

## بررسی برهمکنش مواد فعال سطحی دوپیکره و مواد رنگزای آلی برای افزایش حالیت رنگ در میسل‌های مواد فعال سطحی

سارا فاضلی و بهشته سهرابی\*

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: اسفند ۱۳۸۹، بازنگری: اسفند ۱۳۸۹، پذیرش: فروردین ۱۳۹۰

### چکیده:

در این مطالعه، برهم کنش بین رنگ آنیونی سان‌ست زرد و دو ماده فعال سطحی کاتیونی دودسیل تری متیل آمونیم برامید دوپیکره با واصل‌های سه و شش کربنه (۳ و ۶ و ۱۲-S-۱۲-S) گزارش شده است. از طیف بینی جذبی مرئی - فرابنفش و اندازه‌گیری رسانایی سنجی، به عنوان روش‌های تجربی استفاده شده است. در غلظت‌های بسیار کم ماده فعال سطحی، رنگ سان‌ست زرد، تشکیل زوج یون‌های رنگ- ماده فعال سطحی را می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که ماده فعال سطحی دوپیکره با طول فضا‌ساز کوتاه، بیشترین برهم کنش را با رنگ آنیونی دارد. این نوع برهم کنش‌ها بین رنگ- ماده فعال سطحی باعث تغییر طیف‌های الکترونی و تغییر ساختار تک لایه و میسلی ماده فعال سطحی می‌شوند. همچنین افزایش غلظت ماده فعال سطحی دوپیکره با طول فضا‌ساز کوتاه، (زیر نقطه CMC)، باعث یک جابجایی قرمز (باتوکرومیک) می‌شود. این نتیجه به دلیل برهم‌کنش‌های موجود بین رنگ و ماده فعال سطحی دوپیکره است. جابجایی باتوکرومیک، مربوط به ساختار خطی رنگ و وجود دو گروه سولفانات است، که منجر به انحلال پذیری بیشتر رنگ در آب می‌شود و برهم‌کنش‌های آگریزی کمتری با ماده فعال سطحی دوپیکره نشان می‌دهند. در غلظت‌های پایین ماده فعال سطحی دوپیکره، بیشتر برهم‌کنش‌ها از نوع الکترواستاتیک، بین رنگ آنیونی و ماده فعال سطحی کاتیونی است.

**واژه‌های کلیدی:** ماده فعال سطحی دو پیکره، مواد رنگزای آلی، رسانایی سنجی، طیف بینی جذبی مرئی - فرابنفش.

### مقدمه

فعال سطحی دو پیکره (که دیمریک<sup>(۳)</sup> هم نامیده می‌شوند) دسته‌ی جدیدی از مواد فعال سطحی هستند که از قسمت‌های آمفی‌فیلیک<sup>(۴)</sup> یکسان یا متفاوت ساخته شده‌اند که دارای ساختار مواد فعال سطحی رایج هستند که به‌وسیله‌ی یک گروه فضا‌ساز<sup>(۵)</sup>

مولکول‌های مواد فعال سطحی به عنوان عامل ترکنده<sup>(۱)</sup>، بکنواخت کننده<sup>(۲)</sup> و افزایش دهنده‌ی حل شونده‌ی مواد رنگزای آلی با انحلال‌پذیری کم در آب بکار می‌روند [۱]. مواد

1. Wetting agent

2. Leveling agent

3. Dimeric

4. Amphiphilic

5. Spacer

انگبرس در سال ۲۰۰۱ بررسی‌هایی در زمینه تجمع‌های تشکیل شده بین مواد فعال سطحی دویپیکره با رنگ متیل نارنجی<sup>(۷)</sup> (MO) در محلول‌های آبی انجام داده است. در این مطالعه تغییرات ویژگی‌های طیفی مربوط به رنگ، به تجمع‌های رنگ به صورت تجمع‌های H، ایجاد ایزومرهای سیس و ترانس و تشکیل زوج یون<sup>(۸)</sup> نسبت داده شده است. در این بررسی تجمع‌هایی از رنگ و ماده‌ی فعال سطحی در نسبت‌های مولی ۱:۲ مشاهده شد. ریخت‌شناسی تجمع‌های تشکیل شده به‌طور انحصاری برای مواد فعال سطحی دویپیکره ۱۲-n-۱۲ و متیل ناگستره‌ی به طول فضا ساز بستگی دارد. به طوری که برای مواد فعال سطحی که دارای طول فضا ساز کوتاهی هستند ( $n=۲,۳$ ) میسل‌های حلزونی شکل، موادی که دارای طول فضا ساز متوسطی هستند ( $n=۴-۱۲$ ) میسل‌های استوانه‌ای و مواد فعال سطحی با طول فضا سازهای بلند ( $n=۲۰-۱۶$ ) تشکیل وسیکل می‌دهند. [۴].

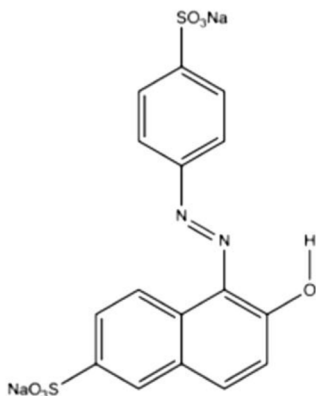
سالیها<sup>(۹)</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۹، انحلال‌پذیری و برهم‌کنش متیل نارنجی و دودسیل تری‌متیل آمونیم برماید (DTAB) و یک سری از مواد فعال سطحی دویپیکره کاتیونی  $m-s-m$ ،  $m=۱۰, ۱۲, ۱۴$  و  $s=۲,۳,۴$  را با فن طیف‌بینی مورد بررسی قرار دادند. تأثیر طول زنجیر آب‌گریز و نیز طول فضا ساز، روی غلظت بحرانی تشکیل تجمع (CAC)<sup>(۱۰)</sup> و CMC مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها دلیل اصلی تشکیل تجمع‌های رنگ و مواد فعال سطحی را وجود نیروهای الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت مواد فعال سطحی کاتیونی و گروه‌های آنیونی سولفاتان رنگ و نیز برهم‌کنش‌های آب‌گریزی معرفی کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش طول زنجیر آلکیلی و همچنین افزایش طول فضا ساز میزان برهم‌کنش‌ها بیشتر می‌شود. در این مطالعه‌ها، با افزایش غلظت ماده‌ی فعال سطحی، جابه‌جایی باتوکرومیک دیده می‌شود. این جابه‌جایی مشخصه‌ای از نوار جذبی متیل اگستره‌ی متصل شده به میسل‌های مواد فعال سطحی کاتیونی است و نیز با افزایش انحلال رنگ در محیط میسلی شدت نوار جذبی در ماکسیمم طول موج ( $\lambda_{max}$ ) افزایش می‌یابد. جابه‌جایی مشاهده

به یکدیگر متصل شده‌اند. طول گروه فضا ساز، یکی از عامل‌ها کنترل کننده برهم‌کنش‌های موجود بین رنگ و مواد فعال سطحی است. پژوهش‌های گسترده‌ای روی مزیت‌های مواد فعال سطحی دو پیکره نسبت به مواد فعال سطحی رایج انجام شده است. زمانی که گروه‌های فضا ساز کوتاه هستند، گروه‌های آب‌گریز بیشتر در هم فشرده می‌شوند و ساختارهای چند لایه‌ای را تشکیل می‌دهند که این امر باعث افزایش هم‌چسبی فیلم بین سطحی شده و در نتیجه خاصیت کف‌کنندگی و امولسیون‌کنندگی این مواد افزایش می‌یابد که این یک ویژگی مطلوبی است [۲].

