

## آنالیز فاز مایسلی و سطحی مخلوط دو جزئی از مایع یونی و ماده فعال سطحی با

## اندازه گیری کشش سطحی

عفت طاهری، احمد باقری \*

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۲۳

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۱۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۲۹

## چکیده

اخیراً مایعات یونی با خصوصیات فعال سطحی به علت ویژگی‌های خاص مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق، رفتار سطحی و مایسلی مخلوط دوجزئی شامل مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ( $C_6mimCl$ ) و ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید ( $CTAB$ ) در نسبت های مولی مختلف بررسی شده‌اند. برای تعیین مقدار  $CMC$ ، از تکنیک‌های کشش سطحی استفاده شده و نتایج با تئوری‌های محلول‌های منظم (کلینت، رابینگ، روزن و ...) ارزیابی شدند. پارامتر برهمکنش بین ماده فعال سطحی و مایع یونی ( $\beta^m$ )، کسر مولی اجزاء ( $x_1^m$  و  $x_2^m$ ) و ضریب فعالیت اجزاء ( $f_1^m$  و  $f_2^m$ ) در مایسل محاسبه و تحلیل شدند. پارامترهای ترمودینامیکی نظیر جذب نسبی گیبس ( $\Gamma_{max}$ )، فشار سطحی در نقطه  $CMC$  ( $\Pi_{CMC}$ )، حداقل مساحت سطح اشغال شده ( $A_{min}$ )، انرژی آزاد فزونی مایسلی شدن ( $\Delta G_{ex}^m$ ) و ... نیز محاسبه و بررسی شده‌اند. نتایج، حاکی از غیرایده‌آل بودن مخلوط مایسلی و برهمکنش جاذبه بین دو جزء است. مقادیر منفی  $\beta^m$  پدیده سینتریزم را تأیید می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهد با کاهش کشش سطحی ( $\sigma$ )،  $\Gamma_{max}$  افزایش و  $A_{min}$  کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: ماده فعال سطحی، مایع یونی، پارامتر برهمکنش، سینتریزم، جذب نسبی گیبس.

## ۱- مقدمه

مولکول‌های واقع در توده مایع در همه جهات تحت تأثیر جاذبه یکسانی قرار دارند و برآیند نیرویهای عمل کننده روی هر مولکول صفر است اما برآیند این نیروها بر مولکول‌های واقع در سطح مایع (بعلت تماس با فاز گازی) متفاوت است و نیروی جاذبه نامتقارنی از سمت مولکول‌های توده به این مولکول‌ها وارد می‌شود و این مولکول‌ها را به سمت داخل می‌کشد که اصطلاحاً به این نیرو کشش سطحی<sup>۱</sup> می‌گویند [۱]. مواد فعال سطحی یا سورفکتانت‌ها<sup>۲</sup> به علت ساختار دوگانه آبدوستی - آبگریزی تمایل به قرار گرفتن در سطح مایعات دارند و کشش سطحی مایع را کاهش می‌دهند، بعد از اشباع شدن سطح مایع با ماده فعال سطحی

abagheri@semnan.ac.ir

\* نویسنده مسئول: استادیار شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

<sup>1</sup> Surface tension<sup>2</sup> Surface active agent

این مولکول ها در توده مایع قرار می گیرند و در غلظت خاصی به نام غلظت بحرانی تشکیل مایسل<sup>۱</sup> یا CMC تشکیل تجمعاتی به نام مایسل<sup>۲</sup> را می دهند. مقادیر CMC برای مخلوط دو ماده فعال سطحی (با هر نسبتی) متفاوت از هر یک از CMC های ماده فعال سطحی در حالت خالص است، بررسی های نشان داده است که پدیده ای به نام هم افزایی<sup>۳</sup> در حالت مخلوط رخ می دهد که می تواند کارایی مخلوط سورفکتانت ها را به مراتب بیشتر از حالت خالص آن ها سازد. خالص سازی سورفکتانت ها بسیار دشوار است و از طرفی مخلوط آن ها با همان کارایی ارزان تر و قابل دسترس تر هستند، از اینرو بررسی مخلوط سورفکتانت ها بسیار حائز اهمیت می باشد. اخیراً مایعات یونی<sup>۴</sup> با خصوصیات فعال سطحی به علت ویژگی های خاص مورد توجه قرار گرفته اند. مایعات یونی ترکیباتی آلی هستند که از یک کاتیون و یک آنیون بزرگ تشکیل شده اند. معمولاً این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند، فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند به همین دلیل غیر فرار بوده و از آن بعنوان حلال سبز و دوستدار محیط زیست نام می برند [۵-۲]. در ابتدا در این تحقیق با استفاده از تکنیک اندازه گیری کشش سطحی هم افزایی و برهمکنش بین ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و مایع یونی (با خصوصیات تمایل به سطح) ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید (C<sub>6</sub>mimCl) در نسبت های مختلف در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در فاز مایسلی اندازه گیری شد. سپس بعد از تعیین مقدار غلظت بحرانی مایسل (CMC) در حالت خالص و مخلوط از داده های تجربی با بکارگیری تئوری رایبینگ<sup>۵</sup> کسر مولی اجزاء ( $x_i^m$ )، پارامتر برهمکنش بین اجزاء ( $\beta^m$ )، ضرایب فعالیت اجزاء ( $f_i^m$ ) در مخلوط مایسلی تعیین شدند و مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

در بخش پایانی پارامترهای ترمودینامیکی جذب نسبی گیبس و تغییر انرژی آزاد فزونی<sup>۶</sup> مایسلی شدن محاسبه شدند و از دیدگاه ترمودینامیکی تشکیل مایسل مخلوط بین ماده فعال سطحی CTAB و مایع یونی مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید (C<sub>6</sub>mimCl) از شرکت آلمانی IoLiTec با خلوص بالای ۹۸ درصد و ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۸ درصد خریداری شده است.

