

# مطالعه تجربی در تشکیل مایسل و ارائه روشی ساده

## جهت تخمین قدرت پاک کنندگی شوینده‌ها

محمد حسین چالکش امیری

دانشیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

ناصر ثقه الاسلامی

استادیار

گروه آموزشی مهندسی شیمی،

دانشگاه سیستان و بلوچستان

پیمان اسماعیلی

کارشناس ارشد

گروه آموزشی مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

### چکیده

در این تحقیق کارآیی یک روش ساده برای تعیین قدرت پاک‌کنندگی شوینده‌ها پیشنهاد و امکان جایگزینی آن با روش مرسوم و استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفته است. بطور کلی شوینده‌ها با تشکیل مایسل باعث حذف آلودگی از مواد شده و هر شوینده‌ای که زودتر شروع به مایسل‌سازی نماید قدرت پاک‌کنندگی بیشتری را دارا خواهد بود. بنابراین میتوان از رسیدن به غلظت بحرانی مایسل (CMC) بعنوان معیاری برای تعیین قدرت پاک‌کنندگی شوینده‌ها استفاده نمود. اما چگونگی عملکرد و قابلیت استفاده از این روش بستگی به آن دارد که تا چه حد نتایج بدست آمده مطابق با مقادیر استاندارد بوده و پایداری مایسل در محیط شوینده تا چه میزان باشد. در این تحقیق ابتدا نتایج بدست آمده با روش استاندارد مقایسه و سپس با استفاده از مفهوم انرژی آزاد گیبس اثر پارامترهای مختلف بر پایداری دو نوع مایسل آنیونی و کاتیونی سدیم دو دسیل سولفات (SDS) و دو دسیل تری متیل آمونیم برمید (DTAB) را که از رایجترین مواد فعال‌کننده سطحی مصرفی در شوینده‌ها میباشند نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان میدهد که روش ارائه شده کارآیی لازم را دارا بوده و میتواند جایگزینی مناسب برای روش استاندارد باشد.

### کلمات کلیدی

مواد شوینده، قدرت پاک‌کنندگی، انرژی آزاد گیبس، مواد فعال‌کننده سطحی.

## Experimental Investigation of Micelle Formation in Detergents and Assessment of a New Method for its Cleaning Power

N.Saghatoleslami

Assistant Professor

Department of Chemical Engineering,  
University of Sistan and Baluchestan

M. C. Amiri

Associate Professor

Department of Chemical Engineering,  
Isfahan University of Technology

P. Esmaili

M.Sc.

Department of Chemical Engineering,  
University of Sistan and Baluchestan

*In this paper a simple technique is proposed for cleaning power of detergents and assessed whether it replace the conventional method. Generally speaking, detergents remove dirt from substrate by micelle formation. Every detergents that start forming micelle sooner, has a greater tendency of power cleaning. Therefore, critical micelle concentration (CMC) can be used as a criterion for estimating the cleaning power of detergents. However, the adequacy of this method depends on the agreement between the results obtained from the present work and the standard and the stability of micelle in the detergent solution. In this paper, we first compared the results with the standard method and then with the help of Gibbs free energy concept, examined the effect of different parameters on the stability of ionic and cationic micelles such as SDS and DTAB that are the most widely used surface-active agent in the market. The results reveal that the technique used in this work is suitable for replacement with the standard method.*

### Keywords

*Detergents, Critical micelle concentration, Cleaning power, Gibbs free energy, Surface active agent.*

### مقدمه

هدف اصلی تمام شوینده‌ها بر طرف کردن آلودگی است. منظور از آلودگی مجموعه‌ای از چربی‌های مختلف، ذرات جامد، دوده و نظایر آن می‌باشد. شوینده‌ها ابتدا باید عمل جدا کردن ذرات چرک از پارچه‌های مختلف را انجام دهند، سپس از رسوب مجدد آن بر روی نقاط دیگر لباس جلوگیری کنند، یعنی بتوانند ذرات چرک و چربی را بصورت امولسیون در آورند. مواد فعال‌کننده سطحی مختلف متفاوت بوده و بطور کلی به چهار گروه تقسیم‌بندی می‌شوند [۱] که شامل مواد فعال سطحی آنیونی، کاتیونی، آمفولیتیک<sup>۱</sup> و غیر یونی می‌باشند. که از مهمترین این مواد تکمیلی میتوان از مواد سازنده<sup>۲</sup>، مواد پرکننده<sup>۳</sup> و مواد افزودنی<sup>۴</sup> نام برد.

وقتی مقداری شوینده را در آب می‌ریزیم بعلت خاصیت دوگانه مولکول مواد فعال سطحی، باعث افزایش انرژی و در نتیجه ناپایداری سیستم میگردد. برای پایداری، انرژی سیستم میبایستی کاهش یابد و برای این کار سه امکان وجود دارد:

۱ - مولکولهای شوینده روی سطح آب قرار گیرند. بطوریکه دم هیدروکربنی مایسل به سمت خارج و سر آبدوست به سمت داخل قرار داشته باشد.

۲ - وجود حباب گاز یا هوا در آب، که در اینصورت مولکولها به طرف حباب گاز جهت‌گیری کرده و بدین ترتیب نیروی دافعه هیدروکربن با مولکولهای آب کاهش مییابد.

۳ - در صورت افزایش بیشتر شوینده در آب، مولکولهای شوینده تمایل به جایگیری در کنار یکدیگر را دارند. به این ترتیب که دم‌های غیر قطبی مولکول به سمت یکدیگر و سرهای قطبی به سمت خارج که همان محیط آبی میباشند، قرار می‌گیرند. به این طرز جایگیری که یک توده مولکولهای فعال سطحی است مایسل<sup>۵</sup> گویند [۲].

مایسلها اشکال مختلفی، از جمله کره‌ای دارند. به غلظتی که در آن مایسل تشکیل میشود، غلظت بحرانی مایسلی شدن<sup>۶</sup> (CMC) گویند.

