

## التأثير التآزري لانتشار جزيئات مزيج من المواد الفعالة سطحيا Sodium Dodecyl Sulfate و Cocamidopropyl Betaine على سطح بيني سائل - هواء

سمير حكيم كريم بهار ستار مرشد

قسم الكيمياء، كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد، بغداد، العراق  
البريد الإلكتروني: [Sameer\\_K\\_1960@yahoo.com](mailto:Sameer_K_1960@yahoo.com)

استلام البحث 2015/ 9/21

قبول النشر 2015/ 12/20



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

### الخلاصة:

تضمن هذا البحث تحديد التركيز الحرج لتكوين المايسل CMC لمحلول مائي لمادة فعالة سطحيا سالبة الشحنة (Sodium dodecylsulfate (SDS)، ومادة فعالة سطحيا ثنائية الشحنة (امفوتيرية) Cocamidopropyl betaine (CAPB) بصورة منفردة وكذلك لمزيجهما بكسور مولية مختلفة. وقد استخرجت قيم CMC بأستعمال تغير الشد السطحي والتوصيلية مقابل التركيز بدرجات حرارية مختلفة ضمن المدى (293-323)K. استعملت هذه المعلومات لحساب معلمات السطح الامتزازية والثرموداينميكية ( $\Delta G_m^o$ )،  $\Delta G_{ads}^o$ ،  $\Gamma_{max}$ ،  $A_{min}$ ،  $\Pi_{cmc}$ ) للمواد الفعالة سطحيا بصورة منفردة، وكذلك لحساب مدى انحراف CMC المزيج عن السلوك المثالي وحساب التأثير التآزري لانتشار جزيئات المادة الفعالة على السطح من خلال حساب معامل التآزر  $\beta^o$  ومعامل الفعالية للمكونين في المزيج  $g_1$  و  $g_2$ . وكانت النتائج تشير الى تأثير متباين لدرجة الحرارة على CMC لكلي المادتين الفعالتين منفردة، بينما اشارت نتائج المزيج الى وجود تأثير تآزري بينهما لتكوين طبقة الامتزاز على السطح البيني سائل - هواء.

**الكلمات المفتاحية:** مواد فعالة سطحيا ، Sodium dodecylsulfate(SDS) ، Cocamidopropyl betaine(CAPB) ، التركيز الحرج لتكوين المايسل CMC ، التأثير التآزري.

### المقدمة :

المناسبة ولهذا في الاونة الاخيرة ازداد الاهتمام بالمزيج اكثر من كون المواد الفعالة سطحيا منفردة لانها تنقلنا لخطوة اقرب للنظم المستعملة فضلاً عن أنها تظهر السلوك التآزري السطحي [3,4]. ان الدراسات الخاصة بمخاليط من نوع (سالب - موجب) [5] و (سالب - غير ايوني) [6] و (سالب - سالب) [7] و (موجب - غير ايوني) [8] و (موجب - موجب) [9] كثيرة ومتنوعة، الا أن دراسات مزيج المادة الفعالة سطحيا الامفوتيرية مع الانواع الاخرى من المواد الفعالة سطحيا قليلة. فقد تمت دراسة [10] تأثير الالكترووليتات اللاعضوية (NaCl, HCl, NaOH) والاس الهيدروجيني في تكوين المايسل لمزيج سطحي نوع امفوتيري - سالب الشحنة N,N-dimethyl-N-lauryllysine (DMLL) و سي lauryllysine-N-L andthyl سطحي استعملت المادة لمزيج سطحي نوع امفوتيري

تعد المواد الفعالة سطحيا من المنتجات المهمة للصناعات الكيماوية التي تنتج بكميات كبيرة ومتنوعة لأستعمالاتها المختلفة والواسعة [1]. ان مزج نوعين او اكثر من المواد الفعالة سطحيا غالبا ما يؤدي الى تحسين الخواص الامتزازية ، لذلك استعمل مزيج المواد الفعالة سطحيا في الكثير من المنتجات والعمليات الصناعية اكثر من استعمالها منفردة. فيستعمل خليط من نوع المادة الفعالة سطحيا سالبة الشحنة مع المواد الفعالة سطحيا غير الأيونية او الأمفوتيري مما يقلل من تهيج الجلد الذي يسببه النوع سالب الشحنة، وكذلك يستعمل مزيج المواد الايونية ومنها الموجبة والسالبة الشحنة كعمقمة حيث اثبتت فعاليتها بقتل الجراثيم [2]. لذلك فان دراسة امتزاز مزيج من المواد الفعالة سطحيا ودراسة التأثير بينهما وفهم دور كل منهما يجعلنا قادرين على اختيار المكونات بشكل منتظم للحصول على الصفات

