



الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
كلية العلوم

تأثير إضافة مواد عضوية ولا عضوية على الخواص السطحية للمحاليل المائية للمواد الفعالة سطحياً و مزائجها

رسالة مقدمة لنيل درجة الماجستير في الكيمياء

إعداد

منال موفق أبو لبدة

بإشراف

الاستاذة الدكتورة

ملك الجبة

كلية العلوم- قسم الكيمياء

الاستاذ الدكتور

يحيى وليد البزرة

كلية العلوم- قسم الكيمياء

2015-2016

Syrian Arabic Republic
Damascus University
Faculty of Science



***Effect on surface Properties of some organic and
inorganic additives to the aqua solution of
surfactants and their mixtures***

A Study for Chemistry Master degree

By

Manal Mouafaq Abou Lebdeh

Supervised by

Prof.

Yahia Walid Al-Bizreh

Faculty of Science-Department of Chemistry

Prof.

Malak Al-Joubbeh

Faculty of Science-Department of Chemistry

2015-2016

فهرس المحتويات

v	فهرس الأشكال
XII	فهرس الجداول
XV	الاختصارات

القسم الأول : القسم النظري

1	1-1-1 المقدمة
1	1-1-1-1 مقدمة تاريخية عن صناعة المنظفات
2	2-1-1-1 تعريف المنظف وآلية عمله
3	2-1-2 تركيب المنظف الصناعي
3	1-2-1-1 المواد الفعالة سطحياً
4	1-2-1-1-1 مواد فعالة سطحياً أنيونية
4	1-2-1-1-2-1 الصابون والكر بوكسيلات
5	2-1-1-2-1 الكبريتات
6	3-1-1-2-1 السلفونات
8	2-1-2-1 مواد فعالة سطحياً كاتيونية
9	3-1-2-1 مواد فعالة سطحياً لأيونية
9	1-3-1-2-1 إيتوكسيلات الكحولات الدسمة
10	2-3-1-2-1 إيتوكسيلات ألكيل فينول
11	4-1-2-1 مواد فعالة سطحياً أمفوتيرية
13	2-2-1 المواد البناءة
13	1-2-2-1 تري بولي فوسفات الصوديوم
13	2-2-2-1 فوسفات ثلاثية الصوديوم
14	3-2-2-1 كربونات الصوديوم
14	4-2-2-1 ميتا سيليكات الصوديوم
14	5-2-2-1 رباعي أسيتات إيتلين ثنائي أمين الصوديوم
14	6-2-2-1 هيدروكسيد الصوديوم
14	7-2-2-1 كبريتات الصوديوم
15	3-2-1 المواد القاصرة
15	1-3-2-1 بربورات الصوديوم
16	2-3-2-1 فوق كربونات الصوديوم
16	4-2-1 منشطات المادة القاصرة
18	5-2-1 المسطعات الضوئية
18	6-2-1 الأنزيمات
18	7-2-1 البوليمرات

- 19 8-2-1 مواد التحكم بالرغوة
- 19 9-2-1 العطر
- 20 3-1 ترموديناميك الطبقة السطحية
- 20 1-3-1 مفهوم التوتر السطحي
- 21 2-3-1 معادلة جيبس للامتزاز
- 23 3-3-1 الفعالية السطحية
- 24 4-1 الميسيلات
- 24 1-4-1 مفهوم الميسيلات
- 24 2-4-1 التركيز الحدي الميسيلي CMC
- 26 1-2-4-1 طرق تحديد التركيز الميسيلي الحدي CMC
- 27 2-2-4-1 العوامل المؤثرة في قيمة التركيز الميسيلي الحدي CMC
- 29 5-1 الخصائص المميزة للمواد الفعالة سطحياً
- 29 1-5-1 نقطة كرافت
- 29 2-5-1 نقطة التعكر
- 30 3-5-1 القدرة الرغوية
- 31 6-1 مزائج المواد الفعالة سطحياً
- 31 1-6-1 أهمية مزائج المواد الفعالة سطحياً
- 33 2-6-1 مزائج المواد الفعالة سطحياً مع بعض الإضافات
- 33 3-6-1 الدراسات المرجعية لمزائج المواد الفعالة سطحياً
- 35 7-1 أهداف وأهمية البحث

القسم الثاني : القسم العملي

- 36 1-2 الأجهزة والمواد المستخدمة
- 36 1-1-2 الأجهزة المستخدمة
- 36 2-1-2 المواد المستخدمة
- 36 1-2-1-2 المواد الفعالة سطحياً
- 37 2-2-1-2 المواد المضافة
- 37 2-2 طريقة العمل
- 37 1-2-2 قياس التوتر السطحي
- 37 1-1-2-2 طريقة الحلقة
- 39 2-1-2-2 طريقة الضغط الأعظمي للفقاعة
- 40 2-2-2 تحديد نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية
- 40 3-2-2 تحديد ارتفاع الرغوة
- 40 4-2-2 قياس أداء المنظف في عملية التنظيف
- 41 3-2 تحضير المحاليل
- 41 1-3-2 تحضير محاليل مختلفة التركيز لمواد فعالة سطحياً أنيونية ولا أيونية نقية مستوردة ومصنعة في القطر:
- 41 1-1-3-2 دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم
- 42 2-1-3-2 الملح الصوديومي لزيت الخروع

- 42 3-1-3-2- إيتوكسيالات الكحول + نونيل فينول
- 42 2-3-2- تحضير محاليل مختلفة التركيز لمواد فعالة سطحياً أيونية ولا أيونية
- 43 3-3-2- تحضير محاليل مختلفة التركيز لمزائج المواد الفعالة سطحياً مع الأملاح
- 43 4-3-2- تحضير محاليل مختلفة التركيز لعينة من المنظف
- 43 5-3-2- تحضير محاليل المواد الفعالة ومزائجها لتحديد نقطة التعكر
- 44 6-3-2- تحضير محاليل المواد الفعالة المستخدمة لتحديد ارتفاع الرغوة
- 44 4-2- طرائق الحساب
- 44 1-4-2- تحديد التركيز الحدي الميسيلي
- 44 2-4-2- الامتزاز الأعظمي
- 46 3-4-2- المساحة السطحية
- 46 4-4-2- طول محور الجزيء
- 46 5-4-2- ثابت توازن عملية الامتزاز
- 46 6-4-2- الطاقة الترموديناميكية للتشكل الميسيلي

القسم الثالث : العمل المخبري والنتائج

- 48 1-3- قياس التوتر السطحي
- 48 1-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز الحلقة
- 48 1-1-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز الحلقة للمواد الفعالة سطحياً المفردة في درجة الحرارة 25°م
- 2-1-1-3- قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة لمزائج المواد الفعالة سطحياً في درجة الحرارة 25°م
- 57 3-1-1-3- قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة لمزائج المواد الفعالة سطحياً مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م
- 57 1-3-1-1-3- تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25°م
- 61 2-3-1-1-3- تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج الملح الصوديومي لزيت الخروع بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25°م
- 65 3-3-1-1-3- تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج إيتوكسيل الكحول 3 بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25°م
- 69 4-3-1-1-3- تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج إيتوكسيل الكحول 7 بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25°م
- 73 5-3-1-1-3- تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج نونيل فينول بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25°م
- 4-1-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز الحلقة لعينات من منظف بودرة منخفض الرغوة وتحديد أداء تلك العينات في عملية التنظيف

80	2-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز ريبندر
80	1-2-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز ريبندر لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بدرجات حرارة مختلفة
84	2-2-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز ريبندر للملح الصوديومي لزيت الخروج بدرجات حرارة مختلفة
88	3-2-1-3- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز ريبندر لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروج بدرجات حرارة مختلفة
93	4-2-1-3- الطاقة الترموديناميكية للتشكل الميسيلي لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروج ومزيجهما
95	2-3- نقطة التعكر
97	3-3- ارتفاع الرغوة
101	الاستنتاجات والتوصيات
105	المراجع

فهرس الأشكال

- 3 : الشكل(1) : البنية الكيميائية للمادة الفعالة سطحياً
- 20 : الشكل(2) : قوى التوتر السطحي
- 23 : الشكل(3) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لكل من : (1) محاليل الالكتروليتات ، (2) محاليل المواد العضوية ، (3) محاليل المواد الفعالة سطحياً
- 24 : الشكل(4) : تشكيل الميسيلات
- 25 : الشكل(5) : تغير خواص المحلول عند CMC
- 25 : الشكل(6) : طرق مختلفة لاحتواء المادة المستحلبة داخل البنية الميسيلية
- 27 : الشكل(7) : تغير التركيز مع بعض الخواص الفيزيائية لمحاليل المواد الفعالة المشكلة للميسيلات
- 28 : الشكل(8) : تغير قيمة CMC بتغير طول سلسلة الهيدوكربون : (a) لمادة فعالة سطحياً أيونية ، (b) لمادة فعالة سطحياً غير أيونية
- 33 : الشكل(9) : التجاذب الثنائي بين SDS+DM
- 37 : الشكل(10) : جهاز قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة ST30
- 38 : الشكل(11) : اقتلاع الحلقة من سطح السائل
- 39 : الشكل(12) : جهاز ريندر لقياس التوتر السطحي بطريقة الفقاعة
- 40 : الشكل(13) : تغير التوتر السطحي للماء المقطر بتغير درجة الحرارة
- 42 : الشكل(14) : انتشار منحنى معايرة 100 مل من حمض السلفونيك لدودوسيل البنزن
- 48 : الشكل(15) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 48 : الشكل(16) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 48 : الشكل(17) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 48 : الشكل(18) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 48 : الشكل(19) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لإيتوكسيل الكحول 3 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 48 : الشكل(20) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لإيتوكسيل الكحول 3 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 50 : الشكل(21) : تغير التوتر السطحي بتغير لإيتوكسيل الكحول 7 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 50 : الشكل(22) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لإيتوكسيل الكحول 7 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 50 : الشكل(23) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لنونيل فينول 9 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 50 : الشكل(24) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لنونيل فينول 9 باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 53 : الشكل(25) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروع في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$
- 53 : الشكل(26) : تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصوديومي لزيت الخروع في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$
- 53 : الشكل(27) : تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و إيتوكسيل الكحول 3 في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$

- الشكل(97): تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات المنظف تختلف بالمادة الفعالة في درجة الحرارة 25°م. 75
- الشكل(98): قياس أداء عينات من مسحوق الغسيل تختلف عن بعضها بالمواد الفعالة الداخلة في تركيبها باستخدام نوعين من الأقمشة (C قطن، M ممزوج) وأنواع مختلفة من الأوساخ. 79
- الشكل(99): تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة. 81
- الشكل(100): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 81
- الشكل(101): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 81
- الشكل(102): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(103): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(104): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(105): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(106): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(107): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(108): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(109): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 82
- الشكل(110): تغير التوتر السطحي بتغير التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر بدرجات حرارة مختلفة. 85
- الشكل(111): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 85
- الشكل(112): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 85
- الشكل(113): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(114): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(115): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(116): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(117): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40°م $\sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(118): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40°م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 86

- الشكل(119): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(120): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 86
- الشكل(121): تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر بدرجات حرارة مختلفة. 89
- الشكل(122): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 89
- الشكل(123): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 10° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 89
- الشكل(124): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(125): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 18.5° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(126): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(127): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 25° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(128): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(129): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 40° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(130): تغير التوتر السطحي بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50° م $\sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(131): تغير $\Delta\sigma$ بتغير لوغارتم التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم و الملح الصويومي لزيت الخروع باستخدام جهاز ريبندر في درجة الحرارة 50° م $\sigma_0 - \sigma = f(\text{Inc})$ 90
- الشكل(132): التغير $\Delta G/T = f(1/T)$ لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ومزيجهما . 93
- الشكل(133): تغير نقطة التعكر لـ $C_{12}E_7$ بوجود كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم بتراكيز مختلفة. 96
- الشكل(134): تغير نقطة التعكر لـ NPE9 بوجود كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم بتراكيز مختلفة. 96

- 98 الشكل(135): ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول SDBS وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م
- 98 الشكل(136): ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول SRO، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م
- 99 الشكل(137) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول $C_{12}E_3$ ، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م
- 99 الشكل(138): ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول $C_{12}E_7$ ، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م
- 100 الشكل(139): ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول NPE9، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

فهرس الجداول

- 4 : **الجدول (1)** : بعض الزمر الأنيونية
- الجدول (2) : سلوك المادة الفعالة سطحياً الأمفوتيرية في مختلف الأوساط
- 27 : **الجدول (3)** : قيم التوتر السطحي لثلاث مواد فعالة سطحياً
- 36 : **الجدول (4)** : المواد الفعالة سطحياً المستخدمة مع الرمز المستخدم وكتلتها المولية ومصدرها
- 39 : **الجدول (5)** : تغير التوتر السطحي للماء المقطر بدرجات حرارة مختلفة.
- 48 : **الجدول (6)** : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS، الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، إيتوكسيالات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9 (درجة الحرارة 25°م).
- 51 : **الجدول(7)** : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS، الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، إيتوكسيالات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9، (درجة الحرارة 25°م).
- 52 : **الجدول(8)** : تغير قيم التوتر السطحي بتغير التركيز (تركيز SDBS) لمزائج كل من المواد الفعالة سطحياً الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ، إيتوكسيالات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9 مع دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسبة (0.5:0.5) وزناً لأي من المزائج (درجة الحرارة 25°م).
- 54 : **الجدول(9)** : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،التركيز السطحي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزائج المواد الفعالة سطحياً .
- الجدول(10) : مقارنة بين قيم CMC_1 ، CMC_2 لكل من المواد المفردة في المزيج، وقيمتها للمزيج CMC، وقيمة *CMC في الحالة المثالية في درجة الحرارة 25°م.
- 57 : **الجدول(11)** : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م.
- 60 : **الجدول(12)** : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،التركيز السطحي Γ_{max} ،الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).
- 61 : **الجدول(13)** : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم ، تري بولي فوسفات الصوديوم ، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م.
- 64 : **الجدول(14)** : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).
- 65 : **الجدول(15)** : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج إيتوكسيل الكحول $C_{12}E_3$ بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م.

- 67 **الجدول(16):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،التركيز السطحي Γ_{ma} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن K لمزيج إيتوكسيل الكحول 3 ($C_{12}E_3$) مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).
- 69 **الجدول(17):** تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج إيتوكسيل الكحول ($C_{12}E_7$) بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م.
- 72 **الجدول(18):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن K لمزيج إيتوكسيل الكحول 7 ($C_{12}E_7$) مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).
- 73 **الجدول(19):** تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج نونيل فينول بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م.
- 76 **الجدول(20):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج نونيل فينول NPE9 مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).
- 77 **الجدول(21):** تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات من المنظف يحوي دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS كمادة فعالة بالإضافة إلى : (1) الملح الصوديومي لزيت الخروج SRO ، (2) إيتوكسيلات الكحول EO (3) نونيل فينول NPE9 في الدرجة 25°م.
- 79 **الجدول(22):** قياس أداء عينات من مسحوق الغسيل تختلف عن بعضها بالمواد الفعالة الداخلة في تركيبها باستخدام نوعين من الأقمشة (C قطن، M مزوج) وأنواع مختلفة من الأوساخ.
- 80 **الجدول(23):** تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة.
- 83 **الجدول(24):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة.
- 84 **الجدول(25):** تغير قيم التوتر السطحي المقاسة باستخدام جهاز ريبندر ، بتغير التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروج SRO في درجات حرارة مختلفة.
- 87 **الجدول(26):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ،الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k للملح الصوديومي لزيت الخروج SRO في درجات حرارة مختلفة.
- 88 **الجدول(27):** تغير التوتر السطحي بتغير التركيز (SDBS في المزيج) لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروج SRO بدرجات حرارة مختلفة.

- 91 **الجدول(28):** قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO في درجات حرارة مختلفة.
- 92 **الجدول(29):** مقارنة بين قيم التركيز الحدي الميسلي CMC_1 لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS و CMC_2 للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO قيمتها للمزيج CMC، وقيمة CMC^* في الحالة المثالية بدرجات حرارة مختلفة.
- 94 **الجدول(30):** تغير الطاقة الحرة القياسية والانتروبية لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ومزيجهما في درجات حرارة مختلفة.
- 95 **الجدول(31):** تأثير إضافة بعض المواد على قيمة نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، NPE9 .
- 70 **الجدول(32):** صفات الرغوة الناتجة عن محاليل المواد الفعالة، ومزائجها، ومزيج كل منها مع بعض الإضافات.

جدول الاختصارات

الاسم بالانكليزية	الاختصار	الاسم بالعربية
Critical Micele Concentration	CMC	التركيز الحدي الميسلي
maximum surface excess	Γ_{\max}	الامتزاز الأعظمي
minimum area per molecule	A_{\min}	المساحة السطحية
Molecule axis length	δ	طول محور الجزيء
Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate	SDBS	دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم
Sodium Castor oil	SRO	الملح الصوديومي لزيت الخروع
Alcohol Ethoxylated3	$C_{12}E_3$	إيتوكسيل الكحول3
Alcohol Ethoxylated7	$C_{12}E_7$	إيتوكسيل الكحول7
NonylPhenol	NPE9	نونيل فينول9

1-1-1- المقدمة :

1-1-1- مقدمة تاريخية عن صناعة المنظفات :

تعتبر المنظفات من المواد الاستهلاكية الأساسية في حياة الفرد والمجتمع ومع تطور أنماط المعيشة وفي ظل الجو الاقتصادي السائد كان لابد لصناعة المنظفات أن تستجيب لهذه المتطلبات وتواكب هذا التطور وتتلاءم معه .

يعتبر الصابون هو المنظف الأقدم، ومنذ الألف عام الأخيرة فقط بدء باستعماله في عملية الغسيل وذلك بعد أن اكتشفت طريقة تحضير الصودا على المستوى الصناعي. ومع بداية القرن العشرين وجد الصابون مكانه كأحد المكونات الرئيسية في تركيب المنظفات، حيث أضيف إليه ما يسمى بالمواد البناءة مثل كربونات، سيليكات و فوق بورات الصوديوم، التي وفرت على ربات البيوت الاعتماد على أشعة الشمس لتبييض الغسيل [1].

أما التطور الهام الآخر فكان الانتقال من عمليات الغسيل اليدوية القاسية إلى الغسيل بالآلة، وهذا التحول خلق بدوره الحاجة إلى التغيير في تركيب مواد التنظيف، فالصابون من مساوئه حساسيته الكبيرة لقساوة الماء (الأملاح الكلسية). لذلك استبدل تدريجياً بالمنظفات الصناعية فكان البديل الأول هو كبريتات الكحولات الدسمة. وفي عام 1950 تم تصنيع الكيل بنزن سلفونات الصوديوم من البترول، وبذلك تم استبعاد الصابون كعامل منظف.

ثم ظهر بعد ذلك معيار جديد لتقييم المنظف وهو قدرته على التحلل البيولوجي.

ومن المراحل الأخرى الهامة في تطور المنظفات كان استبدال كربونات الصوديوم بالمواد المخليبية، من أمثال تري بولي فوسفات الصوديوم أو بالمبادلات الأيونية من أمثال الزيوليت. وفي سنوات ما بعد الحرب العالمية الثانية تم تصنيع أيضاً مواد أخرى لتحسين كفاءة المنظف من أهمها:

- مواد منع إعادة ترسيب الأوساخ على الغسيل.
- الأنزيمات والمسطعات.
- منشطات أكسجين.
- بوليميرات.
- مخليبات .

1-1-2- تعريف المنظف وآلية عمله:

يُقصد بالمنظف المادة التي تقوم بتنظيف الأسطح القذرة أو المتسخة، تحتوي المنظفات على عامل تنظيف أساسي يعرف باسم المادة الفعالة سطحياً تتركب من جزيئات ترتبط بجسيمات الأوساخ في الأشياء الملوثة وتسحبها خارجها وتحفظ بها في ماء الغسيل إلى أن يتم شطفها وإزالتها بعيداً.

و تعد عملية التنظيف عملية معقدة تشمل تفاعلاً مشتركاً بين العوامل الفيزيائية والكيميائية مثل الامتزاز، التبلل، التوتر السطحي، الاستحلاب، البعثرة وغيرها. وتتكون بشكل أساسي من:

• تبليل المادة المتسخة:

تزيد المادة الفعالة سطحياً من قدرة الماء على التبليل، وذلك بخفض التوتر السطحي بين المادة الصلبة و الماء مما يساعد الماء على التخلخل بين مكونات المادة الصلبة المراد تبليلها.

• إزالة جسيمات الأوساخ منها:

حيث تتكون جزيئات المادة الفعالة سطحياً من قسم هيدروفوبي كاره للماء يرتبط بالأوساخ، وقسم هيدروفيلي محب للماء يسحبها بعيداً باتجاه ماء الغسيل.

• تعليق (إسك) جسيمات الأوساخ في ماء الغسيل لشطفها وإزالتها بعيداً:

حيث تحافظ الطبقة الرقيقة لجزيئات المادة الفعالة سطحياً الملتفة حول هذه الجسيمات على إبقائها منفصلة متباعدة وتمنعها من الترسب ثانية على الأشياء المغسولة، وبذلك تبقى جسيمات الأوساخ معلقة في ماء الغسيل إلى أن تتم إزالتها بعيداً [2].

وتساهم المواد المضافة الأخرى في إتمام عملية الغسيل مثل التبييض وإزالة قساوة المياه ----،

بحيث تكمل الأهداف الرئيسية من عملية التنظيف وهي:

أولاً- تعديل حموضة مركبات الأوساخ.

ثانياً- الاستحلاب نتيجة تفتيت دقائق الزيت والشحم إلى دقائق صغيرة.

ثالثاً - إعادة تجميع أو تحطيم جزيئات الوسخ مثل الغبار والتربة والرماد إلى جزيئات ناعمة جداً.

