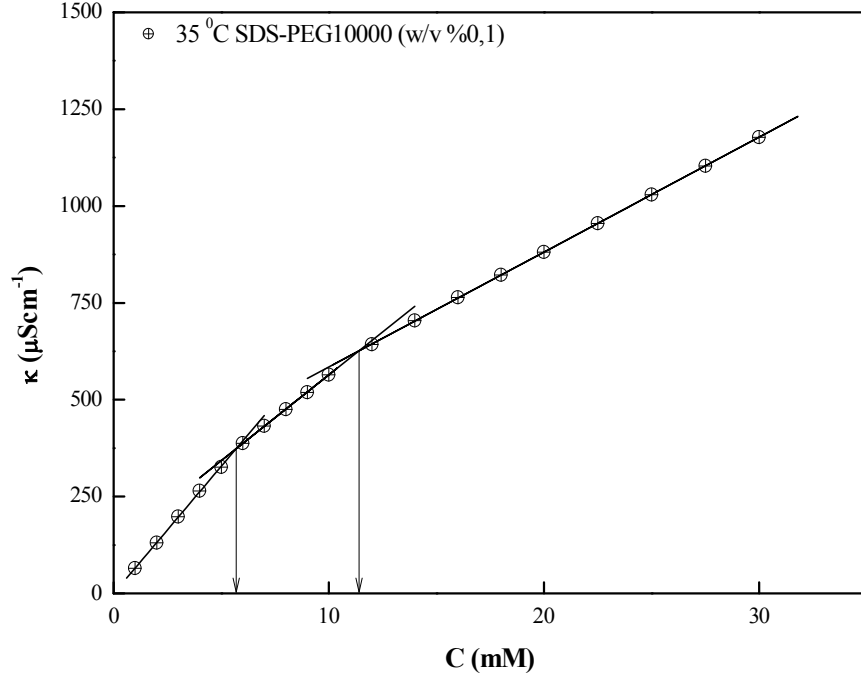
Şekil 4.136. 15 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değişimi

Tablo 4.33. 15 °C’ de SDS-PEG10000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

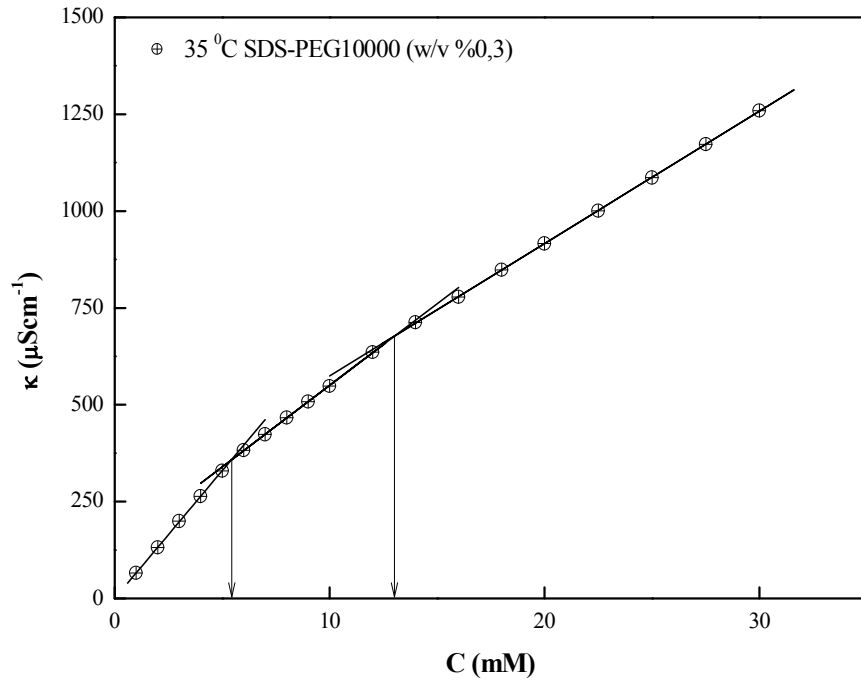
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	6,00	12,15	64,47	37,39	23,73	0,58	0,37	31,07	0,82
0,3	5,85	14,90	64,67	36,21	28,67	0,56	0,44	31,59	0,88
0,5	5,70	17,85	63,79	35,08	27,60	0,55	0,43	31,90	0,94
0,7	5,50	21,60	63,21	34,13	27,72	0,54	0,44	32,25	1,03
1,0	5,30	24,30	61,90	32,19	33,32	0,52	0,54	32,82	1,12

Tablo 4.34. 35 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

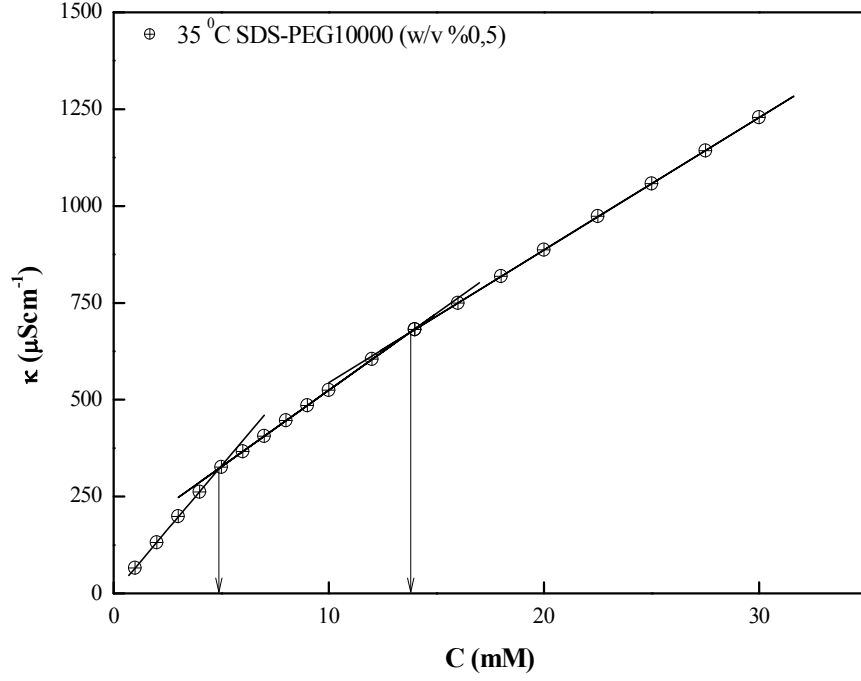
Sürfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	64,9	65,3	65,5	68,9	63,4
2,0	130,7	131,6	131,3	133,8	125,7
3,0	198,0	199,6	198,5	201,8	192,1
4,0	264,2	264,0	262,2	271,5	252,4
5,0	326,2	328,9	325,8	333,5	310,4
6,0	387,2	382,3	366,2	374,2	355,2
7,0	432,1	423,5	406,0	413,5	396,4
8,0	475,2	466,3	446,2	452,5	438,6
9,0	519,1	507,8	485,5	492,0	480,2
10,0	564,2	548,7	525,0	531,7	522,7
12,0	642,7	635,5	604,5	608,5	605,4
14,0	703,7	712,1	681,7	688,5	686,4
16,0	763,7	777,9	749,5	763,5	773,8
18,0	821,8	847,9	819,0	832,5	840,2
20,0	880,8	916,3	886,7	901,5	906,9
22,5	955,5	1000,8	973,5	988,5	991,9
25,0	1029,2	1086,3	1057,7	1077,5	1075,3
27,5	1103,5	1172,5	1142,9	1163,5	1161,5
30,0	1177,7	1258,8	1229,0	1249,4	1246,1



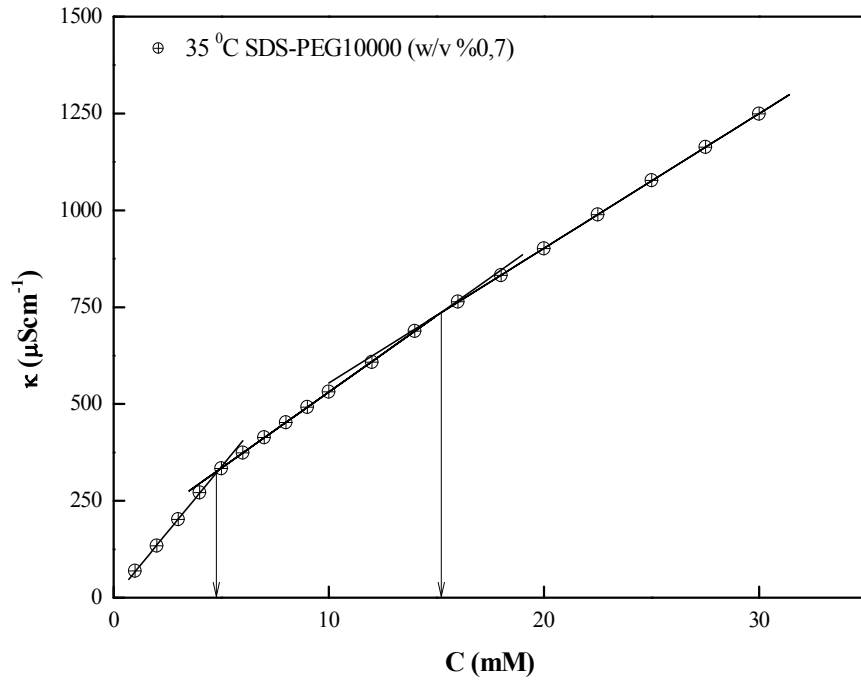
Şekil 4.137. 35 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



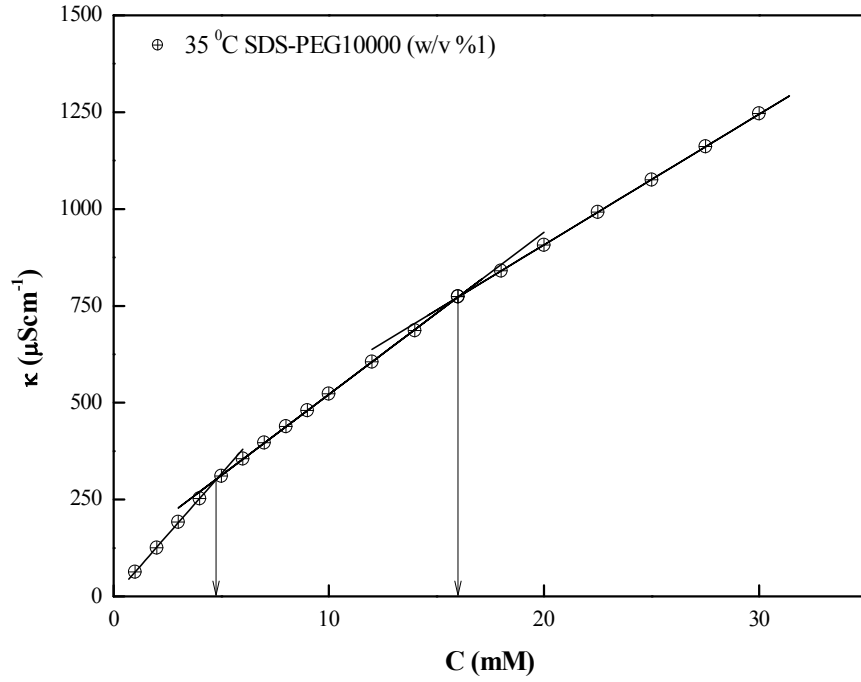
Şekil 4.138. 35 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.139. 35 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.140. 35 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



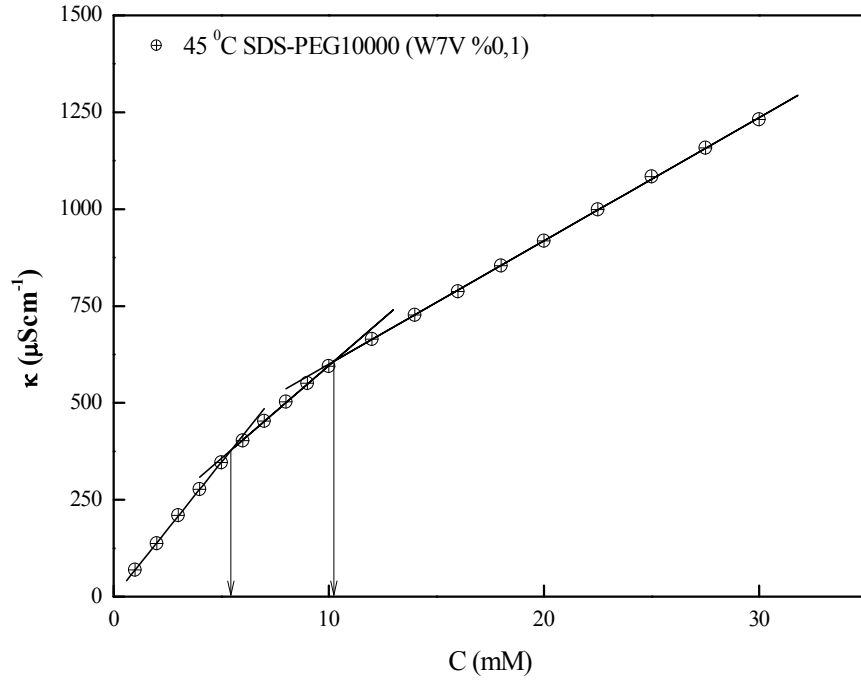
Şekil 4.141. 35 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.35. 35 °C’ de SDS-PEG10000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

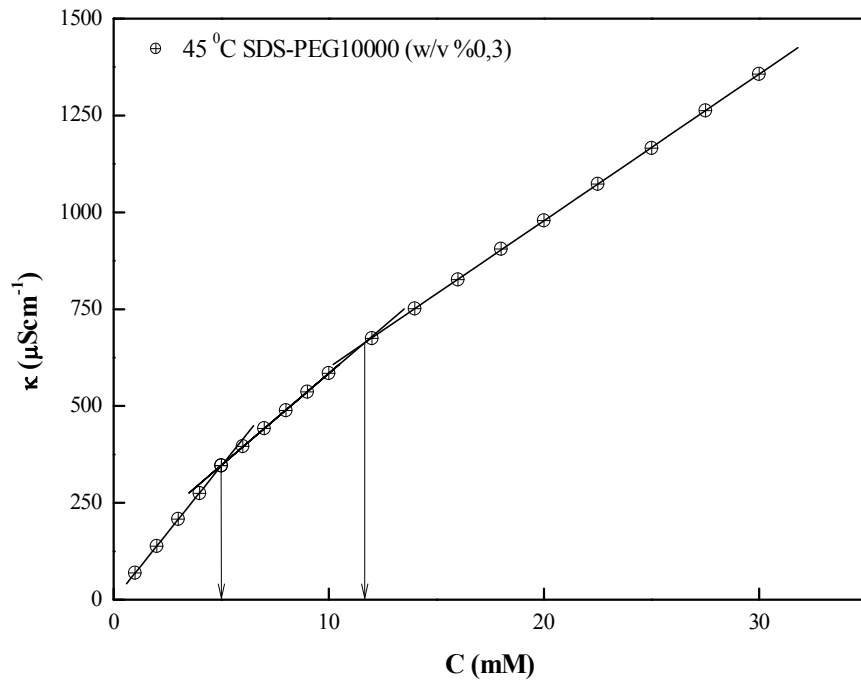
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,70	11,40	65,61	44,64	29,66	0,65	0,45	31,76	1,05
0,3	5,45	13,00	65,96	42,21	34,20	0,64	0,52	32,15	1,17
0,5	4,95	13,90	65,73	41,41	34,23	0,63	0,52	32,73	1,41
0,7	4,80	15,30	67,58	41,90	34,77	0,62	0,51	33,07	1,49
1,0	4,65	16,00	65,34	39,85	33,74	0,61	0,52	33,43	1,57

Tablo 4.36. 45 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

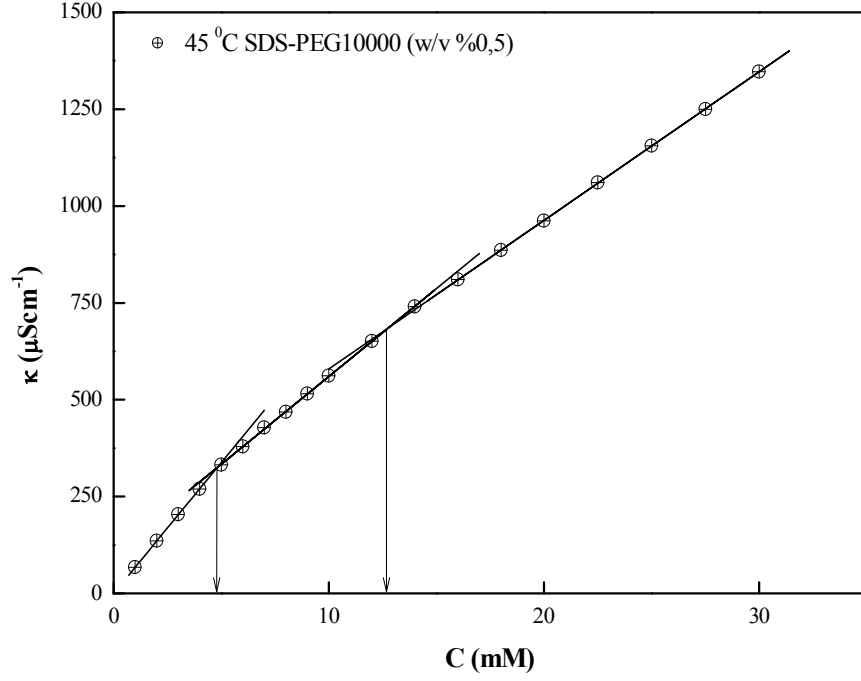
Sürfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	69,2	68,9	67,0	66,4	65,4
2,0	137,3	138,5	135,4	132,6	131,0
3,0	209,9	208,3	204,0	199,9	197,4
4,0	276,9	274,7	269,3	265,4	261,8
5,0	345,9	346,3	332,0	325,4	320,4
6,0	402,7	395,5	379,0	369,7	363,4
7,0	453,3	442,4	427,8	414,9	407,4
8,0	502,7	488,5	468,5	457,9	449,9
9,0	551,1	536,5	515,4	505,9	494,6
10,0	594,7	584,7	561,8	549,9	538,0
12,0	664,7	674,5	650,8	638,4	626,6
14,0	727,2	751,5	740,0	733,4	712,9
16,0	787,7	826,4	810,0	806,4	795,4
18,0	853,7	905,5	886,0	880,9	866,4
20,0	917,7	978,8	962,0	953,7	939,4
22,5	998,7	1073,1	1060,0	1047,9	1029,9
25,0	1083,7	1165,8	1155,7	1140,4	1119,8
27,5	1158,3	1262,5	1250,0	1233,1	1210,4
30,0	1231,7	1357	1347,0	1326,4	1301,2