فضای داخل مایسل یک محیط غیر قطبی است. مایسل‌ها می‌توانند مولکولهای مواد غیر قطبی را در درون خود جای دهند. به این ترتیب می‌توان مواد غیر قطبی را درون حلال قطبی مثل آب حل نمود. به این صورت که ابتدا توسط مواد فعال‌کننده سطحی داخل حلال قطبی مایسل تولید کرد. سپس مواد غیر قطبی را درون حلال حل می‌کنیم و چون مواد غیر قطبی درون حلال قطبی حل نمی‌شوند، مولکولهای آنها به داخل محیط غیر قطبی مایسلها نفوذ می‌کنند. به این ترتیب می‌توان یک ماده غیر قطبی را در حلال قطبی حل کنیم. زیرا آلودگی لباس از نوع چربی و مواد غیر قطبی است و به راحتی درون حلالهای قطبی مثل آب حل نمی‌شوند. ولی در صورتیکه درون محلول مایسل وجود داشته باشند، مولکولهای چربی و چرک لباسها براحتی درون فضای بین مایسل ها قرار می‌گیرند و درون حلال قطبی مثل آب براحتی حل می‌شوند. رابطه حل شدن این مواد درون حلال قطبی نسبت خطی با افزایش مایسلها دارد. پس از غلظت بحرانی مایسلی شدن حلالیت شدیداً افزایش یافته و

بطور خطی با غلظت مواد فعال‌کننده سطحی افزایش می‌یابد. مکانیسم‌های پیشنهادی برای واکنش مایسلی شدن و بررسی سینتیکی آن به ترتیب توسط Bennion [۳] و Philips [۴] مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۱- تئوری

تأثیر دما بر روی CMC شوینده در محیط آبی پیچیده است. از تحقیقات انجام شده برای یک شوینده (یونی) میتوان نتیجه گرفت که در شوینده‌های یونی حداقل منحنی تقریباً در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  است و برای نوع غیر یونی این میزان حداقل را حدود  $50^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۵] و CMC شوینده‌های الکیل متیل سولفات به طور منحصر بفردی وابسته به دما است [۶]. اگر خواهیم بطور کلی اثر دما را در عمل مایسلی شدن بدانیم باید از کمیتهای ترمودینامیکی استفاده نمائیم. اگر انرژی آزاد استاندارد گیبس را بصورت زیر تعریف نمائیم:

$$\Delta G = -RT \ln(X_0)$$

که در اینجا  $X_0$  غلظت بحرانی مایسلی شدن در دمای  $T$  می‌باشد. از طرف دیگر داریم:

$$\Delta G = N \varepsilon^2 / D b$$

که در اینجا  $D$  ثابت دی الکتریک،  $N$  تعداد منومر در واحد مایسل،  $\varepsilon$  بزرگی بار پروتونیک (بیضی) و  $b$  شعاع متوسط مایسلی میباشد.

بطور کلی با افزایش دما، ثابت دی الکتریک محلول کاهش می‌یابد و مایسلها تمایل به شکسته شدن پیدا می‌کنند و CMC زیاد می‌شود. اگر میزان  $\Delta G$  بر حسب  $T$  رسم شود انتروپی سیستم را می‌دهد.

در این تحقیق بعلت اینکه بیشتر کار در روی مواد فعال‌کننده سطحی یونی صورت گرفته است، بنابراین توجه به اثر دما و ثابت نگاه داشتن آن کاملاً واضح است. همچنین از تحقیقات انجام شده می‌توان بهترین دما را برای شرایط کار خود انتخاب کرد [۵] که مقدار آن  $25^{\circ}\text{C}$  است که در آن CMC حداقل و میزان پایداری سیستم حداکثر است. چون افزایش دما میزان جذب جزء افزودنی (بطور مثال، الکلها) را بر روی مایسل کم می‌کند، این افزایش، باعث افزایش میزان CMC و در نتیجه کاهش پایداری مایسل می‌شود [۷].

یکی از پارامترهای مهم دیگر اثر فشار بر روی غلظت بحرانی مایسلی شدن می‌باشد که اثر آن بر روی سورفکتانت آنیونی سدیم دو سولفات  $\text{SDS}^{\vee}$  مورد ارزیابی قرار گرفته است. این آزمایشات از روش هدایت سنجی و بر روی نفتالین صورت پذیرفته است. اهمیت کار این است که نتایج این آزمایشات را می‌توان به تغییرات حجم در اندازه مایسلها و حلالیت‌پذیری ربط داد. نتایج نشان میدهند که با افزایش فشار سیستم میزان CMC افزایش می‌یابد و این افزایش CMC باعث کاهش پایداری سیستم می‌شود [۸]. آزمایشات تا فشار  $5500 \text{ bar}$  انجام گرفته است و بالاتر از این حد محلول یخ می‌زند. معادله زیر رابطه بین CMC و فشار را بصورت یک معادله درجه دو نشان میدهد [۹]:

$$\log \text{CMC} = A + B P + C P^2$$

که در رابطه فوق:  $A = -2.511$  ,  $B = 1.43 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$  و  $C = -1.49 \times 10^{-8} \text{ bar}^{-2}$  می‌باشد.

هنگامی که انرژی آزاد شده در اثر تراکم قسمتهای هیدروکربنی منومر برای غلبه بر دافعه الکتریکی بین گروههای یونی و همچنین موازنه در کاهش انتروپی همراه در تشکیل مایسل کافی باشد، مایسلها شکل می‌گیرند. این مطالعه برای محاسبه تأثیر تغییر طبیعت هیدروفوبیک یک شوینده آنیونی روی CMC و روی خواص مایسلی است [۱۰].

در محلول آبکی مواد فعال‌کننده سطحی یونی CMC وابستگی زیادی به طول مستقیم اتصال الکیل، نوع گروه یونی وارد شونده و حضور نمک خارجی دارد.

تأثیر الکترولیت بر روی CMC در شوینده‌های آنیونی بیش از شوینده‌های شبه یونی و در شبه یونها بیش از غیر یونها مشاهده می‌شود. داده‌های تجربی نشان می‌دهد که در مورد شوینده‌ها (یونی) اثر غلظت شوینده را میتوان توسط رابطه زیر نشان داد:

$$\log CMC = -a \log c_i + b$$

که در رابطه فوق ضرایب  $a$ ،  $b$  برای هر یون اصلی مقداری ثابت بوده و  $c_i$  غلظت کلی یون مزدوج بر حسب  $eq/lit$  می‌باشد. کاهش  $CMC$  در این حالات بیشتر به علت کاهش ضخامت اتمسفر یونی گروههای اصلی در اثر حضور الکترولیت افزوده شده و کاهش دافعه الکترونی بین آنها و در مایسل می‌باشد.