درس Marangoni DG و Singh K [14] تأثير التآزر لمزيج المايسل من مواد فعالة سطحية ثنائية الرأس ومواد امفوتيرية وتأثير pH حيث تم مزج مكون ثنائي السطح نوع (S=4) 12-S-12 و امفوتيري (S=6) (N-dodecyl-N,NN,N-dimethyl glycine EBB) وتم التحقق باستعمال قياسات الشد السطحي عند درجة حرارة 298K . وقد فسرت النتائج على وفق نظرية regular solution theory ونظرية Motomura's theory وتم تقييم طاقة كبس سالبة لجميع الانظمة . وقام XUe-fan Gu [15] بدراسة تآزر مزيج مواد فعالة سطحية امفوتيرية N-alkyl-N-carboxymethyl imidazolium inner (salts ([N-C n , N'-CO2-Im], n=12,14) وايونية (dioctyl sulphosuccinate sodium salt , AOT) وتحليل سلوك المايسل عند السطح البيني باستعمال قياسات الشد السطحي والفلورة . ودلت النتائج على ان الانظمة المختلطة تسلك سلوكاً غير مثالي ولها نشاط سطحي يتفوق على المفرد وقوة التفاعل التآزري يزداد بزيادة طول السلسلة الهيدروكاربونية للامفوتيري . ودلت النتائج كذلك على ان الامتزاز تلقائي وتكوين المايسل مستقر وهذا يعتمد في كثير من التطبيقات ومنها الطبية . ودرست [16] سلوك تكوين المايسل لمزيج المواد الفعالة سطحية الموجب - الامفوتيري sodium n-dodecyl diamine sulfonate و octadecyltrimethyl ammonium bromide في محلول بدرجة 313K باستعمال تقنية قياس الشد السطحي . تم تحديد CMC وتحليل البيانات التجريبية وفقاً لنماذج مختلفة وقد توقع قيم CMC الخليط على وفق Rubinghs and Rodenass Treatments وتم تحديد معاملات التآزر  $\beta$  والمعاملات الحركية لعملية تكوين المايسل .

يتضمن هذا البحث دراسة الصفات الامتزازية للمواد الفعالة سطحية CAPB و SDS منفردة ومزيجهما باستعمال قياسات الشد السطحي والتوصيلية الكهربائية . وكذلك دراسة تأثير درجة الحرارة في الشد السطحي للمواد الفعالة سطحية منفردة وحساب الصفات الامتزازية والثرموديناميكية لتكوين المايسل . كما تمت دراسة التأثير التآزري لانتشار المواد الفعالة على السطح لمزيج SDS/CAPB وتعيين مدى الانحراف عن السلوك المثالي للمحلول من خلال حساب معامل  $\sigma\beta$  ومعاملات الفعالية للمكونين  $g_1$  و  $g_2$  .

### الجزء العملي:-

#### المواد المستعملة في البحث:-

كبريتات دوديثيل الصوديوم ( Sodium dodecyl sulfate ) مركب كيميائي له الصيغة  $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ، وهو مركب فعال سطحياً سالب الشحنة، يستعمل في معاجين الأسنان والشامبو نظراً

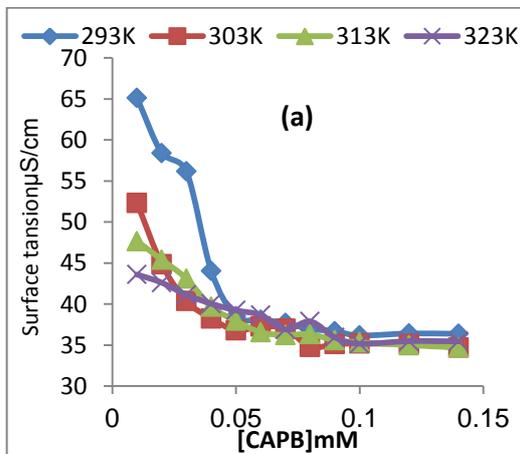
- سالب SDS بقياس قيمة التغير بالشد السطحي وقيمة التغير للاس الهيدروجيني، ولوحظ بأن قيمة CMC لمادة DMLL تقل بزيادة تركيز NaCl وان نسبة تكوين المايسل تزداد بزيادة الكسر المولي ل SDS في المزيج وان قيمة الاس الهيدروجيني لكل الكسور المولية تقل بزيادة NaCl وان نسبة النقصان تصل الى اقصى حد عندما يكون المحلول لمادة سطحية بصورة منفردة بينما قيمة CMC للمزيج تزداد بزيادة الكسر المولي ل DMLL في المزيج . وفي دراسة اخرى [11] تمت دراسة تأثير التركيب الكيميائي للرأس ونوع الشحنة في عملية تكوين المايسل وقد استعملت مخاليط متشابهة بطول السلسلة الهيدروكاربونية ومختلفة بشحنة الرأس واجريت الدراسة على نماذج مواد فعالة سطحية ايوني سالب - وغير ايون

mono-n-dodecylether) / (sodium dodecyl sulfate) ونموذج الامفوتيري مع سالب (DDAO/SDS) ((dodecyldimethylamine oxide) / (sodium dodecyl sulfate) وأنموذج امفوتيري وغير ايوني C12E6/DDAO . وقد تبين ان المخاليط من نوع الشحنات المختلفة تسلك سلوكاً مثالياً تقريباً وان مخاليط غير ايوني - ايوني ادت الى انحرافات واقترح لاستقرار المذيلات المختلطة تخفيض الطاقة الحرة للطبقة المائية . وتم تحليل [12] ايزوتيرم الشد السطحي والامتزاز وحركية زمن الاتزان لمزيج المواد الفعالة سطحية سالبة SDS وامفوتيري CAPB واستعملت طريقة Wilhelmy plate method للكشف عن انتقال Betaine من الامفوتيري الى الموجب مع زيادة الكسر المولي لل SDS من خلال قياسات الشد السطحي و CMC . وتبين ان اضافة Betaine الى SDS يزيد من مرونة السطح وأفادت هذه النتائج كيفية التنبؤ بسمك واستقرار الرغوة وحجم المايسل . وتمت دراسة [13] التآزر لمزيج من المواد الفعالة سطحية امفوتيري- ايوني مع تغير طول السلسلة الهيدروكاربونية للذيل والشحنة الكهربائية للرأس و اضافة الكتروليت حامل على مزيج sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyl trimethyl ammoniumbromide (DTAB) واستعمل في القياس طريقة قياس التوصيل الكهربائي والفلورة لقياس CMC المزيج . و اشارت النتائج ان خليط المادة الفعالة الموجبة DTAB والامفوتيرية بغياب الاكتروليت يسلك سلوكاً مثالياً ومزيج SDS والامفوتيري DDPS يسلك سلوكاً غير مثالي مع تآزر بسيط بسبب مواقع الشحنات الموجبة والسالبة للمادة الامفوتيرية ولا يوجد اي تآثر لمزيج SDS+HDPS ومزيج SDS+TDPS .