<sup>3</sup> Critical Micelle Concentration(CMC)

<sup>4</sup> Micelle

<sup>5</sup> Synergism

<sup>6</sup> Ionic liquid

<sup>7</sup> Rubingh theory

<sup>8</sup> Excess free energy

مواد خریداری شده بدون هیچ تغییر و فراوری در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت. در تهیه محلول ها بصورت خالص و مخلوط از آب فاقد یون با هدایت کمتر از 2 میکرو زیمنس بر سانتیمتر استفاده شد.

## ۱-۲- تجهیزات و دستگاه

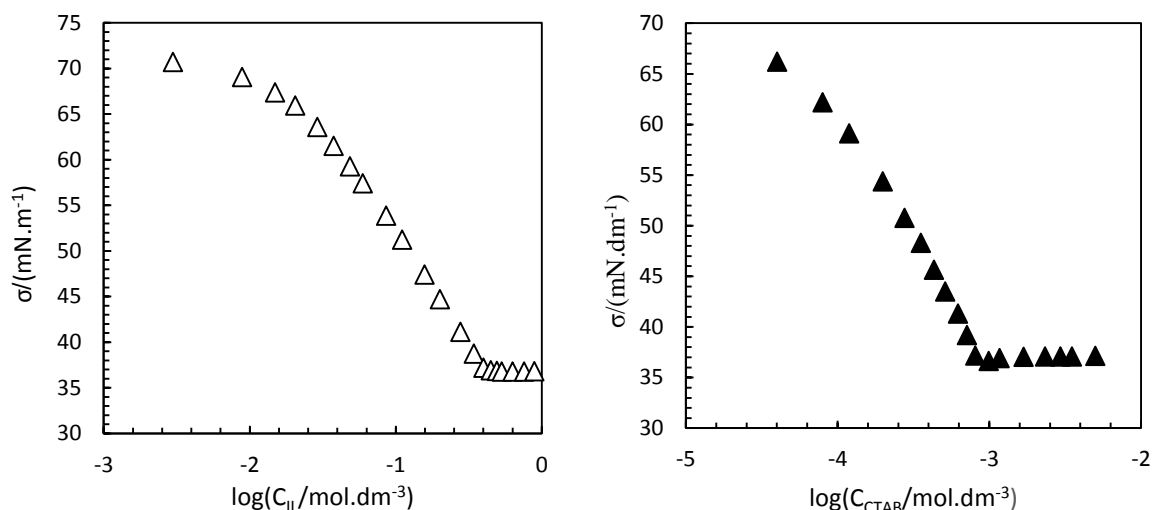
کشش سطحی محلول ماده فعال سطحی خالص و مخلوط دو جزء با روش حلقه دونوی<sup>۱</sup> از جنس پلاتین-ایریدیم توسط دستگاه تنسیومتر ساخت شرکت KSV فنلاند (مدل Sigma 70)، با دقت  $0.01 \text{ mN.m}^{-1} \pm$  و عدم قطعیت ۰/۲ میلی نیوتن بر متر استفاده شده است. پیش از هر اندازه گیری با تنسیومتر، ابتدا حلقه با آب و استون شسته می شود تا ناخالصیهای موجود در آن از بین برود سپس برای از بین بردن ناخالصیهای احتمالی مواد آلی چسبیده به حلقه، حلقه را با محلول رقیق اسید سولفوریک شسته و سپس روی شعله چراغ بونزن گذاخته می شود. برای اینکه در اندازه گیری کشش سطحی حالت خالص و مخلوط خطا به حداقل برسد، اندازه گیری برای هر سیستم ۷ بار تکرار و سپس میانگین داده ها بعنوان نتیجه گزارش شد. در تمامی آزمایش ها دما در ۲۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد، بدین منظور از یک ترموستات محصول شرکت Pharmacia Biotech با دقت  $0.1^\circ \text{C} \pm$  استفاده شده است. تمام مخلوطها به صورت وزنی-وزنی توسط ترازوی Mettler Toledo (مدل AB204N) با دقت  $0.1 \text{ mg} \pm$  تهیه شده و سپس کسرمولی اجزاء در مخلوط دو جزئی در آب (بر پایه ماده فعال سطحی) از صفر تا یک با گام ۰/۱ آماده شده اند. دقت کسرهای مولی محاسبه شده حدود  $0.0001 \pm$  می باشد.

## ۳- بحث و نتیجه گیری

### ۱-۳- خواص مایسلی

کشش سطحی آب در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتیگراد، ۷۲ میلی نیوتن بر متر است. هنگامی که مواد فعال سطحی در آب قرار می گیرند، به علت خصلت دوگانه خود به سطح آب مهاجرت می کنند، تا نهایتاً سطح از این مولکولها اشباع شده و یک شبکه تک لایه از مواد فعال سطحی بر روی سطح ایجاد شود و در نهایت کشش سطحی ثابت بماند. به این ترتیب با کاهش نیروی پیوستگی مولکولهای آب در سطح، کشش سطحی کاهش می یابد. محلول حاوی ماده فعال سطحی به سه شبه فاز تک لایه، فاز مایسلی و فاز مونومری تقسیم می شود. با افزایش غلظت مواد فعال سطحی مورد نظر، تشکیل مایسل و ثابت شدن کشش سطحی در غلظت خاص اتفاق می افتد. این غلظت که به CMC معروف است. نمودار تغییرات کشش سطحی بر حسب لگاریتم غلظت اجزاء خالص مورد مطالعه نشان می دهد. گونه CTAB خالص بدلیل داشتن طول زنجیره بلندتر دارای CMC کمتری نسبت به مایع یونی می باشد یعنی نقطه شکست نمودار در غلظت پایینتری خود را نشان می دهد.