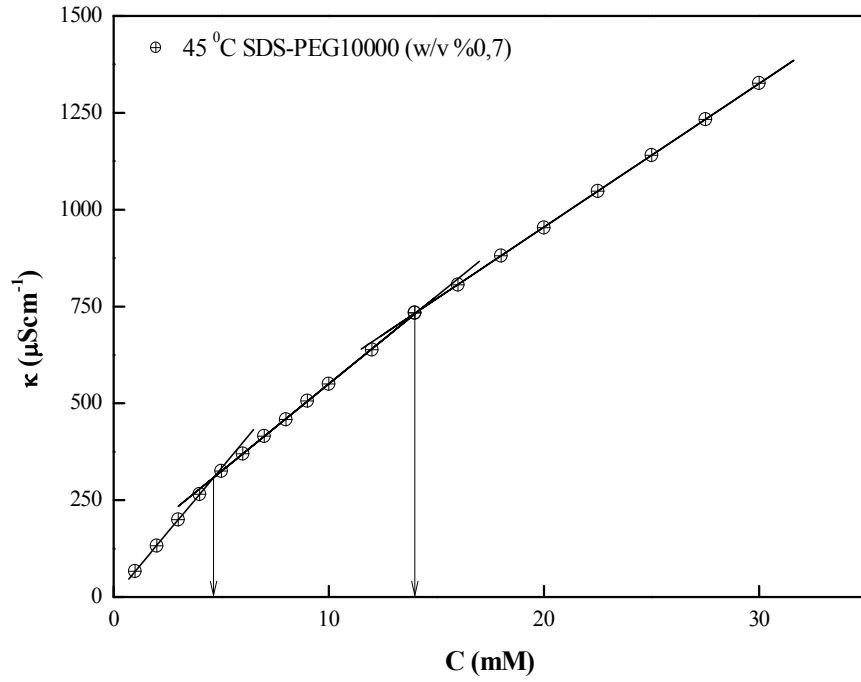
Şekil 4.142. 45 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.143. 45 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

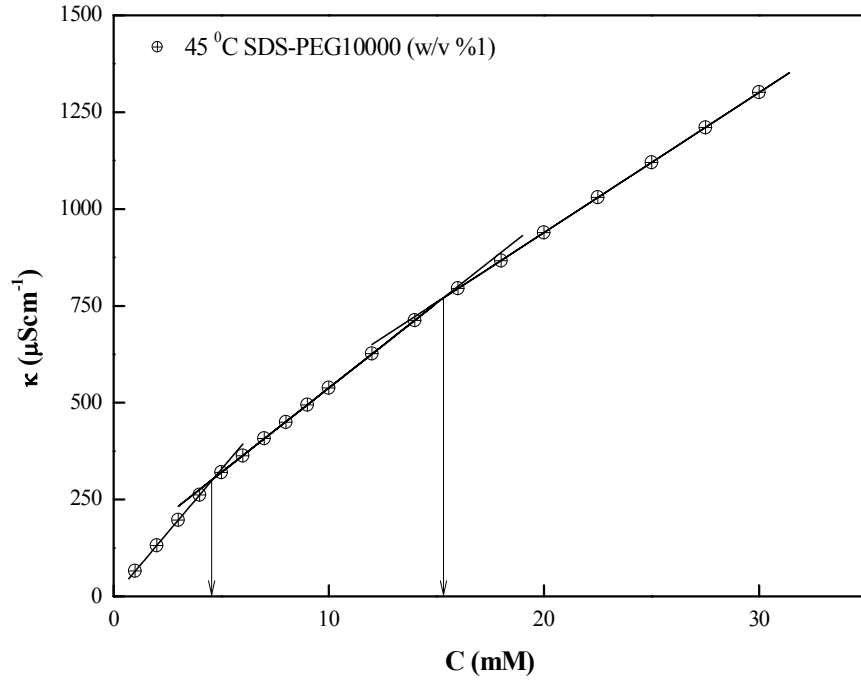


Şekil 4.144. 45 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.145. 45 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi





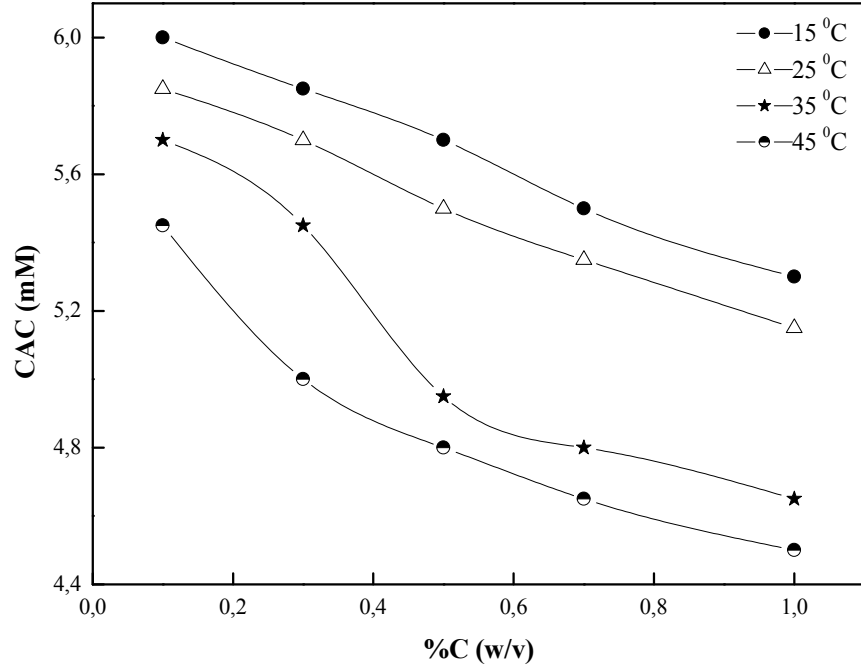
Şekil 4.146. 45 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG10000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.37. 45 °C’ de SDS-PEG10000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

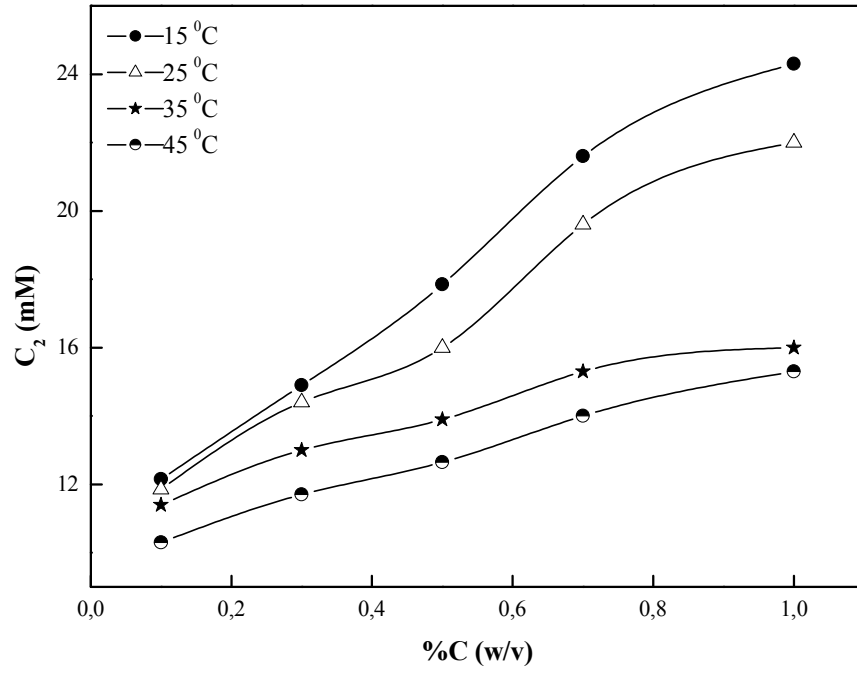
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	5,45	10,30	69,30	48,00	31,77	0,69	0,46	31,98	1,33
0,3	5,00	11,70	69,10	47,51	37,84	0,68	0,55	32,52	1,55
0,5	4,80	12,65	67,55	45,35	38,37	0,67	0,57	32,91	1,66
0,7	4,65	14,00	66,43	45,21	37,09	0,66	0,56	33,27	1,75
1,0	4,50	15,30	65,56	43,70	36,15	0,65	0,55	33,64	1,83

Tablo 4.38. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda SDS-PEG10000 sistemine ait etkileşim parametreleri

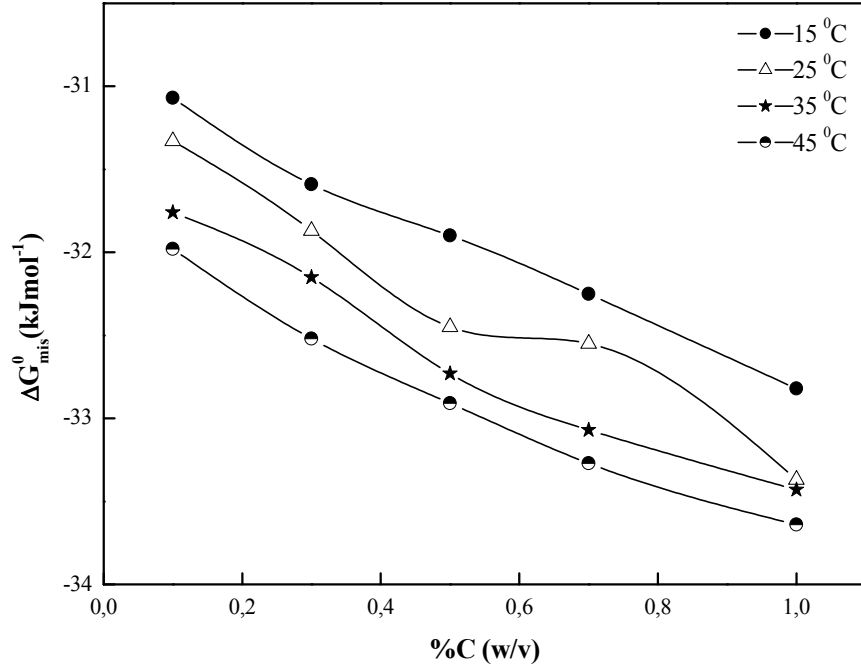
Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	Sıcaklık (°C)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$(-\Delta G_t^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mis}^o$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{mis}^o$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,1	15	6,00	12,15	31,07	0,82	3,08	97,14
	25	5,85	11,85	31,33	0,84	3,20	94,35
	35	5,70	11,40	31,76	1,05	3,35	92,20
	45	5,45	10,30	31,98	1,33	3,46	89,64
0,3	15	5,85	14,90	31,59	0,88	5,13	91,83
	25	5,70	14,40	31,87	0,90	5,34	88,98
	35	5,45	13,00	32,15	1,17	5,54	86,35
	45	5,00	11,70	32,52	1,55	5,73	84,20
0,5	15	5,70	17,85	31,90	0,94	5,93	90,12
	25	5,50	16,00	32,45	0,99	6,22	87,98
	35	4,95	13,90	32,73	1,41	6,41	85,41
	45	4,80	12,65	32,91	1,66	6,64	82,57
0,7	15	5,50	21,60	32,25	1,03	6,17	90,51
	25	5,35	19,60	32,55	1,06	6,47	87,47
	35	4,80	15,30	33,07	1,49	6,67	85,67
	45	4,65	14,00	33,27	1,75	6,90	82,88
1,0	15	5,30	24,30	32,82	1,12	6,34	91,89
	25	5,15	22,00	33,37	1,15	6,65	89,62
	35	4,65	16,00	33,43	1,57	6,72	86,68
	45	4,50	15,30	33,64	1,83	7,05	83,58



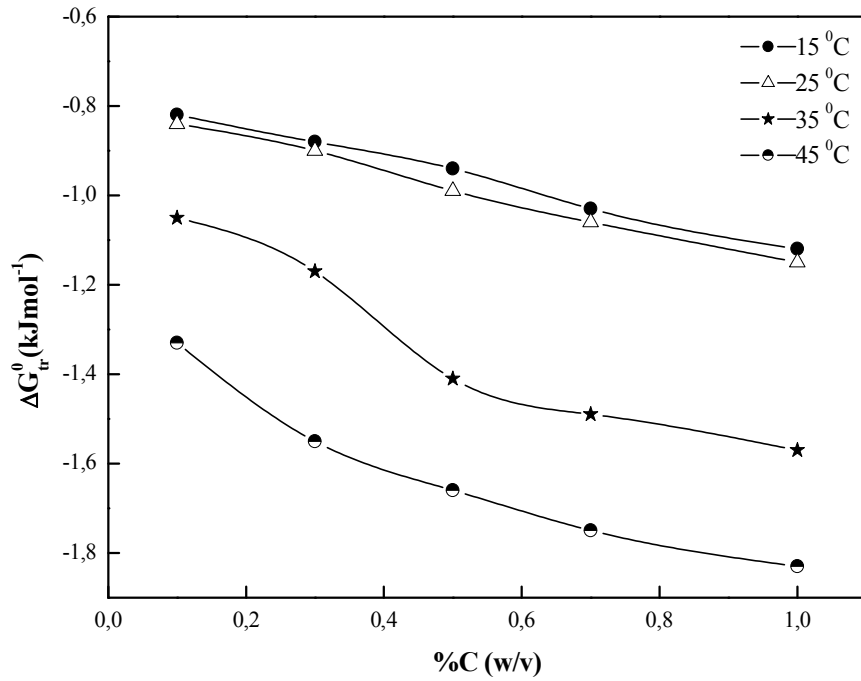
Şekil 4.147. PEG10000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



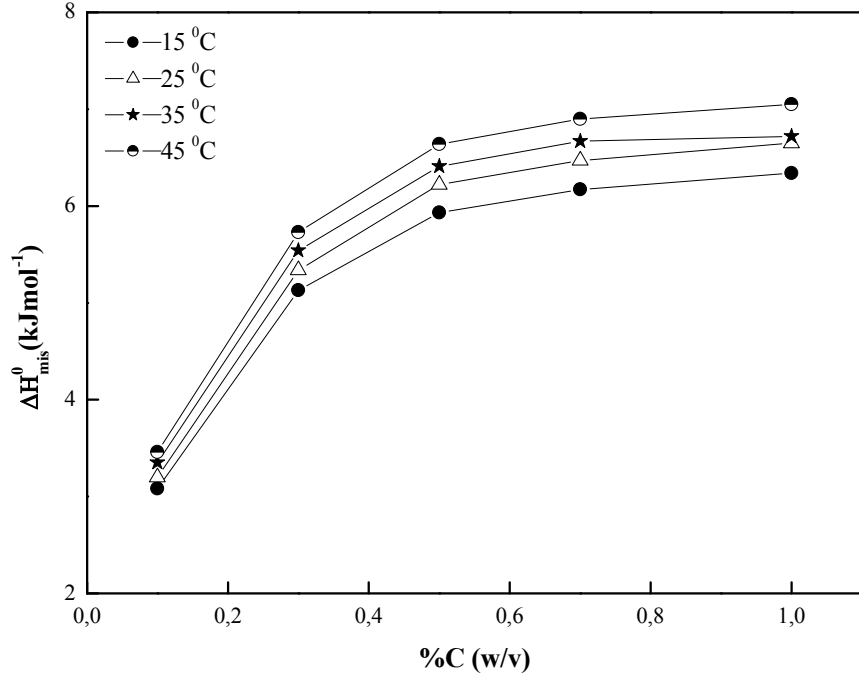
Şekil 4.148. PEG10000-SDS sistemleri için C<sub>2</sub> değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



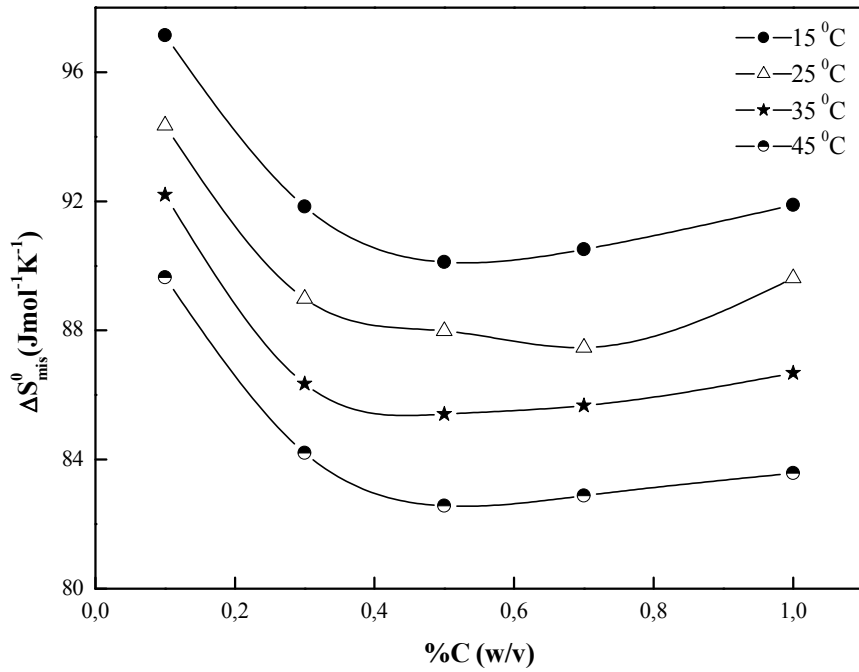
Şekil 4.149. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



