

اثر نمک بر پایداری میسل‌های تشکیل شده در مخلوط مواد فعال سطحی برای پاک کردن لکه‌های چربی

مریم معلمی^۱ و بهشته سهرابی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار شیمی فیزیک، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی سطح، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۰، بازنگری اول: بهمن ۱۳۹۰، بازنگری دوم: تیر ۱۳۹۱، پذیرش: مرداد ۱۳۹۱

چکیده: در این مقاله، مخلوط یونی مواد فعال سطحی در حضور نمک بررسی شده است. برای این منظور، تشکیل میسل و جذب مخلوط مواد فعال سطحی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) و سدیم دودسیل سولفات (SDS) در فصل مشترک هوا-آب در غلظت‌های متفاوت نمک به روش کشش سطحی و رسانایی سنجی مورد بررسی قرار گرفته است. انرژی آزاد مخلوط میسلی شدن (ΔG_{mic}) به وسیله‌ی غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) و درجه تفکیک یون مخالف (α) تعیین شده‌اند. در این بررسی برای تعیین تأثیر نمک بر روی فرایند میسلی شدن، تفاوت بین انرژی‌های آزاد مخلوط میسلی شدن SDS/CTAB و CTAB/SDS بین مخلوط‌های آب/نمک محاسبه شده‌اند. مخلوط دو ماده فعال سطحی CTAB و SDS که به مخلوط کاتانیونیک مشهور است، بدون نیاز به انرژی خارجی، ساختارهایی به نام میسل تشکیل می‌دهند. نظر به این که میسل‌ها می‌توانند لکه‌های چربی را درون خود (فاز هیدروکربنی) حل کنند، در این مقاله سعی شده است به کمک دو روش تجربی پایداری ترمودینامیکی میسل‌ها در حضور نمک برای پاک کردن لکه‌های چربی از روی لباس، بررسی شوند.

واژه‌های کلیدی: مخلوط یونی مواد فعال سطحی، غنی از ماده فعال سطحی آنیونی، غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی، کشش سطحی، غلظت اضافی سطح، هدایت سنجی

مقدمه

کشش سطحی به عنوان یک ویژگی فیزیکی-شیمیایی در سطح مشترک گاز-مایع به طور گسترده برای تعیین مقدار CMC بدون هیچ‌گونه مشکل جدی استفاده می‌شود. اگر چه نمودار کشش سطحی در مقابل غلظت مواد فعال سطحی به صورت منحنی است، اما پارامترهای ترمودینامیکی جذب را از روی آن می‌توان به دست آورد [۱].

مطالعه سامانه‌های مواد فعال سطحی نشان می‌دهد، با ورود این مواد به محلول، برهم کنش بین مولکول‌های آب و گروه‌های

فعالیت سطحی و ویژگی‌های میسلی مواد فعال سطحی یک توانایی مهم بوده که مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. میسلی شدن در مواد فعال سطحی در محلول‌ها پس از یک غلظت بحرانی^۱ اتفاق می‌افتد که این پدیده به ساختار مولکولی ماده فعال سطحی، ساختار آب‌گریزی (مانند طول زنجیر هیدروکربن، شاخه‌ای یا زنجیری بودن زنجیر، اشباعی یا غیر اشباعی بودن زنجیر)، فشار، pH، دما و مواد افزودنی آلی و الکترولیت‌ها بستگی دارد.

1. CMC

آب‌گریز افزایش یافته در نتیجه ΔG افزایش می‌یابد. از طرفی با تشکیل میسل، کشش سطحی کاهش یافته است. بنابراین، ΔG کاهش می‌یابد و بدین صورت میسل تشکیل می‌شود. در پی تشکیل میسل، آنتروپی مولکول‌های آب افزایش می‌یابد (عامل موافق با تشکیل میسل)، هم‌چنین آنتروپی مونومرها به علت تجمع آن‌ها کاهش می‌یابد (عامل مخالف با تشکیل میسل)، برهم‌کنش گروه‌های آب‌گریز و آب‌دوست کاهش یافته در نتیجه ΔG کاهش می‌یابد (عامل موافق با تشکیل میسل). زمانی میسل تشکیل می‌شود که عامل‌های موافق بر عامل‌های مخالف غلبه کنند [۲]. با افزایش غلظت مولکول‌های فعال کننده سطح، تعداد میسل‌ها افزایش می‌یابد، اما تعداد مونومرهای آزاد، ثابت و به تقریب برابر با مقدار آن‌ها در نقطه CMC است [۳].

نانوساختارهای میسلی می‌توانند بسته به شرایط محلول، ساختار و شکل‌های متفاوت و نیز اندازه‌هایی با دامنه‌ی توزیع متفاوت را دارا باشند. شکل میسل‌ها در محیط آبی تعیین کننده بسیاری از ویژگی‌های آن‌ها و به پیروی از آن تعیین کننده نوع استفاده و کاربرد آن‌ها برای مقاصد صنعتی و دارویی است. برای مثال، از میسل‌ها برای مطالعه عملکرد غشاهای سلولی و نیز به عنوان حامل‌های دارو استفاده می‌شود.