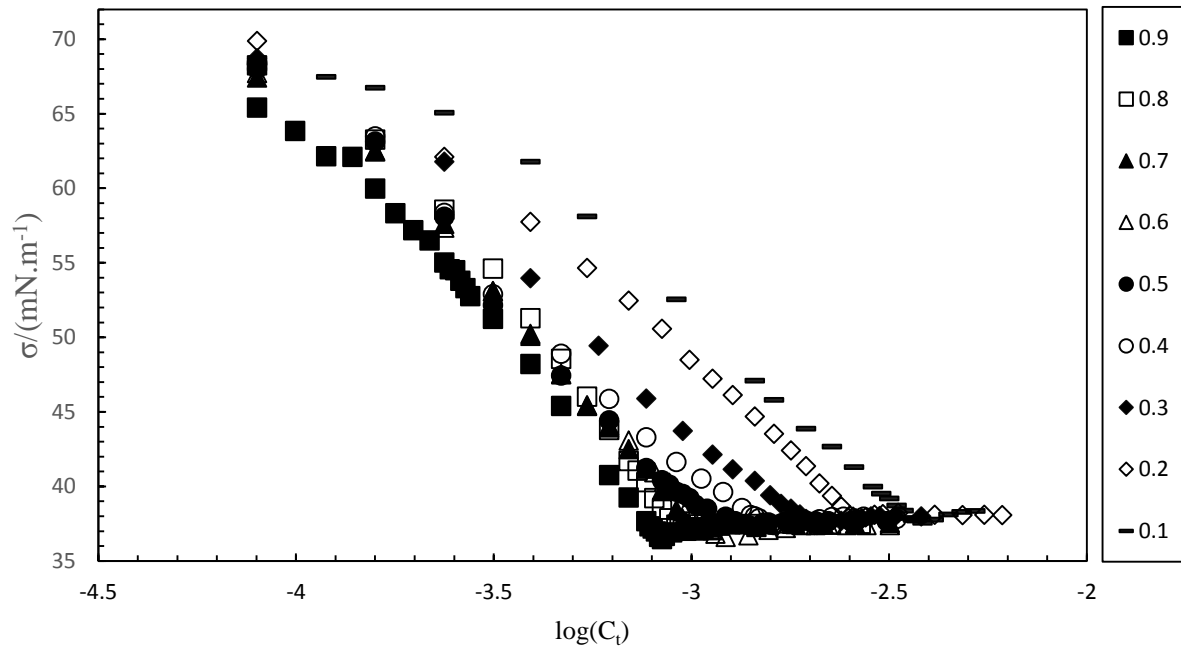
<sup>1</sup> Du-Nouy ring method



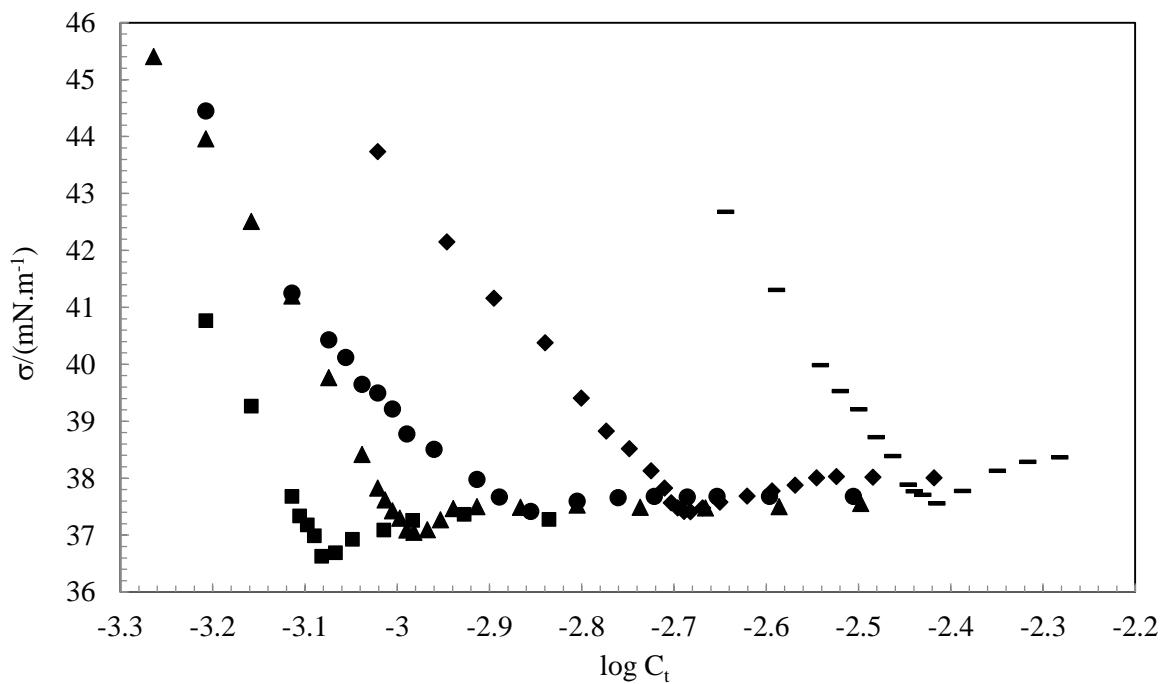
شکل ۱- تغییرات کشش سطحی ( $\sigma$ ) بر حسب لگاریتم غلظت اجزاء در حالت خالص در دما  $25^{\circ}\text{C}$  برای گونه های خالص

با افزودن مخلوط مواد فعال سطحی، کشش سطحی کاهش می یابد تا به نقطه شکست (نقطه CMC) می رسد که این غلظت مشابه هیچ یک از غلظت های CMC حالت های خالص CTAB و مایع یونی نیست و با آنها تفاوت دارد. مخلوط مواد فعال سطحی مورد نظر در کسر مولی های مختلف ( $y_2=0.1-0.9$ ) در حلال آب در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفته اند، نمودار ۲ (الف و ب) میزان تغییرات ایجاد شده را به خوبی نشان میدهد (2 کسر مولی ماده فعال سطحی (CTAB) در مخلوط است).