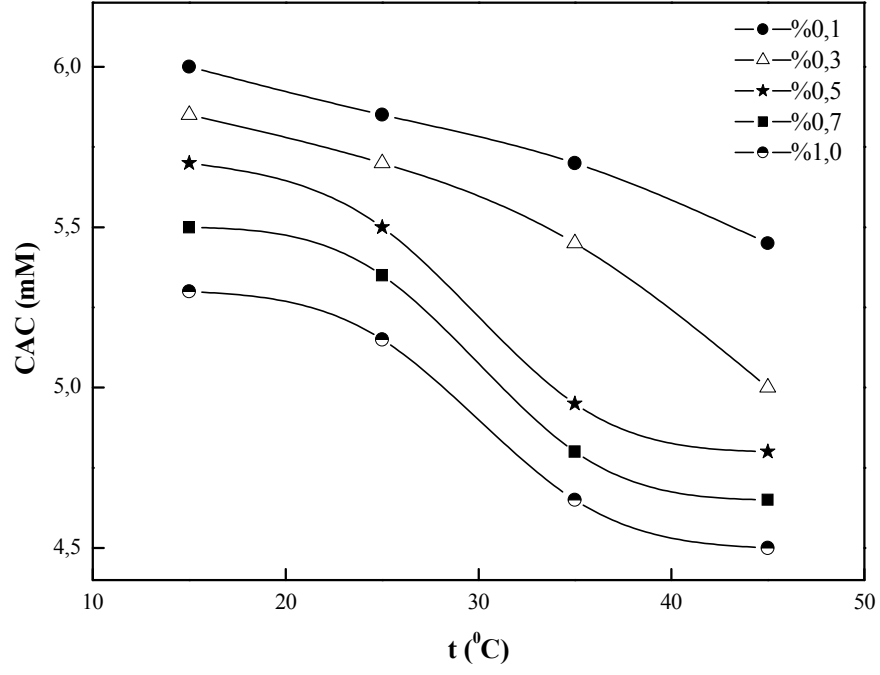
Şekil 4.150. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{tr}^o$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



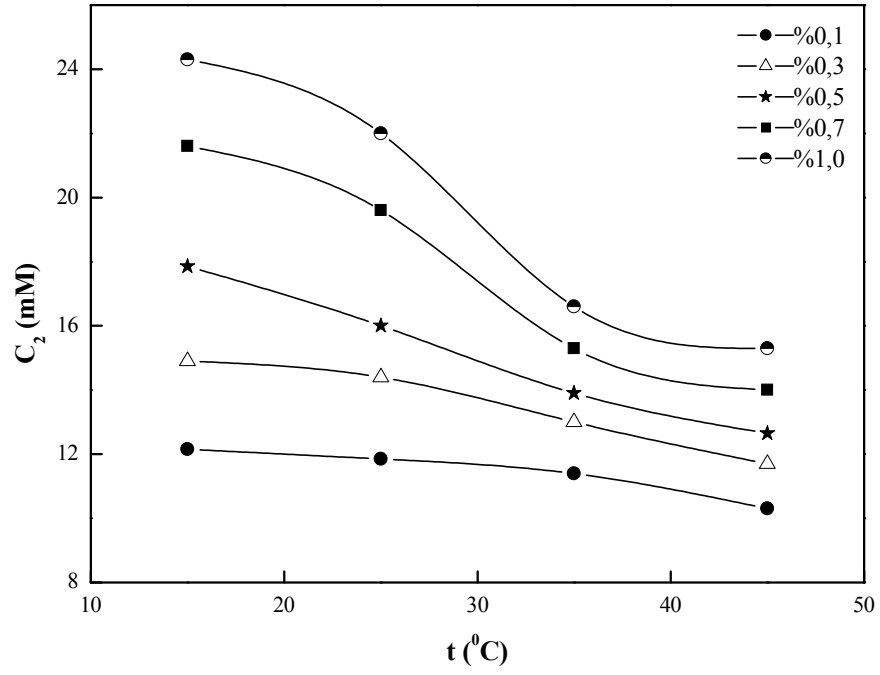
Şekil 4.151. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



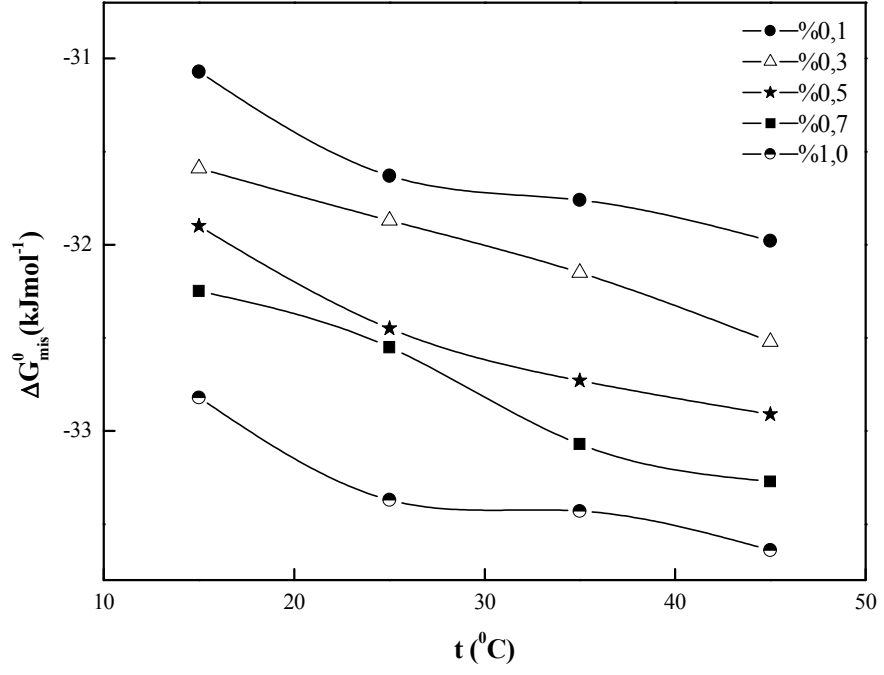
Şekil 4.152. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



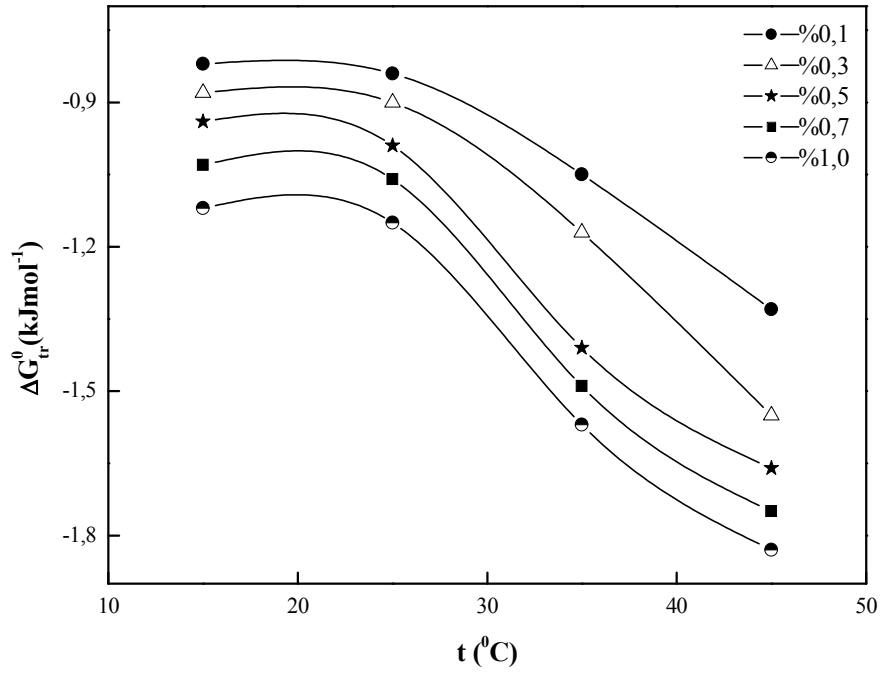
Şekil 4.153. PEG10000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin sıcaklık ile değişimi



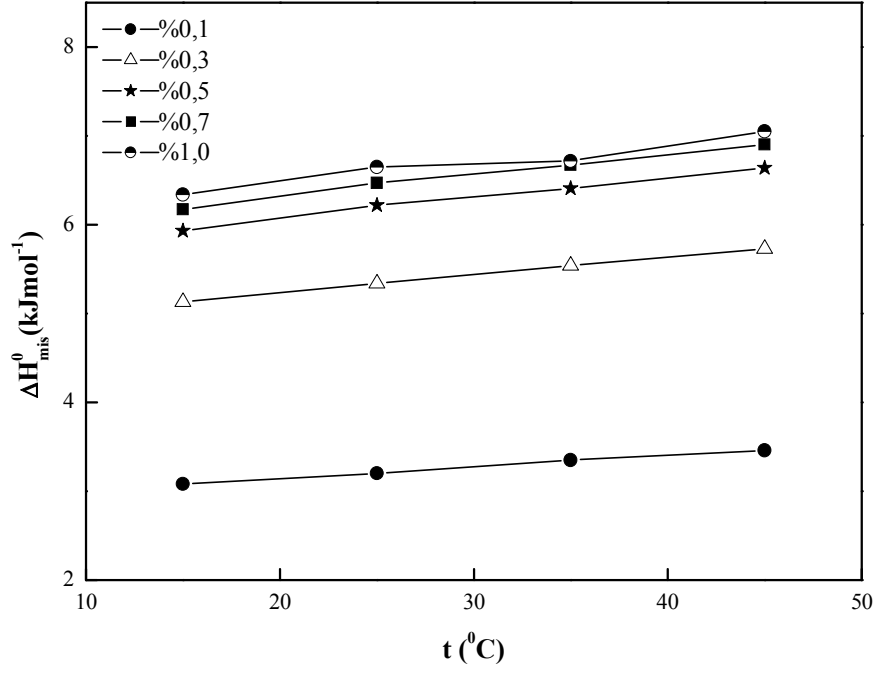
Şekil 4.154. PEG10000-SDS sistemleri için  $C_2$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



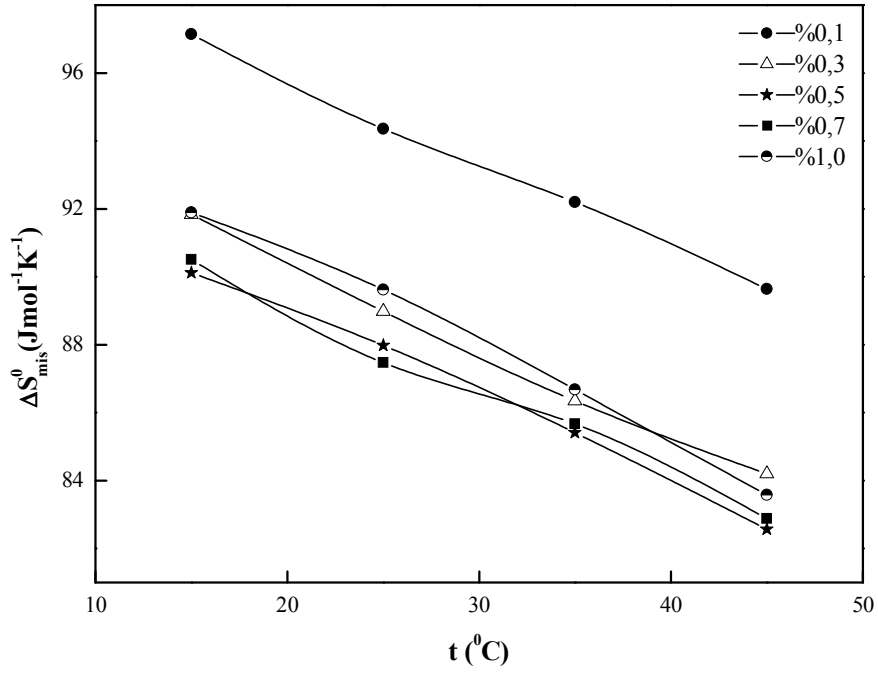
Şekil 4.155. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.156. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{tr}^0$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.157. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



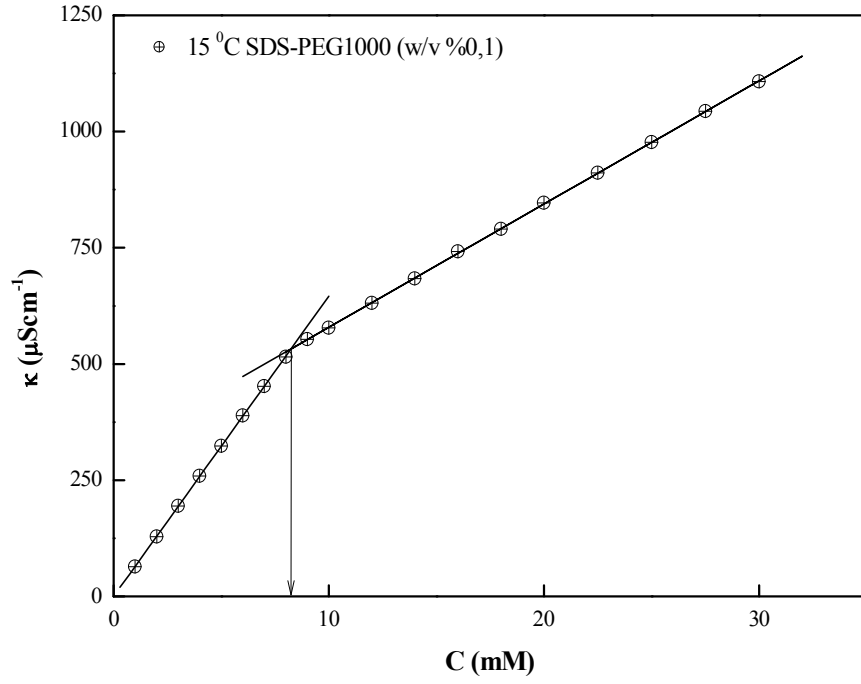
Şekil 4.158. PEG10000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi



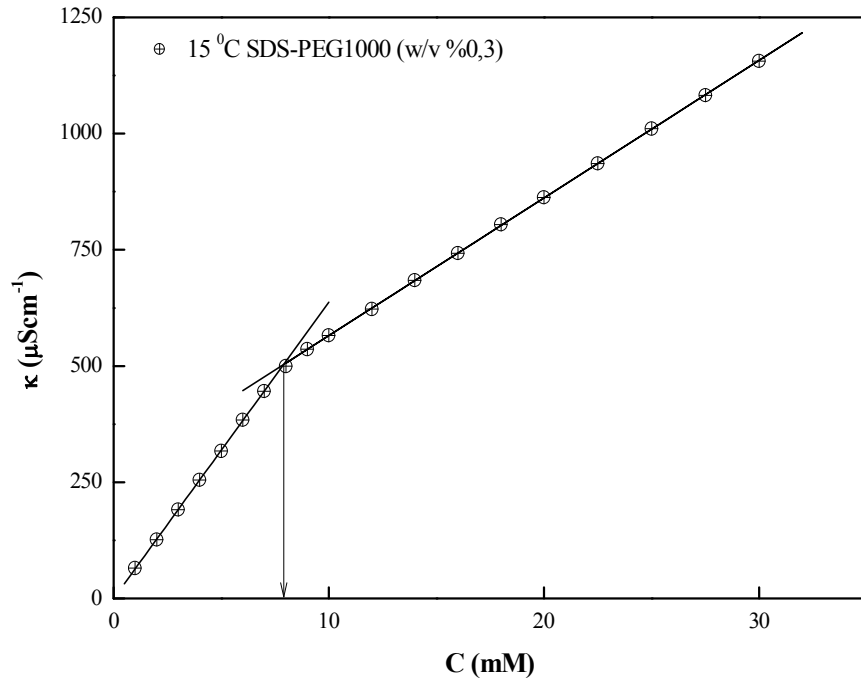
#### 4.2.5. SDS-PEG1000 Etkileşimi

Tablo 4.39. 15 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin spesifik iletkenlik değerleri

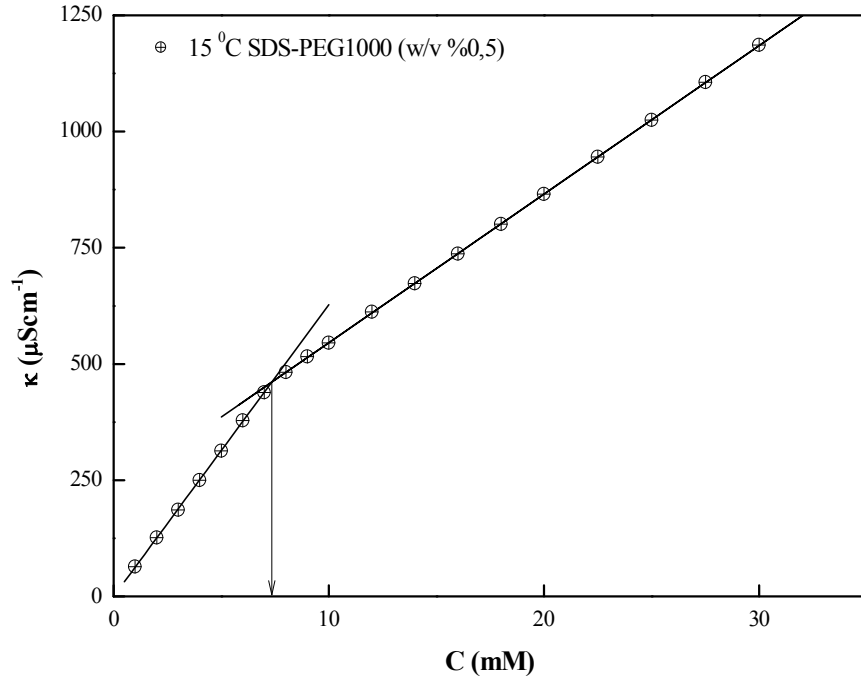
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	64,0	65,5	64,1	60,0	63,0
2,0	128,1	126,0	126,2	121,7	125,8
3,0	194,7	191,0	185,9	182,5	186,4
4,0	259,0	254,5	249,9	239,0	251,0
5,0	323,3	317,5	312,9	303,0	315,0
6,0	388,9	384,0	378,4	363,0	377,0
7,0	452,0	446,0	438,8	423,3	437,5
8,0	515,3	500,0	481,9	459,0	469,0
9,0	553,0	536,5	515,8	492,0	504,0
10,0	577,3	565,5	545,4	522,5	535,0
12,0	631,3	622,5	611,9	584,5	600,0
14,0	683,3	684,5	673,4	648,2	666,0
16,0	741,7	742,5	736,9	711,8	731,0
18,0	790,3	804,5	800,9	774,0	797,0
20,0	846,3	862,5	865,4	838,0	862,0
22,5	911,0	935,5	945,5	916,0	943,5
25,0	977,3	1010,5	1024,9	995,0	1025,0
27,5	1043,5	1082,2	1106,0	1074,0	1107,0
30,0	1107,3	1156,0	1185,9	1152,0	1188,0



