

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**

**BAZI ALKİL POLİGLİKOZİDLERİN SENTEZİ,
ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VOLKAN DEMİREL

DENİZLİ, OCAK-2018

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**



**BAZI ALPKİL POLİGLİKOZİDLERİN SENTEZİ,
ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VOLKAN DEMİREL

DENİZLİ, OCAK-2018

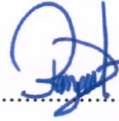
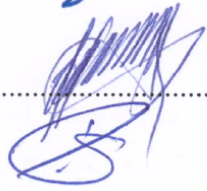
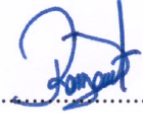
KABUL VE ONAY SAYFASI

Volkan Demirel tarafından hazırlanan “Bazı Alkil Poliglükosidlerin Sentezi, Özellikleri ve Kullanım Alanlarının İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19/01/2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yard. Doç. Dr. Ramazan DONAT
Pamukkale Üniversitesi
Üye
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ
Pamukkale Üniversitesi
Üye
Prof. Dr.Şule AYTAŞ
Ege Üniversitesi
Üye
Yard. Doç. Dr. Ramazan DONAT
Pamukkale Üniversitesi


.....

.....

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
31/01/2018 tarih ve 05/16 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler
Koordinatörlüğü tarafından 2012FBE024 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

VOLKAN DEMİREL



ÖZET

**BAZI ALKİL POLİGLİKOZİDLERİN SENTEZİ, ÖZELLİKLERİ VE
KULLANIM ALANLARININ İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
VOLKAN DEMİREL
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, OCAK 2018

Alkil poliglükozidler üzerinde uzun süredir araştırmalar yapılan fakat sanayiye kazandırılması bu duruma ters şekilde çok uzun süre almış kimyasal maddelerdir. Yüzey aktif maddelerin günümüzde sanayi ve günlük hayattaki kullanım şekilleri ve yerine getirdikleri görevler tartışılmaz şekilde önem taşımaktadır. Son yıllarda çevresel kaygıların da itici güç görevi üstlenmesi sonucu birçok kimyasalın çevreye daha az zarar veren ya da hiç zarar vermeyen alternatiflerine yönelim hız kazanmıştır. Alkil poliglükozidler bu yönelimin bir ürünü olarak ele almak çok doğru bir yaklaşım olur. Bu tez çalışmada Alkil poliglükozidler keşfi, gelişimi, elde metotları, kimyasal özellikleri hakkında bilgiler derlenmiş ve laboratuvar ortamında elde edilen bazı türlerinin elde edilme yöntemleri ile beraber özelliklerinin incelenmesi ve grubu oldukları Yüzey Aktif Maddelerin diğer üyeleriyle karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmelerine yer verilmiştir. Deneysel çalışmalarda öncelikle en uygun katalizör için araştırmalar yapılmış, en verimli katalizörün sülfürik asit olduğu belirlenmiştir. Sentez çalışmalarında oktanol, dekanol, dodekanol ve oktanol/setil alkol (w/w 80/20 oranında) kullanılmıştır. Bu yağ alkolleri ile elde edilen ürünlerin FTIR analizleri yapılarak ticari bazı APG ürünleri ile karşılaştırılmış ve yapıları araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin köpük kalitesi ve tekstil materyaline verdikleri hidrofilite davranışları ticari bazı yüzey aktif maddelerle karşılaştırılmış, sonuçlar yorumlanarak değerlendirmeleri gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Glikozidler, Alkil poliglükozidler, Sürfaktanlar, Yüzey aktif maddeler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME ALKYL POLYGLYCOSIDES, THEIR FEATURES AND INVESTIGATION OF THEIR USAGE AREAS

MASTER THESIS

VOLKAN DEMİREL

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICAL CHEMISTRY

(SUPERVISOR: YRD. DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, OCAK 2018

Alkyl polyglycosides that have been started to research long time ago but their usage in industrial area has started in the near past. Surface active agents have very important usage areas both for daily life and industrial applications. Recently, environmental concerns have become a driving force for searching of environmental friendly alternatives of many chemicals. Therefore, describing development of Alkyl polyglycosides as a result of this tendency will not be wrong. In this thesis, information about discovery of Alkyl polyglycosides, their development, production methods, chemical properties are compiled. Additionally, production systems of some kind of Alkyl polyglycosides in laboratory, investigation of their properties and comparison of their features with the some other surface active agents are explained. In experimental part, firstly determination of the catalyst, which gave the highest yield, was performed and it was found that sulphuric acid is the most suitable material as catalyst of APG synthesis. The main reagents of the experiments were octanol, decanol, dodecanol and oktanol/cetil alcohol mixture (w/w 80/20 respectively). The products which were synthesized by these reagents and some other technical APG products were characterized by FTIR. Moreover products were compared with some technical surfactants with respect to their foam properties and hidrofility improvement characteristics on a textile material.

KEYWORDS: Glycosides, Alkyl polyglycosides, Surfactants, Surface active materials

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
RESİM LİSTESİ	ix
SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1 Alkil Poliglikozidler	8
2.2 APG'lerin Kimyası	10
2.3 Alkil Poliglikozidlerin Üretim Teknolojileri	13
2.4 Alkil Poliglikozidlerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	14
2.4.1 Yağ Alkolleri	14
2.4.2 Karbonhidrat Kaynağı	15
2.5 Alkil Poliglikozidlerin Üretim Prosesleri	15
2.5.1 Suda Çözünen Alkil Poliglikozid Üretimi	17
2.5.2 Suda Çözünmeyen Alkil Poliglikozid Üretimi	22
2.6 APG'lerin Polimerizasyon Derecesi	23
2.7 APG'lerin Kullanım Alanları ve Üstünlükleri	25
2.7.1 APG'lerin Diğer Yüzey Aktif Maddelerden Üstün Özellikleri	25
2.7.2 APG'lerin Kullanım Alanları	27
2.8 APG Analizleri	30
2.8.1 APG İçindeki Ana ve Eser Bileşenlerin Analitik Karakterizasyonu	31
2.8.2 GC ile Yapılan APG Analizleri	31
2.8.3 HPLC ile Yapılan APG Analizleri	33
2.8.4 Yağ Alkolü Tayini	34
2.8.5 Glikoz Tayini	35
2.9 Formüle Edilmiş Ürünlerde APG Analizleri	35
2.9.1 İnce Katman Kromatografisi ile Gerçekleştirilen APG Analizleri	36
2.9.2 HPLC ile APG analizleri	37
2.10 Çevresel Açından Eser Miktar APG Analizleri	38
2.11 Gelecekteki APG Analiz Beklentileri	40
2.12 APG'lerin Fizikokimyasal Özellikleri	41
2.13 Faz Davranışı	41
2.13.1 İkili Sistemler	41
2.13.2 Çok Bileşenli Sistemler	49
2.14 Reolojik Özellikler	51
2.15 Yüzeyler Arası Özellikler	54
2.15.1 Yüzey Gerilimi	54

2.15.2 Yağ/Su Yüzeyler Arası Gerilimi	57
2.15.3 Mikroemülsiyon Fazı	61
2.16 Katı Yüzeylerde Adsorpsiyon	67
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	73
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	73
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	73
3.1.2 Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler	74
3.2 Alkil Poliglikozidlerin Sentezi	79
3.2.1 Farklı Katalizörlerle Bütil-Poliglikozitin Sentezi	79
3.2.2 Bütil Poliglikozid Sentezi	82
3.2.3 Dodekanol Poliglikozitin Sentezi	85
3.2.4 Farklı Yağ Alkolleri ve Yağ Alkolü Karışımları ile APG Sentezi	88
3.3 Sentezlenen Ürünlere Uygulanan Testler	92
3.3.1 Köpük Testi	92
3.3.2 Hidrofilite Testi	100
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	103
5. KAYNAKLAR	105
6. ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Alkil poliglikozidlerin molekül formülü	8
Şekil 2.2: Micheal tarafından sentezlenen aril glikozid sentezi	10
Şekil 2.3: Koenigs ve Knorra göre steryoselektif glikozid sentezi	11
Şekil 2.4: Glikoz-etanol reaksiyonu	11
Şekil 2.5: Fisher'e göre glikozid sentezi	12
Şekil 2.6: APG yüzey aktif maddeleri-endüstriyel sentez yolları	17
Şekil 2.7: Glikozidasyon prosesinde kütle dengesi	19
Şekil 2.8: Farklı karbonhidrat kaynaklarını temel alan APG üretiminin basitleştirilmiş akış şeması-direk sentez ve transasetilizasyon	21
Şekil 2.9: C12/14 APG için tipik endüstriyel boyutta glikozidasyon prosesi (FOH= yağ alkolü)	22
Şekil 2.10: Endüstriyel seviyede APG üretiminde karbonhidrat kaynağı (DE: Dekstroz eşdeğeri)	24
Şekil 2.11: DP=1,3 olan dodesil glikozid oligomer karışımının tipik dağılımı (R=Dodesil)	25
Şekil 2.12: Uzun zincirli APG'e (C12/14 APG) HTGC kromatogramı	31
Şekil 2.13: C12/14 APG HTGC kromatogramının segmenti	32
Şekil 2.14: C12/14 APG numunesinin HPLC kromatogramı	34
Şekil 2.15: C8/10 APG numunesinde HPLC ile belirlenen yağ alkolü	34
Şekil 2.16: Bulaşık deterjanındaki APG içeriğinin HPLC ile belirlenmesi	37
Şekil 2.17: Çamaşır deterjanındaki APG içeriğinin HPLC ile belirlenmesi	38
Şekil 2.18: Kanalizasyon suyu örneğinde HPLC ile APG analizi	39
Şekil 2.19: GC ile gerçekleştirilmiş musluk suyundaki APG analizi (uzatılmış balık testi)	40
Şekil 2.20: Nehir simülasyon modeli-APG konsantrasyon profili	40
Şekil 2.21: C8/10 APG/su sisteminin faz diyagramı	42
Şekil 2.22: n-oktil-β-D-glikozid/su sisteminin faz diyagramı	42
Şekil 2.23: C12/14 APG/Su sistemi faz diyagramı	43
Şekil 2.24: Lyotropik fazdaki C12/14 APG çözeltisine ait polarizasyon mikrografikleri a) pseudoisotropizm ile Lαh 25°C'den 70°C'ye ısıtıldıktan sonra ağırlıkça %75 b) Lα1 25°C'de ağırlıkça %90 c) Lα1-h 70°C'de ağırlıkça %68	43
Şekil 2.25: Farklı DP değerlerine sahip dört C12 APG/Su sisteminin şematik faz diyagramları DP: a)1,1 b)1,4 c)1,6 d)1,8	46
Şekil 2.26: Ağırlıkça konsantrasyon aralığı %30'a kadar olan farklı alkil zinciri uzunluklarındaki (DP:1,3) APG faz diyagramları	47
Şekil 2.27: Elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak %5'lik yüzey aktif madde çözeltisinin bulutlanma noktası sıcaklıkları Tc a) %5 C12/14E7 b) %5 C12/14 APG (DP:1,8)	48
Şekil 2.28: 25°C'de C12/14APG/su/hegzanol sisteminin faz diyagramı	49
Şekil 2.29: 25°C'de %5'lik C12/14APG çözeltisine değişen alkil zinciri uzunluklarında alkol ilavesi ile oluşan faz davranışları	50

Şekil 2.30: 25°C’de %5’lik C12/14APG çözeltisine hegzanol (C6OH) ve FAS (C12/14SO4Na) ilavesiyle oluşan faz davranışları	51
Şekil 2.31: Seyreltik C8/10 ve C12/14APG çözeltilerinin vizikoziteleri	52
Şekil 2.32: 30°C Osilasyon ölçümlerinde C8/10 ve C12/14APG çözeltilerinin sıfır kırılın vizikoziteleri	53
Şekil 2.33: 1 Hz ve 25°C’de C12/14APG için G’ ve G’’ değerleri	53
Şekil 2.34: 25°C’de C12/14APG için yapısal gevşeme süresi	54
Şekil 2.35: 60°C’de farklı alkil zinciri uzunluklarındaki alkil glikozidlerin konsantrasyonun fonksiyonu olarak statik yüzey gerilimleri σ	55
Şekil 2.36: 60°C’de C12/14APG ve C12/14FAS’ın ve ikisinin karışımlarının konsantrasyonun fonksiyonu olarak statik yüzey gerilimleri σ	56
Şekil 2.37: 40°C’de C12/14APG ve C12/14FAS’ın 8×10^{-4} mol/L konsantrasyonda, kendilerinin ve karışımlarının zamanın fonksiyonu olarak dinamik yüzey gerilimleri σ	56
Şekil 2.38: Alkil glikozidlerin (CnG1) dekan/su yüzeyler arası gerilimine etkisi. Su fazındaki yüzey aktif madde başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzeyler arası gerilimin denge değeri γ	57
Şekil 2.39: Dekan/su ara yüzeyinde sıcaklığın fonksiyonu olarak çeşitli alkil glikozidler için yüzeyler arası gerilimin γ_c plato değerleri	58
Şekil 2.40: Üç farklı yağ için başlangıç YAM konsantrasyonun fonksiyonu olarak su/yağ fazlar arası tansiyonuna (a) C8G1; (b) C12G1 APG’lerin etkisi	59
Şekil 2.41: 60°C’de Yüzey aktif maddeye ait alkil zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak üç farklı yağ/su sisteminde kırılma konsantrasyonlarındaki yüzeyler arası gerilim/ konsantrasyon eğrileri c_b	59
Şekil 2.42: 60°C’de Yüzey aktif maddeye ait alkil zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak üç farklı yağ/su sisteminde yüzeylerarası gerilimin plato değerleri γ_c	60
Şekil 2.43: Yağ/su yüzeylerarası gerilimleri γ_o (o) ve C10G1’in yağ/su sistemine ait, yağın artan amphifilitesinde yüzeylerarası gerilimin γ_c (●) plato değerleri	61
Şekil 2.44: 40°C’de dodekan/su oranının 1:1 olduğu, pentanol, C10 monoglikozid (C10G1) ve C10/12 APG (C10/12G1,3) sisteminin pseudoternary faz diyagramı	62
Şekil 2.45: 25°C’de su, siklohegzan (c-C6H12), 2-etilhegzil gliserol eter (i-C8GE), APG (C12G) sisteminin faz diyagramı. Toplam emülgatör içeriği %4.	63
Şekil 2.46: a) Dodekan/su oranı 1:1 olan C12/14APG, sorbitan monolauret sisteminin toplam yüzey aktif madde konsantrasyonun fonksiyonu olarak APG/SMLoranına bağlı faz diyagramı. b) dodekan/su oranının 1:1 olan, toplam yüzey aktif madde konsantrasyonunun %1.5olduğu C12/14APG, sorbitan monolauret sisteminin APG/SML oranına göre yüzeyler arası gerilim değişimleri	64
Şekil 2.47: Su/dioktil siklohegzan oranının 1:1 olduğu, %15’lik gliserol monooleat ve C12/14APG karışımı sisteminin faz davranışı	65
Şekil 2.48: 25°C’de %60 su içeren dioktil siklohegzan (DOCH), sorbitan monolauret(SML) ve sodyum lauril eter sulfat(FAES)/C12/14 APG (3:5 oranında) sisteminin pseudoternary faz diyagramı	66
Şekil 2.49: 22°C’de yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak	

	grafite karbon siyahının üzerinde C8G1 in adsorplanan miktarı mads ve C8G1'in yüzey konsantrasyonu Γ	68
Şekil 2.50:	22°C'de ve 44°C'de aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak grafite karbon siyahının üzerinde C10G1 in adsorplanan miktarı mads ve C10G1'in yüzey konsantrasyonu Γ	69
Şekil 2.51:	19,30 ve 45°C'de su içerisinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak grafit karbon üzerinde C10E4'ün adsorplanma miktarı mads ve yüzey konsantrasyonu Γ	70
Şekil 2.52:	25°C'de su içerisinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Nucleosil-300 üzerinde C8G1'in adsorplanma miktarı mads ve yüzey konsantrasyonu Γ	70
Şekil 2.53:	YAM konsantrasyonunun cmc'na oranının fonksiyonu olarak CnG1'in CPG üzerinde adsorplanma miktarı mads	71
Şekil 2.54:	25°C'de su içinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak TI-PURE®R-960 üzerinde a) C12/14 APG b) C9/11APG c) C8/10 APG'nin adsorplanma miktarı mads	72
Şekil 3.1:	Bütil poliglikozid sentezi	84
Şekil 3.2:	Bütil iglikozitin FTIR spektrumu	84
Şekil 3.3:	İki basamaklı APG sentez prosesi	86
Şekil 3.4:	Sentezlenen dodesil poliglikozidin FTIR spektrumu	87
Şekil 3.5:	Oktil poliglikozidin FTIR spektrumu	88
Şekil 3.6:	Desil poliglikozidin FTIR spektrumu	89
Şekil 3.7:	Setil/Oktil poliglikozidin FTIR spektrumu	89
Şekil 3.8:	Triton BG 10 alkil poliglikozidin FTIR spektrumu	91
Şekil 3.9:	Milkoside 101 alkil poliglikozidin FTIR spektrumu	91
Şekil 3.10:	Köpük testi sonuçlarının grafiksel karşılaştırılması	95
Şekil 3.11:	Girintili hal alan köpük yüzeyi	96
Şekil 3.12:	Marangoni etkisi sonrası denge halini alan köpük yüzeyi	97
Şekil 3.13:	YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak APG köpük kapasitesi karşılaştırması	100

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Bazı YAM'lerin doğada parçalanabilme seviyeleri (OEDC-Coupled Units Test, DOC=Dissolved Organic Carbon)	26
Tablo 2.2: Balıklar için zehirlilik (DIN 38415/15 Golden orfe fish)	26
Tablo 2.3: Dermatolojik özellikler (Bakkum, 1996)	26
Tablo 2.4: HTGC ile C12/14 APG bileşenleri	33
Tablo 2.5: APG'ler için çevresel güvenlik testleri	39
Tablo 2.6: Yüzey gerilimi ölçümlerinden elde edilen CMC değerleri	55
Tablo 2.7: Seçilmiş bazı sistemlerin faz ve vizikozite davranışları (su içeriği %60, 25°C)	66
Tablo 3.1: Deneysel olarak sentezlenmiş bütül glikozitlerin özellikleri	85
Tablo 3.2: Deneysel olarak sentezlenmiş dodesil alkil poliglikozitin özellikleri	87
Tablo 3.3: Deneysel olarak sentezlenen bütül ve dodesil poliglikozidin diğer yüzey aktif maddelerle karşılaştırılması (Test koşulları: %1 sulu çözelti, 30°C)	88
Tablo 3.4: Bazı organik grupların frekans aralıkları	90
Tablo 3.5: Köpük testi sonucu köpük miktarlarının süreye göre değişimi	94
Tablo 3.6: Testte kullanılan YAM'lerin köpük yapılarının karşılaştırılması	96
Tablo 3.7: Hidrofilite testinde alınan sonuçlar	101

RESİM LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Resim 3.1: Bütil-glikozid ve alkil poliglukozidlerin sentezlerinde kullanılan deney düzeneği	75
Resim 3.2: FTIR cihazı	75
Resim 3.3: pH metre cihazı	76
Resim 3.4: Viskozimetre cihazı	76
Resim 3.5: Mantolu ısıtıcı	77
Resim 3.6: Rotary evaporatör cihazı	77
Resim 3.7: Vakum pompası	78
Resim 3.8: Mekanik karıştırıcı	78

SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ

APG	:	Alkil poliglikozid
YAM	:	Yüzey aktif madde
SAS	:	Sekonder alkan sülfonat
LABSA	:	Lineer alkil benzen sülfonat
ABS	:	Alkil benzen sülfonat
LAS	:	Lineer alkil sülfonat
TBS	:	Tetra propilen benzen sülfonat
DP	:	Polimerizasyon derecesi
GC	:	Gaz kromatografisi
HPLC	:	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HTGC	:	Yüksek sıcaklık gaz kromatografisi
TLC	:	İnce katman kromatografisi
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
SAXS	:	Küçük açı X-ışını saçılımı
GC	:	Gaz kromatografisi
CMC	:	Kritik misel konsantrasyonu
FAS	:	Yağ alkolü sülfatı
FAES	:	Yağ alkolü eter sülfatı
SML	:	Sorbitan monolauret
SAXS	:	Küçük açı X-ışını saçılımı
GC	:	Gaz kromatografisi
ζ	:	Zeta potansiyeli
σ	:	Dinamik yüzey gerilimi
γ_c	:	Yüzeyler arası gerilim plato değeri
Γ	:	Yüzey konsantrasyonu

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca literatür araştırmalarındaki desteği, başlangıçta çok uzun süren sentez çalışmalarında beklenenin dışında alınan sonuçlara karşı analitik bakış açısı ve doğru yönlendirmeleri için danışmanım ve değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT'a teşekkür ederim.

Deneylerim esnasında görev yaptığım MBC Kimya San. Tic. A.ř. şirketine de, uzun süreli sentez çalışmalarında ve tez derslerimde iç yerinden uzak kalmamı hoş gördükleri ve ayrıca şirketin laboratuvar imkânlarından yararlanmamı sağladıkları için teşekkürü borç bilirim.

1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler ilave edildikleri çözeltilerde yüzey gerilimini değiştiren ve çoğunlukla yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelerdir. Bir sıvının molekülleri birbirini dispersiyon, dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve hidrojen bağları sebepleriyle çeker. Bir sıvı kütlesinde bir molekül bütün yönlerde aynı çekme ve itme kuvvetlerini gösterir. Fakat yüzeyde bu kuvvetlerin bir yönelimi eksiktir. Kuvvetlerin bu asimetrisi yüzey enerjisinin ya da diğer adıyla yüzey geriliminin kaynağıdır (Pispanen, 2002).

Yüzey aktif maddeler iki ayrı faz oluşturarak birbirine karışmayan sıvıların yüzeyleri arası gerilimini de etkilerler. Bu açıdan bakıldığında ilk akla gelen suda çözünmeyen yağlar ve suyun etkileşimidir. Zaten bu kimyasalların sanayi ve günlük kullanımda en çok yer aldıkları görev su ve yağlar arasındaki yüzey gerilimi üzerinedir; yani deterjanlardır. Deterjanların esas görevi, doğadaki en iyi çözücü olan su ve eşyaların üzerinde kir olarak bulunan maddelerin arasında etkileşimi sağlamak, kirlerin suda kısmi de olsa çözünmesini sağlayarak uzaklaştırılmasıdır. Sabunlar yüzey aktif maddelerin en eski sınıfı olarak gösterilebilirler. Bu maddeler en az 2300 yıldır bilinmektedir. Roma İmparatorluğu döneminde Keltler hayvansal yağlardan ve bitki köklerinden (alkali özellik gösterirler) sabun üretmekteydi. Ürettikleri bu ürüne “saipo” adını vermişlerdi. İngilizcedeki karşılığı olan “soap” kelimesi buradan türemiştir (Davidsohn, 1953).

Hemen hemen tüm ticari yüzey aktif maddeler (birkaç istisna haricinde) bir karışım şeklindedir. Yüzey aktif maddelerin üretiminde kullanılan hidrofob hammaddeler, homologlarının karışımı halinde olduğundan ve sentez esnasında yüzey aktif maddelerin nominal yapısının yanında bir çok izomerinin oluşmasından dolayı ürünler de karışımlar halindedir. Bu yüzden, LABSA'yı örnek verecek olursak, üreticinin verdiği ürün bilgisinde zincir uzunluğu C12 şeklinde olsa da diğer zincir uzunluğuna sahip alkiler (C11, C13 vb.)'de ticari ürünün içeriğinde bulunmaktadır. Buna ek olarak benzen sülfonat grupları farklı pozisyonlarda (C2, C3, C4. vb.) alkil zincirine bağlanmış da olabilir. Sonuç olarak yüzey aktif madde terimi ticari ürünler için kullanıldığında, bu tip kimyasalların karışımını ifade etmektedir (Rosen ve Dahanayake, 2000).

Moleküler seviyede bakıldığında yüzey aktif maddeler en az bir lipofilik (çözücü seven) ve bir lipofobik (çözücü sevmeyen) grup içeren organik bileşiklerdir. Yüzey aktif maddelerin içinde kullanılacağı çözücü su ise veya sulu bir çözelti ise bu terimler sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik olarak adlandırılır (Rosen ve Dahanayake, 2000).

Yüzey aktif maddelerin fonksiyonları bu anlatımdan oldukça basit görünse de aslında sanayi ve bilim alanında çok özel kullanım alanları vardır ve özel mekanizmalarla çalışarak etkinliklerini gösterirler. Örneğin; emülsiyon polimerizasyonu gibi özel reaksiyonlarda görev alarak reaksiyonun sağlıklı yürümesini sağlarlar. Gıda sektöründe, boya sektöründe, kozmetik alanında önemli görevler alırlar. Tüm bu alanlarda kullanılmakta olan yüzey aktif maddeler dünya kimyasal pazarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. 2000 yılı verilerine göre Dünya yüzey aktif madde pazarında 10.5 milyon metrik ton yüzey aktif madde üretilmiş ve kullanılmıştır (Farn, 2006). Sabunlar hariç, sentetik yüzey aktif maddelerin Batı Avrupa'daki yıllık kullanımı ise yaklaşık 1.4 milyon tondur (Bakkum, 1996). Kullanımı bu kadar geniş olan ve kullanıldığı son ürünlerde direkt olarak doğaya ve insana temas eden bu kimyasalların çevreye ve insana olan etkileri de değerlendirilmesi gereken öncelikli konulardan biridir.

Hidrofil uçlarındaki yükün işaretine göre sınıflandırılan yüzey aktif maddeler anyonik, nanyonik, katyonik ve amfoterik olarak gruplanır ve her grubun kendine has karakteristik özellikleri göz önüne alınarak, kullanıcılar tarafından talep görürler. Üzerinde çalışmalar yürütmüş olduğumuz Alkil Poliglikozitler nanyonik APG'ler yüzey aktif maddelerdir. Nanyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı, tüm dünyadaki yüzey aktif maddelerin kullanımının %40'ını oluşturmaktadır (Schmitt, 2001).

Günümüzde evsel ve sanayide kullanılan birçok kimyasal madde kanalizasyonlar yoluyla doğaya verilmektedir. Bu maddelerin arasında yer alan yüzey aktif maddeler belirli seviyelerde doğada parçalanma özelliğine sahip olsalarda, doğada parçalandıkları süre ve kalıntıları göz ardı edilemeyecek derecede önemli etkilere neden olmaktadır. Bu durumdan en çok etkilenenler suda yaşayan canlılar ve organizmalardır. Suyun yüzey gerilimini etkileyen yüzey aktif maddeler, suda çözülmüş olan oksijen miktarını etkileyerek birçok canlının ölmesine neden olurlar. Her ne kadar doğada parçalanabilirliği düşük kimyasalların kullanımı Avrupa

lkelerinde ve dünyanın önde gelen diğer ülkelerinde çevresel etkiyi azaltmak amacıyla kısıtlansa ya da yasaklansa da, dünyanın büyük bölümünde bu tür yasaklar yer almamakta ve doğaya oldukça zarar verilmektedir.

lk olarak 1950'lerin başlarında deterjan üreticileri, doğada bazı bölgelerde oluşan olağandışı köpük olaylarıyla kendi ürünlerinin kalıntılarının bir bağlantısı olabileceğinin farkına varmışlardır. Bu köpüklenme hadiseleri deterjan ürünlerinin kalıntılarının yanı sıra doğal yüzey aktif maddeler sebebiyle de oluşabilmektedir. Hangi sebep daha ağırlıklı olursa olsun, araştırmacılar ve deterjan üreticileri bu durumu azaltmak ya da önlemek amacıyla doğada hızlı bozunabilen yüzey aktif madde arayışına girdiler. Takip eden 10 yıl boyunca arayışlar devam etmiş ve 1965 Temmuzunda deterjan sanayiinin birincil hammaddesi olan tetrapropilen türevi alkil benzen sülfonat (ABS) yerine lineer alkil sülfonat (LAS) kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan bir araştırmaya göre Almanya'da kullanılan yüzey aktif maddelerin %54' son kullanıcı tarafından direkt olarak kanalizasyona verilmektedir. Bu yüzden doğal hammaddelerle üretilen yüzey aktif maddeler ile deterjan üretimi her geçen gün daha büyük önem kazanmaktadır (Bakkum ve diğ., 1996).

Ülkemizde 1987 yılında, o zamana kadar deterjanlarda çokça kullanılmış olan Terta propilen benzen sülfonat(TBS) yasaklanmış, yerine biyolojik parçalanabilirliği daha yüksek olan Lineer alkil benzen sülfonat (LABSA) kullanılmaya başlanmıştır. lk geçiş sürecinde LABSA'nın TBS'ye göre yüksek üretim maliyetine sahip oluşu eleştirilere neden olsa da gl ve nehirlerdeki köpürmenin azalması ve bu kaynaklardan alınan su örneklerinde çok daha az yüzey aktif madde kalıntısına rastlanmış olması bu yasağın ve sunulan alternatifin ne kadar doğru olduğunun kanıtıdır (Vural ve Duydu, 1990). LABSA günümüzde de toz çamaşır deterjanlarının ana bileşeni olan "kule tozu"nun hammaddesidir. Fakat LABSA ve günümüzde popüler olan diğer bazı yüzey aktif maddelerinde doğada tamamen parçalanma özelliği yoktur ve bu maddelerin kullanımı sorgulanır hale gelmiştir. Sağlık Bakanlığının şart koştuğu yüzey aktif parçalanabilirlik oranının alt sınırı %80'dir. Yani günlük kullanımımızdan oluşan atıklar ve sanayi atıkları halen tamamen doğada parçalanma özelliğine sahip olmayan kimyasallar ihtiva etmektedir. LABSA, TBS ye göre daha iyi parçalanma özelliğine sahip olsa da, yapısındaki benzen gurubu parçalanmayı geciktirmekte, sonrasında da benzen halkası içeren parçalanma ürünleri

suda yaşıyan canlılara zarar vermektedir. Bir sonraki kuşak olarak tanımlanan Sekonder Alkan Sülfonatlar(SAS) bu duruma bir çare olmuş ve sonraları deterjan formülasyonlarında yer almaya başlamıştır (Vural ve Duydu, 1990). Fakat LABSA günümüzde halen birçok sanayi kollundaki yerini korumaya devam etmektedir.

Doğaya verilen zararın dışında, temizlik maddeleri, kozmetikler (şampuanlar, kremler, duş jelleri vs.) ve hatta diş macunlarıyla evlere giren kimyasal maddeler, hayatımızın her alanında yer almaktadır. Kıyafetlerimizin temizliğinde kullandığımız deterjanlarla direk ve uzun süreli tenimize temas etmekte, diğer kozmetiklerle ise cilde ve cilt altına işlemektedirler.

Konu doğal denge ve insan sağlığı olduğunda, en az etkiye ya da hiçbir etkiye sahip olmayan maddeler seçilerek kullanıma sunulması gerekmektedir.

Yüzey aktif madde pazarı ne kadar geniş olsa da, hâlihazırda ülkemizde herhangi bir üretici yer almamaktadır. Dünyanın farklı yerlerinde üretilen (özellikle Avrupa) hammaddelerden ziyade İran ve Hindistan'da üretilen yüzey aktif maddeler, maliyet avantajı sağladıkları için kimya sektörümüzde rağbet görmektedir. Bu kimyasallarda bazı yan ürünler içerebilmelerine rağmen, üretildikleri ülkelerdeki üretim maliyetlerinin ürün fiyatlarına yansımaları, bunların sektörde cazip hale gelmesine neden olmaktadır.

APG gibi doğal hammaddelerden elde edilebilen, doğada tamamen parçalanarak doğal dengeyi bozmayan ve cilt tahriş değerleri çok düşük olan bir hammaddenin kimya sektöründe kabul görmesi, kullanılması ve tüketiciye sunulması çok önemlidir.

Bu bağlamda, bir yüzey aktif malzemenin, hele ki doğada parçalanabilirliği ve insan sağlığına etkileri minimum seviyede olan bir maddenin sentezlenmesi, özelliklerinin incelenmesi ve tanınması önem arz etmektedir.

Araştırmacılar tarafından APG sentezi üzerine yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

APG ilk önce Emil Fischer tarafından sentezlenerek tanımlanmıştır. Fischer metoduyla APG sentez süreci, ya tek basamaklı bir işlemle (doğrudan sentez) yani

yağ alkolü ile glikozun doğrudan reaksiyonuyla ya da iki aşamalı işlemle butanoliz ve transasetalizasyon yöntemiyle gerçekleştirilir (von Rybinski ve Hill, 1998). APG sentezinde glikoz veya nişasta ham madde olarak kullanılabilir (Holmberg, 2001).

El-Sukkary ve diğ., 2008, yağ alkolünün dekstroz ile kondenzasyonunu içeren bir metod ile farklı zincir hidrokarbon zincir uzunluklarına sahip APG'leri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri ürünleri farklı spektrometrik yöntemlerle inceleyerek, yapılarını tayin etmişlerdir. Ayrıca hazırladıkları farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin yüzey özelliklerini araştırmışlardır. Spektroskopik incelemeleri sonucunda kullandıkları metodun doğruluğunu ve elde ettikleri ürünlerin saflığını kanıtlamışlardır. Kritik misel konsantrasyonu ölçümleri sonucunda bu ürünlerin yüzey özelliklerinin büyük ölçüde hidrofobik bileşene bağlı olduklarını göstermişlerdir.

Böge ve Tietze, 1998 glukoz ve yağ alkolünü (dodekanol, C12) tek aşamalı süreç kullanarak, APG'leri sentezlemiştir.

Corma ve diğ., (1998), APG sentezi için H-beta zeolitleri katalizör olarak kullanara iki zincirli alkollü yağlar (1-oktanoal ve 1-dekanol) ile butil glikozidin transasetizasyon yöntemiyle doğrudan glikozidasyon ile uzun zincirli alkil glikozitleri sentezlemişlerdir.

Uzun zincirli hidrofobik alkoldeki (yağ alkolü) glikozun çözünürlük derecesi, polarite farklılıklarına bağlı olarak çok düşüktür. Çözünürlüğü artırmak için bazı araştırmacılardan Lüders (2000) çözücü olarak N, N-dimetilformamidi (DMF), McDaniel ve diğ., (1988); Lüders (2000)'de çözücü olarak N-metil-2-pirolidonu (NMP) kullanmışlardır. DMF çözücüleri nispeten pahalı iken, NMP çevre için oldukça zararlıdır. Çevreyi kirletmeyen NMP çözümlerleştiricilerden kaynama noktası, 189°C' olan güçlü bir baza toleranslı kimyasal formülü $(CH_3)_2SO$ 'ya sahip dimetil sülfoksit (DMSO)'dir. Bütil glikozitler aynı zamanda sakkarit benzeri çözücülerin çözünürlük seviyesini arttırmak için çözümlerlendiriciler olarak görev yapabilirler (Luders, 1991, 2000).

El-Sukkary ve diğ., 2008; Ware ve diğ., 2007 kısa zincirli butanol ile alkil (butil) glikozitleri oluşturmak üzere butanolizasyon reaksiyonuyla glükozu

reaksiyona sokarak; buradaki butil glikozitleri yağ alkolünde daha kolay çözünmesini sağlamışlardır.

Çözücüler kullanıldığında, reaksiyonun homojen fazda olması beklenir, böylece istenmeyen glikoz polimerizasyon reaksiyonu engellenebilir. Böylece, koyu renkli bir reaksiyon ürününün safsızlıkları veya çökeltileri azaltılabilir.

Amin ve diğ., 2013, heterojen kataliz kullanarak, dekanol ve dekstrozun kondenzasyonu ile alkil poliglikozit sentezlemişlerdir. Çalışmada katı asit katalizi kullanılarak, silikotungstik asit sol-jel (STSG) hazırlanmıştır. Bu kataliz çeşitli spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir. Son ürünün katalizden ayrıştırılması için herhangi bir nötralizasyon işlemi gerektirmediğini ve araştırma sonucunda silikotungstik asit sol-jel'in alkil poliglikozit sentezi için etkili bir kataliz olduğunu bulmuşlardır.

Böge ve Tietze, 1998 yağ alkolü ve glikozdan alkil poliglikozit sentezinde laboratuvar çapında incelemişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan su miktarını inceleyerek, bu kompleks reaksiyonun hızını ölçmek için yeni ve basit bir yöntem tanımlamışlardır. Kataliz olarak kullanılan sulfonik asit çeşidinin ve konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisini incelemişlerdir. Araştırma sonucunda farklı katalizörlerle yaptıkları reaksiyon hızı ölçümlerinde, katalizörlerin asiditelerinin reaksiyon hızını etkileyen başlıca faktör olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca kullanılan kristal glikozun reaksiyon hızına ve ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Bulguları en ince öğütülmüş glikoz reaktifi ile en iyi ürünün ve en hızlı reaksiyonun elde edildiğini göstermiştir.

Xu ve diğ., 2011 Alkil poliglikozit bir ürünü Mg-Al katmanlı çift hidroksit (LDH) arasına ilave ederek elde ettikleri yapının bazı özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları işleme pH'ın, Mg/Al molar oranının ve APG miktarının etkilerini değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda APG-LDH nin saf APG ye göre daha yüksek termal bozulma sıcaklığına sahip olduğunu görmüşlerdir.

Svenson ve diğ., 2009 α -siklodekstrinin coupling ile alkil β -glikozit'e dönüştürülmesinde kataliz olarak siklodekstrinin glikozil transferaz (CGTase) kullanmışlardır. Alıcı (acceptor) alt madde olan dodesil β -maltosid, dodesil β -D-

matooctaosid'e dönüşmüştür. Reaksiyon süresinde yaptıkları iyileştirmeler ile ilk coupling ürünlerinin %50 seviyesine kadar yükseltmişlerdir.

Zehentgruber ve diğ., 2011 glikoz kaynağı olarak α -siklodekstrin ve nişasta kullanarak, siklodekstrin glikoziltransferaz (CGTase) katalizörlüğünde dodesil- β -maltosid'i dodesil β -matooctaosid'e dönüşmüştür. Çalışma sonunda yüksek reaksiyon hızlarının elde edilebilmesi için α -siklodekstrin'in yüksek konsantrasyonlarına ihtiyaç olduğunu görmüşlerdir. CGTase kullanılan ve glikozil kaynağı olarak nişastanın seçildiği APG sentezi reaksiyonlarında ise reaksiyon koşullarının nişastanın α -siklodekstrine etkili şekilde dönüşebileceği şekilde seçilmesi gerektiğini belirlemişlerdir.