با دقت در نمودار ۲ (الف و ب) و جدول ۱ ملاحظه می شود با افزایش مایع یونی و کاهش کسر مولی CTAB تشکیل مایسل به تعویق افتاده و فاز مونومری در سطح دیرتر اشباع می گردد. در ساختار مایسل مخلوط میزان مشارکت اجزاء متفاوت است طوری که اندازه سر قطبی و دم هیدروکربنی هر یک از اجزاء بر این ساختار و شکل آن تأثیر می گذارد. میزان مشارکت CTAB بسیار بیش تر از مایع یونی ( $C_{6mimCl}$ ) است. زنجیره هیدروکربنی طولانی، مایسل بزرگتر ایجاد می کند؛ زیرا سبب افزایش شعاع مایسلی شده و درون مایسل، فضای خالی بیشتری برای قرار گرفتن مواد فعال سطحی ایجاد می شود، از طرفی برهمکنش های جاذبه ای افزایش یافته و تعداد مولکول ها در کنار هم بیشتر می گردد. [۶].



نمودار ۲-الف کشش سطحی ( $\sigma$ ) در مقابل لگاریتم غلظت کل ماده فعال سطحی در مخلوط CTAB- مایع یونی در کسر مولی‌های مختلف از CTAB



نمودار ۲-ب کشش سطحی ( $\sigma$ ) در مقابل لگاریتم غلظت کل ماده فعال سطحی در مخلوط CTAB- مایع یونی در کسر مولی‌های مختلف از CTAB با تمرکز بر محدوده اطراف CMC در کسر مولی‌های خاص از نمودار ۲-الف.

بررسی خصوصیات فیزیکی- شیمیایی و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی مخلوط مواد فعال سطحی، با تعیین نقطه CMC (حالت خالص و مخلوط در هر کسر مولی) انجام می‌شود [۷]. ساده ترین رابطه ی که برای محاسبه غلظت بحرانی تشکیل مایسل

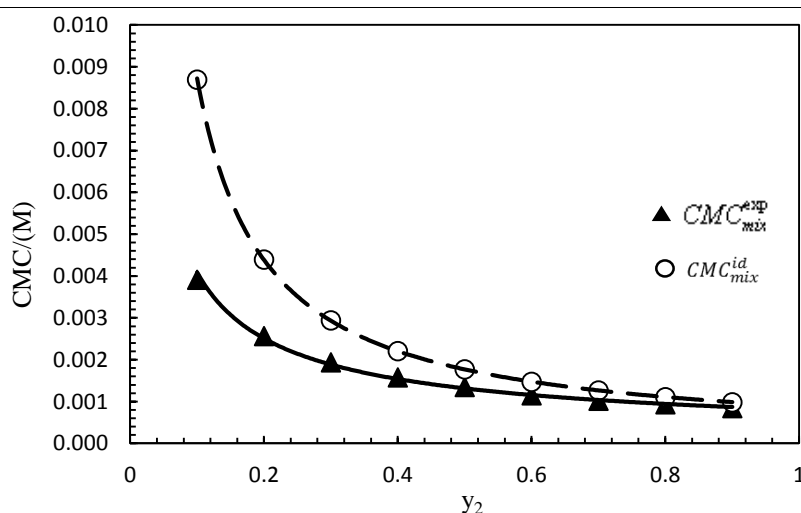
مخلوط در حالت ایده‌آل ( $CMC_{mix}^{id}$ ) برحسب غلظت بحرانی تشکیل مایسل گونه‌های خالص ( $CMC_1$  و  $CMC_2$ ) توسط کلینت<sup>۱</sup> ارائه شد [۸]:

$$\frac{1}{CMC_{mix}^{id}} = \frac{y_1}{CMC_1} + \frac{y_2}{CMC_2} \quad (1)$$

جدول ۱ مقادیر  $CMC_{mix}^{id}$  و  $CMC_{mix}^{exp}$  را نشان می‌دهد، در مخلوط مورد مطالعه در همه کسر مولی‌ها  $CMC_{mix}^{exp}$  کوچکتر از  $CMC_{mix}^{id}$  می‌باشد که این تایید می‌کند مخلوط مایسلی تشکیل شده غیرایده‌آل است و انحراف منفی از حالت ایده‌آل دارد. همچنین نمودار ۳ روند تغییرات این دو نوع CMC را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقادیر  $CMC_{mix}^{exp}$  و  $CMC_{mix}^{id}$  در مخلوط CTAB- مایع یونی در کسر مولی‌های مختلف از CTAB

$y_2$	$CMC_{mix}^{exp}$ /(mM)	$CMC_{mix}^{id}$ /(mM)	$(CMC_{mix}^{id} - CMC_{mix}^{exp})$ /(mM)
0.9	0.843	0.985	0.142
0.8	0.934	1.108	0.174
0.7	1.03	1.266	0.236
0.6	1.15	1.476	0.326
0.5	1.35	1.770	0.420
0.4	1.58	2.210	0.630
0.3	1.94	2.941	1.001
0.2	2.57	4.395	1.825
0.1	3.91	8.692	4.782



نمودار ۳- تغییرات مقادیر  $CMC_{mix}^{exp}$  و  $CMC_{mix}^{id}$  بر حسب کسر مولی CTAB در مخلوط CTAB- مایع یونی