مواد فعال کننده سطحی را می‌توان به‌طور مجزا یا به‌صورت مخلوط (دو یا چند) مورد مطالعه قرار داد. وقتی آمفی‌فیل‌ها دارای یک سطح بهینه بزرگ ولی یک زنجیر هیدروکربن کوچک هستند میسل کروی تشکیل می‌دهند. بیشتر مولکول‌هایی که میسل کروی تشکیل می‌دهند دارای زنجیر هیدروکربن با حجم کوچک هستند. هم‌چنین آمفی‌فیل‌هایی که سر آن‌ها حامل بار الکتریکی است، به دلیل تمایل بیشتر سرها به آب و افزایش سطح بهینه، میسل کروی تشکیل می‌دهند. اگر یکی از این عامل‌ها نباشد ساختار میسل به صورت یک کره ناقص خواهد شد و اگر کمبود عامل‌ها در حدی باشد که کره ناقص هم نتواند تشکیل شود در این صورت میسل سیلندری یا استوانه‌ای تشکیل خواهد شد. در میسل‌های سیلندری مساحت سطح بهینه کوچک‌تر است در نتیجه آمفی‌فیل‌هایی که میسل کروی می‌سازند با افزایش نمک و

کاهش آب‌دوستی سر باردار شده، میسل سیلندری تشکیل خواهند داد. با افزایش حجم زنجیر هیدروکربن و کاهش مساحت سطح بهینه، فاز دولایه‌ای تشکیل می‌شود که در آن مولکول‌ها دارای دو زنجیر هیدروکربن هستند. زنجیر بیرونی موجب آب‌گریزی بیشتر، در نتیجه افزایش نسبت حجم به طول آن‌ها می‌شود. هرگاه سر مولکول آمفی‌فیل کوچک یا آنیونی و زنجیرهای هیدروکربنی آن اشباع باشند، آنگاه دولایه‌ای مسطح تشکیل می‌شود. این دولایه‌ای‌ها تحرک کمی دارند و وسیکل تشکیل نمی‌دهند [۴].

در غلظت‌های کم، مونومرهای مواد فعال سطحی به‌طور تصادفی در محلول توزیع می‌شوند. اما، با افزایش غلظت مونومر مواد فعال سطحی به شکل‌های متفاوت: کره‌ای، میله‌ای شکل و یا دیسکی که میسل نامیده می‌شوند، تجمع می‌یابند. تشکیل میسل سبب افزایش آنتروپی سامانه می‌شود. بنابراین، عامل پیش برنده تشکیل میسل در مواد فعال سطحی، افزایش آنتروپی است. در بعضی از واکنش‌ها، نوع و شکل میسل روی سرعت واکنش اثر دارد. دلیل آن به احتمال نمایان‌تر بودن بخشی از مولکول است که در واکنش درگیر است. در سطح میسل، لایه‌ای از گروه‌های قطبی حل شده در آب و در بخش داخلی آن دم‌های آب‌گریزی که به وسیله سرهای آب‌دوست پوشیده شده‌اند، قرار می‌گیرند. میسل‌ها اندازه‌های متفاوتی دارند که کوچک‌ترین آن‌ها قطری حدود ۲ برابر طول یک زنجیر هیدروکربن با پیوندهای ترانس دارد [۵].

نمک‌ها به دلیل خنثی کردن بار سر قطبی ماده فعال سطحی باعث کم شدن اثر دافعه می‌شوند. بنابراین، برای کاهش CMC می‌توان از مخلوط ماده فعال سطحی و نمک استفاده کرد به این ترتیب هم از اثرات محیطی مواد فعال سطحی کاسته‌ایم و هم از لحاظ قیمت مقرون به صرفه است. هم‌چنین، از آن‌ها برای افزایش قابلیت مرطوب کنندگی سطوح، پایدار کردن محلول‌های امولسیون، افزایش قدرت شویندگی ترکیبات پاک کننده، شناور سازی کانی‌های معدنی، فرآورده‌های آرایشی و بهداشتی، افزایش بازیافت روغن و در صنایع دارویی به عنوان حامل‌های دارو استفاده می‌شود [۶]. به دلیل این که میسل‌ها می‌توانند لکه‌های چربی را درون خود (فاز هیدروکربنی) حل کنند، در این مقاله سعی شده است به کمک

متفاوت مخلوط آب و نمک (۸، ۲۰، ۵۰ mM) و در غلظت‌هایی بالاتر از نقطه CMC با حجمی معین (۲۵ و ۵۰ میلی لیتر) ساخته شده و محلول‌های تهیه شده ۲۴ ساعت بعد به به‌طور کامل آب مقطر شسته و سپس با استون شستشو داده شد، سپس حلقه پلاتینی را بر روی شعله حرارت داده تا آلودگی‌های احتمالی به‌طور کامل از بین برود. برای کالیبره کردن دستگاه و هم‌چنین مطمئن بودن از تمیزی سل، داخل سل دستگاه ۲۵ میلی لیتر از آب دو بار تقطیر ریخته شده و کشش سطحی آن مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد. آن‌گاه محلول تهیه شده را با سرنگ هامیلتونی به ظرف آزمایش منتقل کرده و در هر مرحله، با سرنگ حدود ۴۰ میکرولیتر به سل دستگاه افزوده و کشش سطحی نمونه افزوده شده سه بار اندازه‌گیری شد. تا غلظت ماده فعال سطحی افزایش و به نقطه CMC برسد، چند نقطه بعد از CMC هم اندازه گرفته شده تا به‌طور کامل اطمینان به‌دست آید که کشش سطحی محلول ثابت و به‌وسیله‌ی حمام ترموستات و با عبور از سل دو جداره کنترل شد. کلیه آزمایش‌ها در این مطالعه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته است. برای محلول سازی از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

روش‌های مورد استفاده

روش کشش سطحی

اندازه‌گیری‌های کشش سطحی یکی از روش‌های معمول برای تخمین CMC و هم‌چنین تعیین عامل‌های سطح است. مزیت این روش، بررسی هم‌زمان دو فاز میسلی و تک لایه است. کشش سطحی با تعریفی متداول میزان نیرویی است که از طرف توده مایع بر سطح وارد می‌شود.

