

اثر سینرژیسم در مخلوط‌های ماده سطح فعال هگزادسیل پیریدینیم برماید و دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کراون-۶ اثر

منصور انبیاء
استاد

حسن غلامی
کارشناس ارشد

دانشکده مهندسی شیمی، گروه شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

در این تحقیق پس از ساختن یک الکتروود غشایی یون گزین و حساس به یون هگزا دسیل پیریدینیم، فرایند تشکیل مایسل در حضور و در غیاب ماده افزودنی دی‌سیکلوهگزیل ۱۸-کراون-۶ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین باسپ تئوری مخلوط‌های مواد سطح فعال و با در نظر گرفتن کراون اثر به عنوان یک ماده سطح فعال غیر یونی، مدل‌های ترمودینامیکی مربوط به سیستم‌های دو جزئی مواد سطح فعال برای مخلوط‌های HDP⁺ و DCH18C6 بکار گرفته شد. در این تحقیق ضریب فعالیت مواد سطح فعال در فاز مایسلی با استفاده از مدل محلول‌های باقاعده (RST) برآورد شده و CMC کراون اثر DCH18C6 از برون‌یابی منحنی تغییرات CMC مخلوط حقیقی بر حسب کسر مولی کراون اثر بدست آمده است. براساس فرضیات اعمال شده، مقدار پارامتر برهمکنش (β) برای این سیستم مخلوط (-8.88kT) بدست آمده است که بیانگر وجود اثر سینرژیسم قوی بین ماده سطح فعال HDP⁺ و کراون اثر DCH18C6 است که به علت وجود نیروی جاذبه یونی-قطبی به خوبی قابل تفسیر است.

کلمات کلیدی

مواد سطح فعال، اثر سینرژیسم، تئوری محلول‌های باقاعده، کراون اثر، الکتروود غشایی یون گزین

Synergism Effect in Mixed Solutions of Hexadecylpyridiniumbromide and Dicyclohexyl 18-Crown-6 Ether

H. Gholamy
M.Sc. of Chemistry

M. Anbia
Professor

Faculty of Chemical Engineering - Chemistry Group
Iran University of Science and Technology

Abstract

In this research after constructing a membrane electrode selective to hexadecylpyridinium ion, the micellization process both in the absence and presence of dicyclohexyl 18-Crown-6 was studied. considering DCH18C6 as a nonionic surfactant, thermodynamic model of binary mixed micelle solutions was applied for mixed solutions of DCH18C6 and HDP⁺. Activity Coefficients of components in a micellar phase were evaluated with Regular Solution Theory (RST). CMC of DCH18C6 was evaluated from extrapolating the curve of real mixed solution CMC vs. mole fraction of crown ether. On the base of above assumptions the interaction parameter of such mixed system was evaluated as ($b=-8.88 kT$) which implies a strong synergism effect between DCH18C6 and HDP⁺ resulted from their headgroup ion dipole interactions.

Key words

Surfactant, Synergism effect, Regular Solution Theory, Crown ether, membran ion-Selective electrode.

و مخلوط‌های بیشتر خواص ایده‌آل از خود بروز می‌دهد. مخلوط‌های مایسلی مواد سطح فعال (آنیونی / غیر یونی) به دو دلیل خاصیت غیر ایده‌آلی قابل ملاحظه‌ای از خود بروز می‌دهند. اولاً، گروه‌های غیر یونی بصورت موانعی بین گروه‌های آنیونی قرار می‌گیرند و اثر دافعه آنها را بر روی هم کاهش می‌دهند.

ثانیاً بین اجزاء غیر یونی و یونی نیروی جاذبه که ناشی از برهمکنش‌های یونی - دو قطبی است وجود دارد. بیشترین انحراف از حالت ایده‌آل در مخلوط‌های (آنیونی/کاتیونی) وجود دارد که ناشی از برهمکنش بسیار قوی جاذبه کولبی بین گروه‌های انتهایی اجزاء مخلوط است. [۱]

تئوری‌های که در زمینه مطالعه مخلوط‌های مواد سطح فعال ارائه شده اند مبتنی بر مقادیر قابل دسترس CMC برای هر جزء مخلوط می‌باشند و چنانچه سیستم حالت غیر ایده‌آل داشته باشد CMC محلول مخلوط نیز باید تعیین شود. در این گونه سیستم‌ها از روی اختلاف بین پتانسیل شیمیایی استاندارد مولکول‌های ماده سطح فعال در فاز مایسلی و مولکول‌های مجزای فاز محلول روابط و مدل‌های مورد نیاز برای بررسی ترمودینامیکی مخلوط‌های مواد سطح فعال بدست می‌آید. [۱-۴]