<sup>1</sup> Clint's theory

در بررسی های مخلوط غیر ایده آل باید از نظریه مخلوطهای غیرایده آل مانند نظریه رابینگ، روزن<sup>۱</sup> و ... استفاده نمود [۹]. یکی از پارامترهای مهم در مایسل مخلوط در این حالت غیرایده آل محاسبه کسرمولی اجزاء در مایسل مخلوط ( $X_i^m$ ) می باشد که مقدار آن متفاوت از کسرمولی اجزاء براساس نظریه کلیت (کسرمولی مایسلی ایده آل یا  $X_{i,id}^m$ ) می باشد:

$$\frac{(X_1^m)^2 \ln(y_1 CMC_{mix}^{exp} / CMC_1 X_1^m)}{(1 - X_1^m)^2 \ln[(1 - y_1) CMC_{mix}^{exp} / CMC_2 (1 - X_1^m)]} = 1 \quad (2)$$

$$X_{1,ideal}^m = \frac{y_1 CMC_2}{(y_1 CMC_1 + (1 - y_1) CMC_2)} \quad (3)$$

پارامتر مهم دیگری با استفاده از تئوری محلولهای غیرایده آل رابینگ بدست آورد پارامتر برهمکنش بین ماده فعال سطحی CTAB و مایع یونی ( $\beta^m$ ) در مایسل مخلوط است که از طریق رابطه زیر محاسبه می گردد مقدار این پارامتر وابسته به مقدار  $X_i^m$  و  $CMC_{mix}^{exp}$  می باشد:

$$\beta^m = \frac{1}{(1 - X_1^m)^2} \ln \frac{y_1 CMC_{mix}}{X_1^m CMC_1} \quad (4)$$

مقدار  $\beta$  با انرژی برهمکنش بین گونه ها در مایسل مخلوط ارتباط دارد، مقدار منفی  $\beta^m$  بدین معنی است که جاذبه بین دو ماده فعال سطحی قوی تر از جاذبه بین مواد فعال سطحی در حالت خالص است [۱۰]. پارامتر مهم دیگری که با استفاده از نتایج حاصله از تئوری رابینگ و تئوری محلولهای باقاعده<sup>۲</sup> می توان محاسبه نمود ضرایب فعالیت اجزاء در مایسل مخلوط می باشد که از روابط ذیل محاسبه می شود:

$$f_1^m = \exp[\beta^m (1 - X_1^m)^2] \quad (5)$$

$$f_2^m = \exp[\beta^m (X_1^m)^2] \quad (6)$$

در حالت ایده آل، ضریب فعالیت هر جزء خالص برابر یک (واحد) فرض می شود  $f_1^m = f_2^m = 1$ ، هر چه مقدار ضریب فعالیت اجزاء به واحد نزدیکتر باشد برهمکنش کمتری بین آنها وجود دارد. در مخلوط ایده آل، هیچ برهمکنشی بین مواد فعال سطحی وجود ندارد، اما وقتی ضرایب فعالیت از مقدار واحد انحراف داشته باشند مخلوط غیرایده آل است. نتایج این محاسبات بر طبق نظریه رابینگ در جدول ۲ گردآوری شده است.

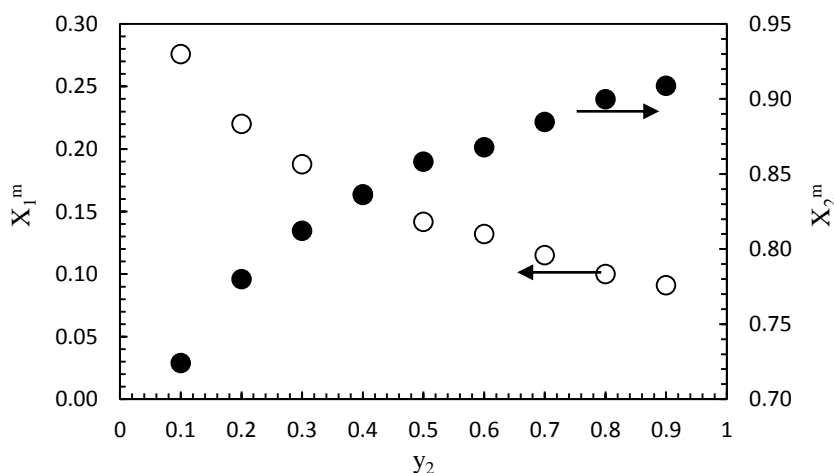
<sup>1</sup> Rosen *et al.*

<sup>2</sup> Regular solution theory

جدول ۳- کسر مولی اجزا در مایسل ( $X_i^m$ )، پارامتر برهمکنش مایسلی ( $\beta^m$ ) و ضریب فعالیت اجزاء ( $f_i^m$ ) در مخلوط مایسلی (1) مایع یونی

CTAB(2)/						
$y_1$	$y_2$	$X_1^m$	$X_2^m$	$\beta^m$	$f_1^m$	$f_2^m$
0.1	0.9	0.0911	0.9089	-7.316	0.0024	0.9411
0.2	0.8	0.1001	0.8999	-6.596	0.0048	0.9361
0.3	0.7	0.1153	0.8847	-6.364	0.0069	0.9188
0.4	0.6	0.1322	0.8678	-6.265	0.0089	0.8964
0.5	0.5	0.1418	0.8582	-5.982	0.0122	0.8867
0.6	0.4	0.1634	0.8366	-6.012	0.0149	0.8517
0.7	0.3	0.1878	0.8122	-6.046	0.0185	0.8079
0.8	0.2	0.2201	0.7799	-6.135	0.0240	0.7430
0.9	0.1	0.2759	0.7241	-6.552	0.0327	0.6087