Xinping ve diğ., 1999 trans-glikozidasyon yolu ile alkil poliglikozit sentezi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışma sonunda elde edilen ürünlerin karakteristik özellikleri bazı analizlerle belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen ürünün farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda elde edilen ürünler ile oldukça benzer yüzey aktivitesine sahip oldukları belirlenmiştir.

Renhua ve diğ., 1999 dodesil poliglikozit'in sentezi ve reaksiyon kinetiği üzerine çalışmışlardır. Kinetik parametreler ve reaksiyonun kontrol basamakları belirlendikten sonra kinetik model oluşturulmuştur. Elde edilen model ile reaksiyondaki sıvı bileşenlerin konsantrasyonları ve dekstrozun dönüşüm yüzdesi tahmin edilebilmektedir.

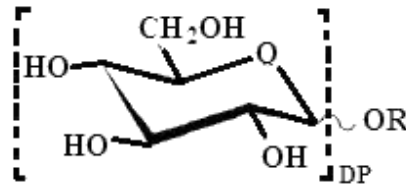
Literatürde yer alan mevcut bilgiler ışığında bu yüksek lisans tez çalışmasında; iki basamaklı transasetilizasyon yöntemi kullanılarak, farklı zincir uzunluklarında yağ alkollerini ile alkil poliglikozid yüzey aktif maddeleri sentezlenmiş ve bu ürünler endüstride çok kullanılan muadilleri ile mukayese edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Alkil Poliglikozidler

Alkil glikozidler, ya da endüstride yaygın olarak bilinen adıyla alkil poliglikozidler, uzun süre üzerinde sadece akademik alanda çalışma yapılmış ürünlere klasik bir örnektir. İlk alkil glikozid bundan 100 yıldan fazla zaman önce, Emil Fischer tarafından laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Alkil glikozidlerin deterjanlarda kullanılmasıyla ilgili ilk patent başvurusu ise bulunuşundan 40 yıl sonra Almanya'da gerçekleşmiştir. Takip eden 40-50 yıllık süreçte, birçok şirketten farklı araştırma grupları dikkatlerini alkil glikozidlere yoğunlaştırmış ve Fisher'in bulduğu sentez yöntemini temel alarak farklı üretim yöntemlerini geliştirmişlerdir.

Bu gelişmelerin sürecinde, Fischer'in ilk çalışması olan, glikoz ve hidrofilik bir alkolün (methanol, ethanol, gliserol vs.) reaksiyonu, alkil zinciri oktilden (C8) hegzadesil (C16)'e kadar olan hidrofobik bir alkolle yani tipik bir yağ alkolüyle uygulanmıştır. Şans eseri endüstriyel uygulamalarda, uygulama metoduna göre saf alkil monoglikozidlerin yerine mono-, di-, tri- ve oligoglikozidlerin karışımları elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı endüstriyel ürünler alkil poliglikozidler olarak adlandırılmaktadır. Ürünler alkil zincirinin uzunluğuna ve bu zincire bağlı ortalama glikoz sayısına (polimerizasyon derecesine) göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1).



R = (yağ) alkil grubu

DP = Ortalama glikoz birimi /alkil zinciri (R) sayısı

Şekil 2.1: Alkil poliglikozidlerin molekül formülü

Rohm ve Haas ilk olarak 70'lerin sonlarında ticari büyüklükteki miktarlarla oktildesil (C8/10) poliglikozidlerle pazara giriş yapmış, bu şirketi BASF ve sonra SEPPIC firmaları takip etmiştir. Fakat bu kısa zincirli ürünün piyasaya sürümlerinin yetersiz performansı ve zayıf renk özellikleri yüzünden, pazarda çok az bir kesime hitap etmiş ve kullanım alanı da çok sınırlı kalmıştır.

Geçtiğimiz birkaç yılda bu kısa zincirli alkil poliglikozitlerin kalite seviyesi yükseltilmiş ve yeni tip oktil/desil poliglikozidler, aralarında BASF, SEPPIC, Akzo Nobel, ICI ve HENKEL gibi firmalarında bulunduğu birçok şirket tarafından piyasaya sürülmüştür.

1980'lerin başlarında, kozmetik ve deterjan endüstrileri için yeni yüzey aktif maddeler üretmek amacıyla birçok şirket uzun alkil zincirli (dodesil/tetradesil, C12/14) üretme projeleri gerçekleştirilmiştir. Bu şirketler arasında Henkel KgaA/Düsseldorf Almanya ve Horizon Illinois/ABD yer almaktadır.

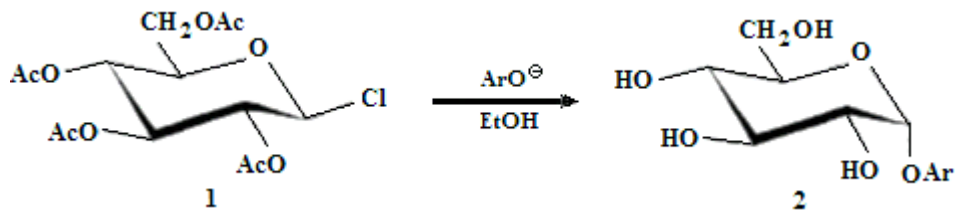
Henkel hem kendi araştırma geliştirme deneyimlerini kullanarak hem de Horizon şirketinin know-how'ını kullanarak, Crosby Texas'ta bir pilot tesis kurmuştur. Bu tesisin asıl kurulum amacı üretim parametrelerinin belirlenmesi, endüstriyel üretim ortamında ürün kalitesini optimize etmek ve pazarı yeni sınıf bir yüzey aktif madde hazırlamaktır. Tesis 1988/89 yıllarında yıllık 5000 ton üretim kapasitesine ulaşmıştır. 1989-1990 yılları arasındaki süreçte, aralarında Chemische Werke Hüls Almanya, ICI Avustralya, Kao Japonya ve SEPPIC Fransa gibi firmalarında bulunduğu birçok firma dodesil/tetradesil zincirlerinde alkil poliglikozid üretme çalışmalarının olduğunu açıklamışlardır. 1992'de 25000 ton/yıllık üretim tesisiyle HENKEL tarafından ABD'de bir tesis kurulmuştur. 1995'te ise aynı kapasitede bir tesis daha HENKEL tarafından Almanya'da kurulmuştur (Hill ve diğ., 1997).

2007 verilerine göre APG'lerin yıllık üretimi 85000 tondur. Başlıca üreticiler arasında Akzo Nobel, BASF, Cognis, Research Institute of Daily Chemical Industry, Seppic sayılabilir. Genel olarak kişisel bakım, deterjan üretimi ve tarım kimyasallarında kullanılmaktadırlar (Ruiz, 2009).

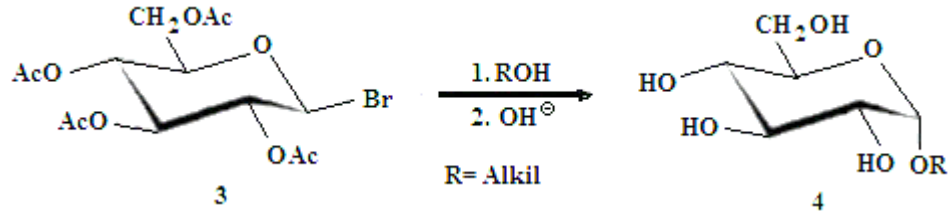
2.2 APG'lerin Kimyası

Glikozid sentezinde çok fonksiyonlu bir şeker bileşeni bir nükleofille (örneğin alkol, karbon hidrat veya bir protein) birleşir. Eğer hidroksil gruplarının biriyle seçici bir reaksiyon gerekliyse, bütün diğer fonksiyonlar birinci reaksiyon basamağında korunmalıdır. Prensip, enzimatik veya mikrobiyal süreçler seçiciliklerden dolayı bölgesel seçicilik gerektiren glikozid oluşumunda karmaşık kimyasal koruma ve karşı koruma basamaklarının yerine kullanılabilir. Fakat enzimlerin glikozid sentezinde kullanımıyla ilgili yeterli çalışma gerçekleştirilmemiştir. Uygun enzim sistemlerinin hali hazırda bulunmayışı ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle enzimatik sentez yöntemleri henüz endüstriyel seviyeye taşınmaya hazır değildir ve halen kimyasal süreçler tercih edilmektedir.

Glikozidlerin sentetik rotası 1870'lerde M.A. Colley tarafından açıklanan "asetoklorohidrozu" (Şekil 2.2) sentezidir. Bu sentez dekstrozun glikoz asetil klorit'le reaksiyonuna dayanır. Daha sonraları Tetra-o-asetilen-glukopyronosil halidleri (asetohaloglukozlar) saf alkil glikozidlerin steryoselektif sentezinde faydalı ara ürünler olarak bulunmuştur. 1879'da Arthur Michael iyi tanımlanmış, kolaylıkla kristallenebilen aril glikozidleri Colley'in ara ürününden ve fenolatlardan (ArO-, Şekil 2.2) hazırlamıştır. Çeşitli karbonhidratlar ile hidroksilik aglikonlar'ın (glikozidlerin hidrolizi sonucu oluşan bileşikler) üzerinde Micheal in sentezinin çok önemli bir uygulama alanı 1901'de W. Koenigs ve E. Knorr tarafından geliştirilmiş steryospesifik glikozidasyon proseslerini tanıttıklarında ortaya çıkmıştır (Şekil 2.3). Reaksiyon anomerik karbonda SN2 tipi yer değiştirme içerir ve konfigürasyondaki inversiyon ile steryoselektif olarak devam eder. Örneğin α -glikozid asetobromoglikozun β -anomer'den ilerler. Koenigs-Knorr sentezi, gümüş ve civa başlatıcılar yardımıyla gerçekleşir.



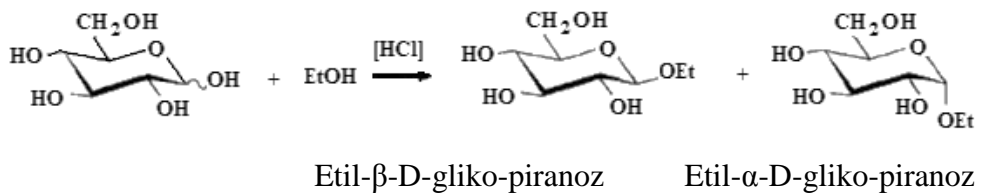
Şekil 2.2: Micheal tarafından sentezlenen aril glikozid sentezi



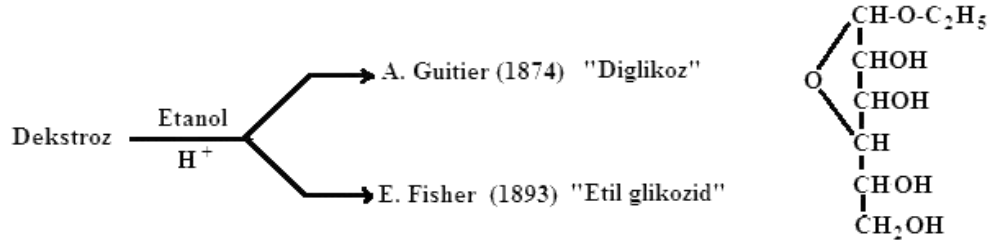
Şekil 2.3: Koenigs ve Knorr a göre steryoselektif glikozid sentezi

Temel olarak farklı bir alkil glikozid sentezi yaklaşımı 1893 yılında Emil Fisher tarafından ortaya atılmıştır. Günümüzde “Fischer Glikozidasyonu” olarak bilinen ve glikozun alkollerle asit katalizörlüğünde gerçekleştirildiği reaksiyonları kapsayan bir yaklaşımdır. Bunun yanında, bu alanda A. Gautier tarafından 1874’te yapılmış ve duyurulmuş olan bir çalışma göz ardı edilmemelidir. Gautier hidroklorik asit katalizörlüğünde dekstrozu susuz etil alkol ile tepkimeye sokmuş fakat hatalı elementel analizler yüzünden “diglikoz” elde ettiğini düşünmüştür. Daha sonraları Fisher Gautier’in diglikozunun aslında etil glikozid olduğunu göstermiştir.

Fischer tarafından tanımlanan furanosidik formül (Fisher Projeksiyonu), Fisher’in etil glikozidi doğru olarak ifade ettiğini göstermektedir (Şekil2.4). Aslında Fisher glikozidasyonu ürünleri oldukça karmaşıktır. Çoğunlukla α/β -anomerlerin ve pyronosid/furanosid izomerlerinin rastgele bağlanmış glikozid oligomerlerinin denge karışımı şeklindedir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak, özel bir molekül türünün Fisher reaksiyonu karışımından izole edilmesi kolay değildir. Geçmişte bu durum yapılan çalışmaların önünde büyük bir engel oluşturmuştur. Bu sentez metodundaki bazı gelişmelerden sonra Fisher, Koenigs-Knorr sentezini kendi metoduna uyarladı. Bu prosesi kullanarak, E. Fisher ve B. Helferich 1911’de ilk kez yüzey aktif madde özelliği gösteren uzun zincirli alkil glikozidi sentezlemiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4: Glikoz-etanol reaksiyonu



Şekil 2.5: Fisher'e göre glikozid sentezi

1893'e kadar Fisher alkil glikozidlerin temel özelliklerini (örneğin özellikle kuvvetli alkali ortamda hidroliz ve oksidasyona karşı dayanıklılık) doğru olarak tanımlamıştır. Bu özellikler, alkil glikozidlerin yüzey aktif madde uygulamaları için çok önemli kriterlerdir.

Glikozidasyon reaksiyonları ile ilgili araştırmalar halen devam etmekte olup, yakın geçmişte birçok önemli sentez yolu geliştirilmiştir.

Genel olarak kimyasal glikozidasyon prosesleri temel iki gruba ayrılabilir. Bunlardan ilki asit katalizliğinde glikosil değişim reaksiyonlarındaki kompleks oligomer dengesi (HF ve korunmayan karbonhidrat molekülleriyle Fisher glikozidasyonu ve reaksiyonları), diğeryse uygun aktifleşmiş karbonhidrat maddesinde gerçekleşen kinetik kontrollü, tersinmez genellikle steryospesifik yer değiştirme reaksiyonlarıdır.

İkinci tipin prosedürleri, özellikle koruyucu grup teknikleri kullanılmış ise, karmaşık karışımlar yerine belirli türlerin oluşumuyla sonuçlanır. Karbonhidratlar anomerik karbonda ayrılan gruplarla (örneğin, halojen atomları, sülfonyum grubu veya trikloroasetimidat grubu) veya triflat esterleriyle dönüşüm öncesi baz aktivasyonu ile aktive edilebilir.

Glikozidasyonun özel bir durumu olarak, Hidrojen Florid veya Hidrojen Florid ve Pridin karışımı (pridinyum poli(hidrojen florid) bulunan ortamda gerçekleşen reaksiyonda, glikozil floridler oluşur ve bunlar kolaylıkla glikozide dönüştürülebilir (örneğin alkollerle). Reaksiyon mekanizması farklı olmasına rağmen, Fisher reaksiyonuna benzer olarak Hidrojen Florid'in reaksiyonda güçlü bir aktivatör olduğu, indirgenmeyen bir reaksiyon ortamı sağladığı, denge otokondenzasyonu (oligomerizasyon) sağladığı gözlemlenmiştir.

Kimyasal olarak saf alkil glikozidler sadece özel uygulamalar için uygundur. Örneğin, alkil glikozidler membran proteinlerinin kristallenmesini içeren biyokimyasal araştırmalarda başarılı şekilde kullanılmıştır (Örneğin, oktil β -D-glukopyranosid bulunan ortamda parin ve bacteriorhodopsin'in üç boyutlu kristalizasyonunda) Bu araştırmayı temel alarak devam eden çalışmalar, Deisenhofer, Huber ve Michel'e 1988'de kimya alanında nobel ödülü kazandırmıştır.

Alkil glikozidlerin geliştirme çalışmalarında streyoselektif metotlar, laboratuvar çapında çeşitli modeldeki maddelerin sentezinde ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Kompleks oluşları, ara ürünlerin kararsızlığı ve işlem artıklarının fazlalığı nedeniyle Koenigs-Knorr tipi ve diğer korunan grup metodları teknik ve ekonomik problemler ortaya çıkartmaktadır. Fisher tipi prosesler ise daha az karmaşık ve gerçekteştirmesi ticari boyutta kolay olduğundan APG'lerin üretiminde tercih edilen metodudur (Hill ve diğer., 1997).

2.3 Alkil Poliglikozidlerin Üretim Teknolojileri

Alkil glikozidler veya alkil poliglikozidler'in hazırlanmasında birçok metot kullanılmaktadır. Koruyucu grupların kullanıldığı birçok steryospesifik sentez yoluyla, iyi tanımlanmış yüksek seçicilikte ürünler elde edilebildiği gibi, seçici olmayan proseslerle de izomer ve oligomer karışımları elde edilebilir.

Endüstriyel alanda kullanıma uygun olan prosesler birçok kriteri karşılamalıdır. Uygun performanstaki bir ürünü proses ekonomisine paralel şekilde üretmek en önemli noktalardan biridir. Göz önünde bulundurulması gereken diğer kriterlerden önemli olanlarıysa; yan reaksiyonların en aza indirgenmiş olması ve atık miktarının kabul edilebilir sınırlar içerisinde olmasıdır. Kullanılan teknoloji ayrıca pazar ihtiyaçlarına ve farklı tüketici gereksinimlerine cevap verebilecek esneklikte olmalıdır.

Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, Fisher sentezini temel alan teknolojiler endüstriyel boyuttaki üretime en uygun olan yönetmelerdir. Bu tarz üretim yöntemlerinin başlangıcı bundan yirmi yıl önceye dayanmaktadır ve son on yılda büyük hız kazanmıştır. Yapılan geliştirme çalışmaları ile bu yöntemler sanayi

tarafından çok ilgi çekici hale gelmiştir. Özellikle dodekanol/tetradekanol (C_{12/14}-OH) gibi uzun zincirli alkoller üzerinde yapılan optimizasyon çalışmaları, ürün kalitesi ve proses ekonomisi açısından çok iyi sonuçlara varılmasını sağlamıştır. Fisher sentezini temel alan modern tesisler, düşük atık yönetimi ve emisyon üretmeyen teknolojiler olarak hizmet vermektedir. Fisher sentezinin bir diğer avantajı ise polimerizasyon derecesinin geniş bir alanda kesin olarak kontrol edilebilmesidir. Bunların yanında beklenen diğer performans öğelerinden olan hidrofilite/suda çözünürlük gibi özelliklerde gereksinimleri karşılayacak seviyelere taşınabilmektedir. Bunların yanında hammaddeler artık susuz glikozla sınırlı değildir (Hill ve diğ., 1997).

2.4 Alkil Poliglikozidlerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Hidrofobik ve hidrofilik kısımlara sahip tipik bir YAM yapısı, doğal kaynaklı hammaddelerden elde edilmek istenildiğinde, karbonhidratlar hidrofilik kısmı, yağ asidi türevleri de hidrofobik kısmı oluşturmak üzere eşleştirilir (Bakkum, 1996).

2.4.1 Yağ Alkolleri

Yağ alkolleri petrokimyasal kaynaklardan (sentetik yağ alkolleri) elde edilebildiği gibi doğal ve yenilenebilir kaynaklardan (örneğin hayvansal ve bitkisel yağlar) da elde edilebilir. APG sentezinde molekülün hidrofobik kısmını oluşturmak için yağ alkolü karışımları kullanılmaktadır. Doğal yağ alkolleri, hayvansal ve bitkisel yağların (trigliseritler) transesterifikasyonu ve fraksinasyonu (yağ alkolünün metil esterini verir) ve devamında hidrojenasyonla elde edilir. İstenen alkil zinciri uzunluğuna bağlı olarak yağların hammadde içeriği şöyle oluşur;

Hindistan cevizi veya hurma çekirdeği yağı C_{12/14} grubu için ve donyağı, hurma veya kolza tohumu yağı C_{16/18} yağ alkolleri grubu için kullanılır (Hill ve diğ., 1997).

2.4.2 Karbonhidrat Kaynağı

APG moleküllerinin hidrofilik kısmı karbonhidratlardan elde edilir. Mısır, buğday veya patatesten elde edilen nişasta hem polimerik hem de monomerik karbonhidratlar içerir ve APG üretimi için uygun hammaddelerdir. Yüzey aktif madde sentezinde kullanılan ve kolaylıkla ulaşılabilen karbonhidrat kaynakları; nişasta, sakroz, glikoz ve sorbitol'dür. Bu maddeler hali hazırda gıda endüstrisinde kullanılıyor olmalarından dolayı zehirli olma ya da çevre ile uyumlu olma konularında herhangi bir kaygıya gerek yoktur (Bakkum, 1996). Polimerik karbonhidratlar nişasta veya düşük bozunma seviyelerindeki glikoz şuruplarını kapsarken, monomerik karbonhidratlar glikoz içeren birçok formda yer alabilir (Örneğın susuz glikoz, glikoz monohidrat(dekstroz) veya yüksek derecede bozunmuş glikoz şurubu). Dünyada yıllık glikoz üretimi 30 milyon tondur (Lichtentaler, 2007). Hammadde seçimi sadece hammadde giderlerini etkilemez, bunun yanında üretim giderleriyle de doğrudan ilişkilidir. Hammadde giderleri nişasta/glikoz şurubu/glikoz mono hidrat/susuz glikoz sırasıyla artarken, üretim tesisi donanım gereksinimleri yani üretim giderleri tam tersi düzende artmaktadır (Hill ve diğ., 1997).

2.5 Alkil poliglikozidlerin Üretim Prosesleri

Temel olarak Fisher senteziyle gerçekleştirilen ve karbonhidratlardan APG eldesini sağlayan bütün prosesler, iki proses değışkenine dayandırılabilir; bunlar direk sentez ve transasetilizasyon prosesleridir (Hill ve diğ., 1997). Direk sentezde APG'ler glikoz ve yağ alkolünün direk reaksiyonuyla şekerin oligomerizasyonunu önlemek için alkolün aşırısı kullanılarak, sentezlenir (Holmberg, 2001). İki durumda da reaksiyon yığın ve devamlı olarak gerçekleştirilebilir (Hill ve diğ., 1997). Endüstriyel boyutta prosesin geliştirilmesindeki kilit nokta, yüksek kalitede ürünün güvenilir şekilde elde edildiğı, ekonomik açıdan kabul edilebilir nitelikte reaksiyon sistemleri oluşturulmasıdır (Ruiz, 2009). Yağ asidi türevlerinden ve karbonhidratlardan YAM elde edilmek istendiğinde kullanılacak kimyasal dönüşüm, endüstriyel boyutta kullanılmaya uygun olmalıdır. Bu kimyasal dönüşümün sağlanması, karbonhidratların çok fonksiyonlu oluşu, ağır reaksiyon koşullarında

bozunmaları ve organik çözücüler içerisinde çözünürlüklerinin düşük olması nedenleri ile zor olabilir (Bakkum, 1996).

Direk sentez ekipman açısından daha basittir. Bu metotta, karbonhidrat yağ alkolü ile direkt olarak reaksiyona girer ve istenen uzun zincirli alkil poliglikozid elde edilir. Kullanılan karbonhidrat genellikle reaksiyondan önce kurutulur (örneğin; glikoz monohidrat=dekstroz'daki kristal su uzaklaştırılır). Bu kurutma işlemi reaksiyon sırasında su yüzünden oluşan yan reaksiyonları minimize eder.

Direk sentezde, monomerik katı glikoz tipleri ince partiküllü katılar olarak kullanılırlar. Reaksiyon heterojen bir katı/sıvı reaksiyonu olduğu için katı kısım alkol içinde çok iyi süspanse olmalıdır.

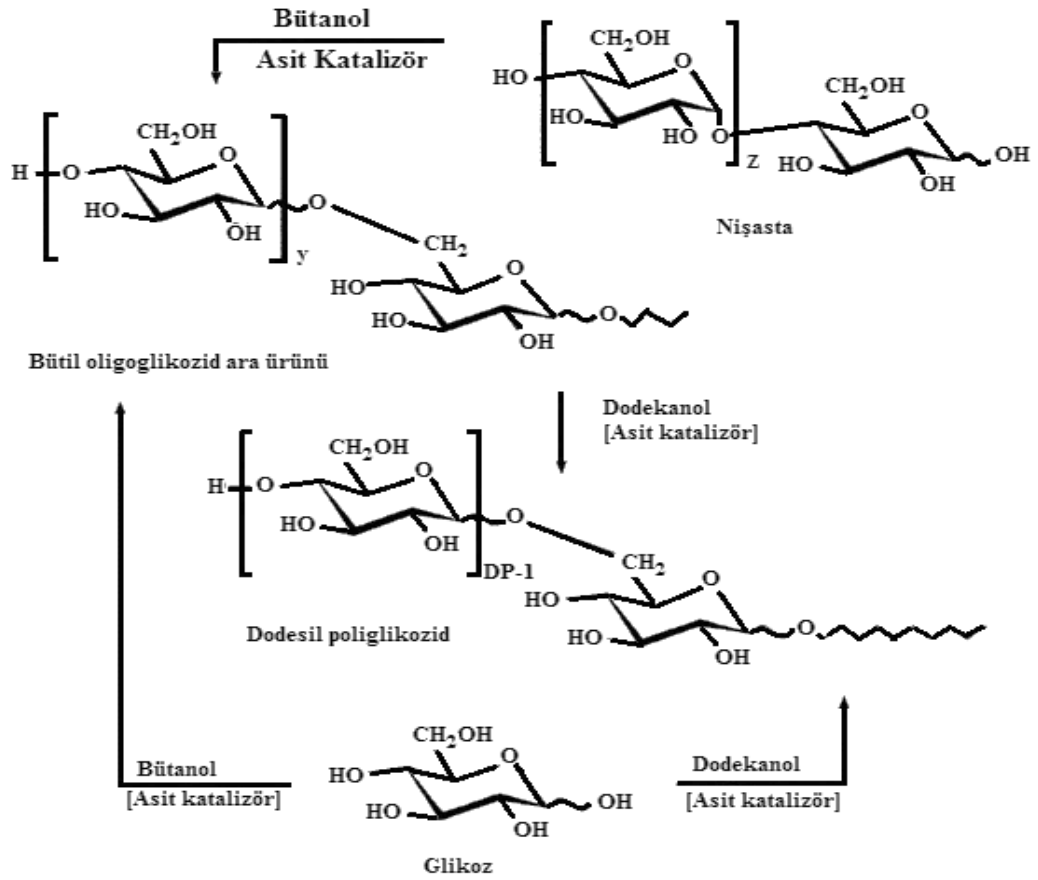
Yüksek derecede bozunmuş glikoz şurubu (DE >96; DE=dekstroz eşdeğeri) modifiye edilmiş direk sentezle reaksiyona girebilir. İkinci bir çözücünün ve/veya emülgatörün (örneğin APG) kullanımı, alkol ve glikoz şurubu arasında kararlı bir küçük damlacıklı dağılımın elde edilmesini sağlar.

İki basamaklı transasetilizasyon prosesi direk senteze göre daha fazla ekipman gerektirir. İlk basamakta, karbonhidrat kısa zincirli bir alkolle reaksiyona sokulur (örneğin n-bütanol veya propilen glikol) ve isteğe bağlı olarak depolimerize olur.

İkinci basamakta istenen APG'nin elde edilmesi için kısa zincirli alkil glikozid nispeten uzun zincirli bir alkol ile (C_{12/14}-OH) transasetilize edilir. Karbonhidrat ve alkolün mol yüzdeleri özdeş ise, transasetilizasyon prosesiyle elde edilen ürünün oligomer dağılımı, direk sentez yöntemiyle elde edilen dağılımla aynı olur.

Transasetilizasyon yöntemi oligo- ve poliglikozlar (örneğin nişasta, düşük DE değerli şurup) kullanıldığında uygulanır. Bu başlangıç maddelerinin depolimerizasyonu için gerekli sıcaklık 140°C'den büyüktür. Kullanılan alkole göre nispeten yüksek basınçlar oluşabilir ve buda ekipman ihtiyacını arttırdığından daha yüksek maliyetli bir tesis gerektirir.

Genel olarak bakıldığında ve aynı kapasitedeki bir tesis düşünüldüğünde transasetilizasyon prosesi, direk senteze göre daha yüksek maliyetlidir. Bunun yanında iki basamaklı reaksiyon ek depolama tesisleri gerektirir. Elde edilen APG, nişastadaki safsızlıklar yüzünden daha detaylı bir saflaştırma gerektirir. Basitleştirilmiş transasetilizasyon prosesinde yüksek glikoz içeriğine sahip şurup (DE>%96) veya katı glikoz tipleri kısa zincirli alkol ile normal basınç altında reaksiyona girebilir. Devamlı proses bu temele göre geliştirilmiştir. Şekil 2.6’da iki sentez yöntemi de göstermektedir (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.6: APG yüzey aktif maddeleri endüstriyel sentez yolları

2.5.1 Suda Çözünen Alkil Poliglikozid Üretimi

Fisher sentezini temel alan APG üretim tesislerinin gereksinimleri ve dizaynlarının belirlenmesinde kullanılacak olan karbonhidrat tipi ve kullanılacak alkolün zincir uzunluğu kritik rol oynar. Kullanılan alkolün zincir uzunluğu hem ürünün kullanımı hem kimyasal açıdan karakterize edilmesi açısından belirleyicidir.

Alkil zincirinde yer alan C atomları sayısı 16'ya eşit ya da büyük ise APG suda çözünmez. Bu bakımdan suda çözünen ve çözünmeyen ürünler ayrı ayrı incelenmelidir.

Asit katalizli APG sentezlerinde polidekstroz, eterler ve renkli safsızlıklar gibi ikincil ürünler oluşur. Polidekstrozlar glikozun polimerizasyonu sırasında oluşan, tanımlanamayan yapıdaki maddelerdir. İkincil reaksiyonlar sonucu oluşan maddelerin tipi ve konsantrasyonu, sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi ve katalizör gibi proses parametrelerine bağlıdır. Endüstriyel çapta üretimde ikincil reaksiyonların minimize edilmesi önemli bir sorundur.

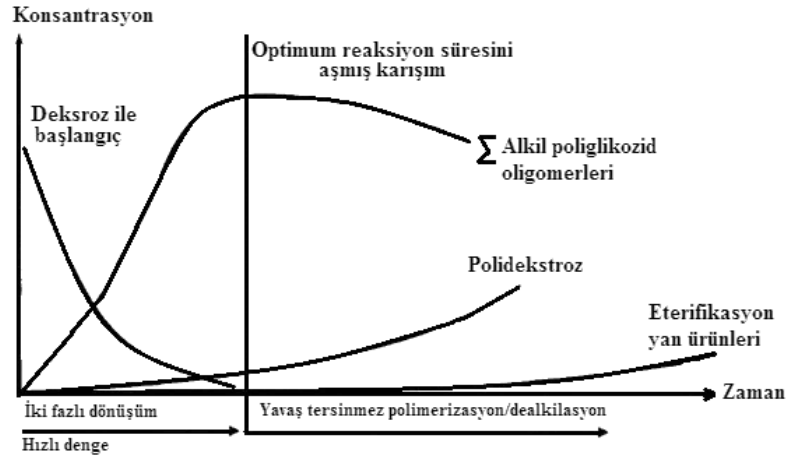
Genel olarak kısa zincirli ($C_{8/10}$ -OH) ve düşük DP'li APG'lerin üretiminde en az problemle karşılaşılmaktadır. Reaksiyon ortamında aşırı alkol bulunması ikincil ürünlerin oluşumunu minimize eder. Ek olarak, fazla alkolün ortamdan alınması sırasında oluşan termal stres ve ısıl bozunma ürünleri daha az olur.

Fisher glikozidasyonu ilk basamakta dekstrozun oldukça hızlı reaksiyona girdiği ve bir oligomer dengesinin oluştuğu bir proses olarak tanımlanabilir. Bu basamağın devamında yavaş bir APG bozunması oluşur. Polimerizasyon basamağının dealkilasyonunu içeren bozunma olayı sonrası, artan konsantrasyonda tersinmez ve termodinamik olarak daha kararlı bir polidekstroz oluşur. İdeal reaksiyon süresinin aşıldığı reaksiyonların istenmeyen yan ürün oranı yükselmektedir. Reaksiyon çok erken sonlandırılırsa, reaksiyon karışımı önemli miktarda dekstroz kalıntısı içerir.

APG'in aktif içeriğindeki kayıp polidekstroz oluşumu ile orantılıdır. Reaksiyon süresini aşan sistemlerde reaksiyon karışımı yavaş yavaş heterojen hal alır ve polidekstroz çöker. Reaksiyonun bitirilme süresi ürün kalitesini doğrudan etkiler. Dekstrozla başladığında ikincil ürün içeriği az bir APG elde edilir. Elde edilen diğer polar içerik (polidekstroz) reaksiyona girmeden kalan karbonhidrat ile beraber süzülür.

Optimize edilmiş proseslerde reaksiyon süresine, sıcaklığa ve katalizör çeşidi gibi değişkenlere göre eterifikasyon sonucu oluşan ikincil ürünlerin

konsantrasyonları oldukça düşük kalır. Şekil 2.7 dekstroz ve yağ alkolü ($C_{12/14}\text{-OH}$) arasında gerçekleşen tipik bir direk reaksiyonu göstermektedir.



Şekil 2.7: Glikozidasyon prosesinde kütle dengesi

Fisher glikozidasyonunda sıcaklık ve basınç parametreleri birbirine bağlıdır. İkincil ürün içeriği düşük APG üretebilmek için basınç ve sıcaklık birbirine çok iyi adapte edilmeli ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Düşük reaksiyon sıcaklıkları ($>100^{\circ}\text{C}$) asetilizasyon işlemlerinde ikincil ürün içeriği düşük APG'ler elde edilmesini sağlar. Fakat düşük reaksiyon sıcaklıkları nispeten daha uzun reaksiyon sürelerine (bu durum alkol zincir uzunluğuna bağlıdır) neden olduğu gibi, reaktör verimini de düşürür. Nispeten daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ise ($>100^{\circ}\text{C}$ tipik olarak $110\text{-}120^{\circ}\text{C}$) karbonhidrat renginin değişmesine neden olur. Düşük kaynama noktalı reaksiyon ürünlerinin ortamdaki alınması (direk sentezde su, transasetilizasyon işleminde kısa zincirli alkoller) asetilizasyon dengesi ürünler tarafına kaydırır. Birim zamanda oldukça fazla miktarda su oluşuyor ise, örneğin yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, bu su reaksiyon ortamından etkin bir biçimde alınmalıdır. Bu işlem su varlığında oluşan ikincil reaksiyonları (özellikle polidekstroz oluşumu) minimize eder. Reaksiyon esnasında etkin buharlaşma sadece basınca değil sıcaklığa ve reaktör dizaynına (karıştırıcı, ısı değişim alanı, buharlaşma alanı vs)'da bağlıdır. Transasetilizasyon ve direkt sentez için tipik reaksiyon basıncı 20 ile 100 mbar arasındadır.

Diğer bir önemli optimizasyon faktörü katalizördür. Glikozidasyon işleminde katalizörün seçimi polidekstroz oluşumunun ve eterifikasyon reaksiyonlarının önüne geçebilir. Daha öncede belirtildiği gibi Fisher sentezinde asetilizasyon veya transasetilizasyonda katalizör olarak asitler kullanılır. Prensipite yeterli kuvvete sahip herhangi bir asit bu amaçla kullanılabilir. Örneğin sülfürik asit, para tolüen ve alkil benzen sülfonik asit ve sülfö süksinik asit bu amaçla kullanılabilir. Reaksiyon hızı asidin alkol içindeki konsantrasyonuna ve asiditesine bağlıdır. Polidekstroz oluşumu gibi asitle katalizlenen ikincil reaksiyonlar polar fazda (çok az miktarda su) gerçekleşir. Bu reaksiyonlar alkilbenzen sülfonik asit gibi hidrofobik asitlerin kullanımıyla büyük oranda engellenebilir.

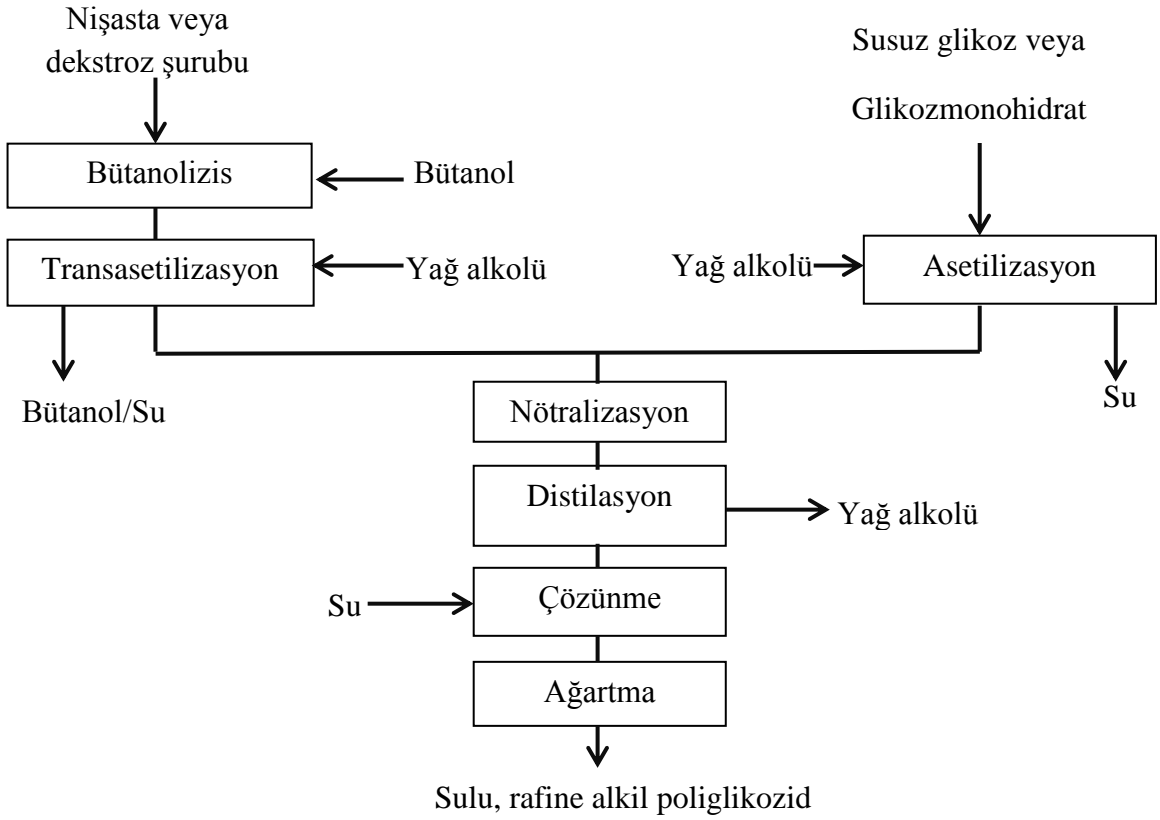
Reaksiyon bitiminde asit kataliz, sodyum hidroksit veya magnezyum oksit gibi uygun bir bazla nötralize edilir. Nötralize edilen karışım %50-80 arası yağ alkolü içeren sarımsı bir çözeltilidir. Yüksek yağ alkolü içeriği, karbonhidrat ve yağ alkolünün molar oranından kaynaklanmaktadır. Bu oran teknik APG elde si için düzenlenebilir ve genelde 1:2 veya 1:6'dır.

