



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

İki Pozitif Azot Atomu İçeren Di-katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi ve 1.0 M HCl Ortamında Korozyon İnhibisyon Etkinliklerinin İncelenmesi

 Serkan ÖZTÜRK^{a,*},  Emine TELCİ^a,  Gamze BEKTAŞ^a,  Büşra KAYA^a,  Ebru TANER^a,  Kübra KIVRAK

^a Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: serkanozturk@uludag.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1094250

ÖZ

Bu çalışmada, kimyasal yapısında iki adet pozitif yüklü kuaterner amonyum azotu içeren üç tane di-katyonik yüzey aktif madde sentezlenmiştir. Sentezlenen yüzey aktif maddelerin kimyasal yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR) ispatlanmıştır. Sentezlenen ve moleküler yapıları aydınlatılan 3 adet ürünün, 1.0 M HCl asidik ortamda, kütle kaybı yöntemi kullanılarak yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkinlikleri belirlenmiştir. Farklı inhibitör konsantrasyonlarına sahip asidik çözeltilere, metal kuponların, oda sıcaklığında 24 saat süreyle daldırılması suretiyle yapılan korozyon testleri sonucunda, her üç yüzey aktif madde için, birbirine yakın ve etkin inhibisyon verimleri elde edilmiştir. Moleküler yapılarında bulunan uzun karbon zincirindeki karbon sayısının fazlalığı korozyona karşı korumada etkin bir faktör olduğu gösterilmiştir. Uzun zincirindeki karbon sayısı en fazla olan inhibitörün asit ortamındaki korozyon inhibisyon etkinliğinin diğerlerine göre biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, korozyona karşı etkinlikleri ile ilişkilendirmek adına, söz konusu di-katyonik yüzey aktif maddeler için kritik misel konsantrasyonu, bu konsantrasyondaki yüzey gerilimleri, misel oluşum serbest enerjisi, köpük kararlılığı gibi bazı fizikokimyasal parametreleri de hesaplama yoluna gidilmiştir. Yüzey aktif maddelerin metal yüzeyine adsorbe olarak yüzeyi korozyondan koruduklarının önemli bir destekleyici delili olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri de alınmış ve asit çözeltisine daldırılan metal yüzeylerindeki pürüzlülük halleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sentez, Di-katyonik yüzey aktif madde, Korozyon inhibitörü, Kütle kaybı, SEM

Synthesis of Di-cationic Surfactants Containing Two Positive Nitrogen Atoms and Investigation Their Corrosion Inhibition Efficiency in 1.0 M HCl Medium

ABSTRACT

Three di-cationic surfactants containing two positively charged quaternary ammonium nitrogen in their chemical structure were synthesized in this study. The chemical structures of the synthesized surfactants were characterized by various spectroscopic methods (FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR). The inhibition activities of the three synthesized products, against corrosion of mild steel, were determined by using the weight loss method in 1.0 M HCl acidic medium. Close and effective inhibition efficiencies were obtained for all three surfactants as a result of corrosion tests which were performed by immersing metal coupons in acidic solutions with different inhibitor concentrations for 24 hours at room temperature. It has been shown that the number of carbon in the long carbon chain in their molecular structures, was been an effective factor in corrosion protection. The inhibitor with the

highest number of carbon in the long chain, has a slightly higher corrosion inhibition efficiency in the acid environment than the others. In addition, some physicochemical parameters such as critical micelle concentration, surface tensions at this concentration, micelle formation free energy, foam stability were calculated for the di-cationic surfactants to correlate them with their anti-corrosion activities. Surface images were also taken with scanning electron microscope (SEM), which indicate that surfactants adsorb on the metal surface and protect the surface from corrosion. With this method, the roughness of the metal surfaces immersed in the acid solution were determined.

Keywords: Synthesis, Di-cationic surfactant, Corrosion inhibitor, Weight loss, SEM

I. GİRİŞ

Metaller ve alaşımlar sınıfı içerisinde bulunan yumuşak çelik, bu sınıf elementleri içeren makine ve diğer endüstriyel uygulamalar içerisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ne yazık ki, diğer birçok metalde olduğu gibi yumuşak çelikte de, termodinamik olarak istemli olmasından dolayı, demir çeşitli ortamlarda (hava, su, oksijen, asit vb.) yükseltgenerek yavaş veya hızlı bir şekilde paslanmaya başlar. Korozyon olarak adlandırılan bu durum metal için istenmeyen bir olgudur. Metallerin ömrünü azaltmak, maddi kayıplara neden olmanın yanında insan sağlığı ve çevreyi de olumsuz etkileyen korozyon olayı [1], metallerin buldukları korozif ortamdaki elemanlarla reaksiyonu sonucu kararlı oldukları bileşik haline dönme eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Doğada oksitleri, sülfürleri, klorürleri vb. bileşikleri halinde bulunan metaller korozyon sayesinde yüksek enerjili metalik halden daha düşük ve kararlı oldukları bileşik hallerine dönerler [2].

Metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olarak da tanımlanabilen korozyon olayı eğer metal asidik ortama maruz kalırsa daha hızlı gerçekleşir. Endüstride saklama tanklarının ve reaksiyon yapılan kaplar ile kazanların üretiminde kullanılan yumuşak çeliğin temizlenmesi amacıyla sıklıkla asit çözeltileri (HCl, H₂SO₄ vb.) ile muamele edilmektedir [3]. Asidik ortamda yüzeyin temizlenmesinden ötürü metal yüzeyinde bir oksit ya da hidroksit tabakası yer almadığından metal yüzeyi genellikle çıplaktır. Bu da metal yüzeyinin asidik ortamdaki korozif bileşenlerle daha kolay etkileşmesini sağlamaktadır ve korozyon kaçınılmaz olmaktadır [4].

Son yıllarda, korozyona engel olmada inhibitör kullanımı çok yaygınlaşmıştır. Özellikle kapalı sistemlerde en uygun yöntem hale gelen inhibitör kullanımının ekonomik açıdan da uygunluğu olasılık dahilinde olduğu belirlenmiştir. Bu yorumu güçlendiren faktör, korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanarak daha ucuz bir metalin kullanılması mümkün olabilmesidir. Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna karşı heterosiklik yapıları organik inhibitörler sıklıkla tercih edilmektedir [4] – [8]. Metal yüzeyine güçlü bir şekilde tutunarak yüzeyde koruyucu bir film tabakası oluşturan bu tür organik inhibitörlerin [9] korozyon inhibisyon etkisi genellikle fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon ile olur [10].

Literatürde, korozif asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak kullanılmak üzere sentezlenen bileşikler içerisinde uzun karbon zincirine sahip katyonik yüzey aktif maddelerin önemli bir yeri vardır. Bu bileşikler, korozif ortamda iyi çözünmekte, metal yüzeyine fiziksel ve kimyasal yollarla iyi tutunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı katyonik yüzey aktif maddeler korozyon hızını azaltarak metal korozyonuna karşı mücadelede etkili olmuşlardır [11], [12]. Katyonik yüzey aktif maddeler içerisinde yapısında iki adet pozitif yüklü grup içeren di-katyonik gemini tipi (simetrik ikiz yapıda) [13] – [15] ve gemini tipi olmayan [16] – [18] yüzey aktif maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmaların ortak yönü, hepsinde sentezlenen yüzey aktif maddelerin anti-korozyon etkisi gravimetrik ölçümlere dayalı kütle kaybı testleriyle araştırılmış olmasıdır. Verilen literatür örnekleri içerisinde, Öztürk'ün [17], [18] çalışmalarında sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddeler ile bu çalışmada sentezlenenler arasında benzerlikler dikkat çekmektedir. Sözü edilen araştırmalarda da, bu çalışmada olduğu gibi, yapısında iki adet pozitif azot atomu içeren di-katyonik yüzey aktif maddeler sentezlenmiştir. Bileşiklerin geri kalanında yer alan fonksiyonel gruplarda ise ufak

değişiklikler göze çarpmaktadır. Bu değişikliklerden bir tanesi, sentezlenen bileşiklerde kinazolin türevi bir heterohalkalı grubun bulunması [17]; diğerinde ise *N,N* – dimetil – etilendiamin yerine 3 – dietilamino – 1 – propilamin bileşiğinden türeyen bir amit fonksiyonel grubun yer almasıdır [18].