مشاهده شده است که در غلظت‌های بسیار دور از CMC ماده‌های فعال سطحی، برهم‌کنش‌های رنگ و ماده‌های فعال سطحی با بارهای مخالف هم، منجر به تشکیل تجمع‌های رنگ - ماده فعال سطحی می‌شود که موضوع جالب توجهی است [۱]. تجمع‌ها با پیدایش یک نوار جذبی جدید در طیف جذبی مرئی - فرابنفش نشان داده می‌شود که موقعیت این نوار نسبت به نوار جذبی مربوط به رنگ خالص، در طول موج متفاوتی است. توضیحات متفاوتی برای این امر ارائه شده است. ایزومری شدن سیس - ترانس بخش آروبنزن رنگ، تشکیل زوج یون‌های رنگ - ماده‌ی فعال سطحی و تجمع‌های رنگ از جمله‌ی آن‌ها است [۲]. پژوهشگران، دلیل اصلی تشکیل تجمع‌های رنگ و ماده‌های فعال سطحی را، وجود دو نیروی الکترواستاتیکی و آب‌گریزی بین ماده‌های فعال سطحی و رنگ تشخیص داده‌اند. مطالعه و بررسی محلول‌های حاوی رنگ و ماه‌های فعال سطحی با روش‌های آزمایشگاهی متفاوتی امکان‌پذیر است. از جمله‌ی این روش‌ها، می‌توان به کشش سطحی<sup>(۱)</sup>، طیف‌بینی جذبی مرئی - فرابنفش<sup>(۲)</sup>، رسانایی سنجی<sup>(۳)</sup>، ولتامتری چرخه‌ای<sup>(۴)</sup>، رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR)، روش فلورسانس<sup>(۵)</sup>، اندازه‌گیری پتانسیل زتا<sup>(۶)</sup> و چندین روش دیگر اشاره کرد. در این میان طیف‌بینی جذبی فرابنفش - مرئی بیشترین کاربرد را دارد. اطلاعات مربوط به ویژگی‌های سطحی و میسلی را می‌توان از طریق هر کدام از این روش‌ها به دست آورد.

|                    |                            |                  |                      |  |
|--------------------|----------------------------|------------------|----------------------|--|
| 1. Surface tension | 2. UV-visible Spectroscopy | 3. Conductometry | 4. Cyclic voltametry | 5. Fluorescence                        |
| 6. Zeta potential  | 7. Methyl Orange           | 8. Ion pair      | 9. Saliha            | 10. Critical aggregation concentration |

### ۳- رنگ سان‌ست زرد



این رنگ، یک رنگ مونوازو دوآنیونی است. شماره‌ی این رنگ در شماره گذاری جهانی برابر ۱۵۹۸۵ و نام آن Orange yellow S است. نام کامل آن دی‌سدیم ۶-هیدروکسی-۵-سولفوناتوفنیل آزو-۲-نفتالن-سولفونات<sup>(۱)</sup> است و فرمول آن  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$  با وزن مولکولی ۴۵۲٫۳۸ گرم بر مول است. این رنگ در آب به راحتی حل شده ولی در حلال‌های آلی مثل اتانول به سختی حل می‌شود. محلول‌های خنثی یا اسیدی این رنگ در آب به رنگ زرد- نارنجی است، در حالیکه در محلول‌های بازی قرمز- قهوه‌ای است. مواد فعال سطحی و رنگ مورد استفاده در این پژوهش، به‌وسیله‌ی دکتر تهرانی بقا در پژوهشکده رنگ تهیه شده‌اند.

#### شرایط محیطی

ابتدا محلول ۴۰ میکرومولار رنگ سان‌ست زرد به عنوان محلول مادر تهیه شد و سپس با استفاده از آن محلول‌های مواد فعال سطحی ساخته شدند. با توجه به این‌که در روش رسانایی سنجی از تیتراسیون با سرنگ استفاده می‌شود، غلظت‌های مواد فعال سطحی با توجه به CMC آن‌ها تهیه شد. در ساخت تمامی محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است. محلول‌های حاوی رنگ در ظروف تیره و فویل آلومینیمی نگهداری شدند. در روش

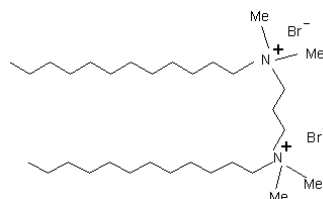
شده برای ماده‌ی فعال سطحی دوپیکره در مقایسه با ماده‌ی فعال سطحی رایج به دلیل آب‌گریزی بیشتر آن‌ها بیشتر است [۵]. هدف اصلی این پژوهش، بررسی نوع و قدرت برهم‌کنش بین مواد فعال سطحی کاتیونی دوپیکره (با فضا‌سازهای متفاوت) و رنگ آنیونی سان‌ست‌زرد است. هم‌چنین، نوع ساختارهای تجمعی تشکیل شده در ناحیه میسل، با استفاده از فن پتانسیل زتا، مورد بررسی قرار گرفته است و اندازه‌گیری اندازه‌ی ذرات با استفاده از این فن، به عنوان معیاری از تعداد رنگ قرار گرفته در سطح میسل‌های مواد فعال سطحی است.

### بخش تجربی

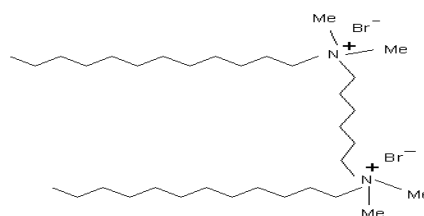
#### مواد مصرفی

مواد فعال سطحی مورد استفاده در این پروژه، شامل دو نوع ماده فعال سطحی دوپیکره با طول فضا‌سازهای متفاوت هستند.

۱- دودسیل تری متیل آمونیم برماید دوپیکره با فضا‌ساز سه کربنه (۱۲-۳-۱۲)



۲- دودسیل تری متیل آمونیم برماید دوپیکره با فضا‌ساز شش کربنه (۱۲-۶-۱۲)



1. Disodium 6-hydroxy-5-(4-sulfonatophenylazo)-2-naphthalene-sulfonate

مهاجرت گونه‌های باردار مثبت به طرف کاتد و گونه‌های باردار منفی به طرف آند بر اثر اعمال پتانسیل است. رسانایی، مقیاسی از جریانی است که از اعمال یک نیروی الکتریکی معین حاصل می‌شود، مستقیماً به تعداد ذرات باردار موجود در محلول بستگی دارد. تمام ذرات در فرایند رسانایی شرکت دارند، ولی جزئی از جریان که به وسیله‌ی یک گونه خاص حمل می‌شود، به وسیله غلظت نسبی و تحرک ذاتی آن گونه در محیط تعیین می‌گردد. تحرک یونی عامل بسیار مهمی در اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی محلول است. تحرک یونی به عامل‌هایی از قبیل: حلال‌پوشی حلال، پیوند هیدروژنی و اندازه یون بستگی دارد. هر چه اندازه یون کوچکتر باشد، تحرک یونی بیشتر شده و در نتیجه رسانایی یونی افزایش می‌یابد. رسانایی یک محیط، عکس مقاومت الکتریکی آن،  $R$  بر حسب اهم است. واحد رسانایی،  $\text{ohm}^{-1}$  است که در برخی مواقع آن را زیمنس نیز می‌نامند. مقدار رسانایی که از طریق دستگاه رسانایی سنجی به دست می‌آید، رسانایی ویژه است که با رابطه (۱) مشخص می‌شود.

$$k = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (1)$$

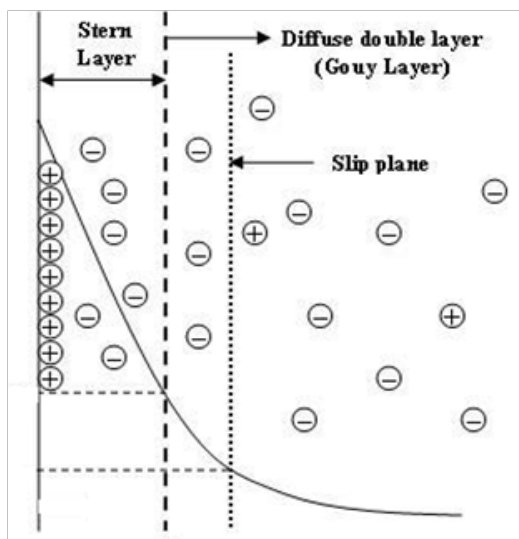
در این رابطه  $k$  رسانایی ویژه،  $R$  مقاومت،  $l$  فاصله بین دو الکترود و  $A$  مساحت سطح الکترود است. بدین ترتیب واحد  $k$ ,

رسانایی سنجی، ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۴۰ میکرومولار سانست زرد در ظرف نمونه ریخته شد و محلول مخلوط رنگ و سانست زرد با استفاده از سرنگ در ظرف نمونه تیترا شدند. بنابراین در طول آزمایش غلظت رنگ ثابت بود. پس از هر تیترا محلول ۱ دقیقه هم خورد و ۲ دقیقه برای به تعادل رسیدن به آن زمان داده شد. در روش UV-vis محلول‌ها با غلظت متفاوت مواد فعال سطحی ۵ دقیقه قبل از هر آزمایش تهیه شد. دمای آزمایش‌ها همواره با استفاده از چرخه‌ی بس‌آلترا در ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد.