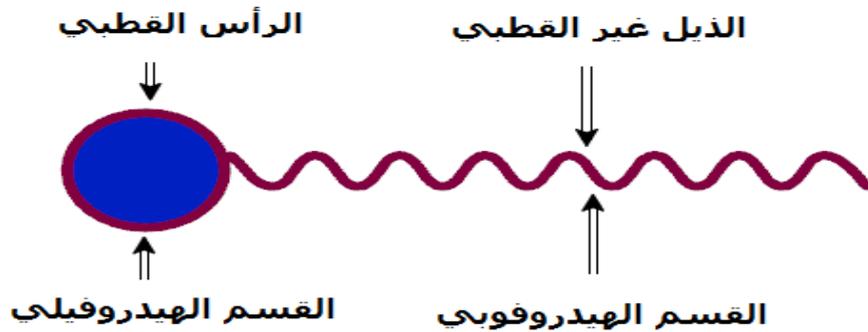
رابعاً- المحافظة على إبقاء الأوساخ معلقة بحيث يمنع إعادة توضعها على السطح المنظف وإبقائها في ماء الشطف [3].

2-1- تركيب المنظف الصناعي:

المنظف عبارة عن مزيج من مواد خام يمكن تصنيفها ضمن أنواع مختلفة بحسب خواصها ودورها في عملية التنظيف إلى [4]:

1-2-1- المواد الفعالة سطحياً Surfactants:

وتدعى أيضاً العوامل الفعالة سطحياً Surface-active agent وهي مواد ذات فعالية سطحية خافضة للتوتر السطحي، يتألف الجزيء منها من جزء لاقطبي عبارة عن سلسلة فحم هيدروجيني طويلة، يضمن فعالية سطحية يدعى هذا الجزء بالجزء الكاره للماء أو المحب للزيت (Hydrophobic) أو الذيل غير القطبي (non-polar tail)، ومن جزء قطبي هو الجزء الشغوف بالماء (Hydrophilic) ويدعى بالرأس القطبي (polar head) هو المسؤول عن انحلال المادة الفعالة سطحياً في الماء، ويكون عادةً إما زمرة أنيونية أو كاتيونية أو أمفوتيرية (تحتوي في جزيئها زمرة أنيونية و كاتيونية) تعدل للحصول على أملاح منحلة، حيث تعدل الزمرة الأنيونية للحصول على الملح الصوديومي مثلاً، وتعدل الزمرة الكاتيونية بتساندها مع حمض كلور الماء مثلاً. وقد يكون زمراً معتدلة لا أيونية لا تحتاج للتعديل ومع ذلك لها القدرة على الانحلال في الماء. حيث تملك هذه الخاصية نظراً لاحتواء الجزيء على عدد من الزمر الهيدروكسيلية أو الإثيرية تشكل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء [5-7]، ويبين الشكل البنية الكيميائية للمادة الفعالة سطحياً:



الشكل (1) : البنية الكيميائية للمادة الفعالة سطحياً [7]

تعد هذه المواد من المكونات الأساسية في عملية التنظيف حيث تساعد في خفض التوتر السطحي مما يسهل عملية تبلل الأنسجة ونزع الأوساخ، كما تعمل على بعثرة البقع الزيتية وبعثرة الأوساخ.

يمكن تصنيف المواد الفعالة سطحياً بحسب بنيتها الكيميائية إلى الأقسام الأربعة التالية:

1-1-2-1- مواد فعالة سطحياً أنيونية anionic surfactant:

يكون الجزء الحامل للفعالية السطحية في جزيئات هذه المواد عبارة عن أنيون طويل السلسلة، وتتضمن طائفة هامة من المركبات [6].

يبين الجدول (1) أكثر الزمر الأنيونية استخداماً:

الجدول (1) : بعض الزمر الأنيونية [6]

الصيغة الكيميائية	الزمر الأنيونية
-COO- Na ⁺	الكربوكسيلات
-OSO ₃ - Na ⁺	الكبريتات
-SO ₃ ⁻ Na ⁺	السلفونات
-PO ₃ ⁻³ (Na ⁺) ₃	أورتو الفوسفات

وهي أكثر المواد الفعالة سطحياً شيوعاً، تدخل في تركيب 50% من الصناعات في العالم، تتميز برغوتها العالية وتستخدم بشكل رئيسي في صناعة الشامبو وسائل تنظيف السيارات، ومنظف الأيدي. وبما أنها سالبة الشحنة فهي غير فعالة مع شوارد الماء القاسي، لذلك عند استخدامها يجب إضافة مواد مخلبية لا تتأثر بأيونات الكالسيوم و المغنيزيوم [6].

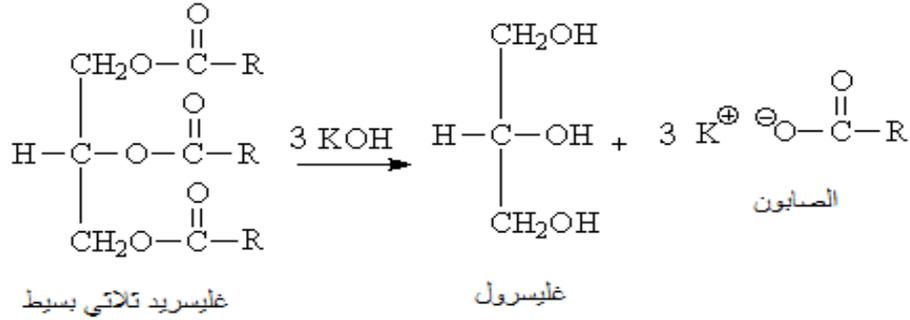
وأهم المركبات المستخدمة في صناعة المنظفات التي تنتمي لهذه الزمرة:

1-1-1-2-1- الصابون والكربوكسيلات Soaps&Carboxilates:

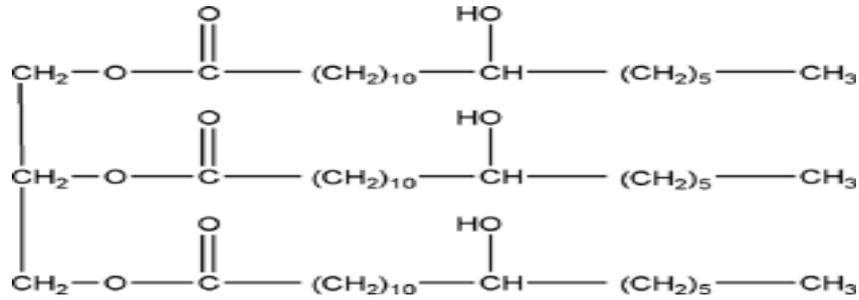
Sodium Carboxilate CH₃(CH₂)_nCOONa (n=12-18)

تعتبر الكربوكسيلات أولى المواد الفعالة سطحياً استخداماً وهي عبارة عن الملح الصوديومي أو البوتاسي لحمض كربوكسيلي دسم ناتج عن الشحوم الحيوانية أو الزيوت النباتية (زيت النخيل , زيت جوز الهند ، زيت الزيتون ----). تتميز هذه المواد بكلفتها المنخفضة، وسميتها القليلة وتحللها البيولوجي السريع، يمكن إنتاجها مباشرةً بتفاعل التصبن القلوي للزيوت حيث يتم التفاعل على مرحلتين:

المرحلة الأولى: حلمة الغليسريد حيث ينفصل الأحماض الدسمة والغليسرين.
 المرحلة الثانية : تعديل الأحماض الدسمة بالقلوي وإنتاج الصابون الصلب [4,6]. كما في
 المثال التالي في تفاعل تصبن زيت :



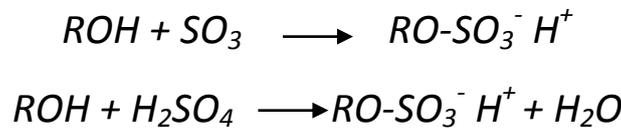
ومن أمثلة غليسريدات الحموض الدسمة المستخدمة في صناعة الصابون زيت الخروع الذي يحتوي عدد من الحموض الدسمة: ستيريك Stearic acid ، أوليك Oleic acid ، لينوليك Linoleic acid، ريزين أوليك Ricinoleic acid ، ويشكل الأخير 80-90% من تركيب الغليسريد، وهو عبارة عن حمض هيدروكسيلي حيث تكتب صيغة زيت الخروع [8] بالشكل :

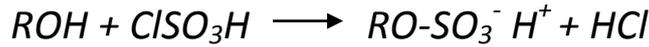


وبسبب توضع الرابطة الهيدروجينية لزمرة الهيدروكسيل في هذا الحمض يتميز زيت الخروع بلزوجة مرتفعة، ويتم تفاعل تصبنه بسهولة [9].

1-2-1-1-2- الكبريتات Sulfates :

الصنف الأكبر والأكثر أهمية من المواد الفعالة الصناعية، وهو عبارة عن استرات حمض الكبريت أو كبريتات الكحولات الأولية الدسمة PAS، تصنع بتفاعل الكحول (الذي نحصل عليه بإرجاع مجموع الكربوكسيل في الحموض الدسمة) مع حمض الكبريت المركز أو ثلاثي أكسيد الكبريت أو حمض كلور السلفونيك كما في التفاعلات [6]:





يعدل الحمض الناتج مباشرةً باستخدام هيدروكسيد الصوديوم:



تعتمد خواص الكبريتات الناتجة على طبيعة سلسلة الألكيل، وزمرة الكبريتات والمعدن القلوي، ولكن معظمها منظفة جيدة، ويمكن استخدامها كمعززات رغوة وعوامل مرطبة [5]. أكثر تلك المركبات شيوعاً تتضمن كبريتات الكحولات الدسمة الصناعية والطبيعية:

• كبريتات الكحول الدسمة (PAS):

Sodium Alkyl Sulfate (better Alkyl-Ester-Sulfate)



تعتبر كبريتات الكحول الأولية الدسمة جيدة الانحلال في درجة حرارة الغرفة (تقريباً 25°C)، ولكن تحت هذه الدرجة يمكن أن تنفصل المادة الفعالة خارجاً مثل عجينة ناعمة، تدعى درجة الحرارة التي يحدث عندها الانفصال بدرجة كرافت Kraft Point وتعتمد على طول سلسلة الألكيل، والمادة ذات درجة كرافت الأخفض هي الأكثر استخداماً (تعتبر درجة كرافت الجيدة ≈ 10°C) [6].

أكثر تلك المواد استخداماً صوديوم دودوسيل سلفات SDS الذي يستخدم بكثرة في الأبحاث والتطبيقات الصناعية.

• كبريتات ألكيل إيثر (LES) :

sodium Alkyl Ether Sulfates (Alkyl-Ethoxy-Ester-Sulfate)



حيث يتم إدخال زمر هيدروفييلية إلى صيغة كبريتات الكحول الدسمة الأولية مثل زمر أكسيد الإيثيلين (EO)، لنحصل على كبريتات ألكيل إيثر (كبريتات الكحول الإيتوكسيلي)، مما يمنحها بعض خواص المواد الفعالة سطحياً اللاأيونية و يحسن انحلاليتها، كذلك تصبح المادة الفعالة أكثر ملاءمة مع الالكتروليتات في المحلول، وأكثر ثباتية كيميائية [6].

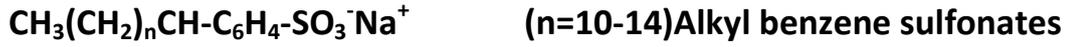
1-2-1-3- السلفونات sulfonates:

تتضمن مشتقات البنزن الألكيلية و الأوليفينات والحموض الدسمة، والإسترات المتيلية للحموض الدسمة، حيث ترتبط ذرة الكبريت في زمرة السلفون SO₃ مباشرة بذرة كربون

السلسلة الألكيلية (رابطة C-S)، مما يعطي المركب صفة حمضية قوية وميل شديد للانحلال بالماء [6].

يعتمد تحضير تلك المركبات باستخدام نفس عوامل السلفنة (حمض الكبريت، ثلاثي أكسيد الكبريت، حمض كلورو سلفونيك) بخلاف أن السلفنة تتم عند ذرة الهيدروجين المرتبطة مباشرةً بذرة الكربون [4] مثل ألكيل أريل سلفونات وهو أكثر تلك المركبات شيوعاً:

• ألكيل أريل سولفونات (LABS):

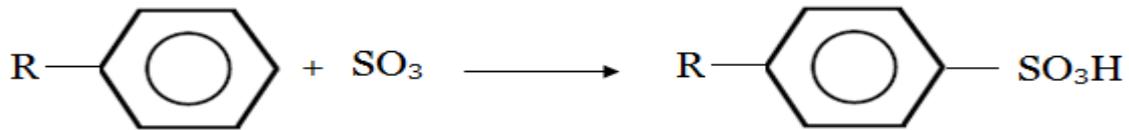


أكثر المواد الفعالة أهمية، و تحظى بمكانة واسعة في المجال الصناعي، نظراً لفعاليتها العالية في التنظيف، وكلفة تصنيعها المنخفضة نسبياً، وتأثيرها المنخفض على البيئة بسبب تفككها البيولوجي [4].

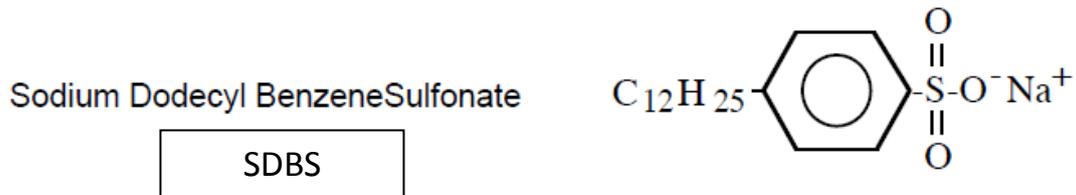
تحضر بتفاعل أوليفين خطي أوكلوريد بارافين مع البنزن بوجود وسيط فريدل – كرافت (AlCl_3 أو HF) حيث ينتج ألكيل البنزن [4]:



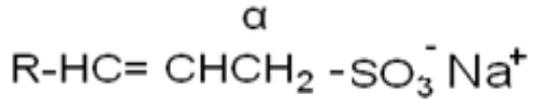
يتم بعد ذلك سلفنة الحلقة العطرية بأحد عوامل السلفنة (حمض الكبريت، ثلاثي أكسيد الكبريت، حمض كلورو سلفونيك) حيث ينتج حمض ألكيل بنزن السلفونيك [8]:



يعدل الحمض الناتج إما مباشرة بعد الإنتاج أو بعد التخزين قبل الاستخدام، ويستخدم في التعديل إما هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات الصوديوم [8]. يعتبر دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم الأهم من بين تلك المركبات:



• سلفونات α - أوليفين (A.O.S) :

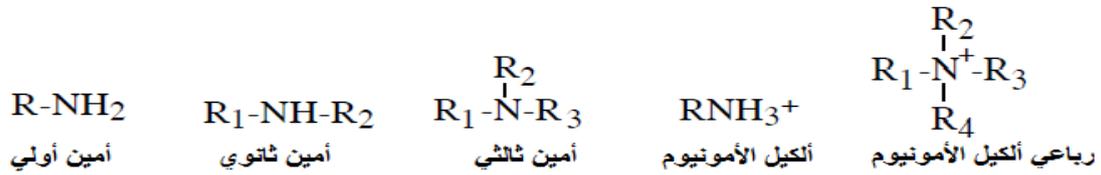


AlpHa olefin sulfonate

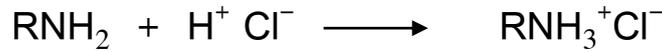
يمكن استخدام α -أوليفين كبديل عن سلفونات ألكيل البنزن كمادة منظفة على الرغم من فعاليتها الأقل، ولكن تتميز بسميتها القليلة، ويمكن أن تعمل بشكل جيد في الماء القاسي [6].

1-2-1-2 مواد فعالة سطحياً كاتيونية Cationic Surfactant :

يكون الجزء الحامل للفعالية السطحية في جزيئات هذه المواد عبارة عن كاتيون طويل السلسلة . مثل أملاح الأسس العضوية كأملح الأمينات الأولية، الثانوية، الثالثية، ألكيل أمونيوم :



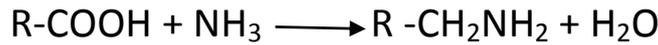
في الوسط الحمضي تمنح ذرة النتروجين زوج الكتروني إلى البروتون (رابطة تساندية)، بحيث يكتسب المركب الشحنة الموجبة ويتشكل ملح كلور أو بروم كما في المثال التالي:



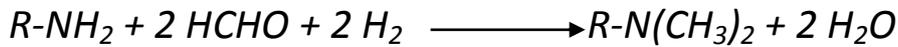
أمين أولي

ملح ألكيل أمونيوم

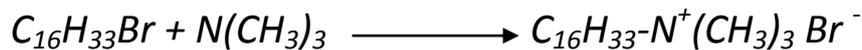
تصنع الأمينات الدسمة من الحموض الدسمة حيث ينتج عن التفاعل أمين أولي:



ويستخدم غالباً في هذه المركبات سلسلة ألكيلية طويلة واحدة لذلك يصنع الأمين الثانوي والثالثي وألكيل الأمونيوم باستخدام الفورم ألدهيد مثلاً، كما في التفاعل:



أو يمكن استخدام تفاعل ضم بروميد الألكيل مع ثلاثي ميثيل أمين كما في المثال التالي:



حيث نحصل على بروميد السيتيل ثلاثي ميثيل أمين Cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB) أكثر تلك المواد استخداماً.

تشكل هذه المواد فقط 5-6% من الانتاج العالمي للمواد الفعالة، بسبب ارتفاع كلفة إنتاجها، وتستخدم عادة في المنتجات الراكدة مثل تطرية القماش، مكيف الشعر، ونظراً لفعالها المضاد للبكتريا تستخدم في صناعة المعقمات الخاصة بالمشافي [6].

1-2-1-3- مواد فعالة سطحياً لأيونية nonionic surfactant:

لا تتأين هذه المواد في المحاليل المائية حيث تحوي جزيئاتها على جزء هيدروفوبي عبارة عن ألكيل أو ألكيل بنزن (12-15 ذرة كربون)، وجزء هيدروفوبي يتألف من مجموعات قطبية غير شاردية عبارة عن سلسلة بولي إيثيلين غليكول، المصنعة ببلمرة أكسيد الإيثيلين يطلق عليها اسم إيتوكسيلات poly EO، ويتم تمييه هذه الجزيئات بتشكيل روابط هيدروجينية بين ذرات الأكسجين في مجموعة الأوكسي وجزيئات الماء [10,11].

أصبحت هذه المواد تشغل في السنوات الأخيرة نسبة عالية من إنتاج المواد الفعالة نظراً لفعاليتها العالية، وتكاليف إنتاجها الرخيصة. وتستخدم كمواد مانعة للرغوة، ومواد تنظيف في المياه القاسية وفي الأوساط المعتدلة والحمضية والقلوية وفي صناعة العطور ومواد التجميل كونها لا تخرش الجلد وليست سامة (باستثناء نونيل فينول)، وتدخل غالباً كمزيج مع مركبات أخرى في معظم المنتجات الصناعية ويمكن الحصول منها على مواد ذات خواص محددة بفضل التحكم بالزمرة الهيدروفيلية [6].

ومن أهم المواد التي تنتمي للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية:

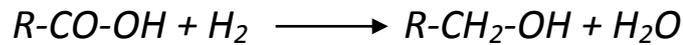
1-3-1-2-1- إيتوكسيلات الكحول الدسمة:

Ethoxylated Linear Alcohols $(C_nE_m) C_nH_{2n+1}-O (CH_2-CH_2-O)_m H$

(n=12-15 , m=3-10 تكون القدرة التنظيفية في قيمتها العظمى)

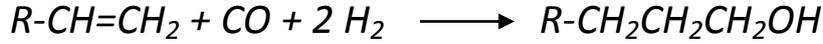
وتعرف أيضاً بإيتوكسيلات الكحولات الدسمة ethoxylated fatty alcohols ، ألكيل بولي أوكسي إيثيلين غليكول alkyl polyoxyethylene glycol، أحادي ألكيل - متعدد أكسيد الإيثيلين غليكول monoalkyl-poly Oxyethylene glycol يتم الحصول عليها بأكسلة الكحولات الدسمة التي تحوي سلسلة ألكيلية خطية، حيث تقسم الكحولات المنظفة بحسب المصدر الأساسي إلى كحولات زيتية وكحولات نفطية [12].

تحضر الكحولات الزيتية بدرجة الحموض الدسمة الناتجة عن تصنيع الزيوت الطبيعية مثل زيت جوز الهند وزيت النخيل، (درجة حرارة 150°م، بوجود وسيط من كروميت النحاس) [6].

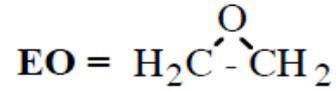
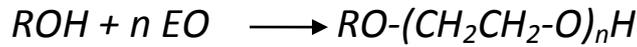


وتحضر الكحولات ذات المنشأ النفطي من الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة (الأوليفينات) الناتجة عن عمليات تصنيع النفط مثل الإيثيلين والبروبيلين، بتفاعلها مع مزيج غازي من أول

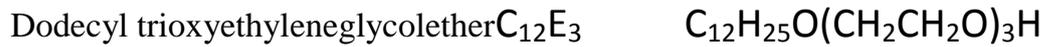
أكسيد الكربون والهيدروجين بوجود وسيط من الكوبالت وضغط 200 جو، ويتم باستخدام هذا التفاعل الحصول على الكحول الأولي مباشرة دون المرور بالألدهيد، يدعى تفاعل أوكزو OXO [6]:



تتم بعد ذلك عملية بلمرة أكسيد الإيتلن على الكحول الناتج بوجود وسيط قلوي (KOH، NaOH)، وبغياب الهواء حيث يتم الحصول على عدد كبير من الأوليغيميرات يكون فيها نسبة الكحولات غير المتفاعلة معادلة لجزيئات الإيتوكسيولات. يستمر التفاعل حتى انتهاء كمية أكسيد الإيتلن، وهكذا يمكن التحكم بدرجة الأكسلة.