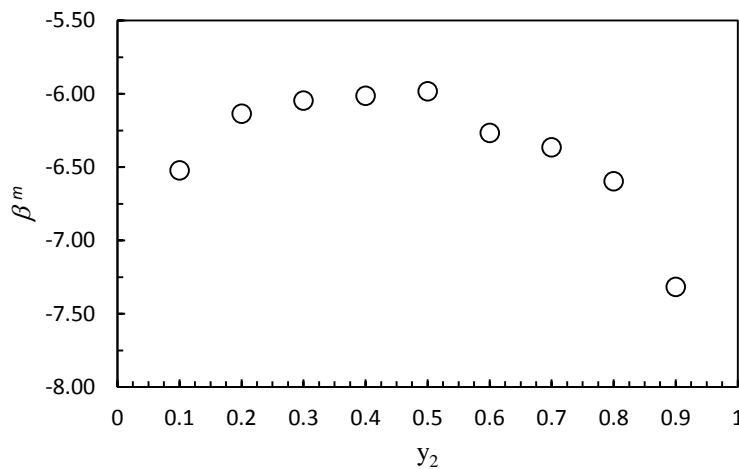
نتایج جدول ۳ نشان می دهد در همه کسر مولی ها مقدار  $X_2^m$  بیشتر از  $X_1^m$  می باشد یعنی مشارکت CTAB در مایسل مخلوط به مراتب بیشتر از مایع یونی می باشد. با افزایش کسر مولی CTAB در توده محلول ( $y_2$ ) قرار گرفتن آن در بین مولکول ها میزان دافعه سرهای قطبی در مخلوط مایسلی کم می شود و در عوض میزان جاذبه واندروالسی بین زنجیره های هیدروکربنی افزایش یافته و به حد ایده آل نزدیک شده و سیستم حاصل پایدارتر خواهد شد. از دیدگاه دیگر می توان گفت با طولانی شدن زنجیره هیدروکربنی، تحمل محیط قطبی محلول دشوارتر و مهاجرت به سطح سریع تر خواهد بود. با افزایش غلظت این مواد قرارگیری بر روی سطح سریع تر رخ می دهد و فاز تک لایه اشباع شده و توده های مایسلی در غلظت های پایین تری تشکیل می شوند [۱۱] (نمودار ۴ را ببینید).



نمودار ۴- تغییرات کسر مولی CTAB ( $X_2^m$ ) و مایع یونی ( $X_1^m$ ) در مخلوط مایسلی بر حسب کسر مولی CTAB در توده محلول ( $y_2$ )



مقادیر پارامتر برهمکنش بین اجزاء در مایسل مخلوط حاصله منفی است که پدیده سینرژیزم (یا هم افزایی مثبت) را تایید می کند ( $\beta^m < 0$ ). با قرار گرفتن CTAB در بین مولکولهای مایع یونی در مایسل مخلوط، تأثیر دم‌های هیدروکربنی و طول آن‌ها بیش تر شده و جاذبه‌های واندروالسی افزایش می یابد، در نتیجه فاصله بین سرهای قطبی زیاد و دافعه کم شده، به این ترتیب  $\beta^m$  منفی تر می‌شود. روزن<sup>۱</sup> و همکارانش در بررسی‌های خود نشان دادند که حداکثر سینرژیزم در ناحیه‌ای رخ می‌دهد که در آن کسر مولی یک جزء از مخلوط در فاز توده محلول و فاز مایسل همان جزء با هم برابر باشد [۱۲]. ملاحظه می‌شود که برهمکنش بین اجزاء در فاز مایسلی تا زمانی که نسبت مولی تقریباً به ۵۰:۵۰ می‌رسد افزایش می یابد و پس از آن با افزایش کسر مولی CTAB، کاهش می‌یابد. جدول (۳) و نمودار ۶ روند این تغییرات را نشان می‌دهند.



نمودار ۶- تغییرات پارامتر برهمکنش بین اجزاء ( $\beta^m$ ) در مخلوط مایسلی بر حسب کسر مولی CTAB در توده محلول ( $y_2$ )

### ۳-۲- خواص سطحی

خصوصیات و ویژگی‌های مخلوط مواد فعال سطحی با چند پارامتر سطحی دیگر قابل بررسی است. یکی از این پارامترها، بیش‌ترین غلظتی از ماده فعال سطحی است که می‌تواند در سطح بین آب و هوا قرار گیرد که تحت عنوان ماکزیمم غلظت در سطح یا جذب نسبی گیبس<sup>۲</sup> ( $\Gamma_{max}$ ) تعریف شده و با توجه به رابطه ذیل محاسبه می‌شود:

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303nRT} \left( \frac{d\sigma}{d \log C_t} \right) \quad (7)$$

$R$  ثابت عمومی گازها ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )،  $T$  دمای مطلق آزمایش ( $298.15 K$ )،  $\sigma$  کشش سطحی،  $C_t$  غلظت کل ماده فعال سطحی و  $n$  تعداد کل گونه‌های موجود در سطح می‌باشند. بدین صورت که نمودار کشش سطحی بر حسب لگاریتم غلظت ماده فعال سطحی رسم می‌شود، سپس در ناحیه‌ای با غلظت کمتر (و برابر) از CMC نمودار حاصل، با معادله مناسب

<sup>1</sup> Rosen *et al.*

<sup>2</sup> Relative Gibbs Adsorption

برازش می‌شود، سپس شیب معادله در نقطه CMC محاسبه می‌گردد، و در نهایت با مشخص بودن سایر پارامترها  $\Gamma_{max}$  بدست می‌آید.

پارامتر سطحی دیگر، فشار سطحی ( $\Pi_{CMC}$ ) در نقطه CMC است که در واقع فعالیت سطحی ماده فعال سطحی در این نقطه را نشان می‌دهد. فشاری که توسط مولکول‌ها (در حالت مخلوط) بر سطح محلول/هوا وارد می‌شود. هر چقدر مهاجرت مولکول‌ها به سطح زیادتر باشد فشار سطحی (فشار در دو بعد) هم بیش‌تر است و از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$\Pi_{CMC} = \sigma_0 - \sigma_{CMC} \quad (8)$$

جهت‌یابی مولکول‌ها در سطح محلول اغلب به صورت عمود بر سطح است. در مخلوط مواد فعال سطحی، کم‌ترین مساحتی که مولکول ماده فعال سطحی در سطح مشترک آب/هوا در نقطه CMC اشغال می‌کند در غلظتی است که سطح بطور کامل اشغال شده است. در این حالت مساحت سطح اشغال شده را با  $A_{min}^1$  نمایش می‌دهند.  $A_{min}$  با  $\Gamma_{max}$  رابطه عکس دارد و با رابطه زیر بدست می‌آید:

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{21}} \quad (9)$$

در جدول (۴) نتایج مربوط به پارامترهای سطحی در مخلوط آورده شده است.