#### فن‌های استفاده شده

#### روش رسانایی سنجی

یکی از قدیمی‌ترین روش‌های مطالعه‌ی برهمکنش رنگ - ماده فعال سطحی، استفاده از روش رسانایی سنجی می‌باشد. دو نوع روش بر اساس اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی محلول‌ها پایه‌گذاری شده است که عبارت‌اند از روش‌های اندازه‌گیری مستقیم رسانایی و تیتراسیون‌های رسانایی سنجی. مزیت این روش‌ها، سادگی و حساسیت به نسبت خوب آن‌هاست. هدایت یک جریان الکتریکی به وسیله‌ی یک محلول الکترولیت، شامل



شکل ۱ شمایی از لایه استرن و لایه نفوذ.

$\text{Scm}^{-1}$  (زیمنس بر سانتی متر) است.

مقداری از تابش برانگیخته شده و پیک‌های جذبی مفیدی در ناحیه فرابنفش و مرئی نشان می‌دهند. مطالعه پیک مخلوط‌ها نیز اطلاعات مفیدی در مورد برهم‌کنش مواد با یکدیگر به ما می‌دهد. انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  که بالاتر از طول موج ۳۰۰ نانومتر ظاهر می‌شوند، شدیداً تحت تأثیر قطبیت محیط اطراف گروه رنگ‌زا قرار می‌گیرند. برای این منظور در این مقاله پیک جذبی مرئی-فرابنفش به صورت خالص و مخلوط دوتایی مورد مطالعه قرار گرفت.

دستگاه تک پرتوی متشکل از یک منبع نوری، یک صافی یا یک تکفامساز برای گزینش طول موج، سلول‌های جفت و جور شده‌ای که بتوانند به‌طور متناوب در مسیر باریکه تابش قرار گیرند، یک ترانسدیوسر، یک تقویت‌کننده و یک وسیله قرائت. جهت اندازه‌گیری طیف‌های جذبی فرابنفش - مرئی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل شیمادزو مینی ۱۲۴۰ استفاده شده است.

#### تیتراسیون‌های رسانایی سنجی

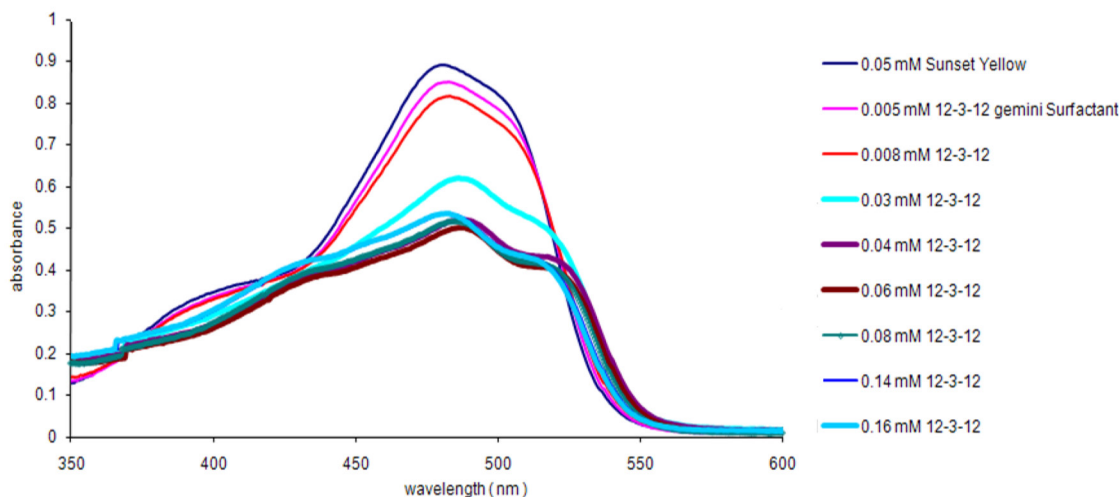
تیتراسیون رسانایی سنجی شامل اندازه‌گیری رسانایی نمونه پس از افزایش پیاپی واکنشگر است. نقطه پایانی تیتراسیون، با رسم رسانایی بر حسب غلظت افزوده شده تیتران به‌دست می‌آید. با توجه به سامانه‌ی شیمیایی مورد مطالعه، منحنی‌های تیتراسیون شکل‌های متفاوتی به خود می‌گیرند. به هر حال این منحنی‌ها، به‌وسیله‌ی پاره خط‌های مستقیم با شیب‌های متفاوت در دو طرف نقطه شکست CMC، مشخص می‌شوند. CMC مخلوط رنگ و مواد فعال سطحی از شکستگی تند به‌طور کامل مشخصی که در نمودار رسانایی سنجی ایجاد می‌شود به‌دست می‌آید. به منظور مطالعه برهم‌کنش رنگ و مواد فعال سطحی، از غلظت‌های قبل و پس از CMC مواد فعال سطحی استفاده می‌شود.

#### روش اندازه‌گیری پتانسیل زتا

محیط اطراف یک ذره را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد: یک ناحیه درونی (لایه استرن) جایی که یون‌ها با اتصالات محکمی در این ناحیه قرار می‌گیرند و یک ناحیه بیرونی (لایه نفوذ) جایی

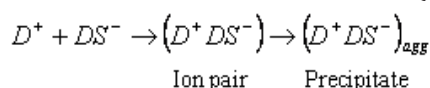
#### روش طیف سنجی جذبی مرئی - فرابنفش

گونه‌های دارای رنگ‌ساز (گروه‌های عاملی آلی سیر نشده‌ای که در ناحیه فرابنفش - مرئی جذب می‌کنند) هنگامی که در معرض تابش‌های مرئی و فرابنفش قرار می‌گیرند با جذب



شکل ۲ تغییرات جذب بر حسب طول موج برای محلول ۰٫۰۴ میلی مولار سان ست زرد در غلظت‌های متفاوت ۱۲-۳-۱۲ بر حسب میلی مولار در غلظت‌های قبل و پس از میسلی شدن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

در انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  با طول موج ماکسیمم  $(\lambda_{max})$  ۴۸۰ نانومتر است. با توجه به شکل (۲) می‌توان ملاحظه کرد که با افزایش غلظت ماده فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ تغییرات عمده‌ای در جابه‌جایی طول موج ماکسیمم مشاهده نمی‌شود. کاهش جذب رنگ با افزودن ماده فعال سطحی ۱۲-۳-۱۲، به دلیل تشکیل تجمع‌هایی بین رنگ و ماده فعال سطحی و تولید رسوب‌های نمکی است. تجمع‌های مربوطه به صورت زوج یون مطابق زیر نشان داده می‌شوند.