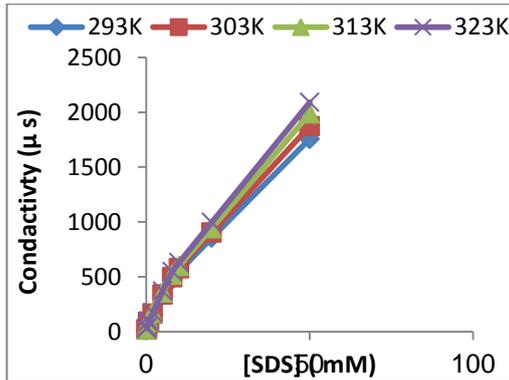
### النتائج والمناقشة:-

#### التركيز الحرج لتكوين المايسل CMC:-

لحساب CMC للمواد الفعالة سطحياً SDS و CAPB قيس التغير في الشد السطحي مع تغير تركيز المادة الفعالة سطحياً بربع درجات حرارية مختلفة هي 293 و 303 و 313 و 323 كلفن ثم رسمت النتائج كما في الشكل (1) . وقيس التغير في التوصيلية مع التركيز لمادة SDS فقط ثم رسمت النتائج كما في الشكل (2) وتعذر استعمال هذه الطريقة لمادة CAPB لانخفاض قيم التوصيلية لها. اما في حالة المزيج فقد قيس التغير في الشد السطحي مع تغير التركيز الكلي للمادة الفعالة سطحياً بدرجة حرارة 293K ورسمت النتائج في الشكل (3) .



شكل(1) :يمثل تغير الشد السطحي مع تركيز المادة الفعالة سطحياً a: CAPB ، b: SDS بدرجات حرارية مختلفة .



شكل(2):يمثل تغير التوصيلية مقابل التركيز لمادة SDS .

لقدرته على تشكيل رغوة. وقد حصلنا عليه من الشركة العامة للزيوت العراقية انكليزي المنشأ بتركيز 95% واستعمل كما هو. CAPB من المواد الفعالة سطحياً الامفوتيرية، ويستخدم في صناعة الشامبو والغسول السائل لليد وله استخدامات كثيرة تخص العناية الشخصية ويسمى تجارياً الديهايتون (Dehyton K) ، وقد حصلنا عليه ايضاً من الشركة العامة للزيوت العراقية وهو ايطالي المنشأ بتركيز 32%. استعمل بعد تسخينه بدرجة حرارة (343K) للتخلص من الماء، ثم إعادة بلورته مرتين بالايثانول للتخلص من ملح كلوريد الصوديوم. ولكل المحاليل التي تجرى لها قياسات التوصيلية استعمل ماء لاينيون ذا توصيلية لا تزيد عن  $(3 \mu S \text{ cm}^{-1})$  عند درجة حرارة 298K.

#### الاجهزة والمعدات :

استعمل لقياس الشد السطحي جهاز من نوع Du- Nouy Ring Tensiometer موديل DST 30 M System Surface & Electro Optics (S.E.O) company- Korea . قبل بدء القياس يتم تنظيف الحلقة البلاستيكية بغمرها في محلول قياسي (5M HCl) ثم بعد ذلك غسلها بالماء المقطر ، ثم يتم التأكد من معايرة الجهاز باستعمال الماء المقطر وقياس الشد السطحي له. تتم إعادة قراءة الشد السطحي ثلاث مرات وأخذ معدل القراءات. ولقياس قيمة التوصيلية استعمل جهاز WTW Laboratory Conductivity Meter موديل InoLab® Cond 7110 الماني المنشأ ويمتاز هذا الجهاز بالدقة والثبات في القياس ويستعمل ايضاً لقياس المقاومة والحامضية والملوحة TDS، وكانت تتم معايرة الجهاز قبل الاستعمال بمحلول قياسي KCl تركيز (0.01 mol/L) معلوم التوصيلية .

#### تحضير المحاليل القياسية:

أ- تم تحضير محلول قياسي من مادة SDS بتركيز 0.1 M وذلك بأذابة (28.8372) g منه في قنينة حجمية سعة لتر واحد وتم تخفيفه الى عدة تراكيز تتراوح بين (0.1-50) m M وحفظت بدرجة حرارة الغرفة الى حين الاستعمال. اما المحلول القياسي لمادة CAPB فكان تركيزه (0.01 M) وتم تحضيره بأذابة (3.4252) g في قنينة حجمية سعة لتر واحد وبعدها حضرت مجموعة من التراكيز للقياس تتراوح بين (0.01-0.18) m M وحفظت بدرجة حرارة الغرفة الى حين الاستعمال.

ب- تحضير محاليل قياسية لمزيج SDS/CAPB بكسور مولية مختلفة تتراوح بين (0.1-0.9) بتركيز 0.01 M وتخفيف كل نسبة الى عدة تراكيز تتراوح بين (0.01 - 50) m M في قناني حجمية سعة 50ml بدرجة حرارة الغرفة الى حين الاستعمال.