از آن‌جایی که نیروهای وارد بر مولکول‌ها در توده محلول در تمام جهات یکسان است، برآیند کل نیروهای وارد بر یک مولکول صفر است. واحد کشش سطحی در دستگاه SI، $\frac{J}{m^2}$ و در CGS، $\frac{erg}{cm^2}$ است که واحدهای انرژی بر سطح هستند.

در این مقاله اندازه‌گیری‌های کشش سطحی با استفاده از دستگاه تنسیومتر سیگما ۷۰۰ انجام شد. از بین روش‌های متفاوت اندازه‌گیری کشش سطحی، روش حلقه، روش صفحه و روش

دو روش تجربی پایداری ترمودینامیکی میسل‌ها در حضور نمک برای پاک کردن لکه‌های چربی از روی لباس بررسی شوند.

بخش تجربی

مواد مصرفی

۱- هگزا دسیل تری متیل آمونیم برماید (CTAB) ساخت

شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹ درصد

۲- سدیم دودسیل سولفات (SDS) ساخت شرکت مرک با

خلوص ۹۸ درصد

۳- سدیم برماید (NaBr) ساخت شرکت مرک با خلوص بالای

۹۹ درصد

در این مقاله به علت وجود ناخالصی در SDS، کمینه‌ای در نمودار کشش سطحی در مقابل لگاریتم غلظت SDS ظاهر می‌شود که متأسفانه با چند بار خالص سازی هم حذف نشده است. به احتمال این کمینه به خاطر فعالیت سطحی بالای مولکول‌های دودسیل الکل است. دودسیل الکل ممکن است، به‌عنوان یک ناخالصی در نمونه از اول حضور داشته، یا این که ممکن است در اثر آبکافت در محلول به وجود آمده باشد. دودسیل الکل به خاطر فعالیت سطحی بالا، باعث پایین آوردن کشش سطحی SDS می‌شود. وقتی که میسل‌ها شروع به تشکیل شدن می‌کنند ناخالصی‌ها در میسل حل می‌شوند که در نتیجه این عمل غلظت دودسیل الکل هم در محلول و هم در سطح کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، کشش سطحی دوباره شروع به افزایش می‌کند اما CTAB بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت [۷].

شرایط محیطی

ابتدا محلول‌های خالص ۳۰ میلی‌مولاری ستیل تری متیل آمونیم برماید و سدیم دودسیل سولفات و سپس مخلوط کاتانیونیک در ناحیه غنی از ماده فعال سطحی آنیونی (SDS) و در ناحیه غنی از ماده فعال سطح کاتیونی (CTAB) با کسر مولی‌های (۰/۰۱ و ۰/۹۹)، (۰/۰۲ و ۰/۹۸)، (۰/۰۳ و ۰/۹۷)، (۰/۰۴ و ۰/۹۶)، (۰/۰۵ و ۰/۹۵)، (کاتیونی/آنیونی) و (آنیونی/کاتیونی) در غلظت‌های

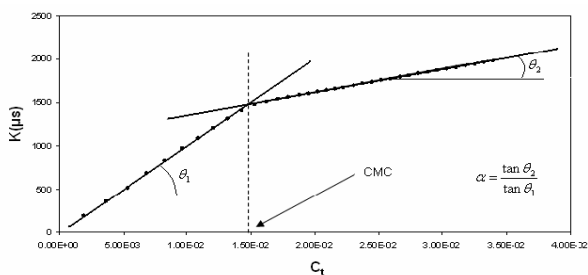
قطره، روش حلقه برای اندازه‌گیری‌ها به کار گرفته شد.

پس از آماده‌سازی دستگاه، برای کالیبره کردن دستگاه و اطمینان از تمیز بودن ظرف نمونه و حلقه، ابتدا در داخل ظرف نمونه، ۲۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر ریخته شد و کشش سطحی آن اندازه‌گیری شد. سپس از هر نمونه محلول‌های مادر با غلظت مشخص تهیه شد، آن گاه با استفاده از سرنگ هاملتونی حجم معینی از محلول‌ها به ۲۵ میلی‌لیتر از حلال که درون ظرف نمونه دستگاه ریخته شده بود، افزوده شد. پس از ۱۵ ثانیه هم زدن محلول با هم‌زن مغناطیسی، کشش سطحی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. این روند آن قدر تکرار شد تا جایی که نمودار به دست آمده که به طور هم‌زمان در حین آزمایش قابل رؤیت و پی‌گیری است، به ناحیه مسطح بعد از نقطه CMC برسد. با روابط متفاوت و از طریق نمودار به دست آمده از هر آزمایش، بسیاری از ویژگی‌ها و عامل‌های سطح مانند γ_{CMC} ، Γ_{max} و A_{min} قابل استخراج است.

روش رسانایی‌سنجی

مقاومت الکتریکی محلول الکترولیت به‌طور معمول به‌وسیله حرکت گونه‌های یونی تعیین می‌شود. انتقال مولکول‌های دوگانه دوست از محلول به درون میسل‌ها شامل تغییر در اندازه و تحرک گونه‌های یونی است. تأثیر این فرایند به‌صورت تغییر در مقاومت الکتریکی محلول پدیدار خواهد شد. این پدیده می‌تواند به‌وسیله اندازه‌گیری‌های رسانایی ویژه، k ، نشان داده شود.

در روش رسانایی‌سنجی با ترسیم مقادیر رسانایی ویژه بر حسب غلظت کل محلول، منحنی به دست می‌آید که نقطه شکست این منحنی، CMC است. شکل ۱ نشان دهنده یک نمونه از منحنی‌های به دست آمده از اندازه‌گیری‌های رسانایی است.