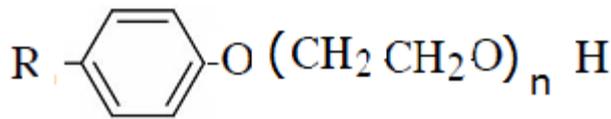


تختلف خواص الأداء لإيتوكسيولات الكحول باختلاف طول سلسلة الألكيل ودرجة تفرعها، وطول سلسلة متعدد أكسيد الإيتلن. وتعتبر هي المنتجات المثلى البديلة لإيتوكسيولات النونيل فينول حيث أنها تتفكك في الطبيعة بنسبة أكبر ولا يوجد أي اعتراض على تفككها لأن التأثير على البيئة المائية يكون أقل بكثير من تأثير النونيل فينول [6]. ومن تلك المواد المستخدمة في البحث :



1-2-1-2-3-2-إيتوكسيولات ألكيل فينول:

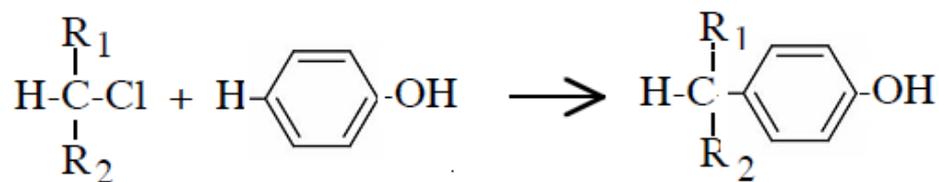
Ethoxylated Alkyl-PHENols APE_n



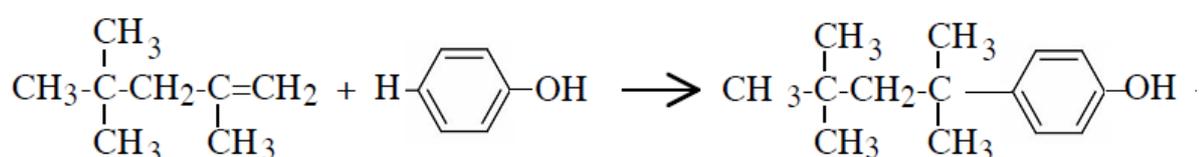
R- جذر ألكيلي خطي أو متفرع، n = 8-18

تصنف إيتوكسيولات ألكيل فينول في زمرة المواد الفعالة اللاأيونية، وهي شائعة الاستخدام منذ أكثر من أربعين عاماً نظراً لفعاليتها وسهولة تداولها وتصنيعها. ولكن بسبب سميتها الكبيرة على البيئة المائية صدر تشريع دولي للحد من استخدامها بتركيز وزني أكبر من 0.1% منذ عام 2005 [13]، وتم استبدالها بإيتوكسيولات الكحول.

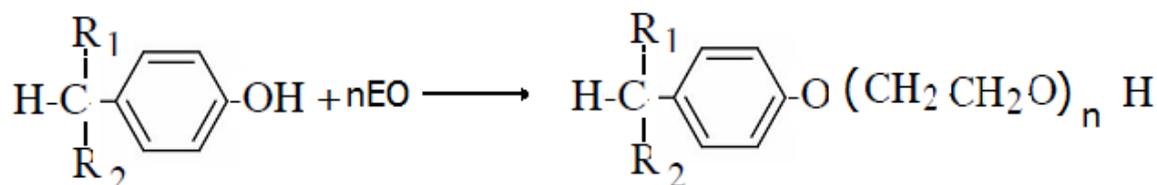
تحضر هذه المواد بطريقتين تعتمد الأولى على ألكلة الفينول بحسب (فريدل - كرافت) المعروف [6]:



والطريقة الثانية تتألف من إضافة α -أوليفين على الفينول حيث يتم الحصول على نونيل، دودوسيل، أوكتيل فينول [6]:

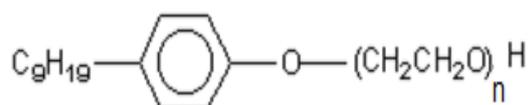


يتم بعد ذلك تفاعل الأكسلة كما في السابق [6]:



وبما أن هذه المواد لا تتحلل بيولوجياً لذلك تحولت الأنظار نحو المنتجات الأكثر خطية [13]. وأكثر تلك المركبات شيوعاً نونيل فينول إيتوكسيلات الذي ينتج من ألكلة الفينول باستخدام مزيج من النونان بوسط حمضي [6].

NonylPhenolEthoxylate(NPEn)



4-1-2-1- مواد فعالة سطحياً أمفوتيرية Amphoteric Surfactants

تحتوي هذه المركبات في جزيئاتها على زميرتين وظيفيتين : أحدهما حمضية، والثانية أساسية يختلف سلوك هذه المواد تبعاً لـ pH الوسط. مثل ألكيلات الحموض الأمينية، الجدول (2):

الجدول (2) : سلوك المادة الفعالة سطحياً الأمفوتيرية في مختلف الأوساط

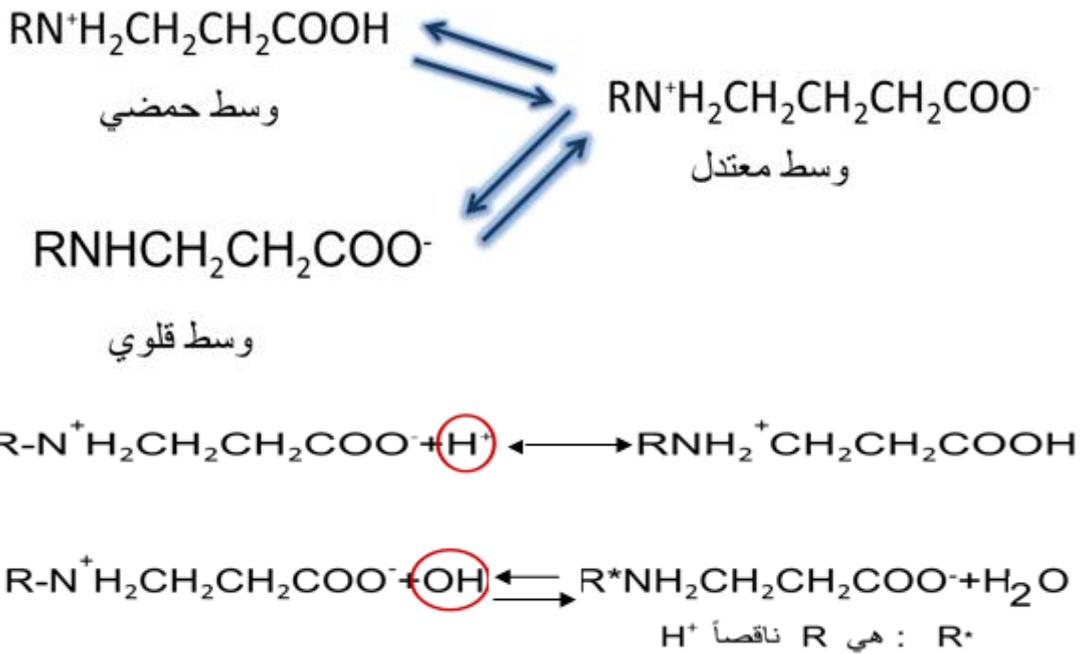
سلوك المادة	pH الوسط
المواد الكاتيونية	pH < 4
المواد الأنيونية	pH > 9
المواد اللأيونية	pH = 4 - 9

تنتمي إلى هذه الطائفة ألكيلات الحموض الأمينية:



تنتمي أيضاً إلى هذه الطائفة جميع الحموض الأمينية الطبيعية والبروتينات.

يمكن تمثيل خواص هذه المواد بالمعادلات التالية:



تستخدم هذه المواد كمواد منظفة في المحاليل الحمضية والأساسية وتستخدم أيضاً في التعقيم، وبسبب طراوتها وخواصها شديدة الرغوة تستخدم في منتجات العناية الشخصية، ولكنها لم تجد انتشاراً على الرغم من فعاليتها بسبب صعوبة استحصالها وارتفاع تكاليف إنتاجها [2].

1-2-2-2-1- المواد البناءة Buiders:

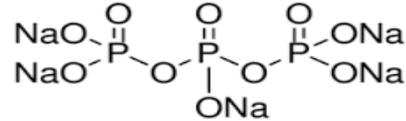
تضاف المواد البناءة إلى منتجات التنظيف لتؤثر في أدائها وذلك من خلال عدة وسائل:
أولاً – تخليص محلول الغسيل من الأيونات المعدنية المسببة لعسرة المياه (أيونات الكالسيوم والمغنزيوم) وذلك إما بترسيب أيونات الكالسيوم و المغنزيوم بتشكيل أملاح غير منحلة تترسب بعيداً عن المحلول، أو باحتجاز تلك الشوارد بإحاطتها بشوارد سالبة الشحنة، ويفضل الاحتجاز أكثر من الترسيب لأن الشوارد المترسبة يمكن أن تعود إلى السطح خلال عملية التنظيف مما يؤدي لظهور قشور بيضاء أو حراشف.

ثانياً – تعمل على المحافظة على قلوية محلول التنظيف، فالأوساخ الحمضية تخفض pH الوسط إلى أقل من الدرجة المثلى اللازمة لعمل المادة الفعالة بشكل جيد وبذلك تعمل المواد البناءة كمحلول موقى ضد الأوساخ الحمضية بتعديلها لـ pH عند الحد الملائم من القلوية.
ثالثاً- تشتت دقائق الأوساخ الكبيرة إلى أجزاء صغيرة.

رابعاً- منع إعادة تموضع الأوساخ، وذلك بزيادة الشحنة السالبة الموجودة مسبقاً مما يمنع ارتباطها ببعضها البعض وإعادة تموضعها على السطح المنظف مؤخراً.
خامساً- تبقى المواد البناءة جزيئات الوسخ معلقة بشكل يساعد في عملية الشطف [4].
وأكثر المواد البناءة شيوعاً هي:

1-2-2-2-1- تري بولي فوسفات الصوديوم:

Sodium Tripolyphosphate (STPP)



أحد أكثر المواد البناءة استخداماً، خاصة في بودرة غسيل الملابس، ومهمته إزالة عسرة المياه بواسطة حجز الأيونات المسببة للعسرة، وتحطيم دقائق الوسخ إلى أجزاء صغيرة وإبقائها معلقة. وغالباً يتشارك مع مينا سيليكات الصوديوم بفعل تآزري بحيث يعملان معاً أفضل من عمل كل منهما على حدى. إلا أن كثيراً من الدول تمنع استعماله حالياً لتسببه بنمو الطحالب وتأثيره على الأحياء المائية [3].

1-2-2-2-2-1- فوسفات ثلاثية الصوديوم:

Trisodium Phosphate (TSP)



وهو ملح ثلاثي لحمض الفوسفوريك، يستخدم لإزالة عسرة المياه بالترسيب، ولكنه أيضاً يؤثر على الأحياء المائية [3].

1-2-2-2-3- كربونات الصوديوم:

Sodium Carbonat



يدعى رماد الصودا soda ash ويعتبر من أكثر المواد البناء استخداماً في المنظفات المنزلية بسبب كلفته المنخفضة وقلويته العالية، ويستخدم لإزالة عسرة المياه بالترسيب، وبالاشتراك مع تري بولي فوسفات يمنع ظهور الحراشف أو القشور البيضاء [3].

1-2-2-2-4- ميتا سيليكات الصوديوم:

Sodium Metasilicate

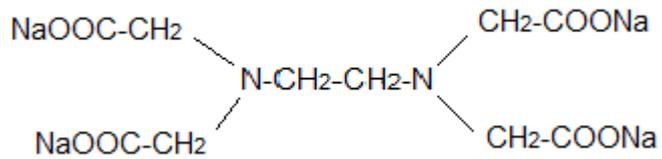


عضو من عائلة سيليكات الصوديوم والتي هي مركبات ناتجة من ثنائي أكسيد السيليكون وأكسيد الصوديوم، وعلى الرغم من أنه غير كافي لإزالة عسرة المياه إلا أنه يضمن قلوية محلول الغسيل، ويؤمن حماية للمعادن الطرية مثل الألمنيوم والنحاس والزنك من تأثيرات التآكل الناتج عن القلوية العالية لمحاليل التنظيف، ويخفض السيليكا أيضاً إعادة تموضع الأوساخ [3].

1-2-2-2-5- رباعي أسيتات إيتلن ثنائي أمين الصوديوم EDTA :

Sodium Ethlenedeamine

Tetraacetate



يتميز بقدرته على الاحتجاز لإزالة عسرة المياه، ويعيق تشكل القشور البيضاء حتى عند التراكيز المنخفضة، ويحسن القابلية للحموضة، ويتميز أيضاً بانحلاليته المرتفعة (60%) [3].

1-2-2-2-6- هيدروكسيد الصوديوم:

Sodium Hydroxide



ويدعى صودا كوستيك يستخدم لرفع قلوية المنظفات التي تحتاج لتعديل الحموضة العالية للأوساخ، ولا يشارك في إزالة عسرة المياه أو ترسيب الأوساخ [3].

1-2-2-7- كبريتات الصوديوم:

Sodium Sulfate



يستخدم في صيغ بودرة الغسيل لإزالة عسرة المياه بالترسيب، ذو كلفة منخفضة [3].

1-2-3- المواد القاصرة :

وهي مواد لاعضوية تضاف للتخلص من البقع الملونة القابلة للقصر، حيث تتضمن عملية القصر إزالة اللون كلياً أو جزئياً أو التخفيف من حدته ، وتجري عادة على النسيج لمنحه اللون الأبيض الناصع ، تفسر هذه العملية كيميائياً بعملية أكسدة وإرجاع للمواد الملونة. وقد استخدم هيبوكلوريت الصوديوم كعامل قصر فعال لكنه غير لطيف على الأنسجة والألوان، لذلك تحولت الأنظار إلى استخدام الأوكسجين الفعال الناتج عن الماء الأوكسجيني، وذلك باستخدام المواد القاصرة التي تعتمد على التفكك بوجود مادة منشطة تدخل التفاعل كحفاز لتعطي الماء الأوكسجيني، ومن هذه المواد المستخدمة في مساحيق الغسيل:

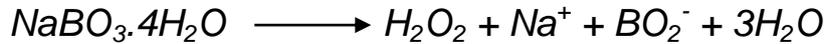
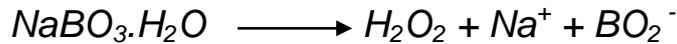
1-3-2-1- بربورات الصوديوم :

احتلت المرتبة الأولى في صناعة المنظفات، وتظهر هذه المادة بأشكال بلورية تستخدم الصناعة منها فوق بورات الصوديوم الأحادية والرباعية الماء :

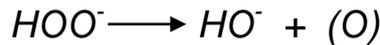
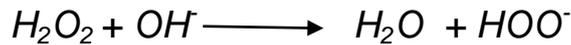
Sodium Perborate (SPB)



تتفكك فوق البورات محررة الماء الأوكسجيني وفق التفاعل [14] :



يتفكك الماء الأوكسجيني في الوسط القلوي ليعطي أيون فوق الهيدروكسيل :



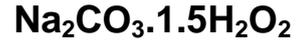
المسؤول عن عملية القصر الذي يتعلق تركيزه بدرجة الحرارة و pH الوسط، حيث لا يظهر تأثير البربورات في درجات حرارة أقل من درجة الحرارة 60° م وقيمة pH أقل من 9.

وتتميز البربورات أحادية الماء عن البربورات رباعية الماء بانحلاليتها الأعلى وثباتيتها الأفضل ، إلا أن التأثير الضار لمياه الغسيل الحاوية على البورات على التربة الزراعية جعلت بعض الدول تميل إلى استخدام فوق كربونات الصوديوم .

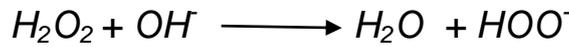
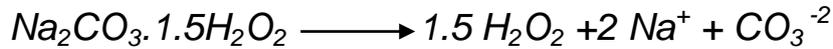
1-2-3-2- فوق كربونات الصوديوم :

ذو شكلين بلوريين

Sodium Percarbonate (SPB)



تعطي فوق كربونات الصوديوم في المحلول المائي في الوسط القلوي (PH =9) أيون فوق الهيدروكسيل كما في التفاعلات التالية [15] :



تتمتع فوق الكربونات بانحلالية عالية (175غ/ل) عند درجة الحرارة 30 °م، وهذا يؤدي إلى تسريع تشكيل المادة المؤكسدة، وليس لها أثر ضار على البيئة وتلعب دوراً هاماً في التعقيم والقضاء على البكتيريا. وبسبب كثافتها العالية (1000غ/ل) يمكن استخدامها في المنظفات عالية التركيز (كومبكت)، ولكن عيبها الوحيد أنها تتفكك عند تخزينها لمدة طويلة في الطقس الحار (40° م) [16].

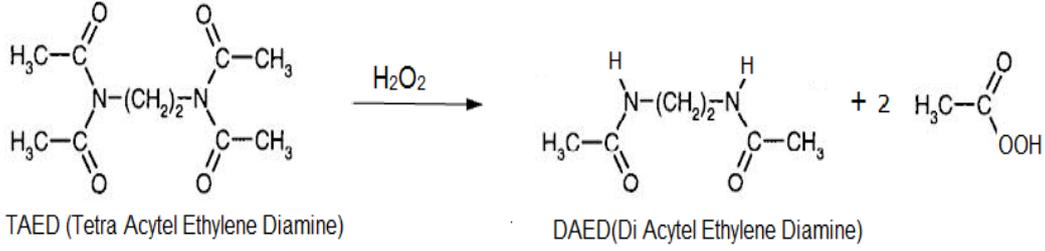
1-2-4- منشطات المادة القاصرة PerActive:

تستخدم المنشطات للحصول على فعل القصر عند درجات الحرارة المنخفضة مع المحافظة على الأنسجة والألوان بالإضافة إلى دورها المطهر والمعقم , ويمكن للمنشط أن يكون مادة عضوية من طبيعة هيدروفيلية (Tetra Acetyl Ethylene Diamine - TAED) أو من طبيعة هيدروفوبية (Sodium Nonanyl Oxy Benzene Sulphonate - SNOBS)، كما استخدمت المعقدات المعدنية [17].

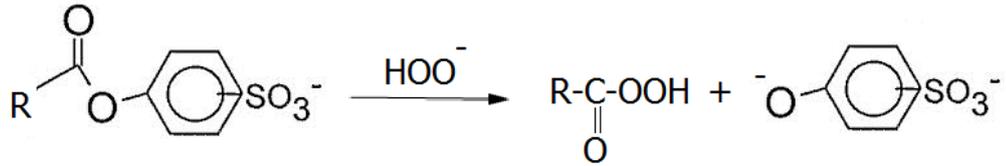
يدخل هذا المنشط كحفاز في عملية تفكك الماء الأكسجيني الناتج عن المادة القاصرة ، حيث ينتج من تفاعل هذا المنشط مع الماء الأكسجيني (أو أيون فوق الهيدروكسيل) فوق حموض عضوية (R-C=OOOH).

ف عند استخدام TAED كمنشط يتفاعل مع الماء الأكسجيني مشكلاً جزيئين من فوق حمض الخل، بالإضافة إلى ثنائي أسيتيل إيتيل ثنائي أمين الذي يتحلل بيولوجياً بسهولة، ويتم التفاعل خلال بضع دقائق عند (PH > 8) بدرجة حرارة الغرفة ويعرف التفاعل على أنه تفاعل حلمهة

[18]:



يقوم فوق حمض الخل بالتفاعل مع عدد كبير من البقع المستعصية بفعله المؤكسد، ولا يسبب تلفاً في ألياف النسيج إضافة إلى دوره كمعقم ومطهر ومزيل للروائح غير المستحبة، إلا أنه يؤثر على الألوان فيزيلها جزئياً لذلك مُنع استخدامه في بعض الدول الأوروبية. أما المنشط SNOBS فيتحلّمه معطياً فوق حمض غير منحل ينتشر بصعوبة ويشكل راسب على الأجزاء المطاطية لآلة الغسيل مسبباً تخریبها، ويستخدم بشكل خاص في أمريكا واليابان حيث الغسيل في درجات الحرارة المنخفضة [19]:

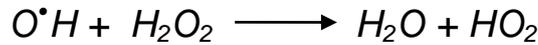


وقد استخدم مؤخراً منشط لاعضوي (YWB-607) كنوع جديد من المنشطات لفوق بورات الصوديوم يعمل بألية مختلفة للحصول على الأكسجين المؤكسد كما في التفاعلات التالية [73]:

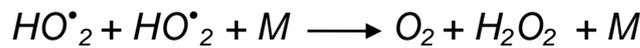
التفاعل البدائي



التفاعلات المتتالية



التفاعل النهائي



(M : أي ذرة)

يضاف YWB-607 إلى مساحيق التنظيف بشكل بودرة ذات لون أزرق أو أخضر بنسبة 1.5%، ويعتبر فعال جداً في إزالة جميع البقع (الدم والكافور --) وفي درجات الحرارة المنخفضة (40-60°م) ويعتبر صحياً وصديقاً للبيئة حيث أنه خالي من العناصر السامة والملوثة بيئياً.

1-2-5- المسطعات الضوئية Optical brighteners:

وهي مواد ذات قدرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (340-370 نانومتر) غير المرئية من الضوء وعكسه في المجال الأزرق من الطيف المرئي (420-470 نانومتر)، تضاف إلى المنظفات حيث تتوضع على خيوط النسيج مما يجعلها أكثر نضاعة. تختلف المسطعات الضوئية في بنيتها الكيميائية عن المواد القاصرة، حيث تحتوي المسطعات على عدد من الزمر القابلة للفلورة، وهي عبارة عن مجموعة من الروابط المضاعفة المتناوبة التي تمتص الضوء، ويظهر أثرها عند توضع المسطح الضوئي على حامل صلب مثل سطح القماش. أكثر المسطعات استخداماً (di,tetra,hexa- sulfonated riazinestilbene) وتضاف هذه المواد بنسبة ضئيلة لتعزيز درجة البياض، حيث أن زيادتها تسبب اصفراراً للأنسجة [20].