المدى نفسه. ان تفسير ذلك يعود الى ان سلوك محلول مادة SDS بارتفاع درجة الحرارة يميل الى دفع جزيئات المادة الفعالة في المحلول المائي ومن ثم فأنها تفضل تشكيل المايسل اي تقل قيمة CMC ، ومن ناحية اخرى وفي حالة المادة CAPB فان زيادة درجة الحرارة تزيد من اضطراب السطح للطور المائي وكذلك اضطراب الترابط القطبي واللاقطبي وبذلك يصبح السطح ضعيفاً وبالتالي فان تأثير hydrophobic يحرك جزيئات المادة الفعالة سطحياً للخروج من الطور المائي مما تزداد من CMC [21]. كما نلاحظ ان قيم CMC للمزيج تقل بزيادة الكسر المولي لمادة CAPB ضمن قيمتي المادتين الفعالة المكونة للمزيج كما تبينه النتائج في جدول (1).

### الصفات البنينة للسطح ( Interfacial Properties ) :-

تم استعمال تغير الشد السطحي مع التركيز لحساب التركيز الفائض على السطح ( $\Gamma_{max}$ ) (maximum surface excess concentration) ومعدل المساحة المخصصة لجزيئة سطحية واحدة ( $A_{min}$ ) (minimum area per molecule) من ميل علاقة  $\gamma$  و  $\ln C$  في درجة حرارة ثابتة كما استعمل تغير CMC مع درجة الحرارة لحساب الدوال الترموديناميكية للامتزاز وتكوين المايسل . وتم ذلك على وفق المعادلات الاتية [22] :

$$\Gamma_{max} = \frac{-\partial\gamma/\partial \ln C}{nRT} \quad (1)$$

$$A_{min} = \frac{1}{NA \Gamma_{max}} \quad (2)$$

حيث n تساوي (1) للمواد السطحية غير الايونية وتساوي (2) للمواد الفعالة سطحياً الايونية و C يمثل التركيز المولاري لمحلول المادة الفعالة سطحياً و  $N_A$  يمثل عدد افوكادرو.

ومن الدوال الاخرى المهمة التي تم حسابها هو الضغط السطحي (Surface Pressure) عند CMC ( $\pi_{cmc}$ ) الذي يمثل مقدار الانخفاض في الشد السطحي للوصول الى CMC ويمكن حسابها باستعمال المعادلة الاتية :

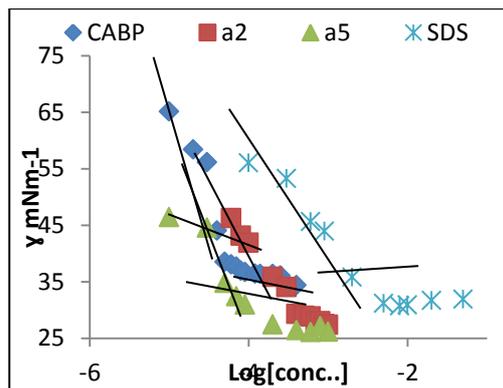
$$\pi_{cmc} = \gamma^0 - \gamma_{cmc} \quad (3)$$

حيث يمثل  $\gamma^0$  الشد السطحي للمذيب و  $\gamma_{cmc}$  الشد السطحي عند ال CMC . ولحساب طاقة كيس الحرة القياسية لتكوين المايسل ( standard Gibbs free energy of micellization  $\Delta G^0_m$  للمواد الفعالة سطحياً غير الايونية والايونية تم استعمال المعادلتين الاتيتين على التوالي:

$$\Delta G^0_m = RT \ln X_{cmc} \quad (4)$$

$$\Delta G^0_m = RT(2 - \alpha) \ln X_{cmc} \quad (5)$$

حيث يمثل R الثابت العام للغازات و  $X_{cmc}$  يمثل الكسر المولي لل CMC و  $\alpha$  تمثل درجة التحلل الايوني للمواد الفعالة سطحياً وتحسب من قيمة نسبة



شكل (3): يمثل تغير الشد السطحي مع [lnC] لمزيج المواد الفعالة سطحياً SDS/CAPB.

اظهرت النتائج بان قيم الشد السطحي تقل بزيادة تركيز المادة الفعالة سطحياً الى ان تصل الى نقطة يكون فيها الشد السطحي شبه ثابت ويمثل التركيز عند هذه النقطة التركيز الحرج للمايسل (CMC). يبين الشكل (1) العلاقة بين  $\gamma$  والتركيز بالنسبة لمحلول مخفف من المادة الفعالة سطحياً وان التغير يحدث عند تركيز المايسل الحرج وهو التركيز الذي تتجمع عنده جزيئات المادة الفعالة سطحياً لتكوين المايسل وان الشد السطحي للمحلول يتجاوز هذا التركيز يبقى ثابتاً لان الجزيئات الاحادية للمادة هي وحدها التي تسهم في تقليل الشد السطحي وبالنسبة للتركيز الاقل من CMC فان ميل المنحني يبقى ايضا عند قيمة ثابتة مما يدل على ان تركيز السطح قد بلغ قيمة قصوى ثابتة والسطح البيني عند هذا المدى يعد متشعباً بمنشط السطح وان النقصان المستمر للشد السطحي ناجم عن زيادة فعالية المادة الفعالة سطحياً في الطور السائل اكثر مما عند السطح البيني [17]. واطهرت النتائج كذلك بان قيم CMC لكل من ال SDS و CAPB على التوالي تساوي (6Mm) و (0.07 Mm) وجاءت متفقة مع القيم في الادبيات [18,19]. كما اظهرت نتائج قياسات التغير بالتوصيلية مع التركيز لمادة SDS ان قيم CMC مشابهة لما اظهرته قياسات التغير بالشد السطحي.