Yağ alkolünün aşırısı vakum distilasyonu ile alınır. Bu işlemdeki önemli noktalar aşağıda verilmiştir;

- Ürün içinde kalan yağ alkolü miktarı %1'den az olmalıdır. Aksi takdirde çözünürlük ve koku özellikleri zayıf olur.
- İstenmeyen pirolisis ürünlerini ve renk bozucu maddeleri minimize etmek için hedef ürünün eldesi esnasında termal baskı ve reaksiyon süresi alkol zincir uzunluğuna bağlı olarak tutlabildiği kadar düşük tutulmalıdır.
- Distilasyonla alınan alkole monoglikozid kesinlikle karışmamalıdır. Çünkü distile tekrardan saf yağ alkolü olarak kullanılır.

Dodekanol/tetradekanol kullanıldığı durumlarda aşırı yağ alkolünün ortamdan alınması çok basamaklı distilasyon la sağlanabilir. Önemli bir nokta olarak şu belirtilmelidir ki; düşen yağ alkolü içeriği ile birlikte viskozite yükselir. Artan viskozite son distilasyonda ısı ve kütle transferini azaltır. Bu yüzden "ince katman" veya "short-path" evaporatörler tercih edilir. Bu evaparotörlerde mekanik olarak hareket eden film, yüksek evaporasyon verimi, iyi bir vakum ve işlem esnasında kısa

muamele süresi sağlar. Distilasyon sonunda neredeyse saf APG elde edilir. Şekil 2.8 APG'lerin başlıca proses basamaklarını özetlemektedir.

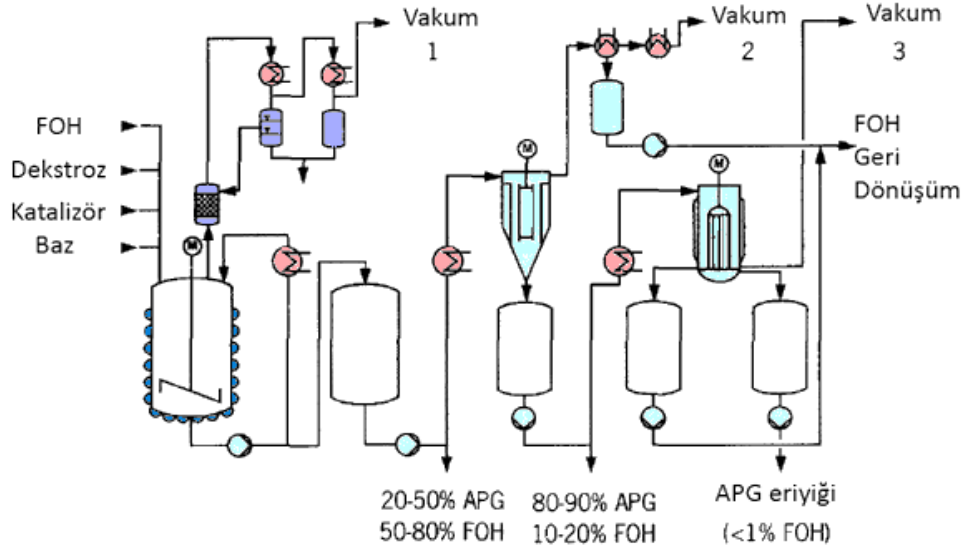


Şekil 2.8: Farklı karbonhidrat kaynaklarını temel alan APG üretiminin basitleştirilmiş akış şeması–direk sentez ve transasetilizasyon

Kullanılan üretim yöntemine göre bir veya iki alkol dönüşümü oluşur. Bunlar aşırı yağ alkolü dönüşü ve transasetilizasyon yöntemi kullanılmış ise kısa zincirli alkol dönüşüdür. Geri kazanılan alkoller sonraki reaksiyonlarda kullanılabilir. Böyle bir durumda alkolün içindeki safsızlıklara bağlı olarak bir saflaştırma işlemi gerekli olacaktır. Gerekli saflaştırma işleminin kalitesi, saflaştırılan alkolün bundan sonra kullanılacağı alana bağlıdır.

Yağ alkolünün uzaklaştırılmasından sonra APG aktif maddesi direk olarak suda çözünür ve böylece yüksek viskozitede %50-70'lik APG pastası oluşur. Devam edecek saflaştırma basamaklarında daha çok ürünün performansı ile ilgili iyileştirmeler yapılır.

Saflaştırma işlemleri ürünü ağartma, pH ve aktif içerik değerleri gibi ürünün karakteristik özelliklerinin ayarlanması ve mikrobiyal stabilizasyonu gibi işlemlerdir. Şekil 2.9’da uzun zincirli bir APG’in ($C_{12/14}$ APG) direk sentezle üretim prosesini verilmiştir (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.9: $C_{12/14}$ APG için tipik endüstriyel boyutta glikozidasyon süreci (FOH=yağ alkolü)

2.5.2 Suda Çözünmeyen Alkil Poliglükosid Üretimi

Eğer APG sentezinde kullanılan yağ alkolü her molekülde 16 ya da daha fazla karbon atomu içeriyor ise, elde edilen ürün (DP 1.2’den 2’ye kadar) sadece çok düşük konsantrasyonlarda suda çözünebilir. Bu tip ürünler “suda çözünmeyen APG’ler” olarak anılırlar. Bu tip APG’lerde uzun zincirli alkil grubu yüzünden apolar karakter baskındır. Bunlar yüzey aktif madde olarak kullanılamazlar fakat bunun yerine kozmetik formülasyonlarında emülgatör olarak kullanılabilirler.

Glikozun dodekanol/tetradekanol ile olan reaksiyonunda yapılan gözlemler hegzadesil/oktodesil poliglükosidler gibi suda çözünmeyen APG’lerin sentezinde büyük ölçüde uygulanabilir. Asitle katalizlenmiş reaksiyonlar benzer sıcaklıkta, basınçta ve molar oranlarda gerçekleştirilebilir. Fakat sulu pastanın saflaştırılması ve ağartılması düşük çözünürlük nedeniyle çok daha zordur. Bu yüzden, sentez

esnasında yan ürünlerin minimum olduğu ve renk kalitesinin yüksek olduğu bir ürün elde etmek çok daha önemlidir.

Oluşması istenmeyen en önemli yan ürün polidekstrozdur. Polidekstrozun rengi sarı-kahverengidir ve renk kalitesini önemli ölçüde bozar. Ayrıca polidekstrozun yüksek konsantrasyonlarda ürün içinde var oluşu, artan sıcaklıkla bozunmaya eğimli olması nedeniyle distilasyon işlemlerini zorlaştırır. Bu durum performans kriterlerini de kötü etkiler. Polidekstroz oluşumu reaksiyon sonuna doğru oldukça hızlandığı için reaksiyon, glikoz dönüşümü %80'lerde iken sıcaklığın düşürülmesi ve katalizörün nötralizasyonu ile sonlandırılır. Devamlı ve aynı düzeyde kalite için, dönüşüm hassas olarak on-line analizle takip edilir. Sonlandırma esnasında reaksiyona girmemiş glikoz süspanse olmuş şekilde ortamda mevcuttur ve bir filtrasyon işlemiyle ortamdan alınabilir. Glikoz uzaklaştırıldıktan sonra, ürün %1-2 civarında çok küçük damlacıklar halinde emülsifiye olmuş polidekstroz içerir. Doğru bir filtre seçimiyle polidekstroz ikinci filtrasyon basamağında tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen glikoz ve polidekstrozdan arındırılmış ürün %15-30 arası uzun zincirli (C16/18) APG'dir ve %70-85 arası yağ alkolü içermektedir. Ürün yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğundan pul ya da küçük tanecikler şeklinde satışa sunulur.

Bu üründeki yüksek uzun zincirli alkol içeriği kabul edilebilirdir çünkü birçok kozmetik emülsiyonu önemli konsantrasyonlarda aynı alkolden içermektedir. Bu yüzden bu ürün APG/yağ alkolü karışımı olarak direk kullanılabilir.

Yeni tip suda çözünmeyen APG'ler yaklaşık %50 APG ve %50 yağ alkolü içermektedir. Bu ürünler vakum distilasyonu kullanılarak sıcaklık ve bekleme süresi minimum tutularak elde edilir (Hill ve diğ., 1997).

2.6 APG'lerin Polimerizasyon Derecesi

Karbonhidratların çok fonksiyonlu yapısı nedeniyle, asit katalizörlüğünde gerçekleşen Fisher reaksiyonu sonucunda bir oligomer karışımı elde edilir. Bu yapılarda bir alkol molekülüne ortalama olarak birden fazla glikoz molekülü tutunur. APG'lerin olduğu reaksiyon sonucunda alkil mono-, di-, tri-, ve oligo glikozidler, α

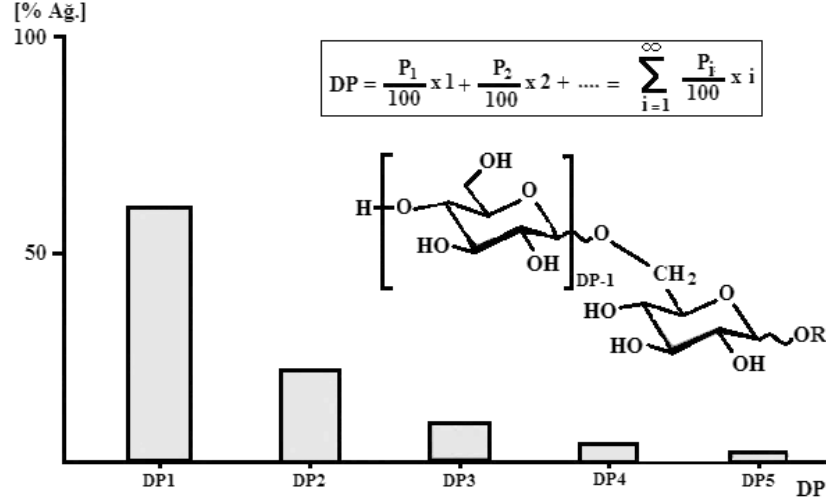
ve β anomerlerinin kompleks bir karışımı oluşur. Bu yüzden endüstriyel ürünler “Alkil Poliglukozidler” olarak adlandırılır. Ürünler alkil zincirinin uzunluğuna ve bu zincire bağlı ortalama glüköz birimi sayısına (polimerizasyon derecesi, DP) göre karakterize edilir (Ruiz, 2009). Bir alkol molekülüne tutunmuş ortalama glüköz molekülü sayısı polimerizasyon derecesi (degree of polimerization, DP) olarak tanımlanır (Hill ve diğ., 1997). Bir APG ürünü için en düşük ortalama DP değeri 1.0'dir. Endüstriyel boyutta üretilen APG'lerin ise ortalama DP'leri 1,6 arasında değişmektedir (Bakkum,1996). Şekil 2.10'da: endüstriyel seviyede APG üretiminde karbonhidrat kaynağı (DE: Dekstroz eşdeğeri) verilmiştir.



Şekil 2.10: Endüstriyel seviyede APG üretiminde karbonhidrat kaynağı (DE: Dekstroz eşdeğeri)

Şekil 2.11'de DP'si 1,3 olan bir APG'nin dağılımını verilmiştir. Bu karışımda, tekil bir oligomerin (mono-, di-, tri-,-, glükozid) konsantrasyonu büyük ölçüde reaksiyon karışımındaki alkol/glüköz oranına bağlıdır. Polimerizasyon derecesi, fizikokimyasal açıdan ve APG kullanımları açısından önemli bir karakteristik özelliktir. Denge dağılımında polimerizasyon derecesi (belirli bir alkil zinciri uzunluğunda), polarite, çözünürlük gibi temel ürün özellikleriyle güçlü bir bağlantı gösterir. Prensipinde, bu oligomer dağılımı matematiksel bir modelle gösterilebilir. McCurry ve Flory tarafından geliştirilen ve çok fonksiyonlu monomerleri temel alan ürünlerin oligomer dağılımını tanımlayan modelin, APG'ler içinde uygulanabileceğini göstermiştir. Bu modifiye edilmiş Flory dağılımı versiyonu, APG'leri istatistiksel olarak dağıtılmış oligomer karışımları olarak tanımlar.

Herhangi bir tekil bileşenin oligomer karışımındaki miktarı, polimerizasyon derecesiyle ters orantılıdır. Bahsedilen matematiksel modelle elde edilen oligomer dağılımı, analitik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Basit bir anlatımla, bir APG karışımının ortalama polimerizasyon derecesi, glikozid karışımı içinde yer alan “i” oligomerik türünün mol yüzdesinden “p_i” hesaplanabilir (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.11: DP=1,3 olan dodesil glikozid oligomer karışımının tipik dağılımı (R: Dodesil)

2.7 APG’lerin kullanım Alanları ve Üstünlükleri

2.7.1 APG’lerin Diğer Yüzey Aktif Maddelerden Üstün Özellikleri

Çevresel farkındalığın sürekli gündeme geldiği, farkındalık oluşturulması için çalışmaların yürütüldüğü günümüzde APG gibi doğaya zararı minimum düzeyde olan ara ürünlerin kullanımı ve kullanımının yaygınlaşması büyük önem taşımaktadır. Sağlığa zararlı olmama ve ekolojik özellikleriyle APG’ler üst düzey kimyasallardır (Waldhoff ve Spilker, 2005). Çevresel ve insan sağlığı etki değerlendirmelerinin özetlendiği ve APG’lerin üstünlüğünün kanıtlandığı birçok araştırma yürütülmekte olup, bunlara özet olarak Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3’de bazı örnekler verilebilir;

Tablo 2.1: Bazı YAM'lerin doğada parçalanabilme seviyeleri (DOC: Çözünmüş Organik Karbon) (Bakkum, 1996)

Yüzey aktif madde	DOC* -% düşüş
C _{12/14} -alkil poliglükozid (doğal alkol bazlı)	95-97
C _{12/13} -alkil poliglükozid (sentetik alkol bazlı)	91-94
Alkol etoksilatlar	80-85
Alkilfenol etoksilatlar	75
Lineer alkil benzen sülfonat	80
Yağ alkolü eter sülfatlar	67-95
Parafin sülfonat	90-95

Tablo 2.2 : Balıklar için zehirlilik (DIN 38415/15 Golden orfe fish) (Bakkum, 1996)

Yüzey aktif madde	LC ₅₀ (mg/L)
C ₁₂₋₁₄ -alkil poliglükozid	5
Yağ alkol etoksilatı (7 EO)	3
Lineer alkil benzen sülfonat	4
Donyağı yağ alkol eter sülfatı (3 EO)	9

Tablo 2.3 : Dermatolojik özellikler (Bakkum, 1996)

Yüzey aktif madde	Cilt tahriş indeksi	Değerlendirme
C _{10/11} -alkil poliglükozid	1.55	çok az tahriş edici
C _{12/14} -alkil poliglükozid	1.92	çok az tahriş edici
C _{12/14} -alkol etoksilat 7 EO	3.1-5.0	orta seviye tahriş edici
C ₁₁ -lineer alkil benzen sülfonat	5.0-6.0	orta seviye-çok tahriş edici
Yağ alkol eter sülfat 3 EO	1.6-6.5	çok az-çok tahriş edici

Diğer bazı YAM'ler ile desil glikozidin cilt tahriş değerleri karşılaştırılacak olursa, tahriş değerine göre azalan sıra şöyledir;

1. Sodyum lauryl sulfat (SLS)
2. Sodyum lauryl eter sulfat (SLES)
3. Magnezyum lauryl eter sulfat (MLES)
4. Cocoamidopropil betain (CB)
5. Desil glikozid (DP) (Vozmediano ve diğ., 2000)

Yukarıdaki tablolarda da açıkça görüldüğü gibi, APG ürünleri doğada parçalanma, zehirlilik ve cilt tahriş değerleri açısından eşsiz ürünlerdir.

2.7.2 APG'lerin Kullanım Alanları

Özel YAM'ler birçok teknik uygulamada kritik rol oynamaktadır. Dünya YAM pazarı yaklaşık 8600 kT hacme sahiptir ve bu miktarın ekonomik değeri 10.500 milyon Euro'dur. Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Asya-Pasifik için 3.300 milyon Euro olarak dağılım verilebilir (Fernandez ve diğ., 2005). 200 yılı aşkın süredir insanoğlu YAM veya yüzey aktif özellik gösteren maddeleri günlük hayatın birçok alanında kullanmaktadır. Sadece Amerika'da yıllık 4.5 milyon ton deterjan kullanılmaktadır (Savelli ve diğ., 2001). Kullanılan YAM'lerin %52'si anyonik yapıda, %47'si nonyonik yapıda ve geri kalanı da amido betainler ve diğer gruplardır. Nonyoniklerin büyük çoğunluğunu alkil fenol etoksilatlar (APEOs) oluştururken, geri kalan kısım yağ alkolü etoksilatlarıdır (Fernandez ve diğ., 1999). 1960'dan sonra doğada parçalanabilirlik ve çevresel duyarlılık konuları önem kazanmıştır. Bu duyarlılık git gide büyümüş, YAM pazarını ve üretimini de önemli ölçüde etkilemiştir. Yeni bir YAM sınıfı olan karbonhidrat bazlı YAM'ler pazardan dikkat çekici büyüklükte ilgi görmeye başlamıştır. Yakın geçmişte birçok uygulama alanında kullanılmak üzere APG'ler üzerinde yoğun bir ilgi oluşmuştur (Holmberg 2001). Sonuç olarak, şeker bazlı YAM'ler doğada parçalanabilirliğin önemli olduğu alanlarda polioksietilen alkil fenollerin yerini almıştır (Savelli ve diğ., 2001). Bu kadar büyük bir pazarda, çevresel kaygıların ve kullanıcı profiline her geçen gün yenilediği dünyamızda APG gibi üst düzey özelliklere sahip hammaddelerin kullanım miktarları azımsanamayacak kadar yüksektir. APG'ler, YAM temelli formülasyonlarda diğer YAM'ler ve katkıları ile uyumlulukları ve sinerjik etkileri sayesinde geniş kullanım alanlarına hitap etmektedirler. Tüm dünyada yıllık 60.000 metrik tonluk üretimleri ile APG'ler en önemli şeker bazlı YAM'lerdir (Anh, 2004).

Sektörel ve ürün tipi bazlı bir değerlendirme yapacak olursak, APG'lerin kullanım alanlarını şu şekilde sınıflayabiliriz;

- Polimerizasyon işlemleri

- Temizlik ürünleri
- Kozmetik ürünleri
- Tarımsal kullanım
- Tekstil terbiye işlemleri
- Özel kullanım alanları

2000 yılı verilerine göre Kuzey Amerika'da yaklaşık 93.000 metrik ton YAM (187 milyon Euro değerinde) emülsiyon polimerizasyonu için emülgatör olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon mekanizmaları deneysel çalışmalarla belirlenip uygun reaksiyon ortamı kendine has özellikleri olan YAM kombinasyonları ile sağlandıktan sonra üretim standart şekilde devam ettirilir. Piyasada kabul gören bir polimer ürününün üretimi esnasında kullanılan reçetede yapılacak küçük değişiklikler dahi (hammadde değişikliği büyük bir değişikliktir) son ürün özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Polimerizasyon gibi hassas bir işlemde, reaksiyon ortamını verimlilik için optimize eden ve uygun ortamı tesis eden YAM sistemlerinde değişiklik yapmak uzun çalışmalar gerektirir. Polimerizasyon çalışmalarında kullanılan hammaddelerin alternatifleri ile yer değiştirmesinin çok zor olduğu ve zaman alacağı bilinse de bu değişim (çevresel kaygıların büyümesi sebebiyle) gerçekleşecektir (Fernandez ve diğ., 1999).

Bir endüstriyel uygulama esnasında, uygun reaksiyon ortamının sağlanmasında ya da ürün sadece karışımdan ibaretse uygun son ürünün eldesinde YAM maddeler tekil olarak kullanım yerine birkaç YAM'nin karışımı olarak kullanılırlar. Birçok biyolojik ve endüstriyel uygulamada, tekil bileşenleriyle karşılaştırıldığında, yüzey aktif madde karışımları çok daha üstün özellikler ve üstün misel kümelenmeleri gösterirler (Satam ve Sawant, 2006). Şeker birimi, polioksietilen birimlerine göre suda daha iyi çözünürken, hidrokarbonlarda az çözünür. Bu yüzden APG'ler ve diğer polioliol temelli YAM'ler, muadilleri olan polioksietilen temelli YAM'lere göre daha lipofiliktir. APG'lerin bu fizikokimyasal davranışı onları diğer nonyonik YAM'lerden kesin şekilde farklı kılar (Holmberg, 2001). APG gibi belirli bir sınıf içinde bir üyenin farklı özelliklerle ön plana çıkması, onun sıradan kullanım uygulamalarından ziyade özel ve eşsiz kullanım alanlarında değer kazanmasına neden olarak katma değerini artırır.

Aynı yük tipine sahip YAM karışımlarında, karışımın performans özellikleri büyük ölçüde karışımdaki miktarı fazla olan bileşen tarafından belirlenir. Diğer taraftan, farklı yük tiplerine sahip YAM'ler karıştırıldığında, karışımın her iki bileşenden daha iyi performans değerleri gösterme olasılığı büyüktür. Böyle bir durum gerçekleştiğinde, yani karışımın özellikleri bileşenlerden daha üstün ise, sistemin bir sinerjiye sahip olduğu söylenir. Bu tarz karışımların kullanılmasıyla üst düzey performans değerleri elde edilir. Bir sistemde sinerjizm var ise;

- Aynı performans için daha az miktarda YAM kullanılabilir (ekonomik ve çevresel fayda sağlanır)
- Karışımla elde edilen performans seviyesi yalnız başına kullanılan YAM bileşeniyle hiçbir koşulda elde edilemeyebilir (Rosen ve Dahanayake, 2000).

APG'ler bilindiği üzere nonyonik YAM'ler grubunun bir üyesidir. Nonyonik YAM'ler genel olarak sert sularda kullanımda anyoniklere göre daha uyumludur. Bu da deterjan formülasyonlarında kullanılan bazı katkı maddelerine duyulan ihtiyacı azaltır. Ayrıca nonyonik YAM'lerin yağ ve kir kalıntılarını sentetik kumaşlardan uzaklaştırma gücü anyoniklerden daha iyidir. Soğuk suyla uyumlu olmaları, düşük CMC değerine sahip olmaları ve katyonik çamaşır yumuşatıcılarla uyumlu olmaları sebebiyle anyonik alternatiflerine göre daha çok tercih edilmektedirler (Schmitt, 2001). APG gibi yeni nonyonik YAM'ler, tatminkâr derecede köpük seviyeleriyle deterjan formülasyonlarında kullanılmaktadır. APG'ler anyonik YAM'ler kadar iyi köpük seviyelerine sahip olmasalar da diğer nonyoniklere göre iyi köpürme özelliği gösterirler (Lai, 1997).

Nanyonik YAM'ler genelde düşük ya da orta seviyede köpük kalitesine sahip hammaddeler olarak kabul edilirler. Bu yüzden de genelde fazla köpük istenmeyen, bulaşık makinası deterjanı ve sıvı çamaşır makinası deterjanı gibi alanlarda kullanılırlar. Fakat köpük kalitesi bakımından nonyonikler çok fazla çeşitlilik de gösterirler. Köpük güçlendirici, köpük önleyici veya yüksek köpüklü anyoniklerin yanında yardımcı YAM olarak kullanılırlar. Bu geniş yelpazenin sebebi bu maddelerin yapılarındaki çeşitlilik, hidrofilik kısımlarının anyoniklerinkilere göre büyük oluşu ve hidrofilik kısımlarında herhangi bir yük olmayışına bağlanabilir. Yük etkileşiminin olmayışı yüzey filminin ve köpük özelliklerinin karakterini önemli ölçüde etkiler (Schick, 1987).

Alkali ortamda gösterdikleri dayanıklılık ile APG'ler tekstil ön terbiye işlemlerinde de öneme sahiptir. Tatminkâr ıslatma güçleri ve sinerjik karışımlardaki fonksiyonları yakın gelecekte önemlerinin daha da artmasını sağlayacak ve kullanım miktarlarını artı yönde değiştirecektir.

2.8 APG Analizleri

Geçtiğimiz yıllarda APG ticari bir yüzey aktif olarak üretilmeye başlanmıştır ve bugün birçok ürünün formülasyonunda yer almaktadır. Bu gelişimin doğal bir sonucu olarak elde edilen ürünlerin analizi, karakterizasyonu, son ürünlerin ve hammaddelerin kalite kontrolü için farklı metotlar da geliştirilmiştir. Ticari olarak APG'ler temel olarak polimerizasyon dereceleriyle ve alkil zincirinin uzunluğuyla sınıflandırılan kompleks karışımlardır. Alkil monoglikozidler %50'den fazla içerikleriyle ana grubu oluştururken, diglikozlardan heptaglikozlara kadar olan yüksek oligomerler karışımın geri kalan kısmını oluştururlar. Bunun yanında azda olsa yüksek seviyede glikozlanmış türlerde karışımında yer alır. Glikozidasyon derecesi 5'in üzerinde olan türler miktarlarının az olmasından dolayı rutin analizlerde belirlenemez.

APG'lerin karakterizasyonunda analitik olarak gerçekleştirilmesi gerekenler şöyledir;

1. Alkil mono ve diglikozidlerin tipinin, miktarının ve dağılımının belirlenmesi, alkil zincir uzunluğunun ve üründeki yağ alkolü bağlarının dağılımlarının belirlenmesi. (Ortalama polimerizasyon derecesi, DP bu verilerden hesaplanır)

2. En düşük seviyede bulunan içeriğin (örneğin eser miktardaki yağ alkolü ve glikoz) kalitatif ve kantitatif analizi

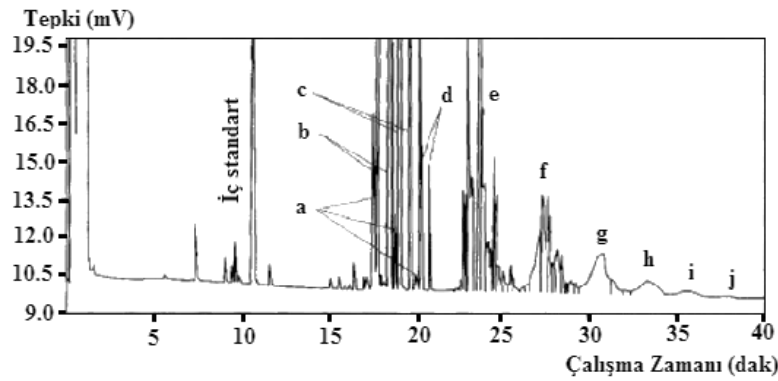
Renk, vizkozite, kül içeriği, katı madde, köpük kalitesi gibi özellikler kalite kontrol açısından değerlendirilmelidir (Hill ve diğ., 1997).

2.8.1 APG İçindeki Ana ve Eser Bileşenlerin Analitik Karakterizasyonu

Ticari APG'lerin içerdiği ana bileşenlerin ve eser miktardaki bileşenlerin analitik olarak belirlenmesinde rutin olarak en çok HPLC ve GC teknikleri kullanılır.

2.8.2 GC ile Yapılan APG Analizleri

Alkil mono ve oligoglikozidlerin analizlerinde özellikle yüksek sıcaklık gaz kromatografisi (HTGC) etkin biçimde kullanılabilir. 400°C'ye kadar uygulanan HTGC ile yüksek kaynama noktasına sahip heptaglikozidlerin analizi yapılabilir. APG'deki hidroksil grubu silil eterlere çevrilmelidir, aksi takdirde bozulabilir. Silasyon işlemi en iyi sonuç, silil ajanı olarak 2 mL Tri-sil-z(N-trimetilsililimidazol (pridin içinde) ve 0.4 mL MSTA (N-metil-N-trimetilsililtrifloroacetamid) 30 mL numune üzerinde kullanılarak elde edilmiştir. Reaksiyon 80°C'de 0.5 saat sürede gerçekleştirilir. Elde edilen silil eter karışımı n-heptan içinde sisteme yüklenir. Ticari bir APG'nin tipik yüksek sıcaklık gaz kromatogramı Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



- a C_{12/14/16} furanosid
- b C₁₂ monoglikozid
- c C₁₄ monoglikozid
- d C₁₆ monoglikozid
- e Diglikozid
- SIMDIS
- f Triglikozid
- g Tetraglikozid
- h Pentaglikozid
- i Hezaglikozid
- j Heptaglikozid

Dedektör : FID 420°C
Dedektör gaz akımı:
Hidrojen 30 mL/dk

Hava 300 mL/dk

Sıcaklık Programı:
70°C 400°C
4 dk isoterm 12 dk
10°C/dk isoterm

Kolon:
Duran glas capillary
10 m x 0.53 mm ID,

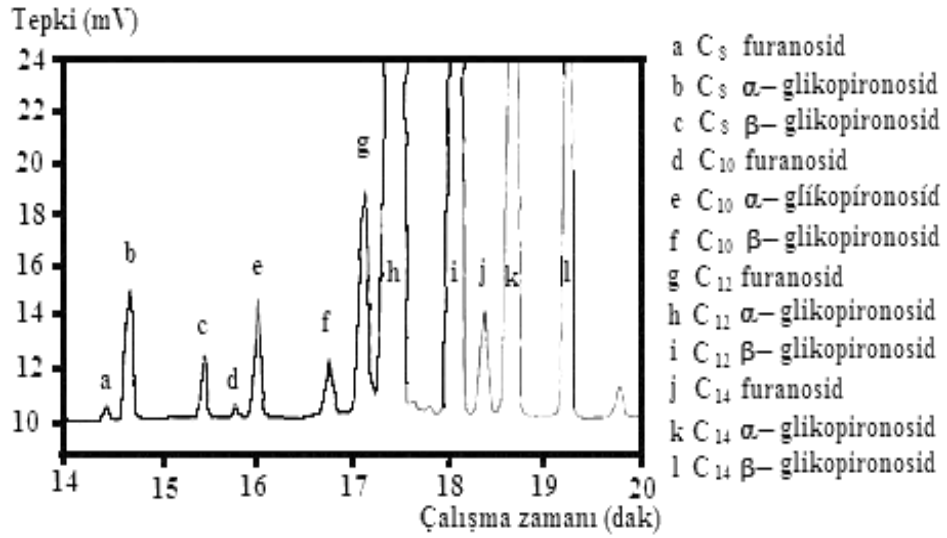
Enjektör: Kolon üzerinde
Enj. Hacmi: 1 µL

Taşıyıcı gaz:
Hidrojen 20 mL/dk

Şekil 2.12: Uzun zincirli APG'e (C_{12/14} APG) HTGC kromatogramı

İlk grup pikler alkil monoglikozidlere aittir. Bunlar karbon zincir uzunluğuna göre ayrılırlar.

İkinci grup alkil diglikozidlerdir. Bunlarıda poliglikoz sinyalleriyle çıkan yüksek oligomerler takip eder. HTGC'nin yüksek çözünürlük verimliliği Şekil 2.13'de gösterilmektedir. Şekil 2.13 APG HTGC kromatogramının büyütülmüş halidir. Nerdeyse bütün türler taban çizgisinden ayrılmıştır ve bu sayede açıkça tanımlanarak sınıflandırılabilirler. Sınıflandırmada pentadekanol iç standart olarak kullanılmıştır. Tepki faktörleri ve bekleme süresi ticari olarak mevcut oktil-, desil-, -dedesil- β -D glukopironosid ve dodesil- β -D maltosid ile kalibre edilmiştir. Kalibrasyon maddesi mevcut olmayan bileşenler aynı tipteki en yakın kalibrasyon maddesi göz önüne alınarak sınıflanmıştır. Bütün alkil oligoglikozidler dodesil- β -D maltosid'in tepki faktörüne göre değerlendirilmiştir. Tipik bir APG numunesinin HTGC ile belirlenen bütün bileşenleri Tablo 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.13: C_{12/14} APG HTGC kromatogramının segmenti

Alkil zincirinin uzunluğu, sentezde kullanılan yağ alkolünün bileşenleri, ürünlerdeki mono ve oligoglikozidlerin tipi ve miktarı gibi önemli parametreler bu veriler kullanılarak hesaplanabilir. HTGC ile yapılan APG analizinin en büyük avantajı hemen hemen bütün bileşenlerin karakterizasyonuna olanak veren yüksek çözünürlüktür.

Tablo 2.4: HTGC ile C_{12/14} APG bileşenleri

Madde	% Ağırlık	% Alan
Pentadekanol	-	-
C ₈ furanosid	0.5	0.8
C ₈ α-glikopiranosid	8.7	13.9
C ₈ β-glikopiranosid	4.8	7.7
C ₁₀ furanosid	0.5	0.9
C ₁₀ α-glikopiranosid	9.3	15.0
C ₁₀ β-glikopiranosid	4.5	7.1
C ₁₂ furanosid	0.1	0.1
C ₁₂ α-glikopiranosid	0.4	0.7
C ₁₂ β-glikopiranosid	0.2	0.4
Diglikozidler	12.2	19.6
Triglikozidler	7.2	11.5
Tetraglikozidler	5.3	8.5
Pentaglikozidler	4.1	6.6
Hegzaglikozidler	2.0	3.2
Heptaglikozidler	1.0	1.6

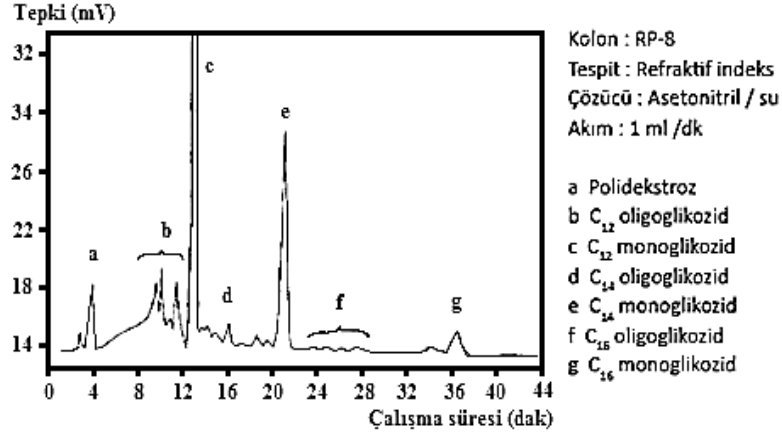
DP (polimerizasyon derecesi) özel bir APG ürünündeki ortalama glikoz birimi sayısını tanımlayan, APG'ler için önemli bir karakterizasyon parametresidir. Bu oran bütün APG bileşenlerinin miktarı kullanılarak bulunabilir ve gerekli verilerde HTGC ile elde edilebilir. DP'ni hesaplamamanın bir diğer yolu da alkil monoglikozidler toplam miktarını ve Flory algoritmasını kullanmaktır (Hill ve diğ., 1997).

2.8.3 HPLC ile Yapılan APG Analizleri

HPLC ile yapılan rutin APG karakterizasyonları izokratik ters faz sistemler kullanılarak yapılır. Büyük çoğunlukla numune hazırlamaya gerek duyulmaz. Çözücü içinde ayrıştıktan sonra numune çözeltisi süzülür ve direk olarak sisteme enjekte edilir. Tipik kromatografik şartlar ve kromatogram Şekil 2.14'de gösterilmiştir.

Tutunma ayrılan maddenin lipofilitesiyle alakalıdır. Herbir türün tanımlanması ve belirlenmesi, ticari olarak mevcut APG'lerin kalibrasyonda kullanılmasıyla yapılır. Alkil monoglikozidler doğru bir tanımlama için yeterince

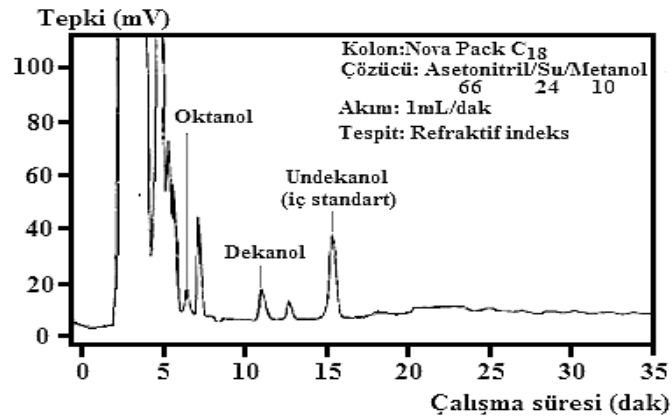
uygun şekilde ayrılır. Her bir oligoglikozidin belirlenmesi α ve β anomerlerin, pironosidlerin ve furanosidlerin belirlenmesi daha polar bir mobil faz kullanımıyla ve oldukça sıkıcı uzunlukta bir analiz süresiyle mümkündür. Tipik uygulama, hammadde analizleri, APG analizlerinin karşılaştırılması ve daha ziyade alkil monoglikozid içeriği üzerindeki tanımlamalarda yapılmaktadır (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.14: C_{12/14} APG numunesinin HPLC kromatogramı

2.8.4 Yağ Alkolü Tayini

APG yüzey aktifleri az miktarda (<%1) olmasına rağmen tanımlanması gereken yağ alkolü kalıntısı içerir. Tayin işlemi GC veya HPLC ile mümkündür. Şekil 2.15’de tipik bir HPLC kromatogramı ve kromatografik şartlar gösterilmektedir.