Bu çalışmada, uzun zincirinde 12, 14 ve 16 adet karbon atomu içeren ve yapısında 2 adet pozitif yüklü kuarterner amonyum yapıları azot atomu bulunduran 3 adet di-kasyonik yüzey aktif madde sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen yüzey aktif maddelerin, 1.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitörlük etkisi gösterip göstermediğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu bileşiklere ilişkin, kritik misel konsantrasyonu (KMK), bu konsantrasyon değerindeki yüzey gerilimi ve misel oluşum serbest enerji (ΔG_{misel}) değeri gibi bazı fizikokimyasal parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Son olarak, inhibisyon etkinliği sonuçlarını doğrulamak ve destek çıkmak adına korozyon testinin ardından metal yüzeyi SEM görüntülerinin alınması planlanmıştır.

II. MATERYAL VE METOT

A. MATERYAL

Sentezler için kullanılan reaktif ve çözücü kimyasalları Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Sözü edilen kimyasallardan 12, 14 ve 16 karbonlu yağ asitleri, tiyonil klorür (SOCl_2), toluen, *N,N* – dimetil – etilendiamin, etanol ve %37'lik HCl Merck firmasından; trietilamin (TEA), diklorometan (CH_2Cl_2) ve (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür kimyasalları ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Son ürün olarak sentezlenen di-kasyonik yüzey aktif madde bileşiklerinin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 (USA) FT-IR spektrofotometresi cihazı ile elde edilmiştir. Aynı bileşiklerin NMR spektrumları (^1H NMR ve ^{13}C NMR) DMSO (Dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spektrometresi cihazı ile elde edilmiştir. Metal kuponların sabit tartıma gelene kadar kurutulmaları için NUVE EV 018 marka vakum etüvü kullanılmıştır. Yüzey aktif maddelerdeki elementel analiz yüzdeleri ise bir LECO CHNS-932 elemental analiz cihazı (ABD) ile belirlenmiştir.

B. BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ

Reaksiyon serisinin çıkış ürünü olan asit klorürler, uzun zincirinde 12, 14 ve 16 karbon bulunduran yağ asitlerinin SOCl_2 ile toluen çözücüsü içerisinde ısıtılması ile elde edilmiştir. Reaksiyon serisinin devamında asit klorürler, *N,N* – dimetil – etilendiamin ile muamele edilerek hazırlanan amit bileşikleri (**1a** – **c**), daha önce benzer bileşikler için rapor edilen deneysel yöntemlerin aynısı kullanılarak sentezlenmişlerdir [17]. Bundan sonraki sentezler için (**1a** – **c**) nolu amit bileşikleri çıkış maddesi olarak değerlendirilmiştir.

B. 1. *N*¹-(2-Dodekanamidoetil)-*N*¹, *N*¹, *N*², *N*², *N*²-Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2a) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyon balonuna **1a** nolu bileşik (3.26 g, 12.05 mmol), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür (2.977 g, 12.05 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye kahverengi wax tarzında ürün elde edildi. Ürün yağmsı wax tarzında ele geçtiği için erime noktasına bakılamamıştır. Verim Tablo 1'de verilmiştir.

B. 2. *N*¹-(2-Tetradekanamidoetil)-*N*¹, *N*¹, *N*², *N*², *N*²-Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2b) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyon balonuna **1b** nolu bileşik (2.973 g, 9.96 mmol), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür (2.46 g, 9.96 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat

kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Ürünün verimi ve erime noktası Tablo 1’de görülmektedir.

B. 3. N^1 -(2-Hekzadekanamidoetil)- N^1 , N^1 , N^2 , N^2 , N^2 -Pentametiletan-1,2-Diamonyum Bromür (2c) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyon balonuna **1c** nolu bileşik (1.432 g, 4.39 mmol), (2-bromoetil)trimetilamonyum bromür (1.083 g, 4.39 mmol) ve 30 ml etanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında 48 saat kaynatıldıktan sonra etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı sıcak aseton ile yıkandı ve aseton çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılarak geriye açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Ürünün verimi ve erime noktası Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Yeni hazırlanan bileşiklerin karakterizasyon verileri.

Bileşik	Kapalı Formül	M_A (g/mol)	Elementel Analiz Yüzdesi (hesaplanan % – bulunan %)			Verim (%)	Erime Noktası (°C)
			C	H	N		
2a	$C_{21}H_{47}Br_2N_3O$	517.43	48.75 – 48.67	9.16 – 9.09	8.12 – 8.16	65	– ^a
2b	$C_{23}H_{51}Br_2N_3O$	545.48	50.64 – 50.54	9.42 – 9.37	7.70 – 7.78	59	59-61
2c	$C_{25}H_{55}Br_2N_3O$	573.53	52.35 – 52.29	9.67 – 9.58	7.33 – 7.38	68	70-72

^a Bu bileşik yağimsı ürün olarak elde edilmiştir.

C. ASİDİK ORTAMDA GERÇEKLEŞTİRİLEN KOROZYON TESTLERİ

Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinde düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten hazırlanan metal plakalar kullanıldı. Bu çelik malzeme DIN EN 10130 [19] normuna uygundur ve bileşimi Tablo 2’de görülmektedir. Metal plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.

Tablo 2. Korozyon testlerinde kullanılan çelik malzemenin elementel bileşim yüzdeleri.

Elementel Bileşim Yüzdeleri (%)				
C	Mn	P	S	Fe
0.07	0.35	0.015	0.015	geri kalan

Metaldeki kütle kaybı ölçümlerine dayanarak yapılan korozyon testlerinin hazırlık aşaması, literatürde daha önce bildirilen yöntem ile gerçekleştirildi [20]. Bunun için belirtilen boyutlarda kesilen metal plakalar, 5 dakika boyunca % 15’lik HCl çözeltisi içinde bekletilerek pas lekeleri ile oksit tabakalarının temizlenmesi sağlandı. Ardından plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi. Kurutulan metal plakaların yüzeyi, zımpara kağıdı (150) ile zımparalandıktan sonra, bir süre aseton içerisinde bekletildi. Aseton içerisinden çıkarılan plakalar sabit tartıma gelene kadar önce vakum etüvünde daha sonra da kısa süre açık havada kurutuldu ve test öncesi metal plakanın kütlesi tartıldı.

Korozyon testleri öncesi asidik sulu korozif ortamı oluşturmak üzere 1.0 M HCl çözeltisi taze olarak hazırlandı. Teste tabi tutulan di-katyonik yüzey aktif maddeler belirli miktarlarda tartıldıktan sonra 100 mL 1.0 M HCl içerisinde çözülerek 150 mL’lik kapaklı cam kaplar içerisine konuldu. Bu şekilde, yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki 10, 25, 50 ve 100 ppm çözeltileri hazırlanmış oldu. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için, bir başka cam kaba 100 mL 1.0 M HCl konuldu ve içerisine inhibitör eklenmedi. Hazırlanan bu inhibitörsüz ve inhibitörlü asidik çözeltilere test öncesi tartımı alınan metal

plakalar bir iple bağlanarak daldırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle, çözeltiler karıştırılmadan, bekletildi. Test süresinin ardından, korozif ortamdan çıkarılan metal plakalar piset kullanılarak saf su ile durulandı. Daha sonra plakalar aseton ile temizlendi, önce vakum etüvünde daha sonra kısa süre açık havada kurutuldu ve metalin test sonrası kütlesi tartıldı. Test öncesi ile test sonrası metal kütleleri arasındaki fark alınarak, her bir metal kupon için kütle kaybı hesaplandı.

D. Dİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELER İÇİN FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

D. 1. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu kondüktometrik yöntem kullanılarak belirlendi. İletkenlik ölçümleri OHAUS Starter 3100M marka dijital iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir yüzey aktif maddede spesifik iletkenliği ölçmek için, adım adım seyreltme-ekstraksiyon yöntemi takip edildi ve spesifik iletkenlik ölçümleri 25 °C’de yapıldı. KMK değerleri, yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı her iletkenlik eğrisindeki kırılma noktasından tespit edildi.

D. 2. Yüzey Gerilimi

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonundaki sulu çözeltilerinin yüzey gerilimleri, kapiler yükselme yöntemi ile ölçülmüştür [21], [22]. Ölçüm için kullanılan kapiler, Na-heparinize mikro hematokrit tüptür (NRIS, Soda Kireç camı, çap = 1.0 mm, uzunluk = 75 mm). İlgili değerler 25 °C’de ölçüldü.