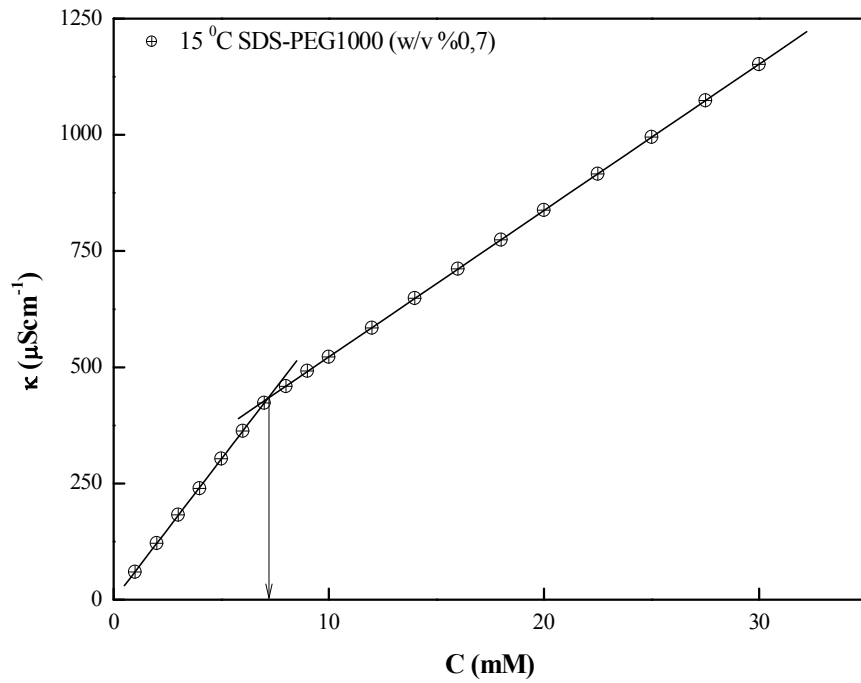
Şekil 4.159. 15 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



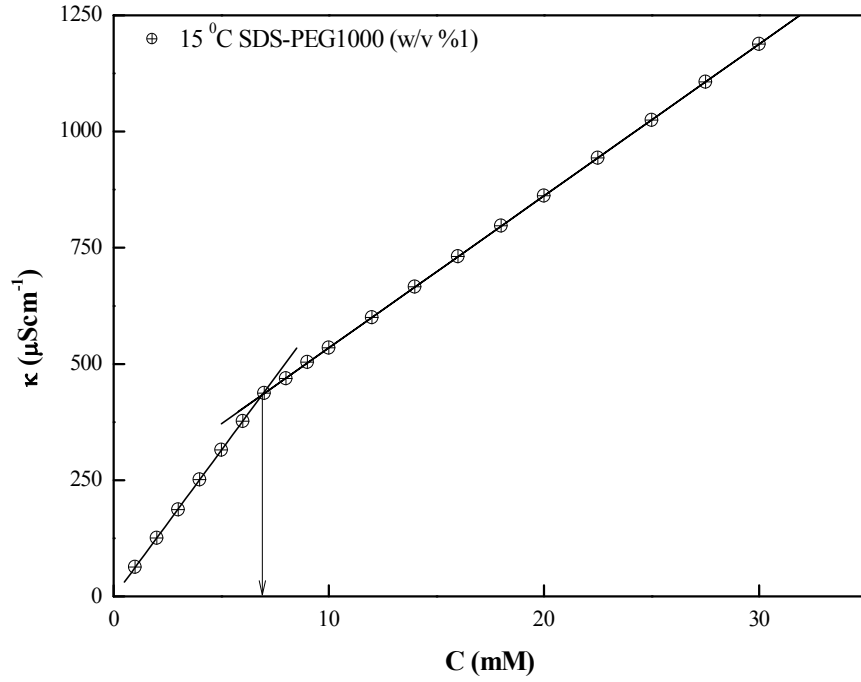
Şekil 4.160. 15 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.161. 15 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.162. 15 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



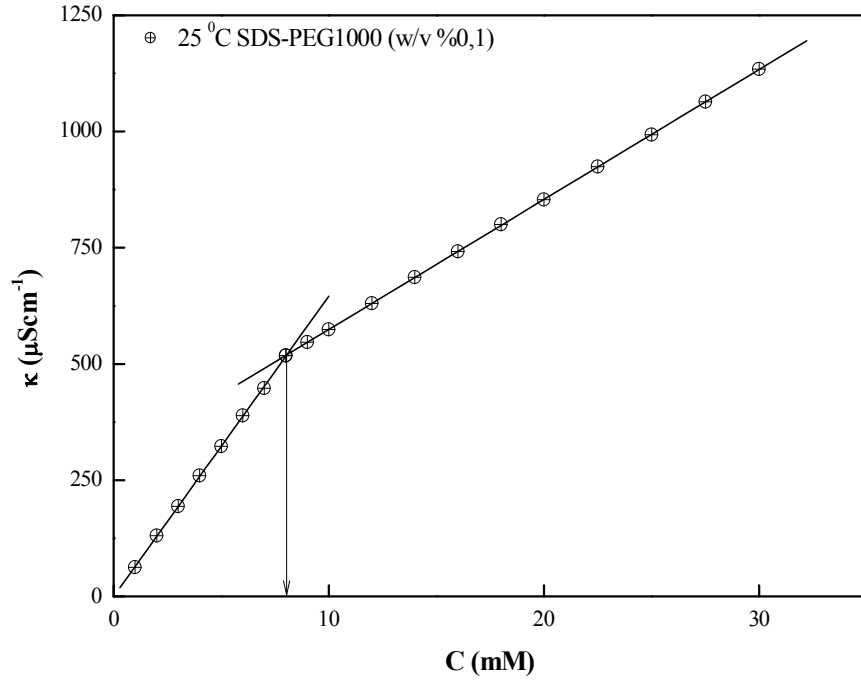
Şekil 4.163. 15 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.40. 15 °C’ de SDS-PEG1000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\alpha_1$  ve termodinamik parametreleri

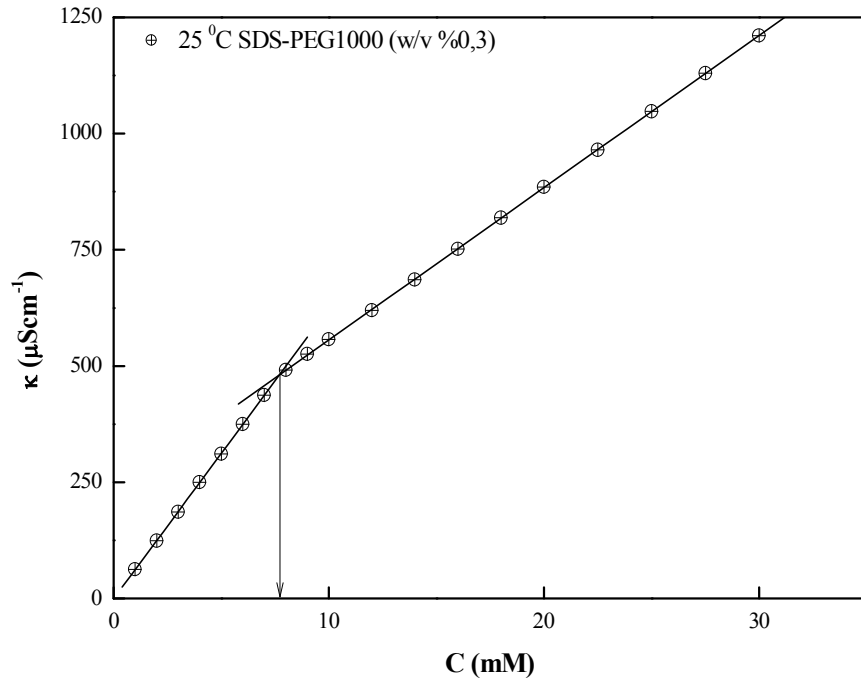
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	$S_1$	$S_2$	$\alpha_1$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
0,1	8,25	64,60	26,52	0,41	33,57
0,3	7,90	63,73	29,61	0,46	32,68
0,5	7,40	62,73	31,96	0,51	31,85
0,7	7,20	60,44	31,51	0,52	31,73
1,0	6,90	62,92	32,68	0,53	31,67

Tablo 4.41. 25 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

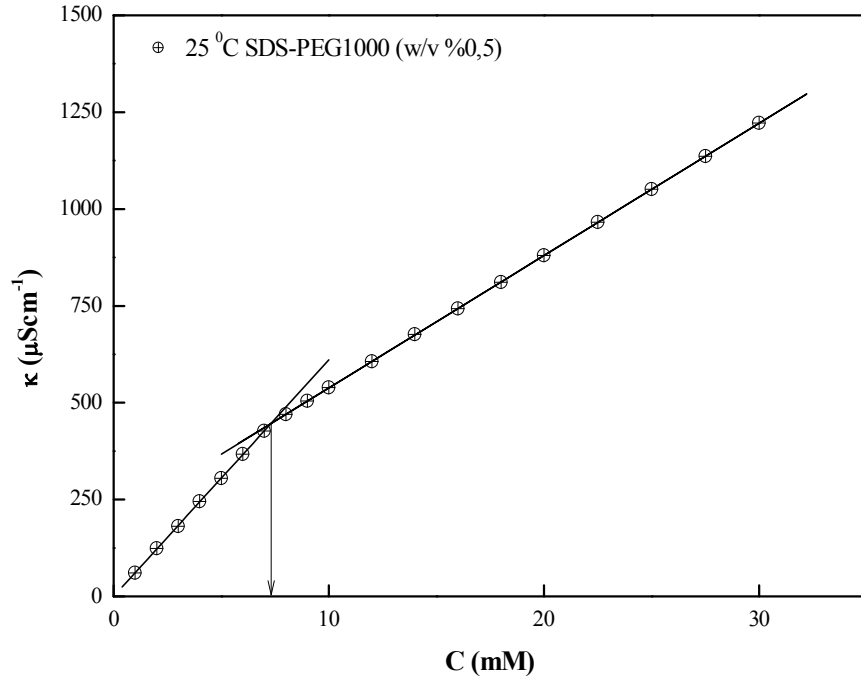
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	62,4	62,5	61,0	55,2	54,5
2,0	130,2	124,0	123,4	112,5	107,5
3,0	193,8	186,3	180,8	167,0	162,0
4,0	259,7	250,0	244,7	223,5	216,0
5,0	323,0	311,0	305,0	277,5	268,0
6,0	389,0	375,0	367,0	337,5	325,0
7,0	448,0	437,0	427,0	389,5	378,0
8,0	518,0	491,5	470,0	425,5	412,0
9,0	546,7	525,5	504,6	459,0	451,2
10,0	574,0	557,0	539,0	493,5	481,5
12,0	630,0	620,0	606,0	562,5	554,0
14,0	686,5	686,0	676,0	629,5	623,0
16,0	742,0	752,0	743,0	699,5	694,0
18,0	800,0	819,0	811,0	766,5	764,0
20,0	853,5	885,0	880,0	835,5	834,5
22,5	924,0	965,0	966,0	921,0	922,0
25,0	993,0	1048,0	1051,0	1007,5	1010,5
27,5	1064,0	1130,0	1136,0	1092,0	1097,5
30,0	1134,0	1211,0	1222,0	1177,5	1185,0



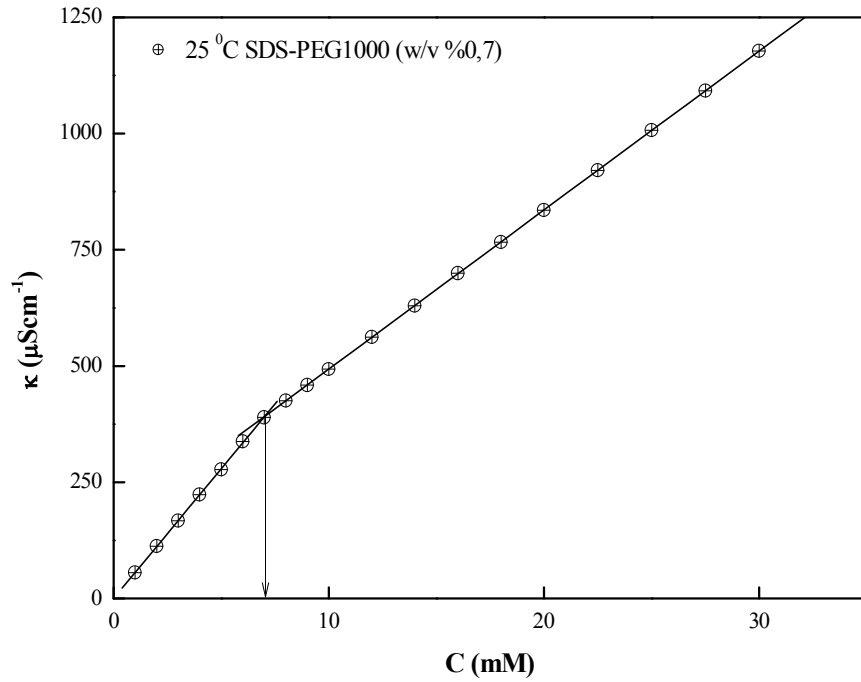
Şekil 4.164. 25 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



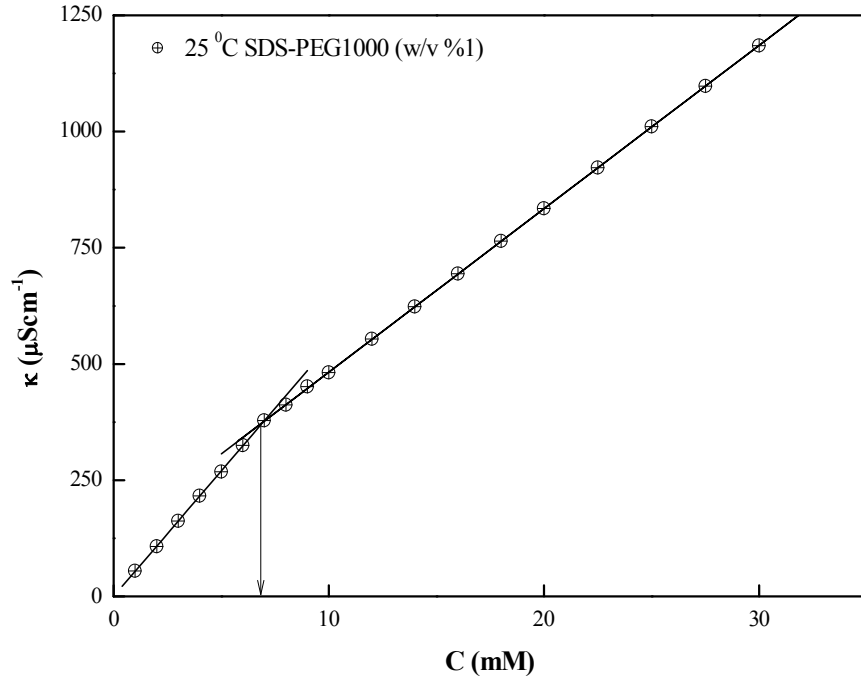
Şekil 4.165. 25 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.166. 25 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.167. 25 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.168. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

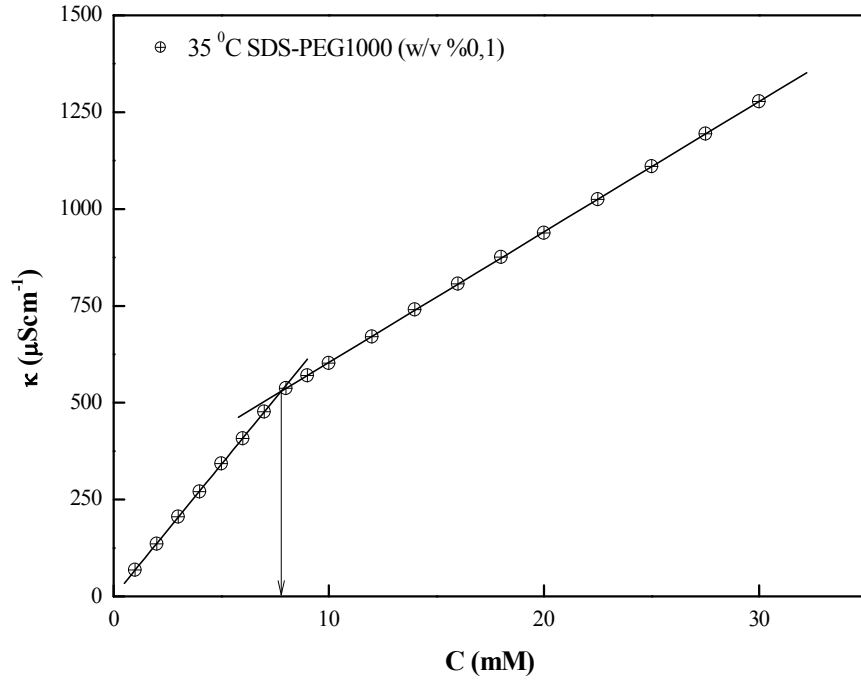
Tablo 4.42. 25 °C’ de SDS-PEG1000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\alpha_1$  ve termodinamik parametreleri

Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	$S_1$	$S_2$	$\alpha_1$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
0,1	8,00	64,61	27,98	0,43	34,42
0,3	7,75	62,51	32,76	0,50	33,00
0,5	7,30	61,05	34,17	0,56	31,90
0,7	7,10	55,84	34,20	0,61	30,89
1,0	6,75	54,00	35,16	0,65	30,17