Şekil 2.15: C_{8/10} APG numunesinde HPLC ile belirlenen yağ alkolü

Analiz izokratik ters faz HPLC sistemi kullanılarak yapılmıştır. Geniş ve yoğun olan ilk pikler kısa zincirli alkil mono ve oligo glikozidlere aittir. Miktar belirleme, kalibrasyonunda n-decanol (C8/10 APG) ve pentadekanol (C12/14 APG)'nin kullanıldığı dış standart metoduyla gerçekleştirilmiştir. Birçok ticari APG tipi için kalıntı yağ alkolü tayininde HPLC ile elde edilen sonuçlar tatmin edicidir. Fakat bazı tipler için alkil glikozid ve C8 yağ alkolü ayrımı tam olarak gerçekleştirilememektedir. Bu tipler için yüksek ayırım özelliğinden dolayı GC daha iyi sonuç vermektedir. Numune analizden önce silillenmelidir.

Hem HPLC hem de GC için, APG içinde kalıntı yağ alkolü tayininde güvenilir rutin analizlerin tatmin edici sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Seçilecek olan yöntem laboratuvardaki uygun ekipmana göre ve geçmiş deneyimlerdeki yöntemin yapılacak analize uygunluğuna göre belirlenir (Hill ve diğ., 1997).

2.8.5 Glikoz Tayini

Ticari APG'ler içindeki kalıntı glikoz miktarı alkil mono ve oligoglikozlarla aynı şartlar altında gerçekleştirilen yüksek sıcaklık gaz kromatografisi (HTGC) ile gerçekleştirilir. Ana bileşen piklerinin yanında, silillenmiş numunenin kromatogramında glikoz olarak nitelenebilecek pikler bulunur. Miktar belirleme kalibrasyonunda pentadekanolün kullanıldığı dış standart metodu ile gerçekleştirilebilir.

APG içerisindeki glikoz miktarının belirlenmesinde kullanılan alternatif ve rutin bir diğer metotsa ticari olarak bulunabilen enzim temelli test kitleridir (örneğin Boehringer, Cat. No. 716251) (Hill ve diğ., 1997).

2.9 Formüle Edilmiş Ürünlerde APG Analizleri

APG'ler kozmetik ürünleri, bulaşık deterjanları, çok amaçlı temizlik ürünleri, çamaşır deterjanları ve benzeri birçok ticari ürünün formülasyonunda yer almaktadır. Bu alandaki analitik görev APG'nin bir ürün içinde yer alıp almadığını, alıyorsa

tipinin ve miktarının belirlenmesidir. Bu amaçla kullanılan analitik yöntemler genellikle İnce Katman Kromatografisi ve HPLC'dir.

2.9.1 İnce Katman Kromatografisi ile Gerçekleştirilen APG Analizleri

Normal faz TLC sistemi APG'lerin kantitatif ve kalitatif analizlerinde kullanılmaktadır. APG tipi ters faz TLC ile belirlenir.

Birçok durumda, TLC analizleri özel bir numune hazırlama işlemi gerektirmez. 10 ml etanol solüsyonu (%0.5-1) APG kalibrasyon maddesiyle birlikte 1 cm'lik çizgi şeklinde TLC levhasına uygulanır. Daha sonra levha TLC bölmesine alınır ve kromatogram gelişir. Çözücü öncüsü başlangıçtan 8cm hareket ettikten sonra levha bölmeden alınır, kurutulur ve timol çözeltisine batırılarak ve 105°C'ye ısıtılarak glikozidin kırmızı noktalar halinde görünmesi sağlanır.

Tanımlama karbonhidrat için oldukça ayırt edici olan renk ayrımıyla yapılır. Aynı levhadaki APG kalibrasyon kromatogramı ile karşılaştırma yapılarak ve noktaların uzaklığı göz önüne alınarak analiz gerçekleştirilir. APG'ler polaritelerine göre ayrılırlar. Alkil monoglikozidler en önde, ardında da di- ve oligo glikozidler yer alır. Birçok numune için alkil monoglikozid noktaları oldukça yoğun ve matrkisten oldukça açık şekilde ayrılmış durumdadır. Farklı alkil zinciri uzunluğuna sahip APG karışımlarının ürettiği noktalar oldukça büyüktür. Bunun sebebi polarite nedeniyle bunların birbirine çok alakalı olmasıdır. Fakat farklı alkil zinciri uzunlukları için tek bir alkil tipinin ayrımında bu metot etkin değildir.

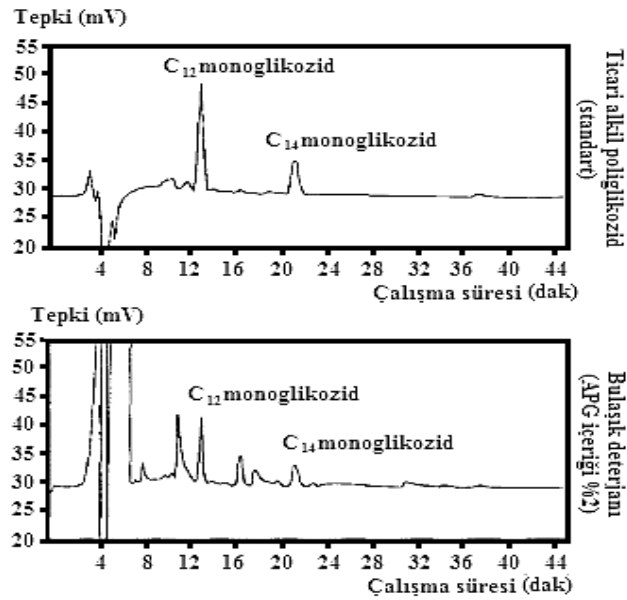
Yarı kantitatif APG analizlerinde, analizi yapılan numune ile kalibrasyon çözeltisinin aynı plaka ve şartlarda verdikleri nokta yoğunlukları karşılaştırılır. Bu basit metodun doğruluğu $\pm\%15$ 'tir ve bu veriler birçok amaç için yeterlidir. TLC ile yüksek doğrulukta kantitatif ölçümler densiometre ile yapılabilir.

Normal faz ve ters faz TLC yöntemlerinin karmaşık olmayan hızlı metotlar oldukları ve birçok numune için tatmin edici sonuçlar verdikleri kanıtlanmıştır. Fakat her kromatografik metot gibi TLC'de de bazı çakışan yabancı maddeler yüzünden

problemlili durumlar ortaya çıkabilir. Böyle durumlarda sonuç ikinci bir metotla kontrol edilmelidir (Hill ve diğ., 1997).

2.9.2 HPLC ile APG analizleri

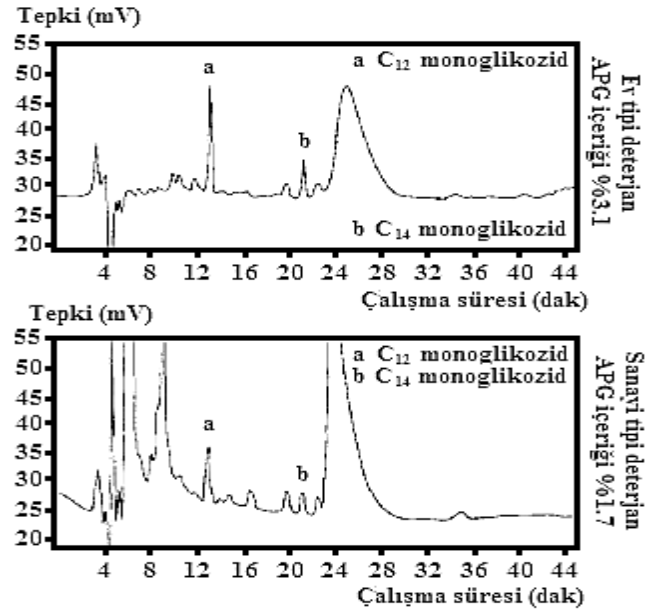
HPLC, APG ile formüle edilen ürünlerin analizinde kullanılan bir diğeri yöntemdir. Şekil 2.16'de ticari C12/14 APG'ye (standart) ve bir bulaşık deterjanına ait kromatogramlar yer almaktadır. Şekil 2.15'te elde edilen verilerde de kromatografik şartlar aynıdır.



Şekil 2.16: Bulaşık deterjanındaki APG içeriğinin HPLC ile belirlenmesi

Alkil monoglkozid pikleri nispeten daha belirgindir. Ürün kromatogramında monoglkozidlerin görüldüğü bölgede matriks bileşenlerinin çakışmaları bulunmamaktadır. APG konsantrasyonu, standart olarak kullanılan APG tipindeki monoglkozidler üzerinden gidilerek hesaplanır.

Şekil 2.17'de çamaşır deterjanına ait kromatogram yer almaktadır. Burada matriks bileşenlerinin çakışması oldukça yoğundur. Bu verilerde, C_{12/14} APG konsantrasyonu, önce C₁₂ monoglkozid pikinden sonrada C₁₄ monoglkozid pikinden hesaplanır. İki hesaplamada aynı sonuç elde edilebiliyorsa, matriks bileşenlerinin neden olduğu hatalar minimize edilebilir.



Şekil 2.17: Çamaşır deterjanındaki APG içeriğinin HPLC ile belirlenmesi

Kesin bir analiz sonucu elde edilemediği durumlarda, analiz özel numune hazırlama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmelidir (Etanol ile ekstraksiyon ve nonyanik maddelerin karışık yatak iyon değiştiriciden geçirilerek izole edilmesi)

Her iki metot da (nispeten basit ve ucuz olan TLC ve daha karmaşık ve pahalı olmasının yanında daha kesin sonuçlar elde edilen HPLC) APG ile formüle edilmiş ürünlerin analizinde etkinliğini kanıtlamış yöntemlerdir (Hill ve diğ., 1997).

2.10 Çevresel açıdan eser miktar APG analizleri

Tüm temizlik ve kozmetik ürünlerinde olduğu gibi, APG içeren ürünlerde kullanım sonrası atık sulara ve çevreye karışır. Çevresel güvenliğin tesis edilmesi açısından birçok test gerçekleştirilebilir. Maddeye özel analitik yöntemler bu amaçla geliştirilmiştir (Tablo 2.5).

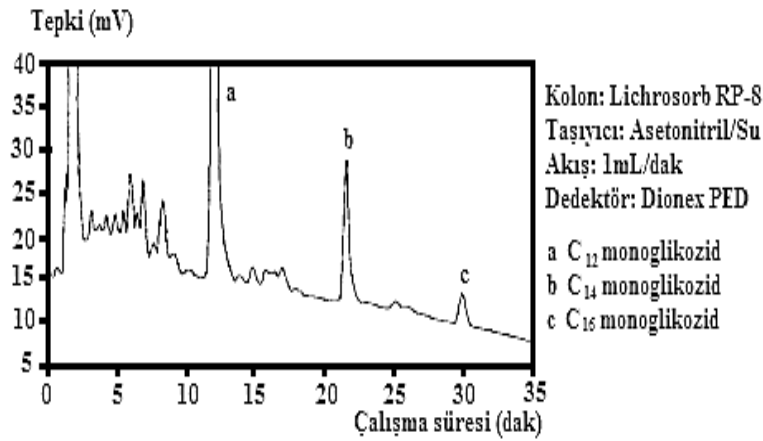
Çevre etki denetimlerinde kullanılan metotlar, çevreden alınan numunelerde ppb mertebesinde APG analizlerinin yapılabildiği yöntemlerdir. İlk basamak, ön konsantrasyon artırma ve ilgilenilen maddenin tüm karışımdan katı faz ekstraksiyonla ayrılmasıdır. Kullanılan katı faz materyali silika jel'dir. Metanolla ön şartlandırma yapıldıktan sonra 0.1–1.0 L numune çözeltisi kartuştan geçirilir. Suyla

yıkandıktan sonra adsorplanmış yüzey aktif metanolla ayrıştırılır. Kazanım %95-100 civarındadır. Ekstrakt içindeki APG, HPLC veya GC ile belirlenebilir.

Tablo 2.5: APG'ler için çevresel güvenlik testleri

Metod	Matriks	Konsantrasyon [ppm]
OECD onay testi	Kanalizasyon	40 - <0.2
Nehir simülasyon modeli	Nehir suyu	10 - <0.2
Akut/kronik defne zehirliliği	Sentetik test ortamı	100/10 - <0.1
Uzun süreli balık testi	Musluk suyu	10 - <0.1

Şekil 2.18'de kanalizasyondan alınan bir örnekteki APG analizi sonucu HPLC kromatogramı olarak yer almaktadır. Analiz gradiyant HPLC sistemi ile yapılmış olup yeterli duyarlılık için elektrokimyasal dedektör kullanılmıştır.



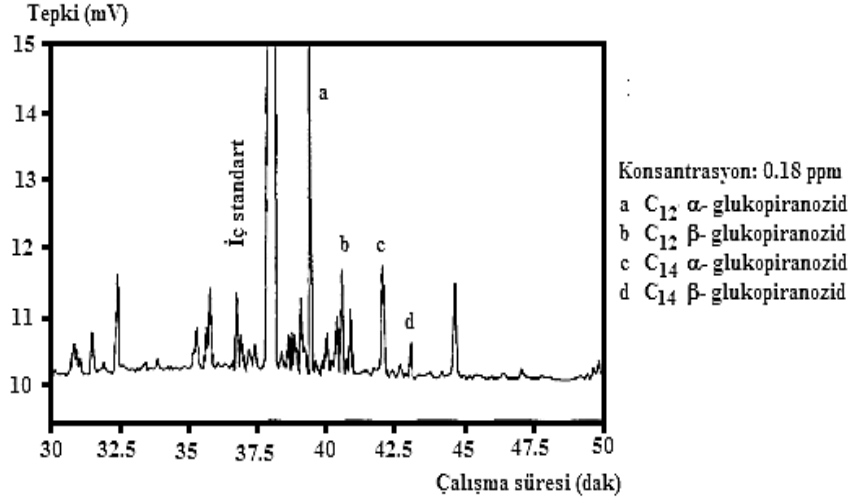
Şekil 2.18: Kanalizasyon suyu örneğinde HPLC ile APG analizi

Sadece monoglikozidlere ait pikler açık şekilde ayrılmıştır. Kantifikasyon dış standart metodu temel alınarak yapılır. Kalibrasyonda kullanılan APG çeşidi, biyolojik bozunmada kullanılan ile özdeştir.

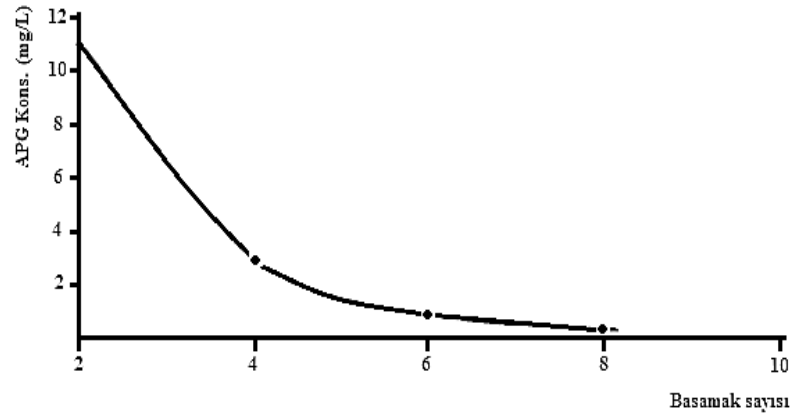
GC, uzatılmış balık testinden bir su numunesine uygulanmıştır. Şekil 2.19 ilgili kromatogramı vermektedir.

Kullanılan GC metodunun yüksek çözünürlüğü sayesinde APG piklerinin diğer bileşenlerden ayrımı oldukça nettir. Numune, eser miktarlar için HTGC'ye göre daha uygun olan normal sıcaklık GC ile analiz edilmiştir.

Şekil 2.20’de nehir simülasyon modeli kullanılarak gerçekleştirilen bir deneye ait tipik APG konsantrasyon profili yer almaktadır. Analitik metot yine GC’dir (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.19: GC ile gerçekleştirilmiş musluk suyundaki APG analizi (uzatılmış balık testi)



Şekil 2.20: Nehir simülasyon modeli-APG konsantrasyon profili

2.11 Gelecekteki APG Analiz Beklentileri

APG analizlerindeki ihtiyacı karşılamak için kullanılan analitik metotlar oldukça çeşitlendirilmiştir. Burada adı geçen analitik uygulamalar geçtiğimiz 10 yıl zarfında Henkel laboratuvarlarında geliştirilmiştir. 1995-96 yıllarında karşılaştırma yapılabilecek çalışmalar başka gruplar tarafından gerçekleştirilmiştir (Hill ve diğ., 1997).

2.12 APG'lerin Fizikokimyasal Özellikleri

Yüzey aktif maddelerin performans özellikleri belli fizikokimyasal etkilerle nitelenebilir. Bu bir tarafta yüzeyler arası özellikler, diğer tarafta da çözelti içindeki davranışlarda değerlendirilebilir. Yağ alkolü etoksilatlarının aksine APG'lerin fizikokimyasal özellikleri üzerine çok az çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda APG'lerin diğer nonyonik yüzey aktiflere nazaran kayda değer özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir (Hill ve diğ., 1997).

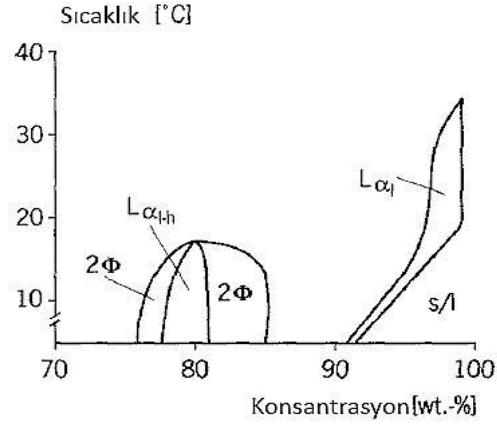
2.13 Faz Davranışı

2.13.1 İkili sistemler

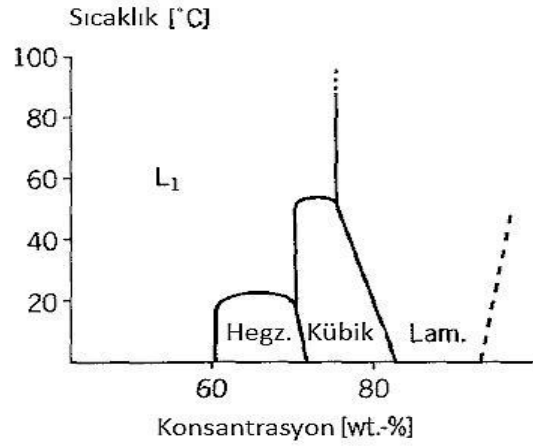
Yağ alkolü etoksilatlarının üzerine yapılan sistematik çalışmaların aksine şimdiye dek değişik saflıklardaki APG'lerin faz davranışlarıyla ilgili çok az çalışma gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılırken ikinci bir bileşenin varlığının faz diyagramı detaylarını ciddi derecede etkilediği unutulmamalıdır. Yine de APG faz diyagramlarındaki temel gözlemler yapılabilir.

Teknik C_{8/10} APG'nin faz davranışı Şekil 2.21'de verilmiştir. 20°C'de APG viskozitesinin kayda değer derecede arttığı izotropik fazda oldukça yüksek konsantrasyondadır. Ağırlığın %95'inde nematik yapının çift kırınımlı lyotropik fazı oluşur. Ağırlığın 98%'i civarlarında katı ve sıvı APG'nin bulutlu iki faz bölgesine dönüşür. Nispeten daha düşük sıcaklıklarda, ağırlığın %75-85'inde ince tabakalı sıvı kristal faz gözlemlenir.

Saf ve kısa zincirli n-oktil-β-D-glikozid'in faz diyagramı Nilsson ve Sakya tarafından incelenmiştir. Her faz, NMR ve küçük açı X-ışını saçılması (SAXS) gibi metotlarla karakterize edilmiştir. Faz sıralaması Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklarda, artan yüzey aktif içeriğiyle birlikte, hegzagonal, kübik ve son olarak ince tabakalı fazlar görülmektedir. C_{8/10} APG faz diyagramı ile olan farklılıklar, farklı alkil zincir uzunlukları ve moleküldeki farklı glikoz birimi sayıları ile açıklanabilir.



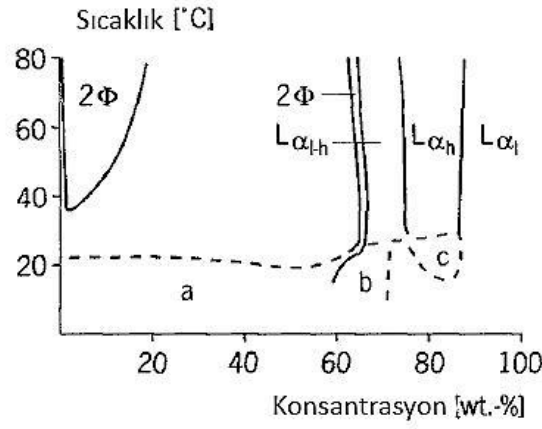
Şekil 2.21: C_{8/10} APG/su sisteminin faz diyagramı



Şekil 2.22: n-oktil-β-D-glikozid/su sisteminin faz diyagramı

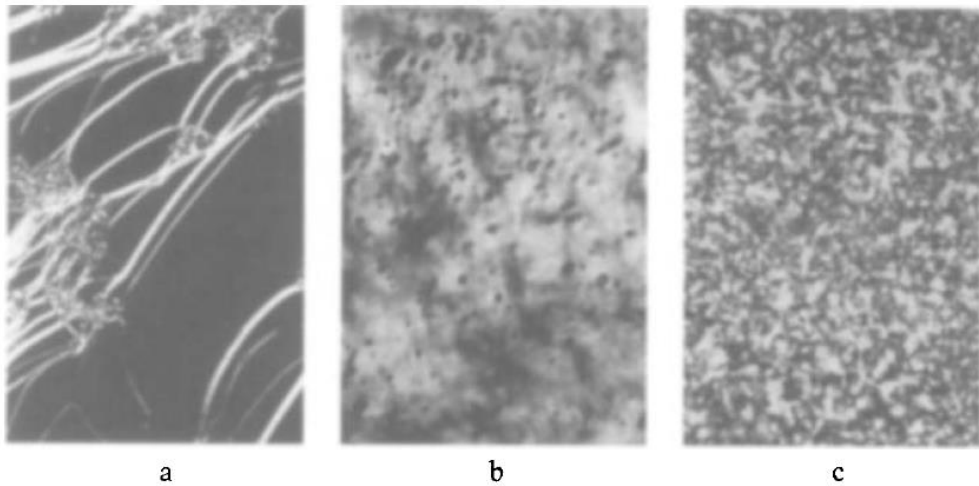
Şekil 2.23’de verilen C_{12/14} APG faz diyagramının kısa zincirli APG’nin faz diyagramından farkı aşikârdır. Düşük sıcaklıklarda Kraft noktasının altındaki katı/sıvı bölüme denk gelen bölge geniş bir konsantrasyon aralığını kapsamaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte sistem izotropik sıvı faza döner. Kristalizasyon kinetik olarak kayda değer derecede engellendiği için faz sınırları biriktirme zamanıyla pozisyon değiştirir. Düşük konsantrasyonlarda, nonyonik yüzey aktiflerde normal olarak gözlemlendiği gibi, 35°C’nin üstünde izotropik sıvı faz, iki likit fazın iki fazlı bölgesine dönüşür. Ağırlıkça %60’ın üzerindeki konsantrasyonlarda, sıvı kristal faz dizisi bütün sıcaklıklarda oluşur. Bu noktada üzerinde durulması önem arz eden bir konu şudur ki; izotropik tek faz bölgesinde, lyotropik fazın hemen altındaki konsantrasyonlarda belirgin bir çift kırılım akımı gözlemlenir ve kesme (kırpma) işlemi tamamlanır tamamlanmaz hızla yok olur. Fakat bu bölgeyi L₁ fazında,

minimum sıvı/sıvı karışabilirlik boşluğunun yakınına yerleşmiş zayıf bir çift kırılmalılık bölgesi yer almaktadır.



Şekil 2.23: C_{12/14} APG / Su sistemi faz diyagramı

Sıvı kristal fazların yapısı ile ilgili fenomenolojik araştırmalar Platz tarafından polarizasyon mikroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Bu araştırmalara göre, konsantre C_{12/14} APG çözeltisinde, L_{α1}, L_{α1-h} ve L_{αh} olmak üzere 3 farklı ince tabakalı bölge yer almaktadır. Polarizasyon mikroskopisi de üç farklı yapı olduğunu göstermektedir. (Şekil 2.24 a-c)



Şekil 2.24: Lyotropik fazdaki C_{12/14} APG çözeltisine ait polarizasyon mikrografikleri
a) pseudoisotropizm ile L_{αh} 25°C'den 70°C'ye ısıtıldıktan sonra ağırlıkça %75 b) L_{α1} 25°C'de ağırlıkça %90 c) L_{α1-h} 70°C'de ağırlıkça %68

Uzun süreli biriktirmenin ardından, ince tabakalı kristal faz polarize ışık altında koyu pseudoizotropik bölge oluşturur. Bu bölgeler yüksek çift kırılımlı bölgelerden açıkça ayrılmaktadır. L_{ah} fazı (sıvı kristal faz bölgesinin orta konsantrasyon aralığında oluşur) tercihen yüksek sıcaklıklarda bu tarz bir yapı göstermektedir. Çift kırılım yağlı çizgilerinin genelde var olmasına rağmen, Schlieren yapıları asla görünmez. Pseudoizomorfizm; kendi düzlemlerinde izotropik olan ve ince tabakaların duvarlarına paralel olarak konumlanmış bir ince tabaka yapısının karakteristik özelliğidir. Bu ince tabakaya benzer yapılar, ortalamada ince tabakalı katmanlara dik açılı olacak şekilde düzenlenmiş bölgeler içermektedir. Sıvı lamel yapılar bu şartları karşılamaktadır. Eğer tabaka eğilirse, gözlem yönünde herhangi bir pseudoizotropik yönelim kalmaz ve güçlü çift kırılımlar oluşur. Bu yolla izotropik fazdan pseudoizotropik yönelim ayırt edilebilir.

L_{ah} fazı içerece bir numune Kraft noktasının belirlenmesi için soğutulursa, yapısı karakteristik bir sıcaklığın altında değişir. Pseudoizotropik alan ve açıkça belirlenmiş yağlı çizgiler yok olur. Başlangıçta, $C_{12/14}$ APG kristallenmez. Bunun yerine L_{a1} yeni lyotropik fazı sadece zayıf bir çift kırılım gösterir. Nispeten yüksek konsantrasyonlarda bu faz yüksek sıcaklıklara kadar yayılır.

L_{a1} yapısı nematik ipe benzer misel faz yapısına benzemektedir. Fakat gerçek ipe benzer misel yapısının tersine, güçlü manyetik alanda bir yönelim elde etmek imkânsızdır.

En düşük $C_{12/14}$ APG konsantrasyonlarında oluşan lyotropik bölge yelpazeye benzer bir yapıya sahiptir. Bu bölgede L_{a1} fazında olduğu gibi herhangi bir pseudoizomorfizm yoktur. Polarize mikroskopta gözlemlenen yelpaze benzeri yapının hegzagonal bir düzlem olduğunu düşündürebilir. Bu tarz “kırılmış merkez koni yapıları” iki eksenli likit kristal termotropik fazların karakteristik bir özelliğidir. L_{a1-h} fazı hegzagonal yapıdan ziyade, iki fazlı L_{a1-h} / izotropik çözelti bölgesinde oluşan ince tabakalı damlacıklar vasıtasıyla ince tabakalı bir yapıya sahiptir. Yapılar ayrıca kendi ince dokuları göz önüne alındığında önemli farklılıklar göstermektedirler. Eğer hegzagonal lyotropik faz kesilirse tam bir yönelim oluşur ve bu durum kalıcı olur. Kesim gücünün etkisiyle L_{a1-h} yapısı L_{a1} fazına dönüşür. Kesimden birkaç saat sonra bu yapı tekrardan L_{a1-h} fazına döner.

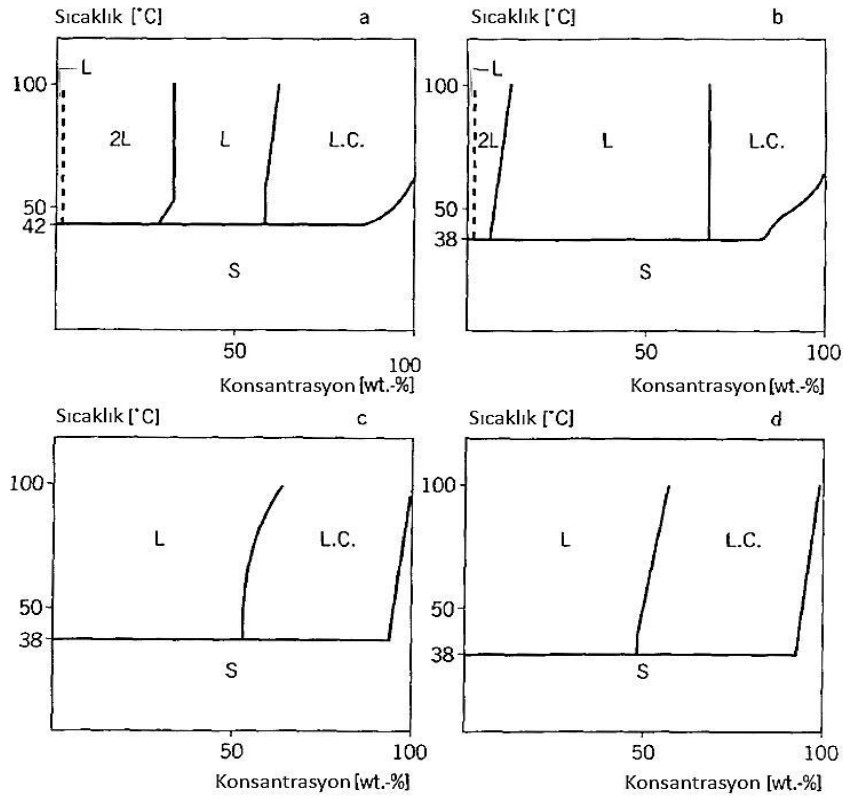
$L_{\alpha 1-h}$ fazı Kraft sıcaklığının altına soğutulursa, $L_{\alpha h}$ fazı soğutulduğunda olduğu gibi, $L_{\alpha 1}$ fazı oluşur. $L_{\alpha h}$ faz sınırları dolaylarında, $L_{\alpha 1-h}$ fazı ısıtılarak $L_{\alpha 1}$ fazına dönüştürülebilir. Soğutulduğunda $L_{\alpha 1-h}$ fazı tekrar oluşur. Isıtmadaki geçiş sıcaklıkları soğutmadakine göre oldukça yüksektir. Bu durum, güçlü bir kinetik engellenmenin varlığının kanıtıdır ve faz sınırlarının kesin olarak belirlenmesini zorlaştırır.

Seyreltik $C_{12/14}$ APG çözeltisi Kraft noktasının altında bir sıcaklığa soğutulduğunda oluşan kristal çökeltinin, kesim gücünün etkisi ile sıvı kristal $L_{\alpha 1}$ yapısına dönüştürülebilir olması çok ilginçtir. Aynı durum gerçek kristal katı fazlar için geçerli değildir. Yüksek derecede sulandırılmış $C_{12/14}$ APG sonunda “quasi-crytalline” yapıya dönüşür. Şekil 23’deki kırık çizgi sistemin 12 saatlik bir süre boyunca 5°C ’ye soğutulmasından sonraki üst erime eğrisini gösterir seyreltik çözeltilerde çökeltmenin oldukça yavaş ilerlemesi dikkat çekicidir.

Nispeten daha kısa zincirli APG’lerin faz diyagramları çok daha basittir. Düşük sıcaklıklarda $L_{\alpha 1-h}$ tipi ince tabakalı faz, ağırlığın yaklaşık %80’inde oluşur. Ağırlığın %95’inde nematik yapı açık şekilde görülürken, $L_{\alpha 1}$ fazının da görülmesi muhtemeldir.

APG’lerin polimerizasyon derecelerinin (DP) faz davranışları üzerine etkisi Fukuda tarafından araştırılmıştır. Şekil 2.25’de, molekül sayısında farklı sayıda glikoz birimi içeren C_{12} -APG’nin basitleştirilmiş faz diyagramı gösterilmektedir. Likit kristal fazın oluştuğu bölge, konsantrasyona çok az bağlıdır ve daha fazla glikoz birimi içeren APG’lerde çok küçük bir farkla genişleme gösterir. DP’si 1,1 ve 1,4 olan C_{12} APG için, tüm sıvı kristal bölgenin ince tabakalı fazdan oluştuğu gösterilmiştir. İki hidrofilik yüzey aktif madde daha başlangıçta hegzagonal sıvı kristal faz oluşturup, nispeten yüksek konsantrasyonlarda ince tabakalı sıvı kristal yapıya dönmüştür.

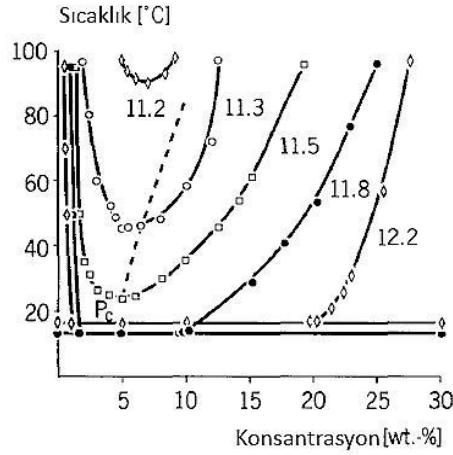
Nispeten daha az glikoz birimine sahip iki APG düşük konsantrasyonlarda iki fazlı bölgeye sahiptir (Şekil 2.23). Bu etilen oksit tipi nonyonik yüzey aktiflerdeki bulutlanma olayını andırmaktadır. Şekil 2.21 ve 2.23’te görüldüğü gibi bu etki alkil zincir uzunluğuna güçlü bir bağlılık gösterir. Yani $C_{12/14}$ APG’de iki fazlı bölge görülürken, aynı yapı $C_{8/10}$ APG’de görülmez.



Şekil 2.25: Farklı DP değerlerine sahip dört C₁₂ APG/Su sisteminin şematik faz diyagramları DP: a) 1,1 b)1,4 c) 1,6 d) 1,8

Balzar, bulutlanma olayını etkileyen parametreleri araştırmıştır. Balzar araştırmalarında, iki fazlı bölgenin alkil zinciri uzunluğundan alkil poliglikol eterlerde (C_nE_x) olduğundan daha fazla etkilendiğini göstermiştir. Alkil poliglikol eterlerin bulutlanma noktasının alkil zincir uzunluğuna lineer olarak bağlı olduğunu varsayarsak, alkil zincirinden iki karbon atomunun çıkarılması bulutlanma noktasının ≈15°C artacağı anlamına gelir. APG'lerdeki durum buna tam olarak zıttır. C_{12/14}APG'de alt tam çözünürlük sıcaklığı 20 ile 40°C arasında olup, zincir uzunluğu dağılımına ve DP'ye bağlıdır. 100°C civarındaki sıcaklıklarda C_{10/12} APG'lerde herhangi bir ayırım gözlenmez. Bu durumda ayırım alkil zincirindeki iki karbon atomu için en az 60-80°C civarındadır.

İki fazlı bölgenin alkil zincir uzunluğuna bağlılığının daha detaylı açıklanması için C_{10/12} APG ve C_{12/14} APG karıştırılarak çalışmalar yapılmıştır. Karışımdaki C_{10/12} APG miktarı arttırıldığında, başlangıçta geniş olan çözünebilirlik boşluğu git gide daralmaktadır (Şekil 2.26).



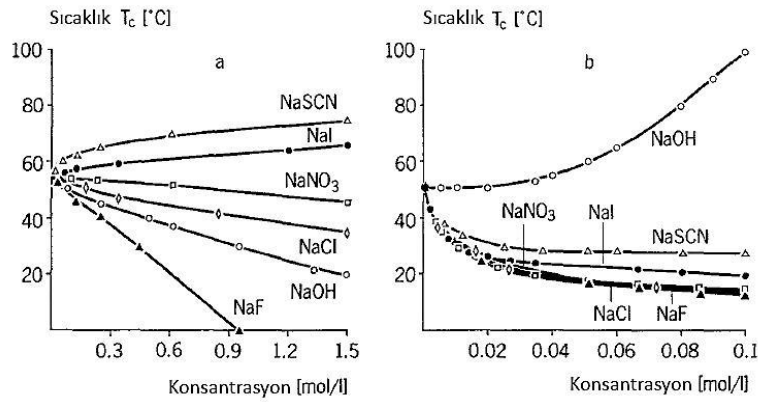
Şekil 2.26: Ağırlıkça konsantrasyon aralığı %30'a kadar olan farklı alkil zinciri uzunluklarındaki (DP: 1,3) APG faz diyagramları

Ayrım bölgesi Kraft noktası eğrisinden ayrılır ve alt ayrım noktası görünür hale gelir. Buna uygun olarak zincir uzunluğuna bağlılık APG'lerde çok güçlü olmasına rağmen, APG'lerin bulutlanma etkisine bağlılığı alkil poliglikol eterlerle karşılaştırılabilir. Bulutlanma noktasını 25°C'den 90°C'ye değiştirmek için alkil zincir uzunluğu kesitini C_{11,5}'ten C_{11,2}'ye değiştirmek yeterlidir. Alkil poliglikol eterlerde böyle bir değişiklik bulutlanma noktasını sadece 2°C değiştirir. Aynı güçteki bir değişim polimerizasyon derecesi değiştirildiğinde de görülür. Bu durumda da çok küçük değişiklikler bulutlanma davranışını ciddi anlamda etkiler. Bu durum belki de literatürde yer alan farklı zincir uzunluklarına ve farklı DP'lere sahip APG yüzey aktiflerine ait faz diyagramlarındaki büyük farklılıkları açıklayabilir.

Eğer APG içerisine az bir miktar elektrolit ilave edilirse, nispeten kısa zincirli APG'lerde de bulutlanma olayı gözlemlenir. Bu duruma dayanılarak, tuz tipi ve konsantrasyonunun alkilpoliglikol eterlerin bulutlanma olayı üzerine olan ve uzun süredir bilinen etkisinden daha açık bir şekilde APG'ler üzerindeki elektrolit etkisi tanımlanabilir. DP'si 1,8 olan C_{12/14}E₇ ve C_{12/14} APG içine farklı sodyum tuzlarının ilavesi ve sonuçları Şekil 2.27(a,b)'de gösterilmiştir.