یک حالت جالب وقتی اتفاق می‌افتد که یکی از اجزاء سازنده مخلوط نتواند تشکیل مایسل بدهد به عبارتی فاقد CMC باشد. مانند n-آلکانول‌ها و یا ترکیب مورد استفاده در این تحقیق که یک کراون اتر است. از آنجائیکه مدل جدایی فاز برای بررسی ترمودینامیکی تشکیل مایسل‌های مخلوط بکار گرفته شده است لذا بکارگیری این مدل برای مخلوط‌هایی که یک جزء آن فاقد CMC است امکان پذیر نخواهد بود. با وجود این با بکارگیری یک نکته ابتکاری می‌توان این مشکل را بگونه‌ای حل نمود. با توجه به مدل جدایی فاز، مفهوم CMC عبارتست از غلظتی که در آن مولکول‌های ماده سطح فعال از فاز آبی خارج شده و به فاز شبه مایع مایسلی منتقل می‌شوند. بر اساس این دیدگاه نقطه CMC متناظر است با حد حلالیت ماده سطح فعال در فاز آبی. لذا با بکارگیری حد حلالیت جزئی از مخلوط که فاقد CMC است به عنوان CMC آن جزء امکان استفاده از تمامی معادلات حاصل از مدل جدایی فاز برای جزء مورد نظر بوجود خواهد آمد. Malliaris [۵] با بکارگیری این دیدگاه برای مخلوط SDS و n-هگزانول به نتایج با ارزشی دست یافت. وی با استفاده از حلالیت n-هگزانول (0.059 mol/cm_3) به جای CMC و اندازه‌گیری CMC مخلوط برای کسر مولی $0.476/n$ از n-هگزانول و با بکارگیری معادلات حاصل از مدل جدایی فاز به نتایج مطلوبی

مخلوط‌های مواد سطح فعال بدلیل کاربرد گسترده‌ای که در صنعت دارند بسیار حائز اهمیت هستند. در واقع هرگاه مواد سطح فعال بصورت تجاری بکار گرفته می‌شوند حتماً بصورت مخلوط خواهند بود. مواد سطح فعال مخلوط دارای مصارف بسیار مختلف و مهمی هستند که از جمله آنها تهیه محلول‌های امولسیون‌کننده و مواد شوینده خانگی و ... را می‌توان نام برد. مواد سطح فعال به چند دلیل بصورت مخلوط بکار می‌روند که از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- مخلوط بودن مواد اولیه مورد استفاده در سنتز آنها
۲- چند محصولی بودن روش‌های سنتزی ۳- ناکامل بودن بازده روش‌های سنتز که منجر به افزایش هزینه خالص سازی می‌شود. ضمن اینکه در بسیاری از کاربردهای عملی بکارگیری مخلوط‌های مواد سطح فعال می‌تواند بسیار مفیدتر از نوع خالص آنها باشد. [۱-۳]

از لحاظ ترمودینامیکی مخلوط‌های مایسلی مواد سطح فعال مختلف به دو دسته تقسیم می‌شوند: مخلوط‌های ایده‌آل و غیره ایده‌آل. در مخلوط‌های ایده‌آل از برهمکنش بین مواد سطح فعال صرفه نظر می‌شود و لذا ضریب فعالیت اجزاء در فاز مایسلی و محلول، برابر واحد در نظر گرفته می‌شود. ولی در عمل تعداد کمی از مخلوط‌های مایسلی رفتار ایده‌آل دارند و اکثر آنها دارای ویژگی‌های مخلوط‌های غیر ایده‌آل هستند. [۱ و ۲]

برای بیان میزان غیر ایده‌آل بودن مخلوط‌های مایسلی از پارامتری تحت عنوان ثابت برهمکنش β استفاده می‌گردد که مقدار و علامت آن بیانگر میزان غیر ایده‌آل بودن مخلوط و نوع برهمکنش بین اجزاء مخلوط است. برای مخلوط‌های ایده‌آل $\beta=0$ بوده و مقادیر منفی β نشان دهنده یک اثر سینرژیک بین اجزاء مخلوط است به عبارت دیگر اجزاء مایسلی در این حالت نسبت به همدیگر دارای نیروی جاذبه مؤثری بوده و مخلوط آنها یک انحراف منفی از حالت ایده‌آل را از خود نشان می‌دهد. برای مقادیر مثبت β ($\beta > 0$) مخلوط مایسلی دارای انحراف مثبت از حالت ایده‌آل بوده و در این حالت بین اجزاء سازنده مخلوط یک نیروی دافعه وجود دارد. [۱ و ۲]

عموماً بروز حالت غیر ایده‌آل در فصل مشترک فازها بسیار شدیدتر از داخل فاز مخلوط‌های مایسلی است و مقدار پارامتر برهمکنش را در فصل مشترک فازها بصورت β^s نشان می‌دهند. [۱]

بطور کلی اگر گروه‌های انتهایی مواد سطح فعال سازنده مخلوط مایسلی، شبیه به هم باشند (از نظر قطبیت، اندازه و بار الکتریکی و ...) میزان انحراف از حالت ایده‌آل کمتر بوده

تمام محلول های مخلوط حاوی غلظت ثابتی از نمک NaBr (10^{-2} مولار) بوده و کسر مولی محلول ها نسبت به کراون اتر عبارت بودند از: (کسر مولی: $0/0$ ، $0/25$ ، $0/33$ ، $0/5$ ، $0/66$ ، $0/8$ و $0/9$)
 برای اندازه گیری روند تغییرات پتانسیل الکترو د غشایی حساس به HDP^{+} نسبت به الکترو د مرجع سدیم از سل (I) استفاده گردید.