كما لوحظ ان ارتفاع درجة الحرارة ادى بشكل واضح الى حفظ الشد السطحي لمحلولي المادتين الفعاليتين SDS و CAPB وهذه احد اسباب استعمال المياه الساخنة في الغسيل لزيادة فعل التنظيف للمادة الفعالة سطحياً، حيث يقل الشد السطحي للسائل مع زيادة درجة الحرارة وقد وضع العالم (R.von Eotvo) علاقة بين الطاقة المولارية للسطح ودرجة الحرارة ونصت معادلته ان الشد السطحي للسائل يبلغ الصفر عند درجة الحرارة الحرجة [20]. اما تأثير درجة الحرارة في قيمة CMC فقد لوحظ انه لمادة SDS انخفضت قيم CMC بارتفاع درجات الحرارة ضمن المدى 293-323 K، بينما ازدادت قيم CMC لمادة CAPB بزيادة درجات الحرارة ضمن

$\Delta H^{\circ}m = -RT^2(\partial \ln X_{cmc}/\partial T)$  ---(7)  
 اما المواد الفعالة سطحيا الايونية فتحسب من المعادلة الاتية:

$$\Delta H^{\circ}m = -(2 - \alpha)RT^2(\partial \ln X_{cmc}/\partial T) \text{-----}(8)$$

وتحسب قيمة الانتروبي لتكوين المايسل  $\Delta S^{\circ}m$  من المعادلة الاتية:

$$\Delta S^{\circ}m = (\Delta H^{\circ}m - \Delta G^{\circ}m)/T \text{-----}(9)$$

وقد ادرجت جميع قيم الخواص الامتزاجية والثرموداينميكية السطحية لمحلول المادتين الفعالتين سطحيا منفرة والتي حصلنا عليها في جدول رقم (1).

S2 و S1 حيث يمثلان الميل المحسوب من قياس S1 التغير بالتوصيلية مع التركيز قبل وبعد ال CMC على التوالي. اما طاقة كبس القياسية للامتزاز  $\Delta G^{\circ}ad$ ، فيتم حسابها باستعمال المعادلة الاتية[23]:-

$$\Delta G^{\circ}ad = \Delta G^{\circ}m - \pi_{cmc}/\Gamma_{max} \text{-----}(6)$$

اما انثالي تكوين المايسل (enthalpies of micellization)  $\Delta H^{\circ}m$  فانها تعتمد على تغير  $CMC$  مع تغير درجة الحرارة ويمكن حسابها من خلال المعادلة الاتية للمواد الفعالة سطحيا غير الايونية .

جدول (1) يمثل المعلمات الحرارية لتكوين المايسل ولامتزاز كل من SDS, CAPB في الماء بدرجات حرارية مختلف

Surfactant	T/K	CMC (m M)	$\Gamma_{cmc}$ mN/m	$\Gamma_{max}$ mmol/m <sup>2</sup>	$A_{min}$ Å <sup>2</sup>	$-\Delta G^{\circ}ad$ kJ/mol	$-\Delta G^{\circ}m$ kJ/mol	$\Delta H^{\circ}m$ kJ/mol	$\Delta S^{\circ}m$ J/mol
SDS	293	6	34.485	1.407	0.118	58.366	33.862	75.065	372
	303	3	36.238	1.445	0.114	62.754	37.676	80.276	389
	313	2	31.082	1.482	0.112	61.498	40.525	85.662	403
	323	0.9	30.430	1.487	0.112	65.616	45.083	91.223	422
CAPB	293	0.07	25.317	6.705	0.025	36.867	33.091	-5.852	93
	303	0.075	26.007	3.534	0.047	41.406	34.046	-6.259	92
	313	0.08	26.069	2.373	0.070	46.250	35.002	-6.679	90
	323	0.09	26.077	1.648	0.101	52.235	35.804	-7.112	89

المادتين الفعالة سطحيا المكونة للمزيج  $g_1, g_2$  وتكوين امتزاز طبقة جزئية واحدة على سطح سائل -هواء بحسب المعادلات الاتية:

$$X^{\sigma 2} \ln(\alpha c_{12}/X^{\sigma}c_1) / (1-X^{\sigma})^2 \ln[(1-\alpha) c_{12} / c_2(1-X^{\sigma})] = 1 \text{-----}(10)$$