C_{12/14}E₇'de SCN⁻ ve I⁻ anyonları bulutlanma noktasını arttırırken, tüm diğer anyonlar az ya da çok azalmaya neden olmuştur. Gerekli elektrolit konsantrasyonları çok yüksektir. Balzer'e göre bu etki, su ve etilen oksit (EO) grubu arasındaki etkileşim dengesinin temeliyle anlaşılabilir. Diğer taraftan, poliglikol eterlerin etilen oksit gruplarının yüksek mertebede sulandırılmış kabukları vardır ve suyun iyonlar

tarafından az ya da çok polarizasyonu söz konusudur. Oldukça büyük olan ve zayıf polarizasyona sahip SCN^- ve I^- anyonları muhtemelen EO gruplarının çevresinde yer alır ve bu durum misellerin itici elektrostatik ilişkisini arttırırken bulutlanma noktasını da yükseltir. Bütün diğer elektrolitler ile küçük ve yüksek polarizasyonlu iyonların güçlü hidrasyonu, yüksek konsantrasyon ile beraber muhtemelen EO grubunun entropik olarak tercih edilmeyen hidrat yapısını bozucu etkiye sahiptir. Kjellander'e göre bu durum elektrolitlerin EO gruplarının etrafından karşılıklı çekim etkisi olan misellerin etrafında toplanmasına neden olurken bulutlanma noktası da düşer.



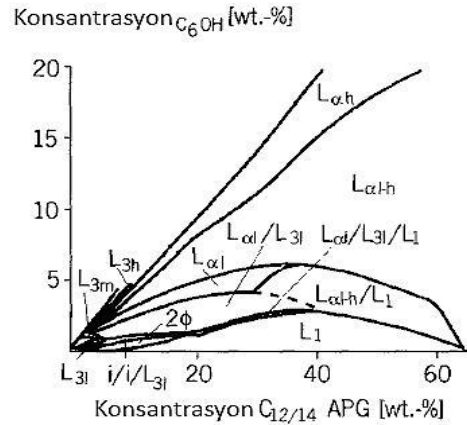
Şekil 2.27: Elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak %5'lik yüzey aktif madde çözeltisinin bulutlanma noktası sıcaklıkları T_c a) %5 C_{12/14}E₇ b) %5 C_{12/14} APG (DP: 1,8)

APG'lerde ise tamamen farklı bir durum söz konusudur. NaOH istisna olarak kabul edilirse, bütün elektrolitler bulutlanma noktasında belirgin bir düşmeye neden olur. Elektrolit konsantrasyon aralığı alkil poligliserol eterlere göre bir merteye daha düşüktür. Şaşırtıcı şekilde her bir elektrolit arasında sadece çok küçük farklılıklar yer almaktadır. Alkali ilavesi bulutlanma olayında belirgin düşüşe neden olur. APG ve alkilpoligliserol eterler arasındaki farklı davranışların açıklaması olarak, glikoz birimlerindeki kümülatif OH gruplarının etilen oksit gruplarına göre farklı tipte hidrasyon gerçekleştiriyor olması varsayılabilir. Elektrolitlerin APG'ler üzerindeki belirgin etkisi APG misellerinin yüzeylerinde, alkil poligliserol eterlerin yüzeyinde olmayan bir yük olduğunu gösterir. Buna uygun olarak APG'lerin davranışları alkilpoligliserol eterlerin anyonik yüzey aktif maddelerle olan karışımlarının davranışlarına benzemektedir. APG'lerin anyonik veya katyonik yüzey aktiflerle olan ilişkisini ve emülsiyonların ζ potansiyeli ölçümleri üzerinde yapılan araştırmalar

APG misellerinin pH 3-9 aralığında eksi yüzey yüküne sahip olduğunu göstermektedir. Buna zıt olarak alkilpoliglikol eterlerin misellerinin yükleri zayıf artı ya da sifıra yakındır. APG misellerinin eksi yükü halen tam olarak açıklanamamaktadır (Hill ve diğ., 1997).

2.13.2 Çok Bileşenli Sistemler

Yağ alkollerinin APG/su sistemine üçüncü bileşen olarak ilavesi, bütün konsantrasyon aralığında farklı ince katman görünümüne yol açar. Bu davranış yağ alkollerinin ikili yüzey aktif/su sistemleri üzerindeki tipik etkisidir. İnce tabakalı fazlar optik olarak isotropik olan L_3 fazları tarafından çevrelenmiş durumdadır ve aynı zamanda güçlü ve kesintisiz çift kırınımlı yapı gösterir. Şekil 2.28'de çeşitli oranlarda $C_{12/14}$ /Su karışımlarının üzerine hegzanol ilavesi sonucu elde edilen faz diyagramları gösterilmiştir.

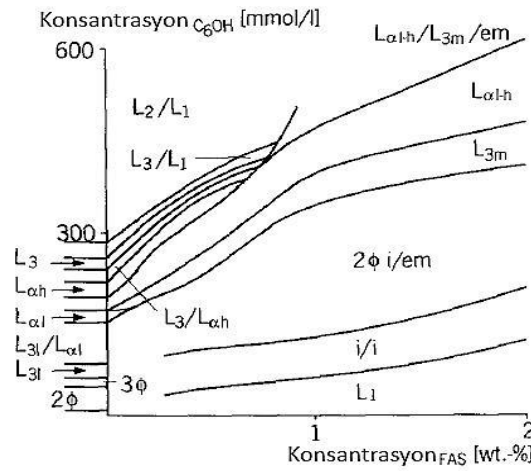


Şekil 2.28: 25°C'de $C_{12/14}$ APG/su/hegzanol sisteminin faz diyagramı

$L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha h}$ ve $L_{\alpha 1-h}$ olmak üzere üç L_{α} fazı görülmektedir. Fazların APG ve hegzanol konsantrasyonunun fonksiyonu olarak lineer bir eğilim göstermesi oluşan yapının özellikle APG/alkol oranına bağlı olduğunu göstermektedir.

Tümü içerisinde üç L_3 fazının olması dikkat çekicidir. L_{31} fazı alt ince tabakalı $L_{\alpha 1}$ fazının altındaki hegzanol konsantrasyonlarında görülmektedir. L_{3m} fazı çok düşük yüzey aktif konsantrasyonlarında yer alır. Artan yüzey aktif konsantrasyonlarında L_{31} fazının üzerine hareket eder. En üst L_3 fazı (L_{3h}), $L_{\alpha 1-h}$

viskozitede ve elastikiyettedirler. Yağ alkolü sülfatlarının yüksek konsantrasyonlarında artış gösteren ürün noktaları sistemin $L_{\alpha 1-h}$ ve L_{3m} fazlarında görülmektedir. $C_{12/14}$ APG çözeltilerinde seyreltik ince katmanlı fazlar sadece yağ alkolü ilavesiyle gözlemlenebilmektedir. Yağ alkolü sterik sebepler yüzünden ilave edilmek zorundadır. Anyonik yüzey aktif maddeler büyük kafa grubuna sahiptirler. Buna uyumlu olarak yağ alkolü sülfatı içeren sistemlerde nispeten daha yüksek miktarda yağ alkolü vasıtasıyla ince tabakalı yapı elde edilebilir. Bu durum, bu sistemlerde ince tabakalı fazın neden yüksek yağ alkolü konsantrasyonuna doğru yer değiştirdiğini açıklar.



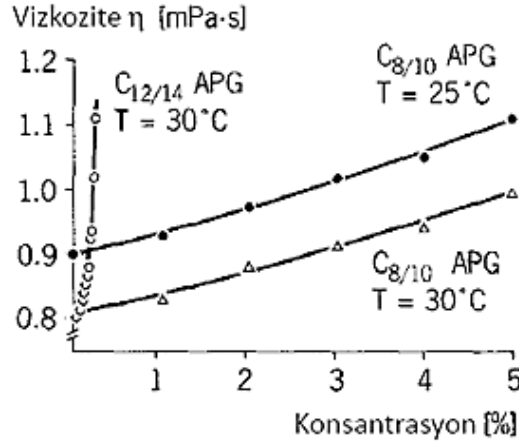
Şekil 2.30: 25°C'de %5'lik $C_{12/14}$ APG çözeltisine hegzanol (C_6OH) ve FAS ($C_{12/14}SO_4Na$) ilavesiyle oluşan faz davranışları

Anyonik yüzey aktif madde ilavesinde bulutlanma olayını etkilemektedir. Küçük miktarda bir alkil sülfatla birlikte bulutlanma noktası ciddi derecede yükselir. Balzer'e göre az miktardaki bir alkil sülfat, APG misellerindeki elektrik yükünde değişikliğe neden olur. Bu yükler miseller arasındaki itiş etkileşimini artırırken, bulutlanma noktasını da büyük ölçüde artırır (Hill ve diğ., 1997).

2.14 Reolojik Özellikler

APG'lerin akış davranışları üç farklı viskozite aralığında incelenir. Düşük APG konsantrasyonlarında viskozite konsantrasyonla birlikte lineer olarak artar.

Ubbelohde kapiler viskozimetresi ile yapılan ölçüm sonuçları Şekil 2.31’de verilmiştir.



Şekil 2.31: Seyreltik $C_{8/10}$ ve $C_{12/14}$ APG çözeltilerinin vizikoziteleri

Grafikte de görüldüğü gibi $C_{8/10}$ APG 5%’inde ötesinde lineer bir davranış sergilerken, uzun zincirli $C_{12/14}$ APG lineerliğine ancak %0,005’te devam ettirir. $C_{8/10}$ APG’de spesifik viskozitenin yüzey aktif maddenin hacim fonksiyonuna karşı grafiğinde eğim 3,9’dur. Su içermeyen küresel miseller için Einstein denklemine göre 2,5 beklenen değerdir.

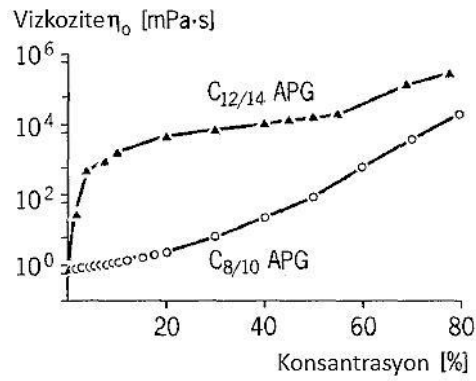
Bu konsantrasyonların üzerinde, iki yüzey aktif maddenin de viskozitesinin konsantrasyonla beraber dikkate değer derecede arttığı bir bölge vardır. $C_{12/14}$ APG için, bu artış yaklaşık %15’e kadar olan dar bir konsantrasyon aralığıyla sınırlı iken, $C_{8/10}$ APG için bu durum en yüksek konsantrasyonlara kadar geçerlidir.

Üçüncü viskozite aralığı sadece $C_{12/14}$ APG için gözlemlenebilmektedir. 15%’nin üzerinde hemen hemen lyotropik faza kadar, viskozite konsantrasyonla beraber sadece lineer olarak artar. Yüksek konsantrasyonlarda ise $C_{8/10}$ ve $C_{12/14}$ ’ün viskoziteleri logaritmik ölçekte hemen hemen aynıdır.

$C_{12/14}$ ’ün viskozitesindeki hızlı yükseliş, düşük konsantrasyonlarda bile oluşabilen ve boşlukta üst üste binen ip benzeri misellerin kesimi esnasındaki sterik engellere atfedilebilir. Buna karşın $C_{8/10}$ APG’de miseller büyük ölçüde küreseldir. Yani yüksek konsantrasyonlarda bile viskozite düşük kalır. Başlangıçta küresel

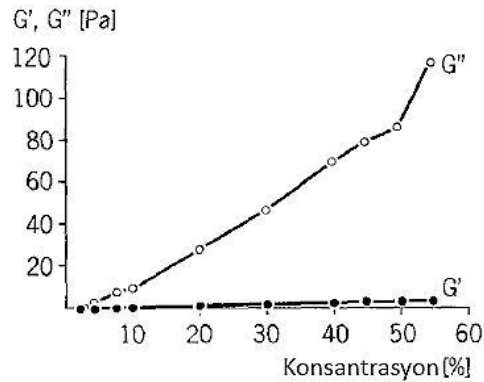
misellerin karşılıklı sterik engellerinden dolayı viskozite neredeyse $C_{12/14}$ APG çözeltisinin aynı konsantrasyonda ulaştığı viskozite değerine eşdeğerdir.

Bohlin rheometresiyle yapılan salınım ölçümlerinde, çözeltinin orta derece kırılım hızlarında çok yüksek konsantrasyonlara kadar Newton sıvısı gibi davrandığını göstermektedir. Şekil 2.32, Bohlin rheometresi ile kırılım viskozitesinin sıfır olduğunu göstermektedir. $C_{12/14}$ APG için sadece G'' viskoz bileşeni değil, ayrıca elastik kırılım katsayısı olan G' 'de, çok yüksek viskozitelere osilasyon ölçümleriyle belirlenebilir (Şekil 2.33).



Şekil 2.32: 30°C Osilasyon ölçümlerinde $C_{8/10}$ ve $C_{12/14}$ APG çözeltilerinin sıfır kırılım viskoziteleri

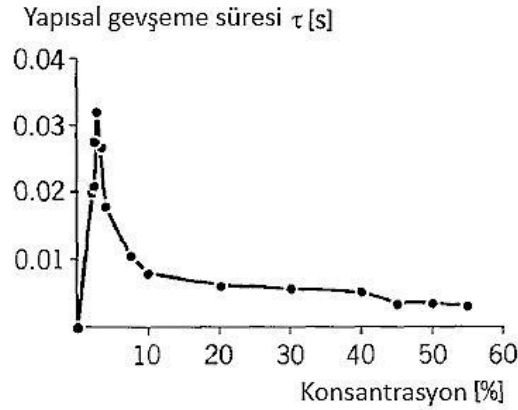
$C_{12/14}$ APG için elastik kırılım katsayısı G' ve viskoz bileşen G'' yüksek viskozitelere salınım ölçümleriyle belirlenebilir. G' elastik bileşenleri konsantrasyonla beraber yükselir fakat yüksek frekanslarda G'' 'den daha küçüktür. G' değeri ayrıca sıcaklıkla birlikte artar. G' ve G'' modüllerinin frekans davranışı izotropik fazda Maxwell sıvısıyla uyumludur.



Şekil 2.33: 1 Hz ve 25°C'de $C_{12/14}$ APG için G' ve G'' değerleri

Şekil 2.34’de yapısal gevşeme süresi gösterilmiştir. Bu süreler çok küçüktür ve hatta $C_{8/10}$ APG içine ölçülemezler.

$C_{12/14}$ APG’de ölçülen yapısal gevşeme süresinin çözünübilirlik boşluğunun minimum olduğu noktaya tekabül eden konsantrasyonda maksimum değere sahip olması oldukça dikkat çekicidir. Bu durumun nedeni şudur; artan konsantrasyonla birlikte küresel misellerden oluşan ipsi miseller arasındaki çekim etkisi o kadar çok artar ki; yeterli yüzey aktif madde eklendiğinde ipsi miseller parçalanmaya başlarlar. Çözelti iki çapraz polarizer arasında çapraz bir güce maruz kaldığında, sadece maksimum yapı gevşeme süresi civarında belirgin bir çift kırılım akımı gözlemlenebilir (Hill ve diğ., 1997).



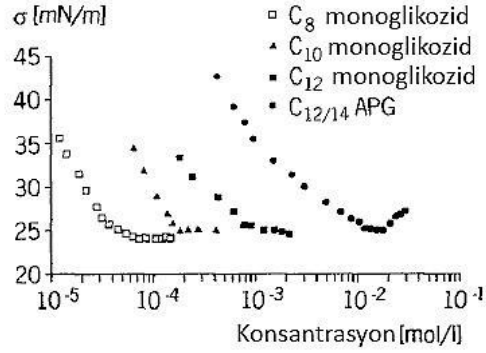
Şekil 2.34: 25°C’de $C_{12/14}$ APG için yapısal gevşeme süresi

2.15 Yüzeyler Arası Özellikler

2.15.1 Yüzey Gerilimi

APG’lerin yüzey gerilimleri, farklı kompozisyonlarda numunelerin zincir uzunluğunun ve polimerizasyon derecesinin (DP) bir fonksiyonu olarak araştırılmalıdır. Endüstriyel açıdan APG üzerine ilginin çok yoğun olmasından dolayı teknik kalitede çok sayıda numuneye ulaşmak mümkündür. Shinoda ve Böcker yüzey gerilimi/konsantrasyon eğrilerinden kritik misel konsantrasyonlarını (cmc) belirlemişlerdir. Seçilmiş değerlerin bazıları Tablo 2.6’da yer almaktadır. Şekil

2.35’de üç alkil monoglikozid’in (C_nG₁) ve bir teknik C12/14APG’nin 60°C’deki yüzey gerilimleri, konsantrasyonun fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Saf APG ve teknik APG’nin cmc değerleri karşılaştırılabilir niteliktedir çünkü bunlar tipik nonyonik yüzey aktif maddelerdir ve cmc değerleri alkil zincir uzunluğunun artmasıyla belirgin derecede düşer. Tablo 2.6’da görüldüğü gibi cmc değerini alkil zincir uzunluğu, APG’deki glikozid sayısından çok daha fazla etkilemektedir.



Şekil 2.35: 60°C’de farklı alkil zinciri uzunluklarındaki alkil glikozidlerin konsantrasyonun fonksiyonu olarak statik yüzey gerilimleri σ

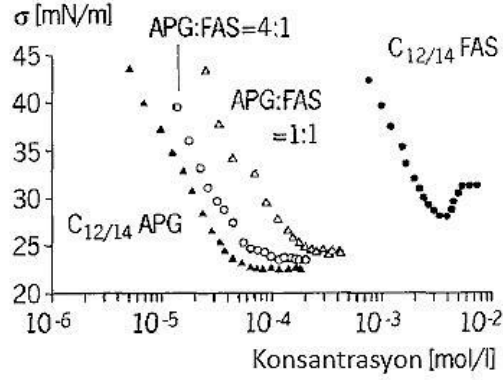
Tablo 2.6: Yüzey gerilimi ölçümlerinden elde edilen CMC değerleri

Madde	Sıcaklık [°C]	cmc [mol/L]
β -D-C ₈ G ₁	25	2.5×10^{-2}
C ₈ G ₁	25	1.8×10^{-2}
β -D-C ₁₀ G ₁	25	2.2×10^{-3}
β -D-C ₁₂ G ₁	25	1.9×10^{-4}
C ₁₂ G ₁	60	1.7×10^{-4}

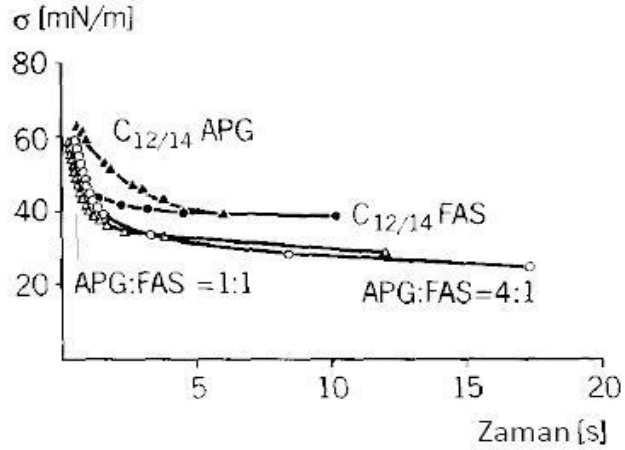
APG ve anyonik yüzey aktif madde karışımının yüzey gerilimi davranışı APG/yağ alkolü sülfatı (FAS) kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 2.36’da 60°C’de C12/14APG, C12/14FAS ve bunların farklı oranda iki karışımının yüzey gerilimi/konsantrasyon eğrileri verilmiştir.

Yüksek anyonik yüzey aktif içeren karışımlarda bile değerler APG’nin eğrisine yakındır. Bu durum anyonik ve nonyonik yüzey aktif maddelerin gösterdiği tipik bir durumdur. Bu yüzey aktif maddeler arasındaki zayıf etkileşim Rosen teorisi temel alınarak türetilebilir.

Dinamik yüzey gerilimi ölçülerek, yüzey geriliminin oluşum kinetiği araştırılabilir. Bu, yüzey aktif maddenin etkisi ile su ve hava arasındaki yeni oluşan arayüzdeki yüzey geriliminin 72 mN/m olduğu hızı tanımlar. Şekil 2.37'de 8×10^{-4} mol/L konsantrasyonda, 40°C'deki yüzey aktif madde çözeltilerinin zamanın fonksiyonu olarak yüzey gerilimindeki düşme verilmiştir.



Şekil 2.36: 60°C'de $C_{12/14}$ APG ve $C_{12/14}$ FAS'ın ve ikisinin karışımlarının konsantrasyonun fonksiyonu olarak statik yüzey gerilimleri σ



Şekil 2.37: 40°C'de $C_{12/14}$ APG ve $C_{12/14}$ FAS'ın 8×10^{-4} mol/L konsantrasyonda, kendilerinin ve karışımlarının zamanın fonksiyonu olarak dinamik yüzey gerilimleri

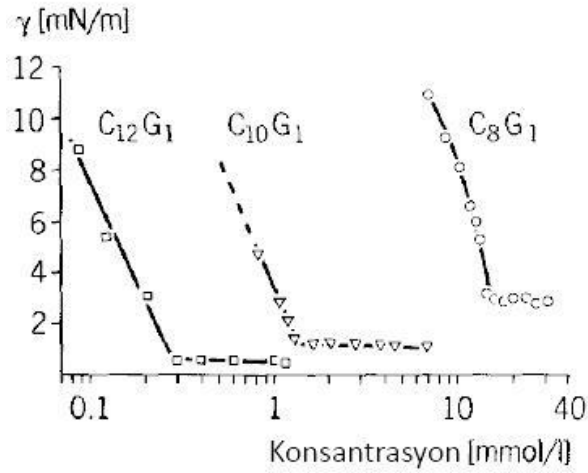
σ

Saf FAS'ın APG'ye göre eğrisi kısa sürede daha hızlı düşmektedir. Buda aynı zincir uzunluğundaki FAS'ın APG'ye göre sıvı yüzeyinde daha hızlı difüze olduğunu gösterir. İki yüzey aktif maddenin karışımları saf hallerinden daha düşük yüzey gerilimlerine ulaşabilmektedir (Hill ve diğ., 1997).

2.15.2 Yağ/Su Yüzeyler Arası Gerilimi

Yüzey aktif madde çözeltilerinin yağlara göre yüzeyler arası gerilimi birçok metotla ölçülebilir. Değer çok düşük ise dönen damla tensiometresi (spinning drop tensiometer) kullanılır. Farklı yapı ve polaritedeki yağların kullanılmasıyla, yüzey aktif maddelerin özellikleriyle ilgili önemli bilgiler elde edilebilir. Farklı yapı ve polaritedeki üç yağın (dekan, izopropil mirstat ve 2-oktil dodekanol) çeşitli APG'lere karşı yüzeyler arası gerilimi Kutschmann tarafından incelenmiştir.

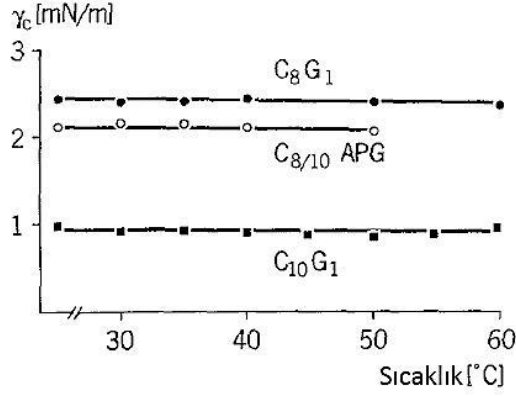
Şekil 2.38, C₈G₁, C₁₀G₁ ve C₁₂G₁'in dekana karşı 60°C'de yüzeyler arası geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile ilişkisini göstermektedir.



Şekil 2.38: Alkil glikozidlerin (C_nG₁) dekan/su yüzeyler arası gerilimine etkisi. Su fazındaki yüzey aktif madde başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzeyler arası gerilimin denge değeri γ

Eğrilerdeki kırılımlara (c_b) tekabül eden konsantrasyonlar, yüzey gerilimi ölçümlerinde elde edilen cmc değerleriyle uyum göstermektedir (Tablo 6). Bunun anlamı; denge durumunda yüzey aktif maddenin tamamen su fazında yer aldığı ve dekan fazında ölçülebilir derecede çözünmediğidir.

Şekil 2.39'de C₈G₁, C₁₀G₁ ve teknik C_{8/10}APG'nin sıcaklığın fonksiyonu olarak yüzeyler arası gerilimi verilmiştir.



Şekil 2.39: Dekan/su ara yüzeyinde sıcaklığın fonksiyonu olarak çeşitli alkil glikozidler için yüzeyler arası gerilimin γ_c plato değerleri

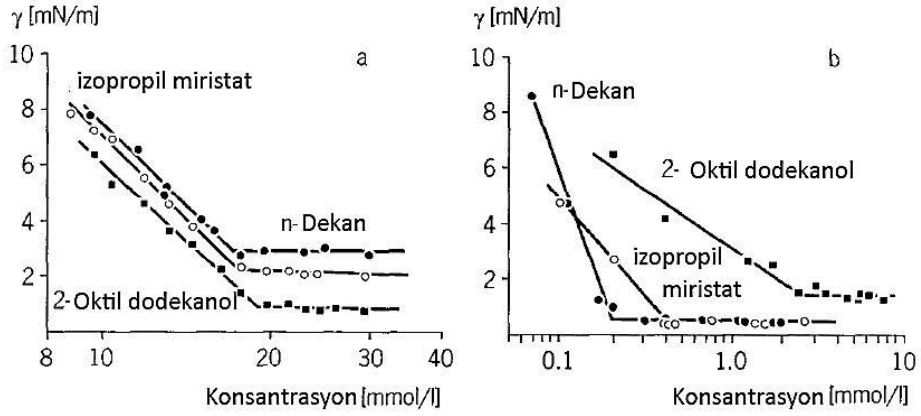
25°C ve 60°C aralığında sıcaklığa bağlılığa dair herhangi bir ipucu yoktur. Bu durum APG'ler nonyonik yağ alkolü etoksilatlarıyla karşılaştırıldığında açık bir farklılıktır.

Birçok uygulamada saf su yerine elektrolit çözeltileri kullanıldığı için teknik C_{8/10}APG için elektrolitlerin APG yüzeyler arası aktivitesine etkisi de değerlendirilmiştir. Sulu fazın %20'si gibi bir değerde NaCl ilave edildiğinde bile, yüzeyler arası gerilime karşı dekan'ın plato değeri büyük ölçüde sabit kalır.

Bu sonuçlar Shinoda tarafından daha önceden yapılan çalışmalarla örtüşmektedir. Bu çalışmalarda da alkil monoglikozidlerin sulu çözeltisine lyotropik tuz eklenmesi, yüzey geriliminde önemli bir değişime neden olmamaktadır. Sadece cmc'nin daha düşük konsantrasyonlara az bir derece kayması söz konusudur.

Yağ polaritesinin etkisi alkil monoglikozidlerin sulu çözeltisinin üç yağa karşı yüzey gerilimlerinin karşılaştırılmasıyla açıkça gösterilebilir. Şekil 2.40'da üç yağın C₈G₁'in logaritmik olarak çizilmiş yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı yüzeyler arası gerilim grafikleri yer almaktadır.

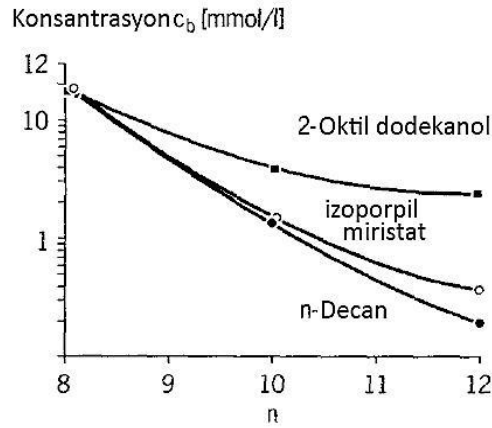
Her yağ için dekan>izopropil miristat>oktil dodekanol sırasıyla azalan bir kırılım ve sabit plato söz konusudur. Üç yağ içinde kırılım büyük ölçüde eşit yüzey aktif konsantrasyonunda (su fazındaki) gerçekleşmektedir. Bu durum sulu çözeltiler için gerçekleştirilen yüzey gerilimi ölçümlerinden elde edilen cmc değerleriyle iyi bir uyum içerisindedir (Tablo 2.6). Yani C₈G₁ bu üç yağın hiç birinde çözünmez.



Şekil 2.40: Üç farklı yağ için başlangıç YAM konsantrasyonun fonksiyonu olarak su/yağ fazları arası tansiyonuna (a) C_8G_1 ; (b) $C_{12}G_1$ APG'lerin etkisi

Şekil 2.40 b'de $C_{12}G_1$ için ilgili eğriler gösterilmiştir. İzopropil miristat ve oktil dodekanol için, izotermdeki kırılmada yüzey aktif maddenin yüksek konsantrasyonu yönüne belirgin bir kayma mevcuttur. Plato değerinin yeri de farklıdır. Bu değer oktil dodekanol için diğerlerinden çok daha yüksek bir noktada yer almaktadır.

Şekil 2.41'de yüzeyler arası gerilim/konsantrasyon eğrilerindeki kırılma konsantrasyonları alkil zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak gösterilmiştir.

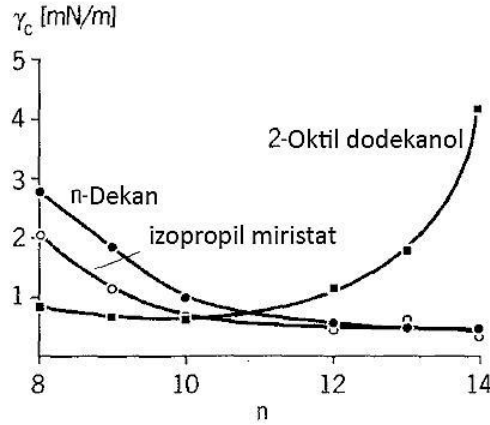


Şekil 2.41: $60^\circ C$ 'de Yüzey aktif maddeye ait alkil zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak üç farklı yağ/su sisteminde kırılma konsantrasyonlarındaki yüzeyler arası gerilim/ konsantrasyon eğrileri c_b

C_{mc} pozisyonunun artan yağ polaritesi ile birlikte daha büyük değerlere nasıl kaydığı açıkça görülmektedir. Glikozidin alkil zincir uzunluğu arttıkça bu etkide

artar. Burumun bir açıklaması olarak şu söylenebilir; alkil zincir uzunluğunun artması ile yüzey aktif maddenin yağ fazı içindeki çözünürlüğü de artar.

Şekil 2.42’de C_nG_1 homologlarının ve çeşitli teknik APG’lerin üç yağ karşı yüzeyler arası gerilimlerinin plato değerleri (γ_c), yüzey aktif maddenin zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak verilmiştir.



Şekil 2.42: 60°C’de Yüzey aktif maddeye ait alkil zincir uzunluğunun fonksiyonu olarak olarak üç farklı yağ/su sisteminde yüzeylerarası gerilimin plato değerleri γ_c

Dekan/su ve IPM/su için γ_c artan alkil zincir uzunluğuyla birlikte, yani yüzey aktif maddenin hidrofobitesi ile düşer.

Buna zıt olarak oktil dodekanol/su sisteminde, eğim artan zincir uzunluğuyla birlikte artar. oktil dodekanol/su sisteminde, $C_{12}G_1$ ’in yağda çözünürlüğü yüksek olduğundan, bu sistemdeki yağ fazı için en uygun çekiciliğe $C_{10}G_1$ durumunda ulaşır.

Yüzey aktif madde tarafından sağlanan yüzeyler arası gerilimdeki düşüşün ayrıca yağın yüzey aktif karakterine de bağlı olması beklenir. Bu bağıllık Şekil 2.43’de $C_{10}G_1$ örneğiyle gösterilmiştir.

İçi boş daireler saf yağ/su sisteminin yüzeylerarası gerilim değerini γ_o gösterirken, içi dolu daireler yüzeylerarası gerilimin γ_c plato değerini vermektedir. Oktil dodekanol/su sisteminin γ_o değeri, izopropil miristat/su sistemininkinden daha düşüktür. Bu durumun sebebi farklı hidrofobitelerin ve iki yağın farklı büyüklükteki kafa gruplarının altında yatabilir. Oktil dodekanoldeki uzun alkil zinciri, yüzeyler arası davranış üzerinde çok büyük etkisi olan ekstra bir yüzey aktif karakter sağlar.

Buna uygun olarak dekanole ait değerlerde karşılaştırma için kullanılabilir. Bu durumda, dekanol moleküllerinin tek katmanlarının sınır katmanı olması beklenir. Bu tarz tek katmanların varlığında büyük kafa grubuna sahip yüzey aktif maddeler, apolar yağlardan veya zayıf yüzey aktif madde karakterine sahip yağlardan daha zor birleştirilir (Hill ve diğ., 1997).



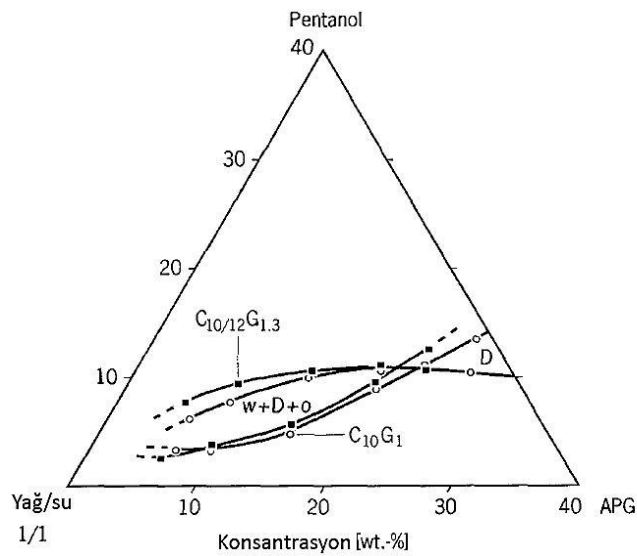
Şekil 2.43: Yağ/su yüzeylerarası gerilimleri γ_0 (o) ve $C_{10}G_1$ 'in yağ/su sistemine ait, yağın artan amphifilitesinde yüzeylerarası gerilimin γ_c (●) plato değerleri

2.15.3 Mikroemülsiyon Fazı

Su, yağ ve nonyonik yüzey aktif maddeden oluşan üçlü sistem çeşitli parametrelere bağlı olarak mikro emülsiyon oluşturabilirler. Bu konudaki temel ilgi alanı, bir taraftan pratikte geniş kullanım alanı bulan, diğer taraftan da sistematik deneylerde kullanılan yağ, su ve etoksile nonyonik yüzey aktif maddelerin mikro emülsiyonları üzerinedir. Bu üçlü karışımın bir özelliği, bilinen faz evrilim sıcaklığı (PIT)(phase inversion temperature) olayının temeli olan sıcaklığa bağlıdır. Basit bir APG/su karışımının faz davranışı, diğer nonyonik yüzey aktif maddelerinkinden bazı açılardan farklılık gösterir. APG ve yağ alkolü etoksilatlarının karşılaştırılmasında özellikle sıcaklık en düşük öneme sahip parametredir. Hâlbuki, etoksilat kafa grubunun hidrat kabuğu sıcaklığa büyük ölçüde bağlıyken, APG'deki şeker biriminin su ile etkileşimi sıcaklıktan çok az etkilenmektedir. Bu durum, basit ikili APG/su karışımlarının faz davranışlarının sıcaklıktan nispeten daha az etkilendiğini gösterir. Buna uygun olarak APG içeren emülsiyonlarda sıcaklığa bağlı bir faz evrilimi beklenmez. Bu yüzden APG içeren mikro emülsiyonlar sadece başka yollarla formüle edilir.

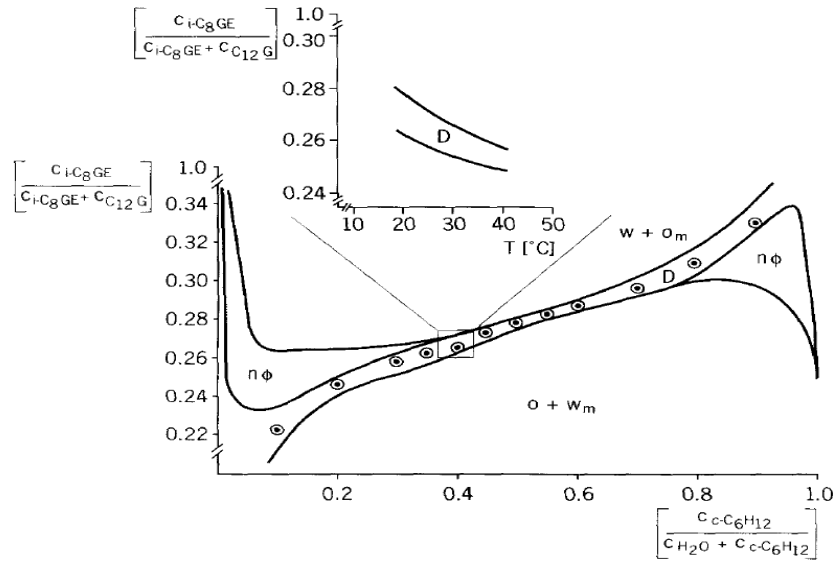
Anyonik yüzey aktif maddelerde olduğu gibi APG yardımcı bir çözücü ilavesine tepki gösterir ve yüzey aktif maddenin yağ fazında çözünürlüğü artar. Dekan/su/APG sisteminde yardımcı çözücü olarak i-bütanol eklenmesi yağ ve su fazı arasındaki yüzeyler arası gerilimde şiddetli bir düşüğe neden olur ve böylece üçüncü bir faz, mikro emülsiyon oluşur. Beklendiği üzere, elektrolitlerden çok fazla etkilenen anyonik yüzey aktiflerin tersine üç faz mikro emülsiyonun oluştuğu aralık, sıcaklığa çok az bağlıdır. Faz davranışları üzerine hegzandan hegzadekan ve aromatlara kadar birçok hidrokarbonlar ile yapılan sistematik çalışmalar bu bilgileri doğrulamaktadır.