الکترو د HDP^{+}	محلول های مخلوط DCH18C6 و HDPB حاوی محلول 10^{-2} مولار NaBr سل (I)	الکترو د مرجع سدیم
--------------------	---	--------------------

emf سل (I) بر حسب پتانسیل دو الکترو د عبارتست از:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{2.303 RT}{F} \text{Log} m_1 \quad (1)$$

پس از افزایش حجم های معینی از محلول های مخلوط با کسر مولی مشخص نسبت به کراون اتر، پتانسیل الکترو د HDPB نسبت به الکترو د سدیم (emf سل I) خوانده می شد. انجام تیتراسیون با سرنگ های هاملتون به حجم های ۱۰ و ۱۰۰ میکرو لیتر صوت می گرفت همچنین برای بررسی روند تغییرات پتانسیل الکترو د HDPB نسبت به الکترو د مرجع برمید از سل (II) استفاده گردید.

الکترو د HDP^{+}	محلول های مخلوط DCH18C6 و HDPB حاوی محلول 10^{-2} مولار NaBr سل (II)	الکترو د مرجع برمید
--------------------	--	---------------------

پتانسیل (emf) سل (II) بر حسب پتانسیل دو الکترو د HDP^{+} ، Br⁻ عبارتست از:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{2 \times 2.303 RT}{F} \text{Log} (m_1 m_2)^{\frac{1}{2}} \gamma_{\pm} \quad (2)$$

تمام اندازه گیری ها در دمای ثابت $25^{\circ}C$ صورت گرفتند. در طی اندازه گیری ها محلول مورد آزمایش بوسیله یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت همزده می شد و دمای محلول بوسیله یک سل دو جداره که در جداره دوم آن آب با دمای ثابت و مشخص در گردش بوده، با دقت $0/1^{\circ}C$ ثابت نگه داشته شد. تمام مجموعه سل و الکترو د ها در یک محفظه آلومینیومی قرار گرفته بودند تا از تأثیر عوامل مزاحم محیطی (noise) بر روی آنها جلوگیری شود.

دست یافت که توافق بسیار خوبی با سایر نقاط حاصل داشت و بدین ترتیب صحت فرضیات انجام شده در این نظریه را مورد تأیید و حمایت قرار داد. مقدار β حاصل از این روش $\beta = -1.94$ بوده که بیانگر جاذبه نسبتاً ضعیف بین اجزاء مخلوط می باشد که احتمالاً ناشی از بر همکنش های یون - دو قطبی بین آنها است [۵ و ۱] یکی از محدودیت های عملی این روش اینست که بسیاری از اجزاء غیر مایسلی مخلوط در غلظت های پائین تشکیل مایسل های متورم و یا حتی میکرومولسیون ها را می دهند و چنین وضعیتی برای کسر مولی اجزاء غیر مایسلی یک محدودیت جدی محسوب می شود که امکان استفاده عملی از مخلوط هایی که کسر مولی جزء غیر مایسلی در آنها خیلی بزرگ باشد را به ما نمی دهد.

مطالعات انجام شده توسط (Funasaki and Hada) نشان می دهد که استفاده از تئوری محلول های با قاعده برای تشریح تغییرات کشش سطحی بر حسب کسر مولی اجزاء برای سیستم های مخلوطی که در آنها هر دو جزء سطح فعال فاقد CMC هستند امکان پذیر است.
 در این تحقیق از حدود حلالیت هر دو جزء به عنوان CMC استفاده شده بود. [۶]

بخش تجربی

الف - مواد مورد استفاده: آب مقطر مورد استفاده در تمام آزمایشات و در تهیه محلول ها از نوع دو بار تقطیر یون زدایی شده بود. ماده سطح فعال هگزاد سیل پیریدینیم برماید (HDPB از شرکت BDH) چهار بار تبلور مجدد شده و در خلاء در مجاورت P_2O_5 خشک گردید. سدیم برماید (NaBr تهیه شده از شرکت Merck) به همان شکل تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. کراون اتر دی سیکلو هگزیل ۱۸ - کراون - ۶ (DC18-C-6) از شرکت (Fluka) به همان صورت استفاده گردید.