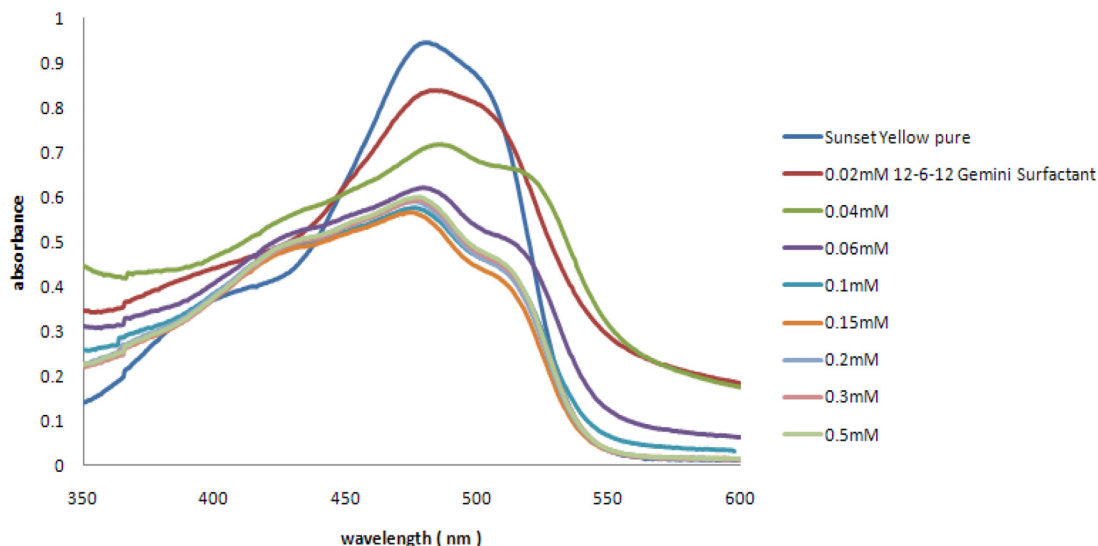
تجمع‌های تشکیل شده مربوط به رنگ و ماده فعال سطحی ۱۲-۳-۱۲ قابل حل در آب نیستند و در غلظت‌های زیر ۰٫۰۴ میلی‌مولار ۱۲-۳-۱۲ طیف جذبی UV-vis مربوط به مخلوط رنگ - ماده فعال سطحی مشابه با رنگ خالص است. که این نتیجه پیشنهاد می‌کند که زوج یون‌های تشکیل شده از نظر مشخصات طیفی مشابه رنگ خالص هستند [۷]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت ۱۲-۳-۱۲ (زیر

که یون‌ها با قدرت اتصال بسیار کمتری حضور دارند. در داخل لایه نفوذ یک مرز فرضی در نظر گرفته می‌شود که یون‌ها و ذرات در آن حالت پایداری به خود می‌گیرند.

پتانسیل در این مرز (سطحی از برش هیدرودینامیکی)، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. در واقع پتانسیل زتا، پتانسیل الکترواستاتیکی نزدیک سطح ذره است و با اندازه‌گیری سرعت حرکت ذره در یک میدان الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود. به عبارتی این پتانسیل، یک خاصیت فیزیکی است که به وسیله‌ی هر ذره‌ای در سوسپانسیون نشان داده می‌شود. این روش برای بهینه کردن فرمولاسیون امولسیون‌ها و سوسپانسیون‌ها بکار می‌رود [۶].

### نتیجه‌ها و بحث

بررسی برهم‌کنش رنگ آزو سان‌ست زرد- مواد فعال سطحی کاتیونی دوپیکره با طیف بینی جذبی مرئی- فرابنفش انجام شده است. تغییرات طیف الکترونی رنگ با افزودن پی‌درپی ماده فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ از ناحیه قبل میسلی تا ناحیه میسلی در شکل (۲) گزارش شده است. پیک جذب سان‌ست زرد خالص



شکل ۳ تغییرات جذب برحسب طول موج برای محلول ۰٫۰۴ میلی‌مولار سان‌ست زرد در غلظت‌های متفاوت ۱۲-۶-۱۲ بر حسب میلی‌مولار در غلظت‌های قبل و پس از میسلی شدن در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

ماکسیمم جذب به سمت طول موج ماکسیمم جذبی رنگ نزدیک می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که با تولید میسل‌های ۱۲-۶-۱۲، تجمع‌های رنگ تفکیک و تبدیل به مونومر شده و این مونومرها در داخل میسل حل می‌شوند. از این رو نیروهای جاذبه موجود بین مولکول‌های رنگ در تجمع‌های J ضعیف تر از نیروهای جاذبه‌ی بین میسل‌ها و رنگ است. تفکیک تجمع‌های J مولکول رنگ سان ست زرد احتمالا به دلیل واکنش‌های اسید - بازی بین گروه‌های سولفونات رنگ و ماده فعال سطحی در شرایط اسیدی است [۱۱].

به طور کلی کاهش اولیه در شدت جذب، نتیجه‌ای از تشکیل کمپلکس رنگ- ماده فعال سطحی و تشکیل تجمع‌هایی از رنگ است. زمانی که غلظت ماده فعال سطحی به CMC می‌رسد شدت نوار جذبی به تدریج افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالای CMC این مقدار تقریباً ثابت باقی می‌ماند. چنین مشاهداتی مطابق با تئوری ارایه شده به‌وسیله‌ی شاو است که در محلول‌هایی از رنگ و ماده فعال سطحی که غلظت آن نزدیک نقطه CMC است، ابتدا چسبندگی زوج یون‌های رنگ- ماده فعال سطحی روی سطح میسل‌های تشکیل شده اتفاق می‌افتد، سپس ذرات رنگ داخل میسل‌ها جای می‌گیرند و شیفیت باتوکرومیکی در طیف جذبی مشاهده می‌شود [۱۲].

تعیین میزان برهم‌کنش رنگ و مواد فعال سطحی

ثابت تعادل تشکیل کمپلکس رنگ و مواد فعال سطحی ( $K_b$ )

بررسی برهم‌کنش بین رنگ و ماده‌های فعال سطحی با بارهای متفاوت و نیز مقایسه‌ی قدرت این برهم‌کنش‌ها در سامانه‌های متفاوت ماده‌های فعال سطحی-رنگ، با استفاده از اندازه‌گیری‌های طیف‌بینی و مدل‌های ریاضی که توزیع

نقطه CMC)، باعث یک شیفیت قرمز (باتوکرومیک) می‌شود. این نتیجه به دلیل برهم‌کنش‌های موجود بین رنگ و ماده‌ی فعال سطحی دوپیکره است. شیفیت باتوکرومیک، مربوط به ساختار خطی رنگ و وجود دو گروه سولفونات است، که منجر به انحلال پذیری بیشتر رنگ در آب شده و برهم‌کنش‌های آب‌گریزی کمتری با ماده فعال سطحی دوپیکره نشان می‌دهند. در غلظت‌های پایین ماده فعال سطحی دوپیکره، بیشتر برهم‌کنش‌ها از نوع الکترواستاتیک، بین رنگ آنیونی و ماده‌ی فعال سطحی کاتیونی است. این برهم‌کنش‌ها تا زمانی که رنگ به طور کامل با مواد فعال سطحی دوپیکره کاتیونی اشباع شود، ادامه دارد [۸]. به عبارتی می‌توان گفت هر چه برهم‌کنش‌های آب‌گریزی سامانه افزایش یابد بیشترین میزان جابه‌جایی در طول موج ماکسیمم اتفاق می‌افتد. و چون در سامانه‌های مورد مطالعه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، بر برهم‌کنش‌های آب‌گریزی غلبه می‌کنند، از این رو تغییرات عمده‌ای در خواص طیفی مشاهده نمی‌شود [۹]. از دلایل دیگر جابه‌جایی قرمز طول موج ماکسیمم رنگ، برهم‌کنش بین حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگ (برهم‌کنش‌های  $\pi \rightarrow \pi$ ) و تشکیل تجمع‌های رنگ است [۱۰].

همان‌طور که از شکل ۳ آشکار می‌شود، ویژگی‌های طیفی مربوط به سامانه رنگ- ماده فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۶-۱۲ کمی متفاوت از سامانه یاد شده در بالا است. در این مورد، در غلظت‌های کم ماده‌ی فعال سطحی، جابه‌جایی قرمز طول موج ماکسیمم جذبی قابل توجه است. این جابه‌جایی قرمز را می‌توان به تشکیل تجمع‌های J رنگ، و حضور یک برهم‌کنش قوی بین گونه‌های الکترون‌دهنده- الکترون‌گیرنده در سامانه مخلوط رنگ - ماده فعال سطحی نسبت داد. همان‌طور که غلظت ماده فعال سطحی افزایش می‌یابد و نزدیک CMC می‌رسد، طول موج

جدول ۱ مقدارهای ثابت تشکیل کمپلکس رنگ - ماده فعال سطحی در محلولی حاوی

۰.۰۴ میلی مولار سان ست زرد در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

|  |         |         |
|--|---------|---------|
| ماده فعال سطحی                         | ۱۲-۳-۱۲ | ۱۲-۶-۱۲ |
| $K_b \times 10^3$                      | ۹.۹۸    | ۶.۶۹    |
| $-\Delta G^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$ | ۴۰.۶۴   | ۲۳.۱۲   |



مولکول‌های رنگ و ماده‌ی فعال سطحی را بین فاز توده و فاز میسلی در نظر می‌گیرد، امکان‌پذیر است.