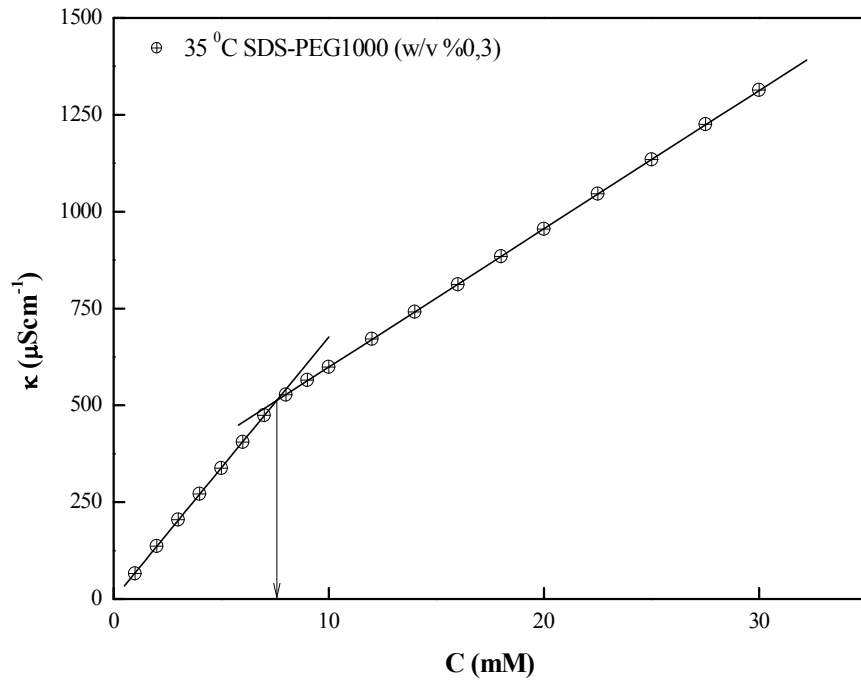


Tablo 4.43. 35 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

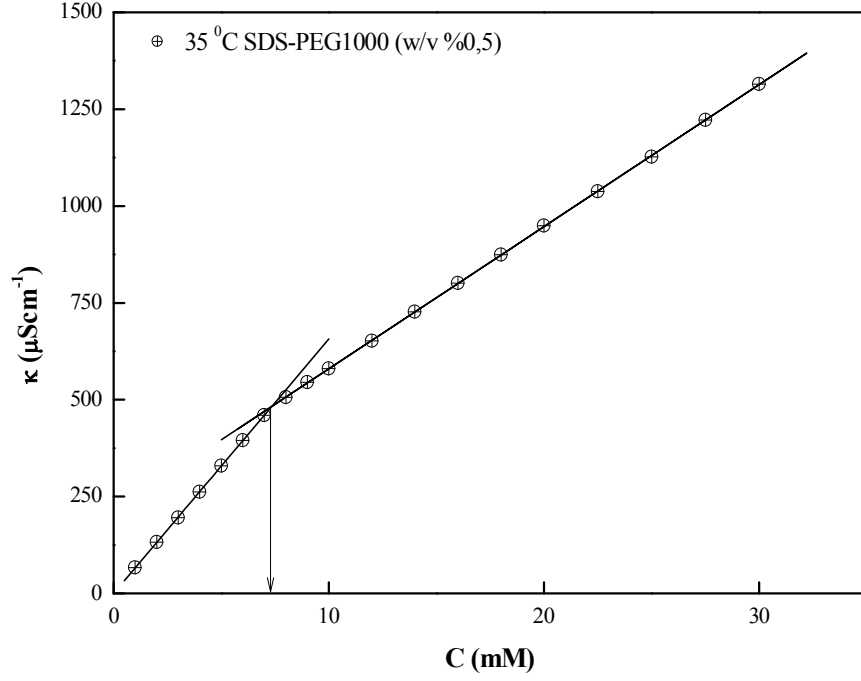
Surfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	67,9	66,0	66,3	66,4	56,0
2,0	136,0	136,5	132,3	128,6	113,3
3,0	205,5	204,5	195,0	194,4	171,5
4,0	270,5	271,5	262,0	258,4	226,0
5,0	342,5	337,5	329,0	323,4	281,0
6,0	407,5	405,5	395,0	390,4	340,0
7,0	476,5	474,2	459,7	454,8	392,0
8,0	537,5	527,5	506,0	491,4	430,8
9,0	570,2	565,2	544,8	531,4	471,0
10,0	602,5	598,5	580,0	568,4	509,0
12,0	670,5	671,5	652,0	650,4	591,0
14,0	740,0	741,5	727,0	725,4	671,0
16,0	806,5	811,5	801,0	802,4	750,0
18,0	875,5	884,5	874,0	880,9	829,0
20,0	938,5	955,5	949,0	959,2	912,5
22,5	1025,0	1046,0	1038,0	1057,0	1012,0
25,0	1110,0	1134,5	1127,0	1153,4	1111,5
27,5	1194,0	1225,3	1222,0	1252,0	1212,0
30,0	1278,0	1313,5	1315,0	1347,4	1312,0



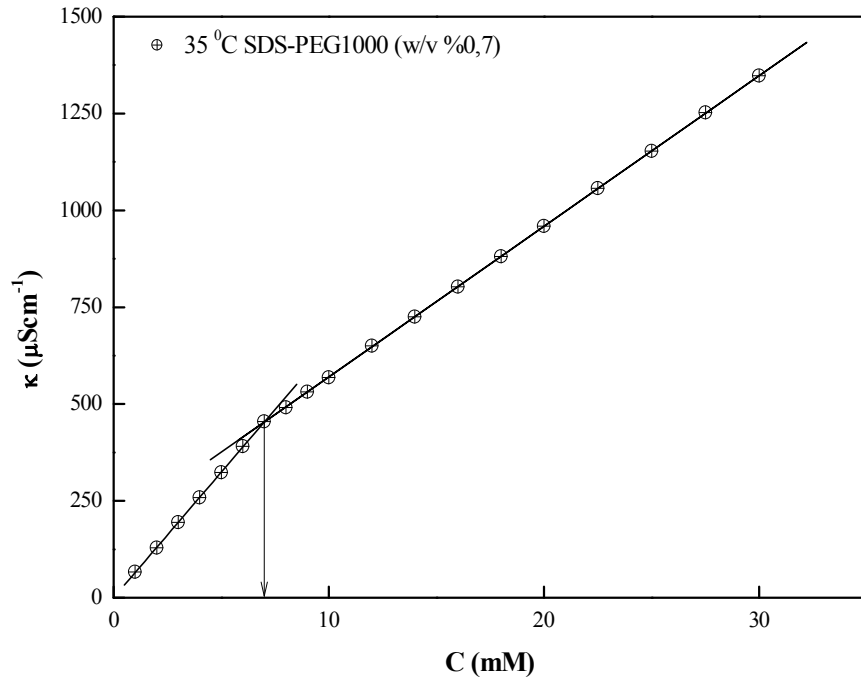
Şekil 4.169. 35 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



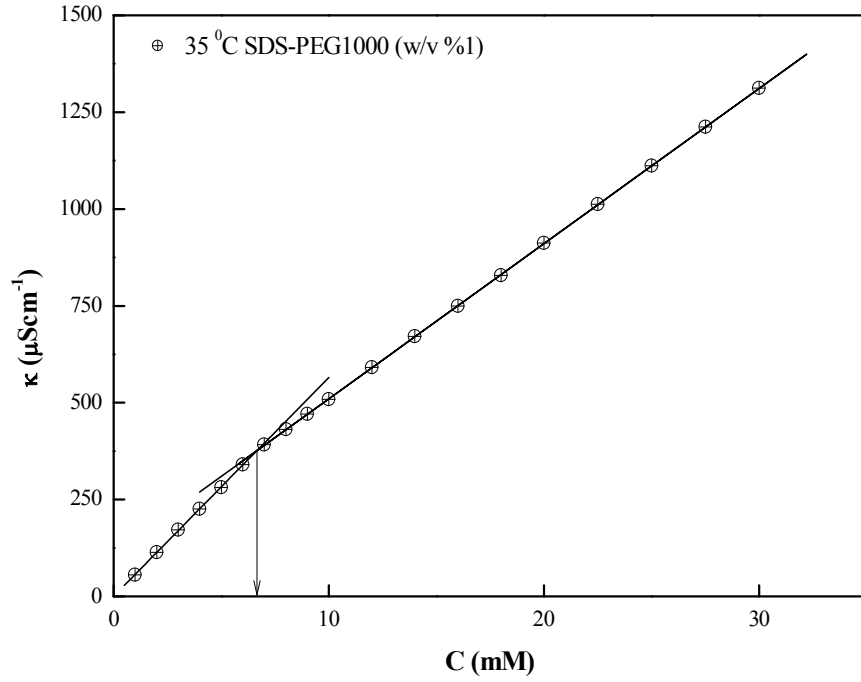
Şekil 4.170. 35 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.171. 35 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.172. 35 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



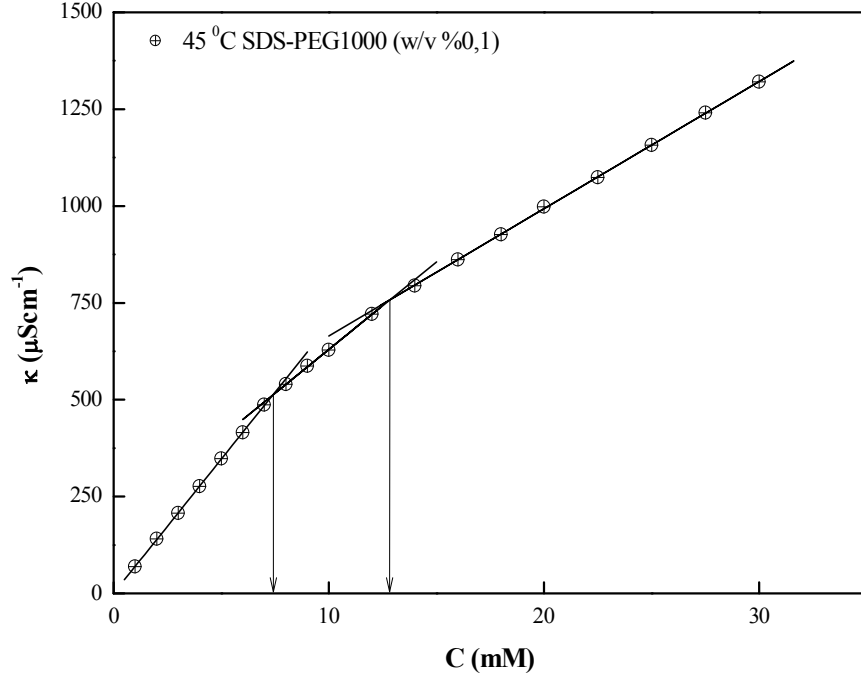
Şekil 4.173. 25 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

Tablo 4.44. 35 °C’ de SDS-PEG1000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\alpha_1$  ve termodinamik parametreleri

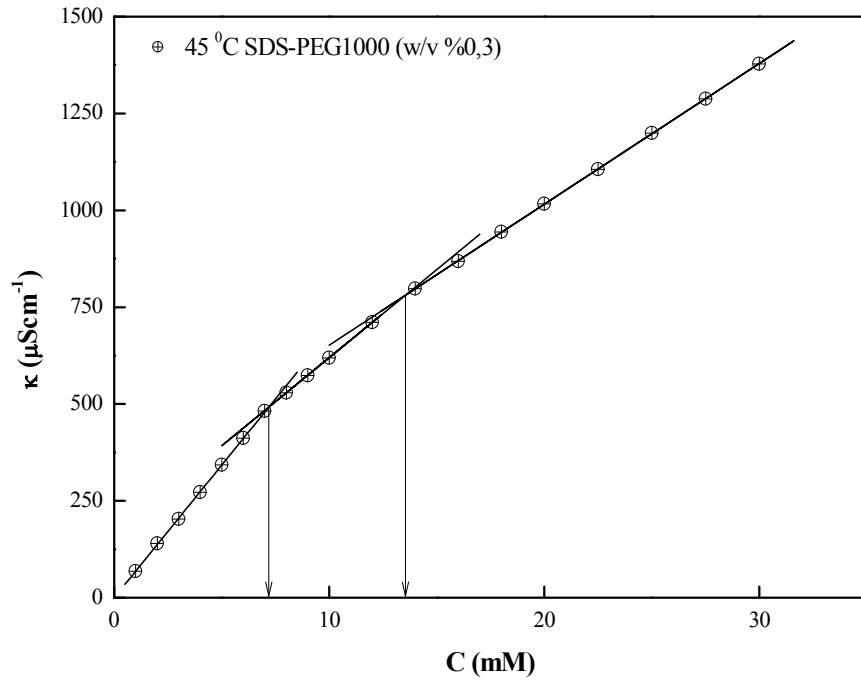
Polimer Konsantrasyonu %(w/v)	CAC (mM)	$S_1$	$S_2$	$\alpha_1$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
0,1	7,80	68,07	33,70	0,49	34,31
0,3	7,60	67,64	35,72	0,53	33,50
0,5	7,10	65,73	36,70	0,56	33,07
0,7	7,00	64,81	38,90	0,60	32,20
1,0	6,65	56,50	40,09	0,71	29,84

Tablo 4.45. 45 °C’de SDS’nin %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin iletkenlik değerleri

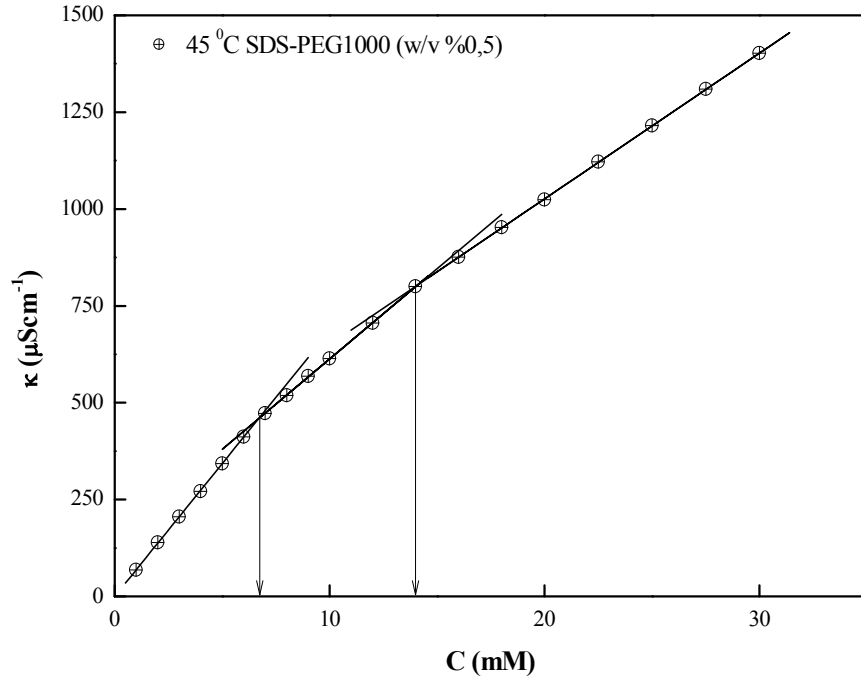
Sürfaktan Konsantrasyonu (mM)	Polimer Konsantrasyonu (w/v)				
	%0,1	%0,3	%0,5	%0,7	%1,0
	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )
1,0	69,0	68,2	68,2	67,2	65,3
2,0	140,6	139,6	138,7	134,9	128,3
3,0	207,2	203,2	205,7	200,2	194,3
4,0	276,2	271,9	271,6	270,2	259,3
5,0	348,2	343,2	343,0	335,9	321,3
6,0	415,2	411,5	412,2	403,2	389,0
7,0	487,0	481,6	472,3	459,0	440,3
8,0	540,2	529,2	519,2	504,7	483,3
9,0	587,2	573,8	568,5	551,5	530,5
10,0	628,2	619,2	614,2	597,7	572,3
12,0	721,2	711,2	706,2	690,7	663,3
14,0	794,2	797,2	799,7	785,7	751,3
16,0	861,2	868,2	875,7	863,2	836,3
18,0	926,2	944,2	952,2	939,7	910,3
20,0	998,2	1016,2	1024,2	1015,7	990,3
22,5	1073,8	1105,8	1121,5	1113,5	1089,0
25,0	1157,2	1199,2	1215,2	1208,7	1185,3
27,5	1240,2	1287,8	1309,5	1305,6	1285,5
30,0	1320,2	1378,2	1402,2	1403,1	1385,3



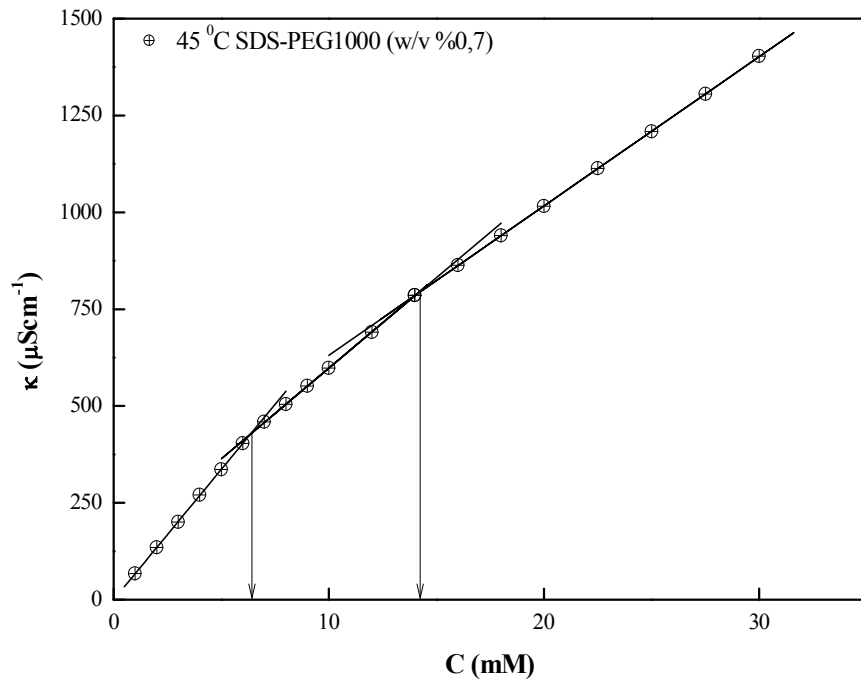
Şekil 4.174. 45 °C’de SDS’ nin %0,1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