1-2-6- الأنزيمات Enzymes:

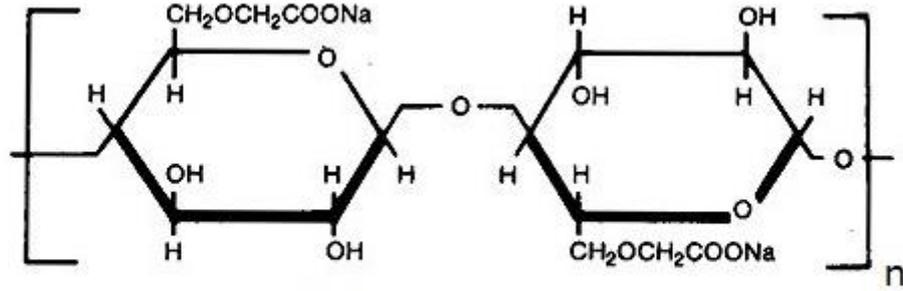
تستخدم الأنزيمات في مساحيق غسيل الملابس لمعالجة العديد من البقع النوعية عن طريق تجزئة بقع الأوساخ لقطع صغيرة لتسهيل إزالتها، كما أنها تساعد في الحفاظ على بياض الأقمشة ونضاعة الألوان، وهي عبارة عن بروتينات تعمل بشكل تخصصي فكل نوع معين من الأنزيمات يعمل على نوع محدد من البقع وتتوفر ضمن طيف يضم زمراً مختلفة:

- الأميلاز: يزيل النشاء من بقع الطعام كالشوكولا ومرق اللحم، حيث يقوم بتحطيم جزيئة النشاء.
- البروتيناز: يزيل بقع البروتين كالدوم والبقع البيولوجية الأخرى، حيث يحطم جزيئة الدهن فتسهل إزالتها.
- الليباز: يزيل البقع الشحمية كالزيت والدهن والزبدة بتحطيم جزيئة الدهن فتسهل إزالتها حتى أنه يأخذ جزءاً من دور المادة الفعالة المختصة بإزالة الدسم.
- كربوكسي هيدرولاز: يزيل بقع العوامل المكثفة مثل الصمغ في المرق والمثلجات، بحيث يحطم جزيئة الصمغ لقطع أصغر [21,22].

1-2-7- البوليميرات Polymers:

البوليميرات جزيئات مؤلفة من عدة وحدات صغيرة تدعى مونوميرات، تلعب البوليميرات دوراً في عملية الغسيل تتضمن إبقاء الوسخ معلق في سائل الغسيل ومنع التصاقه بالأقمشة بالإضافة إلى حماية وتنعيم القماش ومنع انتقال الصباغ، حيث تعمل البوليميرات كمادة مساعدة للمواد الفعالة وكذلك تعزز نشاطات الأنزيمات. ومن البوليميرات التقليدية الأكثر استخداماً:

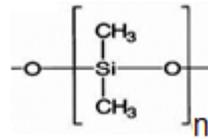
كربوكسي ميثيل سيلولوز cmc: ذو السلسلة الطويلة المماثلة للسلولوز الطبيعي (القطن)، يتوضع cmc على سطح القماش معدلاً كثافة شحنة السطح مما يخفض من توضع الأوساخ، ويشكل طبقة على قطن الأقمشة فيمنع توضع الأوساخ من جديد على الأقمشة أثناء الغسيل . [23]



بنية كربوكسي ميثيل سيلولوز

1-2-8- مواد التحكم بالرغوة :

استخدمت الحموض الدسمة وأملاحها القلوية (الصابون) لفترة طويلة من أجل ضبط الرغوة في المساحيق الآلية ، وحالياً يستخدم مضادات رغوة سيليكونية ، حيث تستخدم معظم المصانع ما يعرف بالزيت السيليكوني (Polydimethylsiloxane) بنسب ضئيلة في صيغة المنظف [24] .



Polydimethylsiloxane (PDMS)

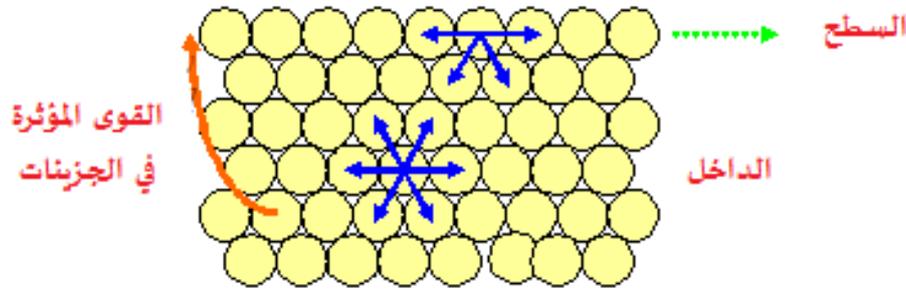
1-2-9- العطر:

تستخدم العطور المنعشة في مساحيق تنظيف الملابس وبتجاهات مختلفة (فواكه ، زهور ..)، ويعد العطر المستخدم في المسحوق أحد العوامل الأساسية التي تجذب المستهلك، ويضاف بكمية قليلة جداً [25].

1-3-1- ترموديناميك الطبقة السطحية:

1-3-1- مفهوم التوتر السطحي:

إن الخواص الفيزيائية والكيميائية للطبقة السطحية (الطبقة الفاصلة بين الأطوار) تختلف جذرياً عن خواص الأجزاء الداخلية، حيث تنشأ في الطبقة السطحية قوى جزيئية أو حقل قوى إضافية لأن جزيئاتها تتلقى ضغطاً جزيئياً داخلياً (محصلة القوى المؤثرة على سطح السائل) سببه عدم توازن قوى الترابط الجزيئية في الطبقة السطحية يحاول جذب جزيئات السائل من السطح نحو الداخل، ويبين الشكل (2) تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات على سطح السائل وفي داخل السائل [26,27].



الشكل (2) : قوى التوتر السطحي

أي لنقل الجزيئات من الداخل إلى السطح يتعين صرف عمل ضد قوى الترابط الجزيئية، يعرف العمل اللازم لصنع 1cm² من السطح الفاصل بين الأطوار في عملية متوازنة وبدرجة حرارة ثابتة بالتوتر السطحي Surface tension ويدعى أيضاً بالطاقة بين الطورين، يرمز له σ . يقاس التوتر السطحي في الجملة السغئية بدينه/سم، وفي الجملة الدولية ب نيوتن/م (1 نيوتن/م = 10³ دينه /سم [4,26,28] :

$$(1) \quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, n_i}$$

ويتميز التوتر السطحي بأنه :

- ليس واحداً لكل السوائل، وذلك لأنه يتعلق بحجمها الجزيئي وقطبية الجزيئات وقدرتها على تشكيل رابطة هيدروجينية فيما بينها، ويعتبر التوتر السطحي للماء أكبر من التوتر السطحي للسوائل العادية الأخرى في حين أنه أقل من التوتر السطحي للأملاح والفلزات المصهورة.

- عند ارتفاع درجة الحرارة تتمدد المادة وتضعف قوى التجاذب المتبادل بين الجزيئات الواقعة داخل المادة وعلى الطبقة السطحية. وعلى هذا ينخفض التوتر السطحي كلما ارتفعت درجة الحرارة.
- يؤثر التوتر السطحي في العديد من خواص السوائل مثل فعل الأنابيب الشعرية، تبليل السطوح، وتشكيل القطرة [27,29].
- تختلف الخواص السطحية للمحاليل عن الخواص السطحية للسوائل النقية في أن تركيب الطبقة السطحية مختلف إلى حد ما عن تركيب الطبقات الداخلية للمحلول. وقد يرتبط التوتر السطحي للمحلول ارتباطا شديدا بتركيب الطبقة السطحية. فالعملية التي تجري تلقائيا هنا هي العملية التي تزداد بموجبها في الطبقة السطحية كمية ذلك المكون من مكونات المحلول الذي تؤدي إضافته إلى انخفاض التوتر السطحي، وتقاوم هذه العملية عملية الانتشار الناجمة عن الحركة الحرارية للجزيئات والتي تساعد على تساوي التركيز في جميع أجزاء المحلول. ويتحقق التوازن بنتيجة هاتين العمليتين المتعاكستين. وعند التوازن، يزداد الاختلاف بين تركيب الطبقة السطحية وتركيب المحلول ككل كلما اختلف تأثير المكونات على التوتر السطحي. فالمكون الذي يخفض التوتر السطحي للمحلول هو في أغلب الأحيان ذلك المكون الذي يتمتع في الحالة النقية بتوتر سطحي أقل. وتؤدي إلى حدوث انخفاض شديد في التوتر السطحي حتى ولو كانت تراكيزه صغيرة. ويعود ذلك إلى أن تركيز المادة، التي تخفض التوتر السطحي يزداد في الطبقة السطحية بالمقارنة مع تركيزها في حجم المحلول. هذا وتطلق تسمية الامتزاز (adsorption) على ظاهرة الاختلاف بين كمية المكون في الطبقة السطحية وكميته في الطبقات الداخلية [26,29,30].

1-3-2- معادلة جيبس في الامتزاز:

يمكن كتابة الشكل العام لتابع الحالة للطاقة الحرة في الطبقة السطحية لمحلول يحوي n_i مكون بالشكل [4]:

$$(2) \quad dF^A = -SdT - Pdv + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^A$$

وبمكاملة هذه العلاقة عند درجة حرارة ثابتة:

$$(3) \quad F^A = \sigma A + \sum \mu_i n_i^A$$

وبالتفاضل التام وفق مصطلح رياضي:

$$(4) \quad dF^A = \sigma dA + Ad\sigma + \sum \mu_i dn_i^A + \sum n_i^A d\mu_i$$

تتفق المعادلة (3) مع المعادلة (1) في حالة:

$$(5) \quad A d\sigma + \sum n_i^A d\mu_i = 0$$

$$(6) \quad d\sigma = \sum \frac{n_i^A}{A} d\mu_i = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad \text{ومنها:}$$

Γ_i - هو تركيز المكون i عند السطح، أو امتزاز جيبس في الطبقة السطحية، ويقترَب Γ_i من تركيز المكون i في المحلول (C) كلما كان تركيز المكون i صغيراً.

باعتبار أن المحلول يتكون من مكونين فقط (1) هو المحل (هو الماء) ، (2) يمثل المادة المنحلة، وبافتراض أن الماء لا يتراكم على السطح (الماء يمتز نفسه)، هذا يعني أن $\Gamma_1=0$ ، وحيث أن الكمون الكيميائي للمكون (2) على السطح عند التوازن مساوياً له في داخل المحلول ويساوي:

$$(7) \quad d\mu_2 = RT d\ln(C_2)$$

R - ثابت الغازات العام (8.314 جول / مول .كلفن).

T - درجة الحرارة (كلفن).

C_2 - تركيز المادة المنحلة في المحلول.

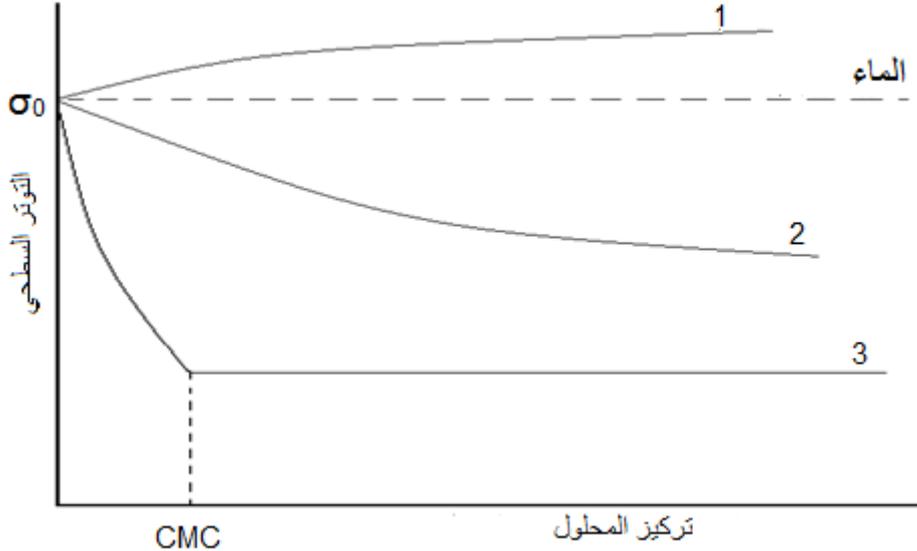
تصبح المعادلة (6) على النحو التالي:

$$(8) \quad \Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d\ln C_2} = - \frac{C_2}{RT} \frac{d\sigma}{dC_2}$$

وهي معادلة جيبس في الامتزاز [4,29].

1-3-3- الفعالية السطحية :

يمثل الحد $\frac{d\sigma}{dC_2}$ الفعالية السطحية أو تغير التوتر السطحي بتغير التركيز (لوغارتم التركيز) للمادة المنحلة (المكون 2)، ويمكن حساب امتزاز جيبس Γ باستخدام المنحني الممثل لذلك التغير ومن ميل المماس [27]، كما في الشكل (3):



الشكل (3) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لكل من : (1) محاليل الاكتروليتات ، (2) محاليل المواد العضوية ، (3) محاليل المواد الفعالة سطحياً [27].

نميز حالتين :

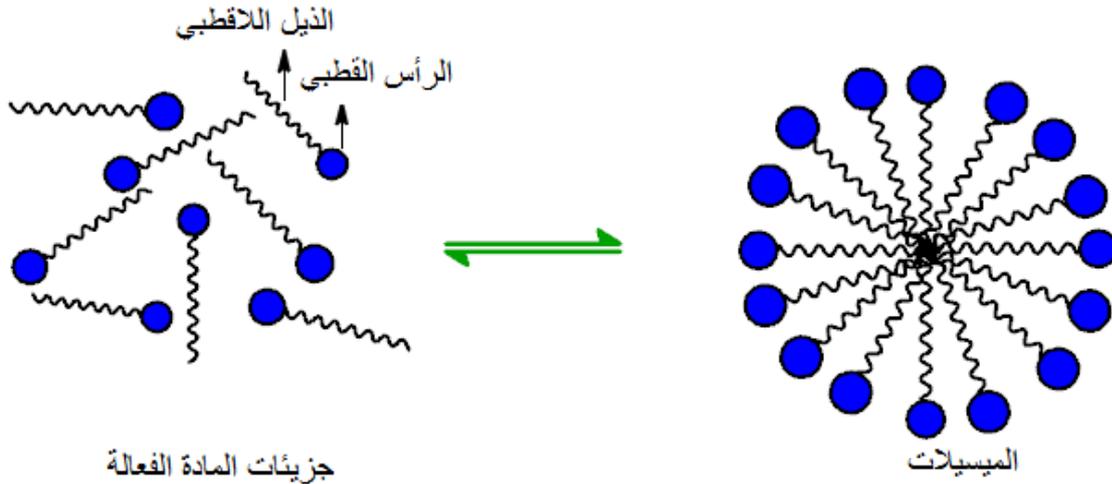
- الامتزاز سلبي : $\frac{d\sigma}{dC_2} < 0$ تتزايد σ عند زيادة C زيادة قليلة قريبة من σ_0 , ومنه $\Gamma_2 > 0$ أي تركيز المادة المنحلة في الطور الحجمي < تركيزها في الطبقة السطحية، لأن قوى التأثير بين جزيئات المحل والمادة المنحلة كبير وذلك في حالة المواد غير الفعالة سطحياً، وهي مواد تؤدي إنحلالها إلى زيادة التوتر السطحي، حيث تكون المادة المنحلة أكثر قطبية من المحل وتضم المحاليل المائية للالكتروليتات.
- الامتزاز إيجابي : $\frac{d\sigma}{dC_2} > 0$ تتناقص σ عند زيادة C , ومنه $\Gamma_2 < 0$ أي تركيز المادة المنحلة في الطور الحجمي > تركيزها في الطبقة السطحية وذلك في حالة المواد العضوية و **المواد الفعالة سطحياً**، التي يؤدي إنحلالها يؤدي إلى نقصان التوتر السطحي للمحلول، حيث تكون المادة المنحلة أقل قطبية من المحل وتضم أكثر المواد العضوية القابلة للانحلال في الماء [29,31].

1-4-1-الميسيلات :

1-4-1- مفهوم الميسيلات :

عند انحلال المواد الفعالة سطحياً في المحلات القطبية مثل الماء، فإن أيوناتها تتركز في الطبقة السطحية بشكل أكبر من تركيزها داخل المحلول بحيث يكون الجزء الهيدروفوبي باتجاه الهواء [7].

وعند زيادة التركيز حتى حالة الإشباع تتجمع جزيئات المادة الفعالة بشكل كروي بحيث تتجه نهاياتها الهيدروفيلية نحو الداخل والهيدروفوبية نحو الخارج لتشكل ما يسمى الميسيلات. يبين الشكل (4) رسم توضيحي لبنية الميسيلات [26,32].



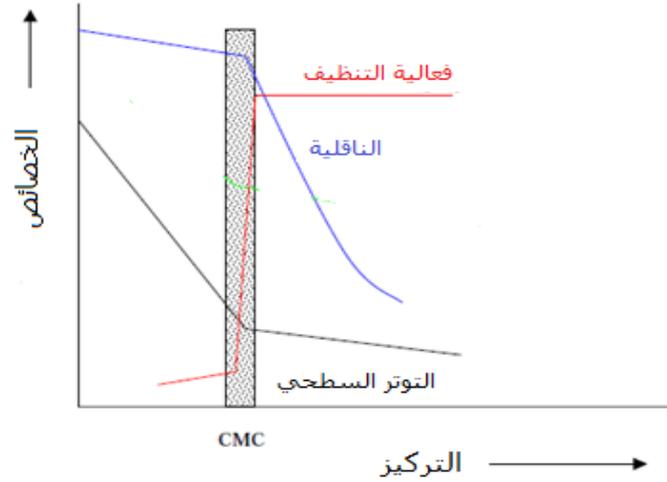
الشكل (4) : تشكيل الميسيلات [7]

يزداد عدد الميسيلات في المحلول بزيادة التركيز حتى حد معين حيث تبدأ الميسيلات الكروية بالتأثر فيما بينها مما يؤدي إلى تشوهها وسعيها لأخذ شكل اسطواني ولفي، وعند تركيز أكبر بـ 10-15 مرة تتغير البنية الميسيلية إذ تشكل هذه المواد مع المحل بنية سائلة بلورية تعطي عند طرد الماء منها بنية هلامية ثم بلورية صلبة [31-33].

1-4-2- التركيز الحدي الميسيلي *Critical Micele Concentration* :

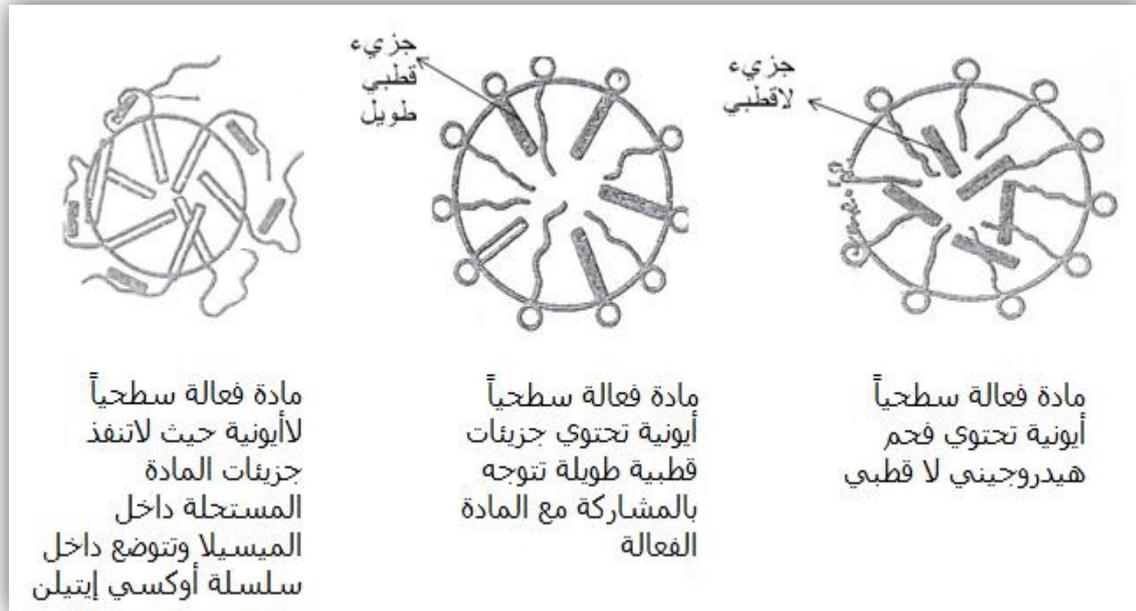
تنخفض قيمة التوتر السطحي بزيادة تركيز المادة الفعالة حتى حد معين من التركيز يبدأ عنده تشكل الميسيلات يدعى التركيز الحدي الميسيلي **CMC** [34] الشكل (3).