$$= \ln(\alpha c_{12}/X^{\sigma}c_1)/(1-X^{\sigma})^2 \text{-----}(11)$$

$$g_1 = \exp[\beta^{\sigma}(1-X^{\sigma})^2] \text{-----}(12)$$

$$g_2 = \exp[\beta^{\sigma}(1-X^{\sigma})^2] \text{-----}(13)$$

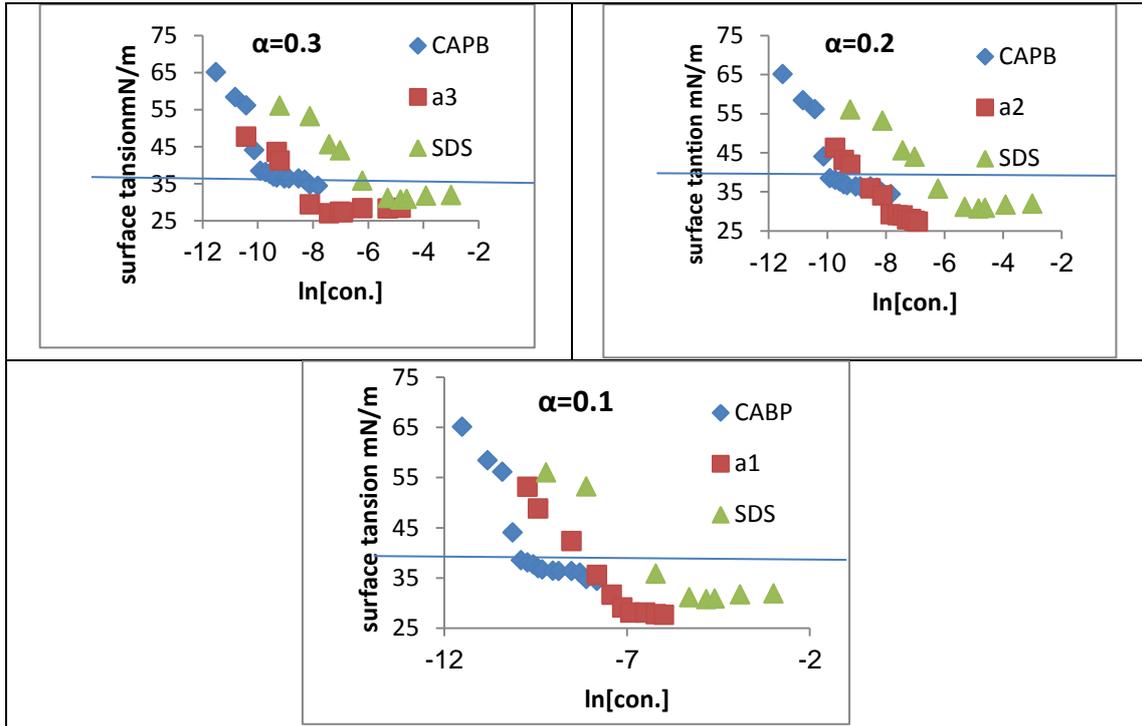
حيث تستعمل المعادلة (10) لحساب  $X^{\sigma}$  ثم يستعمل في المعادلة (11) لحساب قيم  $\beta^{\sigma}$  التي بدورها تستعمل في المعادلتين (12) و (13) لايجاد معاملات الفعالية لمكوني المزيج  $g_1, g_2$ .

حيث  $\alpha$  يمثل الكسر المولي للمادة CAPB في طبقة واحدة للمزيج،  $c_1$  و  $c_2$  و  $c_{12}$  تمثل التركيز المولاري للمحلول المائي لكل من CAPB و SDS والمزيج على التوالي والذي يعطي القيمة نفسها للشد السطحي ويحدد باستعمال منحنى تغير الشد السطحي ضد  $\ln[C]$  كما في الشكل رقم (4) حيث تم عرض الاشكال الخاصة بالكسور المولية الثلاثة الاولى فقط

الفعالة سطحيا متفاوتة في بعض القيم ومشاركة في بعضها، حيث تبين ان جميع قيم  $\Delta G^{\circ}m, \Delta G^{\circ}ads$  سالبة بالنسبة للمادتين وهذا يعني ان المايسل مستقر ويتشكل بشكل تلقائي والسبب اعتماد قيمة  $\Delta G^{\circ}m$  على قيمة CMC يتم توازن تشكيل المايسل حيث يمتلك طاقة تفكك السلاسل الهيدروكاربونية في المايسل بصورة كافية للتغلب على التنافر الكهربائي لمجاميع الرأس القطبية، لذلك نلاحظ ان قيم  $\Delta G^{\circ}m$  لمادة SDS و CAPB تزداد بزيادة درجة الحرارة [24]. بينما دالة انثالي تكوين المايسل نلاحظ انها موجبة القيمة بالنسبة لمادة SDS وهذا يعني ان عملية تكوين المايسل عملية ماصة للحرارة endothermic، بينما مادة CAPB ذات قيمة سالبة وهذا يعني ان العملية باعثة للحرارة exothermic. اما دالة الانتروبي فانها موجبة القيمة للمادتين وزيادتها تأتي من تكسر الهيكل المتكون من جزيئات الماء المحيطة بالمجموعة الكارهة للماء، ونلاحظ ان قيمتها لمادة SDS > CAPB وهذا يعني ان كمية الماء المتحررة نتيجة تكوين المايسل اكبر [25].

وتم بيان الانحراف عن السلوك المثالي لهذا المزيج باستعمال نموذج Rosen model [26]، حيث يمكن حساب الكسور المولية لمكونات المزيج على السطح  $X^{\sigma}$  ومعامل التاثر ( $\beta^{\sigma}$ ) بين جزيئات مادتين فعالة سطحيا في مزيجهما، وكذلك حساب معامل فعالية

كامثلة. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها مدرجة في جدول (2).



شكل (4): يمثل العلاقة بين  $\ln C$  و الشد السطحي لمزيج SDS/ CAPB للكسور المولية  $\alpha_1 = 0.1$  و  $\alpha_2 = 0.2$  و  $\alpha_3 = 0.3$ .

جدول (2): يمثل قيم  $X^\sigma$  و  $\beta^\sigma$  ومعاملات الفعالية  $g_1$  و  $g_2$  لمكوني المزيج SDS/CAPB.