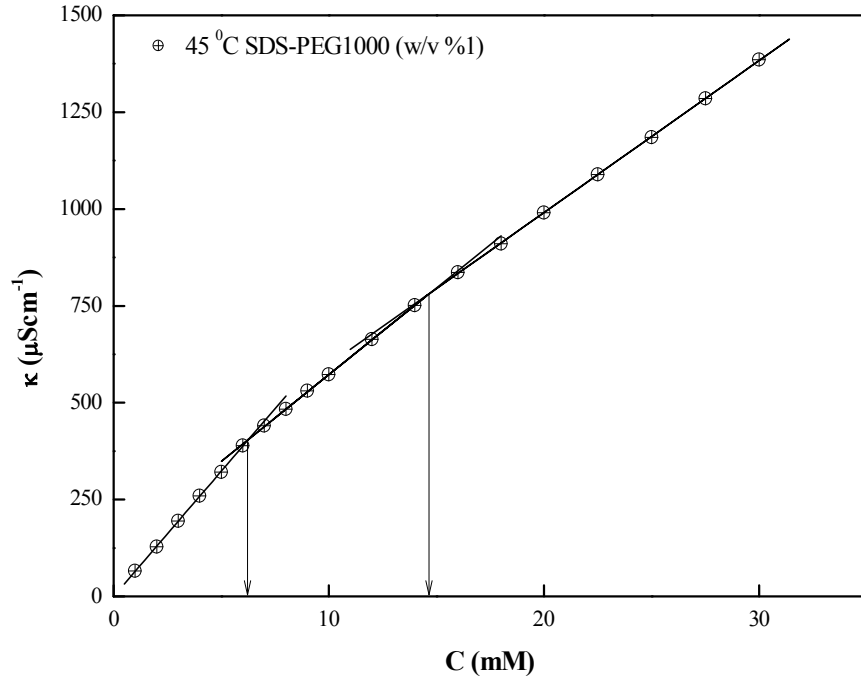
Şekil 4.175. 45 °C’de SDS’ nin %0,3 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.176. 45 °C’de SDS’ nin %0,5 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.177. 45 °C’de SDS’ nin %0,7 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi



Şekil 4.178. 45 °C’de SDS’ nin %1 (w/v) oranında PEG1000 içeren çözeltilerinin konsantrasyona karşılık spesifik iletkenlik değışimi

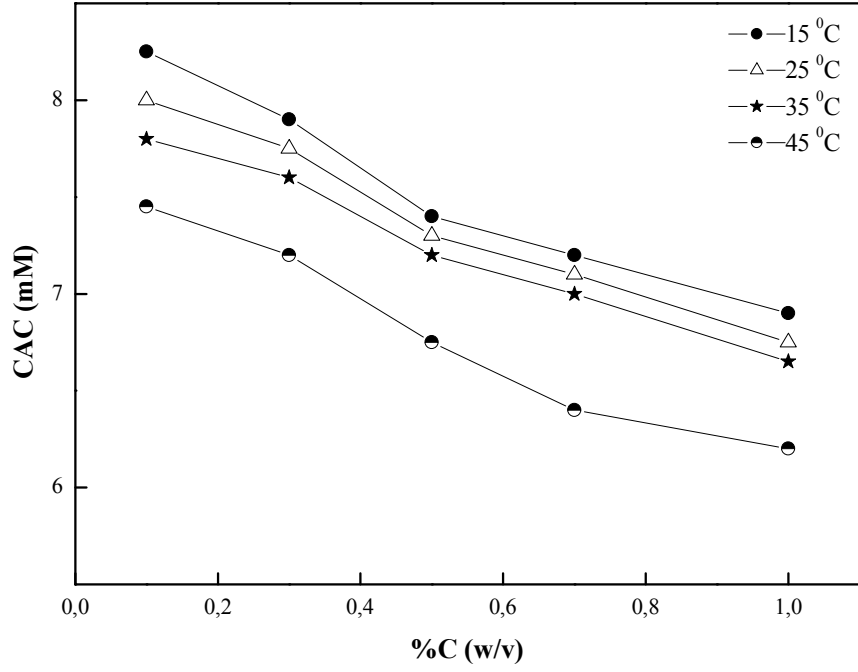
Tablo 4.46. 45 °C’ de SDS-PEG1000 çözeltilerinin CAC,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ve termodinamik parametreleri

Polimer Konsantrasyonu % (w/v)	CAC (mM)	$C_2$ (mM)	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$(-\Delta G_{mis}^o)$ (kJmol <sup>-1</sup> )
0,1	7,45	12,80	69,22	45,25	32,85	0,65	0,47	31,84
0,3	7,20	13,50	68,46	45,50	36,39	0,66	0,53	31,72
0,5	6,75	14,00	68,54	46,67	37,62	0,68	0,55	31,47
0,7	6,40	14,20	67,23	46,80	38,55	0,69	0,57	31,42
1,0	6,20	14,65	64,64	44,75	39,29	0,70	0,61	31,29

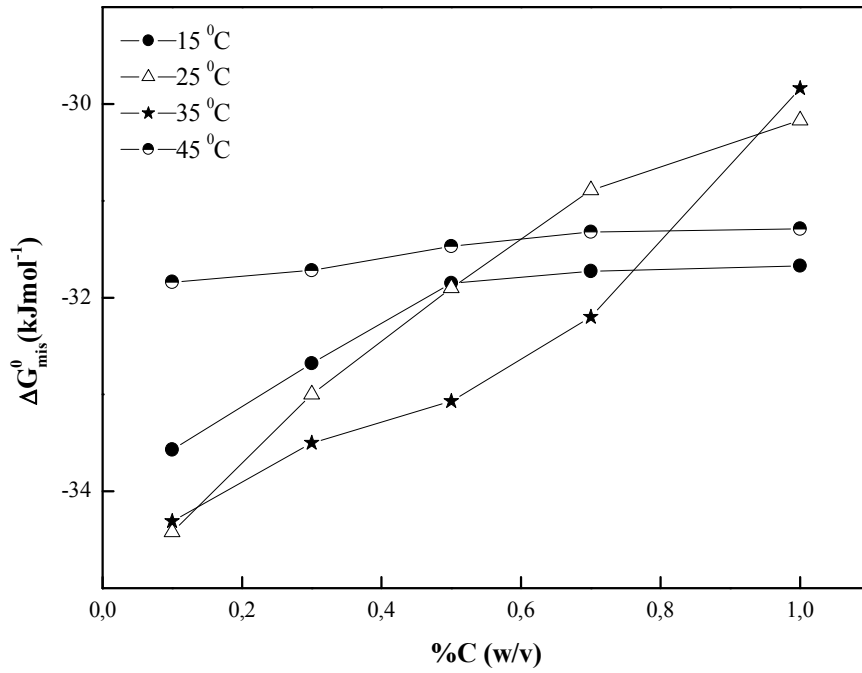


Tablo 4.47. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda SDS-PEG1000 sistemine ait etkileşim parametreleri

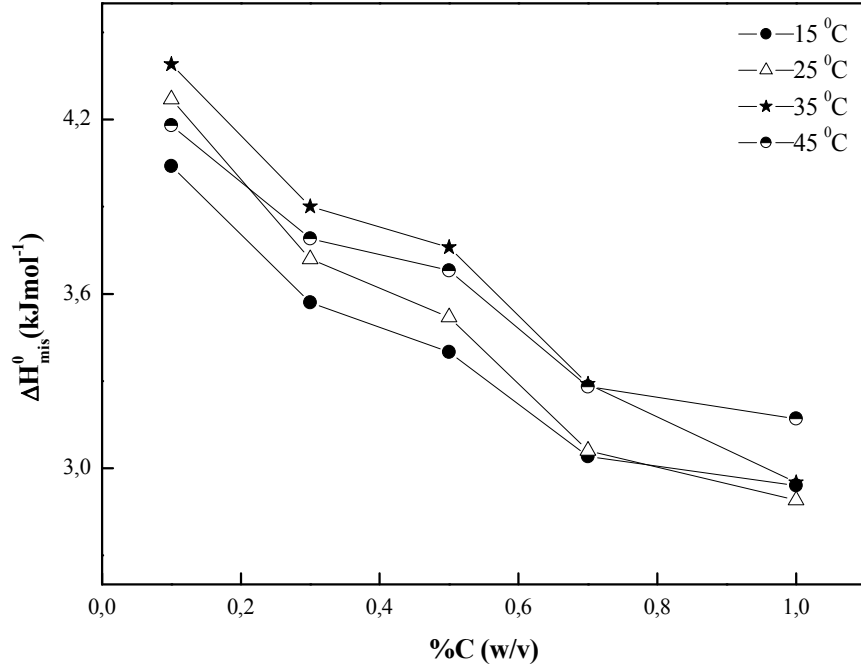
Polimer Konsantrasyonu % <sub>(w/v)</sub>	Sıcaklık (°C)	CAC (mM)	C <sub>2</sub> (mM)	$(-)\Delta G_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mis}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{mis}^{\circ}$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,1	15	8,25	-	33,57	4,04	102,48
	25	8,00	-	34,42	4,27	101,12
	35	7,80	-	34,31	4,39	97,09
	45	7,45	12,80	31,84	4,18	86,94
0,3	15	7,90	-	32,68	3,57	101,02
	25	7,75	-	33,00	3,72	98,20
	35	7,60	-	33,50	3,90	96,05
	45	7,20	13,50	31,72	3,79	87,79
0,5	15	7,40	-	31,85	3,40	98,73
	25	7,30	-	31,90	3,52	95,19
	35	7,20	-	33,07	3,76	95,11
	45	6,75	14,00	31,47	3,68	87,35
0,7	15	7,20	-	31,73	3,04	99,56
	25	7,10	-	30,89	3,06	93,34
	35	7,00	-	32,20	3,29	93,81
	45	6,40	14,20	31,42	3,28	88,45
1,0	15	6,90	-	31,67	2,94	99,70
	25	6,75	-	30,17	2,89	91,50
	35	6,65	-	29,84	2,95	87,26
	45	6,20	14,65	31,29	3,17	88,38



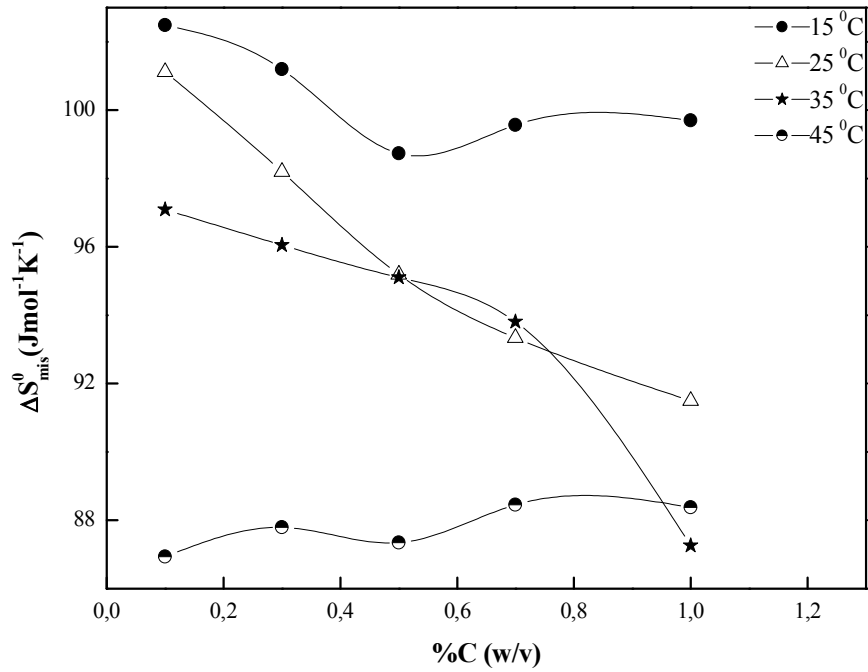
Şekil 4.179. PEG1000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



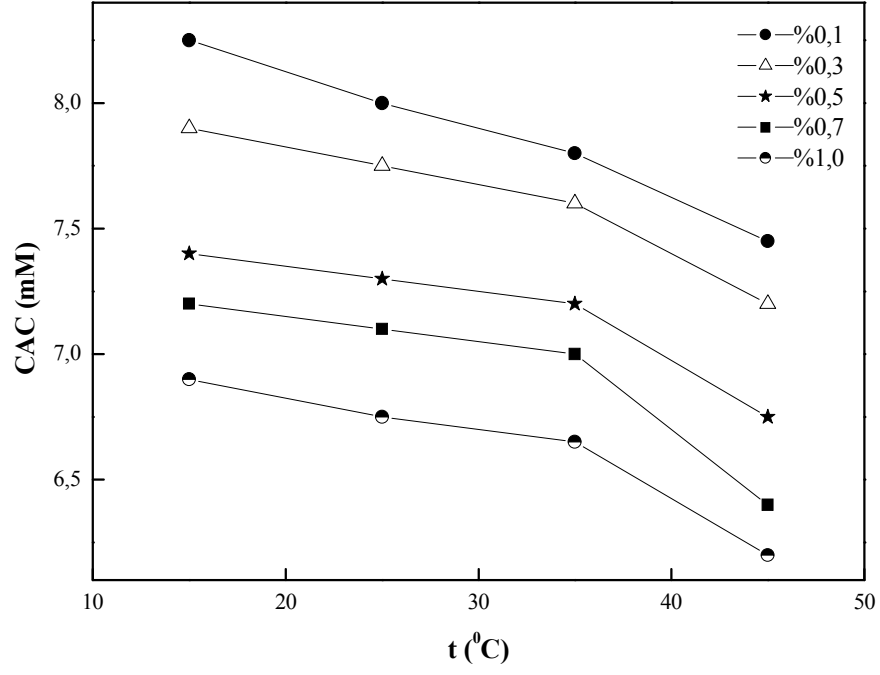
Şekil 4.180. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



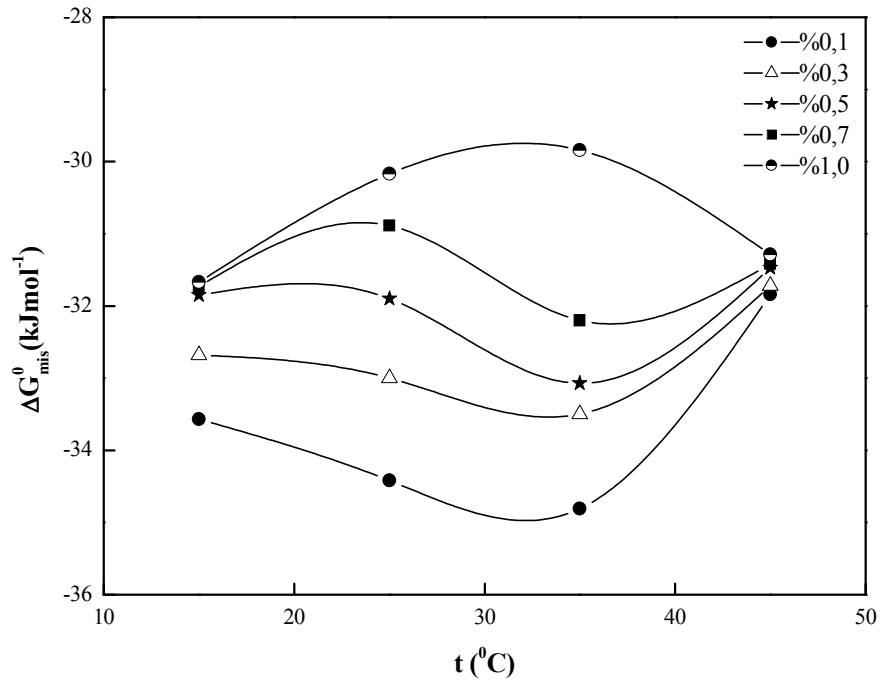
Şekil 4.181. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



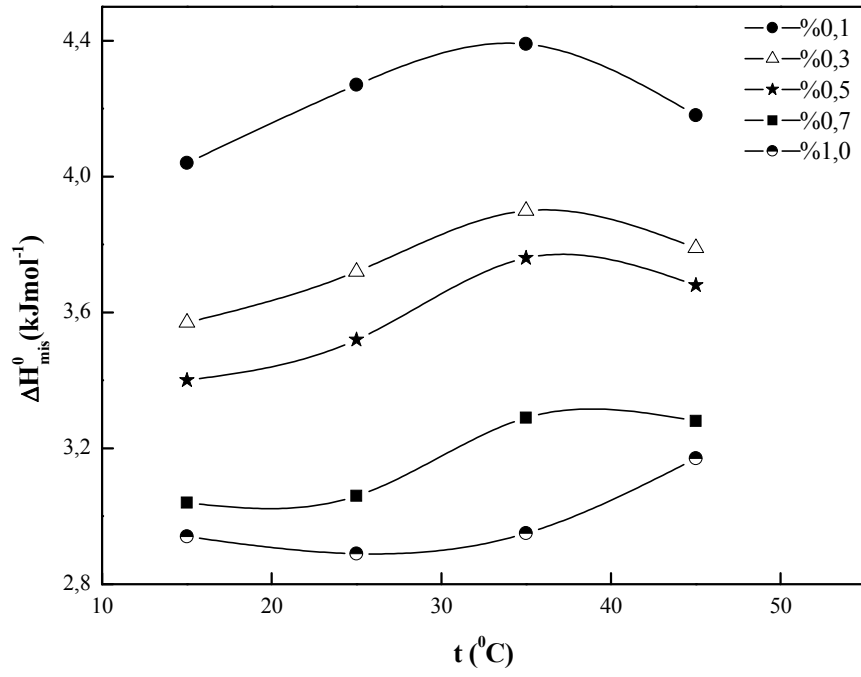
Şekil 4.182. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile değişimi