مقدار کمی ماده آلی می‌تواند تغییرات قابل توجهی در  $CMC$  محیط آبی بگذارد. این مواد آلی ممکن است ناخالصی یا محصولات مصنوعی شوینده‌ها باشد. برای شناخت تأثیرات بوجود آمده لازم است دو نوع ماده آلی شناخته شود: نوع اول: گروهی که با ترکیب شدن داخل مایسل بر روی  $CMC$  تأثیر می‌گذارند. نوع دوم: گروهی که با اصلاح واکنش بین شوینده - حلال،  $CMC$  را تغییر می‌دهند.

## ۲- روشهای آزمایشگاهی

### ۲-۱- روشهای اندازه گیری $CMC$

#### الف - روش تنسیومتری

مطالعه محلولهای شوینده نشان‌دهنده آن است که ذرات کلوییدی در محلول موجود می‌باشد. نمودار کشش سطحی محلول بر حسب غلظت ماده فعال سطحی نشان می‌دهد تا زمانیکه مایسل در محلول تشکیل نشده باشد کشش سطحی محلول سریع‌تر کاهش پیدا می‌کند ولی با شروع تشکیل مایسل در محلول کشش سطحی محلول کاهش می‌یابد. به این غلظت، غلظت بحرانی مایسلی شدن یا  $CMC$  می‌گویند [۱۱].

در این تحقیق بنا به شرایط و امکانات از دو روش اندازه‌گیری کشش سطحی و هدایت سنجی استفاده کرده‌ایم. روش بالا آوردن لایه سطح مایع یک ویژگی اساسی مایعات و محلولهای آبی مواد فعال سطحی بطور خاص می‌باشد. روش بالا آوردن لایه‌های سطح مایع بوسیله صفحه<sup>۱</sup>، حلقه<sup>۲</sup> و نظایر آن بدلیل سهولت روش و موجود بودن وسایل آزمایش حائز اهمیت می‌باشد. در این پروژه از دستگاه تنسیومتر حلقه‌ای فیشر<sup>۱</sup> استفاده شده است.

اساس این روش توسط دونوی [۱۱] پایه‌ریزی شده است. از این دستگاه می‌توان برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی نیز استفاده نمود. اندازه‌گیری این پدیده باید در دمای معین صورت گیرد. مبنای کشش سطحی بدین صورت است که یک حلقه پلاتینی در داخل مایع مورد نظر غوطه‌ور می‌شود، آنگاه با سرعت ثابت توسط بالابر دستگاه حلقه از سطح مایع شروع به جدا شدن می‌نماید.

نکته حائز اهمیت در اندازه‌گیری تمیز بودن حلقه و ظرف دو جداره است. حلقه را همیشه بعد از شستشو می‌بایستی با استن و بنزن روی شعله حرارت داده تا قرمز گردد و ظرف دو جداره نیز با سولفو کرمیک شستشو داده می‌شود، تا عاری از هر نوع ناخالصی گردد. زیرا ناخالصی تأثیر بسیار زیادی در اندازه‌گیری کشش سطحی خواهد داشت. در هنگام کار با تنسیومتر برای سهولت و اطمینان آزمایش می‌توان مقادیر کشش سطحی را برای آب خالص در دماهای مختلف از طریق رابطه زیر بدست آورد [۱۲].

$$\gamma = 75.716 - 0.1416 t - 0.25054 \times 10^{-3} t^2$$

که در رابطه بالا  $t$  دما بر حسب درجه سانتیگراد می‌باشد.

#### ب - روش هدایت سنجی

یکی از روشهای تقریباً ساده و بسیار متداول در اندازه‌گیری  $CMC$  روش هدایت‌سنجی است. ولی این روش نیز دارای محدودیتهایی می‌باشد و فقط برای مواد فعال‌کننده سطحی آنیونی و کاتیونی کار برد خواهد داشت. اساس این روش بدین صورت است که در یک سیستم بین نقاط  $a$  و  $b$  طبق قانون اهم می‌توان رابطه زیر را نوشت:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{یا} \quad \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L}$$

که در اینجا عکس مقاومت، هدایت مخصوص بوده و واحد آن زیمنس بوده ( $\text{ohm}^{-1} = \text{mho} = \text{S}$ ) و نسبت  $A/L$  را ثابت سل می‌نامند. در این روش هر چه تعداد یون در محلول بیشتر باشد، عمل هدایت بهتر صورت می‌پذیرد. همچنین بار یونها، اندازه یونها، و ویسکوزیته در هدایت مؤثر است. نکته حائز اهمیت این است که باید از جریان متناوب استفاده کنیم تا پتانسیل متناوب باشد. اگر جریان مستقیم اعمال شود یک الکتروود را مثبت و دیگری را منفی نموده و محلول کاملاً پلاریزه می‌شود. دستگاه مورد استفاده هدایت سنج Orion مدل Expand 80 می‌باشد. با استفاده از این دستگاه با بدست آوردن مقادیر هدایت در غلظت‌های متفاوت می‌توان CMC را بدست آورد. برای دقت بیشتر از روش رقیق سازی - استخراج مرحله به مرحله استفاده شده است [۱۳]. این روش شامل دو مرحله است ابتدا  $v$  میلی لیتر از حلال (که امکان دارد آب یا محلول نمک و یا الکل باشد) را به  $V$  میلی لیتر از محلول با غلظت  $C_0$  (مولار) اضافه می‌کنیم. فرض می‌کنیم که تغییرات ناشی از حجم‌های افزوده<sup>۱۱</sup> ناچیز باشد. غلظت محلول رقیق شده در این مرحله از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C_1 = C_0 \left[ 1 - \left( \frac{v}{V+v} \right) \right]$$

در مرحله دوم  $V$  میلی لیتر از محلول جدید را بر می‌داریم. بدین ترتیب حجم کلی محلول ثابت می‌ماند و فقط غلظت تغییر می‌کند. حال یک فاکتور حجمی بدون بعد تعریف می‌کنیم:

$$V_f = 1 - \left( \frac{v}{V+v} \right)$$

حال اگر برای  $n$  مرتبه دقیق‌سازی و استخراج را انجام دهیم غلظت نهایی بدین صورت محاسبه می‌شود:

$$C_n = C_0 V_f^n$$

یک روش ساده نیز برای محاسبه خطا ارائه شده است و با استفاده از این روش خطاهای موجود به حداقل رسانیده شده است.