ب - دستگاه ها و روش انجام کار: الکترو د غشایی حساس به هگزاد پیریدینیم برماید بر اساس روش مرجع [۹] ساخته شد. دستگاه پتانسیل خوان با دقت $0.1mV$ (مدل Mertohm) برای اندازه گیری اختلاف پتانسیل بین الکترو د های یون گزین مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام تیتراسیون از یک سیستم سه الکترو د شامل الکترو د های حساس به HDP^{+} ، Na^{+} و Br^{-} استفاده گردید. الکترو د سدیم از نوع Metrohm و الکترو د برمید از نوع Corning به عنوان الکترو د مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. در این تحقیق محلول های مخلوطی از ماده سطح فعال HDPB و کراون اتر (DC18-C-6) با کسر مولی های مختلفی نسبت به کراون اتر مورد استفاده قرار گرفتند.

بحث و نتیجه گیری

شکل (۱) نمودار تغییرات پتانسیل سل (I) را بر حسب لگاریتم غلظت کل HDPB نشان می‌دهد. همانطوریکه در این شکل دیده می‌شود پتانسیل (emf) سل (I) در غلظت های کم HDPB بصورت خطی با $\log C_1(\text{HDPB})$ افزایش پیدا می‌کند. خطوط (غلظت / پتانسیل) در کسر مولی های پائین (نسبت به کراون اتر) از شیب نرنستی تبعیت می‌کنند ولی به تدریج که کسر مولی کراون اتر (DCH18-C-6) افزایش پیدا می‌کند، شیب خطوط (غلظت / پتانسیل) نیز کاهش پیدا می‌کند ناحیه شکست منحنی در اطراف CMC بسیار پهن می‌گردد. در کسر مولی ۰/۶۶ میزان پهنای شکستگی منحنی به بیشترین مقدار خود رسیده است و در کسر مولی ۰/۸ و ۰/۹ عملاً دو نقطه مجزای CMC مشاهده می‌شود که ما آنها را به ترتیب CMC اولیه (CMC_1) و CMC ثانویه (CMC_2) نامگذاری کردیم. مقادیر CMC برای محلول های با کسر مولی مختلف در جدول (۱) آورده شده است. همانطوریکه در جدول (۱) و شکل (۱) دیده می‌شود با افزایش کسر مولی کراون اتر، مقدار CMC کاهش پیدا کرده است. نکته جالبی که در این تحقیق دیده می‌شود اینست که CMC ثانویه (CMC_2) برای منحنی های با کسر مولی ۰/۸ و ۰/۹ تقریباً در همان موقعیت CMC تک مقدار منحنی های پائین تر قرار دارد. شکل (۲) نمودار تغییرات غلظت مونومر آزاد HPB^+ را برای کسر مولی های مختلف نسبت به لگاریتم غلظت کل ماده سطح فعال نشان می‌دهد. این نمودارها با استفاده از پتانسیل سل (I) و معادله (۱) بدست آمده اند. روند تغییرات غلظت HPB^+ آزاد نسبت به لگاریتم غلظت کل HDPB شبیه به روند تغییرات پتانسیل سل (I) است.

شکل (۳) نمودار تغییرات سل (II) را نسبت به $\log(C_1, C_2)^{1/2}$ نشان می‌دهد که در آن C_1 عبارتست از غلظت کل ماده سطح فعال و $C_2 = C_1 + C_s$ و C_s غلظت کل NaBr افزوده شده است که مساوی $C_s = 10^{-5}$ مول برلیتر است. روند کاهش CMC با افزایش کسر مولی در این نمودار نیز دیده می‌شود. ولی شدت تغییرات CMC به اندازه آنچه که در نمودارهای شکل (۱) دیده می‌شود مشهود نیست که این امر ناشی از این واقعیت است که پتانسیل سل (II) ناحیه CMC را بر اساس تغییرات غلظت یون های برمید آشکار می‌سازد و سل (I) این ناحیه غلظتی را از روی تغییرات غلظت مونومرهای HPB^+ نشان می‌دهد و در ناحیه CMC تغییر غلظت HPB^+ بسیار شدیدتر از تغییر غلظت یون های مختلف Br است. نکته دیگری که در این منحنی ها دیده می‌شود اینست که با افزایش کسر مولی کراون اتر، پتانسیل سل (II) بعد از CMC روند نسبتاً صعودی پیدا می‌کند در حالیکه در فقدان

کراون اتر و در کسر مولی های پائین تغییرات پتانسیل سل (II) نسبت به $\log(C_1, C_2)^{1/2}$ تقریباً ثابت است. این امر نیز نشان دهنده افزایش درجه تفکیک یون های مخالف در اثر افزایش کسر مولی کراون اتر می‌باشد. نتایج حاصل از تحقیقات قبلی نیز این امر را تأیید می‌کند [۷]

در این تحقیق مخلوط ماده سطح فعال (HDPB) و کراون اتر (DCH18-C-6) بصورت مخلوط دو نوع ماده سطح فعال در نظر گرفته شده است تا تئوری مخلوط های مایسلی در مورد آنها بکار گرفته شود. برای این منظور منحنی تغییرات CMC مخلوط بر حسب کسر مولی کراون اتر را برون یابی کرده و CMC مربوط به کسر مولی یک را به عنوان CMC این ترکیب غیر مایسلی انتخاب کرده ایم تا بدین ترتیب امکان بهره گیری از مدل جدایی فاز و معادلات سیستم های مخلوط مایسلی در این مورد بوجود آید.