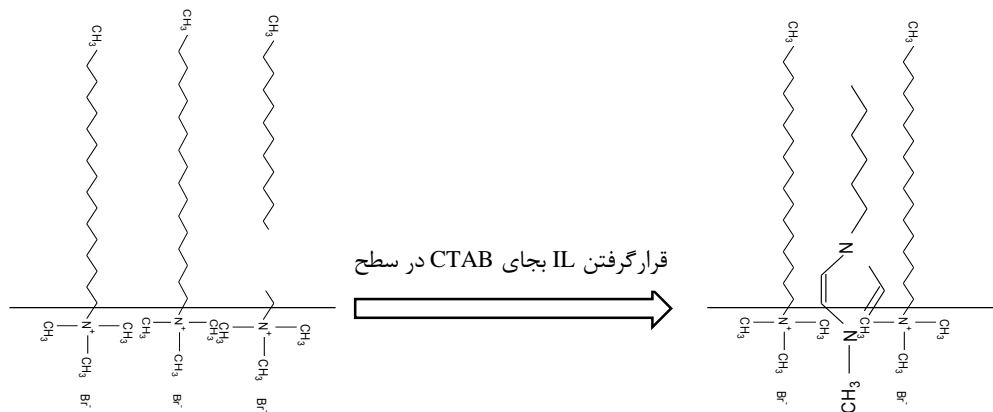
جدول ۴- پارامترهای سطحی در مخلوط مواد فعال سطحی IL(1)/CTAB(2)

$y_1$	$y_2$	$\Gamma_{max}/(\mu\text{mol.m}^{-2})$	$\Pi_{CMC}/(\text{mN.m}^{-1})$	$A_{min}/(\text{\AA}^2)$
0.9	0.1	2.025	34.38	81.98
0.8	0.2	2.157	34.02	76.99
0.7	0.3	2.140	34.17	77.60
0.6	0.4	2.101	34.55	79.02
0.5	0.5	2.393	34.44	69.40
0.4	0.6	2.360	35.17	70.36
0.3	0.7	2.750	34.91	60.38
0.2	0.8	3.391	34.77	48.96
0.1	0.9	3.085	35.52	53.83

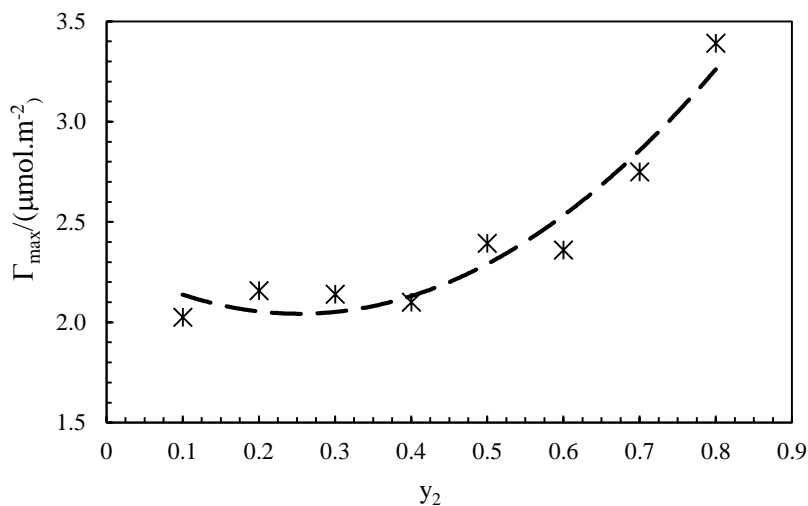
<sup>1</sup> Minimum area per surfactant molecule

در حالت خالص مقدار  $\Gamma_{\max}$  مربوط به CTAB بیشتر از مایع یونی است چون طول زنجیره هیدروکربنی CTAB به مراتب بیشتر از مایع یونی است و در نتیجه آبگریزی آن افزایش یافته و تمایل به سطح آن بیش تر می شود. در نهایت تعداد مولکولهای بیشتری از CTAB در واحد سطح قرار می گیرند و مقدار  $\Gamma_{\max}$  زیاد می شود.

در حالت مخلوط مایسلی بدلیل قرار گرفتن تعداد بیشتر مولکولهای CTAB در سطح محلول و قرار گرفتن در میان مولکولهای مایع یونی دافعه بین سرهای قطبی مواد فعال سطحی در سطح کاهش می یابد و با کاهش دافعه فضایی و دافعه الکتروستاتیک، مولکول ها به هم نزدیک تر می شوند و تعداد بیشتری از مولکولها در سطح مایع قرار می گیرند یا بعبارت دیگر  $\Gamma_{\max}$  افزایش می یابد (شکل ۱). بیشترین غلظت اجزاء مخلوط در سطح را در کسر مولی 0.8 از CTAB مشاهده می شود.



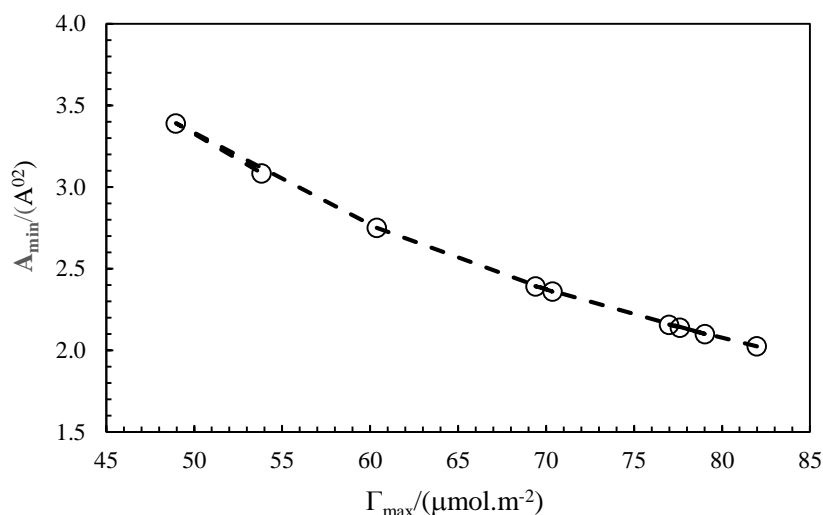
شکل ۱- آرایش مولکول های ماده فعال سطحی (CTAB) و مایع یونی در سطح مشترک محلول-هوا