D. 3. Köpük Yüksekliği Ve Köpük Kararlılığı

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin köpürme özelliklerinin iki parametresi incelenmiştir. Bunlar köpük yüksekliği ve köpük kararlılığıdır. Köpük ile ilgili işlemler 25 °C’de gerçekleştirilmiş ve ultra saf su (72.0 dyn cm^{-1}) kullanılmıştır. Ultra saf su, Elga Purelab Option Q su arıtma sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Köpük yüksekliği daha önce tarif edildiği gibi ölçülmüştür [23]. Belirli konsantrasyondaki ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$) ve kritik misel konsantrasyonundaki 25 mL sulu bir yüzey aktif madde çözeltisi, bir cam tıpa ile kalibre edilmiş 100 mL’lik bir cam silindir içinde 10 saniye boyunca kuvvetlice çalkalandı. Köpük yüksekliği ölçümlerinde kullanılan silindirin uzunluğu ve çapı sırasıyla 18 ve 2.2 cm’dir. Çalkalamadan hemen sonra çözeltinin 30 saniye beklemesine izin verildi ve ardından köpük yüksekliği ölçüldü. Köpük kararlılığı ise, 10 mL sulu yüzey aktif madde çözeltilerinin ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ve KMK) 30 saniye süreyle köpük yüksekliği ölçümleri için kullanılan aynı cam silindirde çalkalanmasından sonra köpük hacmindeki değişikliklerin ölçülmesiyle belirlendi. Yüzey aktif madde çözeltilerinin köpük hacminin ölçümü aşağıda tarif edildiği gibi yapıldı. Kapalı cam silindirde 10 mL sulu yüzey aktif madde çözeltisi 30 saniye kuvvetlice çalkalanarak ilk köpük hacmi hemen ölçüldü (V_0). Diğer köpük hacmi ölçümleri (V_1 ile V_2), sırasıyla çalkalandıktan 5 ve 30 dakika sonra yapılmıştır [24]. Ölçümler, her bir yüzey aktif madde için iki kez tekrarlandı.

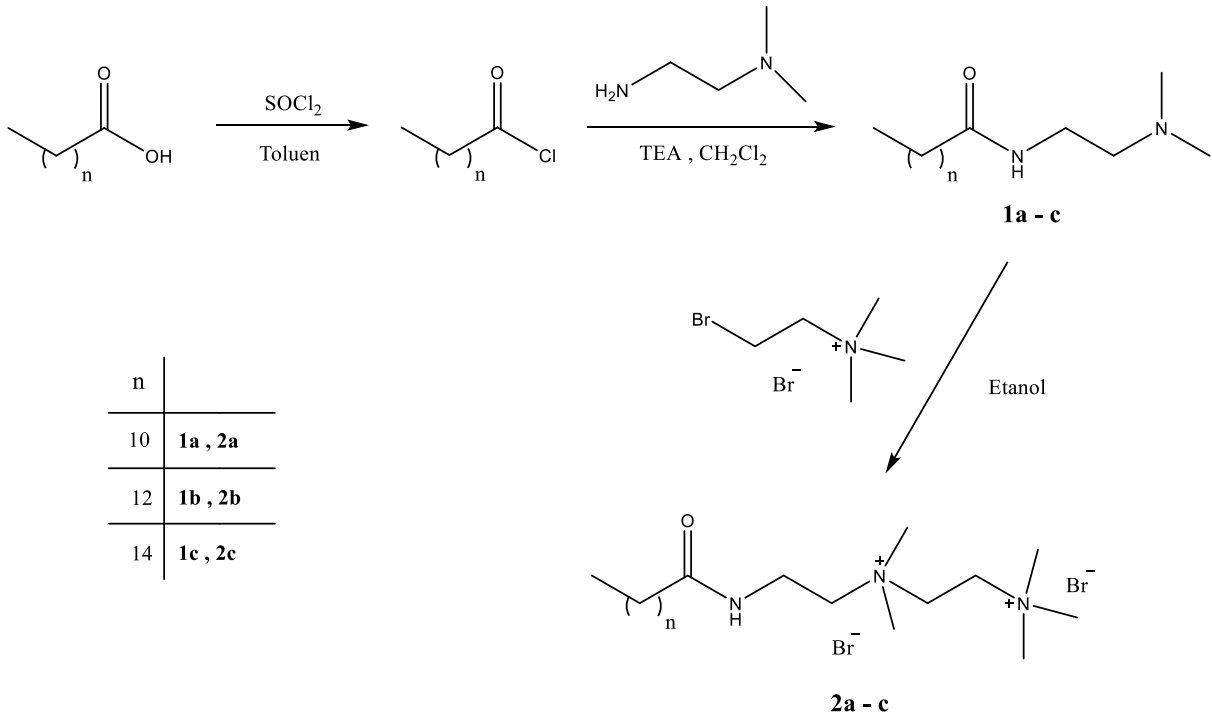
E. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) İLE METAL YÜZEYİ GÖRÜNTÜSÜ ALMA

Metal yüzeyinin SEM görüntüsü, 0.1 cm kalınlığında, 2.0 cm genişliğinde ve 2.0 cm uzunluğunda kare şeklinde kesilen metal plakalarda alındı. Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinin ardından metal plakalar aseton ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutulduktan sonra taramalı elektron mikroskobu cihazı (Carl Zeiss EVO 40) ile, yüksek vakum altında, metal yüzeylerin 1000 kat büyütülmüş ortamlarına ait SEM görüntüleri elde edildi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Dİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN SENTEZİ VE FT-IR İLE NMR ANALİZLERİ

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan 3 adet di-katyonik yüzey aktif maddenin sentez basamakları Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, her üç katyonik yüzey aktif maddeyi birbirinden ayıran kısım her birinin yapısında bulunan uzun zincirin farklı sayıda karbon atomu içermesidir. **2a**, **2b** ve **2c** bileşiklerinin uzun zincirinde sırasıyla 12, 14 ve 16 karbon bulunmaktadır. Şekil 1’e bakılırsa, **1a – c** bileşiklerinin sentezine götüren reaksiyon, farklı karbon zincir uzunluklu asit klorür bileşiğinin ilgili amin bileşiği ile etkileşmesi sonucu gerçekleşen amit bileşiği oluşumudur. Serinin devamında ise ilgili amit bileşiği (**1a – c**), (2-bromoetil)trimetilammonyum bromür ile kuaternizasyon tepkimesi sonucu hedeflenen inhibitör ürünleri (**2a – c**) elde edilmiştir.



Şekil 1. Di-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez şeması.

Sentezlenen ve inhibitör olarak kullanılan maddelerin FT-IR, ¹HNMR ve ¹³CNMR spektrumları “EKLER” kısmında (sırasıyla EK-1, EK-2, EK-3) verilmiştir. Sentezlenen korozyon inhibitörlerinin FT-IR ile NMR spektrumlarında görülen karakteristik piklerinin yer aldığı spektral veriler ise Tablo 3’te görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere, sentezlenen yüzey aktif maddelere ait FT-IR spektral verilerinde, amit N-H gerilmesine, alifatik C-H gerilmesine, karbonil (C=O) grubu gerilmesine ve N-H eğilmesine (2. amit bandı) ait pik değerleri verilmiştir. Bununla birlikte yine sentezlenen 3 adet di-katyonik yüzey aktif maddeye ait karakteristik ¹HNMR ile ¹³CNMR spektral veriler gösterilmiştir. Tablo 3’te verilen spektral verilere göre, ¹H NMR spektrumundaki karakteristik pikler, sırasıyla, 8.07, 8.00 ve 8.03 ppm’de görülen amit N – H hidrojenine ait singlet pik; 3.37, 3.42 ve 3.35 ppm’de görülen iki pozitif yüklü azot atomu arasındaki metilen gruplarına ait 4 adet hidrojen atomu için triplet pik; 3.26, 3.26 ve 3.24 ppm’de görülen pozitif yüklü azotlara bağlı 15 adet metil grubu hidrojenlerine ait singlet piklerdir. ¹³C NMR spektrumunda ise karakteristik pikler, sırasıyla, 173.28, 173.09 ve 173.25 ppm’de görülen karbonil (CO) karbonuna ait pik; 53.89, 53.90 ve 53.91 ppm’de görülen [N⁺(CH₃)₃] fonksiyonel grubuna ait pik; 52.94, 52.94 ve 52.95 ppm’de görülen [N⁺(CH₃)₂] fonksiyonel grubuna ait piklerdir. Tüm bu

spektral bulgular ışığında, üç adet korozyon inhibitörünün yapıları aydınlatılarak sentezlerinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin spektral karakterizasyon verileri.