Şekil 2.44’de bilinen “Kahlweit fish” pseudoternary faz diyagramında gösterilmiştir. Dodekan/su arasındaki oran 1:1 olarak sabit tutulmuştur. APG’nin APG/yağ/su karışımına ağırlıkça oranı alt kısımda gösterilmiştir. Yardımcı çözücü pentanol’un ağırlıkça yüzde içeriği sol taraftadır. %5-25 aralığındaki düşük APG içeriğinde ve %3-10 arası düşük pentanol içeriğinde üç fazlı mikroemülsiyon oluşur. Pratikteki uygulamalarda %25’in üzerinde APG içeriğinde ve %10 pentanol içeren sistemlerde oluşan tek fazlı mikroemülsiyonlar üzerinde durulmaktadır. Şekil 6.43’de polimerizasyon derecesi 1,3 olan C10/12 poliglkozid (teknik saflıkta) ve yüksek saflıktaki C10 monoglkozid için neredeyse aynı sonuçlar yer almaktadır. Teknik üründe çok azda olsa artan polimerizasyon derecesi bir şekilde alkil zincir uzunluğundaki kesilmeleri telafi eder.



Şekil 2.44: 40°C’de dodekan/su oranının 1:1 olduğu, pentanol, C₁₀ monoglkozid (C₁₀G₁) ve C_{10/12} APG (C_{10/12}G_{1,3}) sisteminin pseudoternary faz diyagramı

Yardımcı çözücü, yüzey aktif maddenin yağ fazındaki çözünürlüğünü arttırırken sistemdeki yüzey aktif maddenin hidrofilik/lipofilik özelliklerini modifiye eder. Hidrofilik/lipofilik özelliklerin dengelenmesinin bir yolu da hidrofilik emülgatör olan APG'nin hidrofobik bir emülgatörle kombine edilmesidir. Siklohegzan/su emülsiyonu örnek referans olarak alındığında, Şekil 2.45'de C₁₂APG (C₁₂G)'nin hidrofobik yardımcı emülgatör alkil gliserol eter'e oranının ve yağ/su oranının emülsiyon tipini nasıl etkilediği gösterilmektedir. Toplamda %4'lük bir emülgatör konsantrasyonu, tek faz kanalı olarak diyagramda çaprazlamasına yayılan tek fazlı bir mikro emülsiyon oluşması için yeterli emülgatör denge karışımı oranıdır. Ekli grafikse mikro emülsiyon sıcaklık kararlılığını göstermektedir.

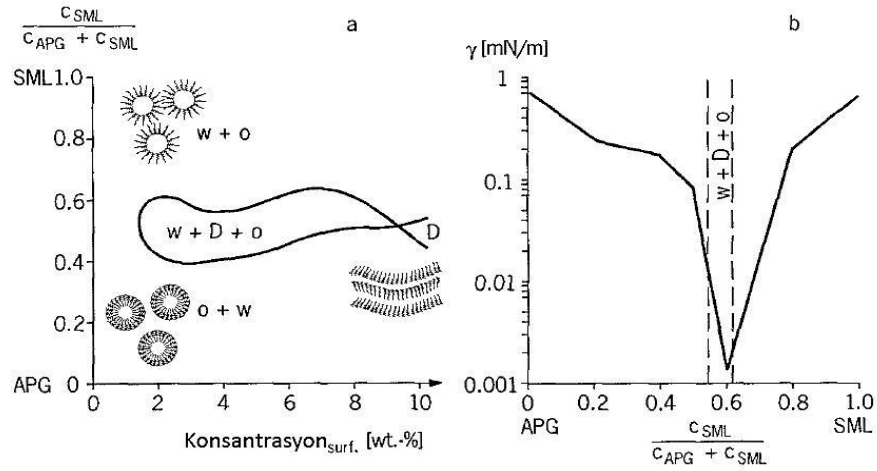


Şekil 2.45: 25°C'de su, siklohegzan (c-C₆H₁₂), 2-etilhegzil gliserol eter (i-C₈GE), APG (C₁₂G) sisteminin faz diyagramı. Toplam emülgatör içeriği %4.

Mikro emülsiyon fazının formülsayon parametrelerinin fonksiyonu olarak sunumu (örneğin yağ alkolü etoksilatı içeren sistem için sıcaklık) ve emülgatör konsantrasyonu pratik formülsayon çalışmaları için başarılı yardımcı etmenlerdir. Yağ, su, APG ve hidrofobik yardımcı emülgatörden oluşan bir karışımda formülasyon parametresi olarak sıcaklık yerine değişen APG-hidrofobik yardımcı emülgatör karışım oranı kullanıldığında da temel olarak benzer bir tablo ortaya çıkar. 1:1 olarak belirli bir emülgatör karışım oranı kullanıldığında, dodekanol, su, C_{12/14}APG ve hidrofobik yardımcı emülgatör olarak sorbitan monolaurate (SML) kullanılan sistem mikro emülsiyon oluşturur (Şekil 2.46). Nispeten fazla SML içeriği

kullanılan emülsiyonlar su/yağ emülsiyonu iken fazla miktarda APG kullanılanlar yağ/su emülsiyonlarıdır. Tüm emülgatör konsantrasyonu değişen değerlerle uygulandığında, faz diyagramında üç fazlı mikro emülsiyon “Kahlweit fish”in vücudu olarak yine ortaya çıkarken, tek fazlı mikro emülsiyon kuyruk kısmında yer alır.

APG ve yağ alkolü etoksilatları arasındaki benzerlik faz davranışlarıyla sınırlı olmayıp, emülgatör karışımlarının yüzeyler arası gerilimlerinde de söz konusudur.

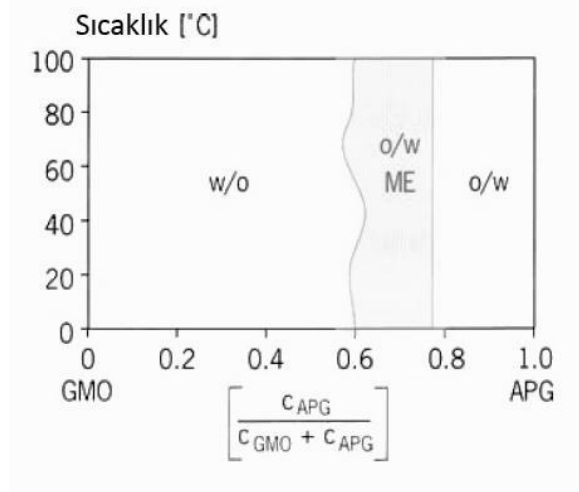


Şekil 2.46: a) Dodekan/su oranı 1:1 olan $C_{12/14}$ APG, sorbitan monolauret sisteminin toplam yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak APG/SML oranına bağlı faz diyagramı. b) dodekan/su oranının 1:1 olan, toplam yüzey aktif madde konsantrasyonunun %1.5 olduğu $C_{12/14}$ APG, sorbitan monolauret sisteminin APG/SML oranına göre yüzeyler arası gerilim değişimleri

APG/SML oranı 4:6 olarak uygulandığında, emülgatör karışımının hidrofilik/lipofilik özellikleri dengelenir ve yüzeyler arası gerilim minimum değerini alır. Çok düşük bir minimum yüzeyler arası gerilime sahip olan APG/SML karışımının (yaklaşık 10^{-3} mN/m) bu değeri, yağ alkolü etoksilatları kullanılan sisteme göre daha düşük olması dikkat çekici bir durumdur.

APG içeren mikro emülsiyonda yüksek yüzeyler arası aktivitenin sebebi olarak yağ/su ara yüzünde büyük poliglukozid kafa grubuna sahip hidrofilik APG ile küçük kafa grubuna sahip hidrofobik yardımcı emülgatör SML'in kesinlikle doğru karışım oranında yer alması gösterilebilir. Etoksile nonyonik yüzey aktif maddelere

zıt olarak hidrasyon ve bunun sonucunda kafa grubunun etkin büyüklüğü sıcaklığa büyük ölçüde bağlıdır. Bu özellik sıcaklığa karşı dayanıklı mikro emülsiyonların formüle edilmesinde kullanılabilir. Şekil 2.47’de dioktil siklohegzan, su, C_{12/14}APG ve gliserol monooleat (GMO)’ın %15’lik emülgatör karışımı sisteminin faz davranışı yer almaktadır.



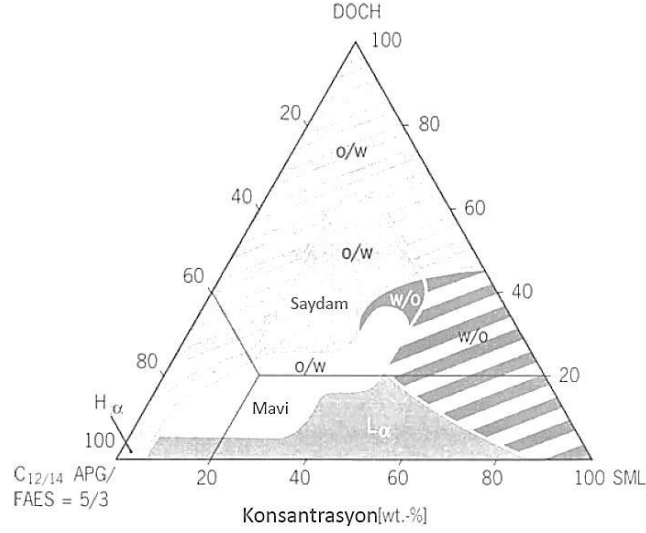
Şekil 2.47: Su/dioktil siklohegzan oranının 1:1 olduğu, %15’lik gliserol monooleat ve C_{12/14}APG karışımı sisteminin faz davranışı

Sıcaklığa bakmaksızın sistem yağ/su tipi çok ince parçacıklı mavi emülsiyon (parçacık büyüklüğü yaklaşık 100 nm) ya da saydam mikro emülsiyon oluşturur. Parçacık büyüklükleri C_{12/14}APG:GMO oranının 60:40 ve 75:25 olduğu durumlarda elektriksel iletkenlik ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir.

APG mikro emülsiyonları endüstriyel ve kozmetik uygulamalarında kullanılabilmesi için istenen performans değerlerinin eldesi sadece çok detaylı formülasyon çalışmalarıyla gerçekleştirilebilir. Şekil 2.48’de beş bileşenli kozmetik hammadde karışımının pseudoternary faz üçgeni yer almaktadır.

Bu sistem köpüklü ve aynı zamanda yağlayıcı bir vücut bakım formülasyonu için model alınabilir. Su içeriği %60’da sabit, yağ bileşeni ise dioktil siklohegzandır. Bu örnekte hidrofilik emülgatör 5:3 oranında APG ve yağ alkolü eter sülfatı(FAES) karışımıdır. FAES birçok vücut bakım formülasyonunda yer alan yüksek köpüklü bir anyonik yüzey aktif maddedir. Bu örnekte hidrofobik yardımcı emülgatör olarak sorbitan monolaurat (SML) seçilmesine karşın, diğer yardımcı emülgatörler örneğin

gliserol monooleat'ta prensipte kullanım için uygundur. Buna uygun olarak mavi yağ/su emülsiyon aralığı için belirtilen formülasyon %15 APG (C_{12/14}APG), %9 FAES, %8 SML, %8 dioktil siklohegzan ve %60 su içermektedir.



Şekil 2.48: 25°C’de %60 su içeren dioktil siklohegzan (DOCH), sorbitan monolauret(SML) ve sodyum lauril eter sulfat(FAES)/C_{12/14}APG (3:5 oranında) sisteminin pseudoternary faz diyagramı

Yağ ve yardımcı emülgatör içermeyen bir sistemde su içindeki %40 APG/FAES karışımı viskoz hegzagonal sıvı kristal (H_{1α}) şeklindedir. APG/FAES karışımının çok küçük bir miktarını hidrofobik SML yardımcı yüzey aktif maddesi ile yer değiştirmek bile düşük viskozitede ince tabakalı bir fazın L_α oluşması için yeterlidir (Tablo 2.7). SML içeriği arttırılırsa ince tabakalı faz bozulmadan kalır iken viskozite ciddi şekilde artar ve hatta hegzagonal fazın sahip olduğundan daha yüksek seviyelere ulaşır. Hegzagonal fazların olduğu gibi, ince katmanlı fazlarda “non-newtonian”dır. Yani artan kırılım hızıyla viskozite düşer.

Tablo 2.7: Seçilmiş bazı sistemlerin faz ve vizkozite davranışları(su içeriği %60, 25°C

APG / FAES /SML/ Dioktil siklohegzan	Faz	Tekrar Mesafesi [Å]	Vizkozite [Pa.s], [l/sn]/[10/sn]'de
25/15/0/0	H _{1α}	61	113/11
22/14/4/0	L _α	70	2.0/2.0
10/6/24/0	L _α	97	201/19
10/6/16/8	L _α	119	151/12
10/6/8/16	o/w-ME		0.6/0.3
5/3/16/16	o/w-ME		2.6/2.6

İki sıvı kristali yağ ilavesine farklı şekilde tepki verir. Hegzagonal sıvı kristal sadece çok az miktarda yağ çözebilirken, ince katmanlı fazın bulunma aralığı yağ köşesinin çok ötesindedir (Şekil 2.48). İnce tabakalı sıvı kristallerin yağ kapsama yeteneği, artan SML içeriğiyle büyük ölçüde artar. Yağın çözünmesi ince katmanlı fazın kapladığı bölgenin artmasına neden olur (9.7 nm'den 11.9 nm'ye %20 dioktil siklohegzan kapsanmıştır) (Bu değerler küçük açılı X-ışını saçılımı ölçümleriyle elde edilmiştir). Buna uygun yağ molekülleri ince katmanlı tabakaların iç kısmı tarafından kapsanır, emülgatör moleküllerine paralel çit (palisade) kaymanlar tarafından kapsanmaz.

Nispeten yüksek yüzdede bulunan durumlarda, mavi emülsiyonlar yada saydam mikro emülsiyonlar oluşur. Yüksek yüzdede SML içeriğinde (emülgatör karışımında %50'den fazla) bu emülsiyonlar su/yağ tipidir. Hidrofilik APG/FEAS karışımının hidrofobik SML'e olan en uygun karışım oranında, saydam mikro emülsiyon aralığı yağ köşesine çok uzaktır; en fazla %60 dioktil siklohegzan mikro emülsüfiye edilebilir. Mikro emülsiyonlar düşük viskozitelidir ve büyük ölçüde Newtonian'dır. Su/yağ mikro emülsiyonları, yağ/su mikro emülsiyonlarına göre biraz daha fazla viskoziteye sahiptir (Tablo 2.7).

Sonuç olarak APG mikro emülsiyonlarının teknik olarak özellikle kozmetik çalışmaları için ilgi çekici yeni uygulama formları sunduğu söylenebilir. Gelecek, yeni formülasyon çalışmalarının pratikte ne kadar kabul göreceğini gösterecektir (Hill ve diğ., 1997).

2.16 Katı Yüzeylerde Adsorpsiyon

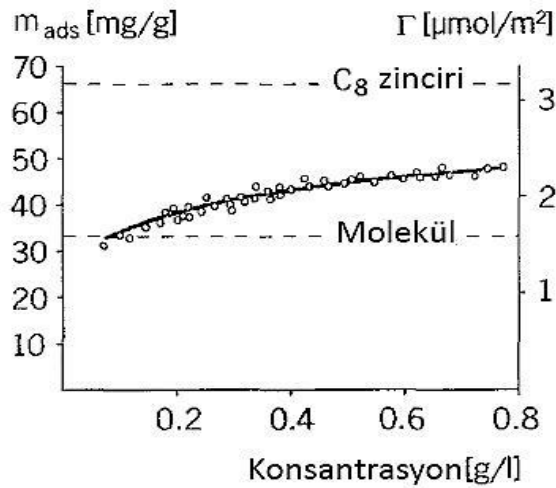
Sıvı/gaz ve sıvı/sıvı karışımlarının ara yüzeyleri gibi, yüzey aktif maddeler ampifilik yapılarından dolayı sıvı sistemler ile katı katmanların ara yüzlerini etkiler. Bu birçok uygulamayı etkiler ve bu yüzden de birçok işlemde kullanılabilir. Kullanım alanlarına örnek olarak sıvı katı dispersiyonları, yıkama ve temizleme işlemleri ve cevherlerin işlenmesi verilebilir. Nickel çeşitli katılara karşı APG'lerin adsorpsiyonunu incelemiş ve katı dispersiyonlarıyla olan bağlantıyı açıklamıştır. Bu çalışmalarda bir tarafta geniş spekturum da polarite sağlayan katılar, diğer tarafta büyük yüzey alanlarına sahip adsorbanlar seçilmiştir.

- Vulcan-3 karbon siyahı (Cabot Corporation) parçacık büyüklüğü 25-30nm olan hidrofobik yüzey olarak kullanılmıştır. BET ölçümleri özgül yüzey alanının 69 m²/g olduğunu göstermektedir. İkinci bir hidrofobik adsorban özgül BET yüzey alanı 100 m²/g olan silika gel (Nucleosil-300)'dir. Bu adsorban oktil zinciri ilavesiyle hidrofob hale getirilmiştir.

- Mezogözenekli cam (Fluka) hidrofilik adsorban olarak kullanılmıştır. CPG-10 (kontrollü-gözenekli cam) dar gözenek dağılımına sahip büyük ölçüde saf quartz camdan oluşmaktadır. Gözenek yarıçapı 24 nm olan ve özgül BET yüzey alanı 88 m²/g olan bir numune kullanılmıştır.

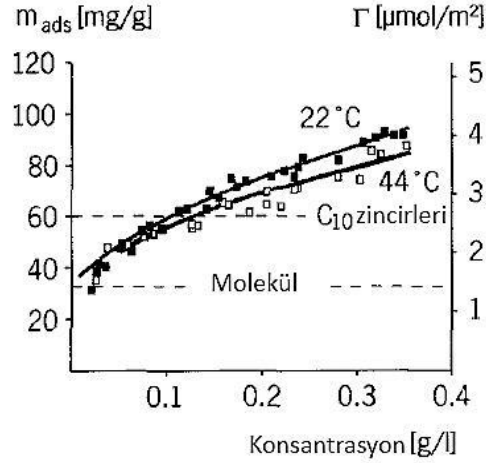
Şekil 2.49'da C8G1'in 22°C'de grafitte karbon siyahındaki adsorpsiyon davranışı gösterilmektedir.

Adsorpsiyon izotermi günümüzde herhangi bir ölçüm metodu mevcut olmayan derecede düşük yüzey kaplamasına sahip bir adsorpsiyon ile çok dik bir başlangıç eğrisi tarafından karakterize edilmektedir. Bu davranış alkil glikozidlerin bu katı yüzeye olan ilgisinin göstergesidir. Adsorpsiyon eğrisine ek olarak, teorik monokatmanlar yatay ve dikey düzenlemeyle belirtilmiştir. Molekülün yatay düzenlemesinde, maksimum monokatman konsantrasyonu 1.6x10⁻⁶ mol/m²'dir.



Şekil 2.49: 22°C'de yüzey aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak grafitte karbon siyahının üzerinde C₈G₁ in adsorplanan miktarı m_{ads} ve C₈G₁'in yüzey konsantrasyonu Γ

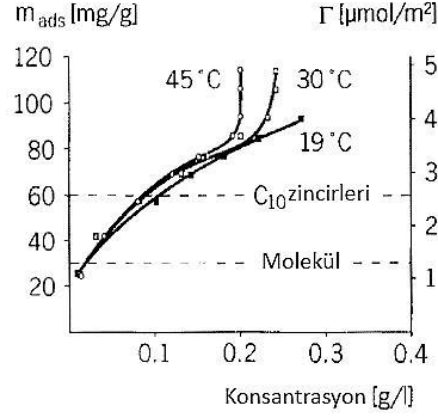
Eğer sadece alkil zinciri ve eter oksijen adsorplanırsa (bu dikey düzenlemeye tekabül eder) monokatman konsantrasyonu 3.2×10^{-6} mol/m² olur. İlk değer 0.1 g/L gibi çok düşük alkil glikozid konsantrasyonlarında elde edilir. Bundan sonra eğri yavaşça tırmanır ve üzerinde çalışılan konsantrasyon aralığında yüzey aktif madde moleküllerinin dik düzenlenmesi için monokatman kapasitesine yaklaşamaz. Şekil 2.50'de C₁₀G₁'in 22°C'de ve 44°C'deki ilgili grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.50: 22°C'de ve 44°C'de aktif madde konsantrasyonunun fonksiyonu olarak grafitte karbon siyahının üzerinde C₁₀G₁'in adsorplanan miktarı m_{ads} ve C₁₀G₁'in yüzey konsantrasyonu Γ

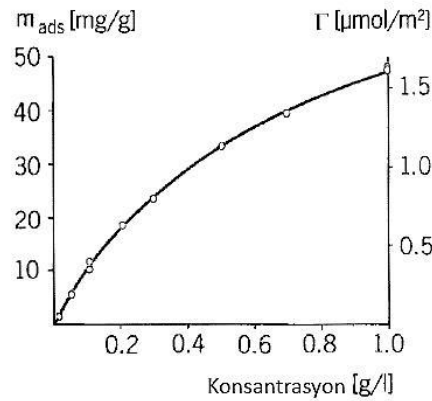
Düşük konsantrasyon aralıklarında adsorpsiyon davranışı C₈G₁'inkine çok benzer. İlk limite düşük konsantrasyonda dahi ulaşılır. C₁₀G₁'de ayrıca artan konsantrasyonla birlikte C₈G₁'deki duruma ters olarak, adsorplanma miktarı artar. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı önemsizdir. 22°C'deki değerler 44°C'dekilerin çok az üzerindedir.

C₁₀E₄'ün grafit karbon siyahında üç farklı sıcaklıktaki adsorpsiyon karşılaştırması Şekil 2.51'de gösterilmiştir. Yüzey aktif tiplerine göre oluşan farklılık açıkça görülmektedir. Yağ alkolü etoksilatları için yüksek konsantrasyon aralıklarındaki sıcaklığa bağlılık derecesi görülmektedir. APG'lerin tersine adsorpsiyon sıcaklıkla birlikte artmaktadır. C₁₀E₄'ün adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığındaki kritik parametre bulutlanma noktasıdır (T_c: 20°C). C₁₀E₄ adsorpsiyonu T_c'nin üzerinde sıcaklıkla birlikte ciddi biçimde artar. Diğer taraftan C₈E₄ için (bulutlanma noktası olan 40°C) bulutlanma noktasının altında adsorpsiyon sıcaklığa kayda değer derecede bağlıdır.



Şekil 2.51: 19.30 ve 45°C'de su içerisinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Grafit karbon üzerinde C₁₀E₄'ün Adsorplanma miktarı m_{ads} ve yüzey konsantrasyonu Γ

Şekil 2.52'de farklı yapıdaki bir hidrofobik yüzeydeki adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Bu eğriler C₈G₁ Nucleosil-300 C-8'e aittir. Grafit karbon siyahındaki duruma ters olarak, adsorplanan miktar azalır ve araştırılan tüm konsantrasyon aralığında izoterm düz şekilde tırmanır. Bu izoterm longmuir denklemleriyle tanımlanabilir. Buna uygun olarak katı yüzey ve adsorplanan YAM arasındaki etkileşim grafit karbon siyahıyla olan etkileşimden daha azdır (Şekil 2.49). Yine hidrofobik yüzeylerdeki adsorpsiyon direkt olarak yüzey yapısına bağlıdır.

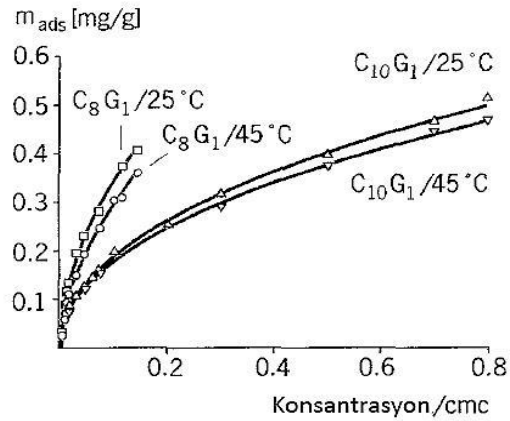


Şekil 2.52: 25°C'de su içerisinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Nucleosil-300 üzerinde C₈G₁'in adsorplanma miktarı m_{ads} ve yüzey konsantrasyonu

Γ

Hidrofobik yüzeydeki yüzey yapısının etkisi açık şekilde görülmektedir. Smith değişik zincir uzunluklarındaki teknik APG'lerin titan dioksit üzerindeki adsorpsiyonlarını çalışmıştır. Lauril poligliserol eterin titandioksit tarafından adsorplanmadığı bilinen bir gerçektir. Bunun sebebinin nonyonik YAM'deki eter bağlarının polar titanyum dioksit yüzeyinin hidroksil gruplarını değil de su moleküllerinin hidrojen köprü bağlarını tercih ederek bu bağların içine girmesi olduğu varsayılmaktadır. APG'ler polar katı yüzeylerde farklı davranışlar gösterirler.

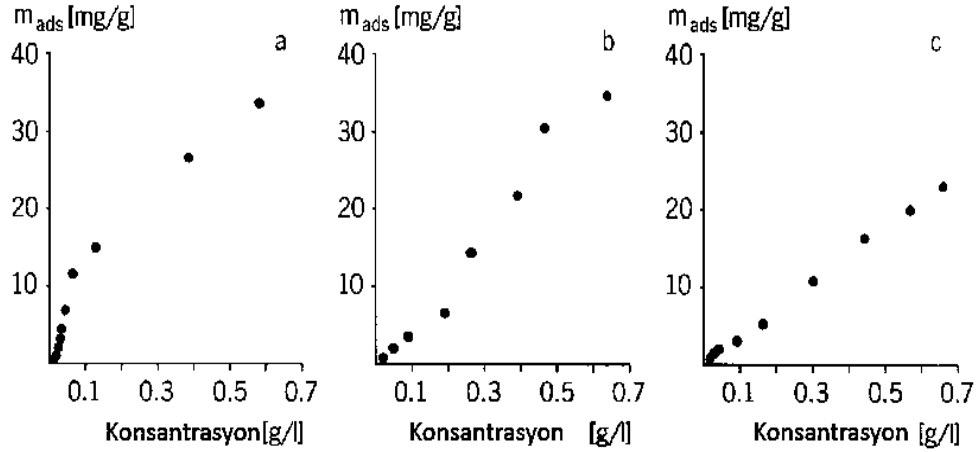
APG'ler grafit karbon siyahındaki adsorplanma değerinden 100 kat daha az da olsa hidrofil cam yüzeyde adsorplanabilmektedir (Şekil 2.53). CMC değerinin altında çalışılan konsantrasyon aralığında tek katla sıkı şekilde sarılmış bir yüzey kaplaması elde edilemez. Bu durum APG moleküllerinin başka moleküller tarafından izole edildiğini düşündürmektedir. Karşılıklı bir etkileşim olmadığında adsorpsiyonda artış da olmaz. Bu adsorpsiyon sisteminde de sıcaklığın etkisi çok azdır. Grafit karbon siyahına benzer olarak oldukça yüksek sıcaklıklarda adsorplanma az miktarda düşer. Şekil 2.53'de C_8G_1 ve $C_{10}G_1$ 'in CPG-10 üzerindeki adsorpsiyon izotermi iki farklı sıcaklıkta verilmektedir. Daha iyi karşılaştırma için konsantrasyon aralığı CMC'ye yakın değerlerde seçilmiştir



Şekil 2.53: YAM konsantrasyonunun cmc'na oranının fonksiyonu olarak C_nG_1 'in CPG üzerinde adsorplanma miktarı m_{ads}

Şekil 2.54'de üç farklı teknik APG'nin titan dioksit üzerindeki adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Aynı konsantrasyon değerinde izoterm şekilleri APG karışımlarının zincir uzunluğuna bağlı olarak değişir. Kısa zincirli $C_{8/10}$ APG için adsorplanan miktar artan konsantrasyonla birlikte lineer olarak artarken, artan alkil

zincir uzunluğuyla birlikte izoterimde S şekli gözlenir. Benzer izotermeler anyonik yüzey aktif maddelerin polar katılar üzerindeki (örneğin sodyum dodesil sülfatın (SDS) titandioksit ve alüminyum oksit adsorpsiyonunda da gözlemlenir. Polar başlı yüzey aktif moleküllerinin, SDS anyonu ile birlikte yüzeye ait bazik OH gruplarının asit/baz etkileşimi ile oluşan yüzey adsorpsiyonuna doğru yönelmesi bu durumun açıklaması olarak gösterilebilir. Eğer çözeltideki yüzey aktif madde konsantrasyonu arttırılırsa genellikle “hemimisel” olarak adlandırılan iki boyutlu agregatlar alkil zincirlerinin hidrofobik etkileşimi sonucu oluşur. Bu durum adsorplanan miktarın kayda değer derecede artmasına neden olur. Benzer bir mekanizma nispeten uzun alkil zincirine sahip APG’lerin adsorpsiyonu içinde söz konusudur. Yüzey aktif maddenin hidroksil grupları çok az asidik karaktere sahiptir. Bu sayede de titan dioksit yüzeyindeki hidroksil gruplarının hidrojen bağları arasına girebilirler. Yüzeyde yeterli miktarda alkil glikozid molekülü adsorplanmış ise diğer moleküller alkil zincirlerinin etkileşimi ile yüzey boyunca adsorplanır. Bu durum adsorpsiyon ölçümleriyle doğrulanan teorik tek katman yüzey kaplamasının üzerinde bir kaplamaya neden olur. Buna uygun olarak da titan dioksit üzerindeki adsorplanma miktarı cam yüzey üzerindeki değerden ciddi derecede fazladır (Şekil 2.54) (Hill ve diğ., 1997).



Şekil 2.54: 25°C’de su içinde YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak TI-PURE®R-960 üzerinde a) C_{12/14} APG b) C_{9/11}APG c) C_{8/10}APG’nin adsorplanma miktarı, m_{ads}

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Bütanol, Oktanol, Dekanol, Dodekanol, Setil alkol, Glikoz, Nişasta, Sodyum hidroksit, Potasyum hidroksit, Sülfürik asit, Meta fosforik asit, p-toluen sülfonik asit, Metanol ve kalsiyum hidroksit kimyasalları Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasal maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

D-(+)-Glikoz	MA: 180.16 g/mol, e.n.:150-152°C, %99.5 saflıktadır. SIGMA firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
n- Bütanol	MA: 74.12 g/mol, k.n.: 116-118°C, e.n.: -89°C, d: 0.8 g/cm ³ (20°C), %99.5 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
1-Oktanol	Ma: 130.23 g/mol, k.n.: 195°C, d: 0.83 g/cm ³ (20°C), %99 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
1-Dekanol	MA: 158.28 g/mol, k.n.: 220-235°C, e.n.: 5-7°C, d: 0.8 g/cm ³ (20°C), %99 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
1-Dodekanol	MA: 186.33g/mol, e.n.: 22-26°C, %98 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
Setil alkol	MA: 242.44 g/mol, e.n.: 47-52°C, %95 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
Potasyum hidroksit	MA: 56.11 g/mol, e.n.: 360°C, %85 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir

	saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
Kalsiyum hidroksit	MA: 74.09 g/mol, e.n.: 500°C, %96 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
Metanol	Mw: 32.04 g/mol, k.n.: 64.5°C, e.n.: -98°C, d: 0.792 g/cm ³ (20°C), %99.9 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı
p-toluen sülfonik asit	MA: 190.23 g/mol, k.n.: 140°C, e.n.: 103-106°C, d: 1.24 g/cm ³ (20°C). Abcr (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı
Sülfürik asit	MA: 98.08 g/mol, k.n.: 116-118°C, e.n.: -20°C, d: 1.84 g/cm ³ (20°C), %95-97 saflıktadır. Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı.
Meta fosforik asit	H ₃ PO ₄ : %40-50, NaPO ₃ : %50-60, k.n.: 600°C, e.n.: 200-250°C, d: 2.0 g/cm ³ (20°C). Merck (Almanya) firmasından temin edildi ve herhangi bir saflastırma işlemine tabii tutulmadı
Deiyonize su	PAÜ. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden temin edildi

3.1.2. Kullanılan Aletler, Cihazlar ve Teknikler

APG sentezi için kullanılan deney düzeneği

Bütil-glikozid ve alkilpoliglikozidlerin sentezlerinde kullanılan deney düzeneği Resim 3.1 verilmiştir.



Resim 3.1: Bütül-glikozid ve alkilpoli glikozidlerin sentezlerinde kullanılan deney düzeneği

Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR)

Sentezlenen Alkil poliglikozidlerin IR'leri 25°C'de Perkin Elmer UATR Two Model spektrometre kullanılarak alındı (Resim 3.2).



Resim 3.2: FTIR cihazı

pH metre cihazı

Alkil poliglikozitlerin sentez işlemleri sırasında çözeltilerin pH değerlerinin tespiti ve deney esnasında oluşabilecek pH değişikliğinin tespiti için WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır (Resim 3.3).



Resim 3.3: pH metre cihazı

Viskozite cihazı

Sentezlenen alkil poliglikozitlerin vizkozite ölçümleri için Selecta marka ST-2010 model viskozimetre cihazı kullanılmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.4: Viskozimetre cihazı

Mantolu balon ısıtıcı cihazı

Alkil poliglikozitlerin sentezlenmesinde sabit sıcaklık ayarı ve karıştırma işlemleri için MTOPO marka DMS 633 model mantolu balon ısıtıcı cihazı kullanılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5: Mantolu ısıtıcı

Rotary evaporatör cihazı

Elde edilen sentez ürünü alkil poliglikozitlerin içerisinde bulunan su ve reaksiyona girmeyen reaktiflerin ayrılması ve saflaştırılmasında Stuart marka RE3000B model Rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6: Rotary evaporatör cihazı

Vakum pompası cihazı

Bütil-glikozid ve alkil poliglikozidlerin sentezlerinde kullanılan deney düzeneğindeki kullanılan reaksiyon kabı balonun içinde istenilen basıncın

sağlanması ve reaksiyon sonucunda oluşan suyun çekilmesi için Rocker marka 300 model vakum pompası kullanılmıştır (Resim 3.7)



Resim 3.7: Vakum pompası

Mekanik karıştırıcı

Deney düzeneğimizde reaktantların homojen dağılımını ve belirli bir rpm hızında karıştırabilmek için Heidolph marka RZR2021 model mekanik karıştırıcısı kullanılmıştır (Resim 3.8)



Resim 3.8: Mekanik karıştırıcı

3.2 Alkil Poliglükozidlerin Sentezi

APG sentez işleminde deneysel çalışmalarımızın uygunluğu için ilk aşamada reaksiyon yönteminin seçimi yapılmıştır. Genel olarak literatür araştırmalarımızdan elde ettiğimiz bilgilerden tek ve iki basamaklı sentez yöntemleri olmak üzere iki tür yöntemin kullanıldığı saptanmıştır. Tek basamaklı reaksiyon yöntemi daha az ekipman, reaksiyon süresi ve çalışma işgücünü, iki basamaklı reaksiyon metodu ise daha gelişmiş karıştırma sistemi yanında ısıtma araç gereçleriyle birlikte özel geri soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. APG sentez yöntemi için iki basamaklı sentez metodu ile çalışılmaya karar verilmiştir.

Bu amaçla uygun karıştırma ve ısıtma sistemi, uygun dispersiyon homojenitesini sağlayacak sıvı-katı reaktiflerin karışma oranları, katalizör seçimi-miktarı ve reaksiyon ortamına ilave edilme şekli, reaksiyon sonunda ve yarı mamul eldesinden sonra pH ayarlaması, geri soğutma düzeneğinin uygun bağlantıları ve uygun geri soğutucu seçimi, uygun basıncın ve reaksiyon sıcaklığının belirlenmesi, reaksiyon esnasında oluşan suyun alınması ve son ürünün saflaştırılması konularında farklı denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Farklı Katalizörlerle Bütil-poliglükozitin Sentezi

Literatür taramamızda elde ettiğimiz bilgiler ile katalizörlerin seçimi, kullanılacak uygun miktarları ve kullanım şeklimizi belirlemek üzere çalışmalar yapılmıştır. Katalizör seçiminde aranılan şartlar;

- Uygun katalizörün asidik yapıda olmasından dolayı, reaktif karışımına ilk temasında reaktiflere zarar vermeyip yapısını bozmaması,
- Reaksiyonu literatürde belirtildiği gibi 1. basamak 40 dakika, 2. Basamakta ise 3 saat'lik sürelerde tamamlanmasına elverişli olması (ayrıca karıştırma ve sıcaklık homojenitesinin en üst düzeyde sağlanabilmesi için reaksiyonun mümkün olan en kısa sürede tamamlanması).

Katalizör seçiminde 3 farklı kimyasal madde denenmiştir;

1. Sülfürük asit
2. Meta-fosforik asit
3. p-toluen sülfonik asit

Susuz glikoz ile bütanol değişik oranlarda karıştırılarak katalizör eşliğinde 80-120°C sıcaklık aralığında Resim 3.1'de görülen düzenek içinde mekanik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırılmıştır. Bu süre zarfında balon içinden alınan numune içindeki glikoz miktarını belirlemek için Fehling çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyona girmemiş yağlı alkoller, döner buharlaştırıcıda vakum altında damıtma işlemi uygulanmıştır. APG sentezinde her bir ayrı deneysel işlem için Paratoluen sülfonik asit, Sülfürük asit ve meta fosforik asit gibi katalizörler kullanılmıştır.

