



جامعة الموصل
كلية العلوم

دراسة تكوين المذيلات الشبيهة بالديدانية او الخيطية من خلال قياس بعض المتغيرات الفيزيائية

لقاء حسين علوان جبارة السامرائي

الى
مجلس كلية العلوم – جامعة الموصل في اختصاص الكيمياء الفيزيائية
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الدكتوراه في الكيمياء

اطروحة دكتوراه
في الكيمياء الفيزيائية

بإشراف

الأستاذ الدكتور رباح علي خليل

يتضمن هذا البحث دراسة العوامل المؤثرة على قابلية تكوين المذيلات الديدانية من خلال

محورين رئيسيين :-

1- المحور الاول

اذ يتناول المحور الاول دراسة للزوجية (المذيلات الديدانية او الخيطية) لبعض الأنظمة الثنائية و الثلاثية لمزائج المواد الفعالة سطحياً ومدى قابليتها لتكوين المذيلات الديدانية . حيث تم دراسة مزيج المادة الفعالة سطحياً الأيونية السالبة صوديوم دودايسيل سلفيت SDS مع المادة الفعالة سطحياً الأيونية الموجبة سيتايل بيريدين كلورايد CPC اذ تعرض ارتفاع في منحني الزوجية والنسبة 20/80 من 3 wt% لـ SDS/CPC تشير الى تكوين مذيلات ديدانية . وتشير النتائج ان وجود ايون البيريدين في CPC يسبب تاثير سلبي على تشكيل المذيلات الديدانية المتكونة مقارنة بسيتايل ثلاثي مثيل امونيوم برومايد CTAB . مزائج المادة الفعالة سطحيا الـ CPC مع Triton x-100 لا تكون مذيلات ديدانية ، كما ان المزائج الثلاثية من المواد الفعالة سطحيا غير الايونية Triton x-100 والايونية الـ CTAB/CPC ايضا لا تعمل اي تحول باتجاه المذيلات الديدانية . وقد تم توسيع العمل ليشمل استخدام مزائج ثلاثية من SDS و CTAB و CPC وبنسب CTAB:CPC تتراوح بين [(1:1)،(3:1) و (1:3)] ، اذ تم حساب الدوال الترموداينميكية $\{\Delta G^{\circ}, \Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}\}$ للمواد قيد الدراسة بالاضافة الى طاقة التنشيط لعملية التمذيل وكانت النتائج في توافق جيد مع التغيرات الريولوجية (انسيابية الموائع) للمزائج . وقد اشير الى ان تشكيل الـ Supramolecular gel يعتمد على القوى الالكتروستاتيكية لرأس المجموعة للمادة الفعالة سطحيا ، وكانت زيادة للزوجية في المواد قيد الدراسة كما يلي :

$$\text{CPC/SDS} < 1:3\text{CTAB+CPC/SDS} < 1:1\text{CTAB+CPC/SDS} < 3:1\text{CTAB+CPC/SDS} < \text{CTAB/SDS}$$

2- المحور الثاني

وتضمن المحور الثاني دراسة تأثير وجود الكحولات بتركيز مختلفة (0.002-0.04M) وبدرجات حرارية مختلفة (293.15 , 298.15 , 303.15 and 308.15 K) وعند النسب (10/90, 20/80, 30/70 and 40/60) على تكوين المذيلات الديدانية لمزيج المواد الفعالة سطحياً (SDS/CTAB) . وتم حساب الدوال الترموداينمكية لعملية التمثيل للمزيج بوجود الكحولات ، ووضحت النتائج إن المادة الفعالة سطحياً الأيونية الموجبة CTAB و المادة الفعالة سطحياً السالبة SDS تبدي تكوين المذيلات الديدانية بشكل كبير جدا في الايثانول - الديكانول - البيوتانول والهكسانول ماعدا كحول الاوكتانول (الذي له تأثير سلبي على اللزوجة) اذ تقل لزوجته مع الزيادة في التركيز لان هذا المركب يكون كاره جدا للماء ومحب للمواد العضوية وعند وجوده مع الماء يكون طورين منفصلين بنسبة 100% .