شکل ۱ نمودار کلی رسانایی بر حسب غلظت ماده فعال سطحی

درجه تفکیک یون مخالف، α ، نیز به‌وسیله‌ی رابطه زیر از

نمودارهای رسانایی‌سنجی قابل محاسبه است.

$$\alpha = \left(\frac{dk}{dC}\right)_{C > CMC} / \left(\frac{dk}{dC}\right)_{C < CMC} \quad (1)$$

همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی رسانایی محلول با شیب به نسبت تندی افزایش می‌یابد. این روند تا نقطه CMC ادامه دارد و از آن به بعد و هم‌زمان با تشکیل میسل‌ها درون محلول رسانایی با شیب کمتری افزایش می‌یابد.

برای تعیین رسانایی مواد فعال سطحی خالص و مخلوط آن‌ها از روش رسانایی‌سنجی استفاده شد. برای این منظور رسانایی نمونه‌ها در یک سل دوجداره متصل به یک حمام ترموستات در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد با رسانایی سنج مدل ۴۵۱۰ جن وی اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری‌ها به این شکل انجام شد که ابتدا برای کالیبره کردن دستگاه ۲۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر در بشر اندازه‌گیری ریخته شد و رسانایی دستگاه صفر شد. سپس از محلول‌های مادر با غلظت معین در هر مرحله، حجم معینی به ۲۵ میلی‌لیتر آب موجود در سل دوجداره دستگاه، اضافه شد. پس از ۱۵ ثانیه هم زدن و هم‌چنین ۶۰ ثانیه توقف برای به تعادل رسیدن محلول، رسانایی‌ها اندازه‌گیری شد. از رسم رسانایی‌های خوانده شده از دستگاه (رسانایی‌های ویژه) بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی نمودارهایی حاصل شد که می‌توان اطلاعاتی مانند CMC، α را به‌طور مستقیم و ΔG_{mic} را با استفاده از روابط موجود از آن‌ها استخراج کرد. تمام آزمایش‌ها با این روش نیز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت که این دما در طول آزمایش‌ها به‌وسیله‌ی حمام ترموستات ثابت نگاه داشته شد.

نتیجه‌ها و بحث

افزودن نمک هالیدهای قلیایی مانند: LiCl، NaBr، KCl، تمایل مواد فعال سطحی را در ایجاد ساختارهای خود تجمعی بالا می‌برد. در سامانه‌های مخلوط به دلیل تمایل شدید به تشکیل تجمع‌ها، غلظت بحرانی تشکیل میسل و کشش سطحی بسیار

اثر نمک بر غلظت بحرانی تشکیل میسل

مقادیر CMC که به وسیله روش کشش سطحی و رسانایی سنجی در دو ناحیه غنی از ماده فعال سطحی آنیونی و کاتیونی به دست آمده‌اند، در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. این مقادیر نشان دهنده مقادیر CMC، در غلظت‌های متفاوت نمک برای دو ماده فعال سطحی CTAB و SDS در دو ناحیه غنی از ماده فعال سطحی آنیونی و کاتیونی بدون نمک و در حضور نمک است. از مقادیر جدول ۱ می‌توان فهمید که در همه‌ی سامانه‌های مخلوط مواد فعال سطحی، به دلیل وجود اثر سینرژی، مقادیر CMC کمتر از مقادیر غلظت بحرانی تشکیل میسل برای مواد فعال سطحی خالص است (شکل ۲ و ۳). نمودارهای کشش سطحی بر حسب لگاریتم غلظت ماده فعال سطحی رسم شده است. کشش سطحی محلول با افزایش ماده فعال سطحی، با شیب به نسبت شدیدی کاهش می‌یابد، این روند تا ناحیه تشکیل میسل ادامه دارد و از آن نقطه به بعد کشش سطحی به تقریب ثابت می‌ماند، دلیل کاهش شدید، کشش سطحی، جذب مواد فعال سطحی در سطح مشترک مایع - هوا است، مقدارهای CMC با تعیین نقطه تقاطع دو خطی که از نقطه‌های یاد شده پیش و پس از CMC عبور می‌کند تعیین می‌شود و حضور نمک باعث تشکیل تجمع در غلظت‌های کمتر می‌شود (شکل ۴).

کمتر از حالت خالص آن‌ها است و کم بودن کشش سطحی یکی از شرایط بهبود در خاصیت شویندگی، کف‌کنندگی و... است. البته مطالعات نشان داده نوع نمک نیز در این مطالعات اثر دارد. در این مقاله از نمک NaBr استفاده کردیم که کاتیون آن با کاتیون ماده فعال سطحی آنیونی و آنیون آن با آنیون ماده فعال سطحی کاتیونی مشترک است.

با کمک داده‌های کشش سطحی و همچنین داده‌هایی که از راه رسانایی سنجی به دست آمد، مقادیر CMC در سامانه (نقطه شکست در نمودار کشش سطحی و نمودار رسانایی سنجی) کاتانیونیک در ناحیه غنی از آنیون و کاتیون تعیین گردید، و همچنین از اطلاعات به دست آمده از روش رسانایی سنجی می‌توان درجه یونیزاسیون یون مخالف (α) را محاسبه کرد.

آن‌گاه تأثیر نمک و بر روی CMC و α در سامانه مواد فعال سطحی در مخلوط کاتانیونیک بررسی شده است. در ادامه تأثیر الکترولیت بر روی، برهم‌کنش دو ماده فعال سطحی آنیونی و کاتیونی و پایداری میسل‌های مخلوط مورد مطالعه قرار گرفته است. برای محاسبه مقادیر CMC در روش رسانایی سنجی به طور معمول از نقطه شکست در نمودار رسانایی بر حسب غلظت استفاده می‌شود که به آن روش ویلیام گفته می‌شود.