وقتی که غلظت کمتر از CMC است هنوز مایسلی بوجود نیامده است در این شرایط، هدایت منومر ( $\lambda_a$ ) تابع قانون Kohlrausch می‌باشد که می‌توان نوشت:

$$K_n = \lambda_a C_n$$

که  $K_n$  میزان هدایت مخصوص می‌باشد. از ترکیب معادلات بالا خواهیم داشت:

$$K_n = \lambda_a C_0 V_f^n$$

وقتی که غلظت سورفکتانت بالاتر از CMC باشد، میزان هدایت محلول ناشی از منومر مایسل‌ها می‌باشد. بر طبق فرضیه‌ها غلظت منومرها ثابت و برابر CMC می‌باشد. پس غلظت مایسل برابر است با:

$$C_M = C_n - \text{CMC}$$

که هدایت مخصوص در مرحله  $n$  ام بصورت زیر خواهد شد:

$$K_n = \lambda_a \text{CMC} + \lambda_m (C_n - \text{CMC})$$

که  $\lambda_m$  برابر با هدایت مولی مایسل‌ها می‌باشد. می‌توانیم قبول کنیم که  $\lambda_m$  ثابت است. پس معادله زیر نتیجه می‌شود:

$$K_n = (\lambda_a - \lambda_m) \text{CMC} + \lambda_m C_0 V_f^n$$

نقطه برخورد  $2$  خط صاف ناشی از معادلات بالا میزان  $V_f^n$  در نقطه CMC را به ما می‌دهد.

## ۲-۲- نمودارهای انرژی آزاد گیبس

### الف - الکترولیتها

در قسمت اول اثر الکترولیتها بر انرژی آزاد گیبس بررسی شده است. الکترولیتها در دو بخش متفاوت بررسی شده‌اند. ابتدا اثر الکترولیتهایی را که قادرند خاصیت اسیدی یا قلیایی به سیستم بدهند و یا الکترولیتهایی که قدرت تفکیک خوبی دارند ولی

## ب - مواد آلی

مواد آلی در دو گروه ترکیبات هیدروکسیل دار و کربنیل دار بررسی شده‌اند که از حلالهای مرسوم در شوینده‌ها می‌باشند. از گروه هیدروکسیل دار الکلهای متانول، اتانول، پروپانولها، گلیسیرول و اتیلن گلیکول و از گروه ترکیبات کربنیل دار استن مورد استفاده و بررسی قرار گرفته است.

## ۳-۲- بکارگیری روش استاندارد برای مقایسه نتایج

برای حصول اطمینان از کارآیی روش بکار گرفته شده، نتایج با روش استاندارد و مرسوم (ASTM-D2960) طبق مشخصات جدول ۱ مقایسه گردیده است [۱۴].

## ۴- نتایج و بحث

### الف - نتایج مربوط به شوینده‌های دستی

در این مرحله از تحقیق ابتدا پودرهای شوینده دستی دوه‌ه دو با هم مقایسه و قدرت پاک‌کنندگی آنها از روی قدرت تشکیل مایسل و کاهش کشش سطحی محلول مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ نمودار کشش سطحی پنج پودر مختلف را نشان می‌دهد. نمودار دو پودر پاک و رخت دارای شیب تقریباً یکسان و غلظت مایسل سازی برابر می‌باشند و در حدود ppm ۴۰۰ می‌باشد، که تقریباً قدرت مایسل‌سازی و در نتیجه انحلال سازی چرک و چربی این دو پودر تقریباً یکسان بوده و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که قدرت پاک‌کنندگی این دو پودر تقریباً مشابه است. شکل ۱ همچنین در ارتباط با دو پودر پاک و یکتا نشان می‌دهد که شیب منحنی نمودار پاک تندتر و غلظت مایسل سازی آن کمتر از پودر یکتا می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که پودر پاک خیلی بهتر از پودر یکتا عمل می‌کند. با توجه به این منحنی می‌توان گفت که چون پودر یکتا شیب منحنی کشش سطحی بر حسب غلظت  $\frac{dy}{dc}$  کمتر است، پس مولکولهای این پودر شوینده تمایل کمتری دارند که در فصل مشترک و یا در سطح تغلیظ و تقریباً بصورت محلول در می‌آید. نتایج حاصل از شکل ۱ را با توجه به نکات بحث شده در بالا می‌توان بصورت جدول ۱ خلاصه نمود. با توجه به جدول ۲ و از نظر شروع تشکیل مایسل‌ها (که نتیجه آن انحلال زودتر و سریعتر چرک می‌باشد) می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد آنها از نظر قدرت شویندگی، بترتیب اولویت پودرهای پاک و رخت، دریا، برف و یکتا می‌باشند. با توجه به شیب منحنی کشش سطحی هر کدام از نمونه‌ها ( $dc/dy$ ) می‌توان قدرت کاهش کشش سطحی پودرهای مختلف را بصورت زیر مرتب نمود، که باعث راحت‌تر و سریعتر جدا شدن چرک از سطح البسه می‌شود.

یکتا > دریا > برف > پاک و رخت

با توجه به  $\gamma_{min}$  که کاهش کشش سطحی را نشان می‌دهد و قدرت کف‌کنندگی را نشان می‌دهد به ترتیب زیر است:

یکتا > دریا > برف > پاک > رخت

در یک مقایسه کلی می‌توان گفت که بهترین شوینده از نظر این تحقیق پودر دستی رخت و پاک می‌باشد که هم اقتصادی‌تر بوده و هم اینکه قدرت بیشتری را برای حذف چرک از البسه داراست. اما پودر دستی یکتا پایین‌ترین کیفیت را دارا می‌باشد که هم کشش سطحی را کمتر کاهش داده و هم اینکه دیرتر شروع به مایسل‌سازی می‌نماید.