إن تشكيل المواد الفعالة للميسيلات يمنحها الخواص الأساسية المميزة لها في الانحلالية ويحدد فعاليتها في التنظيف فالقيمة المنخفضة لـ CMC يعني فعالية سطحية أعلى، و فعالية المنظف تكون في أقصاها عند التركيز الحدي للتشكل الميسيلي كما هو واضح في الشكل (5):



الشكل (5) : تغير خواص المحلول عند CMC [35]

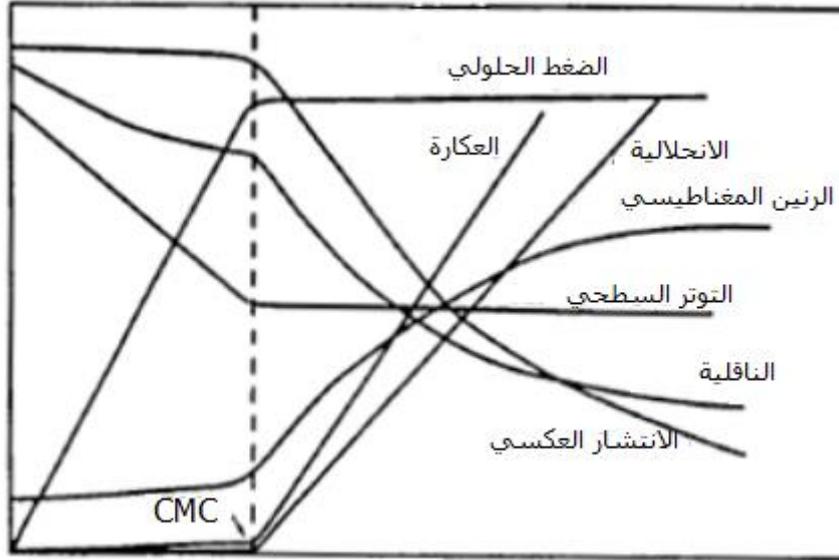
تلعب الميسيلات دوراً أساسياً في عملية التنظيف، وتختلف آلية عملها باختلاف طرق احتواء جزيئات المادة المستحلة في الميسيلات حسب طبيعة هذه المواد . نمثل ذلك في الشكل (6):



الشكل (6) : طرق مختلفة لاحتواء المادة المستحلة داخل البنية الميسيلية [29]

3-4- تحديد التركيز الحدي الميسيلي:

تعتمد طريقة تحديد CMC على عرض للتغير الحاد للخواص الفيزيائية والكيميائية لمحاليل المواد الفعالة سطحياً بزيادة تركيزها، الشكل (7):



الشكل (7) : تغير التركيز مع بعض الخواص الفيزيائية لمحاليل المواد الفعالة المشكلة للميسيلات [32,33]

وهناك طرق متعددة أكثرها استخداماً [32] :

- التفلور الطيفي (fluorescence spectroscopic techniques) :
يدرس تغيرات التفلور الضوئي بوجود صبغ عضوي هيدروفوبي (برتقالي الأكردين أو الفلوريسين) يحتجز داخل البنية الميسيلية، حيث يتم الحفاظ على تركيز ثابت للصبغ، ويتغير تركيز المادة الفعالة سطحياً. نرسم المنحني البياني لتغيرات النسبة المئوية للتفلور وتركيز المادة الفعالة نحصل على منحنى له شكل حرف S تعد النقطة الانتصافية له قيمة CMC [34,38].
- المقياس الضوئي الطيفي Spectroscopic PHotometer :
تقاس الامتصاصية في المجال المرئي باستخدام جهاز الامتصاص الضوئي UV-Vis عند طول موجة تقريباً 500 نانومتر لمحاليل المادة الفعالة بوجود صبغ عضوي غير منحل في الماء (برتقالي الأكردين ، ---PAN) ويعتبر التركيز الذي يحدث عنده التغير الأعظمي للامتصاص هو التركيز الحدي للميسيلات. [34,39].

• الناقلية الكهربائية Electrical conductivity:

تحتل هذه الطريقة مكانة واسعة من حيث دقتها وسعة استخدامها وتعتمد على قياس الناقلية الكهربائية لمحاليل المادة الفعالة سطحياً، حيث تسلك في المحاليل المائية سلوكاً مشابهاً للكهرليات اللاعضوية، فتزداد الناقلية النوعية بزيادة تركيز المادة الفعالة الأيونية، وعند بلوغ التركيز القيمة CMC يتباطأ ازدياد الناقلية مع زيادة التركيز (نقطة انعطاف) [38,40,41].

• قياس التوتر السطحي surface tension:

وتعتبر الطريقة الأسرع و الأدق في تحديد الخصائص السطحية للمواد الفعالة سطحياً وتعين قيمة CMC، وتعتمد على قياس تغيرات التوتر السطحي بتغير تركيز المادة الفعالة حيث تنخفض قيمة التوتر السطحي بزيادة التركيز بشكل كبير حتى الوصول إلى التركيز الحدي الميسيلي يصبح التغير بطيئاً [4].

إن تحديد قيمة CMC بأي من الطرق السابقة عرضة للخطأ بشكل كبير وذلك لأن التغير في أي من الخواص الفيزيائية يحدث في مجال ضيق من التركيز [32,40].

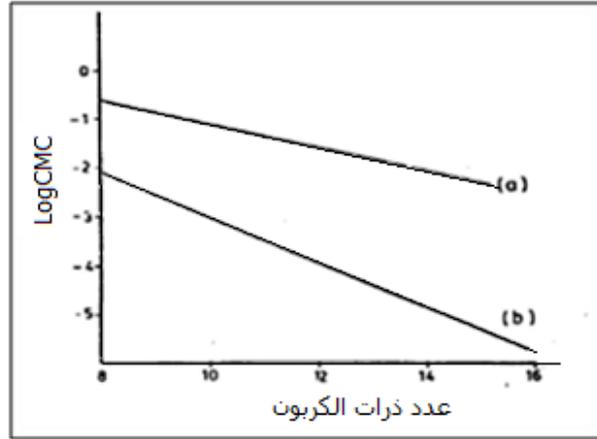
1-4-3- العوامل المؤثرة في قيمة CMC:

• تعتمد قيمة CMC على بنية المادة وطبيعة الزمرة الهيدروفيلية ، فمن أجل نفس طول السلسلة الهيدروفوبية تكون قيمة CMC للمادة الفعالة اللاأيونية > الأيونية > الكاتيونية ، [44,45]، كما يظهر في الجدول (3) التالي:

الجدول (3) : قيم التوتر السطحي لثلاث مواد فعالة سطحياً [43]

المادة الفعالة سطحياً	الاسم	الزمرة الهيدروفيلية	CMC (mol/l)
أنيونية C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	دودوسيل كبريتات الصوديوم	-OSO ₃ ⁻	8.1×10 ⁻³
كاتيونية C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	بروميد دودوسيل ، ثلاثي ميثيل الأمونيوم	-N ⁺ (Me) ₃	6.8×10 ⁻²
لاأيونية R _n (O CH ₂ CH ₂) _m OH	إيتوكسيل الكحول 7	-(O CH ₂ CH ₂) _m OH	8.7×10 ⁻⁵ (m=6; n=12)

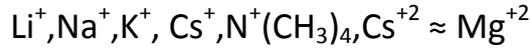
- طول السلسلة الهيدروفوبية يعتبر أحد العوامل الرئيسية المؤثرة في قيمة CMC ، بزيادة طول السلسلة الهيدروفوبية تزداد القدرة على التشكل الميسلي وبالتالي تتناقص قيمة CMC، وهذا التأثير يكون أكبر في المواد الفعالة اللاأيونية [16,46,47]. كما هو مبين في الشكل (8):



الشكل (8) : تغير قيمة CMC بتغير طول سلسلة الهيدوكربون : (a) لمادة فعالة سطحياً أيونية ، (b) لمادة فعالة سطحياً لا أيونية [42].

- تؤثر الإضافات المختلفة بشكل كبير في قيمة CMC لكل من المواد الفعالة سطحياً الأيونية واللاأيونية ، إضافة الكتروليت إلى البنية الأيونية يسبب تناقص الفعل الالكتروستاتيكي بين الرؤوس القطبية مما يؤدي إلى تناقص قيمة CMC، بينما تتأثر المواد اللاأيونية والأمفوتيرية بشكل أضعف بوجود الالكتروليتات، كذلك وجود مركبات عضوية قطبية مثل الكحولات والأميدات يؤدي إلى تناقص قيمة CMC للمواد الفعالة اللاأيونية [32,34,42].
- تؤثر درجة الحرارة في قيمة CMC، وارتفاعها غالباً يؤدي إلى تناقص في قيمة CMC وخاصة في حالة المواد اللاأيونية ، حيث بارتفاع درجة الحرارة تنفصل جزيئات الماء عن الزمر الهيدروفيلية، والذي ينتج عنه زيادة في تفاعل الزمر الهيدروفوبية وبالتالي تناقص CMC، بينما يعود تناقص CMC للمواد الفعالة الأيونية بارتفاع درجة الحرارة إلى تأثير درجة التشرذم والتي تسبب تعادل مرتبة التنافر الالكتروستاتيكي، كما يؤدي إلى تحطيم البنية المائية حول سلسلة الألكيل [31,42].
- زيادة زمر بولي أوكسي إيتيلين أيضاً للمواد الفعالة اللاأيونية يجعل الجزيء أكثر هيدروفيلية ويؤدي إلى تناقص قيمة CMC [31].
- تؤثر الشحنة المعاكسة في حالة المواد الفعالة الأيونية بدرجة التجاذب داخل المحلول بينها وبين الزمرة القطبية وبذلك تتناقص CMC مع زيادة قوة الرابطة وزيادة قطبية الشحنة

المعاكسة أي تناقص قطر الشاردة، ولذلك ففي حالة المادة الفعالة سطحياً الأيونية تتناقص قيمة CMC بالترتيب للشحنة المعاكسة:



وفي حالة المادة الفعالة الكاتيونية [42]:



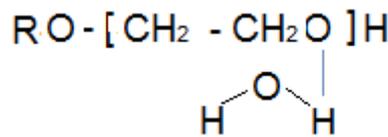
1-5-1- الخصائص المميزة للمواد الفعالة سطحياً :

1-5-1-1- نقطة كرافت Kraft Point:

تتعلق انحلالية المواد الفعالة ، فالمواد الفعالة الأيونية تزداد انحلاليتها بسرعة بعد درجة حرارة معينة تعرف بـ **نقطة كرافت**، حيث تتشكل عند هذه الدرجة الميسيلات وتزداد الانحلالية، تعتبر نقطة كرافت مهمة جداً في التطبيقات العملية خصوصاً عندما يلزم محلول مادة فعالة مركز. تزداد نقطة كرافت مع زيادة عدد ذرات الكربون في الجزء الهيدروفوبي، وتزداد بإضافة الالكتروليتات ، وكذلك تؤثر الشحنة المعاكسة [48,49].

1-5-1-2- نقطة التعكر Cloud Point:

تتناقص انحلالية المواد الفعالة اللاأيونية فوق درجة حرارة معينة تعرف بـ **نقطة التعكر** ، وذلك لأن انحلاليتها تتعلق بعملية إمامة سلسلة متعددة الإيتوكسيولات نتيجة الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء وذرات الأكسجين في زمر الإيتوكسي، و يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى نزع الماء عن السلسلة الإيتوكسيلية، و بالتالي إلى تناقص انحلالية المادة الفعالة غير الأيونية، وباستمرار ارتفاع درجة الحرارة يمكن أن يحصل انفصام فجائي إلى طورين أحدها بتركيز عالي من المواد الفعالة والآخر بتركيز منخفض [34,36,46,48,49].



تعتبر نقطة التعكر خاصة مميزة جداً للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية، حيث تؤثر بشكل مباشر بفعاليتها وقدرتها التنظيفية [11].

تتعلق نقطة التعكر بدرجة إيتوكسيلية المادة الفعالة سطحياً غير الأيونية وتعد بعداً مميزاً لها ، فكلما زاد طول سلسلة زمرة الأوكسي إيتلن كلما زاد درجة حرارة نزع الماء، وبالتالي تزداد نقطة التعكر .

والأيونات السالبة يسبب وجودها نزع جزيئات ماء الإماهة بتخريبها الرابطة الهيدروجينية ويؤدي ذلك إلى انخفاض درجة حرارة التعكر وتناقص الانحلالية [36] ويزداد فعلها حسب



بينما ليس للكاتيونات تأثير محسوس على انخفاض نقطة التعكر بسبب قدرة الأيونات الموجبة على الترابط مع المواقع الأوكسي إيتيلينية للمادة الفعالة مما ينتج عنه تميه تلك الأيونات بواسطة جزيئات الماء [74].

إن وجود كمية قليلة من مادة فعالة سطحياً أيونية يؤدي إلى ارتفاع نقطة التعكر بشكل كبير، وتعتبر هذه الحالة ضرورية من أجل تغيير انتظام الجزيئات في الميسيل [36,74,75].

1-5-3- القدرة الرغوية:

إن عملية تشكيل الرغوة مرتبطة بازدياد السطح، ويتحقق ذلك كلما قل التوتر السطحي للسائل، فإضافة المواد الفعالة سطحياً ترفع قدرة السائل على تشكيل الرغوة، تتشكل الرغوة عندما تكون سرعة تشكل فقاعات الغاز أكبر من سرعة تخريبها، ويستدل على ثباتها بزمن بقائها منذ لحظة تشكلها، وحتى لحظة تلاشيها بشكل تام [50].

ويمكن باستخدام قيمة التوتر السطحي حساب فرق الضغط بين الطورين داخل وخارج الفقاعة الكروية:

يخضع التوازن الميكانيكي بين الطورين الغازي والسائل في الفقاعة الكروية للعلاقة الأساسية (9) في سطوح الفصل المتحركة:

$$(9) \quad P_g - P_l = \sigma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)$$

أي أن الفرق بين ضغطي الطورين المتلامسين يساوي جداء التوتر السطحي على السطح الفاصل بين الطورين في انحناء السطح ، وبفرض تساوي ρ_1 ، ρ_2 يكون:

$$(10) \quad P_g - P_l = \Delta P = \frac{2\sigma}{\rho}$$

وبفرض فقاعة الصابون هي من الشكل الكروي، واعتماداً على العلاقة (10) نكتب بالنسبة للسطح الكروي داخل الفقاعة:

$$(11) \quad P_{g1} - P_{l2} = \frac{2\sigma}{r}$$

وبالنسبة للسطح الكروي الخارجي للفقاعة تصبح المعادلة بالشكل:

$$(12) \quad P_{l2} - P_{g3} = \frac{2\sigma}{r+dr}$$

بالجمع وبإهمال dr نحصل على:

$$(13) \quad \Delta P = \frac{4\sigma}{r}$$

باعتبار التوتر السطحي للسائل الصابوني ($42 \cdot 10^{-3}$ نيوتن / م)، في حالة الرغوة الخشنة يكون نصف قطر الفقاعة (1 ملم) فإن ($\Delta P = 17.14 \cdot 10^{-4}$ جو)، وفي حالة الرغوة المتوسطة النعومة يكون نصف قطر الفقاعة (0.25 ملم) فإن ($\Delta P = 68.57 \cdot 10^{-4}$ جو) وفي حالة الرغوة الناعمة حيث نصف قطر الفقاعة (0.05 ملم) فإن ($\Delta P = 342.8 \cdot 10^{-4}$ جو).

هناك طرائق عديدة تمكننا من دراسة سلوك الرغويات ، لقد طور روس ومايلز طريقة تعرف باسميهما حيث تتشكل الرغوة نتيجة إسقاط تيار من المحلول الذي يحوي المادة الفعالة سطحياً على كمية من المحلول في قعر الاسطوانة أو بتحريك الاسطوانة فترة زمنية معينة ثابتة حيث يحدث اضطراب وتتشكل الرغوة ، يتم قياس الرغوة في فترات زمنية محددة ، ويتعلق ارتفاع الرغوة واستقرارها بطبيعة بنية المادة الفعالة سطحياً وتركيزها، ودرجة الحرارة ، القدرة الرغوية [51].

1-6- مزائج المواد الفعالة سطحياً:

1-6-1- أهمية مزائج المواد الفعالة سطحياً:

تستخدم المواد الفعالة سطحياً في المنتجات الصناعية وغيرها من التطبيقات العملية كمزيج مؤلف من أكثر من نوع من المواد الفعالة سطحياً مع مواد أخرى، إما لسبب اقتصادي للحصول على كلفة أقل نسبياً أو بسبب أن خواص الأداء للمزائج عادة تكون أفضل من المواد المفردة [52]، لذلك إن دراسة مزائج المواد الفعالة سطحياً ، وتأثير التفاعل بين المركبات في المزيج ومزائج المسيلات ذو أهمية بالغة، خاصة من الناحية النظرية [36,37,53,54].

فمن أجل معظم المزائج يختلف سلوك الميسيل في المزيج تماماً عن المواد المفردة، قد يكون بسبب حدوث تآزر بين بعض المواد الفعالة، هذا التآزر يعني الظروف التي تجعل خواص

المزيج أفضل من الخاصيات المفردة لكل مادة من حيث إنقاص التوتر السطحي ، إنقاص التركيز الحدي للتشكل الميسيلي CMC، انخفاض نقطة كرافت، زيادة نقطة التعكر [33] واستقرار الرغوة ---- عند تركيب معين للمزيج [48,55]، وقد ولد ذلك أهمية تطبيقية ونظرية في تفسير التطور الكمي لأنظمة مزائج المواد الفعالة [56]. حيث تشكل مزائج المواد الفعالة سطحياً ميسيلات تحوي كل من المواد الفعالة المشكلة للمزيج، وقيمة * CMC للمزيج يعتمد على قيم CMC_1, CMC_2 لكل من المادتين المشكلتين له، و يمكن حسابه من العلاقة:

$$(14) \quad \frac{1}{cmc^*} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{(1-\alpha_1)}{CMC_2}$$

α_1 - الكسر المولي لإحدى المادتين الفعالتين في المحلول (المادة 1).

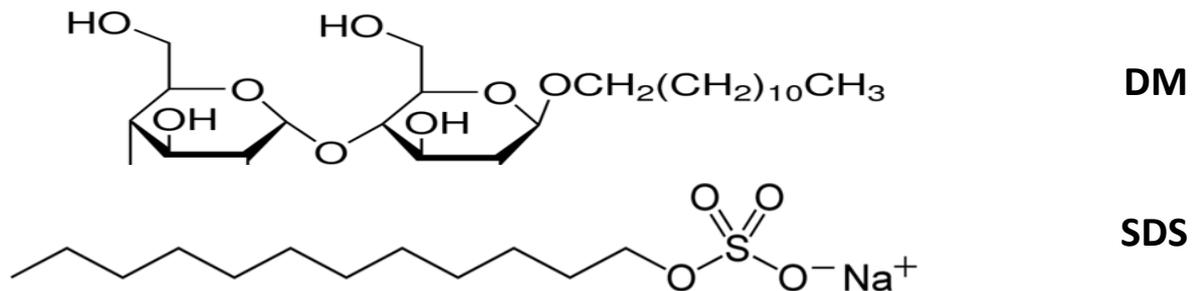
$$(15) \quad \alpha_1 = \frac{C_1}{C_1+C_2}$$

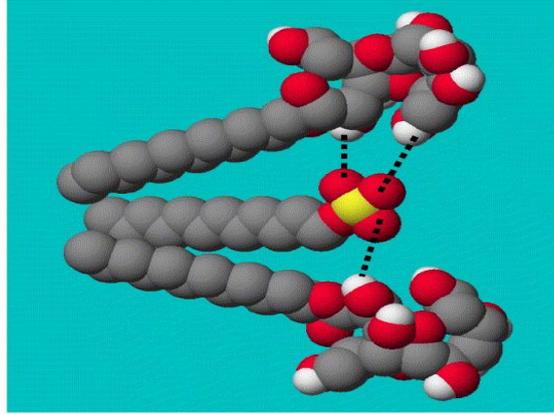
حيث : C_1, C_2 التراكيز المولية لكل من المادتين 1,2.

*CMC - التركيز الحدي الميسيلي للمزيج في الحالة المثالية، أي في حالة عدم حدوث أي تأثير مشترك بين المركبات المشكلة للمزيج.

ويشير الانحراف السلبي لقيمة CMC الناتجة تجريبياً بقياسات التوتر السطحي للمزيج ، إلى الابتعاد عن المثالية نتيجة التجاذب التفاعلي بين المركبات غير المتشابهة (التآزر Synergism) [57]. وهو التآزر المطلوب في التطبيقات العملية.

تختلف قوة التجاذب بحسب نوع المواد الفعالة المشكلة للمزيج، وتعود إلى بنية الزمرة الهيدروفيلية فقط، وتعتبر المزائج التي تحوي مادتين فعاليتين أيونية ولاأيونية أكثر المزائج ثباتية. لأن المادة الفعالة اللاأيونية تشكل حاجزاً يعيق التنافر بين الرؤوس القطبية للمادة الفعالة الأيونية في داخل بنية الميسيل. كذلك يمكن أن تتشكل روابط هيدروجينية بين ذرات الأكسجين في إحدى المادتين مع ذرات الهيدروجين من المادة الأخرى، مما يزيل الإعاقة الفراغية ويساهم في استقرار المزيج كما في الشكل (9) لمزيج مؤلف من مادة فعالة أنيونية (كبريتات الدودوسيل SDS) ولاأيونية (دودوسيل مالتوسيد DM) [44,54].





الشكل (9) : التجاذب الثاني بين SDS+DM [44]

يدخل غالباً في تركيب المنظفات مزيج مؤلف من مادتين مختلفتين في طبيعتهما، غالباً مادة فعالة أيونية مع مادة فعالة لأيونية [44].

1-6-2- مزائج المواد الفعالة سطحياً مع بعض الإضافات:

يدخل في تركيب المواد الفعالة سطحياً في التطبيقات الصناعية أملاح عضوية ولا عضوية تختلف في تأثيرها بزيادة الفعالية السطحية أو إنقاصها حسب بنيتها وبنية المواد الفعالة. يؤثر إضافة الألكتروليت إلى محلول المادة الفعالة سطحياً في قيم التوتر السطحي وقيمة التركيز الحدي الميسيلي CMC حيث يخفض الكتروليتات المعادن غير الانتقالية قيم التوتر السطحي و CMC لمحاليل المواد الفعالة الأيونية بشكل واضح وخاصة أملاح الصوديوم (الكلور والنترات والكربونات)، بينما لا تؤثر أملاح المعادن الانتقالية مثل الزنك والنحاس والنيكل [34]. أيضاً وجود الملح في مزيج مواد فعالة يخفض التفاعل بين المادتين الفعاليتين بسبب تعديل شحنة الأيون المعاكس، وبالتالي يخفض مؤشر التفاعل بينهما [32,44].

1-6-3- الدراسات المرجعية لمزائج المواد الفعالة سطحياً:

إن الانتشار الواسع لمزائج المواد الفعالة في العمليات الصناعية أثار اهتمام الكثير من الباحثين وقد تم نشر العديد منها في خواص مزائج المواد الفعالة سطحياً. استخدمت معظم الأبحاث قياسات التوتر السطحي في دراسة خواص مزائج المواد الفعالة سطحياً مع بعضها، بتحديد قيمة التركيز الحدي الميسيلي CMC، ودراسة إمكانية حدوث تآزر بين المادتين المشكلتين للمزيج لأنواع مختلفة من المزائج أيونية ولأيونية [58-61] ومزائج

كاتيونية ولاأيونية [54,55,62] حيث يحدث تآزر واضح أيضاً، ومزائج أنيونية وأنيونية [53] حيث لوحظ عدم حدوث تآزر أو أي تجاذب بين المواد المتفاعلة ، ونفس النتيجة من أجل مزيج كاتيوني وكاتيوني [36]، ومزائج مواد فعالة أمفوتيرية مع مادة فعالة أنيونية أو كاتيونية [55,57] حيث يعتمد حدوث التآزر على pH الوسط.