Bileşik No	FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$)	^1H NMR (δ , ppm) (600 MHz, DMSO- d_6)	^{13}C NMR (δ , ppm) (150 MHz, DMSO- d_6)
2a	3273 (amit N-H gerilmesi), 2921 (alifatik C-H gerilmesi), 1648 (amit C=O gerilmesi), 1553 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.07 (t, 1H, Amit N-H), 3.37 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.32 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.26 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 3.05 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 2.05 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.43 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.22-1.15 [m, 16H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8$], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8$]	173.28 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 56.35 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 53.89 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 52.94 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 35.78 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 34.38 ($\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$), 31.71 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 29.46-29.13 ($(\text{CH}_2)_6$), 25.41 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 22.51 (CH_3-CH_2-) 14.34 (CH_3-)
2b	3345 (amit N-H gerilmesi), 2920 (alifatik C-H gerilmesi), 1647 (amit C=O gerilmesi), 1520 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.00 (t, 1H, Amit N-H), 3.42 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.36 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.26 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 3.10 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 2.04 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.43 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.22-1.15 [m, 20H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}$], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}$]	173.09 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 56.84 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 53.90 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 52.94 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 35.78 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 33.93 ($\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$), 31.73 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 29.51-28.85 ($(\text{CH}_2)_8$), 25.48 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 22.52 (CH_3-CH_2-) 14.32 (CH_3-)
2c	3288 (amit N-H gerilmesi), 2918 (alifatik C-H gerilmesi), 1646 (amit C=O gerilmesi), 1550 (amit N-H eğilme, 2. amit bandı)	8.03 (t, 1H, Amit N-H), 3.35 (t, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.31 (q, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 3.24 [s, 15H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$], 3.11 (t, 2H, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 2.05 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.44 (quin., 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1.22-1.15 [m, 24H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}$], 0.79 [t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}$]	173.25 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 56.55 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 53.91 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 52.95 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 35.78 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 34.52 ($\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$), 31.72 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 29.49-28.84 ($(\text{CH}_2)_8$), 25.44 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 22.52 (CH_3-CH_2-) 14.35 (CH_3-)

B. GRAVİMETRİK YÖNTEM İLE HESAPLANAN KOROZYON HIZI VE KOROZYON İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİ

Metal yüzeyine adsorbe olmuş farklı konsantrasyonlardaki **2a – c** nolu di-kasyonik yüzey aktif maddelerin, korozyon testi sonucu metal kuponlardaki kütle kaybından hesaplanan korozyon hızı (K.H.) ve inhibisyon etkinliği (IE) sonuçları Tablo 4’te görülmektedir. Korozyon inhibitörlerinin doğrudan 1.0 M HCl çözeltisi içinde çözülmesi ve metal kuponların oda sıcaklığında bu korozif asit çözeltisine 24 saat süre ile daldırılması suretiyle gerçekleştirilen inhibisyon testlerinin ardından korozyon hızını hesaplamak için aşağıdaki Eş. 1 kullanılmıştır [25], [26].

$$K.H. = \frac{\Delta W}{A \times t} \quad (1)$$

Burada; ΔW : mg cinsinden kütle kaybı, A: cm^2 cinsinden metal plaka yüzey alanı, t: saat cinsinden zamana ifade etmektedir. Korozyon inhibisyon etkinliği sonuçları ise şu formülle (Eş. 2) belirlenmiştir [27].

$$\% IE = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

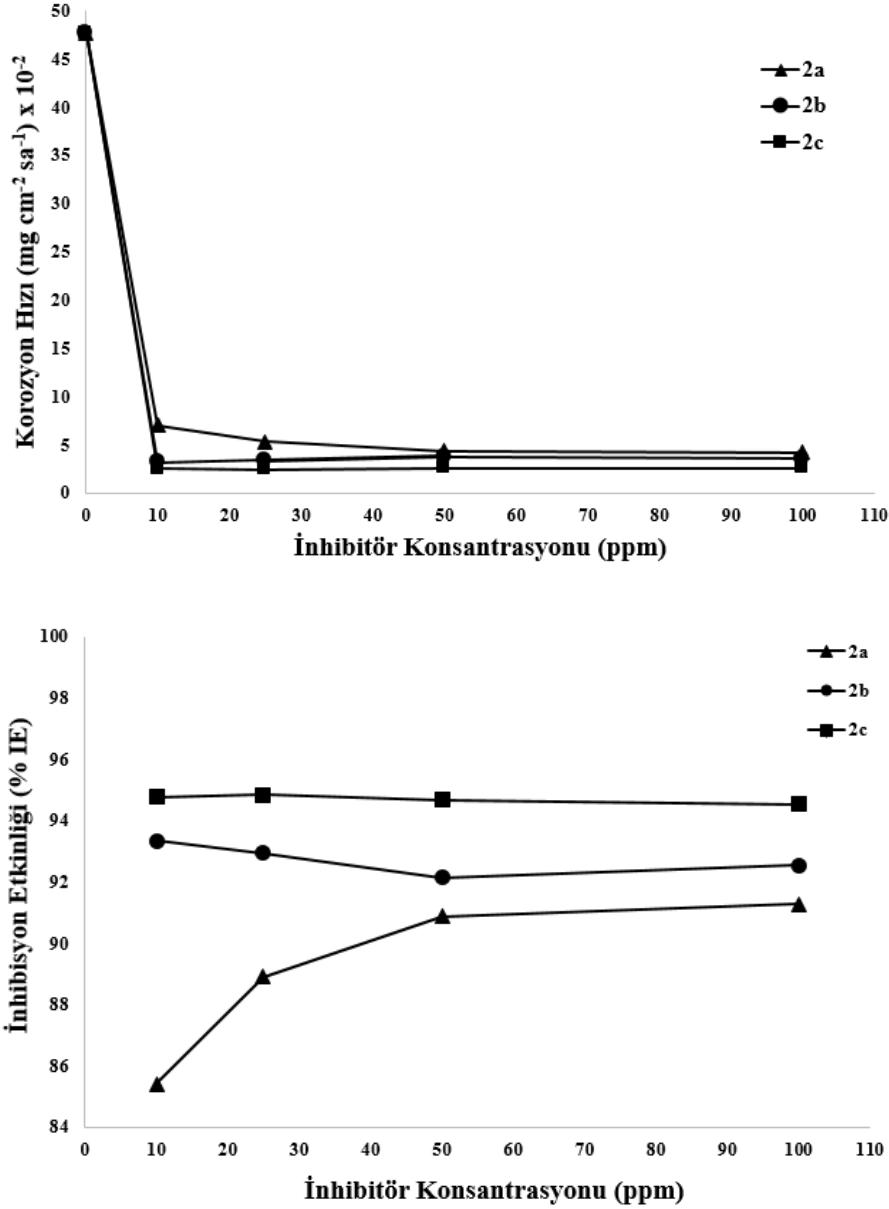
Burada; korozyonu önleme etkinliği yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) olarak hesaplanmış olup, W_o : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı, W : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır.

Tablo 4. 1.0 M HCl ortamında yüzey aktif maddelerin (**2a - c** nolu bileşikler) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.