جدول ۱ غلظت‌های بحرانی تشکیل میسل در غلظت‌های متفاوت نمک (ناحیه غنی از ماده فعال سطحی آنیونی)

نسبت مولی	غلظت نمک (مول بر لیتر)											
	۰		۰/۰۰۸			۰/۰۲			۰/۰۵			
	*CMC _{s,t}	CMC _c	CMC _{s,t}	CMC _c	CMC _{id}	CMC _{s,t}	CMC _c	CMC _{id}	CMC _{s,t}	CMC _c	CMC _{id}	
SDS	۶/۷۸		۳/۲۱			۲/۵۷			۲/۰۹			
۰/۹۹	۳/۸۴	۴/۸۱	۲/۹۰	۲/۴۱	۳/۰۳	۲/۰۹	۱/۶۸	۲/۴۲	۱/۹۲	۱/۹۲	۱/۸۱	
۰/۹۸	۳/۷۱	۳/۷۵	۲/۸۸	۲/۲۵	۲/۸۷	۲/۰۱	۱/۵۹	۲/۲۹	۱/۸۴	۱/۴۲	۱/۶۰	
۰/۹۷	۳/۷۰	۳/۴۵	۲/۰۱	۲/۰۹	۲/۷۳	۱/۶۰	۱/۴۲	۲/۱۷	۱/۵۱	۱/۲۵	۱/۴۳	
۰/۹۶	۲/۵۳	۳/۴۱	۱/۵۹	۱/۳۴	۲/۶۰	۱/۴۲	۱/۲۶	۲/۰۷	۰/۹۰	۰/۸۷	۱/۳۰	
۰/۹۵	۱/۹۵	۳/۰۵	۰/۷۳	۰/۸۱	۲/۴۹	۱/۲۵	۰/۹۶	۱/۹۷	۰/۷۳	۰/۶۱	۱/۱۹	

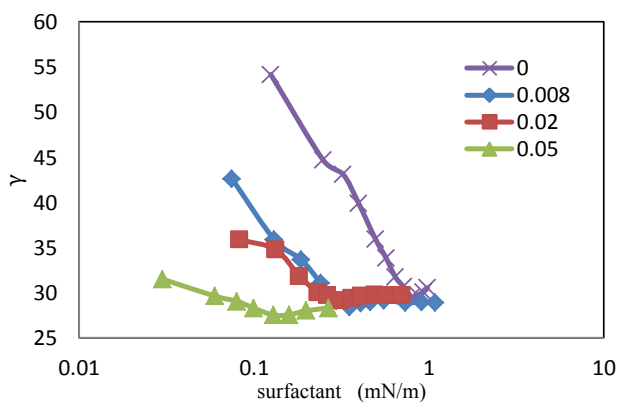
CMC_{st} = کشش سطحی

CMC_c = رسانایی سنجی

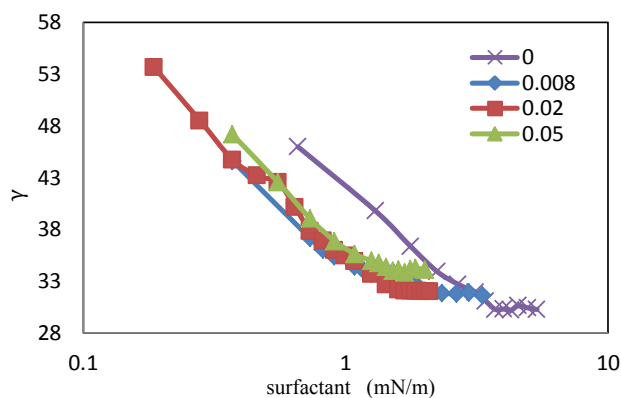
* CMCها بر حسب (مول بر لیتر) هستند.

جدول ۲ غلظت‌های بحرانی تشکیل میسل در غلظت‌های متفاوت نمک (ناحیه غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی)

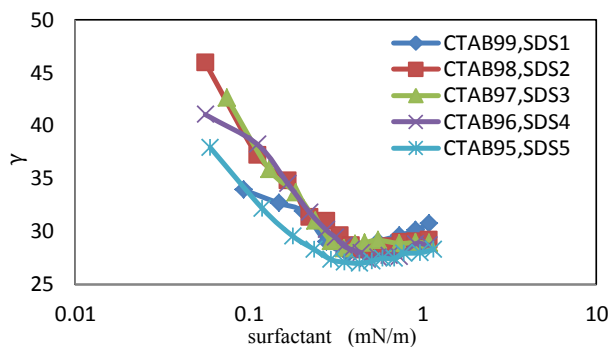
نسبت مولی	غلظت نمک (مول بر لیتر)										
	۰		۰/۰۰۸			۰/۰۲			۰/۰۵		
	$^{\circ}CMC_{s,t}$	CMC_c	$CMC_{s,t}$	CMC_c	CMC_i	$CMC_{s,t}$	CMC_c	CMC_i	$CMC_{s,t}$	CMC_c	CMC_{id}
CTAB	۰/۹۱۰		۰/۴۷۴			۰/۳۶۹			۰/۱۳۰		
۰/۹۹	۰/۷۳۱	۰/۷۸۷	۰/۳۷۰	۰/۴۱۳	۰/۴۷۸	۰/۲۴۸	۰/۲۹۷	۰/۳۷۲	۰/۱۱۹	۰/۱۱۹	۰/۱۳۱
۰/۹۸	۰/۷۶۳	۰/۸۱۰	۰/۳۸۸	۰/۴۴۳	۰/۴۸۲	۰/۲۷۸	۰/۲۳۸	۰/۳۷۵	۰/۱۲۹	۰/۱۲۵	۰/۱۳۲
۰/۹۷	۰/۷۸۷	۰/۸۲۳	۰/۴۰۶	۰/۴۴۹	۰/۴۸۶	۰/۳۱۳	۰/۲۴۰	۰/۳۷۸	۰/۱۳۱	۰/۱۲۷	۰/۱۳۳
۰/۹۶	۰/۸۱۱	۰/۸۸۴	۰/۴۵۳	۰/۴۱۴	۰/۴۹۰	۰/۲۸۰	۰/۱۸۸	۰/۳۸۲	۰/۱۳۶	۰/۱۲۹	۰/۱۳۵
۰/۹۵	۰/۸۳۵	۰/۸۹۲	۰/۴۷۱	۰/۴۷۲	۰/۴۹۵	۰/۳۴۵	۰/۲۲۳	۰/۳۸۵	۰/۱۴۵	۰/۱۴۹	۰/۱۳۶