### ب - مقایسه پودرهای شوینده مخصوص ماشین لباسشویی

پودرهای شوینده مخصوص ماشین لباسشویی را در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد مورد آزمایش قرار داده‌ایم، تا بتوان در هر یک از این دو دما آنها را با هم مقایسه نمود. شکل ۲ نمودار کشش سطحی چهار پودر را نشان می‌دهد. از مقایسه نمودارهای شکل ۲ می‌توان نتیجه گرفت که شیب منحنی مربوط به پودر وش تندتر از شیب منحنی پودر عاج می‌باشد. غلظت مایسل‌سازی پودر عاج حدود ppm ۲۰۰ و پودر وش حدود ppm ۵۰۰ می‌باشد، که می‌توان نتیجه گرفت که پودر وش سریعتر کشش سطحی محلول را کاهش می‌دهد و تمایل بیشتری دارد که در سطح فصل مشترک تغلیظ شود و قدرت زیادتری برای جداسازی چرک از سطح الیاف دارد. از طرفی چون در غلظت کمتری شروع به تشکیل مایسل می‌کند، قدرت انحلال اجزاء

چرک و چربی را هم نسبت به پودر عاج بیشتر دارد، که از نظر اقتصادی مهم می‌باشد. ولی چون پودر وش کشش سطحی را بیشتر کاهش داده است تمایل به کف زیادتر را دارا می‌باشد که برای پودرهای ماشین لباسشویی یک عیب محسوب می‌شود. بعلاوه اینکه ممکن است کف از درون ماشین لباسشویی بیرون آمده و کف زیاد نیز به عنوان یک جسم شبه جامد عمل نموده و از تماس البسه با مایع شوینده جلوگیری مینماید، این عمل بعنوان کاهش راندمان کار شویندگی محسوب خواهد گردید. پس در مقایسه بین این دو پودر شوینده عاج و وش می‌توان نتیجه گرفت که پودر عاج برای ماشین لباسشویی بهتر و اقتصادی‌تر عمل می‌کند. با توجه به منحنی‌های رسم شده ملاحظه می‌گردد که دو پودر وش و شوما تقریباً شبیه به هم عمل می‌کنند، با این تفاوت که پودر شوما در غلظت حدود 400 ppm شروع به مایسل‌سازی می‌کند و پودر وش در حدود 500 ppm شروع به مایسل‌سازی می‌کند. همچنین مقدار  $\gamma_{min}$  معرف آنست که کف‌کنندگی پودر وش از شوما زیادتر است. در نهایت مقایسه کلی مربوط به چهار نوع شوینده را میتوان بصورت جدول 3 ارائه و تفسیر نمود. با توجه به جدول 3 می‌توان اظهار نمود که از میان چهار پودر شوینده مخصوص ماشین لباسشویی فوق، پودر عاج را بهترین شوینده میتوان محسوب نمود. دلیل آن میزان CMC کمتری آن بوده که باعث قدرت پاک‌کنندگی بهتر می‌باشد. همچنین چون میزان کمینه کشش سطح پودر عاج از دیگر پودرها بیشتر است بنابراین دارای قدرت کف‌کنندگی کمتری می‌باشد.

### پ - مقایسه نتایج آزمون مقایسه‌ای

از روش آزمون مقایسه‌ای با استفاده از دستگاه ترگومتر بر روی چند نمونه میتوان نتیجه گرفت که تقریباً نتایج بدست آمده با روش بالا مطابقت دارد (جداول 4 و 5). روش ارائه شده در بالا با استفاده از نمودار کشش سطحی بر حسب غلظت بسیار دقیقتر بوده و دیگر نیازی به ارزیابی چشمی یا ارزیابی نوری ندارد و حتی نوع پارچه هم تأثیری بر روی آزمایش نمی‌گذارد. در روش ارائه شده بوسیله شیب نمودار کشش سطحی، ما را به سادگی قادر می‌سازد که میزان کاهش کشش سطحی و همچنین قدرت انحلال‌سازی چرک توسط شوینده را بررسی نمائیم. در آزمایشات انجام شده در این تحقیق سعی گردیده است که تمامی شرایط یکسان باشد تا دقت روش را بتوان ارزیابی نمود.

### چ - نتایج مربوط به پایداری مایسل‌ها در محیط شوینده‌ها

سورفکتانت‌ها در تمامی موارد قادر به تشکیل مایسل مرکب<sup>۱۲</sup> با افزودنیها می‌باشند. اما تشخیص آنکه آیا با بالا بردن غلظت مواد افزودنی آیا باز هم مایسل‌ها تشکیل می‌گردند یا بطور کلی پایدار می‌باشند از مفهوم ترمودینامیکی پایداری، یعنی انرژی آزاد گیبس میتوان بهره گرفت. در جدول 6 مقادیر CMC را برای غلظتهای مختلف NaBr نشان میدهد که از روی این مقادیر میتوان میزان انرژی آزاد گیبس را برای سیستم محاسبه نمود.

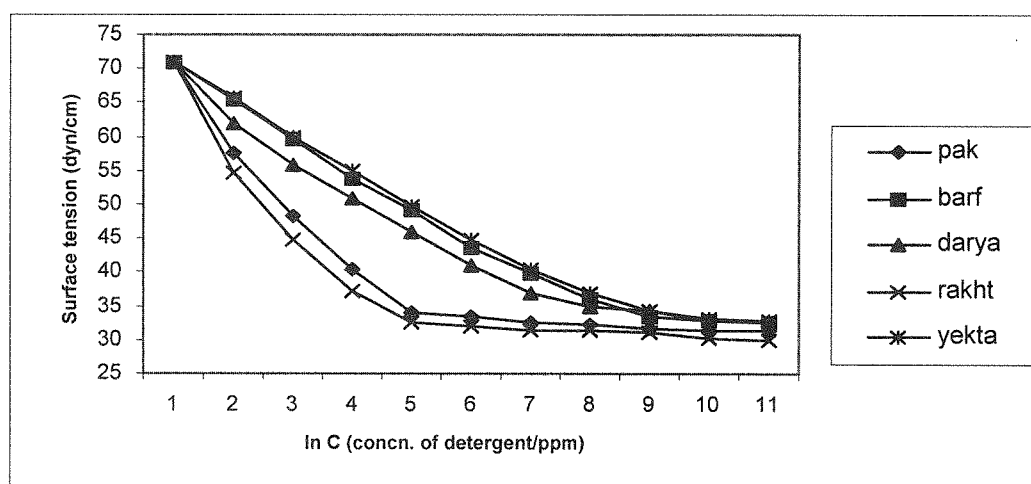
در این مرحله از تحقیق، الکترولیتهای مختلفی با قدرتهای یونیزاسیون متفاوت برای دو نوع سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) و دو دسیل تری متیل آمونیم برمید (DTAB) مورد ارزیابی قرار گرفته است (شکل‌های 3 و 4). شکل 3 تأثیرات نوع ماده افزودنی بر انرژی آزاد گیبس SDS را نشان میدهد. همانطوریکه شکل 3 نشان میدهد هر چه غلظت نمک افزودنی الکترولیت قوی مانند NaF, NaCl و NaBr اضافه گردد، مایسلها بیشتر به سمت پایداری پیش رفته و انرژی آزاد آن افزوده میگردد. بنابراین میتوان گفت که هر چه قدرت الکترولیتی بیشتر باشد تمایل به یونیزاسیون نیز افزایش یافته و یونهای افزودنی به سادگی در اطراف مایسل جایگزین و باعث کاهش نیروی دافعه بین سرهای یونی همان مایسل میگردند. هر چه شیب نمودار انرژی آزاد سریعتر کاهش یابد، پایداری مایسلها کمتر میشود (مانند  $Na_4P_2O_7$  و  $Na_2SO_4$ ). نتیجه‌ای را که بطور کلی می‌توان از این شکل گرفت این است که کلاً در محیط خنثی از الکترولیتهای قوی تا متوسط توصیه می‌شود، چون مایسل‌ها پایدارتر می‌شوند (نسبت به مایسل‌های غیر مرکب) یعنی CMC کمتر می‌شود و انرژی آزاد بیشتر می‌شود (از لحاظ مقدار منفی). استفاده مواد افزودنی غیر الکترولیت به علت عدم یونیزاسیون باعث می‌شود که مایسل به صورت مرکب تشکیل نشود و در نتیجه در موقع استفاده در محیط شویندگی بر روی سطح پارچه رسوب نماید (سفیدک زدن روی سطح پارچه). مشابه این نتایج برای مواد فعل‌کننده سطحی کاتیونی DTAB نیز بدست آمده است (شکل 4) که عیناً در حضور افزودنیها با قدرت الکترولیتی متفاوت، رفتاری مانند SDS را از خود نشان میدهند.