$\alpha$	$C_{12}$ (Mm)	$X^\sigma$	$\beta^\sigma$	$g_1$	$g_2$
0	0.05	-	-	-	-
0.1	0.285	0.757	-4.804	0.753	0.063
0.2	0.148	0.724	-2.642	0.817	0.250
0.3	0.124	0.805	-2.072	0.926	0.261
0.4	0.0608	0.719	-4.96	0.675	0.076
0.5	0.036	0.695	-7.071	0.520	0.033
0.6	0.063	0.833	-3.477	0.907	0.895
0.7	0.055	0.845	-3.868	0.911	0.063
0.8	0.052	0.879	-3.753	0.946	0.055
0.9	0.0495	0.916	-3.921	0.972	0.037
1	1.72	-	-	-	-

$\alpha_7$  و  $\alpha_8$  و  $\alpha_9$  لم تظهر أي تأثير. وان قيم  $g$  معامل الفعالية كلما اقترب من الواحد فهذا يعني زيادة التنافر [27].

#### الاستنتاجات:-

مما سبق من النتائج يمكننا ان نستنتج مايلي:  
1- لقد تم قياس ال CMC لكل من SDS و CAPB ومخاليطهما المختلفة باستعمال قياسات الشد السطحي والتوصيلية الكهربائية.

ان القيم السالبة  $\beta^\sigma$  تدل على ان المزيج يظهر انحرافاً ملحوظاً عن الحالة المثالية لانتشار الجزيئات على السطح، ويبدو من تغير الشد السطحي في اضافة المادة الفعالة سطحياً للمزيج بأن تستبدل بعض الجزيئات الفعالة في جزيئات مزيج المايسل مما يؤدي الى نشوء اعاققة فراغية في قلب المايسل لذلك تفضل الجزيئات في هذا المزيج الانتشار على السطح وخفض الشد السطحي على تكوين المايسل، وقد سجلت الكسور المولية  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  و  $\alpha_3$  و  $\alpha_4$  و  $\alpha_5$  و  $\alpha_6$  تأزراً بينما الكسور المولية

- and after Equilibration with Shale. J APPL SCI RES, 5(2): 181-189.
- [7] Vinayika, S. and Rashmi, T. 2015. Investigations of mixed surfactant systems of lauryl alcohol based bisulfosuccinate anionic gemini surfactant with conventional surfactants: A fluorometric study. JTUSCI, 9(4): 477-489.
- [8] Santanu, P. 2006. The mixing behavior of *n*-alkylpyridinium bromide–NP-9 mixed surfactant systems. COLLOID SURFACE A, 281(1-3): 113-118.
- [9] Deepti, T.; Kallol, K. G; Nadia, B.; Pierluigi, Q and Soumen, G. 2011. Micellization properties of mixed cationic gemini and cationic monomeric surfactants in aqueous-ethylene glycol mixture. COLOID SURFACE A, 381(1-3): 61-69.
- [10] Masahiko, A., Kazuo, K. and Keizo, O. 1989. Effects of inorganic electrolytes and of pH on micelle formation of amphoteric-anionic mixed surfactant systems. J. Colloid and Interface Sci, 127(2): 328-335.
- [11] Goloub, T. P; Pugh, RJ and Zhmud, BV. 2000. Micellar Interactions in Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Systems. J Colloid and Interface Sci, 229(1): 72–81.
- [12] Johnson, CM and Tyrode, E. 2005. Study of the adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at the air/water interface: targeting the sulfate headgroup using vibrational sum frequency spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys., 7(13): 2635-2640.
- [13] D. López-Díaz, I.; Garcia, M.M and Velázquez. 2005. Synergism in mixtures of zwitterionic and ionic surfactants. COLLOID SURFACE A, 270–271: 153–162.
- [14] Kulbir, S. and Gerrard, M. 2007. Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: The pH and spacer effect. J Colloid and Interface Sci, 315(2): 620–626.
- 2- ان لدرجة الحرارة تأثيراً في قيمة CMC فقد لوحظ انه لمادة SDS انخفضت قيم CMC بارتفاع درجات الحرارة ضمن المدى 293-323 كلفن، بينما ازدادت قيم CMC لمادة CAPB بزيادة درجات الحرارة ضمن المدى نفسه.
- 3- من خلال الحسابات الترموداينميكية تبين ان تكوين المايسل لكلا المادتين يتم بصورة تلقائية ومستقرة نظرا للقيم السالبة ل  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  و  $\Delta G^{\circ}_m$  اما قيم  $\Delta H^{\circ}_m$  فكانت سالبة في حالة CAPB بينما كانت موجبة في حالة SDS مما يدل على ان عملية تكوين المايسل كانت باعثة للحرارة في الحالة الاولى وماصة للحرارة في الحالة الثانية. ودلت قيم  $\Delta S^{\circ}_m$  الموجبة على ان عملية تكوين المايسل اصبحت اكثر عشوائية بسبب تكسر الهيكل المائي المتكون حول الجزء الكاره للماء.
- 4- ان القيم السالبة ل  $\beta^{\circ}$  تدل على ان المزيج يظهر تأزراً ملحوظاً عن الحالة المثالية لأن انتشار الجزيئات على السطح وقد سجلت الكسور المولية  $\alpha_1$  و  $\alpha_2$  و  $\alpha_3$  و  $\alpha_4$  و  $\alpha_5$  و  $\alpha_6$  تأزر بينما الكسور المولية  $\alpha_7$  و  $\alpha_8$  و  $\alpha_9$  لم تظهر اي تأزر.