شکل ۳ کشش سطحی در ناحیه غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی (CTAB97/SDS3) در غلظت‌های متفاوت نمک



شکل ۲ کشش سطحی در ناحیه غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی (SDS97, CTAB3) در غلظت‌های متفاوت نمک



شکل ۴ کشش سطحی در ترکیب درصدی متفاوت ناحیه غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی با غلظت نمک ۰/۰۰۸ مولار

متفاوت نمک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد برای کسر مولی‌های متفاوت SDS و CTAB مقایسه شد. از داده‌های به‌دست آمده مشاهده می‌شود، که CMC به‌دست آمده از داده‌های کشش سطحی برای مواد فعال سطحی خالص و مخلوط در مخلوط کاتانیونیک با داده‌های به‌دست آمده از رسانایی‌سنجی مطابقت خوبی دارد. مقادیر CMC برای دو نوع مخلوط SDS و CTAB از رابطه‌ی کلیت نیز محاسبه شده و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از مقادیر جدول‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، در دو ناحیه غنی از آنیون و غنی از کاتیون، مقادیر تجربی در بیشتر موارد از مقادیر محاسبه شده کمتر هستند که این نتیجه را می‌توان به برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای بین مواد فعال سطحی در مخلوط میسل‌ها نسبت داد که در محاسبات کلیت وارد نمی‌شوند. ابتدا حالت ایده‌آل مخلوط میسل‌ها را در نظر می‌گیریم، برای بررسی حالت ایده‌آلی، از معادله‌ی کلیت استفاده می‌شود، که این معادله بر اساس مدل ترمودینامیک شبه فازی است.

$$\frac{1}{cmc_{id}} = \frac{\alpha_1}{cmc_1} + \frac{\alpha_2}{cmc_2} \quad (2)$$

که α_1 و α_2 کسرهای مولی مواد فعال سطحی آنیونی و کاتیونی در محلول است.

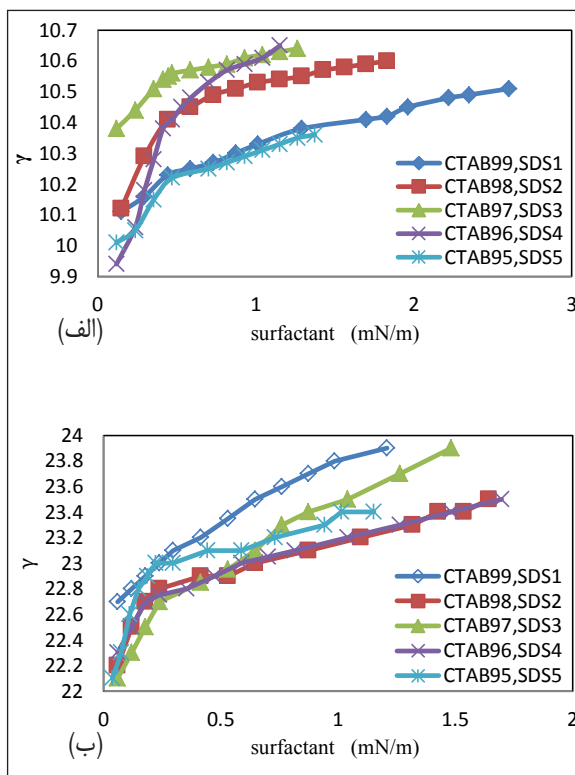
CMC_{id} ، CMC، مخلوط ایده‌آل و CMC_1 و CMC_2 غلظت‌های بحرانی میسلی شدن مواد فعال سطحی آنیونی و کاتیونی را نشان می‌دهند.

تعیین درجه تفکیک یون مخالف

در جدول ۳ درجه تفکیک یون مخالف مخلوط کاتانیونیک SDS و CTAB در دو ناحیه غنی از ماده فعال سطحی آنیونی و کاتیونی در حضور و غیاب نمک با استفاده از روش رسانایی‌سنجی به‌دست آمده است.

در جدول ۳ مشاهده می‌شود، که درجه تفکیک یون مخالف در مخلوط غنی از ماده فعال سطحی کاتیونی کوچک‌تر از مخلوط غنی از ماده فعال سطحی آنیونی است، در مولکول SDS به علت وجود رزونانس، بار در سر مولکول پخش است، اما در مولکول

نتیجه‌ها نشان می‌دهد CMC سامانه‌های مخلوط از CMC خالص در حضور نمک کمتر است زیرا در سامانه مخلوط در حضور نمک دافعه الکتروستاتیک بین گروه‌های سرکم شده و میسل‌ها در غلظت‌های کمتری تشکیل می‌شوند. جدول‌های ۱ و ۲ در دو ناحیه‌ی غنی از ماده فعال سطحی آنیونی و کاتیونی نشان می‌دهد که CMC مخلوط مواد فعال سطحی در حضور الکترولیت کاهش می‌یابد و هرچه غلظت نمک افزایش می‌یابد این کاهش بیشتر می‌شود زیرا در غلظت بالاتر یون‌های Na^+ و Br^- افزایش یافته، دافعه الکتروستاتیک گروه‌های سر بیشتر کاهش می‌یابد و در نتیجه CMC کاهش می‌یابد (شکل ۵).