Konsantrasyon (ppm)	Korozyon Hızı ($\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$) $\times 10^{-2}$			İnhibisyon Etkinliği (% IE)		
	2a	2b	2c	2a	2b	2c
0	47.73	47.73	47.73	—	—	—
10	6.97	3.18	2.50	85.40	93.33	94.76
25	5.30	3.37	2.46	88.89	92.94	94.84
50	4.35	3.75	2.54	90.87	92.14	94.68
100	4.17	3.56	2.61	91.27	92.54	94.52

Tablo 4’deki inhibisyon etkinliği değerlerine bakıldığında, yapısında en kısa karbon zincirini içeren **2a** nolu di-kasyonik yüzey aktif maddenin konsantrasyonu arttığında inhibisyon etkinliğinin de belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu beklenen sonuç daha önce literatürde bildirilmiş olup inhibitör konsantrasyonunun artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliğinin de arttığı rapor edilmiştir [11], [28], [29]. Buna karşın, uzun zincirinde daha fazla karbon atomu içeren **2b** ile **2c** bileşiklerinin konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinin belirgin artmadığı ve her iki yüzey aktif maddenin de her bir konsantrasyonunda birbirine çok yakın inhibisyon etkinliği değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, her üç di-kasyonik yüzey aktif madde kendi aralarında kıyaslandığında, yapısında daha uzun karbon zincirine sahip bileşiğin her konsantrasyon değerinde daha çok korozyon inhibisyon sergilediği belirlenmiştir. Bileşikler arasında yapılan karşılaştırma sonucu korozyon inhibisyon etkinliklerinde **2c** > **2b** > **2a** sonucunun elde edilmesi, yüzey aktif maddeler için geçerli olan, yapısındaki karbon zincir uzunluğunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinin de arttığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Genel olarak, daha uzun hidrokarbon zincirleri daha iyi korozyon koruması sağlamaktadır. Tablo 4’deki korozyon hızı değerlerine bakıldığında ise 0 ppm yani inhibitör içermeyen asidik korozif ortamda korozyon olayının

hızı yüksek olduğu, inhibitör içerenler de ise inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızında azalma olduğu görülmektedir. Tabloda görüldüğü üzere, korozyon hızı ile inhibisyon etkinliğinin birbiriyle ters orantılı olduğu açıktır. Yani korozyon hızı düşük olduğu durumda inhibisyon etkinliği yüksektir. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki bu değişimler, Şekil 2’de grafiksel olarak görülebilmektedir.



Şekil 2. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki değişimlerin grafiksel görünümü

C. FİZİKOKİMYASAL PARAMETRELER

Sentezlenen üç di-katyonik yüzey aktif maddeye ait kondüktometrik yöntemle belirlenen kritik misel konsantrasyon (KMK) sonuçları Tablo 5’te verilmiştir. Kondüktrometrik yöntemde, önce 30 mL saf suyun özgül iletkenliği belirlenmiştir. Daha sonra bu suya 0,5 mL 10⁻² M inhibitör çözeltisi ilave edilmiş ve eklenen her 0,5 mL inhibitör çözeltisinden sonra spesifik iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Her bir yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için ölçülen iletkenlikler grafiğe geçirilmiştir. İlgili grafikler Şekil 3’te verilmiştir. İletkenlikteki artışla birlikte konsantrasyonların da doğrusal bir artış gösterdiği grafiklerde görülmektedir. Konsantrasyon – iletkenlik doğrusal eğilim çizgisinde, eğimin

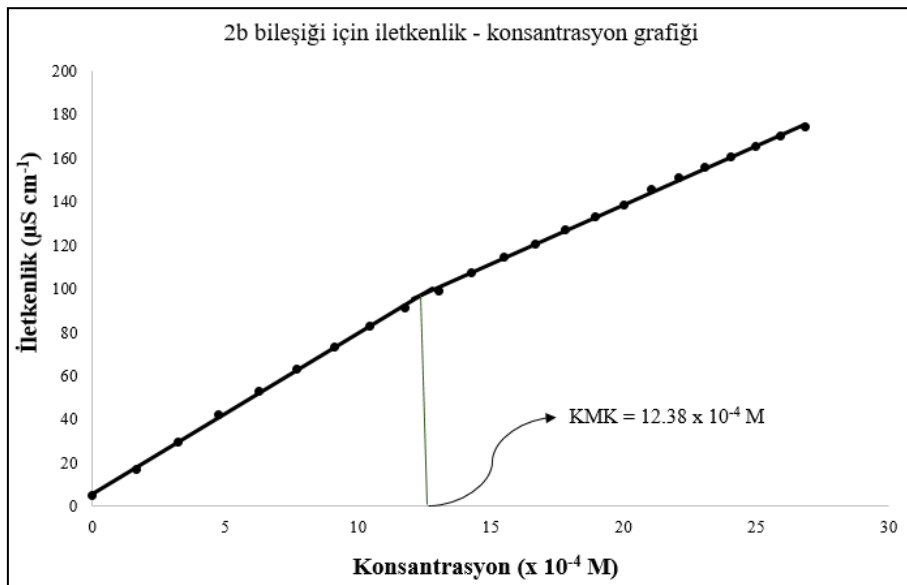
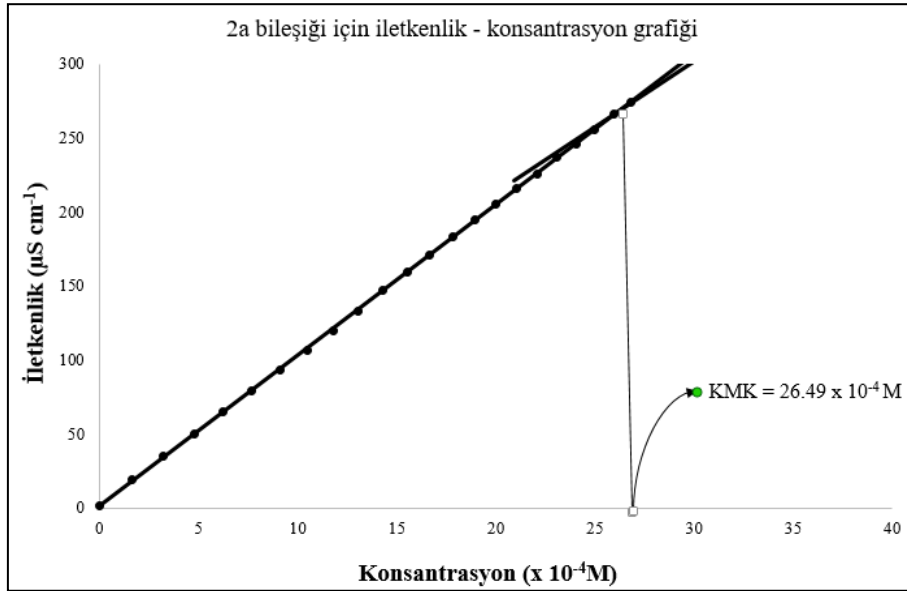
değiştigi konsantrasyon, sentezlenen yüzey aktif maddeler için kritik misel konsantrasyonu olarak belirlenmiştir [30]. İletkenlik ölçümleri 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

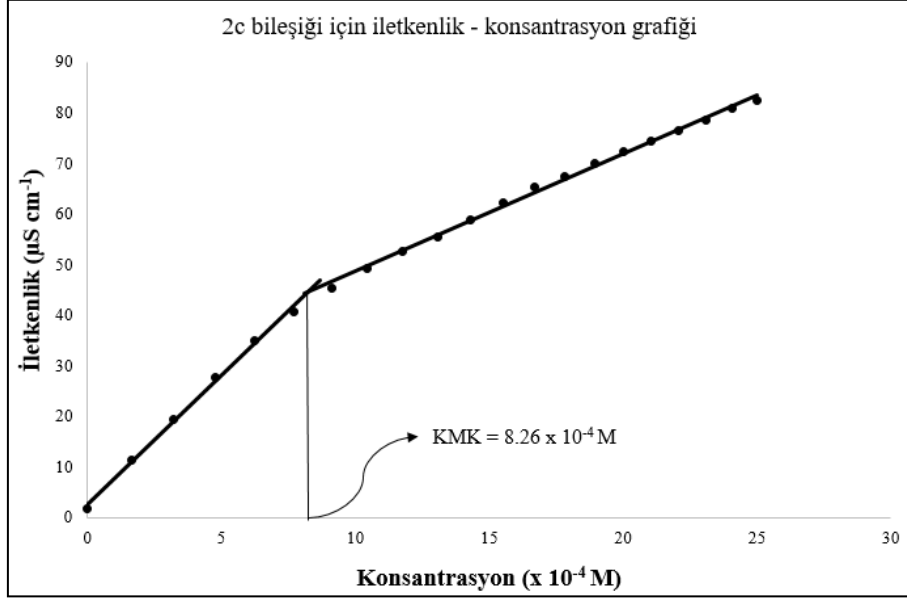
Tablo 5. Sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin bazı fiziksel özellikleri.

Yüzey aktif madde	KMK (x 10 ⁻⁴ M) ^a	γ_{KMK} (dyn cm ⁻¹) ^{a,b}	π_{KMK} (dyn cm ⁻¹)	ΔG_{misel} (kJ mol ⁻¹) ^b
2a	26.49	22.04	49.96	- 14.70
2b	12.38	17.62	54.38	- 16.59
2c	8.26	16.50	55.50	- 17.59

^a 25 °C sıcaklıkta hesaplanmıştır.