وبدراسة مزائج مادة فعالة لأيونية (دودوسيل مالتوسيد) مع كل من الأنواع الثلاثة من المواد الفعالة [44]، لوحظ أن التآزر واستقرار الميسيل يختلف بحسب الترتيب:

مزائج لأيونية / أنيونية < مزائج لأيونية / كاتيونية < مزائج لأيونية / لأيونية

وكذلك مزائج مختلفة بنفس طول الذيل وتختلف بنوع الرأس، وفي دراسة مزائج لأيوني / لأيوني نلاحظ أنها تسلك سلوك مثالي، بينما المزائج أيوني / لأيوني تبتعد عن المثالية دليل حدوث تآزر، ناتج عن تجاذب قوي بين الرؤوس القطبية، وفي حالة مزيج أنيوني / لأيوني هناك استقرار للمزيج يشمل انخفاض في الطاقة الحرة [63].

كذلك درس تأثير وجود بعض الإضافات مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم في فعالية المواد الفعالة وقيم التوتر السطحي مثل حيث تم الحصول على نتائج جيدة للمزيج حتى بوجود الأملاح القاسية لمياه البحار [64].

وكذلك حددت CMC باستخدام طرق طيفية لمزائج مواد فعالة مع أملاح معادن انتقالية ولانتقالية ، حيث وجد أن الالكتروليات تخفض قيم CMC [34]، أو باستخدام اللزوجة أو الناقلية [48].

هدف البحث :

دراسة الخواص السطحية للمحاليل المائية لمواد فعالة سطحياً لا أيونية ومواد فعالة سطحياً أيونية ومزيجهما، إضافة إلى تأثير إضافة الأملاح المختلفة المستخدمة في صناعة المنظفات على تلك الخواص.

أهمية البحث :

تفيد هذه الدراسة في الحصول على خلطة مواد منظفة مثالية، حيث يمكن بالاعتماد على النتائج الوصول إلى توليفة مثلى للمنظفات، وتراكيز مثلى للمواد الفعالة سطحياً.

1-2- الأجهزة والمواد المستخدمة:

1-1-2- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز ريبندر لقياس التوتر السطحي يعمل بطريقة الفقاعة مصنع محلياً.
- جهاز *Du Nouy* لقياس التوتر لسطحي يعمل بطريقة الحلقة.
- سخان مع خلاط كهربائي لقياس درجة الحرارة نوع مارلتز، وحمام مائي مع ميزان حرارة 10-100 م° شركة *Biocate*.
- جهاز غسيل مخبري لاختبار مدى أداء المواد الفعالة في التنظيف *data color*.
- مقياس pH.
- مقياس مدرج 700 مل لقياس ارتفاع الرغوة .

2-1-2- المواد المستخدمة :

1-2-1- المواد الفعالة سطحياً :

يبين الجدول (4) المواد الفعالة سطحياً المستخدمة في البحث مع صيغها والرموز المستخدمة وكتلتها المولية :

الجدول (4) : المواد الفعالة سطحياً المستخدمة مع الرمز المستخدم وكتلتها المولية ومصدرها

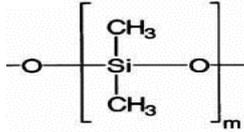
المصدر	الكتلة المولية (غ)	النوع	الرمز	الصيغة الكيميائية	المادة الفعالة
محلي (معمل السلفنة)	349	أنيونية	SDBS	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم
محلي (تصين زيت الخروج)	320	أنيونية	SRO	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)(CH_2)_{10}COONa$	ريسين أوليات الصوديوم (صابون زيت الخروج)
أوروبي (Sasol)	*325	لاأيونية	$C_{12}E_3$	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OH$	إيتوكسيلات الكحول 3
أوروبي (Sasol)	*501	لاأيونية	$C_{12}E_7$	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_7OH$	إيتوكسيلات الكحول 7
روسي	616	لاأيونية	NPE9	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_9OH$	نونيل فينول إيتوكسيلات 9

*تعتبر إيتوكسيلات الكحول 3، 7، مزيج من C_{12} ، C_{13} والكتلة المولية لكل منهما أخذ من النشرة الخاصة بالمادة

2-2-1- المواد المضافة:

تستخدم الإضافات المختلفة إلى محلول المادة الفعالة بالنسب المستخدمة في المواصفة القياسية السورية [76] كمايلي:

- كربونات الصوديوم Sodium Carbonate (Na_2CO_3) شركة Merck.
- تري بولي فوسفات الصوديوم ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) شركة Merck.
- فوق كربونات الصوديوم Sodium Percarbonate
- فوق بورات الصوديوم Sodium Perborate tetra hydrate ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) شركة Merck.
- فوق بورات الصوديوم Sodium Perborate tetra hydrate ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) شركة Merck.
- ميتا سيليكات الصوديوم Sodium Meta silicate (Na_2SiO_3) شركة Merck.



- متعدد ثنائي ميتيل سيلوكسان Poly dimethylsiloxane

2-2- طريقة العمل :

1-2-2- قياس التوتر السطحي :

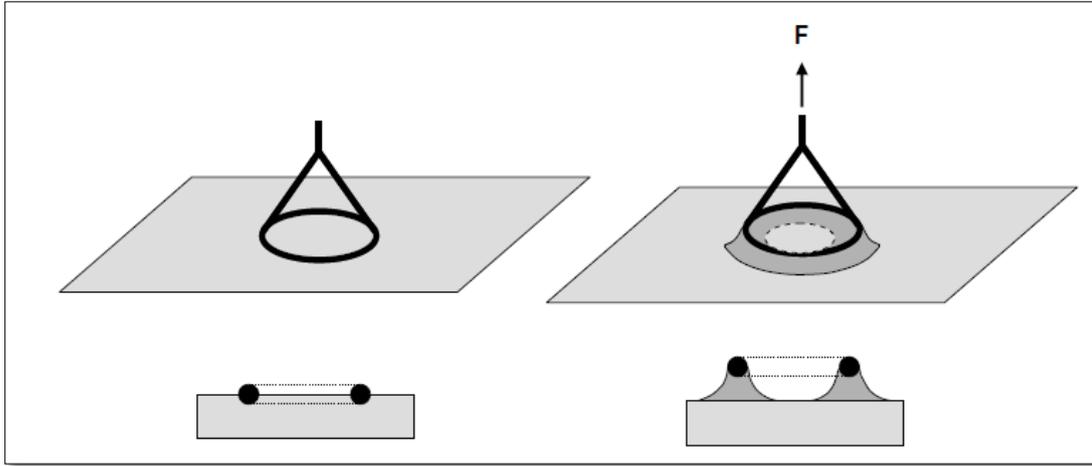
2-2-1- طريقة الحلقة Du Nouy:

يستخدم جهاز SEO-DST30 (صناعة ألمانية) يعمل بطريقة الحلقة لقياس التوتر السطحي بطريقة مباشرة. (الشكل 10) [65,66].



الشكل (10) : جهاز قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة
DST30

تعتمد طريقة الحلقة على تحديد القوة اللازمة لدفع حلقة معروفة القطر من سطح سائل كما في الشكل (11):



الشكل (11) : اقتلاع الحلقة من سطح السائل [26]

وتعطى قيمة التوتر السطحي بالعلاقة (16) [65]:

$$(16) \quad \sigma = \frac{C_f \times F}{4\pi \times R_R}$$

حيث :

F : القوة اللازمة لدفع الحلقة عن سطح السائل.

R_R : قطر الحلقة.

C_f : عامل تصحيح يعتمد غالباً على شكل السائل.

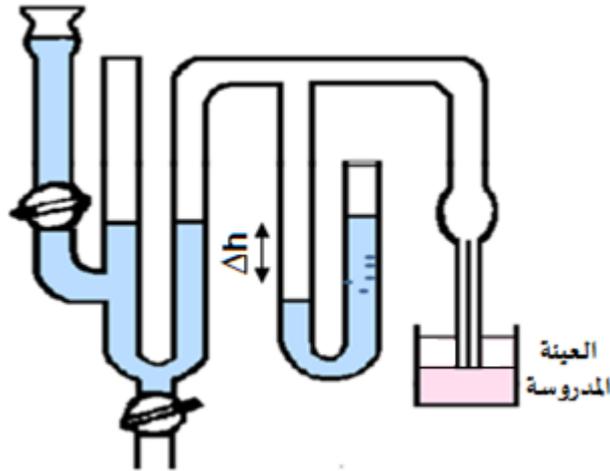
تعلق الحلقة المصنوعة من البلاتين والإيريديوم بعد غسلها بالكحول الإيثيلي وحرقتها بلهب بنسن على ذراع الميزان ويملاً وعاء القياس إلى نصفه بالسائل المراد قياسه و يوضع على طاولة القياس.

ترفع طاولة القياس حتى تصبح الحلقة تحت مستوى السائل بحوالي 0.5 سم , وتترك حتى يهدأ السائل ، ثم يصفر الجهاز. بعد ذلك تخفض طاولة القياس حتى تنفصل الحلقة بشكل كامل عن سطح السائل, يظهر على الشاشة القوة العظمى اللازمة لانفصال الحلقة عن سطح السائل F ، بالإضافة إلى قيمة التوتر السطحي [26].

يعاير الجهاز بالماء المقطر ($\sigma = 71.97 \times 10^{-3}$ نيوتن/م). ويتم قياس المحاليل الأخف تركيزاً قبل الأكثر تركيزاً. تعاد القياسات عدة مرات بحيث لا يتجاوز الخطأ (± 2 نيوتن/م) تضبط درجة الحرارة 298 °كلفن باستخدام ترموستات مائي.

2-1-2-2- طريقة الضغط الأعظمي للفقاعة Bubble tensiometer :

باستخدام جهاز ريبندر المبين في الشكل (12):



الشكل (12) : جهاز ريبندر لقياس التوتر السطحي بطريقة الفقاعة [67]

يتم قياس فرق الارتفاع بين مستويي السائل Δh عند بداية ظهور الفقاعة من الأنبوب الشعري على سطح السائل المدروس، ومقارنة تلك القيمة مع القيمة Δh_0 المقاسة للماء المقطر معروف التوتر السطحي في درجات الحرارة المختلفة. حسب العلاقة:

$$(17) \quad \sigma = \sigma_0 * \frac{\Delta h_0}{\Delta h}$$

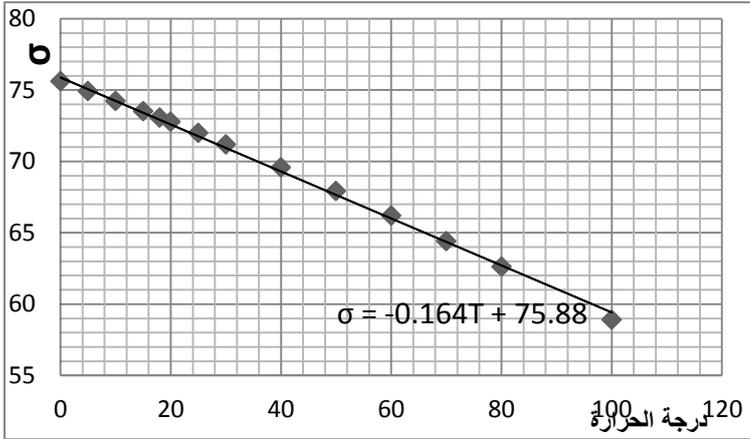
حيث :

σ - قيمة التوتر السطحي للعينة المدروسة في درجة الحرارة T.

σ_0 - قيمة التوتر السطحي للماء المقطر في درجة الحرارة T نفسها.

وبالرغم من بساطة هذا الجهاز إلا أنه يمكن من قياس التوتر السطحي بدرجات حرارة مختلفة، وقد اقتربت نتائج القياس كثيراً مع القياسات المأخوذة بطريقة الحلقة في نفس درجة الحرارة [67] والجدول (5) يبين تغير التوتر السطحي للماء المقطر بدرجات حرارة مختلفة، وبالتمثيل البياني لتلك القيم تظهر العلاقة خطية كما في الشكل (13) حيث نستطيع تحديد قيمة التوتر السطحي بأي درجة حرارة [65]:

الجدول (5) : تغير التوتر السطحي للماء المقطر بدرجات حرارة مختلفة [65]



التوتر السطحي (mN/m)	درجة الحرارة (°C)
76.4	-5
75.6	0
74.22	10
73.49	15
72.75	20
71.97	25
71.18	30
69.56	40
67.91	50
66.18	60
64.4	70
62.6	80

الشكل (13) : تغير التوتر السطحي للماء المقطر بتغير درجة الحرارة

يستخدم الشكل البياني السابق في تحديد قيمة التوتر السطحي للماء المقطر في درجة الحرارة المدروسة σ_0 للتعويض في العلاقة (17).

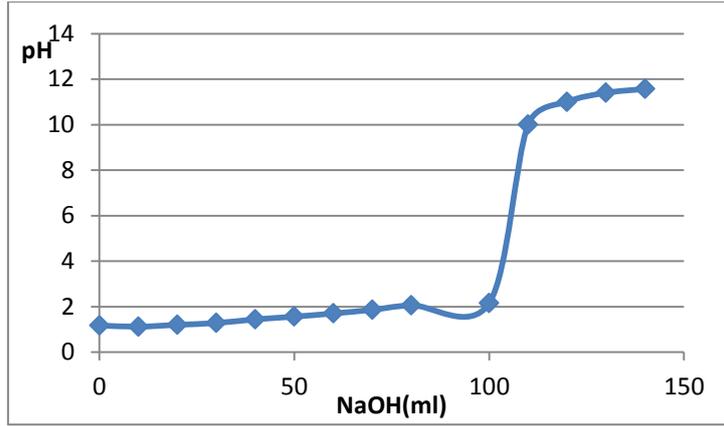
2-2-2- نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللا أيونية:

يستخدم سخان مع خلاط كهربائي لتأمين التجانس صناعة شركة BioCate الانكليزية، وحمّام مائي مع ميزان حرارة 10-100°م.

وتحدد نقطة التعكر لكل من المواد الفعالة سطحياً ومزائجها عند محلول بتركيز 1%، حيث يوضع المحلول المحضر في وعاء 100مل، $PH = 6-8$ ، قبل نقله إلى أنبوب الاختبار، ووضعه في الحمام المنظم (الترموستات) بحيث تبدأ درجة حرارته 22°م وترفع بشكل تدريجي 3-5°م / دقيقة، حتى يصبح محلول المادة الفعالة معكراً حيث تعين درجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور العكر، ويعاد تعيين درجة الحرارة التي يختفي عندها العكر بتبريد المحلول نفسه بشكل تدريجي باستخدام حمام مائي بارد.

2-2-3- ارتفاع الرغوة :

يؤخذ 100مل من كل من محاليل التجربة (1%) في اسطوانة مدرجة سعة 700مل، ويخض المحلول لمدة 1 دقيقة، يؤخذ بعدها ارتفاع الرغوة الناتج عن محلول المادة الفعالة، وتترك لتهدأ لمدة 5 دقائق، حيث يسجل ارتفاع الرغوة كل دقيقة.

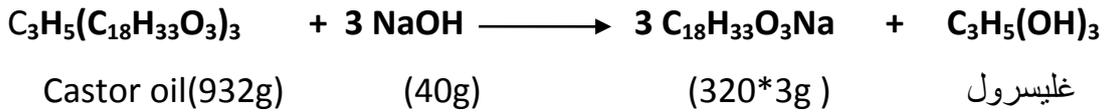


الشكل (14) : انتشار منحنى معايرة 100مل من حمض السلفونيك لدودوسيل البنزن

حيث لزم تقريباً نفس الحجم من هيدروكسيد الصوديوم 0.01 مول/ل لاتمام المعايرة.

2-1-3-2- الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO:

تم تحضير الملح باستخدام تفاعل التصبن التالي:



يحل 13.3 غ (بالاعتماد على قرينة التصبن) من هيدروكسيد الصوديوم في 14 غ ماء ويضاف 100 غ زيت خروع، ويحرك المزيج لمدة 35 دقيقة إما يدوياً أو باستخدام محرك كهربائي، يلاحظ انتشار الحرارة ثم اختلاف قوام المزيج دليل حدوث تفاعل التصبن، يوضع بعدها المزيج في مجفف بدرجة حرارة 50° م لمدة 24 ساعة للتخلص من كمية الماء الزائد. لتحضير المحلول الأم يحل 10 غ من الملح المجفف في لتر من الماء المقطر.

2-1-3-2- إيتوكسيالات الكحول C₁₂E₃,C₁₂E₇، نونيل فينول NPE9 :

يحل 10 غ من كل من المواد السابقة في لتر من المحلول ويمدد حتى اللتر بالماء المقطر للحصول على المحلول الأم ، يمدد للحصول على المحاليل الممددة.

2-3-2- تحضير محاليل مختلفة التركيز لمزائج المواد الفعالة سطحياً أنيونية

ولا أيونية:

يحضر مزيج المادتين الفعالتين سطحياً بحيث تكون النسبة الوزنية لكل منهما 0.5 وتركيز المحلول الأساسي من المادتين معاً (10 غ/ل)، أو بمزج حجوم متساوية من محلولي المادتين 10 غ/ل، يمدد هذا المحلول للحصول على التراكيز السابقة نفسها.

2-3-3- تحضير محاليل مختلفة التركيز لمزائج المواد الفعالة سطحياً مع

الأملاح:

يحضر محلول مزيج المادة الفعالة مع كل من المواد العضوية واللاعضوية السابقة بحيث يكون تركيز المادة الفعالة (10 غ/ل) ونسبتها في المحلول 7% بينما نسبة المادة المضافة يختلف بحسب المادة المستخدمة كما هو وارد في المواصفة القياسية السورية كما يلي:

محلول كربونات الصوديوم اللامائية عدا المتولدة عن فوق كربونات الصوديوم بتركيز 15% وزناً.

محلول مادة سيليكاتية (ميتا سيليكات الصوديوم) مقدرة على شكل (SiO_2) بتركيز 2% (28.67 %).

محاليل مواد مبيضة (فوق كربونات الصوديوم و فوق بورات الصوديوم) مقدرة كأكسجين فعال 2.5%.

محلول مادة مزيلة لعسرة المياه (تري بولي فوسفات الصوديوم) بتركيز 20%.

محلول مادة مضادة للرغوة (بولي ثنائي ميثيل سيلوكسان) بتركيز 0.07%.

يمدد كل من المحاليل للحصول على 15 محلول بتركيز مختلفة (نفس التراكيز المحضرة لمحلول المادة الفعالة الصرفة بدون ملح).

2-3-4- تحضير محاليل مختلفة التركيز لعينة من المنظف:

يحضر محلول 1 غ في 100 مل (تركيز 10 غ/ل) لثلاث عينات جاهزة من منظف برفو (معمل الشاعر) تحوي مواد فعالة مختلفة (SDBS+ NPE9)، (SDBS + SRO)، (SDBS + A) حيث (A عبارة عن مزيج إيتوكسيالات) بحيث تكون نسبة كل من المادتين في كل عينة يمدد المحلول للحصول على محاليل ممددة بنفس التراكيز المستخدمة في الفقرة 3-1، ويقاس التوتر السطحي في كل منها.

2-3-5- تحضير محاليل المواد الفعالة ومزائجها لتحديد نقطة التعكر:

يحضر محلول 1% وزناً من كل من المواد الفعالة غير الأيونية (1 غ من المادة الفعالة في 100 مل ماء).

و يحضر محلول المادة الفعالة بتركيز 1% ويمزج مع الأملاح المستخدمة كإضافات بنسب وزنية 2% ، 4% ، 6%.

2-3-6- تحضير محاليل المواد الفعالة المستخدمة لتحديد ارتفاع الرغوة:

يحضر محلول كل من المواد الفعالة بتركيز 1% ، وكذلك مزائج المواد بحيث يكون تركيز المادتين في المحلول بتركيز 1% ، ومزائجها مع الأملاح بنفس الطريق المتبعة في الفقرة 3-3.

2-4- طرائق الحساب :

2-4-1- تحديد التركيز الحدي الميسيلي (CMC) :

يستخدم لحساب CMC طريقة التوتر السطحي، حيث ترسم التابعية $\sigma = f(\ln C)$ لكل من المحاليل فنحصل على منحنى تنخفض فيه قيمة التوتر السطحي بارتفاع التركيز بسرعة حتى تركيز معين يصبح عنده الانخفاض قليلاً يحدد هذا التركيز قيمة CMC، ويمكن تعيينه تجريبياً برسم المستقيمين الممثلين لهذا التغير، حيث نقطة تقاطع المستقيمين تحدد قيمة CMC (نحصل على تلك القيمة بالحل الجبري للمعادلتين) [47,68].

2-4-2- الامتزاز الأعظمي : maximum surface excess (Γ_{max}) :

إن الكمية الأعظمية من المادة الفعالة الممتزة المحررة عند السطوح الفاصلة (ماء-هواء أو ماء-زيت) يعتمد على قدرة الجزيئات على التجمع ويعتبر مؤشر هام في التطبيقات العملية، مثل صناعة المنظفات، وذلك لتحديد فعالية بعض الخواص مثل تشكيل الرغوة والقدرة على الاستحلاب (بالإضافة إلى قيمة CMC)، وتعتبر تلك القيمة عن فعالية الامتزاز للمادة الفعالة، وقد اعتمدت دراسات كثيرة في مقارنة الفعالية السطحية للمواد الفعالة وقدرتها على خفض التوتر السطحي بتعيين قيمة Γ_{max} ، حيث تزداد الفعالية السطحية بزيادة الكمية الممتزة على السطح [47].