اگر فرض شود که کمپلکس‌های رنگ- ماده‌ی فعال سطحی با نسبت‌های مولی ۱:۱ تشکیل می‌شوند، معادله واکنش را به صورت زیر می‌توان نوشت [۱۳]:



ثابت تشکیل کمپلکس برابر است با:

$$K_b = \frac{[S^+D^-]}{[S^+] \times [D^-]} \quad (2)$$

با فرض این‌که

$$[Surfactant]=C_s, [Dye]=C_d, [Complex]=C_c$$

(۲) را می‌توان به این صورت نوشت:

$$K_b = \frac{C_c}{(C_d - C_c)(C_s - C_c)} \quad (3)$$

مطابق با قانون بیر- لامبرت داریم :

$$C_d = \frac{A_0}{\epsilon_d \times l} \quad (4)$$

$$C_c = \frac{A_0 - A}{\epsilon_c \times l} \quad (5)$$

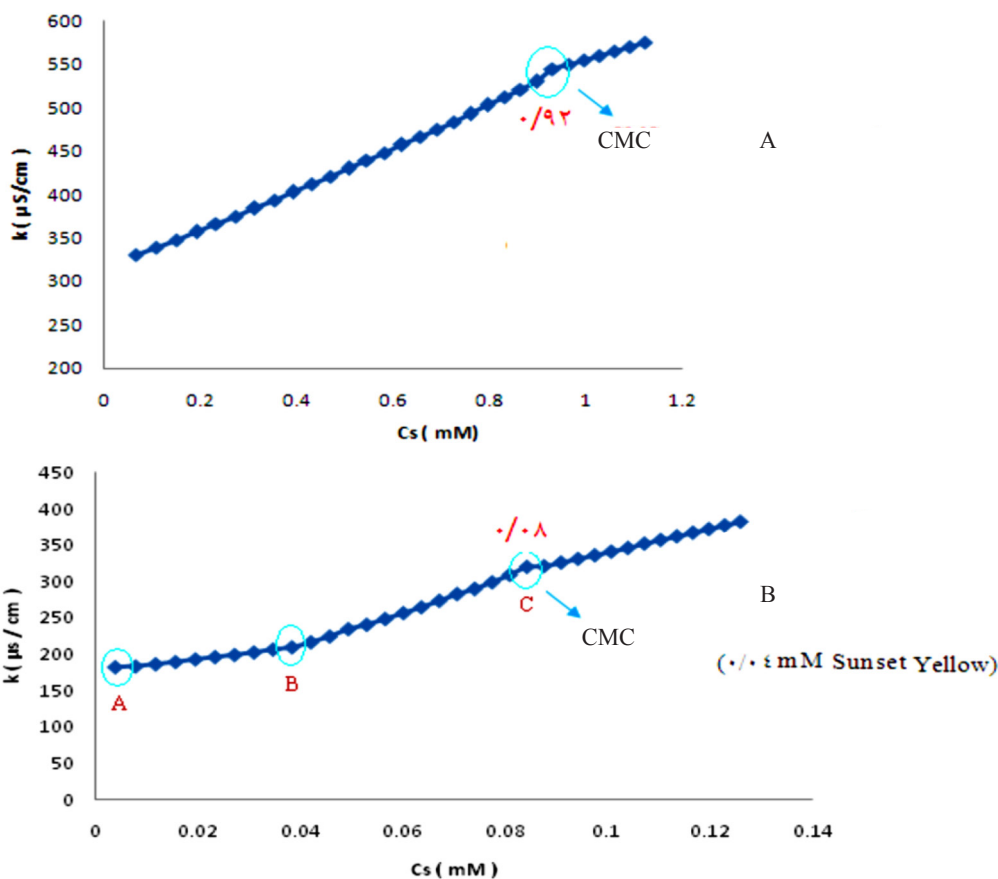
$A$  = جذب رنگ در حضور ماده فعال سطحی

$A_0$  = جذب رنگ در غیاب ماده فعال سطحی

$\epsilon_d$  = ضریب خاموشی مولی رنگ و  $\epsilon_c$  ضریب خاموشی مربوط به کمپلکس است.

$l$  = طول سل

از تلفیق معادله‌های (۳)، (۴) و (۵) معادله‌ی (۶) به دست می‌آید:



شکل ۴ تغییرات رسانایی ویژه محلول مواد فعال سطح دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ در حالت خالص (A) و در حضور ۰.۰۴ میلی مولار رنگ (B) در ۲۵ درجه سانتی گراد



شود، به دلیل توزیع غیریکنواخت بار الکتریکی در سطح آن‌ها میزان برهم‌کنش این گونه‌های الکترون‌گیرنده با رنگ‌های الکترون‌دهنده بیشتر می‌شود. و انرژی آزاد گیبس مربوطه مقدار بزرگتری را نشان می‌دهد. از این‌رو، کمپلکس‌های تشکیل شده بین رنگ سان‌ست زرد و ماده‌ی فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ از پایداری بیشتری برخوردار است.

با توجه به شکل (۴) می‌توان تغییرات رسانایی ویژه محلول ماده فعال سطحی را در حضور رنگ مشاهده کرد. حضور رنگ، تغییر زیادی در رسانایی ویژه محلول ماده‌ی فعال سطحی دو پیکره، به‌وجود می‌آورد و این تغییر در مورد ماده‌ی فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ قابل توجه است. همان‌طور که از شکل (۴) مشهود است، تا غلظت ۰٫۰۴ میلی‌مولار ماده فعال سطحی ۱۲-۳-۱۲، (ناحیه A-B)، رسانایی ویژه با شیب کندی افزایش می‌یابد. پس از این ناحیه تا غلظت ۰٫۰۸ میلی‌مولار، (ناحیه B-C) افزایش قابل توجهی در شیب نمودار مشاهده می‌شود، پس از این غلظت (غلظت بحرانی میسلی شدن) میسل‌های ماده فعال سطحی شروع به رشد می‌کند و شیب نمودار کاهش می‌یابد. نقطه‌ی شکست این نمودار در نقطه‌ی ۰٫۰۸ میلی‌مولار را می‌توان غلظت بحرانی میسلی شدن در نظر گرفت. در ناحیه قبل از ۰٫۰۴ میلی‌مولار تشکیل زوج یون‌های رنگ - ماده‌ی فعال سطحی اتفاق می‌افتد که تشکیل این نوع زوج یون در مورد ماده فعال سطحی دوپیکره ۱۲-۳-۱۲ از نمودار رسانایی ویژه به‌طور کامل مشهود است و به دلیل اینکه این زوج یون‌ها را می‌توان مثل ماده فعال سطحی غیر یونی در نظر گرفت در نتیجه می‌توان گفت که از نظر بار الکتریکی خنثی هستند و رسانایی الکتریکی را به‌طور قابل توجهی افزایش نمی‌دهند. پس از ۰٫۰۴ میلی‌مولار تفکیک زوج یون‌ها اتفاق می‌افتد و مونومرهای رنگ و ماده‌ی فعال سطحی آزاد می‌شوند. بنابراین، رسانایی نیز افزایش می‌یابد. از این‌رو دو نوع شکست در نمودارهای رسانایی مشاهده می‌شود نقطه شکست اول را می‌توان به تشکیل زوج یون و نقطه شکست دوم را به تشکیل تجمع نسبت داد. واضح است که با انتقال از مونومر به زوج یون و از زوج یون به تجمع شیب تغییرات رسانایی ویژه بر حسب غلظت ماده‌ی فعال سطحی کاهش می‌یابد. اطلاعاتی که از اندازه‌گیری‌های رسانایی می‌توان به‌دست آورد درجه‌ی تفکیک یون مخالف است.

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_c} + \frac{\epsilon_d}{\epsilon_c K_b} \left( \frac{1}{C_s} \right) \quad (6)$$

بنابراین، با رسم نمودار  $\frac{1}{A - A_0}$  در مقابل  $\frac{1}{C_s}$  خط راستی به دست می‌آید که با محاسبه شیب آن می‌توان ثابت تشکیل کمپلکس را محاسبه کرد.

با محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس رنگ - ماده فعال سطحی، انرژی آزاد گیبس از طریق معادله (۷) به دست می‌آید:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_b \quad (7)$$

نکته‌ی قابل توجه اینکه، همه اندازه‌گیری‌های جذب در طول موج ماکسیمم جذبی رنگ ( $\lambda_{max} = 480m$ ) انجام شده است. مقدارهای مربوط به ثابت تشکیل کمپلکس‌های رنگ - ماده فعال سطحی و انرژی آزاد گیبس در جدول ۱ گزارش شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که رنگ و ماده‌های فعال سطحی دو نوع برهم‌کنش دارند: برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و برهم‌کنش‌های آب‌گریزی. زمانی که رنگ و ماده‌ی فعال سطحی دارای بارهای یکسان هستند، در این صورت کمپلکس‌هایی تشکیل می‌شوند که برهم‌کنش‌های هیدروفوبیک یا آب‌گریزی بر نیروهای دافعه الکترواستاتیک غلبه می‌کنند. رنگ آنیونی سان ست زرد به عنوان یک عامل الکترون‌دهنده عمل می‌کند و تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار یا کمپلکس‌های الکترون‌دهنده - گیرنده می‌دهد که ماده فعال سطحی به عنوان الکترون‌گیرنده عمل خواهد کرد [۱].

هر چه مقدار ثابت تشکیل کمپلکس رنگ - ماده فعال سطحی بیشتر باشد، یا انرژی آزاد گیبس مربوطه منفی و مقدار بزرگتری را به خود اختصاص دهد، نشان دهنده‌ی این است که حالت پایه مربوط به گروه الکترون‌گیرنده توانایی بیشتری برای پذیرش الکترون دارد و کمپلکس‌های تشکیل شده دارای پایداری بیشتری هستند [۱۴].

همان‌طور که از جدول ۱ مشخص می‌شود، ثابت تشکیل کمپلکس رنگ - ماده‌ی فعال سطحی دو پیکره با طول فضا‌ساز کوتاه، دارای بیشترین مقدار است. هر چه طول فضا‌ساز ماده فعال سطحی دو پیکره کوتاه‌تر

این پارامتر از نسبت شیب پس به شیب قبل از CMC به دست می‌آید.

بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی حاصل از داده‌های رسانایی  
سنجی در فاز میسلی

اثر مواد رنگزا بر غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC)

مقدارهای مربوط به غلظت بحرانی میسلی شدن هر یک از مواد فعال سطحی (به دست آمده از روش رسانایی سنجی) در حالت خالص و مخلوط با سان ست زرد در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲ مقدارهای غلظت بحرانی میسلی شدن محلول‌های مواد فعال سطحی

رایج و دوپیکره در حالت خالص و در حضور ۰/۰۴ میلی مولار رنگ در ۲۵ درجه

سانتی گراد.

| [Dye] | ۱۲-۳-۱۲ | ۱۲-۶-۱۲ |
|-------|---------|---------|
| ۰     | ۰٫۹۶    | ۱٫۲     |
| ۰٫۰۴  | ۰٫۱۲    | ۰٫۲     |

نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که غلظت بحرانی میسلی شدن در حضور رنگ در هر دو مورد کمتر از حالت خالص است. CMC مربوط به رنگ سان ست زرد با استفاده از روش کشش سطحی اندازه‌گیری شد و مقداری برابر با ۱۸ میلی مولار به دست آمد. از آنجائیکه سینترژیسم در تشکیل میسل هنگامی وجود دارد که CMC مربوط به تجمع‌های رنگ و ماده فعال سطحی در محیط آبی از CMC هر یک از آن دو کوچک‌تر باشد، از این رو به دلیل جاذبه‌ی الکترواستاتیکی که بین گروه سر کاتیونی هر یک از مواد فعال سطحی و گروه قطبی آنیونی رنگ سان ست زرد وجود دارد، می‌توان نتیجه گرفت که در سامانه‌های مورد مطالعه، اثر سینترژیسم وجود دارد و این اثر در مورد مواد فعال سطحی دوپیکره با طول فضا ساز کوتاه به دلیل برهم کنش قویتر، دارای بیشترین مقدار است. به عبارتی، هنگامی که رنگ آنیونی به داخل میسل کاتیونی می‌رود، گروه‌های قطبی سولفونات سان ست زرد، گروه‌های آبدوست کاتیونی را از یکدیگر جدا می‌کند و دافعه‌ی الکتریکی در لایه استرن را کاهش داده و باعث افزایش جاذبه‌ی الکتریکی می‌شود و موجب کاهش چگالی بار در سطح میسل می‌شود. بنابراین، قدر مطلق پتانسیل الکتریکی در این ناحیه کم

می‌شود. بنابراین، چون دافعه کم شده است، کار کمتری برای وارد شدن رنگ آنیونی به داخل میسل‌های کاتیونی ماده‌ی فعال سطحی لازم است. بنابراین جدایی بارهای مثبت باعث می‌شود که میسل‌های مخلوط ماده‌های فعال سطحی و رنگ سریعتر تشکیل شود و CMC این مخلوط‌ها کمتر از مقدار پیش بینی شده خواهد بود.

اثر مواد رنگزا بر درجه تفکیک یون مخالف ( $\alpha$ )

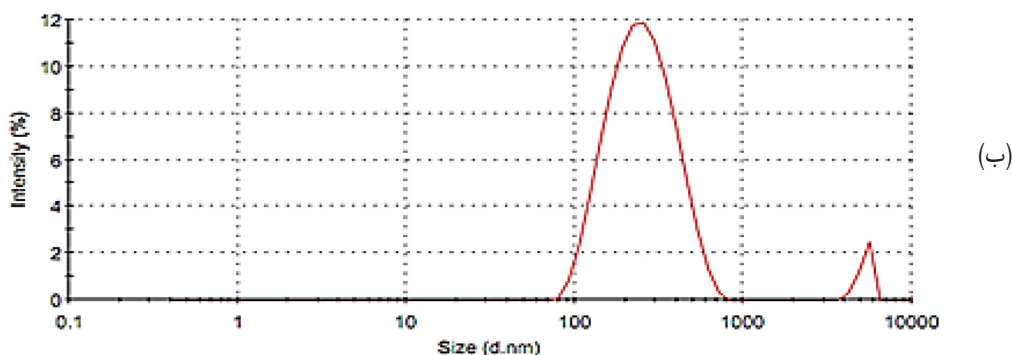
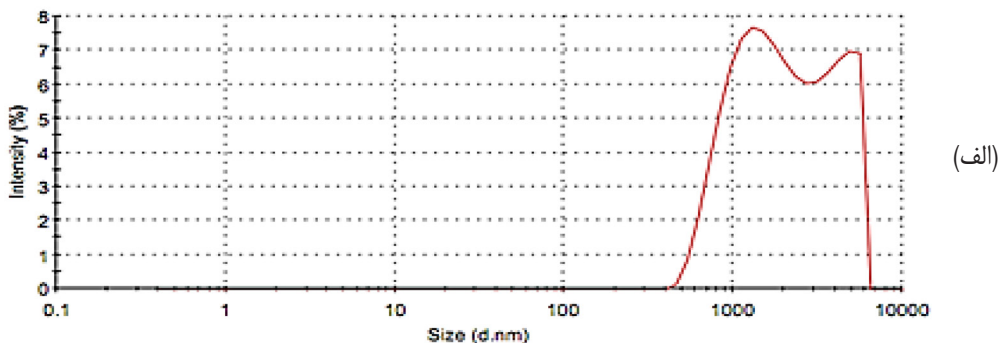
درجه تفکیک یون مخالف از میسل‌های مخلوط مواد فعال سطحی و رنگ از مسائل مهم و جالب توجه است. زیرا تعیین کننده چگالی بار در سطح میسل است. داده‌های مربوط به درجه تفکیک یون مخالف برای میسل‌های مخلوط رنگ و مواد فعال سطحی دوپیکره از اطلاعات مربوط به فن رسانایی سنجی استخراج شده و در جدول ۳ گزارش شده‌اند.