^b Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunda hesaplanmıştır.





Şekil 3. Konsantrasyona karşı ölçülen iletkenlik değeri grafikleri

Tablo 5 ile Şekil 3'ten görüldüğü üzere, yapısında 12 karbonlu uzun zincir içeren **2a** nolu yüzey aktif maddenin KMK değeri 26.49×10^{-4} M; 14 karbonlu uzun zincir içeren **2b** nolu bileşiğin KMK değeri 12.38×10^{-4} M; 16 karbonlu uzun zincir içeren **2c** nolu bileşik için ise KMK değeri 8.26×10^{-4} M olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddeler için misel oluşumunun düşük konsantrasyonlarda olduğu sonucuna varılabilir. En uzun karbon zincirine sahip olduğu için hidrofobik karakteri en fazla olan **2c** bileşiğinin KMK değeri en düşüktür. Bu da, hidrofobik karakterin artmasıyla KMK değerinin azaldığı sonucu ile uyumludur [31], [32]. Elde edilen bu sonuç, aynı zamanda Tablo 4'te verilen inhibisyon etkinliği sonuçları ile mantıksal olarak da uyumludur. Konsantrasyon artışıyla **2b** ile **2c** bileşiklerinin inhibisyon etkinliklerinin birbirine yakın çıkması KMK değerine ulaşıldığına işaretler. Halbuki **2a** nolu yüzey aktif maddenin inhibisyon etkinliği değerlerinin, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla artması KMK değerine henüz ulaşılmadığına dair bir öngörüle bulunmamıza neden olmaktadır [12].

Kritik misel konsantrasyonunun, misel oluşumu Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{misel}) değeri ile bağımlılığı vardır ve yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu azaldıkça, maddenin misel oluşturma eğilimi artmaktadır. Tablo 5'te verilen ΔG_{misel} değerleri aşağıda görülen eşitlik (3)'teki genel bağıntı ile hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan R ideal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (298 K) ve KMK ise kritik misel konsantrasyonudur. Tablodaki ΔG_{misel} değerlerine bakıldığında, hidrofobik karakteri en fazla olan ve dolayısıyla KMK değeri en az olan **2c** nolu bileşiğin serbest enerji değeri negatif yönde daha fazla bulunmuş olması, maddenin misel oluşturma eğiliminin arttığı görüşünü doğrulamaktadır [33]. Yani, di-katyonik yüzey aktif maddeler içinde **2c** nolu olanın misel oluşturma eğilimi, diğer yüzey aktif maddelere nazaran, daha fazladır.

$$\Delta G_{\text{misel}} = RT \times \ln (\text{KMK}) \quad (3)$$

Tablo 5'te görülen üç adet di-katyonik yüzey aktif maddenin, kritik misel konsantrasyonlarına ait yüzey gerilimleri (γ_{KMK}), bilinen kapiler yükselme yöntemi ile ölçülmüştür [21], [22]. Fizikokimyasal bir parametre olarak yüzey gerilimlerinin belirlenmesinin amacı, kritik misel konsantrasyonundaki sulu di-katyonik yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey aktivitesini değerlendirmektir. Tablo 5'te, **2c** nolu yüzey aktif maddenin KMK'daki yüzey geriliminin en düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç,

yapısında daha uzun hidrofobik grup içeren bileşiğin (**2c**), diğerlerinden daha iyi yüzey etkinliği özelliği sergilediğini göstermektedir. Uzun karbon zinciri kısaltıldıkça da yüzey geriliminin arttığı görülmüştür. Bu durum korozyon inhibisyon sonuçlarına da uyumlu bir şekilde yansımıştır. Yani, yüzey gerilim bulgularına göre daha iyi yüzey etkinliği gösteren bileşik **2c**, diğer di-katyonik yüzey aktif maddelere göre, metali korozyondan daha çok korumuştur.

Tablo 5'te verilmiş olan π_{cmc} parametresi yüzey gerilimi azalmasındaki etkinlik olarak tanımlanır ve KMK'da elde edilen yüzey basıncındaki azalma miktarını belirtmektedir [34]. Eşitlik 4'te verilen formülle hesaplanan bu değer ile, yüzey aktif maddenin, suyun yüzey gerilimini düşürmedeki etkinliği değerlendirilir [35].

$$\pi_{KMK} = \gamma_0 - \gamma_{KMK} \quad (4)$$

Burada, γ_0 saf suyun yüzey gerilimidir (25 °C'de 72.0 dyn cm⁻¹) ve γ_{KMK} kritik misel konsantrasyonundaki yüzey aktif maddenin sulu çözeltinin yüzey gerilimidir. Korozyon inhibitörü amacıyla sentezlenen bileşikler için (**2a - c**) bu değer, sırasıyla 49.96, 54.38 ve 55.50 dyn cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, sentezlenen di-katyonik yüzey aktif maddelerin sulu sistemdeki yüzey gerilimini azaltma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, γ_{KMK} değeri azaldıkça π_{kmk} değeri arttığı için, bu değerlerin artması ile yüzey aktif maddenin aktivitesinin de arttığı anlamı çıkarılır.

Yüzey aktif maddenin belirli özelliklerinden biri de sulu çözeltilerinde köpük oluşumunun gözlenip gözlenmemesidir. Sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin köpük özellikleri köpük yüksekliği, köpürebilirlik ve köpük kararlılığı olarak incelenmiştir. Yüzey aktif maddelerin köpük parametreleri sulu çözeltideki iki konsantrasyon değerinde belirlenmiştir. Bunlar, kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve KMK değerlerinden daha yüksek konsantrasyon olan 1×10^{-2} M'dir. Bu iki konsantrasyon değerinde ölçülen parametreler Tablo 6'da görülmektedir. Her bir di-katyonik yüzey aktif madde için köpürebilme yeteneği olarak kabul edilen başlangıç köpük hacimlerine bakıldığında (V_0 , mL), her birinin 1×10^{-2} M konsantrasyondaki köpük yüksekliği ve köpük hacimlerinin, KMK'da belirlenenlere nazaran daha yüksek bulunduğu görülür. Elde edilen bu bulgu sayesinde ilk köpük yüksekliği ile köpük hacminin, yüzey aktif maddelerin konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu sonucu çıkarılır ve daha yüksek konsantrasyonda daha büyük köpük hacimleri elde edildiği bilgisine ulaşılır [24]. Bileşikler kendi aralarında kıyaslandığında ise görülmektedir ki, her iki konsantrasyon değerinde **2c** nolu katyonik yüzey aktif maddenin köpük yüksekliği ve hacmi en az bulunmuştur. Bu kıyaslama sonucunu misel kararlılığı ile açıklamak mümkündür. Şöyle ki, geleneksel yüzey aktif maddelerde, çok kararlı miseller, zayıf köpürme yeteneğine neden olur [36]. Tablo 5'te verilen ΔG_{misel} değerlerine göre, **2c** nolu yüzey aktif madde en kararlı misel oluşturduğu için köpürme kabiliyeti zayıf olacaktır.