يمكن حساب التركيز السطحي الأعظمي في واحدة المساحة (أي عدد المولات التي يمكن أن يستوعبها السطح) (مول / م²) باستخدام معادلة شيشكوفسكي المستمدة من معادلة جيبس في الامتزاز على السطوح الفاصلة (المعادلة 7) [47,69]:

$$(7) \quad \Gamma_2 = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$$

حيث Γ_2 : التركيز السطحي للمادة الفعالة (عدد المولات الشاغلة لـ 1م² من السطح)
(مول / م²)

C_2 : تركيز المادة الفعالة في المحلول (مول/ م³، يحسب من التركيز الوزني غ/ل

المستخدم في تحضير المحاليل من العلاقة :

التركيز المولي $C =$ التركيز الوزني / الكتلة المولية)

σ : التوتر السطحي (نيوتن/ م)

R : ثابت الغازات العام (8.314 جول / مول.كلفن)

T : درجة الحرارة (كلفن) .

يمكن كتابة المعادلة بالشكل :

$$(18) \quad d\sigma = - \Gamma_2 \frac{RT}{C} dC$$

يرتبط الامتزاز الأعظمي Γ_{max} بالتركيز السطحي للمادة الفعالة Γ_2 بعلاقة لانغميور وفق

ما يلي :

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_{max}} = \frac{K C}{1 + K C}$$

$$(19) \quad \Gamma_2 = \Gamma_{max} \frac{K C}{1 + K C}$$

حيث K : ثابت التوازن للتشكل الميسيلي .



بتعويض التركيز السطحي في معادلة جيبس (18) :

$$(20) \quad d\sigma = \Gamma_{max} \frac{K C}{1 + K C} * \frac{RT}{C} dC$$

بمكاملة العلاقة (20) بين $\sigma = \sigma_0$ حيث $C=0$ ، و $\sigma = \sigma$ حيث $C=C$:

$$(21) \quad \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = - \int_0^C \Gamma_{max} R T K \frac{dC}{1 + K C}$$

$$(22) \quad \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{max} R T \ln(1 + K C) = b \ln(1 + K C)$$

حيث $b = \Gamma_{max} R T$ ، وفي حالة التراكيز الصغيرة يمكن أن نكتب :

$$\ln(1 + K C) = \ln(K C)$$

$$(23) \quad \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = b \ln KC = b \ln C + b \ln K$$

وهي معادلة شيشكوفسكي المستمدة أصلاً من معادلة جيبس في الامتزاز على السطوح الفاصلة، [68,70] بالرسم البياني للعلاقة $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ ، نحصل على مستقيم ميله b يمكن استخدامه حساب الامتزاز الحدي (التركيز السطحي الأعظمي) حيث [4,54,68]:

$$(24) \quad \Gamma_{max} = \frac{b}{RT}$$

3-4-2- المساحة السطحية : minimum area per molecule (A_{min})

يساعد حساب Γ_{max} في تحديد المقطع العرضي لجزيء المادة المدروسة أو المساحة الأصغر التي يشغلها جزيء المادة الفعالة على السطوح الفاصلة (السطح الذي يشغله جزيء حقيقي واحد من المادة الفعالة في الطبقة الأحادية عند درجة الحرارة T) A_{min} (m^2) حسب العلاقة [27,36,53,55](25):

$$(25) \quad A_{min} = \frac{A_0}{N_0} = \frac{1}{\Gamma_{max} * N_0}$$

حيث : N_0 - عدد أفوكادرو ($6.023 * 10^{23}$).

4-4-2- طول محور الجزيء δ (m)

ويعبر أيضاً عن طول الطبقة الفاصلة الأحادية ، ويمكن حسابه باستخدام Γ_{max} العلاقة [51](26):

$$(26) \quad \delta = \frac{\Gamma_{max} * M}{\rho}$$

حيث : ρ - كثافة المحلول (kg/m^3)

M - الكتلة المولية للمادة المدروسة (kg) .

5-4- ثابت توازن عملية الامتزاز : k

من معادلة شيشكوفسكي (5) عندما $\sigma_0 - \sigma = 0$ يكون $\ln kC = 0$ أي

$$(27) \quad \ln k = - \ln C$$

ومنه يمكن حساب ثابت توازن الامتزاز k من تقاطع المستقيم الممثل للعلاقة $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ مع محور $\ln C$ [4,51] .

2-4-6- الطاقة الترموديناميكية للتشكل الميسيلي :

تهتم معظم الأبحاث بحساب الثوابت الترموديناميكية القياسية ΔG° ، ΔH° ، ΔS° وذلك لتحديد العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز على السطوح الفاصلة ، وعملية التشكل الميسيلي . ففي حالة المحاليل الممددة للمادة الفعالة يمكن استنتاج قيمة الطاقة الحرة للامتزاز (التغير في طاقة جيبس) باستخدام الفعالية السطحية $d\sigma/dc$ حسب المعادلة (28) [27]:

$$(28) \quad \Delta G_{ad}^\circ = RT \ln \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

ويرافق التشكل الميسيلي أيضاً تغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG_{mic}° (standard free energy) ترتبط بثابت توازن عملية التشكل الميسيلي بالعلاقة [42,46,56] :

$$(29) \quad \Delta G_{mic}^\circ = -RT \ln K$$

حيث أن التغير في الطاقة الحرة يحدد ما إذا كانت العملية تلقائية ، ويجمع بين تغير الانتروبية والانتالبية بالعلاقة (30) [71]:

$$(30) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

وبذلك يمكن الحصول على تغير الانتالبية للتشكل الميسيلي باستخدام معادلة جيبس - هلمهولتز [71]:

$$(31) \quad \Delta H_{mic}^\circ = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mic}^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right) = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mic}^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

برسم الشكل البياني الممثل للعلاقة $\Delta G/T=f(T)$ يمكن حساب ΔH ، وحيث أن تغيرات ΔH قليلة مع درجة الحرارة يمكن استخدام الشكل البياني $\Delta G/T=f(1/T)$ نحصل على مستقيم ميله يمثل تغير الانتالبية.

بالاستفادة من قيمة تغير الانتالبية يمكن تحديد ما إذا كانت عملية التشكل الميسيلي ناشرة أو ماصة للحرارة.

كذلك نحصل على تغير الانتروبية من العلاقة التالية (المعادلة 13) [71]:

$$(32) \quad \Delta S_{mic}^\circ = \frac{\Delta H_{mic}^\circ - \Delta G_{mic}^\circ}{T}$$

حيث أن تغير الانتروبية يدل على الفوضى أو العشوائية فالقيمة الكبيرة لتغير الانتروبية تعني فوضى أكبر ، والانتروبية السلبية مؤشر أن بنية المادة ثابتة ومستقرة ولا تميل للفوضى [4].

3-1- قياس التوتر السطحي :

3-1-1- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز الحلقة :

3-1-1-1- قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة للمواد الفعالة المفردة في

درجة الحرارة 25°م :

تم قياس التوتر السطحي للمواد الفعالة لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS، الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، إيتوكسيلات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9 بتركيز مختلفة في درجة الحرارة 25°م (298°كلفن)، ويوضح الجدول (6) نتائج القياس باختلاف التركيز :

الجدول (6) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS، الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، إيتوكسيلات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9 (درجة الحرارة 25°م)

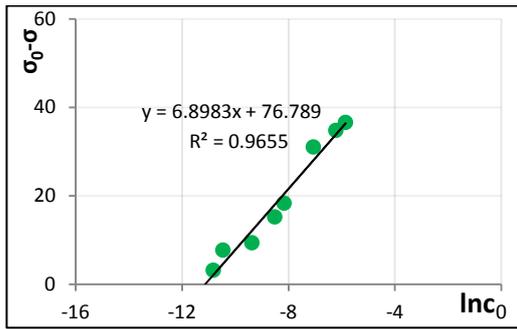
NPE9		$C_{12}E_7$		$C_{12}E_3$		SRO		SDBS		التركيز (غ/ل)
التوتر السطحي σ^*10^3 نيوتن/م	التركيز C مول/م ³	التوتر السطحي σ^*10^3 نيوتن/م	التركيز C مول/م ³	التوتر السطحي σ^*10^3 نيوتن/م	التركيز C مول/م ³	التوتر السطحي σ^*10^3 نيوتن/م	التركيز C مول/م ³	التوتر السطحي σ^*10^3 نيوتن/م	التركيز C مول/م ³	
71.53	0.0005	63.67	0.00060	63.47	0.00092	67.31	0.00094	71.50	0.00086	0.0003
67.34	0.0011	52.66	0.00140	56.22	0.00215	62.91	0.00219	71.95	0.00201	0.0007
64.89	0.0016	50.52	0.00200	53.63	0.00308	59.03	0.00313	71.71	0.00287	0.001
53.69	0.005	47.63	0.0060	44.76	0.0092	56.37	0.0094	71.48	0.0086	0.003
47.33	0.011	43.49	0.0140	39.97	0.0215	54.46	0.0219	68.85	0.0201	0.007
43.76	0.016	41.08	0.0200	37.23	0.0308	52.59	0.0313	64.26	0.0287	0.01
32.53	0.049	33.19	0.060	29.83	0.092	46.24	0.094	62.62	0.086	0.03
30.92	0.11	30.25	0.140	27.34	0.215	44.73	0.219	56.78	0.201	0.07
31.42	0.16	30.19	0.200	27.82	0.308	39.05	0.313	53.65	0.287	0.1
31.15	0.49	30.73	0.60	27.24	0.92	36.16	0.94	40.95	0.86	0.3
31.59	1.14	30.30	1.40	27.41	2.15	33.55	2.19	37.21	2.01	0.7
31.26	1.62	29.94	2.00	26.44	3.08	34.08	3.13	35.42	2.87	1
31.75	4.87	30.43	5.99	26.26	9.23	34.02	9.38	33.65	8.60	3
31.17	11.36	30.25	13.97	26.99	21.54	33.67	21.88	33.59	20.06	7
31.68	16.23	30.16	19.96	27.19	30.77	33.88	31.25	33.43	28.65	10

تنخفض قيم التوتر السطحي بارتفاع التركيز حتى قيمة التركيز الميسيلي الحدي في كل من المواد الفعالة المدروسة، وتختلف تلك القيم بحسب نوع المادة، حيث يلاحظ أنها أقل في حالة المواد الفعالة الأيونية حسب الترتيب:

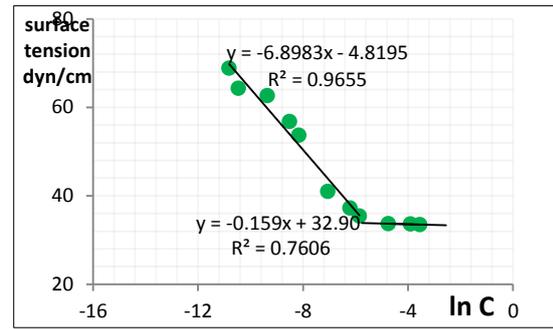
$$\sigma_{CMC}(SDBS) = \sigma_{CMC}(SRO) > \sigma_{CMC}(NPE9) > \sigma_{CMC}(C_{12}E_7) > \sigma_{CMC}(C_{12}E_3)$$

وتمثل تغيرات التوتر السطحي بتغير التركيز $\sigma=f(\ln c)$ بالأشكال (15،17،19،21،23)

والتغير $\sigma_0-\sigma=f(\ln c)$ بالأشكال (16،18،20،22،24).

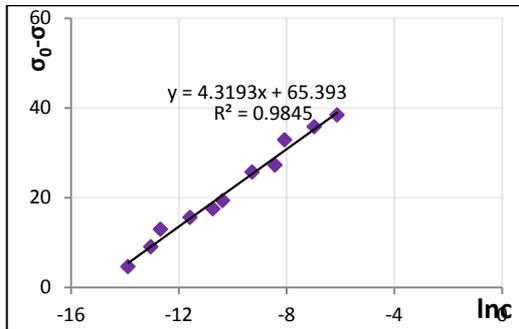


الشكل (16) : $\sigma_0-\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

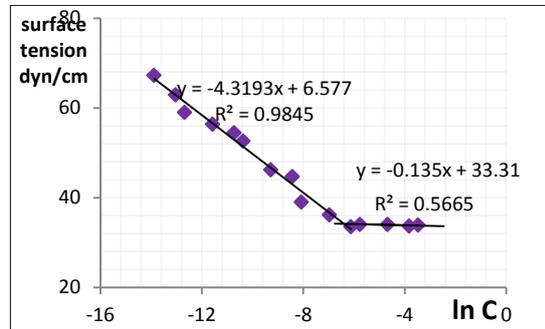


الشكل (15) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

(SDBS)

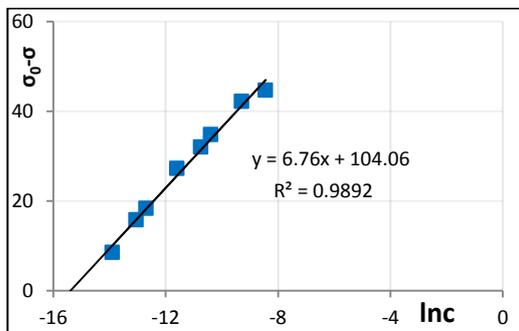


الشكل (18) : $\sigma_0-\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

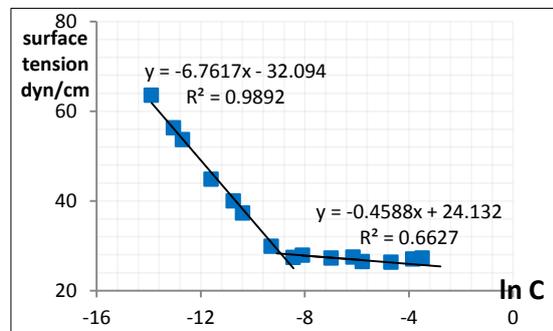


الشكل (17) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

(SRO)

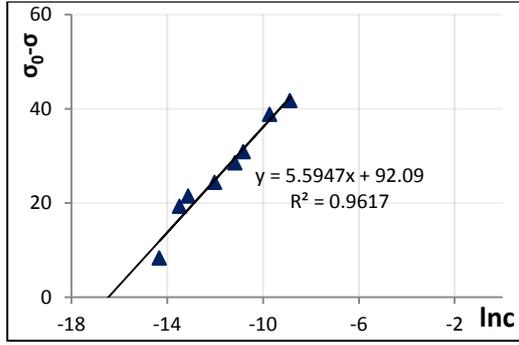


الشكل (20) : $\sigma_0-\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

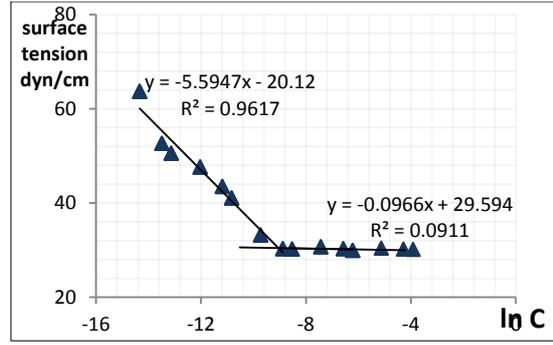


الشكل (19) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

($C_{12}E_3$)

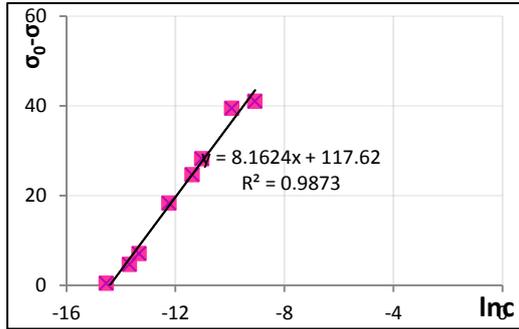


الشكل (22) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

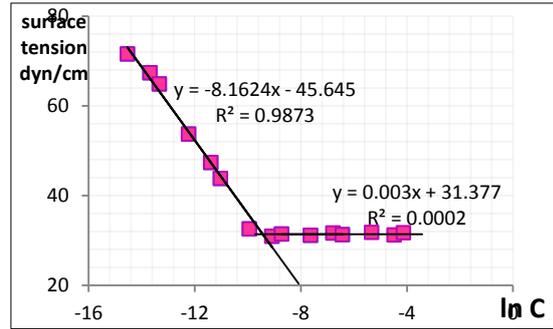


الشكل (21) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

($C_{12}E_7$)



الشكل (24) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (23) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=25^\circ\text{C}$

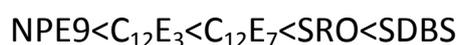
($NPE9$)

باستخدام المنحنيات السابقة تم حساب كل من التركيز الميسيلي الحدي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{\max} ، المساحة السطحية A_{\min} ، طول محور الجزيء $\bar{\delta}$ وثابت التوازن K لكل من المواد الفعالة المدروسة في حالتها المفردة، الجدول (7) يوضح نتائج حساب تلك القيم:

الجدول (7) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS، الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، إيتوكسيلات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، نونيل فينول NPE9، (درجة الحرارة 25م°)

المادة الفعالة سطحياً	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A ²)	طول محور الجزيء δ A°	ثابت توازن الامتزاز K
SDBS	3.70	$2.78 \cdot 10^{-6}$	59.6	9.72	$6.20 \cdot 10^{+1}$
SRO	1.68	$1.74 \cdot 10^{-6}$	95.2	5.58	$3.48 \cdot 10^{+3}$
$C_{12}E_3$	0.112	$2.92 \cdot 10^{-6}$	56.9	9.49	$3.93 \cdot 10^{+3}$
$C_{12}E_7$	0.118	$2.26 \cdot 10^{-6}$	73.5	11.3	$1.17 \cdot 10^{+4}$
NPE9	0.080	$3.29 \cdot 10^{-6}$	50.4	20.3	$1.57 \cdot 10^{+3}$

إن قيمة CMC للمواد الفعالة سطحياً غير الأيونية أقل بكثير من المواد الفعالة الأيونية، مما يدل على فعالية سطحية أعلى، وكذلك تواجد أعلى على السطح كما يظهر من قيمة التركيز الأعظمي السطحي Γ_{max} ، و قيمة CMC للمواد الفعالة المدروسة تتغير الفعالية السطحية حسب المتراجعة:



وذلك ينطبق على نتائج الدراسات المرجعية من حيث أن قيمة CMC تزداد بزيادة عدد زمر الإيتوكسي في الإيتوكسيلات، على الرغم من اختلاف القيم الناتجة عن القيم المرجعية قد يكون بسبب استخدام مواد فعالة تجارية أو بسبب دقة الجهاز [72]:

$$[68] \text{ CMC} = 3.70 \text{ mM الناتجة بقياساتنا} \quad \text{CMC(SDBS)} = 1.20 \text{ mM (mol/m}^3\text{)}$$

$$[46,48] \text{ CMC} = 0.118 \text{ mM الناتجة بقياساتنا} \quad \text{CMC}(C_{12}E_7) = 0.087 \text{ mM}$$

كذلك يمكن تحديد الفعالية السطحية بالاعتماد على قيمة ثابت التوازن، حيث تدل القيمة الأعلى لثابت التوازن K على فعالية سطحية أعلى.

3-1-1-2- قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة لمزائج المواد الفعالة سطحياً في درجة الحرارة 25°م:

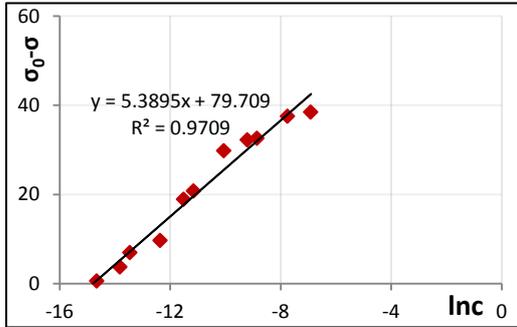
تم دراسة مزائج كل من المواد الفعالة المدروسة مع دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسب مولية (0.5:0.5) لكل منها بحيث تشكل نوعين من المزائج أنيونية / أنيونية، أنيونية / لأيونية، وذلك بقياس تغيرات التوتر السطحي بتغير التركيز باستخدام طريقة الحلقة، في درجة الحرارة 25°م، والنتائج مدرجة في الجدول (8):

الجدول (8) : تغير قيم التوتر السطحي بتغير التركيز (تركيز SDBS) لمزائج كل من المواد الفعالة سطحياً الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ، إيتوكسيالات الكحول C₁₂E₃ ، C₁₂E₇ ، نونيل فينول NPE9 مع دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسبة (0.5:0.5) وزناً لأي من المزائج (درجة الحرارة 25°م)

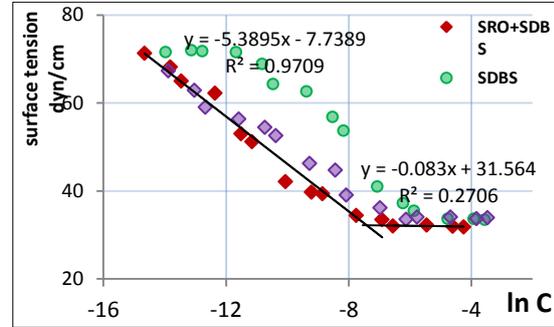
التوتر السطحي * 10 ³ نيوتن/م (دينه/سم)				التركيز C (مول/م ³)	التركيز (غ/ل)
SDBS+NPE9	SDBS+C ₁₂ E ₇	SDBS+C ₁₂ E ₃	SDBS+SRO		
68.62	59.67	64.63	71.32	0.00043	0.00015
64.17	58.64	58.45	68.20	0.0010	0.00035
60.78	57.27	55.57	64.98	0.0014	0.0005
53.89	57.10	54.61	62.23	0.0043	0.0015
43.54	50.40	42.25	53.00	0.01	0.0035
40.30	44.25	34.49	51.19	0.014	0.005
36.44	37.98	29.90	42.12	0.043	0.015
34.99	36.13	29.53	39.73	0.10	0.035
34.87	36.34	28.80	39.39	0.14	0.05
34.06	35.09	29.80	34.44	0.43	0.15
34.46	34.03	28.98	33.50	1.00	0.35
34.11	33.75	29.10	32.01	1.43	0.5
32.50	31.45	28.93	32.22	4.30	1.5
32.11	31.09	29.03	31.92	10.03	3.5
31.65	31.15	28.45	31.84	14.33	5

يلاحظ من الجدول انخفاض قيم التوتر السطحي بارتفاع التركيز في كل المزائج مع انخفاض تلك القيم عن المواد المفردة في حالة مزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، بينما في حالة مزائج المواد الفعالة اللاأيونية تأخذ قيم التوتر السطحي قيمة وسط بين SDBS والمادة الأخرى.