Sülfürük asit; Sülfürük asidin APG sentezlerinde katalizör olarak kullanımı literatürde en çok karşılaşılan katalizördür. Derişik sülfürük asit ile yaptığımız ön denemelerde bu katalizörün APG sentezinde çok dikkatli kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Denemelerimizde sülfürük asit ile reaktif karışımının ilk teması asidin kuvvetli olmasından dolayı glikoz ile reaksiyona girmesine ve glikoz yapısının bozularak reaksiyon ortamında siyah parçacıkların oluşmasına neden olmuştur. Bu durum hem ilave ettiğimiz katalizörün etkisi yanında hem de çözeltinin homojenitesini bozmuştur. Sülfürük asidi damla damla ekleyerek ve eklediğimiz her damlanın çözelti içine homojen şekilde dağıldığına emin olduktan sonra diğer damlayı ilave ederek katalizör ekleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yaptığımız denemelerde 1. basamakda toplamda 100 g'lık Glikoz-Bütanol karışımı için 1.2-1.5 mL sülfürük asit kullanılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir. 1.2 mL'nin altındaki miktarlarda uygun görülen 40 dakikalık reaksiyon süresi aşmaktadır. Reaksiyon süresinin uzaması her zaman istenmeyen sonuçların olmasını arttırmaktadır. Bunlar sıcaklık varyasyonunun artması, homojen kütle transferinin sekteye uğraması gibi risklerdir. 1.5 mL'nin üzerindeki miktarlar ise çözeltide fazlaca siyah partiküllerin oluşmasına ve ara ürün olan bütül glikozid'in renginin daha koyu tonda olmasına neden olmaktadır. 2. basamakta ise istenen 3 saatlik reaksiyon süresini (sağlamak ve asidin reaktifler karışımına fiziksel etkisini

minimum düzeye indirmek için 100 g'lık çözelti için 0.5 mL sülfürik asidin katalizör olarak kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Fosforik asit; fosforik asit ile yapılan çalışmalarda kullanım açısından sülfürik asit kadar zorluk yaşanmamıştır. Fosforik asit, sülfürik aside göre daha zayıf olduğundan, ekleme esnasında reaktiflerle direk olarak etkileşime geçme karama-karmelleşme tarzında sonuçlar gözlenmemiştir. Bunun yanında fosforik Asit kullanımıyla reaksiyon süresi 1. basamakta oldukça uzamış (90 dakika) ve bu sürecin 2. basamağa yansması çok daha uzun olacağından bu katalizörle elde edilen bütül glikozid ile 2. basamağa geçilmemiştir.

p-toluen sülfonik asit; Bu katalizörle yapılan çalışmalarda ise 1. basamakta reaksiyon süresinin uzun olması ve karmelleşme sorunları gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresini kısaltmak için fazlaca katalizör girilmesi, bu katalizörün reaksiyon sonunda nötralizasyonu esnasında oluşacak tuz miktarının artmasına sebep olacağından ve bu tuzun ürünün iletkenliğini arttırarak, ürün özelliklerini negatif yönde etkileyeceğinden, bu katalizörle elde edilen 1. basamak ürünü bütül glikozid ile 2. basamak reaksiyonlarına geçilmemiştir. Ayrıca bu katalizörle yapılan denemelerin hemen hemen hepsinde karmelleşme gözlenmiştir. Bunun birincil sebebi, bu maddenin suyu tutma kapasitesi olabilir. Çünkü reaksiyon ortamında bulunan su, reaksiyonun sağlıklı yürümesinin önünde büyük bir engeldir ve ortamdan sürekli olarak vakum distilasyonu ile alınmalıdır. Bu katalizörle yaptığımız çalışmalarda karmelleşmenin çok yoğun şekilde gerçekleşmesinin sebebi olarak, oluşan suyun katalizör tarafından tutulup vakum distilasyonu ile alınmasına engel olabileceği ve uzayan reaksiyon süresinin de karmelleşmenin gerçekleşmesine zemin hazırlayabileceği akla gelmektedir.

Bu konu üzerine yapılan çalışmalarda alınan sonuçlarda yaptığımız denemelerin sonuçlarını destekler niteliktedir. Xinping ve diğ., 1999 yaptığı çalışmalarda reaksiyon süreleri ve verim beraber göz önüne alındığında en iyi katalizör sülfürik asit olduğunu bildirmiştir. Fakat p-toluen sülfonik asit kullanıldığında da nötralizasyon için gerekli alkali miktarı daha azdır ve bu da daha düşük konsantrasyonda tuz içeren bir ürün anlamına gelmektedir (Xinping ve diğ., 1999).

Sistem içindeki basınç istenilen basınca düşürüldükten sonra karışıma dodekanol ilave edilmiştir. 2-3 saat sonra, sentezlenen ürünü nötralize ve pH değerini 8-10 arasında olması için alkali ilave edilmiştir.

Tüm bu denemelerin sonucunda, homojen kütle transferi ve sıcaklık varyasyonu açısından en avantajlı katalizörün sülfürik asidin olduğu görülmüştür. Kullanılan bu üç mineral asit için elde edilen APG verimleri yaklaşık %70 civarında bulunmuştur.

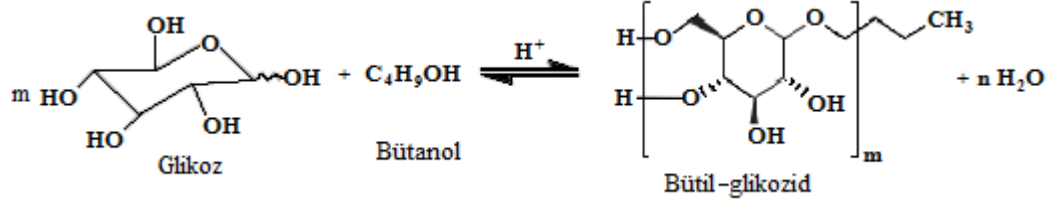
3.2.2 Bütil Poliglikozid Sentezi

APG sentezi çalışmasında temel hammadde olarak, 44.4 g susuz D-(+)-glikoz ($C_6H_{12}O_6$) ve 56.6 g n-bütanol ($C_4H_{10}O$) kullanılmıştır. D-(+)-glikoz ve n-bütanol montolu ısıtıcı içerine yerleştirilen dört boyunlu bir balona konulmuştur. Dört boyunlu balona mekanik karıştırıcı, termometre ve geri akış kondansatörü (soğutucu) bağlandıktan sonra D-(+)-glikoz ve n-bütanol içeren karışımı reaksiyonun homojen şekilde gerçekleşmesi için 350 rpm (Renhua ve diğ., 1999) devirde karıştırma işlemi yapılarak, sistemin istenilen sabit sıcaklığa ($105^{\circ}C$) ulaşması için beklenilmiştir. (Resim 3.1).

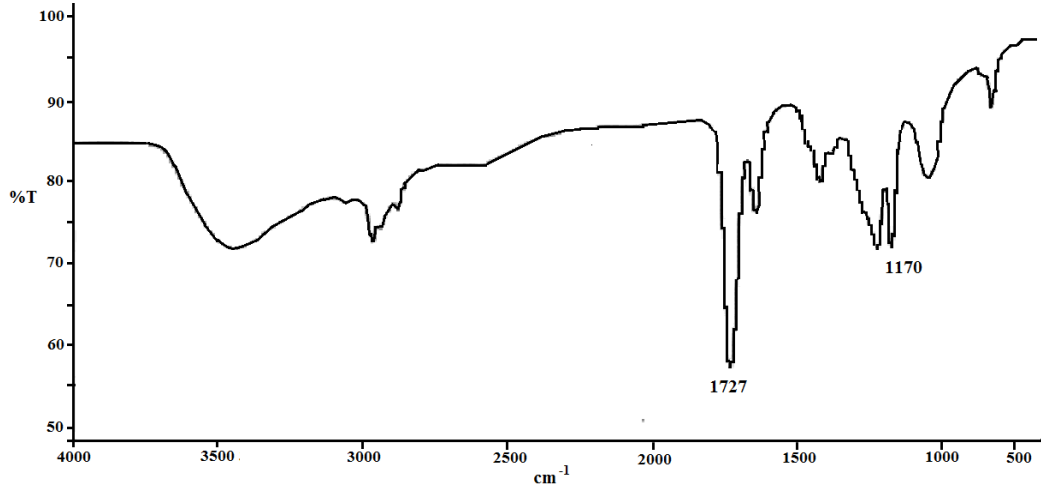
Bütil glikozit ve APG sentezinde sıcaklık kontrolü en önemli parametrelerden birisidir. Reaksiyon karışımı dispersiyon halinde iken glikoz $120^{\circ}C$ ve üzerinde pişmekte ve karamelleşebilmektedir. Xinping ve diğ. 1999 yüksek sıcaklıklarda çalışmanın ($115^{\circ}C$) reaksiyon veriminin yüksek olduğunu fakat çözelti ortamdaki sıcaklığın ani yükselmesinin glikozun pişmesine neden olabileceği göz önünde bulundurulması gerektiğini vurgulamışlardır. Deneysel çalışmalarımızın başında sıcaklığın kararlı halde kalması için reaksiyon sıcaklığı düşük değerlerden başlamak suretiyle zamanla sıcaklık yükseltilecek reaksiyonun en verimli olarak gerçekleşebileceği $105^{\circ}C$ seviyesine ayarlayarak reaksiyonumuzu başlattık. Balon içindeki D-(+)-glikoz ve n-bütanol karışımı sabit sıcaklığa getirildikten sonra balon içerisine katalizör olarak 0.13 mL sülfürik asit ilave edildi. Katalizör ilavesi yapıldıktan sonra balon içindeki sıcaklık $105\pm 5^{\circ}C$ olacak şekilde ayarlandı ve sistem içindeki suyu ayırmak için aynı anda vakum destilasyon bağlantısı yapıldı. Vakum pompası 200 mmHg'da çalıştırılarak ortamda oluşan su geri soğutucu yardımıyla

alındı. Özellikle 2 basamaklı sentez metodunun 1. basamağında reaksiyon sonucu oluşan suyun ortamdaki alınması reaksiyonun sağlıklı ilerlemesi için gereklidir. Yan ürün olan su reaksiyona girmemiş olan glikozun karamelleşmesine neden olmakta, bu durum da çalışmanın başarısızlığına yol açmaktadır. 1. Basamağın ilk aşamasında katalizör verildiği anda vakum distilasyonu başlatılmalıdır. Çünkü ilk andan itibaren oluşan su reaksiyonu negatif yönde etkileyebilir. Dikkatli olunması gereken nokta; reaksiyon ilerledikçe oluşan bütül glikozidin köpük oluşturma eğilimi ve oluşan köpüğün vakum ile birlikte toplama kabına çekilmesi tehlikesidir. Dikkatli davranılmazsa çözelti önce toplama kabına oradan da vakum pompasına çekilerek pompanın zarar görmesine neden olabilir. Öte yandan, basınç yeteri kadar düşürülmez ise, reaksiyon ortamında oluşan su çekilemez ve karamelleşme oluşur. Basınç fazla düşürülürse de 1. basamakta reaktif olarak ortamda bulunan bütanol idealden fazla toplama kabına çekilir ve reaksiyon verimi düşer. Gerekli basınç düşümü reaksiyon düzeneğinin sızdırmazlığına göre değişeceğinden, aşırı bütanol toplama kabına çekilmeyecek fakat ortamda oluşan suyun tamamen alınmasına yardım edecek seviyede ayarlanmalıdır. Verimli distilasyon ve su toplama için, sızdırmazlıkların iyi sağlanması ve gerekirse soğutucu-balon ağzı arasına bir uzatma adaptörü konmasında fayda vardır

Sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirilen bu işlemde yaklaşık 30 dakika sonra çözeltinin bulanık olan rengi tamamen açılarak şeffaf sarı renkli bir çözelti haline gelmiştir. Reaksiyon ortamında glikoz varlığının tespiti için Fehling belirteci kullanılmıştır. Reaksiyonu sonlandırmak için yaklaşık pH 4 olan çözeltinin pH değerini 8-10 arasında olması için çözelti içine KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra sistem soğumaya bırakıldı. Sentezlenen bütül-glikozid reaksiyon karışımı Buchner hunisinden vakum pompası yardımıyla filtre edilmiştir. Ayırma hunisi kullanılarak, üst faz ve alt faz birbirinden ayrılması yapılmış ve vakum altında döner buharlaştırıcı yardımıyla elde edilen ürünün içinde yer alan çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sentezlenen bütül-glikozitin reaksiyonu Şekil 3.1 ve FTIR spektrumu ise 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Bütül poliglikozid sentezi



Şekil 3.2: Bütül glikozitin FTIR spektrumu

Bütül glikosidin FTIR spektrumunda (Şekil 3.2) karakteristik farklı pikler olduğu görülmektedir. O-H grubu için karakteristik sinyal 3600 ila 3200 cm^{-1} arasında olduğu, CH_3 ve CH_2 grubunun asimetrik gerilme titreşim frekansı, diğer CH_2 grubunun simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 2960, 2933 ve 2873 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bağlanmamış C-C bağının titreşim sinyali 1639 cm^{-1} civarında gözlemlenebilir. CH_2 grubunun asimetrik bükülme titreşimi, CH_3 grubunun asimetrik eğilme titreşimi ve CH_3 grubunun simetrik eğilme titreşimleri, sırasıyla 1462, 1416 ve 1378 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir (Kurishima ve diğ., 2003; El-Sukkary ve diğ., 2008). Bütül metil grubunun mevcudiyeti 1727 cm^{-1} de görülen titreşim frekansı (tepe noktası), hemiasetal H'nin (H'nin glikosile edilmiş karbona bağlı olduğu) varlığını gösterir. Tüm bu bulgular ürünün alkil glikositin ana fonksiyonel grup özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. 1100 cm^{-1} 'de görülen pikten glikosid ürünün,

eterkifikasyonla tanımlanan apo-glukozidazı içerdiğini doğrulamaktadır (Yu ve diğ., 2008). Yapıdaki eter oluşumunun tipik bir sinyalle 1170 cm^{-1} 'de olduğu görülmektedir (Kurishima ve diğ., 2003; El-Sukkary ve diğ., 2008)

Sentezlenen bütül glikozidin bazı özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneysel olarak sentezlenmiş bütül glikozitlerin özellikleri

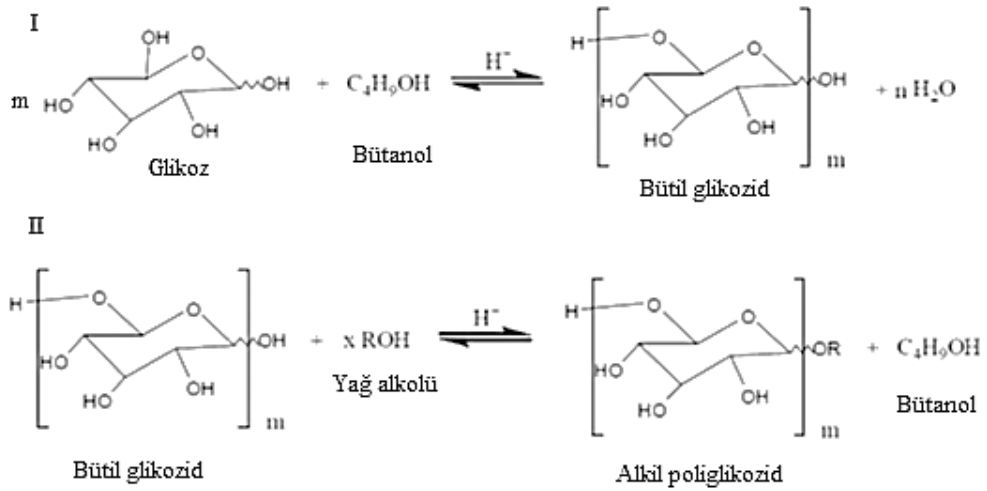
Fiziksel özellikleri	Çözücü cinsi	Bütül glikosid
Organoleptik Analiz	-	Katı, açık sarı, kokusuz, yapışkan, kremi
Erime noktası	-	52-58°C
Çözünürlük 25°C	Su	>% 20
	Piridin	> %20
	Gliserin	%20 - %1
	CC l ₄	< 1%
	Aseton	Tabakalı
	Petrol eteri	< %1

Tablo 3.1'den görülebileceği gibi, glikozid alkil zincir uzunluğunun artması ve bu zincir arasındaki van der Waals kuvvetinden kaynaklanabilecek olan erime noktası da yükselmiştir.

3.2.3 Dodekanol Poliglikozitin Sentezi

1-Dodekanol poliglikozidin sentezi çalışmasında temel hammadde olarak, önceden sentezlenmiş ve gerekli ayırma, saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuş bütülpoli glikozid kullanılmıştır. Dodesil poliglikozid sentezi için Resim 3.1 verilen deney düzeneği içerisine 50 g bütül poliglikozid ile 100 g 1-dodekanol konulmuştur. Deney düzeneğinin gerekli bağlantıları (geri soğutucu, termometre vb.) yapıldıktan sonra karışımın sıcaklığı 105-120°C arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Bütül poliglikozid ve 1-dodekanol içeren karışımı reaksiyonun homojen şekilde gerçekleşmesi için 500 rpm devirde karıştırma işlemi yapılarak, sistemin istenilen sabit sıcaklığa (105-120°C) ulaşması için beklenilmiştir. Balon içindeki bütül poliglikozid ve 1-dodekanol karışımı sabit sıcaklığa getirildikten sonra balon

içerisine katalizör olarak 0.4 mL sülfürik asit ilave edildi. Katalizör ilavesi yapıldıktan sonra balon içindeki sıcaklık $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde ayarlandı ve sistem içindeki suyu ayırmak için aynı anda vakum destilasyon bağlantısı yapıldı. Vakum pompası 200 mmHg basınçta çalıştırılarak ortamda oluşan su geri soğutucu yardımıyla alındı. Dört saat boyunca reaksiyonun tamamlanması için çalışılmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltinin pH değerinin nötrale edilmesi için metanol içinde çözülmüş potasyum hidroksit kullanılmıştır. pH 7 değerine ulaşılan kadar baz ilavesine devam edilmiştir. Ürünün saflaştırılması için vakum pomasının geri soğutucuya bağlandığı sistemde sıcaklık 140°C 'yi geçmeyecek şekilde vakum distilasyonu ile reaksiyona girmemiş yağ alkollerini ortamdan uzaklaştırılmıştır. Vakum destilasyonu ile yağ alkolünün gelişi kesildiğinde işlem sonlandırılmış ve sentezlenen dodesil poliglükosid karışımı soğutulmaya bırakılmıştır. Elde edilen dodesil poliglükosidin reaksiyon sentez basamak reaksiyonu Şekil 3.3'de ve FTIR spektrumu ise Şekil 3.4'de verilmiştir.



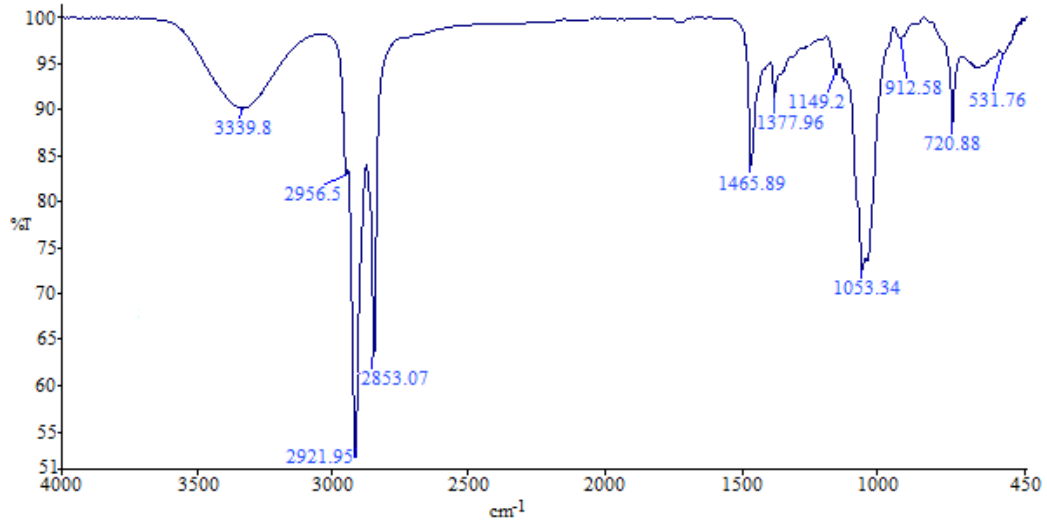
I. glisidasyon aşaması (bütanilasyon)

II. transglükolizasyon aşaması (transasetilasyon)

Şekil 3.3: İki basamaklı APG sentez prosesi

Elde edilen alkil poliglükosidin FT-IR spektrumundan (Şekil 3.4) 2924 cm^{-1} C-H ve 3361 cm^{-1} de ise O-H grubunun titreşim pikini göstermektedir. FTIR spektrumundan 1032 cm^{-1} 'de C-O titreşim pikinden poliglükosid alkil oluşumuna ait olduğu gözlenmektedir. C-O-C eter oluşumu ait spektruma bakıldığında, bu sentez yöntemiyle dodesil poliglükosid sürfaktanlar, asetillenmiş glüköz ve 1-dodekanol elde

edilebileceği anlaşılmaktadır. Dodesil poliglkozidin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Tablo 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.4: Sentezlenen dodesil poliglkozidin FTIR spektrumu.

Tablo 3.2: Deneysel olarak sentezlenmiş dodesil alkil poliglkozitin özellikleri

Fiziksel özellikleri	Çözücü cinsi	Dodesil poliglkozid
Organoleptik Analiz	-	Katı, kahverengi, kokusuz, yapışkan, kremsi
Erime noktası	-	108-114°C
Çözünürlük 25°C	Su	>% 20
	Piridin	> %20
	Gliserin	%20 - %1
	CCl ₄	< 1%
	Aseton	Tabakalı
	Petrol eteri	< %1

Tablo 3.2’den görülebileceği gibi, glkozid alkil zincir uzunluğu artmıştır, zincir arasındaki van der Waals kuvvetinden dolayı erime noktası yükselmiştir.

Tablo 3.3’de ise deneysel olarak sentezlenen bütül glkozid ve dodesil poliglkozidin diğer yüzey aktif maddelerle olan bazı diğer özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 3.3’den dodesil poliglkozidin diğer yüzey aktif maddelere göre daha düşük yüzey gerilimi ve daha yüksek bir köpük yüksekliğine ve

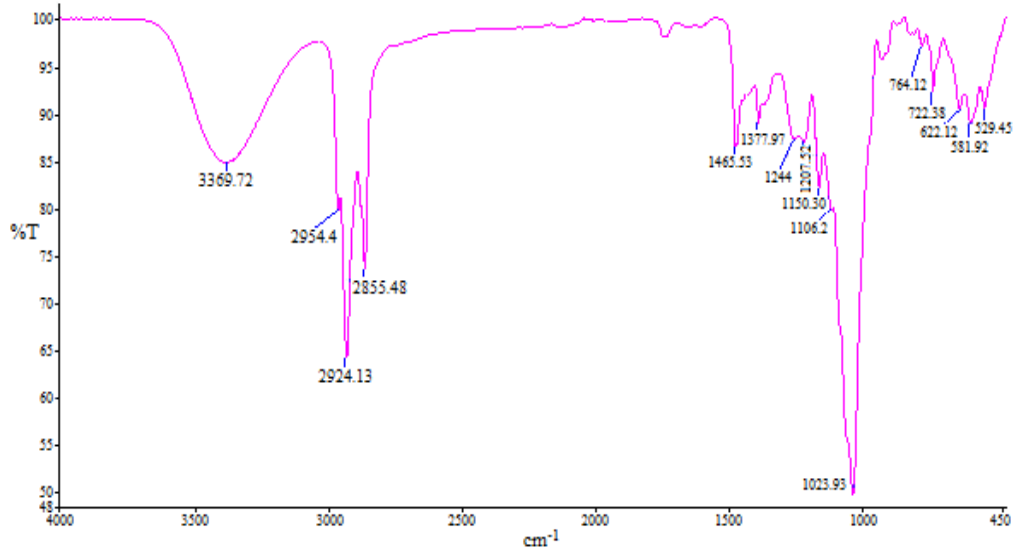
mükemmel yüzey aktivitesine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın butil glikosidin temelde yüzey aktivite özelliklerine sahip olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.3: Deneysel olarak sentezlenen butil ve dodesil poliglukozidin diğer yüzey aktif maddelerle karşılaştırılması (Test koşulları: %1 sulu çözelti, 30°C)

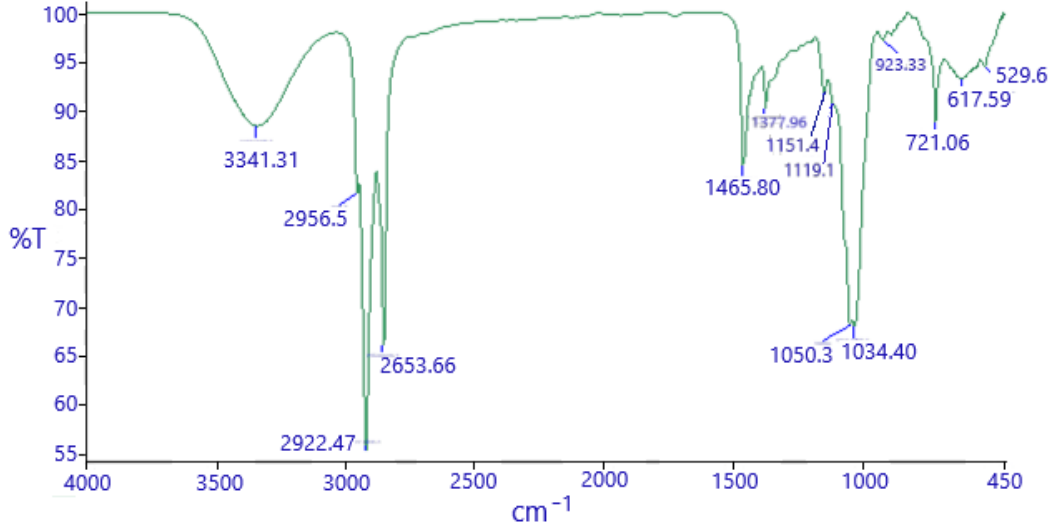
Madde	Kabarcık yüksekliği	Yüzey gerilimi (Dyn/cm)	Köpük dayanımı	Kabarcık hali
Butil poliglukosid	35	0.6451	Iyi değil	Zarif, zengin değil
Dodesil poliglukosid	195	0.3461	Iyi	Zarif, zengin
Sodyum dodesil sülfat	220	0.4889	Iyi	Kabarcık büyük, çok zengin
OP-10	220	0.4283	Iyi	Kabarcık büyük, çok zengin

3.2.4 Farklı Yağ Alkolleri ve Yağ Alkolü Karışımları ile APG Sentezi

Bölüm 3.2.3’de bahsedildiği gibi dodesil poliglukozit sentez yönteminde uygulanan işlemler 1-dodekanol yerine, oktanol, dekanol ve ağırlıkça 80/20 (w/w) olacak şekilde ayarlanmış oktanol/setil alkol karışımı ile tekrarlanmıştır. Butil glikozid ve diğer alkollerin oranları ağırlıkça sırasıyla ½ oranında alınarak dört farklı alkil grubu poliglukozitlerin sentezi yapılmıştır. Bu dört farklı alkil poliglukozitlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7’de verilmiştir.

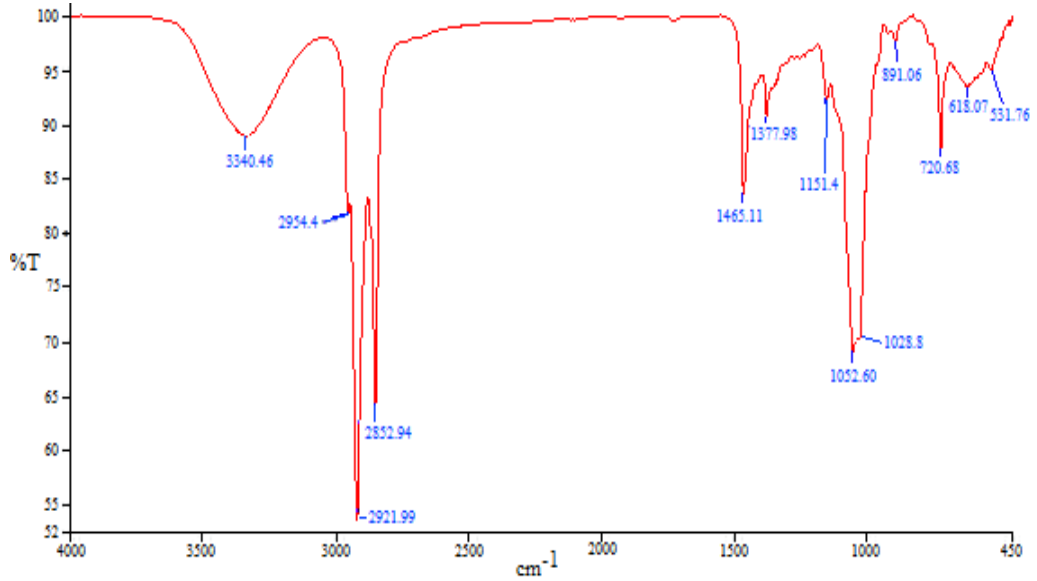


Şekil 3.5: Oktil poliglukozidin FTIR spektrumu.



Şekil 3.6: Desil poliglkozidin FTIR spektrumu

FTIR spektroskopi analizi, molekül içinde mevcut fonksiyonel grupların varlığı hakkında bilgiler sağlar. Her fonksiyonel grubun titreşimi farklı dalga boylarında görülmektedir. Organik fonksiyonel grupların (C=O, CH₃, C≡C gibi) IR ışını absorbladıkları yaklaşık frekanslar, atomların kütleleri ve aralarındaki bağın sabiti ile hesaplanabilir. Bunlara, grup frekansları denir ve gruptaki atomlardan birinin veya her ikisinin birden diğer titreşimlerden etkilenmesiyle değişebilir. Bazı organik grupların frekans aralıkları, bağ titreşim özellikleri Tablo 3.4’de verilmiştir.



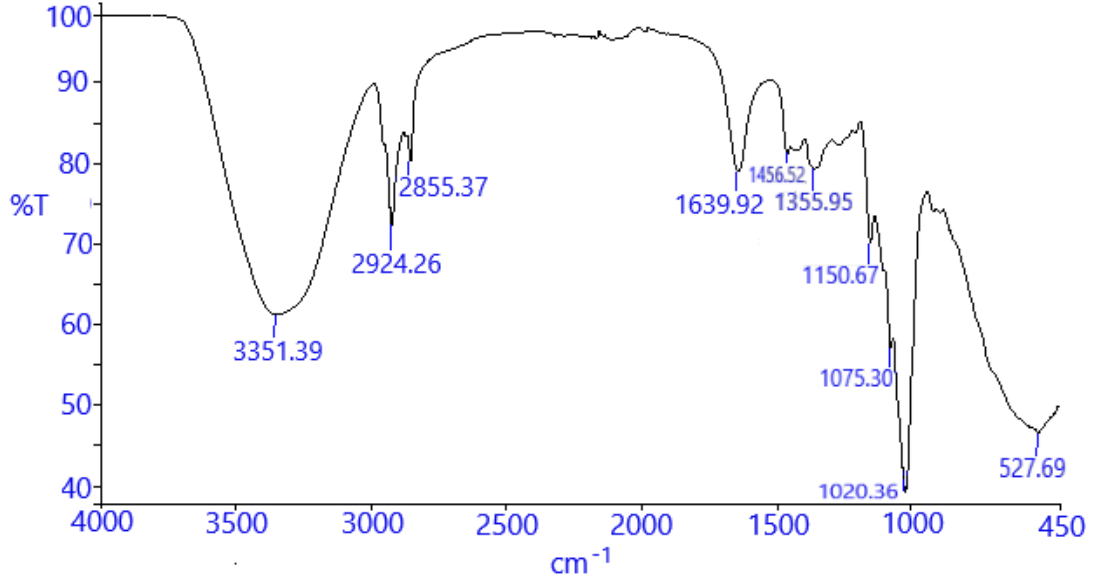
Şekil 3.7: Setil/Oktil poliglkozidin FTIR spektrumu

Tablo 3.4: Bazı organik grupların frekans aralıkları

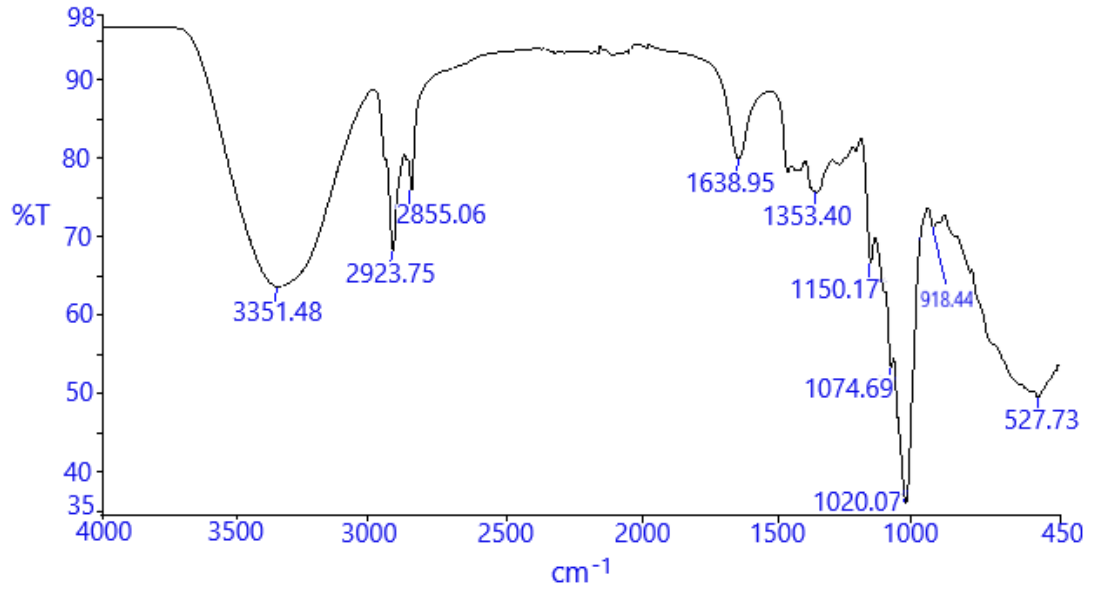
Dalga sayısı cm^{-1}	Bağ ve titreşim özelliği
3450 -3400	O-H gerilme titreşimi
2940-2820	C-H gerilme titreşimi
1715-1710	C=O gerilme titreşimi
1675-1660	C=C gerilme titreşimi
1600-1505	Aromatik halkaların titreşimi
1470-1460	C-H eğilme titreşimi
1430-1425	Aromatik halkaların titreşimi
1370-1365	C-H eğilme titreşimi
1110-1220	C=O eğilme titreşimi
1085-1030	C-O ve C-H eğilme titreşimi

FTIR analiz sonuçlarına göre oktil-poliglikosit, desil poliglikosit ve setil/oktil poliglikosidin absorpsiyon pikleri arasında benzerliklerin olduğu görülmektedir. Oktil poliglikosidin eter grubuna (C-O-C) ait absorpsiyon piki 1150.30 cm^{-1} 'de iken, desil-poliglikositve setil/oktil-poliglikositlerdeki eter grubunun (C-O-C) absorpsiyon pikleri 1151.4 cm^{-1} 'dir. Oktil poliglikosidin OH absorpsiyon dalga sayısı 3369.72 cm^{-1} , desil poliglikosidin OH grubu, absorpsiyon dalga sayısı 3341.31 cm^{-1} ve setil/oktanol poliglikosidin OH grubu ise 3340.45 cm^{-1} 'de olduğu gözlenmiştir. Sukkary ve diğ., 2007, bu absorpsiyon OH grubunun dalga sayısı $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ arasında değiştiği ve alkil-poliglikositlerin grubundaki bir ana bileşen olarak bulunan eter gruplarının (C-O-C) absorpsiyon dalga sayılarının $1120-1170 \text{ cm}^{-1}$ içinde gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Sentezlenen bu üç alkil poliglikozitler gerek OH ve gerekse eter gruplarının dalga sayıları literatürde belirtilen sınırlar içinde yer almaktadır. Elde edilen bu üç APG'nin FTIR sonuçlarına göre eter gruplarının (C-O-C) yağ alkollerini ile birlikte fonksiyonel gruplarının olduğu, OH grubunun hidrofobik bir yapı özelliği gösterdiği ve glikozun hidroksil grupları üzerinden APG'nin sentezlendiğini gösterir.

Sentezlemiş olduğumuz alkil poliglikozlerin yapısının karşılaştırılması amacıyla ticari olarak satılan iki APG örneği temin edilmiştir. Ticari isimleri Triton ve Milcoside olan iki farklı ürünün FTIR spektrumları çekilerek sentezlediğimiz ürünlerle yapı benzerliğinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu ürünün FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.8: Triton BG 10 alkil poliglikozidin FTIR spektrumu



Şekil 3.9: Milkoside 101 alkil poliglikozidin FTIR spektrumu

Ticari olan alkil poliglikozitler ile sentezlediğimiz alkil poliglikozitlerin FTIR spektrumları arasında çok yakın benzerliklerin olduğu görülmektedir. Sentezlemiş olduğumuz üç tür APG'deki eter (C-O-C) grupları, 1150.30 ve 1151.4 cm^{-1} dalga absorpsiyonuna sahip iken ticari APG'lerin eter (C-O-C) grupları ise 1150.17 ve 1150.67 cm^{-1} dalga absorpsiyonunda olduğu görülmektedir. OH

gruplarının dalga absorpsiyonlarının karşılaştırıldığında ise ticari APG'lerin dalga absorpsiyonları 3351.39 ve 3351.48cm⁻¹'de gerçekleştiği, sentezlediğimiz APG'lerin ise dalga absorpsiyonları sırasıyla 3369.72, 3341 ve 3340.45 cm⁻¹ olarak gerçekleşmiştir. Eter gruplarının oluşumu, glikozitler ve yağlı alkoller arasındaki sentezin gerçekleştiğini ve hidrofobik grupların yapısının oluştuğunu, buna karşılık OH gruplarının APG'nin hidrofilik gruplarını göstermektedir.

3.3 Sentezlenen Ürünlere Uygulanan Testler

3.3.1 Köpük Testi

Köpük oluşumu bir sıvı tarafından çevrelenmiş küresel hava kabarcıklarından oluşan ıslak köpüğün oluşumu ile başlar. Köpürme, sıvı-gaz ara yüzündeki kararlılığa bağlıdır (Pispanen, 2002). Köpük çeperlerini saran sıvının süzülmesi esnasında yapı yavaş yavaş değişir ve köpüğün sıvı içeriği azalır. Hava kabarcıkları ince sıvı filmleri ile ayrılmış polihedral hava hücrelerine dönüşür. Sıvı köpüklerin uygulama alanlarının geniş olmasına karşın, köpük kararlılığını kontrol eden etmenler tam olarak açıklanamamaktadır. Bu yüzden yeni ürün geliştirme çalışmaları genelde deneme yanılma yoluyla gerçekleştirilmektedir (Ruiz, 2009).