ويعود السبب في زيادة اللزوجة في المواد الفعالة سطحياً SDS/CTAB الى قوى التداخلات الجزيئية والى قابلية تكوين التاصر الهيدروجيني ، مما يثبت أن الصفات الريولوجية لديناميكية الجزيئات العملاقة المتجمعة تختلف إطلاقاً عن البوليمرات عالية الوزن الجزيئي و التي سلسلها ثابتة بالأواصر التساهمية . وان وجود هذه الكحولات فإنها تتداخل مع تركيب المذيلات وتكون أواصر هيدروجينية مع المجاميع القطبية لجزيئة المادة الفعالة سطحياً ومن ثم تقلل من الشحنة على سطح المذيلات . وان هذه الكحولات لا تدخل في ميكانيكية تكوين المذيلات الديدانية لانه لا يوجد هنالك تاثير على النسبة التي تعطي اكبر لزوجة مما تؤكد صحة نظرية القوى البينية (CIF) ، وتبين النتائج الى ان تسلسل الميل لتكوين مذيلات ديدانية للمزيج SDS/CTAB بوجود الكحولات يتبع الترتيب التالي :

Ethanol > Decanol > Butanol > Hexanol > Octanol in Surfactants

**University of Mosul
College of Sciences**



**Study the Formation of Worm-or thread-like
Micelles By measurement some of physical
parameters**

by

Liqaa Hissen Alwaan Jbara Al-sammrae

To

**The Council of the College of Sciences
University of Mosul in Physical Chemistry
In partial Fulfillment of the Requirement of the
Ph. Degree in Chemistry Ph. D. Thesis In Physical
Chemistry**

**Supervised by:
Prof. Dr. Rabah Ali Khalil**

1437 A.H.

2016 A.D.

Abstract

This research studied the factors affecting the formation of wormlike micelles through focusing on two aspects:–

the first one deals with the study the viscosity for some binary and ternary systems of surfactants mixtures and their ability to form wormlike micelles .The studied anionic sodium dodecylsulphate (SDS) and cationic cetylpyrdinum chloride(CPC) mixture showed a high viscosity peak and the ratio of 20/80 of 3 wt% SDS/CPC indicated the formation of wormlike micelles. Interestingly, the results showed that the presence of pyrdinium ion in CPC caused a bad effect on the formation of one dimensional aggregate in contrast to that previously studied (CTAB) at our Laboratory. The mixtures of nonionic surfactant Triton–x with cationic CPC didn't revealed ability that it could form wormlike micelles. The ternary system of cationic and nonionic surfactants CTAB/CPC/Triton–x also didn't make any contribution towards wormlike micelles formation. The work was also extended through using ternary mixtures of SDS , CPC and CTAB at (1:1) , (3:1) and (1:3) CTAB:CPC ratios , The thermodynamic properties($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) and active energy of micelles for the above mixtures were evaluated and the results were in good agreement with the rheological changes of that mixtures. It had suggested that the formation of supramolecular gel depended on the ionization potential of the surfactant head group. Hence, the viscosity was increased in the following sequence:

$$\text{CPC/SDS} < 1:3\text{CTAB+CPC/SDS} < 1:1\text{CTAB+CPC/SDS}$$
$$< 3:1\text{CTAB+CPC /SDS} < \text{CTAB/SDS}$$

The second aspect included study the effect of the presence of different concentrations of alcohols (0.002–0.04M), different temperatures (293.15, 298.15, 303.15 and 308.15 K) and at ratios of (10/90, 20/80, 30 / 70 and 40/6) on the formation of wormlike micelles for previously studied mixtures of surfactants (SDS / CTAB). Thermodynamic functions were calculated for the process of micelles formation in the presence of alcohols. the results indicated that the cationic CTAB and anionic SDS surfactants revealed a big tendency towards formation of wormlike micelles in ethanol, hexanol, butanol and decanol but not octanol alcohol which had a negative effect on viscosity as his viscosity decreased with the increase in concentration because this compound is hydrophobic and prefer organic mediums and form two 100% separated Phases upon mixing with water.

The reason for which the viscosity of the surfactants SDS / CTAB had increased was due to the intermolecular interactions and ability to form hydrogen bonding. This had proved that the rheological properties for the supramolecular dynamic were differ from that for high molecular weight polymers which composed of carbon based backbones covalently bonded. And that these alcohols were interacted with process of wormlike micelles formation and formed hydrogen bonding with the polar groups of the surfactants and by result reduce the charge on the micelles surface. Moreover, these alcohols had no role in the mechanism of micelles formation because there was no effect on the ratio that gave the highest viscosity and this was a good support for the CIF theory. Results indicated that the sequence of the tendency to form

wormlike micelles for a mixture of SDS / CTAB in the presence of alcohols had the following order:

Ethanol > Decanol > Butanol > Hexanol > Octanol (in Surfactants)