از نتیجه‌های مربوط به جدول ۳، می‌توان نتیجه گرفت که درجه تفکیک یون مخالف در حضور رنگ افزایش می‌یابد. زیرا فضای

جدول ۳ مقدارهای درجه تفکیک یون مخالف ( $\alpha$ ) محلول‌های مواد فعال سطحی رایج و دوپیکره در حالت خالص و در حضور ۰/۰۴ میلی مولار رنگ در ۲۵ درجه سانتی گراد.

| [Dye] | ۱۲-۳-۱۲ | ۱۲-۶-۱۲ |
|-------|---------|---------|
| ۰     | ۰٫۳۴    | ۰٫۴۲    |
| ۰٫۰۴  | ۰٫۵۲    | ۰٫۸۷    |

اشغال شده به وسیله‌ی گروه‌های آنیونی رنگ، سبب کاهش چگالی گروه‌های آبدوست کاتیونی در سطح می‌شود، بنابراین قدر مطلق پتانسیل الکتریکی سطح کاهش می‌یابد. بررسی دقیق تر نتیجه‌ها، نشان می‌دهد، در سامانه‌های حاوی مواد فعال سطحی دوپیکره با طول فضا ساز کوتاه (در این سامانه  $S=3$ ) در حضور و در غیاب رنگ مقدار کمتری نسبت به  $S=6$  دارد. این امر به دلیل غیر یکنواخت بودن توزیع بار بر روی سطح میسل است. از طرفی نزدیکتر بودن گروه‌های سر با فضا سازهای کوتاه سبب یک غلظت موضعی بار در سطح میسل می‌شود، در نتیجه چگالی یون مخالف در سطح میسل بزرگتر می‌شود. این عامل‌ها باعث کاهش انرژی‌های دافعه الکترواستاتیکی در مورد توزیع غیر یکنواخت بار می‌شود. بنابراین نتیجه‌ها نشان می‌دهد با حل شدن رنگ



شکل ۵ توزیع ذرات گزارش شده به وسیله‌ی اندازه‌گیری پتانسیل زتا برای مخلوط رنگ ۱۲-۳-۱۲ (الف) و رنگ ۱۲-۶-۱۲ (ب) در ناحیه میسلی.

جدول ۴ مقادیر انرژی آزاد میسلی شدن ( $-\Delta G_{mic}^0$ ) محلول‌های مواد فعال سطحی رایج و دوپیکره در حالت خالص و در حضور ۰/۰۴ میلی مولار رنگ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

| [Dye] | ۱۲-۳-۱۲ | ۱۲-۶-۱۲ |
|-------|---------|---------|
| ۰     | ۶۰٫۴    | ۴۹٫۷    |
| ۰٫۰۴  | ۶۲٫۵    | ۵۶٫۸    |

تعیین اندازه ذرات با استفاده از فن پتانسیل زتا

با استفاده از این فن می‌توان به اندازه میسل‌های تشکیل شده به وسیله‌ی مواد فعال سطحی و رنگ پی برد. این اطلاعات ما را به سمت حل شدن رنگ، داخل میسل‌های مواد فعال سطحی رسانایی می‌کنند. هر چه اندازه میسل‌های تشکیل شده بزرگتر باشد، می‌توان نتیجه گرفت که تعداد مولکول‌های رنگ بیشتری

آنیونی داخل میسل‌های کاتیونی، در مواد فعال سطحی دوپیکره با طول فضا ساز کوتاه، نسبت به مواد فعال سطح دوپیکره با طول فضا سازهای بلند، تأثیر کمتری بر خواهد داشت. نتیجه‌ها مقالات قبلی مشاهدات حاصل از این کار را تأیید می‌کند [۱۵].

اثر مواد رنگزا بر انرژی آزاد میسلی شدن ( $\Delta G_{mic}^0$ )

انرژی آزاد گیبس تشکیل میسل  $\Delta G_{mic}^0$ ، براساس مدل جدایی فاز، از رابطه (۸) برای مواد فعال سطحی دو پیکره محاسبه می‌شود.

$$\Delta G_{mic}^0 = 2RT(1.5-\alpha) \ln \chi_{cmc} \quad (8)$$

که  $\chi_{cmc}$  کسر مولی ماده فعال سطحی در نقطه CMC است. جدول ۴ انرژی آزاد میسلی شدن مربوط به سامانه‌های مواد فعال سطحی رایج و دوپیکره را در حضور و غیاب رنگ نشان می‌دهد.

در میسل‌های مواد فعال سطحی قرار گرفته است و این هدف مطلوبی است.

نتیجه‌ها حاصل از این فن نشان می‌دهد، هر چه اندازه ذرات بزرگتر می‌شود، ساختارهای کلوئیدی از میسل به سمت وسیکل پیش می‌رود. اگر اندازه ذرات بین ۱-۱۰۰ نانومتر باشد، در این صورت ذرات کلوئیدی به صورت میسل هستند. اندازه ذرات بیشتر از ۱۰۰ نانومتر، ساختارهای وسیکلی را شامل می‌شوند. اگر اندازه ذرات در گستره‌ی ۱-۵۰ میکرومتر قرار گیرد، در این صورت وسیکل‌های بزرگ چند لایه‌ای تحت عنوان وسیکل‌های پیازی غالب هستند. وسیکل‌ها، دولایه‌ای‌هایی با یک ساختار کروی سه پسی پیچ خورده، شبیه میسل‌های دو لایه‌ای هستند که مولکول سازنده آن‌ها دارای دو زنجیره هیدروکربن و یک سطح بهینه بزرگ است. یک محلول وسیکلی، غالباً از ذراتی با اندازه‌های متفاوت تشکیل شده است و در آن اندازه وسیکل‌های موجود از گستره‌ی ۵۰-۱۰ نانومتر برای وسیکل‌های بزرگ لایه‌ای و بیشتر از ۵/۰ میکرومتر برای وسیکل‌های خیلی بزرگ یک لایه‌ای، ۱ تا ۵۰ میکرومتر برای وسیکل‌های چند لایه‌ای که تحت عنوان وسیکل‌های پیازی شناخته شده‌اند، تغییر می‌کند. نتیجه‌ها مربوط به اندازه‌ی ذرات به دست آمده از روش پتانسیل زتا در شکل ۵ گزارش شده است.

توزیع اندازه‌ی ذرات در مخلوط رنگ-مواد فعال سطحی دویپیکره به این صورت گزارش شده است که، در مخلوط رنگ ۱۲-۳-۱۲، اندازه ذرات کلوئیدی در ناحیه میسلی در گستره‌ی غلظتی ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ نانومتر و در مخلوط رنگ ۱۲-۶-۱۲ این توزیع به‌طور عمده ۱۰۰-۱۰۰۰ نانومتر است. با توجه به داده‌های گزارش شده می‌توان نتیجه گرفت که در مخلوط رنگ ۱۲-۳-۱۲ و ۱۲ وسیکل‌هایی با ساختارهای چند لایه‌ای بزرگ (وسیکل‌های پیازی) و در مخلوط رنگ ۱۲-۶-۱۲ به‌طور عمده ساختارهای وسیکلی مشاهده می‌شود.

میسل‌ها دارای سه ناحیه هستند: ناحیه کره داخلی که در حدود ۱۰-۲۸ انگستروم است، لایه استرن و دولایه الکتريکی گوی چاپمن. برای میسل‌های کاتیونی، لایه استرن دارای بار مثبت و دولایه الکتريکی دارای بار منفی است و عکس این حالت برای میسل‌های آنیونی صادق است. از این رو مونومرهای رنگ که

دارای بار منفی هستند به دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی تمایل به قرار گرفتن در لایه استرن میسل‌های کاتیونی را دارند. یون‌های مخالف به نسبت کوچک در لایه استرن قرار می‌گیرند ولی اکثریت یون‌های مخالف، در ناحیه دولایه الکتريکی گوی چاپمن قرار دارند. از این رو، قطبیت میسل‌ها از نواحی مرزی به کره داخلی کاهش می‌یابد. بنابراین، مولکول‌های غیر قطبی یا مولکول‌های حاوی قطبیت پایین در کره داخلی میسل حل می‌شوند و مولکول‌هایی که از قطبیت بالایی برخوردار هستند در لایه استرن یا دولایه الکتريکی حل خواهند شد [۱۶]. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که هرچه میزان برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین مولکول‌های رنگ و ماده‌ی فعال سطحی که دارای بارهای مخالف هم هستند بیشتر می‌شود، میزان قرار گیری این گونه‌ها در لایه‌های استرن و دولایه الکتريکی نیز بیشتر خواهد شد. سان ست زرد، به دلیل داشتن دو گروه سولفات آب‌دوست تمایلی برای قرار گرفتن در کره داخلی میسلی را ندارد و از این رو در سطح کره میسلی قرار می‌گیرد. در مورد تجمع‌های تشکیل شده به‌وسیله‌ی ماده فعال سطحی دویپیکره ۱۲-۳-۱۲ در ناحیه میسلی، به دلیل قویتر بودن برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین رنگ سان ست زرد و ماده فعال سطحی، رنگ بیشتری در سطح میسل‌ها جای می‌گیرند و از این رو منجر به افزایش اندازه تجمع‌ها می‌شوند.

