

## تأثیر طول دنباله سرفکتانت بر ویسکوزیته کمپلکس‌هایی با بار مخالف پلی‌الکترولیت/سرفکتانت

## چکیده

اگر پلی‌الکترولیت یا سرفکتانت بیش از حد وجود داشته باشد، مخلوط‌های آبی پلی‌الکترولیت‌ها و سرفکتانت‌های دارای بار مخالف، محلول‌های شفاف و همگنی را تشکیل می‌دهند. رسوبات ماکروسکوپی اطراف بخش در حال تعادل بار تشکیل می‌گردند. در نزدیکی مرز فاز در سمت غنی از پلی‌الکترولیت، کمپلکس‌های نانومتری پلی‌الکترولیت/سرفکتانت می‌توانند ویسکوزیته محلول‌های آبی را تا حد زیادی افزایش دهند. این عمل توسط ترکیب و ماهیت شیمیایی پلی‌الکترولیت و سرفکتانت کنترل می‌گردد. در این مقاله، کمپلکس‌های متشکل از پلی‌کاتیون<sup>۱</sup> JR400 و دو سرفکتانت مختلف یعنی سدیم اکتیل سولفات<sup>۲</sup> (SOS) و سدیم تترادسیل سولفات<sup>۳</sup> (STS) که تنها در طول دنباله آلکیل تفاوت دارند، بررسی شده است. با استفاده از پراکندگی نوترون با زاویه کوچک<sup>۴</sup> و طیف سنجی اکوایسین نوترون<sup>۵</sup>، مشاهده می‌شود که فرم‌های STS مخلوطی متراکم را با JR400 تشکیل می‌دهد که منجر به افزایش قابل توجه ویسکوزیته گردیده است. چنین افزایشی برای SOS که در آن مخلوط متراکم تشکیل شده باشد مشاهده نمی‌شود. مقایسه با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۶</sup> اتمی سازگاری کیفی خوبی را نشان می‌دهد.

## نتیجه‌گیری

با ترکیب شبیه‌سازی‌های رئولوژی، SANS، NSE و شبیه‌سازی<sup>MD</sup>، محلول‌های آبی JR400 مبتنی بر سلولز کاتیونی و سرفکتانت‌های آنیونی SOS و STS در نسبت‌های مختلف بار<sup>Z<sup>7</sup></sup> بررسی گردیده است. درحالی‌که STS/JR400 با افزایش غلظت سرفکتانت شروع به رسوب‌گذاری در اطراف محیط تعادل بار ( $Z=1$ ) می‌نماید،

<sup>1</sup> Polycation

<sup>2</sup> Sodium octyl sulfate (SOS)

<sup>3</sup> Sodium tetradecyl sulfate (STS)

<sup>4</sup> Small -angle neutron scattering (SANS)

<sup>5</sup> Neutron spin-echo spectroscopy (NSE)

<sup>6</sup> Molecular dynamics simulations (MD)