مواد آلی که در پودرهای شوینده بکار میروند بطور کلی باعث ناپایداری در سیستم میگردند. افزایش ناپایداری برخی از مواد آلی در شکل‌های 5 و 6 مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. برخی از مواد آلی مانند اوره که بعنوان

hydrotrope در شوینده‌ها بکار گرفته میشود با افزایش ثابت دی الکتریک آب باعث کاهش انرژی آزاد شده (از نظر مقدار مثبت آن) و مایسلها را بسمت پایداری میبرند. اما همزمان باعث شکستن ساختار آب شده و در نهایت پایداری را کاهش میدهند. هر چند موادی مانند اوره بعلت قطبی بودن باعث کاهش نیروی دافعه بین گروههای یونی و در نهایت پایدار شدن مایسل میگردند، ولی تغییر ساختار بر این اثر و ثابت دی الکتریک مسلم میباشد. بعضی دیگر از مواد آلی مثل استن قابلیت حل در داخل هیدروکربن را داشته و میتوانند به داخل مایسل نفوذ کرده و در نزدیک محیط غیر قطبی هسته جایگیری نمایند. که با افزایش غلظت، به داخل مایسل نفوذ نموده و تولید مایسل متورم<sup>۱۳</sup> مینماید که در نهایت به شکسته شدن مایسل منتهی خواهد گردید. الکلها نیز طبق دو مکانیسم بالا عمل نموده و عمدتاً باعث افزایش ناپایداری سیستم میگردند. اما بعضی از آنها استثنا هستند مانند ایزوپروپانول که ساختار محیط را تغییر نداده و باعث افزایش پایداری سیستم میگردند. مطالعات X-Ray نشان می‌دهد که اتصال هیدروکربن الکلها به داخل مایسلها نفوذ می‌کند و گروههای قطبی در سطح مایسل می‌ماند، بدون اینکه تغییر قابل ملاحظه‌ای در حجم مایسل بدهند و تشکیل مایسل مرکب را می‌دهند [۱۵]. میتوان نتیجه گرفت که در غلظتهای پایین بعضی از مایسلهای مرکب (ناشی از الکلها) از مایسل عادی پایدارترند چون خواص دافعه نمی‌تواند زیاد طبیعت مولکول را تغییر بدهد ولی با نفوذ بیشتر بطور کلی باعث ناپایداری مایسل می‌گردند.

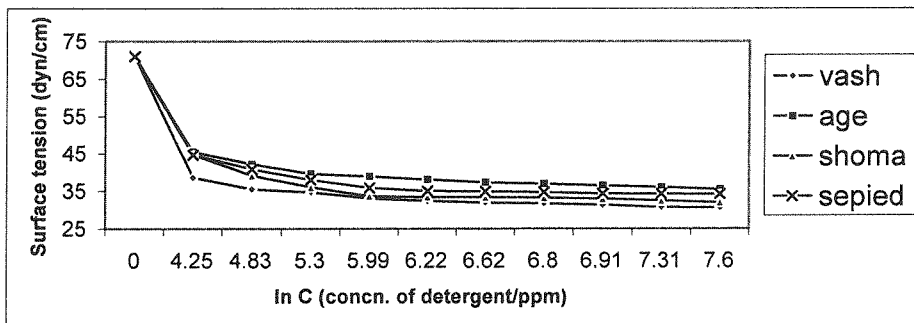
## ۵- نتیجه گیری

با توجه به نتایج بدست آمده و مقایسه با نتایج استاندارد (جداول ۴ و ۵) میتوان ذکر نمود که روش ارزیابی ماکروسکوپی عملکرد شوینده‌ها برای تخمین قدرت پاک کنندگی از کارایی بالایی برخوردار است. البته دامنه کاربرد این روش در مواقعی که از مواد آلی زیادی در ترکیب شوینده‌ها استفاده شود کمی محدود میشود. اما احتمال اینکه مایسلها بشکنند وجود دارد. ولی در ترکیب شیمیایی پودرها از مواد آلی زیاد استفاده نمیگردد که در اینحالت نیز فقط پایداری به مقدار کمی کاهش مییابد و در نهایت مایسلها تشکیل میگردند. که میتوان نتیجه گرفت که روش پیشنهادی قابل استفاده میباشد. استفاده از حلالها و مواد غیر قطبی به میزان زیاد بطور کلی طبق تحقیق حاضر غیر اصولی میباشد. دلیل آن تشکیل دو فاز بوده و در آنجا مسئله قدرت حلالیت فعال کننده سطحی در محیط قطبی و غیر قطبی پیش می‌آید. اگر محیط بیشتر قطبی باشد، سیستم تقریباً مشابه قبل است ولی اگر در محیط غیر قطبی سورفکتانت بهتر حل شود، پدیده شویندگی مفهوم خود را از دست میدهد. اما در این محیط مایسل معکوس<sup>۱۴</sup> تشکیل میگردد. بدین مفهوم که دمه‌های غیر قطبی به سمت بیرون و سرهای قطبی به سمت داخل میروند و هسته مایسل دیگر قادر به جذب آلودگیهای محیط شویندگی که بطور کلی غیر قطبی می‌باشند را دارا نمیشد که آلودگیهای بصورت معلق در محیط میباشند و دوباره روی سطح مورد شست و شو رسوب می‌نمایند. ضمناً با استفاده از رسم نمودارهای کشش سطحی بر حسب غلظت شوینده‌ها میتوان قدرت پاک کنندگی شوینده‌های متفاوت را بدون نیاز به داشتن فرمول آن محاسبه نمود.