Tablo 6. Di-katyonik yüzey aktif maddelerin (**2a - c**) köpük yüksekliği, köpük hacmi ve köpük kararlılıkları

Yüzey aktif madde	Köpük yüksekliği (mm) ^a		Köpük hacmi (mL) ^a						Köpük kararlılığı (%)			
			Başlangıç		5 dk Sonra		30 dk sonra		1.0 x 10 ⁻² M		KMK	
	V_0^b	V_0^c	V_1^b	V_1^c	V_2^b	V_2^c	5 dk sonra ^d	30 dk sonra ^e	5 dk sonra ^f	30 dk sonra ^g		
2a	98	81	80	37	70	28	66	25	87.5	82.5	75.7	67.6
2b	197	110	70	24	66	21	63	18	94.3	90.0	87.5	75.0
2c	70	40	22	14	14	9	10	8	63.6	45.4	64.3	57.1

^a 25 °C 'de

^b Yüzey aktif maddenin 1.0×10^{-2} M konsantrasyonu için ölçülen köpük hacmi

^c Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyon (KMK) değerinde ölçülen köpük hacmi

^d $[V_1^b / V_0^b] \times 100$

$$^e [V_2^b / V_0^b] \times 100$$

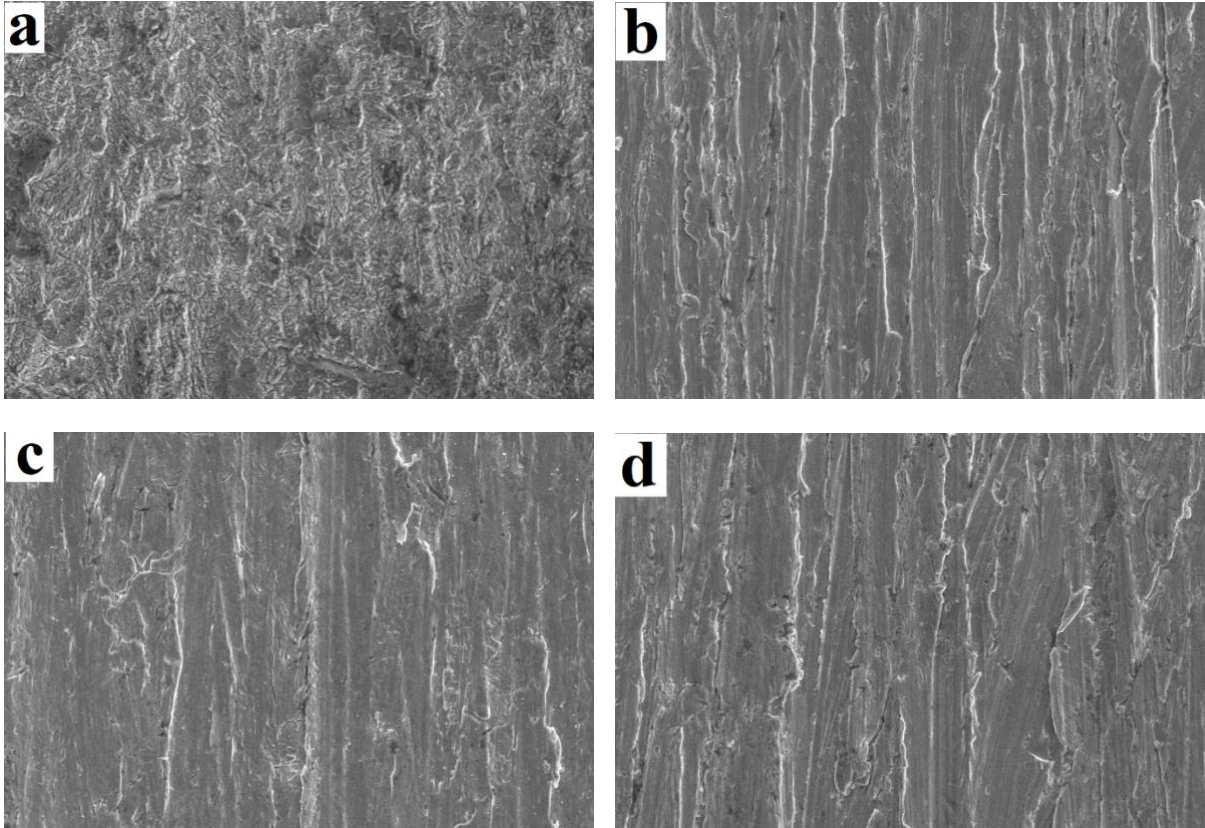
$$^f [V_1^c / V_0^c] \times 100$$

$$^g [V_2^c / V_0^c] \times 100$$

Tablo 6’da yorumlanması gereken önemli bir bulgu da köpük kararlılığıdır. İki konsantrasyon değerinde de en uzun karbon zincirine sahip **2c** inhibitörünün, köpük oluşumundan 5 ve 30 dakika sonra ölçülen köpük kararlılığı yüzdeleri en düşük çıkmıştır. Bununla birlikte üç yüzey aktif madde için, köpük oluşumundan 5 ve 30 dakika sonra ölçülen köpük kararlılığı yüzdeleri arasında önemli bir fark olmayıp birbirine yakın çıkmışlardır. Bu da, sentezlenen yüzey aktif maddelerin kalıcı köpük oluşturduğu anlamına gelmektedir.

D. SEM

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki metal korozyonuna karşı koyduklarını gösteren inhibisyon etkinliği sonuçlarını, taramalı elektron mikroskobu ile metal yüzeyi görüntüleri olarak desteklemek mümkündür [37], [38]. Yirmi dört saat süreyle, inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal kupon yüzeylerinin, taramalı elektron mikroskobu cihazı ile çekilen 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4’te görülmektedir. SEM görüntüleri kenar uzunlukları 2.0 cm olan kare şeklinde kesilmiş metal kuponlarda alınmış olup, oda sıcaklığında 24 saat süren korozyon testlerinin hemen ardından alınmıştır. Şekil 4–a’deki görüntüde, inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal yüzeyi görülmektedir. Şekilden de görülmüyor ki; inhibitörsüz asit ortamına maruz kalan metal yüzeyinin tümünde aşınma söz konusu olup, metal yüzeyi girintili çıkıntılı ve pürüzlü bir hal almaktadır. Bu da, metal yüzeyinde korozyon olayının gerçekleştiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4–b, 4–c ve 4–d ise sırasıyla **2a**, **2b** ve **2c** inhibitörlerini içeren asit çözeltilerine oda sıcaklığında 24 saat süreyle daldırılan metal yüzeylerine ait görüntüleri göstermektedir. İnhibitörlü asit ortamına maruz kalan metal yüzeylerinde herhangi bir aşınma ve pürüzlülüğün olmadığı ve daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Metal yüzeylerinde görülen çizik izleri test öncesi yapılan zımparalama işleminden kaynaklanmaktadır. Bu durum, inhibitor moleküllerinin metal yüzeyine adsorbe olarak metal yüzeyini, asidik ortamdan kaynaklı korozyona karşı koruduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4. SEM cihazı ile a) inhibitörsüz 1.0 M HCl ortamında, b) **2a** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında, c) **2b** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında ve d) **2c** inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında 24 saat süreyle bekletilen metal kupon yüzeylerinin çekilen yüzey görüntüleri

IV. SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçları maddeler halinde şu şekilde sıralamak olasıdır;

- 1) Uzun zincirli yağ asitlerinden (12, 14, 16 karbonlu) yola çıkarak 3 adet di-kasyonik yüzey aktif madde sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR ve NMR) aydınlatılmıştır.
- 2) Sentezlenen yüzey aktif maddelerin, 1.0 M HCl ortamında % 85.40 – 94.84 aralığında korozyon inhibisyon etkinliği göstermeleri neticesinde, yumuşak çelik yüzeyini korozyona karşı koruduğu anlaşılmıştır.
- 3) Üç inhibitör içerisinde, **2a** bileşiğinin, beklenildiği gibi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının belirgin bir şekilde azaldığı ve buna bağlı inhibisyon etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum için, **2a** bileşiğinin henüz kritik misel konsantrasyonuna yaklaşmadığı sonucu çıkarılabilir. Diğer iki di-kasyonik yüzey aktif madde için, bu bulgunun geçerli olmadığı ve inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak etkinliklerin birbirine çok yakın çıktığı görülmüştür. Buradan da, diğer iki inhibitörün kritik misel konsantrasyonlarına ulaştıkları söylenebilir.
- 4) İçerdikleri karbon zincir uzunluğuna bağlı olarak korozyon inhibisyon etkinlikleri sıralaması **2c** > **2b** > **2a** olarak bulunmuştur. Yapısında en uzun karbon zincirini (C₁₆) içeren **2c** nolu di-kasyonik yüzey aktif madde, hidrofobik özelliğinin en fazla olması bakımından, adsorbe olduğu metal yüzeyine asidik korozif su moleküllerinin yaklaşmasına ve böylelikle yüzeye zarar vermesine en fazla engel olmaktadır. Bu nedendir ki, **2c** bileşiği, metal yüzeyini korozyona karşı en fazla korumuştur.
- 5) Her üç di-kasyonik yüzey aktif madde için belirlenen KMK ve bu konsantrasyondaki yüzey gerilimi (γ_{KMK}) ile misel oluşumu Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{misel}) değerlerinden ele geçen bulgular, korozyon inhibisyon sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kritik misel konsantrasyonu ile bu konsantrasyondaki yüzey geriliminin en düşük çıkması ve ΔG_{misel} değerine göre en kararlı misel oluşturması açısından, **2c** nolu yüzey aktif madde için, yüzey aktivitesinin en iyi olduğu yorumunun yapılmasına yol açmıştır. Ortaya çıkan bu yorumun korozyon inhibisyon sonuçlarına da yansdığı görülmüştür.
- 6) Yüzey aktivitesinin en iyi olduğu saptanan en uzun karbon zincirli **2c** nolu bileşik, en kararlı misel oluşturduğu için köpüklenme özellikleri en zayıf çıkmıştır.
- 7) İnhibisyon etkinliği sonuçlarını desteklemek amacıyla, 100 ppm inhibitör içeren korozif çözeltiye 24 saat süre ile daldırılan metal yüzeylerinde SEM cihazı ile yüzey görüntüleri alınmıştır. İnhibitör içermeyen korozif ortama daldırılan metal yüzeyi görüntüsü ile karşılaştırıldığında, her bir di-kasyonik yüzey aktif maddeyi içeren asidik ortama daldırılmış metal yüzeyinde korozyon ürünlerinden kaynaklanan pürüzlülüğün olmadığı görülmüştür. Bu durum ise, her üç inhibitörün korozyona karşı etkin olduklarını ispatlamıştır.