بر اساس مدل جدایی فاز، اگر عدد تجمع مایسل به اندازه کافی بزرگ باشد می‌توان مواد مایسلی را به عنوان فاز جداگانه ای در نظر گرفت که با مونومرهای ماده سطح فعال فاز محلول در تعادل ترمودینامیکی بسر می‌برند. [۲ و ۸]

برای مخلوط های مایسلی ایده آل این دیدگاه را می‌توان به N جزء سازنده بسط داد زیرا در این حالت هر یک از انواع مونومرهای آزاد در تعادل با جزء متناظر خود در فاز مایسلی بسر می‌برند. [۲]

بسط مدل جدایی فاز کاذب برای تشکیل مایسل های مخلوط چند جزئی غیر ایده آل نشان می‌دهد که در CMC مخلوط ($C_{ijk...}$) مربوط به یک سیستم چند جزئی از مواد سطح فعال، رابطه ساده زیر بین $C_{ijk...}$ (CMC مخلوط) و CMC هر یک از مواد سطح فعال (C_i) وجود دارد. [۹]

$$y_i C_{ijk...} = x_i C_i f_i \quad (2)$$

این رابطه را می‌توان از مساوی قرار دادن پتانسیل شیمیایی هر جزء در فاز مایسلی با پتانسیل شیمیایی همان جزء در فاز محلول بدست آورد. [۲]

در رابطه فوق y_i عبارتست از کسر مولی ماده سطح فعال I در مخلوط مواد حل شونده x_i کسر مولی ماده سطح فعال I در مایسل های مخلوط بوده و f_i ضریب اکتیویته ماده سطح فعال I در مایسل های مخلوط می‌باشد. کسرهای مولی y_i و x_i از رابطه زیر پیروی می‌کنند:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (4)$$

از طرفی برای ضریب فعالیت هر جزء از مخلوط می توان نوشت:

$$\ln f_i = \frac{\mu_i^{Ex}}{kT} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial g_n^{Ex}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (12)$$

$$\ln f_i = \beta (1-x_i^2) / kT = \beta x_j^2 / kT \quad (13)$$

$$\ln f_j = \beta (x_i^2) / kT \quad (14)$$

با جایگذاری معادلات (۱۳) و (۱۴) در معادلات (۶) و (۷) خواهیم داشت:

$$(1-y_i) CMC_{ij} = (1-x_i) CMC_j \cdot \exp \left[\beta (1-x_i)^2 / kT \right] \quad (15)$$

$$y_i CMC_{ij} = x_i CMC_i \cdot \exp \left[\beta x_i^2 / kT \right] \quad (16)$$

با استفاده از یک روش عددی مناسب و یک برنامه کامپیوتری ساده می توان مقادیری x_i و x_j را به کمک مقادیر مشخصی CMC_i و CMC_j و CMC_{ij} بدست آورد. مقادیر تجربی حاصل برای پارامترهای فوق در جدول (۱) آورده شده است.

شکل (۴) نمودار تغییرات CMC_{ij} (CMC مخلوط) HDPB, DCH18-C-6 را برحسب کسر مولی کراون اتر (DCH18-C-6) نشان می دهد. منحنی رسم شده در شکل (۴) برای دو حالت ایده آل و حقیقی رسم شده اند. حالت ایده آل بر اساس معادله (۹) و با فرض $f_i=f_j=1$ بدست آمده است ولی حالت حقیقی از روی داده های حاصل از اندازه گیری تجربی CMC مخلوط رسم شده است. در این تحقیق CMC مخلوط (CMC_{ij}) همان CMC اولیه در نظر گرفته شده است یعنی (CMC_i).

مقدار CMC مربوط به HDPB نیز مشخص بوده و بصورت تجربی بدست آمده است که مقدار آن طبق جدول (۱) مساوی $10^{-4} \times 8/4$ mol/Lit است.

مقدار CMC کراون اتر نیز عبارتست از CMC مخلوط در کسر مولی واحد از DCH18-C-6 که با استفاده از برون یابی منحنی (۴) تا کسر مولی (۱) بدست آمده است. مقدار حاصل از این روش برای CMC مربوط به DCH18-C-6 عبارتست از $10^{-4} \times 94/1$ mol/Lit البته به علت در دست نداشتن حد حلالیت کراون اتر نتوانستیم از این کمیت بجای CMC استفاده نمائیم.