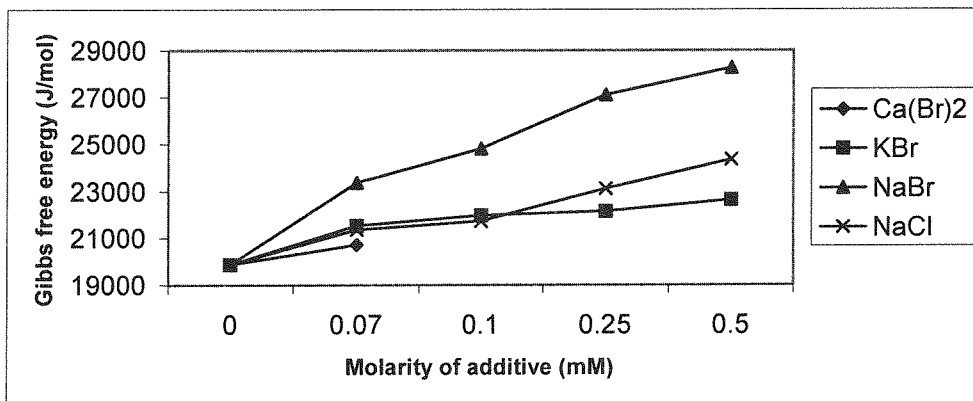


شکل (۱) منحنی کشش سطحی بر حسب غلظت شوینده‌های دستی پاک، برف، رخت، دریا و یکتا در دمای ۳۰°C.

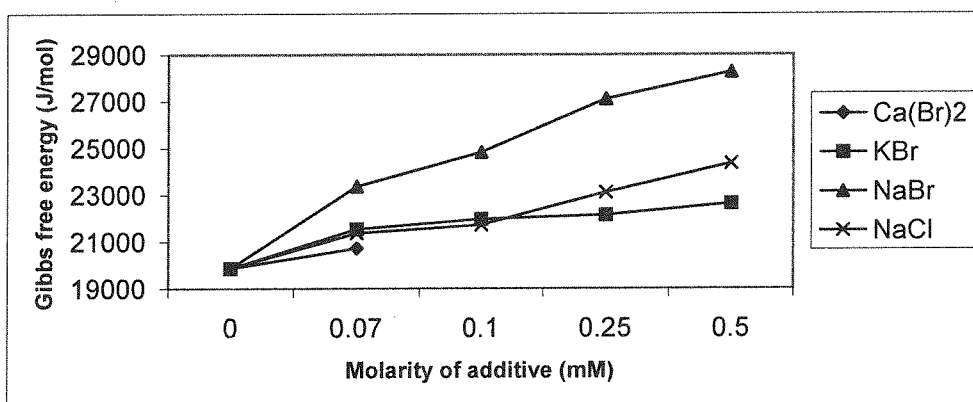




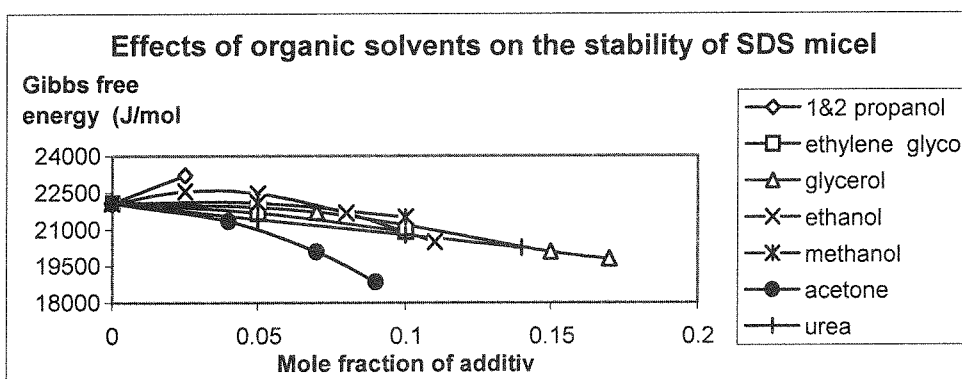
شکل (۲) منحنی کشش سطحی بر حسب غلظت پودرهای لباسشویی شوما، وش، عاج و سپید در دمای ۴۰ °C.



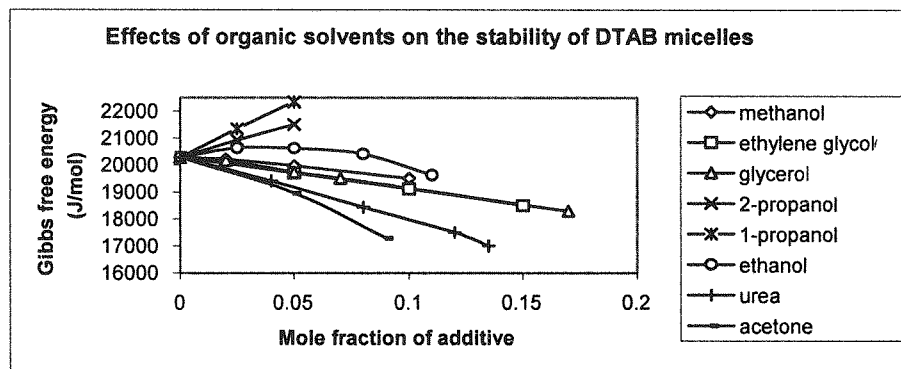
شکل (۳) اثر نمکها بر انرژی آزاد سورفکتانت SDS در محیط خنثی.



شکل (۴) اثر نمکها بر انرژی آزاد سورفکتانت DTAB در محیط خنثی.