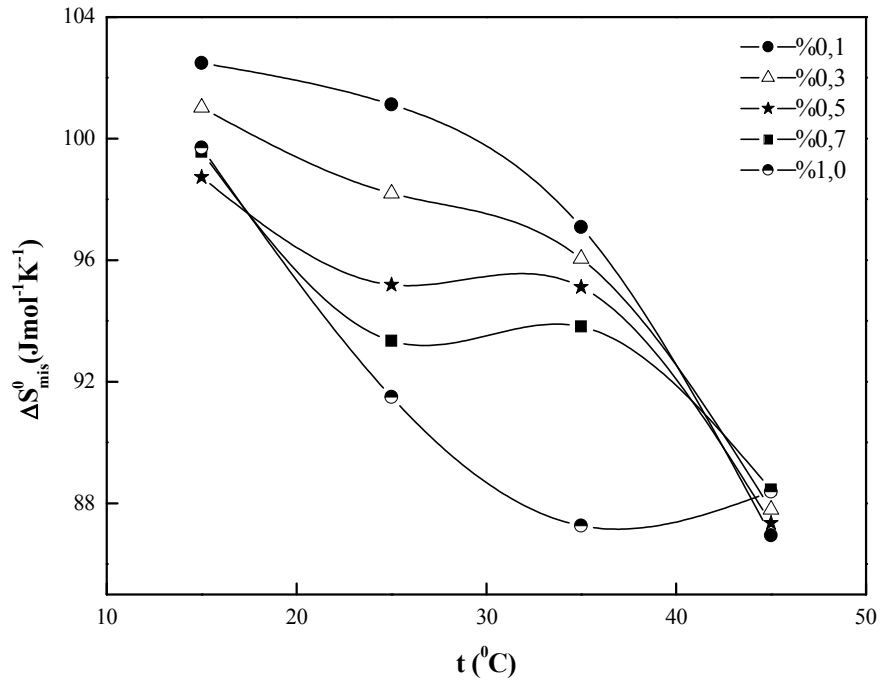
Şekil 4.183. PEG1000-SDS sistemleri için CAC değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.184. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta G_{mis}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

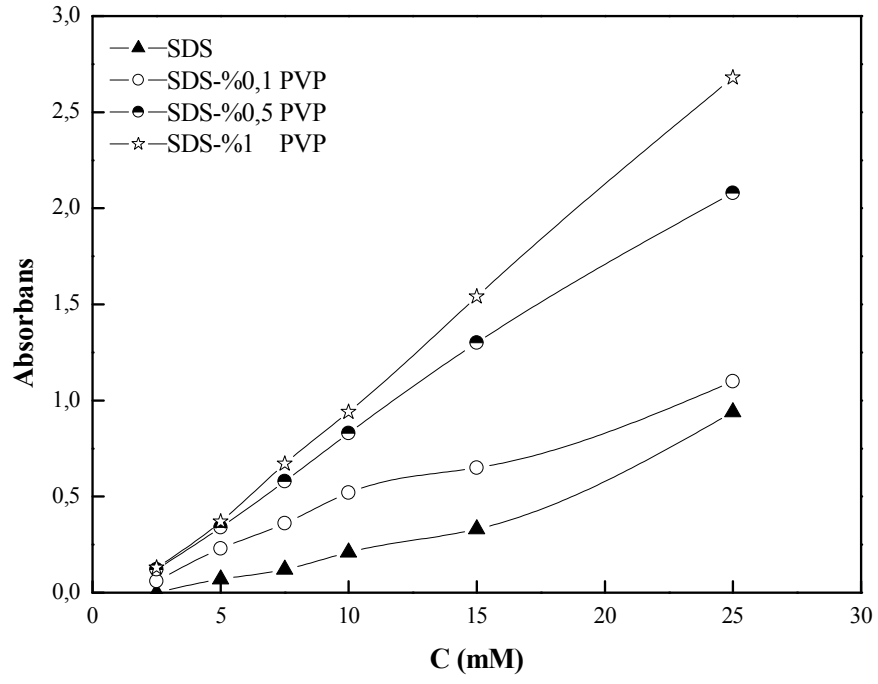


Şekil 4.185. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

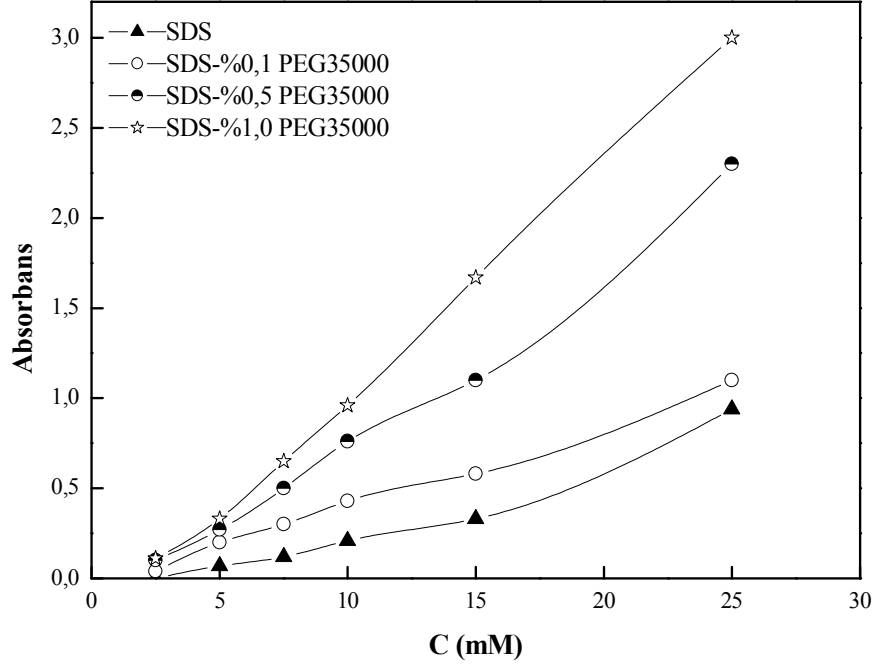


Şekil 4.186. PEG1000-SDS sistemleri için  $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$  değerlerinin sıcaklık ile değişimi

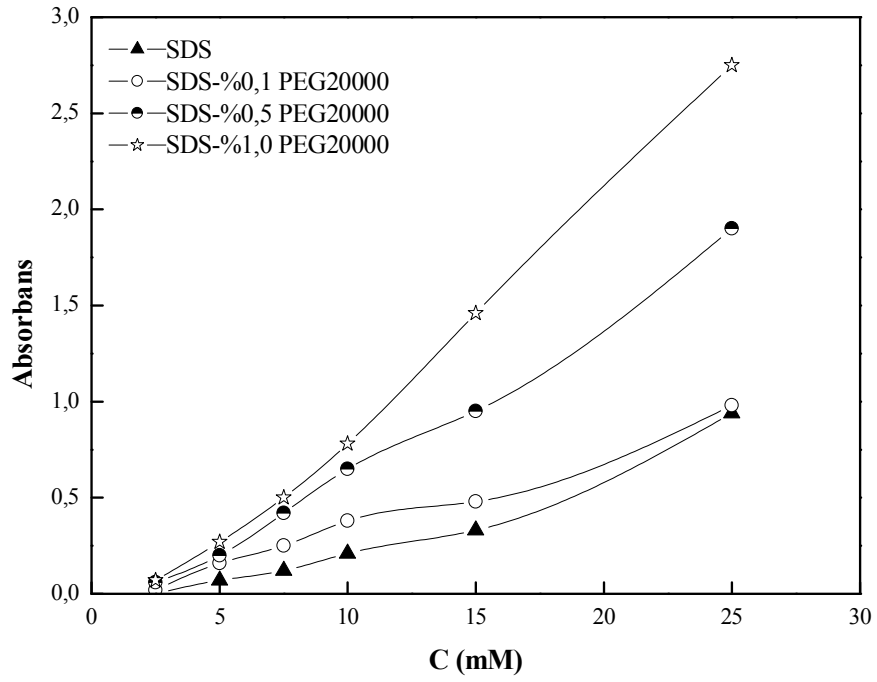
#### 4.2.6. Sürfatanf/Polimer Kompleksleri ile Sudan III'ün Çözündürülmesi



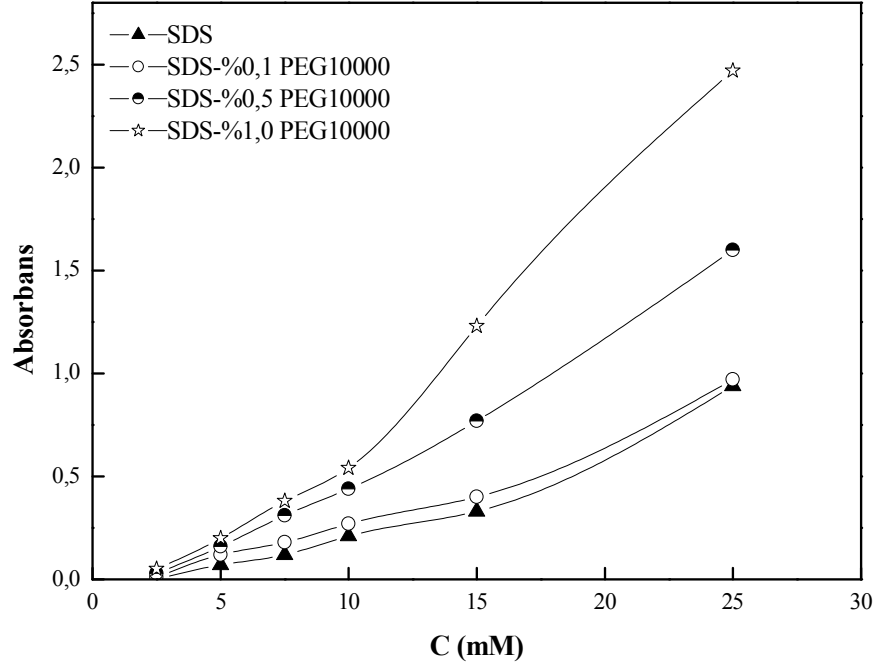
Şekil 4.187. 25 °C’de SDS/PVP sisteminde çözündürülen Sudan III’ün konsantrasyona karşı absorbans değęerlerinin değışimi



Şekil 4.188. 25 °C’de SDS/PEG35000 sisteminde çözündürülen Sudan III’ün konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişimi



Şekil 4.189. 25 °C’de SDS/PEG20000 sisteminde çözündürülen Sudan III’ün konsantrasyona karşı absorbans değerlerinin değişimi



Şekil 4.190. 25 °C’de SDS/PEG10000 sisteminde çözüldürülen Sudan III’ün konsantrasyona karşı absorban değerlerinin değışimi



## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Surfaktantlar sulu çözeltilerde makromoleküllerle karıştırıldığında (polimerler veya proteinler), makromoleküllere surfaktantın bağlanması sonucu bir kompleks oluşumu meydana gelir. Etkileşimin gücü hem makromoleküllere hem surfaktanta hem de onların çözüldüğü ortamın özelliklerine bağlıdır. Anyonik surfaktantların suda çözünen polimerler ile olan etkileşimlerinin katyonik surfaktantlara göre çok daha kuvvetli olduğu gösterilmiştir (Hayakawa ve Kwak, 1991, Wang ve Oloffson, 1998, Dhara ve Shah, 2001, Wang ve Oloffson, 1995, da Silva vd., 2004). Bu çalışmada bizde buradan yola çıkarak anyonik surfaktant ile suda çözünen nötral polimerler arasındaki etkileşimleri inceledik.

İlk olarak anyonik surfaktant SDS'nin 25 °C'deki cmc değeri hem yüzey gerilimi hem de kondüktometrik yöntem kullanılarak 8.20 mM olarak tayin edildi (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Kondüktometrik yöntem kullanılarak SDS'nin 15, 35 ve 45 °C'deki cmc değerleri sırası ile 8.45, 8.60 ve 9.00 mM olarak bulundu (Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). Şekil 4.6'da sıcaklık artışı ile cmc değerinin önce azaldığı daha sonrada artmaya başladığı görülmektedir. Bu durum iyonik surfaktantlar için Stead ve Taylor tarafından tanımlanan bir U biçiminde davranışa uymaktadır (Stead ve Taylor, 1969).

Misel iyonizasyon derecesini ( $\beta$ ) her bir sıcaklık için Evans denklemini kullanarak spesifik iletkenlik eğimlerinin oranından hesapladık (Ruzza vd., 1994). Şekil 4.7'de görüldüğü gibi misel iyonizasyon derecesi sıcaklık artışı ile artmaktadır. Misel oluşumunun termodinamik verileri farklı sıcaklıklarda ölçülen spesifik iletkenlik değerlerinden yararlanılarak hesaplandı. Misel oluşumunun standart serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri hesaplanarak sıcaklık ile değişimleri gösterilmiştir (Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). Miselleşmenin serbest enerji ve entalpi değişimi bütün sıcaklıklar için negatiftir ve artan sıcaklık ile azalmaktadır. Entropi değişimleri ise pozitifdir ve sıcaklık artışı ile azalmaktadır. SDS'nin miselleşmesi ile ilgili olarak elde edilen bu sonuçların literatürde verilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür (Ricardo

vd., 2006, Gholamreza vd., 2007). Termodinamik verilerden elde edilen sonuçlar genel olarak misel oluşumuna uymaktadır (Chatterjee vd., 2001).

SDS ve polimerler arasındaki etkileşimler onların karşılıklı konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit polimer konsantrasyonları SDS'ye ilave edildiğinde üç bölge ortaya çıkar. Düşük konsantrasyonlarda SDS molekülleri çözülmüş monomerler olarak kalır. Orta aralıkta surfaktant polimer ile etkileşir ve polimer üzerinde agregatları oluşturur. Surfaktant polimere kritik bir konsantrasyonda bağlanır ve bu da cac olarak isimlendirilir. Surfaktant cac'da polimer üzerinde misele benzer agregatlar oluşturur (Goddard, 1986, Cabane, 1977 ve Cabane ve Dublessix, 1982). SDS misel agregasyon sayısı cac değerinde, polimer olmayan çözeltideki alışılmış misellerin misel agregasyon sayısı ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür (Zana vd., 1985, van Stam vd., 1991).

Yeteri kadar yüksek surfaktant konsantrasyonlarında çözeltide alışılmış miseller oluşmaya başlar (Jones, 1967, Cabane, 1977 ve Cabane ve Dublessix, 1982). Bu noktada SDS molekülleri ya suda serbest monomerler ya da polimere bağlı surfaktant agregatları olarak veya normal miseller olarak bulunabilir. Çözeltide alışılmış misellerin oluştuğu surfaktant konsantrasyonu  $c_2$  olarak isimlendirilir ve cmc ile cac değerlerine göre çok farklıdır. Surfaktant konsantrasyonu  $c_2$  değerine ulaştığında polimerin surfaktant molekülleri ile doyduğu beklenir (Cabane ve Dublessix, 1982).  $c_2$  değerinin ölçülmesinde yüzey gerilimi (Jones, 1967, Schwuger, 1973, Cabane ve Dublessix, 1982) ve iletkenlik (Jones, 1967, Schwuger, 1973, Cabane ve Dublessix, 1982, Francois, 1985, Witte ve Engberts, 1987, Benkhira vd., 1994, Minatti ve Zanette, 1996) kullanılmıştır.

Bizde bu bilgilerin ışığında ilk olarak SDS ile PVP etkileşimini inceledik. Gjerda ve Nerdal'a göre iletkenlik ve yüzey gerilimi metotları surfaktant moleküllerine duyarlıdır (Gjerda ve Nerdal, 1998) ve bizde bu iki metodu kullanarak cac ile  $c_2$  değerlerini elde ettik. Şekil 4.11-4.20 farklı SDS konsantrasyonlarının %0,1-%0,3-%0,5-%0,7 ve %1 ağırlık/hacim oranında PVP içeren çözeltilerinin 25 °C'de yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik grafiklerini göstermektedir. Her iki yöntemle de bulunan değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Etkileşimin hem sıcaklık ile olan ilişkisini hem de etkileşime ait termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanmak amacıyla 15 °C (Şekil 4.21-25), 35 °C (Şekil 4.26-30) ve 45 °C'de (Şekil

4.31-35) her bir polimer konsantrasyonundaki SDS ile olan etkileşimlerin spesifik iletkenlik grafiklerini çizerek cac ve  $c_2$  değerlerini bulduk.

Deneysel sonuçlar bütün sıcaklıklarda bulunan cac değerlerinin, surfaktantın sulu çözeltisindeki cmc değerinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu da surfaktantın polimer ile cmc değerinden daha düşük bir değerde (cac) etkileşime başladığını göstermiştir. Şekil 4.36 cac değerlerinin polimer konsantrasyonu ile olan değişimini göstermektedir. Burada görüldüğü gibi cac değeri polimer konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Şekil 4.42 cac değerlerinin sıcaklık ile olan ilişkisini göstermektedir. Sıcaklık artışı ile cac değeri azalmakta yani surfaktant-polimer etkileşimleri daha düşük konsantrasyonlarda başlamaktadır.

Şekil 4.37  $c_2$  değerlerinin polimer konsantrasyonu ile Şekil 4.43 sıcaklık ile olan değişimini göstermektedir. Elde edilen bütün sonuçlardan görüleceği gibi daima  $c_2$  değerleri surfaktantın cmc değerinden yüksektir. Polimer konsantrasyonun artması ile  $c_2$  değerlerinde de bir artış olmaktadır. Bu durum Cabane ve Dublessix tarafından, polimer konsantrasyonundaki artıştan dolayı daha fazla bağlanma merkezinin oluşması ve bunun sonucunda da daha fazla surfaktantın miselleşmesine gereksinim duyulması şeklinde açıklanmıştır (Cabane ve Dublessix, 1987). Fakat sıcaklık artışı ile  $c_2$  değerleri azalmaktadır. Bu da artan sıcaklık ile beraber surfaktantın agregasyon sayısının azalmasından kaynaklanmaktadır.

SDS/PVP sistemi için etkileşime ait termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Şekil 4.38 serbest enerji değişiminin polimer konsantrasyonu ile Şekil 4.44 sıcaklık ile olan değişimini göstermektedir. Bütün etkileşimlerde serbest enerji değişimleri negatiftir, bu da miselleşme prosesinin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir (Sulthana vd., 2000). Hem polimer konsantrasyonu hem de sıcaklık artışı ile birlikte serbest enerji değişiminde bir azalma meydana gelmektedir. Polimer konsantrasyonundaki artış hidrofobik etkileşimlerin artmasına neden olur ve bundan dolayı serbest enerji değerleri de azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hidrofilik surfaktant baş gruplarının azalan hidrasyonundan dolayı serbest enerjide azalma meydana gelir.