مقدار پارامتر بر همکنش β برای این سیستم دوجزئی

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (5)$$

و برای یک سیستم دو جزئی شامل اجزاء i و j اگر CMC خالص هر جزء را بصورت CMC_i و CMC_j نشان دهیم و CMC مخلوط آنها را بصورت CMC_{ij} بیان کنیم آنگاه طبق معادله (۱) برای هر جزء خواهیم داشت:

$$y_i CMC_{ij} = x_j CMC_j f_j \quad (6)$$

$$y_j CMC_{ij} = x_i CMC_i f_i \quad (7)$$

که در این رابطه $x_i, x_j, f_i, y_i, x_i, y_j$ همان کمیت هایی هستند که در بالا تعریف شده اند. با توجه به معادله (۲) برای کسر مولی اجزاء در فاز مایسلی خواهیم داشت:

$$x_i + x_j = 1 \quad (8)$$

از تلفیق معادلات (۶) و (۷) با معادله (۸) خواهیم داشت:

$$\frac{1}{CMC_{ij}} = \frac{y_i}{f_i CMC_i} + \frac{y_j}{f_j CMC_j} \quad (9)$$

بر اساس تئوری محلول های با قاعده^۱ (RST)، حالت غیر ایده آل مربوط به یک سیستم مخلوط مایسلی را که دارای دو جزء سازنده است می توان به کمک یک پارامتر بر همکنش نشان داد. با استفاده از این تئوری برای سیستم های دو جزئی مدلی ارائه شده است که براساس آن انرژی آزاد اضافی این سیستم های دو جزئی بصورت زیر بدست می آید [۲]

$$g^{Ex} = \beta x_i (1-x_i) = \beta x_i x_j \quad (10)$$

که در آن β ، ثابت برهمکنش بین دو جزء سازنده مایسلی بوده و اندازه آن مشخص کننده میزان غیر ایده آل بودن رفتار سیستم است. برای برهمکنش سینرژیک مقدار β منفی بوده در حالت ایده آل $\beta=0$ و β بزرگتر از صفر بیانگر برهمکنشای دفع کننده بین اجزاء سیستم است. واحد β همان واحد انرژی است. معادله (۸) انرژی آزاد گیبس اضافی را برای یک مولکول ماده سطح فعال در درون فاز مایسلی نشان می دهد. بنابراین انرژی آزاد اضافی کل مولکول های ماده سطح فعال در درون مایسل عبارتست از:

$$g_n^{Ex} = n g^{Ex} = n \beta x_i x_j = n \beta x_i (1-x_i) \quad (11)$$

$\beta = -8.88kT$ بدست آمده است که مقدار مذکور از لحاظ عددی بسیار بزرگ و از نظر علامت منفی است که بیانگر وجود اثر سینرژیک قوی بین دو جزء بوده و بر همکنش قوی بین DCH18C6 و HDPB را نشان می دهد. بنابراین این دو جزء در فاز مایسلی شدیداً با هم بر همکنش می دهند لازم به ذکر است که مقدار β در این تحقیق بر حسب kT بدست آمده است که k ثابت بولتسمن و T دمای مطلق برحسب درجه کلوین است.

فهرست علائم

C_1 = غلظت کل ماده سطح فعال

C_2 = غلظت کل یون های مخالف Br^-

CMC = غلظت بحرانی تشکیل مایسل

C_s = غلظت $NaBr$ اضافه شده به محلول

$DCH18C6$ = کروان اتر دی سیکلو هگزیل ۱۸ - کروان ۶-

$HDPB$ = ماده سطح فعال هگزادیسیل پیریدینیم برماید

m_1 = غلظت مونومر آزاد ماده سطح فعال

- m_2 = غلظت یون های مخالف آزاد
- n = عدد تجمع مایسل
- R = ثابت گازها
- E^- = پتانسیل الکتریکی استاندارد الکتروود.
- E = نیروی الکتروموتوری پیل (emf)
- f_i = ضریب فعالیت جزء i در فاز مایسل
- g^{EX} = انرژی آزاد اضافی یک مولکول سطح فعال
- T = دمای مطلق
- x_i = کسر مولی جزء i در فاز مایسل
- y_i = کسر مولی جزء i در فاز محلول

فهرست علائم یونانی

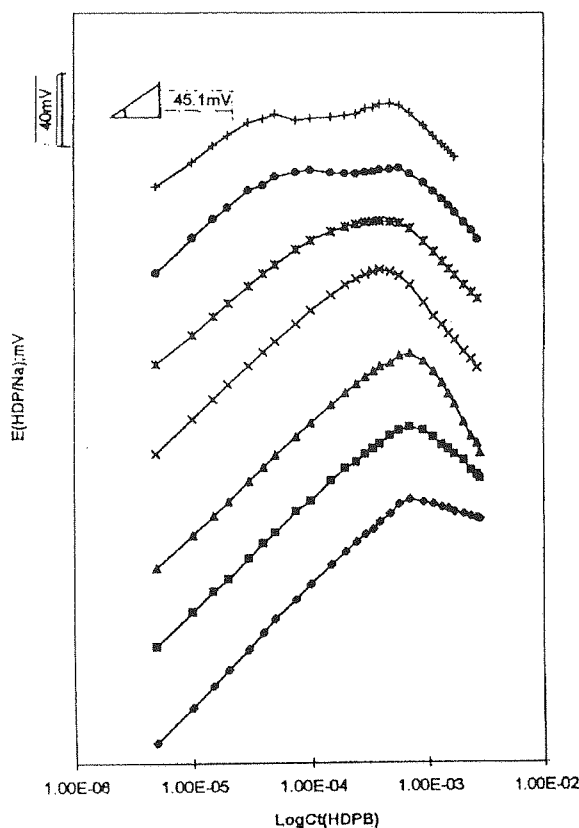
β = ثابت بر همکنش بین دو جزء در فاز مایسلی