شکل (۵) اثر حلالهای آبی بر انرژی آزاد SDS در محیط آبی.



شکل (۶) اثر حلالهای آلی بر انرژی آزاد DTAB در محیط آبی.

جدول (۱) مشخصات مربوط به روش استاندارد (ASTM, D2960).

Quantity	Description
Load composition	Cotton, Nylon, Polyester, Polyester/Cotton
Fabric load	5 lb (ratio to water 1:8)
Load size	Less than 1 square yard per piece
Water hardness	150 ppm (9 grams/gallon)
Hardness composition	2:1 Ca/Mg ratio
Water temperature	Hot water : $54 \pm ^\circ\text{C}$ ; Cold water : $21 \pm ^\circ\text{C}$ (for rinsing)
Detergent product composition	In 3 level: Normal, 15% above and below of recommended by manufacture
Washer setting	Regular agitation, High water fill level, 12 min. wash period, Regular spin speed, 12 cycle

جدول (۲) نتایج مربوط به شوینده‌های دستی.

کشش سطحی ( $\gamma_{\min}$ )	غلظت مایسل سازی (ppm)	نوع پودر
۳۲/۹	۱۴۰۰	یکتا
۳۲/۴	۱۰۰۰	برف
۳۲/۷	۹۰۰	دریا
۲۹/۸	۴۰۰	رخت
۳۱/۲	۴۰۰	پاک

جدول (۳) نتایج مربوط به شوینده‌های ماشین لباسشویی.

کشش سطحی ( $\gamma_{\min}$ )	غلظت مایسل (ppm)	نوع پودر
۳۰/۶	۵۰۰	وش
۳۲/۵	۵۰۰	سپید
۳۱/۸	۴۰۰	شوما
۳۴	۲۰۰	عاج

جدول (۴) نتایج مربوط به روش استاندارد برای پودرهای شوینده در دمای  $30^\circ\text{C}$ .

توضیحات	عملکرد	نوع شوینده
حذف آلودگی از روی پاچه تترن خارجی و ایرانی مناسب است	خوب	رخت
حذف آلودگی از روی پاچه کتان متوسط است	خوب	پاک
حذف آلودگی از روی پاچه تترن خارجی و ایرانی متوسط است	متوسط	برف
حذف آلودگی از روی پاچه کتان ضعیف است	متوسط	دریا
حذف آلودگی از روی پاچه تترن خارجی و ایرانی خیلی ضعیف است	ضعیف	یکتا
حذف آلودگی از روی پاچه کتان ضعیف است		

جدول (۵) نتایج مربوط به روش استاندارد برای پودرهای شوینده مخصوص ماشین لباسشویی.

عملکرد در ۶۰°C	عملکرد در ۴۰°C	نوع شوینده
عالی	عالی	عاج
خوب	خوب	شوما
خوب	خوب	سپید
متوسط	متوسط	وش

جدول (۶) تاثیر NaBr بر انرژی آزاد سورفکتانت SDS.

غلظت نمک (mM)	۰	۱۰	۴۰	۱۰۰	۲۰۰	۴۰۰
CMC (mM)	۷/۵	۵/۱	۲/۶	۱/۷	۱	۰/۷
$\Delta G$ (j / mol)	۲۲۰۷۲	۲۳۰۳۰	۲۴۷۰۰	۲۵۷۵۵	۲۷۰۷۴	۲۷۹۶۷

## زیر نویس ها

- |                                   |                      |
|-----------------------------------|----------------------|
| 1- Ampholytic                     | 8- Plate             |
| 2- Builders                       | 9- Ring              |
| 3- Fillers                        | 10- Ring tensiometer |
| 4- Additives                      | 11- Excess volume    |
| 5- Micelle                        | 12- Mixed micelle    |
| 6- Critical Micelle Concentration | 13- Swelling micelle |
| 7- Sodium dodecyl sulfate         | 14- Reverse micelle  |

## مراجع

- [1] Schwartz, A. M. and Perry, J., "Surface agents and detergents", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley, 1977.
- [2] Mital, K. L., "Micellization, solubilization and microemulsions", Plenum Press, N. Y., Vols. 1 & 2, 1977.
- [3] Bennion, B. C., Tong, L. K. J., Holmes, L. P. and Eyring, E. M., "Kinetics of sodium lauryl sulfate micelle dissociation by a light-scattering temperature-jump technique", J. Phy. Chem., Vol. 73, p. 3288, 1969.
- [4] Philips, J. N. and Mysels, K. J., "Light scattering by aqueous solution of sodium lauryl sulfate", J. Phy. Chem., Vol. 59, p. 325, 1955.
- [5] Rehfeld, S. J., J. Phy. Chem., Vol. 71, p. 738, 1969.
- [6] Biridi, K. S., Kvag, T., "Determination of CMC of anionic micellar systems", J. Colloid and Interface Sci., Vol. 62, No. 3, pp. 562-563, 1977.
- [7] Singh, H. N., Singh, S. and Mahalwar, D. S., "Electrolytic conductivities of anionic and cationic surfactants in 1-propanol-water mixtures" J. Colloid Sci., Vol. 59, p. 386, 1977.
- [8] Rodriguez, S., "Micelle formation under pressure", J. Phy. Chem., Vol. 81, p. 46, 1977.
- [9] Ludium, D.B., "Micelle formation in solutions of some isomeric detergents", J. Phy. Chem., Vol. 60, p. 1240, 1956.
- [10] Williams, R.J., Philips, N.J. and Mysels, K.J., Trans. Faraday Soc., Vol. 51, p. 728, 1955.
- [11] Lachman, L. and Lieberman, H. A., "The theory and practice of industrial pharmacy", pp. 120-123, 3<sup>rd</sup> Ed., 1986.
- [12] Loglio, G. and Ficalbi, A., "A new evaluation of the surface tension temperature coefficients for water", J. Colloid Interface Sci., Vol. 64, p. 198, 1978.
- [13] Javer, A. and Leijidie, F. J., "Step by step dilution-extraction method for determination of CMC", J. Chem. Edu., Vol. 67, p. 530, 1990.
- [14] Standard test method of controlled laundering test using naturally solid fabrics and household appliances, ASTM-D2960, p. 89, 1997.
- [15] Nand, N. and Basumalik, N., "Application on of scaled-particle theory to the problem of micellization", J. Phy. Chem., Vol. 94, p. 2538, 1990.