## المصادر:

- [1] صالح، جلال محمد " الكيمياء الغروية" الطبعة الاولى، الفصل الثاني، جامعة بغداد، كلية العلوم، 1984.
- [2] Monica, A.; James S.; Brittney H.; Nancy A.; and Samir M. 2011. Effect of Surfactants Mixture on Skin Structure and Barrier Properties, ANN BIOMED ENG, 39 (4): 1215-1223.
- [3] Henry, G. T.; Aleksey, L.; Daniel, B. and George B. B. 1997. Growth of Mixed Nonionic Micelles, Langmuir, 13(2): 209-218.
- [4] Rajdeep, S. 2012. Solubilization of Organic Dyes in Surfactant Micelles. M. Sc. Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- [5] Phakawadee, A.; David A. S. and Sutha K. 2012. Mixture of Anionic Extended Surfactant and Cationic Surfactant: Precipitation and Critical Micelle Concentration. IPCSIT, 31: 212-217.
- [6] Mazen, A. M. and Radzuan, J. 2009. Investigating Synergism in Critical Micelle Concentration of Anionic-Nonionic Surfactant Mixtures before

- Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons, Ltd.
- [22] Naved, A.; Malik, A.R. and Abdullah, M. A. 2014. Analysis of Surface and Bulk Properties of Amphiphilic Drug Ibuprofen and Surfactant Mixture in the Absence and Presence of Electrolyte. *Colloid Surface B*, 121,:158-164.
- [23] Milton, J.R. 2004. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc. .
- [24] Yu, T.; Biying, Du; Jun, Y. and Yuanming, Z. 2006. Temperature effects on surface activity and application in oxidation of toluene derivatives of CTAB-SDS with KMnO<sub>4</sub>. *J. Chem. Sci.*, 118(3): 281-285.
- [25] Owoyomi, J.; Ige, O.; Soriyan, O.O. 2011. Thermodynamics of Micellization of n-Alkyltriphenylphosphonium Bromides: A Conductometric Study. *J CHEM SCI*, 25:1-13.
- [26] Pareekh, P.; Varade, D; Parikh, J. and Bahadur, P. 2011. Anionic-Cationic mixed surfactant systems: Micellar interaction of sodium dodecyl trioxyethylene sulfate with cationic Gemini surfactants. *Colloid Surface A*, 385(1-3): 111-120.
- [27] Siew, P. W.; Wen, H.L.; Sit-Foon, C. and Cheng, H. C. 2012. Properties of Sodium Methyl Ester Alpha-Sulfo Alkylate / Trimethylammonium Bromide Mixtures. *J. Surfact. Deterg.*, DOI 10.1007/s11743-012-1341-4.
- [15] Xue-fan, G.; Jing, H.; Rui-tao W., Dao-cheng, W. and Yong-li, Y. 2015. Synergism in Mixed Zwitterionic Surface Activity Ionic Liquid and Anionic Surfactant Solution: Analysis of Interfacial and Micellar Behavior. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, Issue 3: 334-342.
- [16] Zhao, H. R.; Yue, L. and Yan, C. Z. 2015. Micellization behavior of the mixtures of amino sulfonate amphoteric surfactant and octadecyltrimethyl ammonium bromide in aqueous solution at 40 °C: a tensiometric study. *MAT SCI*, 50, Issue 4:1965-1972.
- [17] Arthor, S. and Tharwat, F.T. 2005. *Applied Surfactants: Principles and Applications*, ch.2, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [18] Dejan, M. Ć.; Mihalj, M. P.; Veljko, S. K. and Maja, Lj. M. 2012. Conductometric study of sodium dodecyl sulfate-nonionic surfactant (Triton X-100, Tween 20, Tween 60, Tween 80 or Tween 85) mixed micelles in aqueous solution. *Hem.Ind*, 66(1) :21-28.
- [19] Katarzyna, S.; Daria, W. and Katarzyna, M. 2015. Effect of Sodium Chloride on the Surface and Wetting Properties of Aqueous Solutions of Cocamidopropyl Betaine. *J Surfact Deterg*, 18(2) :321-328.
- [20] صالح، جلال محمد. 1980. كيمياء السطح والعوامل المساعدة، الطبعة الأولى، الفصل الخامس، جامعة بغداد، كلية العلوم.
- [21] Krister, H.; Bo, J.; Bengt, K. and Bjorn, L. 2002. *Surfactants and*

## Synergistic Interaction in the adsorbed mixed surfactants film of Sodium Dodecyl Sulfate and Cocamidopropyl Betaine on Liquid – Air Interfacial

*Bahar S. Mourshid*

*Sameer H. Kareem*

Department of Chemistry, College of Science for Woman, University of Baghdad, Baghdad, Iraq

Received 21/9/2015

Accepted 20/12/2015

### **Abstract:**

In the present work, the critical micelle concentration (CMC) of the solution of Sodium dodecyl sulfate (SDS) as anionic surfactant, Cocamidopropyl Betaine (CAPB) as amphoteric surfactant, and their mixture have been determined using surface tension and conductivity measurements at a temperature range 293 -323 K. The adsorption and thermodynamic micellization parameters ( $\Delta G_m^o$ ,  $\Delta G_{ads}^o$ ,  $\Gamma_{max}$ ,  $A_{min}$ ,  $\Pi_{cmc}$ ) for individual surfactants was calculated. Rosen model which is focuses on the adsorbed mixed surfactant film at the air/solution interface was used to calculate the interaction parameter ( $\beta^o$ ) at the interface and the activity coefficients  $g_1$  and  $g_2$ . The results indicate that the CMC of the individual surfactants was affected by the temperature at the temperature range studied. Also, the results indicate a synergistic effect present at the air – solution mixed film of surfactants.

**Key words:** Surfactants, Sodium dodecyl sulfate (SDS), Cocamidopropyl Betaine (CAPB), Critical micelle concentration (CMC), Synergistic Effect.