### نتیجه‌گیری

تشکیل تجمع‌های رنگ و ماده‌های فعال سطحی نتیجه‌ای از وجود دو نوع برهم‌کنش متقابل است.

- برهم‌کنش‌های آب‌گریزی

- برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی

هر دو گونه‌ی ماده‌ی فعال سطحی و رنگ دارای گروه‌های قطبی قوی است. در محلول‌های آبی، آن‌ها به یون‌ها تفکیک شده و از این رو برهم‌کنش قوی جاذبه‌ی الکترواستاتیک بین گروه‌های سولفونات رنگ و گروه‌های سر کاتیونی ماده فعال سطحی ظاهر می‌شود. همان‌طور که برهم‌کنش‌های جاذبه‌ی الکترواستاتیکی، گونه‌های باردار با بار مخالف را به هم نزدیک می‌کند، برهم‌کنش‌های آب‌گریزی، زنجیره‌های هیدروکربنی ماده‌ی فعال سطحی و بخش آب‌گریزی رنگ را در یک ردیف قرار

نتیجه‌های اسپکتروسکوپی جذبی مرئی - فرابنفش نشان داده‌اند که:

- در محلول‌های حاوی رنگ - مواد فعال سطحی دویپیکره در ناحیه قبل میسلی جابه جایی قرمز در طول موج ماکسیمم به همراه کاهش جذب حادث شده است.

- در ناحیه میسلی برای هر دو مخلوط، افزایش شدت جذب مشاهده می‌شود.

- محاسبه ثابت تشکیل کمپلکس رنگ - مواد فعال سطحی برای هر دو مخلوط، نشان می‌دهد که این مقدار برای ماده فعال سطحی ۱۲-۳-۱۲ بیشترین مقدار را دارد. بنابراین انرژی آزاد تشکیل کمپلکس برای آن منفی تر خواهد بود. به عبارتی تشکیل تجمع‌های سان ست زرد - ۱۲-۳-۱۲ خود به خودی تر است.

هم چنین، نتیجه‌ها اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان می‌دهد، رنگ سان ست زرد در بخش درونی کره میسلی حل نمی‌شود. بلکه به دلیل داشتن دو گروه سولفات، در سطح کره میسلی قرار می‌گیرد و هر چه میزان قرار گیری آن، به دلیل داشتن برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی با گروه‌های سر ماده‌های فعال سطحی بیشتر باشد، اندازه تجمع‌های افزایش می‌یابد.

می‌دهد در نتیجه این دو نوع برهم‌کنش در رقابت با یکدیگر عمل می‌کنند.

رنگ سان‌ست زرد به دلیل داشتن دو گروه آب‌دوست در گروه قطبی خود (گروه‌های سولفونات) انحلال پذیری زیادی در آب دارد. از این رو، بیشتر برهم‌کنش‌های آن با ماده‌های فعال سطحی از طریق الکترواستاتیکی نتیجه‌گیری شده است.

فرایند برهم‌کنش‌های رنگ - مواد فعال سطحی و حل شدن رنگ داخل میسل‌های مواد فعال سطحی به این ترتیب است:

۱- تجمع مولکول‌های رنگ - مواد فعال سطحی در غلظت‌های کم ماده فعال سطحی

۲- تشکیل زوج یون‌های مربوطه

۳- تفکیک این زوج یون‌ها به مولکول‌های رنگ و مواد فعال سطحی

۴- تشکیل تجمع‌های میسلی بین مواد فعال سطحی

۵- قرار گرفتن مولکول‌های رنگ داخل میسل‌های مواد فعال سطحی اثر رنگ بر خواص میسلی محلول‌های حاوی رنگ - مواد فعال سطحی به این صورت است که غلظت بحرانی میسلی شدن برای مخلوط رنگ - مواد فعال سطحی کمتر از حالت خالص شان است

## مراجع

- [1] S. Alehyen, et al, Study of the Interaction Between Methyl Orange and Mono and Bis-Quaternary Ammonium Surfactants. Journal of Surfactants and Detergents, 2010. (2)13: p 231-225
- [2] آ. بازیاری، مطالعه و بررسی نانو ساختارها در محلول مائی مواد فعال سطحی دوقلو دانشکده شیمی. ۱۳۸۸، دانشگاه علم و صنعت ایران: تهران.
- [3] R.Buwalda, Molecular Aggregation in Water. The Interplay of Hydrophobic and Electrostatic Interactions 2001.
- [4] R.T.Buwalda, and J.B.F.N. Engberts, Aggregation of Dicationic Surfactants with Methyl Orange in Aqueous Solution. Langmuir, 2001. 17(4): p. 1054-1059.
- [5] S. Alehyen, et al., Study of the Interaction Between Methyl Orange and Mono and Bis-Quaternary Ammonium Surfactants. Journal of Surfactants and Detergents, 2009. 13(2): p. 225-231
- [6] R.J.Hunter, Zeta potential In Colloid Science; Principles And Applications. 1998
- [7] M.A.Awan, and S.S. Shah, Hydrophobic interaction of amphiphilic hemicyanine dyes with cationic and anionic surfactant micelles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. 122(1-3): p. 97-101.
- [8] J.Woo, Aggregation and Dissolution of Cationic Dyes with an Anionic Surfactant. Bull.

- Korean Chem, 1985. 7: p. 113-116.
- [9] M. M. El-Zawahry, and H. M. Mashaly, Acid dyeing of linen fabrics using gemini cationic surfactants. *Journal of the Textile Institute*, 2010. 101(7): p. 645 - 652.
- [10] N. Hashemi, and G. Sun, Intermolecular Interactions between Surfactants and Cationic Dyes and Effect on Antimicrobial Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. 49(18): p. 8347-8352
- [11] A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, and M. H. Habibi, Molecular exciton theory calculations based on experimental results for Solophenyl red 3BL azo dye-surfactants interactions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. 64(2): p. 476-464
- [12] M. Bielska, A. Sobczynska, and K. Prochaska, Dye-surfactant interaction in aqueous solutions. *Dyes and Pigments*, 2009. 80(2): p. 205-201
- [13] P.Ganguly, Photophysics of some cationic dyes in aqueous micellar dispersions of surfactants and in different solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 2010. 151(1): p. 67-73
- [14] B.Gohain, and R.K. Dutta, Premicellar and micelle formation behavior of dye surfactant ion pairs in aqueous solutions: Deprotonation of dye in ion pair micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. 323(2): p. 402-395
- [15] A.Rodríguez, et al., Effects of Ethylene Glycol Addition on the Aggregation and Micellar Growth of Gemini Surfactants. *Langmuir*, 2006. 23(22) p: 9525-9519
- [16] D.Sahoo, and S. Chakravorti, Dye-Surfactant Interaction: Modulation of Photophysics of an Ionic Styryl Dye. *Photochemistry and Photobiology*, 2009. (5)85 p: 1109-1103

## The investigation of gemini surfactants-organic dye interaction: formation of ion-pairs and the anionic dye solubility in micelles

B. Sohrabi\* and S. Fazeli

Department of chemistry, University of Science and Technology, Iran

Received: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

**Abstract:** In the present research, the experimental study of the interaction of an anionic azo dye, Sunset Yellow (SSY), with two cationic Gemini Surfactants with different spacer ( $s=3, 6$ ) and dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) are reported. UV-vis spectroscopy, zeta potential and Surface Tension as the experimental methods are used. The SSY dye could forms dye – surfactant ion- pairs with cationic surfactant species in solution, at the surfactant concentrations far below the critical micelle concentration of the individual surfactant. The obtained results indicate that the Gemini surfactants with short spacer show strongest interaction with dye in binary mixtures. Both of dye-surfactant aggregation and dye aggregation are responsible for the change of electronic spectra and monolayer – micellar properties.

**Keywords:** Sunset Yellow dye; cationic Gemini Surfactant; dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB); UV-vis spectroscopy.