Köpük, bir sıvı veya katı içerisindeki gaz dispersiyonudur. Sıvı içerisinde oluşan köpüklerde gaz-sıvı oranı köpüğün görünümünü belirler. Bu oran köpük numarası olarak adlandırılır. Düşük köpük numarasına sahip köpüklerde baloncuklar küreseldir ve baloncuklar arasındaki sıvı katmanlar oldukça kalındır. Yüksek köpük numaralarında gaz baloncukları ince ve düzlemsel sıvı ara yüzeyleri ile birbirinden ayrılmıştır. Farklı şekilde karakterize edilen iki tip köpük çeşidi vardır. Bunlardan ilki geçici köpük olarak da adlandırılan kararsız köpüklerdir. Diğer grupsa kararlı köpüklerdir ve bu tip köpükler köpük oluşum yeteneklerine ve köpüğün kalıcılığına göre sınıflandırılırlar. Köpük oluşum yeteneği, köpük oluşumunun hemen ardından gözlemlenen köpük hacmidir. Köpük kalıcılığı ise oluşan köpüğün ömrüdür. Örneğin bazı protein çözeltileri yüksek köpük kalıcılığına ve düşük köpük oluşum yeteneğine sahipken bazı yüzey aktif madde çözeltileri yüksek köpük oluşum kabiliyeti ve düşük köpük kalıcılığı gösterirler. Köpükler her zaman karışımlardan oluşur, saf sıvılar asla

köpürmez. Bir sıvı karışımının köpürebilmesi için iki şart kesinlikle sağlanmalıdır. Bunlardan ilki bileşenlerden biri yüzey aktif özelliğe sahip olmalıdır. Bir bileşenin üzerine eklenen ikinci bir bileşenin, yüzey gerilimini düşürmesi yüzey aktifliğin göstergesidir. Köpük oluşumundaki ikinci şartsa; köpük filminin bir yüzey elastikiyeti gösterme zorunluluğudur. Yani bir güç köpük filmini gerdiğinde bir başka güç onu geri çekmelidir. Yüksek CMC'ye sahip yüzey aktif maddeler kalıcı köpük oluşturmazlar, yüksek konsantrasyondan dolayı, esneme esnasında köpük eski halini alana kadar köpükler arası yüzeye YAM'nin difüze olması sonucu köpük çabuk yok olur. Bunun yanında misel oluşturmada çözünen maddelerin sulu çözeltileri köpük oluşturmaz. Örneğin su içerisinde etanol, yüzey gerilimini düşürmesine rağmen köpük oluşturmaz (Holmberg ve diğ., 2002).

Köpürme yeteneğini etkileyen ana faktörler şu şekilde sıralanabilir;

1. Hidrofobik grubun alkil zincir uzunluğu arttıkça köpük yüksekliği artarken bu grubun dallanmış oluşu köpük yüksekliğini düşürür.

2. İyonik YAM'ler nonyoniğe göre daha çok köpürürler. İyonik kafa grupları sayesinde köpük çeperlerinin iki tarafında oluşan elektrostatik itme kuvvetinin köpük stabilitesini arttırdığı düşünülmektedir.

3. YAM'lerin cmc civarındaki konsantrasyonlarında köpük kalitesi en üst seviyeye ulaşır (Rosen ve Dahanayake, 2000).

Elde edilen ürünlerin köpük performansını değerlendirmek maksadıyla, özellikle sanayide kullanılan, hızlı sonuç alınan bir yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem ASTM D1173-53 standardında belirtilen yöntemden esinlenilerek geliştirilmiş olup, pratikliği ve kullanılan cam malzemenin kolay elde edilebilirliği açısından tercih edilmektedir. Yöntem şöyledir;

1 g/L YAM çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltinin 50 mL'si 100 mL'lik kapaklı bir mezura alınır. Mezur 30 saniyede 50 defa çalkalanır. Mezurun kapağı çıkartılarak, köpük seviyesi bir cetvel ile ölçülür. 1 dk'lık aralıklara köpük seviyesi ölçülerek köpük dayanımı kontrol edilir.

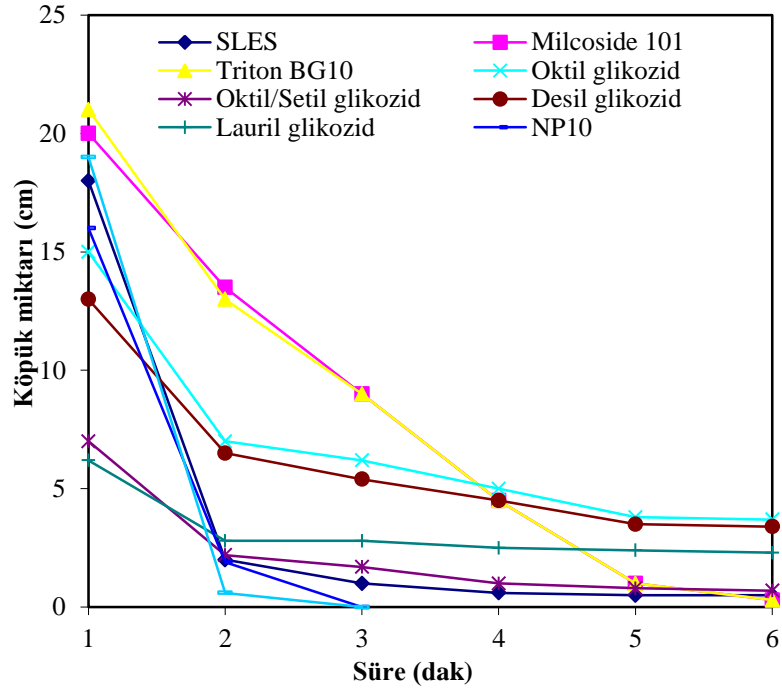
Bu test genellikle karşılaştırmalı olarak YAM'lerin köpük karakterlerini belirlemede yada sanayide kullanılan YAM'lerin ve YAM içeren ürünlerin aynı metot kullanılarak, yapılmış testlerine ait geçmiş sonuçları baz alınarak köpük karakterinin değerlendirilmesinde kullanılır. Bu test yönteminden alınan sonuç, kullanılan mezura, çalkalama şekline ve hızına, testi uygulayan kişiye, ortam sıcaklığına ve kullanılan suyun sıcaklığına, kullanılan suyun sertliğine göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu yüzden, bu test ile alınan sonuçlar yorumlanırken farklı kaynaklardan edinilecek geçmiş test sonuçlarına göre yorum yapmak sağlıklı sonuç vermeyecektir.

Uyguladığımız bu testte sentezlenen dört farklı alkil poliglükozid ürünler olmak üzere diğer beş farklı YAM'nin köpük karakteristikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Testler aynı gün ve saat diliminde, aynı mezurla, aynı kaptan alınan saf su kullanılarak ve aynı kişi tarafından gerçekleştirilmiştir. Testlerde kullanılan YAM'ler; SLES (Sodyum lauril ether sülfat) Galaxy Surfactant Ltd. şirketine ait ticari saflıktaki ürün, Milcoside 101 (Oktanöl-Dekanöl karışımı ile üretilmiş APG) Elotan marka ticari saflıktaki ürün, Triton BG 10 (Oktanöl-Dekanöl karışımı ile üretilmiş APG) Triton marka ticari saflıktaki ürün, NP10 (Nonil fenol etoksilat) Tergitol marka ticari saflıktaki ürün, LABSA (Lineer alkil benzen sülfonat) Hayat Kimya ticari saflıktaki üründür.

Testler sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.5 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.5: Köpük testi sonucu köpük miktarlarının süreye göre değişimi

Yüzey aktif maddeler	Süre (dak)						Köpük yüksekliği (cm)
	0	1	2	3	4	5	
Oktil poliglükozid	15	7.0	6.2	5.0	3.8	3.7	
Desil poliglükozid	13	6.5	5.4	4.5	3.5	3.4	
Lauril poliglükozid	6.2	2.8	2.8	2.5	2.4	2.3	
Setil/Oktil poliglükozid	7.0	2.2	1.7	1.0	0.8	0.7	
Milcoside 101	20	13.5	9.0	5.0	2.0	0.5	
Triton BG 10	21	13	9.0	4.5	1.0	0.3	
NP 10	16	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	
LABSA	19	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	
SLES	18	2.0	1.0	0.6	0.5	0.5	



Şekil 3.10: Köpük testi sonuçlarının grafiksel karşılaştırılması

Köpük yapısı ve kalıcılığının uygun oluşu, YAM'nin kullanıldığı sektöre ve ürüne göre değişiklik göstermektedir. Elde yıkama deterjan ürünlerinde, şampuanlarda, duj jeli gibi ürünlerde köpüğün çok ve kalıcı olması önemliyken, aynı durum tekstil kimyasallarında ve evde kullanılan makine deterjanlarında istenmeyen bir durumdur.

Tekstil uygulamalarında kumaş yüzeyine geçen köpük, kumaş üzerinde ince bir film tabakası oluşturur. Sonrasındaki boyama işlemlerinde köpüğün yapıştığı noktada homojen bir boya emilimi olmaz. Bu durum homojen hidrofilitiyi de etkileyerek, ürün kalitesine ciddi derecede zarar verir. Köpüğün istenmediği ürünlerde, formülasyonlara silikon veya yağ esaslı köpük düzenleyici maddeler ilave edilir. Bu katkılar ekstra maliyet oluşturduğu gibi ürünün kalitesini de düşürebilmektedir.

Köpüğün özellikle istendiği durumlara örnek olarak ise şampuan formülasyonları verilebilir. Bu tarz ürünlerde tüketici yoğun ve kremi bir köpük ister. Eter sülfatlar (özellikle SLES) çabuk sönen bir köpük yapısına sahiptir. Bu

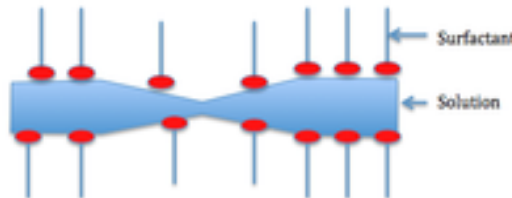
yüzden SLES ile formüle edilen şampuanlarda köpük ve viskozite özelliklerini arttırmak için ikinci bir yardımcı yüzey aktif madde kullanılır. Köpük güçlendirici bu maddeler birincil YAM ile etkileşime geçer, misel yapısını etkileyerek köpük molekülleri arasındaki elektrostatik itmeyi azaltır. Böylece daha kalıcı köpükler oluşur.

Sentezlenen alkil poliglükosidlerin köpük yapılarının diğer yüzey aktif maddelerle karşılaştırılması Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Testte kullanılan YAM'lerin köpük yapılarının karşılaştırılması

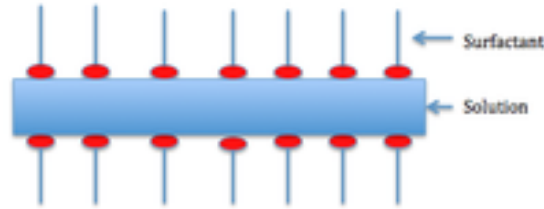
YAM	Köpük Yapısı
SLES	İlk anda büyük baloncuklu, sönmeye yakın çok küçülen bir yapı
Milcoside	Test boyunca çok küçük baloncuklar
Triton BG 10	Test boyunca çok küçük baloncuklar
Oktil poliglükosid	Test boyunca, diğer numunelere göre en küçük baloncuklar
Oktil/Setil poliglükosid	İlk anda büyük baloncuklar, 4. dk'dan sonra küçük baloncuklar
Desil poliglükosid	Çok küçük baloncuklar, 1 dk sonunca üstte 1 cm büyük, küçük baloncuklar
Lauril poliglükosid	Test boyunca büyük baloncuklar
NP10	Orta büyüklükte baloncuklar
LABSA	Orta büyüklükte baloncuklar

Köpüğün kararlılığı köpük molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetlerine bağlı bir durumdur. Bu kuvvetler ne kadar güçlü olursa köpükte o kadar kararlı olur. Marangoni etkisi denilen durum ise köpük katmanları arasında onarıcı bir etkinin köpük kararlılığını arttırmasıdır. Marangoni etkisi genel olarak saf halde köpürmeyen sıvılarda gözlemlenir. Bu etkinin oluşması için önce köpük yüzeyi girintili bir hal almalıdır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Girintili hal alan köpük yüzeyi

Oluşan girinti bölgesel yüzey alanını artırır. YAM, tüm çözelti ile karşılaştırıldığında daha uzun difüzyon süresine sahiptir. Bu yüzden girintinin olduğu bölgede YAM konsantrasyonu daha düşüktür. Ayrıca yüzeyin esnemesi sonucu girintinin olduğu bölgedeki yüzey gerilimi, çevresine göre daha yüksektir. Sonuç olarak YAM'nin difüzyon süresi uzun olduğundan, Marangoni etkisi gerçekleşmek için yeterli zamanı bulur. Yüzey gerilimindeki fark bir gradyant oluşturur ve bu sayede sıvı düşük yüzey gerilimi olan bölgeden yüksek yüzey gerilimi olan bölgeye hareket eder. Şekil 3.12'de Marangoni etkisinden sonra oluşmuş denge halindeki film görülmektedir.



Şekil 3.12 : Marangoni etkisi sonrası denge halini alan köpük yüzeyi

Yapmış olduğumuz testlere ilk andaki köpük oluşumları göz önüne alındığında, ticari APG numuneleri en yüksek sonucu vermiştir. SLES, LABSA, NP10 gibi çok bilinen ve dünya çapında en çok kullanılan alternatifleriyle köpük yapısı karşılaştırıldığında ise, APG'lerin köpükleri daha stabil olan küçük ve geç sönen yapıdayken, diğerlerinin köpük yapılarını iri ve dayanımı daha az yapıdadır.

Yaptığımız sentez çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz ürünlerin ilk andaki köpük yükseklikleri ticari alternatifleri kadar yüksek olmamakla birlikte, köpük kalıcılığı bakımından daha iyi sonuçlar alınmıştır. Deneylerimizde elde ettiğimiz ürünlerin ticari alternatiflerinden bu yönden eksik olmasının sebebi, içerdikleri kalıntı alkoller olarak düşünülmektedir. Alkoller genel olarak köpük yapıcıların etkilerini negatif yönde etkilemekte ve köpük oluşumunu engellemektedir. Örneğin; tekstil işlemlerinde kullanılan ıslatıcılarda iso propil alkol hem kasar işleminde yağ çözmeye katkı sağlaması hem de ıslatıcıda bulunan yüzey aktiflerin köpüklerinin stabilize edilmesi amacıyla kullanılır. Sentezlerimiz sonucu elde ettiğimiz ürünleri saflaştırmak için laboratuvar ortamında kurduğumuz distilasyon düzenekleri, ticari amaçlı işletmelerde bulunan seri üretim için geliştirilmiş distilasyon düzenekleriyle

karşılaştırıldıklarında verim bakımından oldukça düşük kalacaktır. Ticari ürünlerde %1 oranında alkol kalıntısı kabul edilebilir seviye sayılmaktadır. Bizim elde ettiğimiz ürünlerde ise bu oran çok daha yüksektir. Buna rağmen köpük testinde, elde edilen köpüğün kalıcılığı konusunda ürünlerimiz oldukça üstündür. SLES, LABSA, NP10'la karşılaştırdığımızda, bu YAM'lerin köpüğü çok hızlı şekilde sönmüş, sentez ürünlerimiz bu alanda başarısını kanıtlamıştır. Bu açıdan bakıldığında APG ler, köpüğün olmazsa olmaz olduğu kozmetik ürünleri için ve elde yıkama deterjanları için çok uygun ürünlerdir. Köpüğün istenmediği tekstil sanayii gibi alanlarda ise bu ürünleri kullanmak bazı sorunlara yol açabilir. Tekstil kimyasallarında köpüğü hızla sönebilen SLES, LABSA, NP10 gibi YAM'lar dahi köpük konusunda sorun oluşturduğundan fazla tercih edilmez. Köpüğü önleme amacıyla kullanılan silikon ve yağ bazlı köpük kesiciler sayesinde bu sorun çözünebilse de köpük kesicilerin ayrışması ve kumaşta leke yapma tehlikesi ciddi bir sorundur. Bu yüzden tekstil alanında genellikle alkol etoksilatlar ve amfoterik YAM'lar gibi ürüne iyi hidrofilitte verebilen ve köpüğü kolaylıkla kontrol edilebilen hammaddeler tercih edilir.

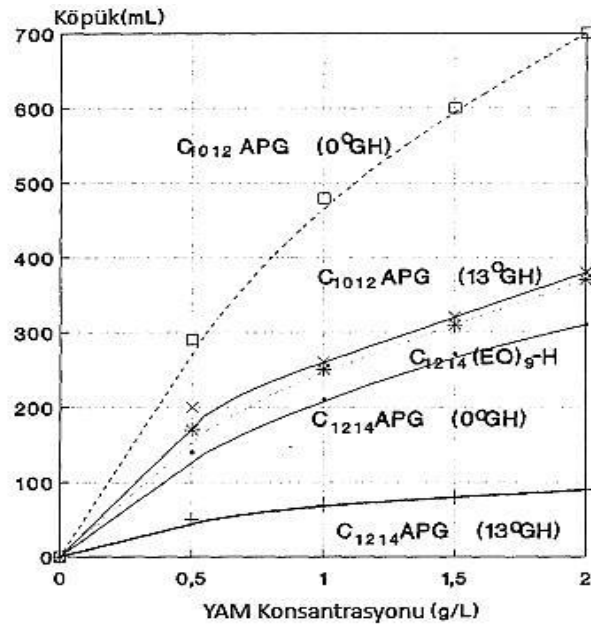
Bir YAM-Su çözeltisinin köpürme kapasitesi, konsantrasyonu CMC değerine ne kadar yakınsa o kadar yüksektir. Sulu bir çözeltinin üzerine YAM molekülleri eklendiğinde, bu moleküller su-hava birleşim yüzeyinde bir tek katman oluşturarak enerjilerini minimize ederler. Bu işleyiş büyük moleküllerde çok yavaş gerçekleşir. Örneğin; polimerlerde bahsedilen dengeye ulaşılması saniyelerden günlere kadar değişebilirken, bu durum yüzey aktif maddeler için oldukça hızlıdır. Yüzey aktif maddenin hidrofobik kısımları serbest enerjilerini minimize etmek için daha az polar olan havaya yönelirler. Bu esnadan hidrofilik kısımlar da polar su moleküllerine yönelirlen. Artan yüzey aktif madde konsantrasyonuyla birlikte yüzey zamanla bu moleküllere doymuş hale gelir ve bu durum yüzey gerilimini düşürür. Bir başka deyişle, yüzey gerilimi yüzey aktif madde ilavesiyle birlikte düşer. Doyum noktasının üzerindeki konsantrasyonlarda, (CMC) Kritik Misel Konsantrasyonu denen noktada, su içinde serbestçe çözülmüş yüzey aktif madde molekülleri misel yapıları oluşturmaya başlarlar (Pispanen, 2002).

İyi bir köpük kapasitesine sahip olma, YAM'lerin kullanıldığı birçok alanda aranan bir özelliktir. Özellikle evsel temizlik ve kişisel bakım ürünlerinde bu durum çok önemlidir. Bu açıdan incelendiklerinde APG'ler en az yağ alkolü etoksilatları

kadar iyidir. Fakat su sertliği arttıkça yağ alkolü etoksilatlarının köpük kapasitesinde değişim olmazken, APG'lerin köpürme yeteneği ciddi derecede düşer. Bu özellikleriyle APG'lerin bu konuda anyonik YAM'lar gibi davrandığı söylenebilir. Köpük kapasitesinin üst seviyelerde tutulabilmesi için kıza zincir uzunluğuna sahip yağ alkil grupları içeren APG'ler tercih edilebilir. Örneğin $C_{12/14}$ APG yerine $C_{10/12}$ APG kullanılabilir (Bakkum, 1996).

Köpük testinde gözlemediğimiz bir diğer durumsa, sentez ürünlerimiz arasındaki köpük veriminin düzenidir. Düşük karbon sayılı alkol (oktanol) ile sentezlenen ürün ilk anda diğerlerine göre en yüksek köpük seviyesini verirken, dodekanol ile sentezlenen ürün en düşük köpük seviyesini vermiştir. Yaptığımız sentez çalışmalarında yüksek erime noktasından dolayı çalışma zorluğu yaşadığımız ve elde edilen üründe kullanımı ve denenmesi katı halde zor olacağı için oktanol ile karışım şeklinde sentezlenen setil alkol ürünü ise köpük kararlığı konusunda diğerlerine göre daha kötüdür. Buradan çıkarabileceğimiz yorum; istenen köpük karakterine göre yağ alkollerinin karışımlarıyla farklı özelliklerde ürünlerin sentezlenip amaca uygun YAM'ler elde edebileceğidir.

Deneylerimiz sonucunda yaptığımız köpük karşılaştırmasına benzer bir karşılaştırmanın grafiksel özeti aşağıda Şekil 3.13.de verilmiştir.



Şekil 3.13: YAM konsantrasyonunun fonksiyonu olarak APG köpük kapasitesi karşılaştırması (Bakkum, 1996).

3.3.2 Hidrofilite Testi

Hidrofilite özellikle tekstil sanayiinde, işlenecek olan kumaşta aranan önemli bir özelliktir. Ham olarak ele alınan kumaşa ön terbiye işlemlerinde hidrofilite kazandırmak elzemdir. Çünkü doğal haliyle dokumaya alınan ve haşıl maddeleriyle mukavemet verilen pamuk, doğal yağ kalıntıları ve haşıl maddeleri yüzünden hidrofobik haldedir. Ön terbiye işlemi esnasında kostik ve peroksitin suyla birlikte kumaşa nüfuzunu sağlamakta “Islatıcı” adı altında kullanılan YAM kombinasyonları görev alır. Islatıcılar, tek bir yüzey aktif maddeden değil, birkaç YAM ın karışımı olarak üretilir ve kullanılırlar. Birçok biyolojik ve endüstriyel uygulamada, tekil bileşenleriyle karşılaştırıldığında, yüzey aktif madde karışımları çok daha üstün özellikler ve üstün misel kümelenmeleri gösterirler.

Islatma gücü, dinamik koşullar altında yüzey geriliminin etkin şekilde düşürülmesi olarak tanımlanabilir. Islatma esnasında yüzey aktif moleküller hareket halindeki sıvı ve yüzey arasındaki sınıra hızlıca difüze olmak zorundadırlar (Holmberg ve diğ., 2002).

Ön terbiye işlemini takip eden basamaklarda, kumaşın boyanması esnasında da ıslatıcı'lardan faydalanılır. Kumaşa uygulanan boyanın, her noktada aynı emilmesi ve eşit derecede nüfuz etmesi gerekir. Aksi takdirde uygulanan boya dalgalı ya da bölgesel renk farklılıkları gösteren bir görünüm alır. Bu yüzden suda çözünme yeteneği ve kumaşa vereceği hidrofilite yeteneği üstün ıslatıcı'lar seçilerek kullanılır.

Yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz APG'lerin ıslatma yeteneğini piyasada en çok kullanılan YAM ürünlerle karşılaştırmak için basit ve çok kullanılan bir test uygulanmıştır. Kullandığımız bu test metodunda, belirli büyüklükteki ham kumaş, durağan halde bir kapta bulunan ve YAM içeren sulu çözelti üzerine belirli bir yükseklikten bırakılır. Bırakıldığı andan itibaren tamamen suyu emip dibe çökene kadar geçen süre kaydedilir. Hızlı bir ıslanma sağlayan YAM veya YAM kombinasyonu iyi bir ıslatma etkisine sahiptir.

Yüzey aktif maddelerin ıslatma kabiliyetleri Draves testi ile incelenmektedir (Draves ve Clarkson, 1931).

Test için gerekli malzemeler ağıda verilmiştir.

- Pamuklu iplik çilesi (1.0±0.05 g)
- 0.3 g lık S şeklinde bakır kanca
- 10 g lık silindirik ağırlık
- Yaklaşık 4 cm'lik misina
- 500 mL mezür
- Kronometre

Yöntemin uygulanışı şu şekildedir.

500 mL'lik mezur içerisinde 0.7 g/L lik ıslatıcı çözeltisinden 500 mL konur ve çözeltinin hareketsiz bir hal alması için bir süre beklenir. Su yüzeyinde oluşan köpüklenme varsa sönene kadar beklenmelidir. Yüzeydeki köpükler deney sonucunu etkileyecektir. Tekstil numunesi ağırlık ile beraber mezurun ağız hizasında tutularak, çözelti yüzeyine bırakılır ve bırakıldığı anda kronometre çalıştırılır. Kumaşın tamamen ıslanıp dibe çöktüğü an kronometre durdurulur ve sonuç kayıt edilir.

Sentez çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz, Desil glikozid, Lauril glikozid, oktil glikozid, oktil/Setil polilikoizid ürünleri piyasada çokça bulunan ve birçok endüstri kolunda yoğun şekilde kullanılan SLES, NP10, LABSA ve ürünlerimizin ticari muadilleri olan Milcoside 101 ve Triton BG 10 ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler aşağıda Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7: Hidrofilite testinde alınan sonuçlar

YAM	Süre (sn)
SLES	65
NP10	30
LABSA	37
Milcoside 101	143
Triton BG 10	96
Desil poliglikozid	30
Dodesil poliglikozid	290
Oktil poliglikozid	23
Oktil/setil poliglikozid	<300

Tabloda verilen değerler yorumlanırken, iyonik karakter göz önüne alınacak olursa, elde ettiğimiz ürünlerin, nonyonik yapıdaki NP10'a benzer özellikte ıslatma etkisi gösterdiği ortadadır.

Sentezlediğimiz ürünleri kendi aralarında karşılaştıracak olursak, alkil grubunun karbon sayısı arttıkça ıslatma yeteneği azalmaktadır. Bunun sebebi olarak yağ su ara yüzüne nüfuz ederek, bu ikili arasında ilişkiyi kolaylaştıran YAM moleküllerinin büyük molekülü olanlarının bu ara yüze nüfuz etmekte zorlanması olarak düşünülebilir.

Ticari APG'ler göz önüne alındığındaysa, diğer ticari YAM'lere göre ıslatma konusunda daha yavaş oldukları gözlenmektedir. Ticari APG'lerin cilt tahriş değerlerindeki üstünlüğü ve doğada tamamen parçalanabilmelerinden dolayı, endüstriden ziyade kozmetik ve evsel temizlik ürünlerinin formülasyonları için üretilirler. Bu tarz ürünlerde ıslatma kabiliyetinden çok iyi bir köpürme etkisi istenir. Bu performans için tasarlanmış ve değişik uzunluklardaki yağ alkollerinin karışımlarından elde edilmiş APG ürünlerinden ıslatma açısından performans beklemek anlamsız olur. Fakat sektördeki fiyat açısından daha cazip alternatifleriyle tekil olarak karşılaştırıldıklarında, ıslatma konusunda da onlar kadar iyi oldukları sentezlediğimiz ürünlerin sonuçlarıyla kanıtlanmaktadır. Sanayide kullanım için çoğu zaman kolay ulaşılabilirlik ve fiyat, ürün performansının önüne geçmektedir. Bu yüzden ekonomik açıdan bakıldığında, sadece insan sağlığı ve çevresel bilinçliliğin artması sayesinde APG gibi doğal kaynaklı ürünler, uzun yıllardır üretilen, maliyetleri aşırı derecede rekabetçi YAM'lere meydan okuyabilmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, ülkemizde çok fazla ele alınmayan veya üzerine gidilmeyen bir konu olan “Yüzey Aktif Madde Sentezi” alanında gerçekleştirilmiş olup, bu tarz çalışmalara temel bilgi olabilecek kaynaklardan alınan bilgilerin de derlenmesi ile bundan sonra yapılabilecek çalışmalara yön gösterebilecek nitelikte hazırlanmıştır.

Denemeler sonucu elde edilen yöntemlerle laboratuvar şartlarında dahi sanayi tipi alternatifleriyle karşılaştırmaya yetecek kalitede ürünler elde edilmiştir. Yüzey aktif maddelerde aranan temel özellikler olan köpük kalitesi ve kullanıldıkları alanda hidrofileteye katkısı açısından elde edilen ürünler test edilmiş ve hem literatürde tanımlanan davranışlara uygun oldukları hem de yapılan karşılaştırmalarda hazır olarak alınmış diğer yüzey aktif maddelere yakın özellikler taşıdıkları görülmüştür. Öncelikle elde edilen ürünlerin yapıları FTIR ölçümleri ile belirlenmiş, sonuçlar ticari bazı APG’ler ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda sentezlenen ürünlerin ticari ürünlerle yakın FTIR değerleri verdikleri görülmüş ve yapıları onaylanmıştır. Sonrasında sentezlenen ürünler ticari diğer yüzey aktif maddeler ile köpük kalitesi açısından ve tekstil materyaline hidrofilite kazandırma özelliği açısından değerlendirilmiştir. Köpük testleri sonucunda APG’lerin köpükleri daha stabil olan küçük ve geç sönen yapıdayken, diğer yüzey aktif malzemelerin köpük yapılarını iri ve dayanımlarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen APG ürünlerinin ilk andaki köpük yükseklikleri ticari alternatifleri kadar yüksek olmamakla birlikte, köpük kalıcılığı bakımından daha iyi sonuçlar alınmıştır. Tekstil materyaline kazandırılan hidrofilite açısından ise sentezlenen ürünleri kendi aralarında karşılaştıracak olursa, alkil grubunun karbon sayısı arttıkça ıslatma yeteneğinin azaldığı sonucuna varılabilir. Ticari APG lerin ise diğer ticari yüzey aktif maddeler ile karşılaştırılması sonucunda ıslatma kabiliyeti açısından daha zayıf oldukları gözlemlenmiştir.

Her ne kadar elde edilen ürünler bazı önemli testlerde kullanılmak üzere yeterli olsa da hem sentez basamaklarının uzun oluşu hem de laboratuvar ortamında saflaştırma esnasında ürününün bozulma riskinin yüksek oluşu nedeni ile çok fazla ürün elde edilememiştir. Bundan sonraki çalışmalarda aynı yöntemler takip edilerek

daha fazla ürün elde edilip, bu ürünlerle bir kozmetik ya da temizlik ürünü formüle edilerek çalışma genişletilebilir. Bunun yanında, ürünün bozulma riskini arttıran saflaştırma basamakları geliştirilerek bu risk azaltılabilir veya daha saf ürünler elde edilebilir. Ayrıca farklı zincir uzunluğundaki yağ alkollerinin değişen oranlarda karışımları ile ürünler elde edilip endüstriyel kullanım alanları açısından geliştirilmiş özellikteki ürünler oluşturulabilir. Endüstriyel kullanımlar laboratuvar şartlarında simüle edilerek ürünlerin performansları değerlendirilebilir. Yapı tayinlerinin netleştirilmesi açısından gaz kromatografi ve HPLC gibi analiz yöntemleri ile elde edilen yapılar daha detaylı ortaya konulabilir.

5. KAYNAKLAR

Amin, I.A., Yarmo, M.A., Yusoff, N.I.N., Nordin, N.A.M., Isahak, W.N.R.W., “Synthesis of Alkylpolyglucoside from Dextrose-Decanol in the Presence of Silicotungstic Acid Sol-Gel Catalyst”, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 17(1), 91-100, (2013).

Anh, N.M.N., “Optimisation of the Analysis of Alkyl Polyglycosides by MEKC PAD”, *Doktora tezi*, Wuppertal Üniversitesi, Wuppertal, (2004).

Bakkum, H., Röper, H., Voragen, F., “*Carbohydrates as Organic Raw Materials III*”, Netherlands, VHC Publishers Inc., 231-249, (1996).

Böge, K., Tietze, L.F., “Synthesis of alkyl polyglycosides: Effect of catalyst-type on reaction rate and product composition”, *Fett/Lipid*, 100, (2), 36-41, (1998).

Corma, A., Iborra, S., Miquel S., Primo, J., “Preparation of long-chain alkyl glucoside surfactants by one-step direct Fischer glucosidation, and by ransacetalation of butyl glucosides, on beta zeolite catalysts”. *J. Catal.*, 80: 218–224, (1998).

Davidsohn, J., “*Soap Manufacture*”, vol 1, Interscience Publishers, New York, p.1, (1953).

Draves, C.Z., Clarkson, R.G., “A new method for the evaluation of wetting agents”, *Am. Dye Stuff Rep.*, 20:201, (1931).

El-Sukkary, M.M.A., Syed, N., Aiad, I., El-Azab W.I.M., “Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants”, *J. Surfact Deterg*, 11(2), 129-13, (2008).

Farn, R.J., “*Chemistry and Technology of Surfactants*”, Oxford: Blackwell Publishing Ltd., (2006).

Fernandez, A.M., Held, U., Willing, A., Breuer, W.H., “*New green surfactants for emulsion polymerization*”, *Progress in Organic Coatings*, 53, 246–255. (2005).

Fernandez, A.M., Evans, E., Feustel, D., Natale, M., Klima, R., Baumann, C., Held, U., “*New green non-ionic surfactants for emulsion polymerization*”, in: Proceedings of the International Waterborne Symposium, New Orleans, (1999).

Hill, K., Rybinski, W., Stoll, G., “*Alkyl Polyglycosides Technology Properties and Applications*”, Dusseldorf: VCH Verlagsgesellschaft mbH., (1997).

Hill, K., Rybinski, W., Stoll, G. “*Alkyl Polyglycoside: properties and Applications*”, New York, VCH Publishers, (2000).

Holmberg K., “*Natural surfactants*”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 148-159, (2001).

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, Lindman, B., “*Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*”, England: John Wiley&Sons Ltd, 396-438, (2002).

Kurashima, K., Fujii, M., Ida, Y., Akita H., “*Enzymatic β -glycosidation of primary alcohols*”, *J Mol Catal B – Enzym.*, 26(1–2), 87-98, (2003).

Lai, K.Y., “*Liquid Detergents*”, New York: Marcel Dekker Inc., 24, (1997).

Lichtentaler, F.W., “*Methods and reagents for Green Chemistry*”, Willey Interscience, (2007).

Lueders, H., Penemu; Hüls Aktiengesellschaft, “*Method of manufacturing alkyloligoglycosides*”, US patent 4, 990, 605, 114, (1991).

Lüders, H., “*Synthesis of alkyl glucosides and alkyl polyglucosides*”, (eds: Di dalam: D. Balzer and H. Lüders) New York: Marcel Dekker, Inc. hlm 31, 60, (2000).

McDaniel, Jr.R.S, McCurry, P.M., Short. R.W.P., Glor, P.R., Penemu; Staley Continental, “*Decolorization of glycosides*”, US patent 4, 762, 918, (1988).

Pispanen, P.S., “Synthesis and Characterization of Surfactants Based on Natural Products”, *Yüksek Lisans Tezi*, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, 5-32, (2002).

Renhua, L., Minghua,W., Zhuoru,Y., Xinping, O., Huanqin, C., "Reaction Kinetic Studies on the Synthesis of Alkyl Polyglycosides", *Journal of South China University of Technology*, (Natural Science), 27(4), 116-121, (1999).

Rosen, M.J., Dahanayake, M., “*Industrial Utilization of Surfactant*”, Illinois: AOCS Press,1-85, (2000).

Ruiz, C.C., “*Sugar Based Surfactants Fundamentals and Applications*”, California: CRC Press, 4-106, (2009).

Satam, R.M. Sawant, M.R., “A Study of Performance Properties of Alkyl Poly(glucoside) and Sodium Dedecylsulfate in their Mixed Systems”, *J. Surface Sci. Technol.*, 22,(1-2), 75-88, (2006).

Savelli, G. Germani, R. Brinchi, L.”In: J Texter, ed. “*Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*”, New York: Marcel Dekker, 175–246, (2001).

Schick, M.J., “*Nonionic Surfactants*”, New York: Marcel Dekker Inc., (1987).

Schmitt, T.M., “*Analysis of Surfactants*”, New York-Basel: Marcel Dekker Inc, 58-59, (2001).

Svensson, D., Ulvenlund, S., Adlercreutz, P., “Enzymatic route to alkyl glycosides having oligomeric head groups”, *Green Chem.*, 11, 1222–1226, (2009).

von Rybinski W., Stoll, G., “*Alkyl polyglycosides: Technology, Properties and Applications*”, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH. hlm. 10-11.

Vozmediano, J.M., Carbajo, J.M., Franco, R., Milan, V.J., Padilla, M., Sarmiento, C. “Evaluation of the irritant capacity of decyl polyglucoside”, *International Journal of Cosmetic Science*, 0142-5463(22), 73-81, (2000).

Vural, N., Duydu, Y., “Deterjan Aktif Maddelerinin Çevre Toksikolojisi Açısından Değerlendirilmesi”, *Pahrmacia-JTPA*, 30(1), 26-34, (1990).

Waldhoff, H. Spilker, R. “*Handbook of Detergents, Part C:Analysis*”, New York: Marcel Dekker. 153-154, (2005).

Ware, A.M., Waghmare, J.T., Momin, S.A., “Alkylpolyglycoside: Carbohydrate based surfactant”, *J. Dispers Sci. Technol.*, 28, 437–444, (2007).

Xinping, Q., Renhua, L., Huang, H., Yang, Z., Chen, H., “A Study on the Synthesis of Alkyl Polyglycosides”, *Journal of South China University of Technology*, (Natural Science), 27(4), 87-91, (1999).

Xu, M., Li, L., Xu, J., Wang, D., “Synthesis and Characterization of AlkylPolyglycoside Intercalated Layered Double Hydroxides”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32(7), 1008-1013, (2011).

Yu, J., Zhang, J., Zhao, A., Ma, X., “Study of glucose ester synthesis by immobilized lipase from *Candida sp*”, *Catal Commun.*, 9(6), 1369-1374, (2008).

Zehentgruber, D., Lundemo, P., Svensson, D., Adlercreutz, P., “Substrate complexation and aggregation influence the cyclodextrin glycosyltransferase (CGTase) catalyzed synthesis of alkyl glycosides”, *Journal of Biotechnology*, 155, 232–235, (2011).

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Volkan DEMİREL

Doğum Yeri ve Tarihi : Çardak / 05.01.1982

Lisans Üniversite : Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : demirelvkn@yahoo.com

İletişim Adresi : Mahmudiye Mah. Muzaffer Arıcı Cad. No:23
Bozkurt/Denizli