Surfaktantın sulu çözeltisinden komplekse bir mol surfaktantın transferinin serbest enerji değişimleri hesaplandı ve her durum için değerler negatif olarak bulundu. Şekil 4. 39 transfer serbest enerjisinin polimer konsantrasyonu ile olan değişimini ve

Şekil 4.45 de sıcaklık ile olan değişimi göstermektedir. Buradan görüldüğü gibi artan polimer konsantrasyonu ve sıcaklık ile transfer serbest enerji değişimi azalmaktadır. Bu da kompleks içine surfaktant transferini daha yapılabilir kılmaktadır (Yadav vd., 1999).

SDS-PVP sistemi için entalpi değişimleri hesaplanmış ve sonuçlar pozitif olarak bulunmuştur, yani kompleks oluşumu endotermik bir olaydır. Şekil 4.40 entalpi değişiminin polimer konsantrasyonu ile ve Şekil 4.46 da sıcaklık ile olan değişimini göstermektedir. Hem polimer konsantrasyonu hem de sıcaklıktaki artışların entalpi değişimini arttırdığı görülmektedir. Miselleşme entalpisi, SDS-SDS etkileşimleri, polimer-SDS etkileşimleri ve polimer-polimer etkileşimlerini içermektedir.

Şekil 4.41 entropide meydana gelen değişimlerin polimer konsantrasyonu ile ve Şekil 4.47'de sıcaklık ile olan ilişkisini göstermektedir. Her iki durumda da bulunan değerler pozitifdir ve gerek konsantrasyon artışı gerekse sıcaklıktaki artış entropide bir azalmaya sebep olmaktadır.

İkinci olarak incelediğimiz sistem SDS-PEG35000 etkileşimleridir. Şekil 4.48-75 'de gösterildiği gibi 25 °C'de hem yüzey gerilimi hem de kondüktometrik yöntemle farklı konsantrasyonlarında PEG35000'nin SDS ile olan etkileşimleri incelenerek  $c_{ac}$  ve  $c_2$  değerler tayin edilmiştir. İki yöntemle bulunan değerler birbiri ile uyumludur. Surfaktant ve polimer arasında, 15 °C (Şekil 4.58-62), 35 °C (Şekil 4.63-67) ve 45 °C'deki (Şekil 4.68-72) etkileşimler kondüktometrik yöntemle incelendi.

İncelenen bütün sıcaklık ve polimer konsantrasyonları için elde edilen  $c_{ac}$  değerlerinin surfaktantın cmc değerinden daha düşük olduğu bulundu. Şekil 4.73,  $c_{ac}$  değerlerinin polimer konsantrasyonuna bağlı değişimini, Şekil 4.79'da sıcaklıkla olan ilişkisini göstermektedir. Buna göre  $c_{ac}$  değerleri artan polimer konsantrasyonu ve sıcaklık ile azalmaktadır.

Polimerin doygunluk noktası tayin edilerek bunların polimer konsantrasyonu ile olan ilişkisi Şekil 4.74 ve sıcaklığa bağlılığı da Şekil 4.80'de gösterilmiştir. Buna göre polimer miktarının artışı ile  $c_2$  değerleri artmakta ve sıcaklık artışı ile de azaldığı görülmüştür.

SDS/PEG35000 sistemleri için serbest enerji değişimleri hesaplanmış ve sonuçlar negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerjinin polimer konsantrasyonu ile ilişkisi Şekil 4.75, sıcaklık ile olan ilişkisi de Şekil 4.81'de görülmektedir. Buradan

serbest enerji değişimlerinin hem polimer konsantrasyonu hem de sıcaklık ile lineer olarak azaldığı bulunmuştur.

Surfaktantın sulu çözeltisinden komplekse bir mol surfaktantın transferinin serbest enerji değişimleri hesaplandı ve her durum için değerler negatif olarak bulundu. Transfer serbest enerji değişimlerinin polimer konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile azaldığı sırası ile Şekil 4.76 ve Şekil 4.82’de görölmektedir.

Entalpi değişimleri hesaplandığında surfaktant/polimer kompleks oluşumunun endotermik olduğu bulundu. Şekil 4.77, polimer konsantrasyonundaki artışla beraber entalpilerde de bir artış olduğunu, Şekil 4.83 sıcaklık ile entalpinin lineer olarak arttığını göstermektedir.

Hesaplanan entropi değişimlerinin tamamı pozitifdir ve polimer konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ile birlikte entropi değişiminde bir azalma olduğu Şekil 4.78 ve Şekil 4.82’de görölmektedir.

SDS’nin moleköl ağırlıkları birbirine yakın olan suda çözünür polimerler PVP ile PEG35000 ile olan etkileşimlerini karşılaştırdığımızda SDS/PVP sistemlerinde elde edilen cac değerlerinin her durumda SDS/PEG35000 sistemleri için olanlardan daha düşük değerlere sahip olduğu bulunmuştur. PVP’de polarizlenebilir pirolidin halkasındaki azotun pozitif olarak yüklenmesi ile beraber anyonik surfaktant ile çok daha düşük konsantrasyonlarda etkileşmesine neden olabilir. Polimer doygunluk konsantrasyonlarını karşılaştırdığımızda surfaktantın PEG35000 ile olan  $c_2$  değerlerinin PVP ile olan  $c_2$  değerlerine göre yüksek olduğu görölmüştür. Bu da PEG35000’nin etkileşime sahip daha fazla merkeze sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. Her iki polimer içinde elde edilen termodinamik verileri karşılaştırdığımızda hem SDS/PEG35000 kompleks oluşumunun hem de oluşan komplekslerin kararlılığının, SDS/PVP komplekslerine göre daha yüksek olduğu sonucunu çıkarabiliriz.

Üçüncü olarak SDS ile PEG20000 arasında meydana gelen etkileşimleri inceledik. Şekil 4.85-93, 25 °C’de meydana gelen etkileşimleri yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik ölçümleri ile göstermektedir. Surfaktant ve polimer arasında 15 °C’de (Şekil 4.94-98), 35 °C’de (Şekil 4.99-103) ve 45 °C’de (Şekil 4.104-108) gerçekleşen etkileşimler spesifik iletkenlik ölçümleri ile tayin edilmiştir.

cac değerlerinin, Şekil 4.109’da polimer konsantrasyonu, Şekil 4.115’de sıcaklık ile azaldığı görölmektedir. Ayrıca elde edilen değerler daima surfaktantın cmc

değerinden daha düşüktür. Polimerin doygunluk konsantrasyonun polimer miktarının artması ile arttığı Şekil 4.110 ve sıcaklık artışı ile azaldığı Şekil 4.116'da verilmiştir.

Etkileşime ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve her durumda serbest enerji değişimi değerleri negatif, transfer serbest enerji değişimi negatif, entalpi ve entropi değişimleri pozitif olarak bulunmuştur. Şekil 4.111 ve Şekil 4.117'de gösterildiği gibi serbest enerjinin polimer konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile birlikte lineer bir şekilde azaldığı bulunmuştur. Şekil 4.112 ve Şekil 4.118'de transfer serbest enerjisi değişiminin polimer konsantrasyonu ve sıcaklık ile değişimini göstermektedir. Buradan polimer konsantrasyonu ve sıcaklıktaki artış ile transfer serbest enerji değişiminde azalma meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.113, polimer konsantrasyonundaki artış ile sistemin entalpisinin arttığını göstermektedir. Şekil 4.119'da sıcaklık ile entalpinin lineer olarak arttığını göstermektedir. Entropi değişimlerin polimer konsantrasyonu ve sıcaklık ile olan ilişkisi Şekil 4.114 ve Şekil 4.120'de gösterilmektedir.

Dördüncü olarak SDS ile PEG 10000 arasında olan etkileşimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan cac (Şekil-4.147ve Şekil 4.153),  $c_2$  (Şekil 4.148 ve Şekil 4.154), serbest enerji değişimi (Şekil 4.149 ve Şekil 4.155), transfer serbest enerji değişimi (Şekil 4.150 ve Şekil 4.156), entalpi (Şekil 4.151 ve Şekil 4.157) ve entropi (Şekil 4.152 ve Şekil 4.158) değişimlerinin polimer konsantrasyonu ve sıcaklık ile olan ilişkisinin diğer sistemlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Son olarak SDS ile PEG1000 arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden surfaktantın 15 °C (Şekil 4.159-163), 25 °C (Şekil 4.164-168) ve 35 °C'de (Şekil 4.169-173) polimer üzerinde herhangi bir adsorpsiyonun meydana gelmediği, sadece polimerin surfaktantın cmc değerini değiştirdiği görülmüştür. 45 °C'deki sonuçlara bakıldığında Şekil 4.174-178'den de görüldüğü gibi polimer üzerinde bir adsorpsiyon gözlenmiştir.

SDS'nin PEG35000, PEG20000, PEG10000 ve PEG1000 ile olan etkileşimlerini kaşılaştırdığımızda polimerin molekül ağırlığının cac değeri üzerinde bir etkiye sahip olmadığını fakat molekül ağırlığındaki azalma ile birlikte polimer zinciri üzerinde adsorplanan surfaktant miktarının da azaldığı görülmektedir.

İncelenen sistemlerin termodinamik verileri dikkate alındığında oluşan surfaktant/polimer komplekslerinin oluşumunu istemli ve kararlı bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Ayrıca Sudan III'ün yalnız surfaktant ve polimerin varlığında surfaktant çözeltileri ile olan çözündürülmeleri Şekil 4.187-189'da gösterilmiştir. Buradan görüleceği gibi surfaktant/polimer komplekslerinin oluşumu ve polimer miktarındaki artış ile çözünen boya miktarında artış gözlenmiştir. Bu da bize surfaktant/polimer komplekslerinin sulu çözeltide oluştuğunu göstermiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Alli, D., Bolton, S. and Gaylord, N.S. (1991), *J. Appl. Pol. Sci.*, 42,947.
- Anthony, O. and Zana, R (1994), *Langmuir*, 10,4048.
- Anthony, O. and Zana, R (1996), *Langmuir*, 12,3590.
- Arai, H., Murata, M. and Shinoda, K. (1971), *J Colloid Int, Sci.*, 37,223.
- Attwood, D. and Florence, AT. (1983), *Surfactant System: Their chemistry, pharmacy and biology*; Chapman and Wall: New York.
- Benkhira, A., Franta, E. and Francois, J. (1994), *J. Colloid Interface Sci.*
- Brackman\_ J.C. and Engberts, J.B.FN. (1991), *Langmuir*, 7,2097.
- Brackmm, J.C. and Engberts, J.B.FN. (1993), *Chem. Soc. Rev.* 85.
- Brackman, J.C. and Engberts, J.B.F.N. (1994), *Langmuir*, 8,424.
- Brackman, J.C. aud Engberts, JBSN. (1991), *Langmuir*, 7,46.
- Breuer, M.M. and Robb, ID. (1972), *Chem. Ind.*, 530.
- Burchfield, T.E. and Woolley, EM (1984), *J. Phys. Chem.*, 88,2149.
- Cabane, B. (1977), *J. Phys. Chem.*, 81,1639.
- Cabane, B. and Dublessiix, R. (1982), *J. Phys.* 43,1529.
- Cabane, B. and Dublessiix, R. (1985), *Colloid Surfaces* 13,19.
- Cabane, B. and Dublessiix, R. (1987), *J. Phys.* 48,651.
- Caron, G., Perron, G., Lindheimer, M. and Desnoyers, J.E. (1985), *J. Colloid Int. Sci.* 106,324.
- Corrin, M.L. and Harkins, W.D. (1974), *J. Am. Chem. Sci.*, 69,684.
- Cutler, RA. and Drobeck, H.P. (1970), In *Cationic Surfactants*; Jungerrnann, E., Ed; Marcel Dekker, Inc.: New York, p 527.
- Da Silva, R.C., Loh, W., Oloffson, G. (2004), *Thermochim Acta*, 417:295.
- Desnoyers, J.E., DeLisi, R and Perron, G. (1980), *Pure App. Chem.*, 52,433.
- Desnoyers, JE., Caron, G., DeLisi, R, Roberts, D., Roux, A. and Perron, G. (1983), *J. Phys. Chem.*, 87,1397.
- Desnoyers, J., Perron, G. and Roux, AX. In *Sisfuctant Solutionr: New Methods of Investigation*; Zana, R, Ed.; Marcel Dekker hc. (1987), Vol. 22, pp 1.
- Dhara, D. and Shah, D.O. (2001), *J. Phys. Chem. B*, 105:7133.



Diamant, H. and Andelman, D., *Europhys. Lett.* (1999), 48,170.

Evans, H.C. (1956), *J Chem. Soc.* ,579.

Evans, D.F. and Wemerstom, H. (1994), *The Colloid Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 1 ed.; VCH Publishers, Inc.

Evertsson, H. and Holmberg, C. (1997), *Colloid Polymer Sci.*, 275,830.

Francois, J., Dayantis, J.F.J. and Sabbadin (1985), *Eur. Polym. J.*, 21,165.

Gianyi, T. and Wolfram, E. (1981), *Colloids and Surfaces*, 3,181.

Gilanyi, T. and Wolfhim, E. (1985), In *-Microdomains in Polymer Solutions*; Dubin, P., Ed; Plenum Press: New York.

Goddard, E.D., *Colloids Surf.* (1986), 19,255.

Goddard, E.D. and Ananthapadmanabhan, K.P. (1993), In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E., Ananthapadmanabhan, K.P., Ed.; CRC Press, Inc. Boca Raton, FL.

Goddard, E. (1993), In *Interactiom of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E., Ananthapadmanabhan, K.P., Ed; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL.

Goddard, E. (1994), *J. Am. Oil Chem Soc.*, 71,1.

Hayakawa, K. and Kwak, J.C.T. (1991), In *Cationic Surfactants: Physical Chemistry*; Holland, P.M., Rubingh, DM, Ed; Marcel Dekker hc., Vol. 37; pp 189.

Holmberg, C., Nilsson, S., Singh, SX. and Sundelof, L. (1992), *J. Phys. Chem.*, 96,871.

Jonsson, B., Lindman, B., HoImberg, K. and Kronberg, B. (1998) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: Chichester.

Israelachvili (1991), *J. Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: San Diego, CA.

Jones, M.N. (1967), *J. Colloid Int. Sci.*, 23,36.

Kale, ICM. and Zana, R. (1977), *J. Colloid Int. Sci.*, 61,312.

Lindman, B. and Thalberg, K. (1993), In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E., Anantbapadmanabhan, K.P., Ed; CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL.

Medeiros, G. and Costa, S. (1996), *ColloidsSurf A.*, 119,141.

Minatti, E. and Zanette, D. (1996), *Colloids Surfaces*, 113,237.

Miller, D.D. and Evans, D.F. (1989), *J. Phys. Chem.*, 93,323.

Myers, D. (1988), *Surfactant Science and Technology*; VCH Inc.: New York.

Murata, M. and Arai, H. (1973), *J. Colloid Int. Sci.*, 44,475.

Nagarajan, R (1985), *Colloids and Surfaces*, 13, 1.

Nagarajan, R, J. (1989), *Phys. Chem.*, 90,1980.

Nikas, YJ. and Blankschtein, D. (1994), *Langmuir*, 10,3512.

Philips, J.N. (1955), *Trans. Far. Soc.*, 51,561.

Piculell, L., Guillemet, F., Thufesson, K., Shubin, V. and Ericsson, O. (1996), *Adv. Colloid Int. Sci.*, 63,1.

Piculell, L., Thuressoa, K. and Ericsson, O. (1995), *Faraday Disc.* 101,307.

Rhein, L.D., Robbins, C.R., Fmee, K. and Cantore, R, J (1986), *Soc. Cosmet. Chem.*, 37, 125.

Ruckenstein, E., Huber, G. and Hoffmann, H. (1987), *Langmuir*, 3,382.

Ruckenstein, E. (1999), *Langnmir*, 15,8086.

Ruzza, A.A., Froehner, S.J., Minatti, E., Nome, F. and Zanette, D. (1994), *J. Phys. Chem.*, 98,12361.

Schwuger, M.N. (1973), *J. Colloid Interface Sci.*, 43,491.

Shinoda, K. and Hutchinson, E. (1 962), *J Phys. Chem.*, 66,577.

Singh, S.K. and Nilsson (1999), S., *J. Colloid Int. Sci.*, 213,133.

Stead, J.A. and Taylor, H.J. (1969), *J. Colloid Interf. Sci.*, 30:482-488.

Sulthana, S.B., Bhat, S.G.T. and Rakshit, A.K. (2000), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73,281.

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

van Stam, J., Almgren, M. and Lindblad (1991), *Progr. Colloid Polymer Sci.*, 84,13.

Vikingstad, E., Skange, A. and Hoiland, H. (1978), *J. Colloid Int. Sci.*, 66,240.

Wang, G. and Oloffson, G. (1998), *J. Phys Chem. B*, 102:9276.

Wang, G. and Oloffson, G. (1995), *J. Phys Chem. B*, 99:5588.

Witte, FM. and Engberts, J.B.F.N. (1987), *J. Org. Chem.*, 52 ,4767.

Witte, F.M. (1993), *In Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddad, E.,Ananthapsdmanabhan, K.P., Ed.; CRC Ress, Inc.: Boca Raton, FI.

Woolley, E. and Burchfield, TE, (1985), *J. Phys. Chem.*, 89,714.

Yadav, K.S., Kumar, A. and Yadav, O.P. (1999), *Indian J. Chem. Sect. A*, 38,529.

Zana, R, J. (1980), *Colloid Int. Sci.*, 78, 330.

Zana, R., Lianos, P. and Lang, J. (1985), *J. Phys. Chem.*, 89,41.

## TEŞEKKÜR

Tezimin planlanması ve gerekleştilmesinde bilgisini desteğini ve zamanını esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr.Mehmet İŞCAN'a

Çalışmalarım sırasında gosterdikleri sonsuz hoşgörü ve desteklerinden dolayı kızım Nilsu GEÇGEL, eşim Ebru Saynur GEÇGEL, annem Sevim GEÇGEL ve babam İbrahim GEÇGEL'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Keşan'da doğdum. İlköğrenimimi Şerbettar Köyü İlkokulu'nda, Orta öğrenimimi Atatürk Ortaokulu ve Lise öğrenimimi Edirne Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1995 yılında Trakya Üniversitesi Fe-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 1999 yılında mezun olup aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladım. 2002 yılında yüksek lisansımı tamamlayıp doktora eğitimime başladım. 1999 yılından itibaren Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.