<sup>7</sup> Zeta potential

جداسازی فازی فقط در غلظت‌های بالاتر سرفکتانت ( $Z$  کمتر) برای SOS/JR400 رخ می‌دهد. اندازه‌گیری SANS نشان می‌دهد که دلیل این امر  $CAC^8$  بالای SOS است. محلول‌های STS/JR400 افزایش قابل توجهی در ویسکوزیته نزدیک مرز فاز در حضور پلی‌اتیلن مازاد، تقریباً چهار مرتبه بزرگتر نسبت به محلول‌های خالص JR400، از خود نشان می‌دهند. اندازه‌گیری‌های SANS نشان می‌دهد که افزایش STS/JR400 به دلیل تشکیل مخلوط متراکم میله مانند، مشابه آنچه در SDS/JR400 تشکیل شده است، می‌باشد. ویسکوزیته SOS/JR400 تقریباً ثابت می‌ماند و STS/JR400 شعاع حدود دو نانومتر دارد؛ آنها به‌طور متوسط از سه تا چهار زنجیره پلی‌اتیلن استفاده می‌نمایند، که مشابه SDS/JR400 است اما کمی کمتر از SDS/JR400 می‌باشد (4 تا 5 عدد). مشاهده شد که STS/JR400 به‌طور قابل توجهی ویسکوزتر از SDS/JR400 در همان  $Z$  است (مثلاً 60 pa s در مقابل 3 pa s در  $Z=3$ ) که این امر علی‌رغم همان زنجیره پلی‌اتیلن محدود شده می‌باشد و نشان می‌دهد که برهمکنش‌های آگریز بین مولکول‌های سرفکتانت، ویسکوزیته سیستم را تعیین می‌نماید. شبیه‌سازی MD با SDS، SOS و STS به‌عنوان سرفکتانت و  $PLG^9$  و  $PLL^{10}$  به‌عنوان پلی‌الکترولیت‌های عمومی با چگالی بار متفاوت برای بدست آوردن علائم بیشتری در مورد ساختار مزوسکوپی<sup>11</sup> PES<sup>12</sup> انجام گردیده است. کسری از سرفکتانت‌ها در تماس مستقیم با یک زنجیره اصلی پلی‌اتیلن منفرد برای SOS به‌طور قابل توجهی بالاتر از STS و SDS می‌باشد که نشان می‌دهد سرفکتانت‌های زنجیره کوتاه‌تر به‌عنوان مولکول‌های منفرد به شکل تراکم‌های بزرگ روی پلی‌اتیلن جذب می‌گردند، که با نتایج SANS مطابقت دارد. درحالی‌که PES<sup>12</sup>ها به‌طور متوسط می‌توانند تعداد متفاوتی از سرفکتانت‌ها را نسبت به آنچه در شبیه‌سازی‌ها اعمال می‌گردد شامل شوند، با این وجود می‌توان نتیجه‌گیری‌های کیفی محکمی داشت: مصرف تمام سرفکتانت‌های موجود در یک PES پیوسته برای STS نشان دهنده تشکیل PES<sup>12</sup>های توسعه یافته مطابق با نتایج تجربی این سرفکتانت می‌باشد. در مقابل، تقسیم تراکم‌ها به تعداد زیادی دسته کوچک برای SOS نشان می‌دهد که این سرفکتانت مطابق با نتایج تجربی در امتداد PE بیشتر پراکنده می‌گردد.

شبیه‌سازی‌های شامل دو پلی‌الکترولیت کشیده موازی برای تقلید کیفی PES<sup>12</sup>های متشکل از بیش از دو پلی‌الکترولیت انجام شده است. برای هر دو PLL و PLG، یعنی مستقل از چگالی بار PE، تراکم‌های STS

<sup>8</sup> Critical aggregation concentration

<sup>9</sup> Poly[lysine-glycine] (PLG)

<sup>10</sup> polypeptidespoly[lysine] (PLL)

<sup>11</sup> Mesoscopic

<sup>12</sup> Polyelectrolyte surfactant complexes

طویل و بزرگی تشکیل می‌گردند که به‌طور محکم زنجیره‌های PE را به‌صورت موافق با تجزیه تحلیل SANS به یکدیگر متصل می‌نمایند. RDF های استوانه‌ای زنجیره‌های پلی‌اتیلن در اطراف مرکز جرم تراکم، قله‌های نسبتاً وسیعی را نشان می‌دهند که بیانگر این است که زنجیره‌های پلی‌اتیلن عمیقاً در هسته سرفکتانت آبگریز نفوذ می‌نمایند. این مسئله حتی برای PLG که چگالی بار نسبتاً پایینی دارد، مثل JR400 صادق است. این نتیجه‌ها با داده‌های SANS از STS/JR400 در این مقاله و SDS/JR400 مطابقت دارد که نشان می‌دهد هیچ ساختار برجسته‌ای در پوسته هسته‌ای تراکم‌ها وجود ندارد. به‌طور خلاصه افزایش ویسکوزیته در PESc ها مربوط به شکل تراکم‌های پل مانند است که در PESc ها با سرفکتانت‌هایی با دنباله به اندازه‌ی کافی بلند ( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) وجود دارد، درحالی‌که چنین تراکم‌هایی با سرفکتانت‌های دنباله کوتاه ( $C_8$ ) تشکیل نمی‌گردند. سازگاری کیفی خوب با شبیه‌سازی‌های MD، پتانسیل تحقیقات ترکیبی تجربی/شبیه‌سازی را برای طراحی منطقی فرمول‌های PESc نشان می‌نمایند.

## Reference

Del Sorbo GR, Cristiglio V, Clemens D, Hoffmann I, Schneck E. Influence of the