μ_i^{EX} = پتانسیل شیمیایی اضافی جزء i

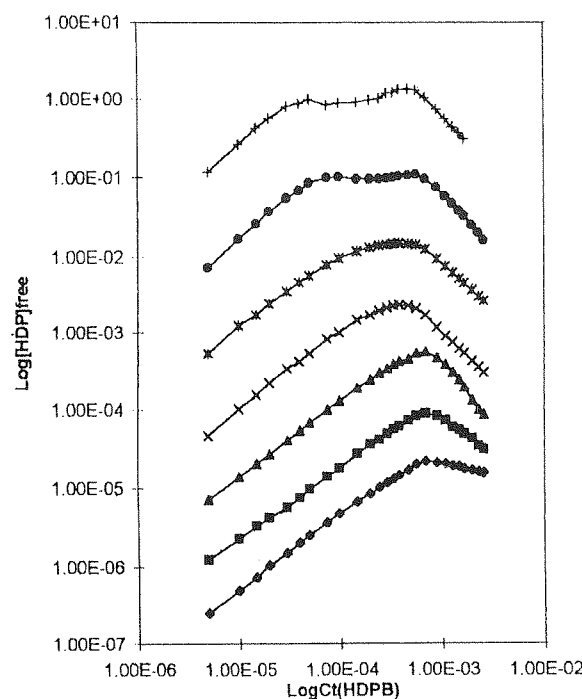
γ_i = ضریب فعالیت متوسط

زیرنویس ها

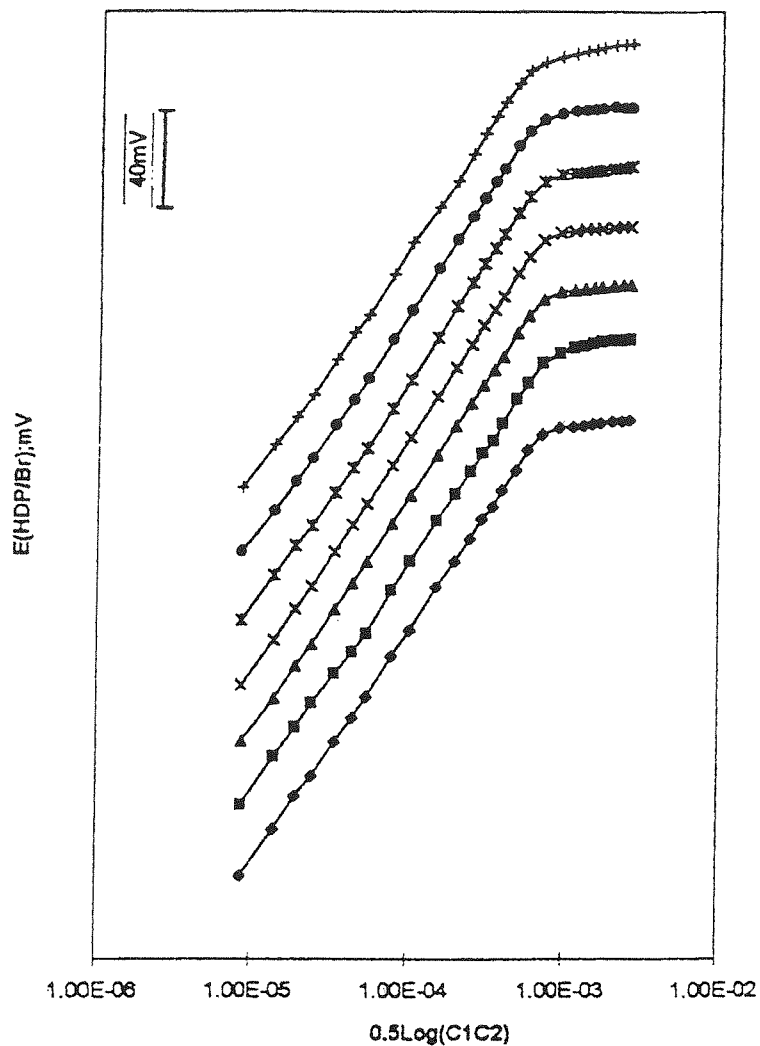
1- Regular Solution Theory



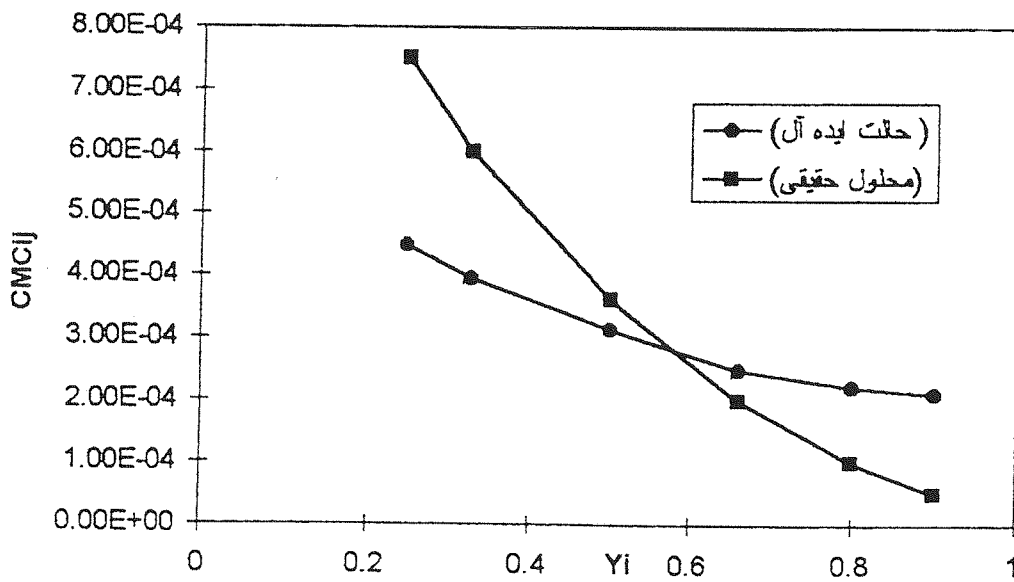
شکل (۲) نمودار تغییرات غلظت مونومر آزاد HPB^+ بر حسب $\log C_t$ (HDPB) برای کسر مولی های مختلف (DC-18-C-6).



شکل (۱) نمودار تغییرات پتانسیل سل (±) در دمای $35^\circ C$ و برای محلول های مخلوط با کسر مولی های مختلف از کروان اتر (DC-18-C-6).



شکل (۳) نمودار تغییرات پتانسیل سل (II) در دمای ثابت ۳۵ °C و برای محلول های مخلوط با کسر مولی مختلف از کروان اتر (DC-18-C-6).



شکل (۴) نمودار تغییرات CMC_{ij} (CMC مخلوط) برحسب کسر مولی (DC-18-C-6).

جدول (1) مقادیر مختلف CMC_{ij} برای سیستم دو جزئی HDPB و DCM-18-C-6 در دمای ۲۸ درجه سلسیوس.

کسر مولی Y_i (DCH18-C-6)	0.00	0.25	0.33	0.50	0.66	0.8	0.9
CMC_{ij} (حالت ایده‌آل)	8.4×10^{-4}	4.49×10^{-4}	3.94×10^{-4}	3.12×10^{-4}	2.61×10^{-4}	2.29×10^{-4}	2.10×10^{-4}