شکل ۵ نمودار رسانایی‌سنجی در ترکیب درصدی متفاوت ناحیه غنی از کاتیون با غلظت نمک الف) ۰٫۰۰۸ مولار و ب) ۰٫۰۲ مولار

مقایسه داده‌های CMC به‌دست آمده از کشش سطحی با داده‌های رسانایی‌سنجی

داده‌های به‌دست آمده از کشش سطحی و رسانایی‌سنجی در سامانه SDS، CTAB و مخلوط کاتانیونیک شامل غلظت‌های

تعیین انرژی آزاد با در نظر گرفتن اثر یون مخالف

به دلیل وجود یون مخالف در ساختار مواد فعال سطحی یونی، می‌توان رابطه تشکیل میسل را به صورت زیر در نظر گرفت:

$$\Delta G = (2 - \alpha)RT \ln(\chi_{CMC}) \quad (3)$$

که در آن α درجه تفکیک یون‌های متصل به ماده فعال سطحی است که با کمک داده‌های رسانایی سنجی به دست آمده است، مقدار α به دانسیته بار سطح میسل وابسته است، با زیاد شدن یون‌ها در محلول، بارهای با بار مخالف تمایل بیشتری دارند که به سرهای قطبی مواد فعال سطحی بچسبند در نتیجه درجه تفکیک یون‌های با بار مخالف کاهش می‌یابد.

به طور کلی SDS دارای CMC بالایی است ولی پس از افزودن CTAB مشاهده می‌شود که مقدار CMC سامانه خیلی پایین می‌آید، وقتی نمک به این سامانه افزوده می‌شود با کاهش دافعه بین گروه‌های سر، تشکیل میسل در غلظت‌های پایین‌تری صورت گرفته، در نتیجه تشکیل میسل خودبه خودی‌تر می‌شود. در ضمن هرچه طول زنجیر بیشتر باشد (CTAB)، انرژی آزاد، منفی‌تر و میسل پایدارتر می‌شود پس مقادیر انرژی میسلی شدن در ناحیه غنی از کاتیون منفی‌تر است، مقادیر این عامل در جدول ۴ آورده شده است.

CTAB بار در سر متمرکز است. بنابراین، جدا شدن یون مخالف در SDS نسبت به CTAB راحت‌تر است. با افزایش غلظت نمک در مواد فعال سطحی خالص مشاهده می‌شود که درجه یونش یون مخالف کاهش یافته است. نمک باعث کاهش بار در سطح میسل می‌شود که نشان دهنده افزایش درجه پیوند یون مخالف به دلیل خنثی شدن سطح است. از این رو، درجه یونش یون مخالف کاهش می‌یابد.

جدول ۳ درجه تفکیک یون مخالف در غلظت‌های متفاوت نمک (ناحیه غنی از آنیون و کاتیون)

غلظت نمک (مول بر لیتر)					
نسبت مولی	•	۰/۰۰۸	۰/۰۲	۰/۰۵	•
		α	α	α	
SDS	۰/۹۹	۰/۴۳۱	۰/۵۷۳	۰/۲۱۴	۰/۱۸۲
	۰/۹۸	۰/۶۳۲	۰/۶۲۲	۰/۵۱۳	۰/۳۵۲
	۰/۹۷	۰/۷۵۳	۰/۷۱۳	۰/۶۷۵	۰/۲۰۲
	۰/۹۶	۰/۸۵۳	۰/۳۹۸	۰/۴۰۱	۰/۱۷۴
	۰/۹۵	۰/۸۷۲	۰/۲۹۲	۰/۲۸۲	۰/۱۷۲
CTAB	۰/۹۹	۰/۴۱۵	۰/۳۹۳	۰/۵۰۷	۰/۱۳۷
	۰/۹۸	۰/۳۷۳	۰/۱۳۴	۰/۱۴۴	۰/۱۲۳
	۰/۹۷	۰/۳۵۳	۰/۲۰۳	۰/۲۵۱	۰/۱۷۸
	۰/۹۶	۰/۳۶۱	۰/۲۳۰	۰/۲۲۷	۰/۱۹۲
	۰/۹۵	۰/۳۷۶	۰/۲۶۲	۰/۲۶۴	۰/۲۱۶

جدول ۴ مقادیر عامل انرژی آزاد میسلی شدن در غلظت‌های متفاوت نمک (ناحیه غنی از آنیون و کاتیون)