V. KAYNAKLAR

[1] J. O'm. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry Fundamentals of Electrodeics*, 2'nd ed., vol. 2A, New York, USA: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000, pp. 806–846.

- [2] M. Erbil, *Korozyon İlkeler ve Önlemler*, Ankara, Türkiye: Poyraz Ofset, 2012 ss. 373.
- [3] M. A. Quaraishi, A. F. Ansari, and D. Jamal, "Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 687–690, 2002.
- [4] Ü. Ergun, D. Yüzer, and K. C. Emregül, "The inhibitory effect of bis-2,6-(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine on the corrosion behaviour of mild steel in HCl solution," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 109, no. (2-3), pp. 492–499, 2008.
- [5] E. M. Sherif, "Corrosion inhibition in 2.0 M sulfuric acid solutions of high strength maraging steel by aminophenyl tetrazole as a corrosion inhibitor," *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 190–196, 2014.
- [6] B. Doğru Mert, M. E. Mert, G. Kardaş, ve B. Yazıcı, "Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 4265–4272, 2011.
- [7] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, and H. Moradi, "Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow," *Corrosion Science*, vol. 78, pp. 138–150, 2014.
- [8] R. Solmaz, E. Altunbaş, ve G. Kardaş, "Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, pp. 796–801, 2011.
- [9] M. Erbil, *Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması* Ankara, Türkiye: Segem, 1984, ss. 3–146.
- [10] R. Karthikaiselvi, and S. Subhashini, "Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline)," *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 16, pp. 74–82, 2013.
- [11] S. Öztürk, "Synthesis and corrosion inhibition effects of quinazolin-(3H)-4-one derivatives containing long-chain pyridinium salts on carbon steel in 1.5 M HCl," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 53, no. 5, pp. 920–927, 2017.
- [12] A. Yıldırım, S. Öztürk, and M. Çetin, "Novel amide-based cationic surfactants as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl and H₂SO₄ media," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, pp. 13–23, 2013.
- [13] L. Feng, C. Yin, H. Zhang, Y. Li, X. Song, Q. Chen, and H. Liu, "Cationic gemini surfactants with a bipyridyl spacer as corrosion inhibitors for carbon steel," *ACS Omega*, vol. 3, 18990–18999, 2018.
- [14] H. M. Abd El-Lateef, M. A. Abo-Riya, and A. H. Tantawy, "Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactantson carbon steel pipelines in acid pickling processes," *Corrosion Science*, vol. 108, pp. 94–110, 2016.
- [15] D. Asefi, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, "Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 794–800, 2010.
- [16] M. A. Hegazy, E. M. S. Azzam, N. G. Kandil, A. M. Badawi, and R. M. Sami, "Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some new amphoteric and di-cationic surfactants in acidic solution by chemical and electrochemical methods," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 19, pp. 861–871, 2016.
- [17] S. Öztürk, "Synthesis of quinazoline derivative di-cationic surfactants and their corrosion protection of mild steel in acidic media," *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, no. 2, pp. 245–249, 2019.
- [18] S. Öztürk, "Synthesis and corrosion inhibition behavior of novel amide-based quarternary di-cationic surfactants on carbon steel in HCl solutions," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 54, No. 5, pp. 953–962, 2018.

- [19] Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming—Technical delivery conditions, German version EN 10130:2006, DIN (Deutsches Institut für Normung e.V.) Standart, 2007.
- [20] S. Öztürk, “Düşük karbon çeliğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitör özelliği gösteren 4-okso-kinazolin türevi katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi,” *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 22, s. 3, ss. 986–1000, 2018.
- [21] S. Sugden, “The determination of surface tension from the rise in capillary tubes,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 119, pp. 1483–1492, 1921.
- [22] W. Martino, J. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito, and J. Wilkes, “Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids,” *Green Chemistry*, vol. 8, pp. 390–397, 2006.
- [23] M. A. El-Sukkary, A. A. El-Sawy, and F. El-Dib, “Synthetic detergents from crude rice-brain oil,” *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, vol. 15, pp. 317–321, 1987.
- [24] E. Kuliszewska, and L. Brecker, “Gemini surfactants foam formation ability and foam stability depends on spacer length,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 17, pp. 951–957, 2014.
- [25] H. Abdelrazik, M. Mona, and H. A. Rehim, “Surface active hyperbranched polyamideester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media,” *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 62, pp. 95–102, 2015.
- [26] M. Lashgari, M. R. Arshadi, and M. Biglar, “Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 197, pp. 1303–1314, 2010.
- [27] H. Gerengi, M. M. Solomon, S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece, and E. Kaya, “Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 93, pp. 539–553, 2018.
- [28] L. G. Qiu, A. J. Xie, and Y. H. Shen, “A novel triazole-based cationic gemini surfactant: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 269–273, 2005.
- [29] I. Aiad, M. A. Riya, S. M. Tawfik, and M. A. Abousehly, “Protection of carbon steel against corrosion in hydrochloric acid solution by some synthesized cationic surfactants,” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 52, pp. 339–347, 2016.
- [30] P. Tyagi, and R. Tyagi, “Synthesis and physico-chemical properties of novel dialkyl diphosphate gemini surfactants based on octadecanol,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 113, pp. 848–855, 2011.
- [31] K. Taleb, M. Mohamed-Benkada, N. Benhamed, S. Saidi-Besbes, Y. Grohens, and A. Derdour, “Benzene ring containing cationic gemini surfactants: Synthesis, surface properties and antibacterial activity,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 241, pp. 81–90, 2017.
- [32] S. Öztürk, S. Okay, and A. Yıldırım, “Synthesis, anticorrosion, antibacterial, and antifungal activity of new amphiphilic compounds possessing quinazolin-4(3H)-one scaffold,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 69, no. 11, pp. 2205–2214, 2020.
- [33] I. Aiad, M. M. El-Sukkary, E. A. Soliman, M. Y. El-Awady, and S. M. Shaban, “Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by some cationic surfactants,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3524–3535, 2014.
- [34] S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece, and H. Türkdemir, “Flexible semicrown ether-linked symmetric cationic gemini surfactants: Synthesis and evaluation as catalysts for acceleration of diastereoselective [3 + 2] cycloaddition reaction in reversed phase micellar media,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 22, pp. 197–208, 2019.

- [35] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, 2nd ed., New York, USA: John Wiley & Sons, 1989, pp. 84.
- [36] S. G. Oh, and D. O. Shah, “The effect of micellar lifetime on the rate of solubilization and detergency in sodium dodecyl sulfate solutions, *Journal of American Oil Chemists' Society*, vol. 70, no. 7, pp. 673–678, 1993.
- [37] S. Öztürk, A. Yıldırım, M. Çetin and M. Tavashı, “Synthesis of quaternary, long-chain *N*-alkyl amides and their corrosion inhibition in acidic media, *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 17, pp. 471–481, 2014.
- [38] S. Öztürk, M. M. Özkazanlı, İ. Akyıldız, T. Kara, and F. Çelik, “Asidik ortamda korozyon inhibitörü görevi üstlenen üç pozitif azot atomu içeren tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi,” *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s. 21, ss. 669–679, 2021.