نمودار ۲- تغییرات  $\Gamma_{\max}$  بر حسب کسر مولی CTAB در توده محلول ( $y_2$ ) در مخلوط مایسلی

نتایج جدول ۴ نشان می دهند  $A_{\min}$  حاصله با  $\Gamma_{\max}$  رابطه عکس دارد و در نتیجه افزایش  $\Gamma_{\max}$  به علت برهمکنشهای الکتروستاتیک قوی (بصورت کاهش دافعه یا افزایش جاذبه بین مولکولهای واقع در سطح مشترک) و ممانعت فضایی پایین بین مولکولها باعث کاهش  $A_{\min}$  می شود. یعنی بعبارت دیگر هرچقدر تعداد مولکول بطور نسبی در سطح افزایش می یابد مساحت

اشغال شده توسط آنها نیز کمتر می شود و در بیشترین مقدار  $\Gamma$  (یعنی  $\Gamma_{\max}$ ) کمترین مساحت سطح (یعنی  $A_{\min}$ ) ایجاد می شود (نمودار ۸ این مطلب را به خوبی نشان می دهد).



نمودار ۸- تغییرات حداقل مساحت اشغال شده ( $A_{\min}$ ) بر حسب ماکزیمم غلظت سطحی ( $\Gamma_{\max}$ )

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، رفتار سطحی و مایسلی مخلوط دوجزئی شامل مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ( $C_6\text{mimCl}$ ) و ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید ( $CTAB$ ) در کسر مولی های مختلف با بکار بردن تکنیک کشش سطحی مورد بررسی قرار گرفتند و مهمترین نتایج عبارتند از:

الف) اضافه شدن تدریجی مواد فعال سطحی به محلول سبب کاهش کشش سطحی می شود و تمایل به اجتماع و تشکیل مایسل بیش تر می گردد. سیستم ماده فعال سطحی دوتایی شامل  $CTAB$  و  $C_6\text{mimCl}$  در نقطه مایسلی شدن یک شکست دارد. اندازه گیری کشش سطحی در  $298/15\text{ K}$ ، پدیده سینرژیسیم (هم افزایی مثبت) را نشان می دهد. بیش ترین سینرژیسیم در مخلوط مورد نظر در کسر مولی بین  $0/45-0/55$  اتفاق می افتد.

ب) میزان مشارکت مایع یونی در سطح در کسر مولی پایین یعنی مقدار  $0/1$  و  $0/2$  در محلول به مقدار ایده آل خود نزدیک است و با افزایش کسر مولی در مخلوط  $IL(1)/CTAB(2)$  از حالت ایده آل خود فاصله می گیرد. منفی ترین مقدار پارامتر برهمکنش که نشان دهنده قوی ترین برهمکنش جاذبه ای بین مایع یونی و ماده فعال سطحی است با بیش ترین مقدار  $\Gamma$  (یعنی  $\Gamma_{\max}$ ) مطابقت دارد.

ج) بدلیل آگریزی بالای ماده فعال سطحی  $CTAB$  در مقایسه با مایع یونی (با خصوصیات ماده فعال سطحی) میزان مشارکت این گونه در فاز تک لایه سطحی و مایسلی به مراتب زیادتر از مایع یونی است نتایج کسر مولی اجزا در فاز مایسلی این مورد را تایید می کند بطوریکه در مقدار  $10\%$  از  $CTAB$  در مخلوط توده میزان مشارکت آن در مایسل تقریباً  $72\%$  درصد می باشد. این روند در غلظت های پایین با شدت بیشتری است و در ادامه ملایم تر می شود.

د) نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت سطحی ( $\Gamma$ )، مولکولها به هم نزدیک تر می شوند، برهمکنشهای جاذبه بین مولکولهای مواد فعال سطحی افزایش یافته (و دافعه سرهای قطبی کمتر می شود) و مونومر بیش تر به فاز تک لایه سطحی نفوذ می کند. بیش ترین غلظت سطحی در کسرمولی ۰/۸ از CTAB در مخلوط مشاهده می شود. همچنین با افزایش مقدار  $\Gamma_{max}$  مقدار مساحت سطح اشغال شده میانگین در سطح مشترک توسط هریک از اجزاء کاهش می یابد (کاهش  $A_{min}$ ).

## ۵- مراجع

- [1] A.W. Adamson, A. P. Gast, "Physical chemistry of surface", John Wiley & Sons, (1997), 34.
- [2] N. Ren, Y. Gong, Y. Lu, H. Meng, C. Li, *J. Chem. Eng. Data.* **59** (2014) 189.
- [3] K. R. Seddon, *Nature material*, **2** (2003) 363.
- [4] T. Wellon, *Chemical reviews*, **99** (1999) 2071.
- [۵] محمدعلی نسب، سحر. " بررسی هم افزایی مخلوط دو جزئی از مواد فعال سطحی کاتیونی و داروی آمفی فیلک در محیط آبی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، (۱۳۹۵).
- [6] D. Mittal, N. Rubingh, "Mixed Micelle Solutions, In Solution Chemistry of Surfactants", (1979)
- [7] D. Myers, "Surfactant and technology", Academic Press Chapter3 (1988).
- [8] S. Durand, P. Targ, C. Treiner, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 1713.
- [9] P. M. Holland, D. N. Rubingh, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983)1984.
- [10] M. J. Rosen, *Langmuir*, **7** (1991) 885.
- [11] K. K. Karukstis, K. Suljak, *J. Phys. Chem*, **102** (1996) 125.
- [12] M. J. Rosen, Z. Qiong, *Langmuir*, **17** (2011) 3532.