غلظت نمک (مول بر لیتر)									
نسبت مولی	•	۰/۰۰۸		۰/۰۲		۰/۰۵		•	•
		α	$\Delta G_{mic}(kJ/mol)$	α	$\Delta G_{mic}(kJ/mol)$	α	$\Delta G_{mic}(kJ/mol)$		
SDS	۰/۹۹	۰/۴۳۱	-۲۶/۱۰	۰/۵۷۳	۳۴/۸۶	۰/۲۱۴	-۴۵/۰۸	۰/۱۸۲	۴۶/۲۷
	۰/۹۸	۰/۶۳۲	-۳۲/۵۹	۰/۶۲۲	۳۳/۶۸	۰/۵۱۳	-۳۷/۶۷	۰/۳۵۲	۴۲/۱۱
	۰/۹۷	۰/۷۵۳	-۲۹/۷۱	۰/۷۱۳	۳۲/۶۱	۰/۶۷۵	-۳۴/۳۲	۰/۲۰۲	۴۶/۸۳
	۰/۹۶	۰/۸۵۳	-۲۸/۴۰	۰/۳۹۸	۴۱/۵۲	۰/۴۰۱	-۴۱/۸۹	۰/۱۷۴	۴۹/۹۰
	۰/۹۵	۰/۸۷۲	-۲۸/۶۶	۰/۲۹۲	۴۷/۵۵	۰/۲۸۲	-۴۵/۵۵	۰/۱۷۲	۵۰/۹۰
CTAB	۰/۹۹	۰/۴۱۵	-۴۵/۱۳	۰/۳۹۳	۴۷/۴۵	۰/۵۰۷	-۴۵/۵۷	۰/۱۳۷	۶۰/۲۵
	۰/۹۸	۰/۳۷۳	-۴۴/۱۳	۰/۱۳۴	۵۴/۸۸	۰/۱۴۴	-۵۶/۱۲	۰/۱۲۳	۶۰/۳۳
	۰/۹۷	۰/۳۵۳	-۴۵/۵۵	۰/۲۰۳	۵۲/۶۵	۰/۲۵۱	-۵۲/۳۷	۰/۱۷۸	۵۸/۴۹
	۰/۹۶	۰/۳۶۱	-۴۲/۲۱	۰/۲۳۰	۵۱/۳۸	۰/۲۲۷	-۵۳/۵۸	۰/۱۹۲	۵۷/۸۷
	۰/۹۵	۰/۳۷۶	-۴۴/۶۸	۰/۲۶۴	۵۱/۵۶	۰/۲۶۲	-۵۰/۲۸	۰/۲۱۶	۵۶/۸۲

نتیجه گیری

استفاده از نمک در مخلوط مواد فعال سطحی باعث بزرگ‌تر شدن اندازه میسل‌ها و وسیکل‌ها می‌شود. بنابراین، استفاده از آن‌ها در صنایع شوینده سبب حل کردن مقدار بیشتری از آلودگی درون این ساختارها می‌شود و همچنین با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از عامل انرژی آزاد تشکیل میسل، افزودن نمک باعث خودبه‌خودی‌تر شدن تشکیل این ساختارها می‌شود. غلظت بحرانی تشکیل میسل که از کشش سطحی و رسانایی‌سنجی به‌دست آوردیم، بیان‌گر آن است که با افزایش غلظت نمک میسل‌ها زودتر تشکیل می‌شوند. بنابراین، با مقدار کمتری از مواد فعال سطحی، کارایی پاک‌کنندگی آن‌ها را افزایش داده‌ایم.

مواد فعال سطحی برای پایدارسازی و تشکیل حباب‌ها نقش عمده‌ای دارند که در آن‌ها غلظت بحرانی میسلی پارامتر مهمی است که تأثیر زیادی روی توزیع اندازه ذرات دارد. اطلاعات در مورد این مقدار چه از جهت علمی و چه از نقطه نظر درک عملی این‌که مواد فعال سطحی چگونه رفتار می‌کنند حایز اهمیت است. عامل‌های زیادی از قبیل افزایش الکترولیت، دما، افزایش اصلاح‌کننده‌های آلی، قدرت یونی محلول آبی، و حضور افزودنی‌های متفاوت، این مقدار را از مقدار واقعی آن در آب خالص متفاوت می‌کند.

مراجع

- [1] Schramm, L.; surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry, United Kingdom, 24, 122-127, 2000.
- [2] سهرابی، ب؛ "بررسی دیاگرام فاز میسل مواد فعال سطحی در محلول‌های مایه"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۸۳.
- [3] Mittal, K.L.; Shah, D.O.; "adsorption and aggregation of surfactant in solution", Marcel Dekker, New York, Basel, 189-193, 1998.
- [4] Hird, M.; Collings, P.J.; "Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics", London, Taylor and Francis, 98-101, 1997.
- [5] Croce, V.; Cosgrove, T.; Dreiss, C.A.; Langmuir, 20, 7984-7990, 2004.
- [6] Zana, R.; "Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles, and lyotropic phases", 125, 146-150, 2005.
- [7] Javadian, S.; Gharibi, H.; Broomand, Z.; Sohrabi, B.; J. Colloid and Interface Science, 318, 449-456, 2008.

The salt effect on the formed micelles stability in the mixed surfactants for removing oily dirt

B. Sohrabi^{1,*} and M. Moallemi²

1. MSc in Physical Chemistry, Department of chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2. Assistant Prof. Physical Chemistry, Surface Chemistry Research Laboratory, Department of chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: April 2011, First Revised: February 2012, Second Revised: July 2012, Accepted: August 2012

Abstract: The effect of salt concentration on thermodynamic stability of aggregations in anionic and cationic-rich mixtures of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) and SDS (sodium dodecyl sulfate) were investigated using conductometry and surface tension. The micellization free energy (ΔG_{mic}) by critical micellization concentration (CMC) and degree of counter ion binding were determined. The results showed that the formation of mixed aggregates was more spontaneous in anionic-rich than cationic rich region. Also, electrostatic repulsion between head groups was reduced by using salt addition and micelle was formed. It was observed that, for both the planar air/aqueous interface and micellar systems, the nonideality decreased as the amount of electrolyte in the aqueous medium was increased. This was attributed to a decrease of the surface charge density caused by increasing the concentration of bromide ions. Also, the thermodynamic stability of micelles in presence of salt for removing oily dirt was investigated

Keywords: Catanionic mixtures, Anionic-rich, Cationic-rich, Surface tension, Surface excess concentration, Conductometry