CMC_1 محلول حقیقی	8.4×10^{-4}	7.5×10^{-4}	6.0×10^{-4}	3.6×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-5}
CMC_2 محلول حقیقی	8.4×10^{-4}	7.5×10^{-4}	6.0×10^{-4}	3.6×10^{-4}	4.5×10^{-4}	6.5×10^{-4}	7.5×10^{-4}

مراجع

- [1] J. H. Clint, "Surfactant Aggregation", New Yourk, U. S. A: Chanpama and Hall, chap. 1, (1991)
- [2] A. Shilioach, D. Blankschtein, Langmuir, Vol. 14, No. 15, P. 4105, (1998)
- [3] D. Ciccarella, L. Costation, G. C. Errico, ... , Langmuir, Vol. 14, No. 25, P. 7130, (1998)
- [4] E. Feitosa. Wyn Brown, Langmuir, Vol. 14No. 16, 4460, (1998).
- [5] A. Malloaris, Adv. Coll. Interface Sci, Vol. 27, P. 153. (1987)
- [6] N. Funasaki, S. Hada, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 46, P. 2899, (1976)
- [7] M. Shamsipur, N. Alizaden, ..., J. Chin. Chem. Soc. Vol. 44, No. 1, P. 9, (1997)
- [8] 3) -D. Attwood, A. T. Florence, ≤Surfactant Systems≤, London, New Yourk, Chapman and Hall. (1993)
- [9] A. Graciaa, M. Ben Ghoulam, ... , J. Phys. Chem., Vol. 93, P. 4167, (1989).