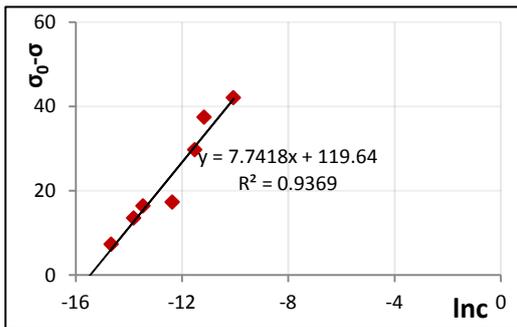
تمثل النتائج في الجدول السابق بيانياً بالمنحنيات $\sigma = f(\ln c)$ والأشكال (31،29،27،25) ويشمل كل منها العلاقة بين قيم التوتر السطحي ولو غارتم التركيز لكل من المادتين بالحالة المفردة، و لمزيجهما . كذلك المنحنيات (32،30،28،26) للعلاقة $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ في حالة المزيج.



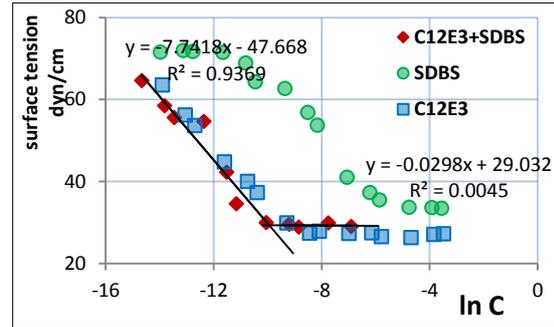
الشكل (26) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C (SDBS+SRO)



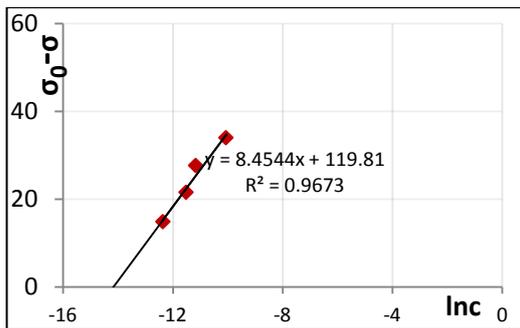
الشكل (25) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



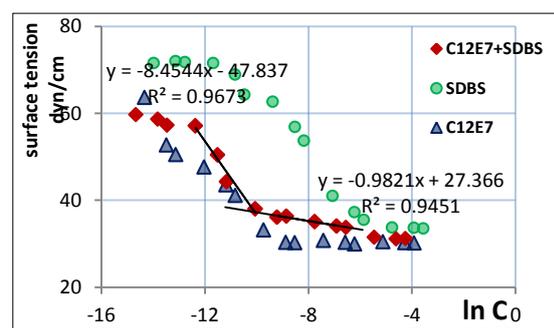
الشكل (28) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C (SDBS+C12E3)



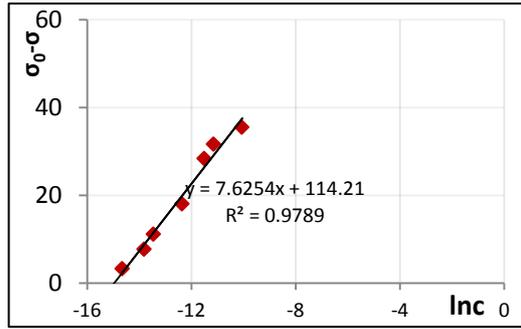
الشكل (27) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



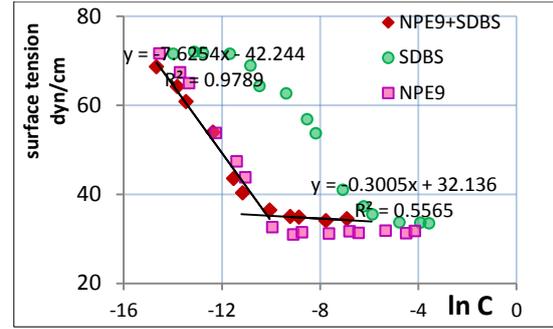
الشكل (30) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C (SDBS+C12E7)



الشكل (29) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



الشكل (32) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25° c



الشكل (31) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25° c

(SDBS+NPE9)

إن شكل المنحني في حالة المزيج مشابه لشكله في الحالة المفردة، ويلاحظ انخفاض في قيم التوتر السطحي للمزيج في حالة مزيج SDBS+SRO، وفي مزائج SDBS مع المواد الفعالة اللاأيونية يلاحظ أن المنحنيات للمزيج قريبة من منحنيات المواد الفعالة سطحياً اللاأيونية، أي فعالية سطحية أعلى من حالة SDBS بمفردها.

يمكن حساب التركيز الميسيلي الحدي CMC للمزيج باستخدام المنحنيات من تقاطع المستقيمين الممثلين لتغيرات التوتر السطحي ولو غارتم التركيز، وتعيين كل من الامتزاز الأعظمي Γ_{max} والمساحة السطحية التي يشغلها جزيء SDBS في المزيج A_{min} ، وطول محور الجزيء δ وثابت التوازن K في الجدول (9):

الجدول (9) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ، التركيز السطحي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزائج المواد الفعالة سطحياً .

المزيج	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A ²)	طول محور الجزيء δ (A°)	ثابت توازن الامتزاز K
SDBS+SRO	0.607	$2.06 \cdot 10^{-6}$	80.5	7.20	$2.46 \cdot 10^{+3}$
SDBS+C ₁₂ E ₃	0.0479	$1.57 \cdot 10^{-6}$	106	5.47	$7.49 \cdot 10^{+3}$
SDBS+C ₁₂ E ₇	0.0426	$1.26 \cdot 10^{-6}$	103	5.64	$8.39 \cdot 10^{+3}$
SDBS+NPE9	0.0389	$1.23 \cdot 10^{-6}$	135	4.29	$3.55 \cdot 10^{+3}$

يلاحظ أن قيمة التركيز الميسيلي الحدي لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم مع الملح الصوديومي لزيت الخروع أقل من قيمتها للمواد المفردة بشكل واضح.

وكذلك في حالة مزائج تلك المادة مع كل من المواد الفعالة اللاأيونية يلاحظ انخفاض قيم التركيز الحدي الميسيلي للمزيج عن تلك القيمة للمواد المفردة، وذلك يدل على فعالية أكبر في حالة المزيج .

ولدراسة إمكانية حدوث تآزر بين أي مادتين في المزيج يمكن حساب CMC^* في الحالة المثالية في كل من درجات الحرارة ، باستخدام العلاقة (14) السابقة:

$$\frac{1}{CMC^*} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{(1 - \alpha_1)}{CMC_2}$$

حيث α : الكسر المولي لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم في المزيج ($\alpha=0.48$)

قيم CMC المقاسة والمحسوبة باستخدام المنحني مدرجة في الجدول (10) بالإضافة إلى قيم CMC_1 (SDBS)، CMC (للمادة الفعالة الثانية المضافة في المزيج) وقيم CMC^* المحسوبة في الحالة المثالية لكل من المزائج :

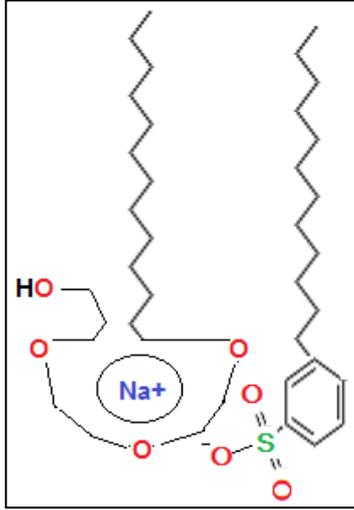
الجدول (10) : مقارنة بين قيم CMC_1 ، CMC_2 لكل من المواد المفردة في المزيج، وقيمتها للمزيج CMC ، وقيمة CMC^* في الحالة المثالية في درجة الحرارة 25°م

المزيج	التركيز الحدي الميسيلي لـ SDBS CMC_1 (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسيلي للمادة الثانية في المزيج CMC_2 (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسيلي (القيمة التجريبية) لـ +SDBS المادة الثانية CMC (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسيلي في الحالة المثالية لـ +SDBS المادة الثانية CMC^* (مول/م ³)
SDBS+SRO	3.70	1.68	0.607	2.27
SDBS+C ₁₂ E ₃	3.70	0.112	0.0479	0.211
SDBS+C ₁₂ E ₇	3.70	0.118	0.0426	0.276
SDBS+NPE9	3.70	0.080	0.0389	0.213

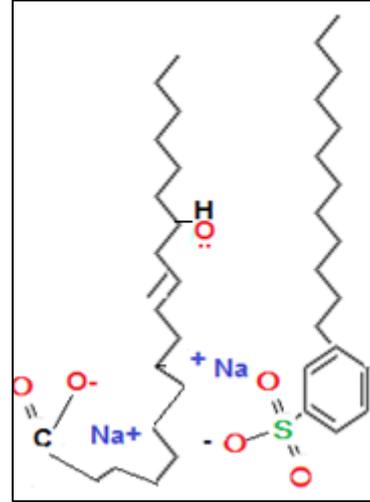
يلاحظ من القيم السابقة أن قيم CMC المقاسة أقل من الحالة المثالية عند عدم وجود أي تأثير متبادل بين المواد الفعالة في المزيج مما يدل على حدوث تآزر في كل من المحاليل ، وهذا

التأزر ملاحظ بشكل أكبر في حالة مزيج (SDBS+ SRO) حيث أن قيمة CMC للمزيج أقل منها للمادتين في المزيج (CMC_1 ، CMC_2). مما يدل على فعالية أعلى.

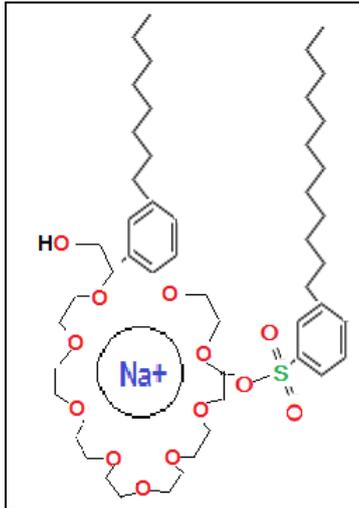
يمكن تمثيل التأزر بالأشكال المقترحة التالية:



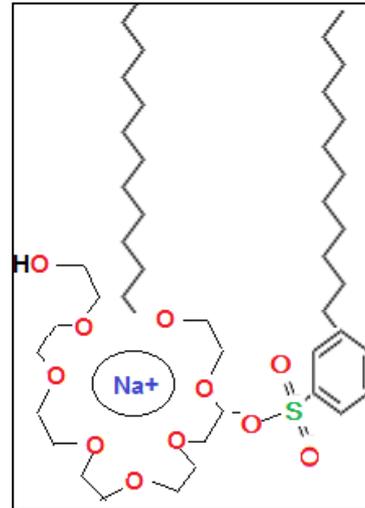
الشكل (34): شكل تخطيطي لتأزر جزيئي في مزيج $SDBS+C_{12}E_3$



الشكل (33): شكل تخطيطي لتأزر جزيئي في مزيج $SDBS+SRO$



الشكل (36): شكل تخطيطي لتأزر جزيئي في مزيج $SDBS+NPE9$



الشكل (35): شكل تخطيطي لتأزر جزيئي في مزيج $SDBS+C_{12}E_7$

3-1-1-3- قياس التوتر السطحي بطريقة الحلقة لمزائج المواد الفعالة سطحياً مع بعض الإضافات في درجة الحرارة 25°م:

**3-1-1-3-1-1-1-3- تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج دودوسيل البنزن
سلفونات الصوديوم بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة
المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة
الحرارة 25°م :**

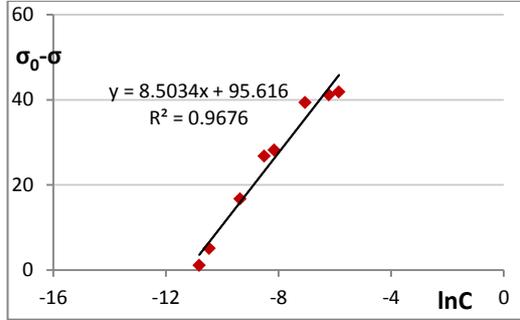
يمزج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسبة 7% مع كل من كربونات الصوديوم
15%، ميتا سيليكات الصوديوم 2% (مقدرة على شكل SiO₂)، فوق كربونات الصوديوم
2.5% (مقدرة كأكسجين فعال)، فوق بورات الصوديوم (2.5% (مقدرة كأكسجين فعال)،
تري بولي فوسفات الصوديوم 20%، بولي دي ميتيل سيلوكسان 0.07% (كما هو وارد في
الفقرة 3-3-2) نتائج قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز في الجدول (11):

**الجدول (11) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS بنسبة 7% مع
كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم ، تري بولي
فوسفات الصوديوم ، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م**

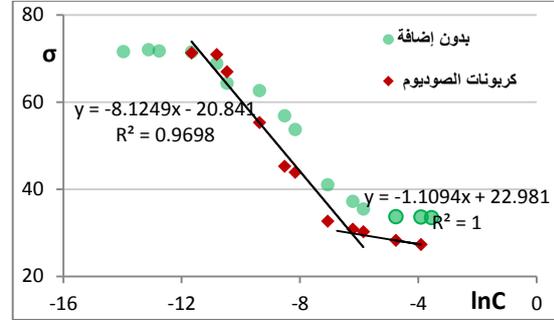
التوتر السطحي * 10 ³ نيوتن/م (دينة/سم)							التركيز (غ/ل)
بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3 H ₂ O	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃	بدون إضافة	
66.64	71.95	71.21	71.76		71.44	71.50	0.0003
64.71	71.93	71.05	70.02		71.20	71.95	0.0007
63.04	71.98	68.19	70.28		70.84	71.71	0.001
61.60	70.89	65.51	71.76	71.10	71.22	71.48	0.003
55.26	68.96	59.77	70.02	69.39	70.88	68.85	0.007
48.22	68.04	59.24	66.74	62.68	66.91	64.26	0.01
34.52	60.86	50.96	60.58	60.42	55.27	62.62	0.03
45.35	49.91	47.98	56.46	47.01	45.25	56.78	0.07
44.29	38.21	45.14	51.26	48.46	43.83	53.65	0.1
39.51	33.06	35.29	45.99	37.01	32.65	40.95	0.3
36.65	31.01	32.52	34.60	33.46	30.80	37.21	0.7
35.92	30.63	31.81	31.00	33.52	30.19	35.42	1
34.60	29.09	29.15	29.10	31.42	28.26	33.65	3
29.56	27.60	28.30	27.92	29.96	27.32	33.59	7
32.34	27.36	28.51	27.45	30.44	رغوة كثيفة	33.43	10

يلاحظ انخفاض قيم التوتر السطحي بارتفاع التركيز بإضافة أي من المواد المضافة إلى محلول دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، كما في حالة المادة الفعالة بدون أي إضافة.

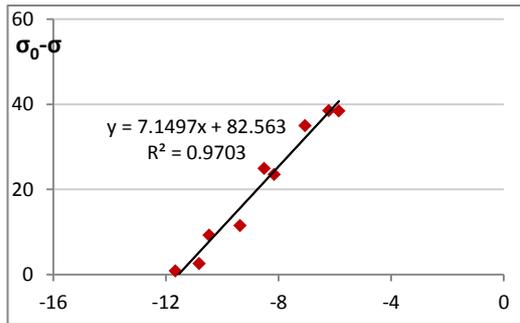
ويمثل ذلك التغير في قيم التوتر السطحي بالمنحنيات البيانية (37,39,41,43,45,47) والتغير $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ بالأشكال (38,40,42,44,46,48):



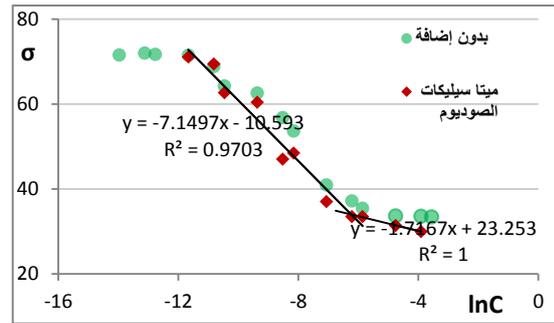
الشكل (38) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C : (SDBS+Na₂CO₃)



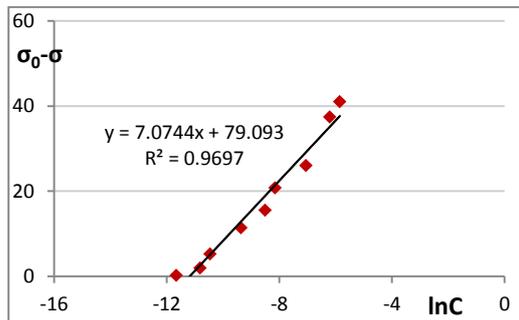
الشكل (37) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C :



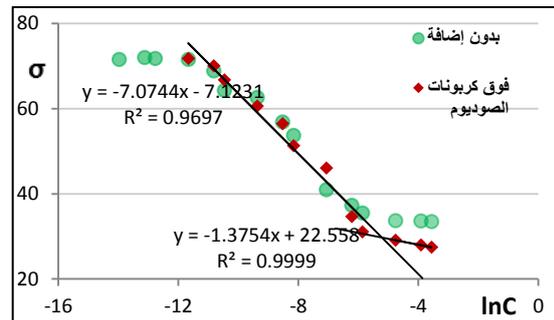
الشكل (40) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C : (SDBS+Na₂SiO₃)



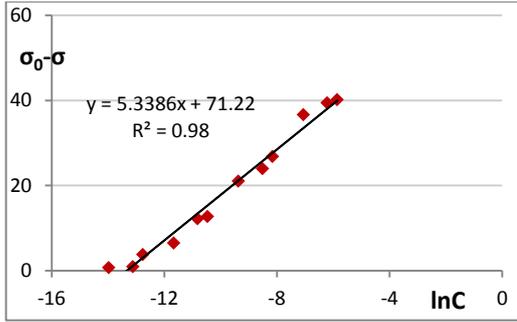
الشكل (39) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C :



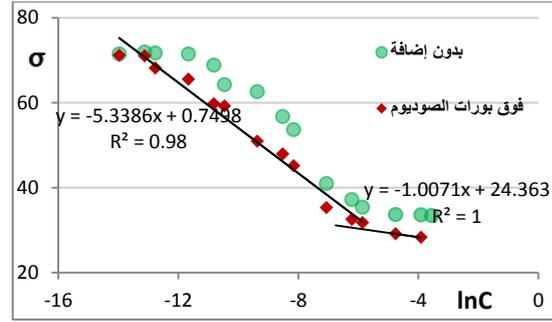
الشكل (42) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C : (SDBS+Na₂CO₃.1.5H₂O₂)



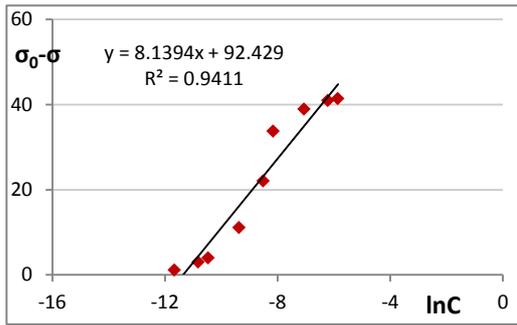
الشكل (41) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C :



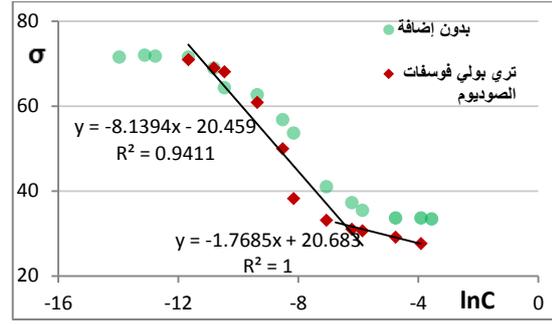
الشكل (44) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SDBS+NaBO₂·H₂O₂·3H₂O)



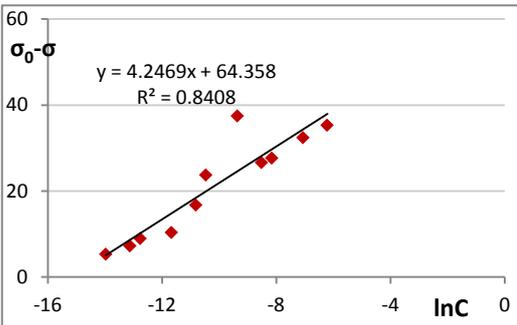
الشكل (43) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



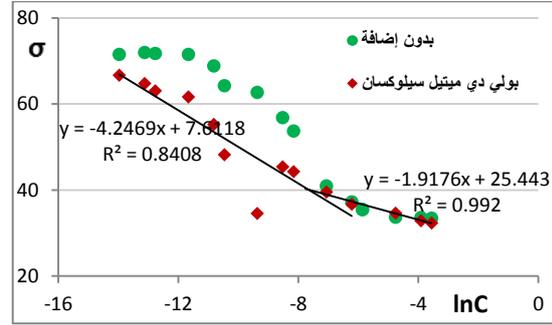
الشكل (46) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SDBS+Na₅P₃O₁₀)



الشكل (45) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (48) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SDBS+(Si(CH₃)₂O)_n)



الشكل (47) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$

يلاحظ من الأشكال البيانية أن قيم التوتر السطحي بوجود أي من الإضافات أقل من حالة المادة الفعالة في حالتها المفردة وذلك يدل على زيادة الفعالية السطحية لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بوجود أي من المواد المضافة، ويمكن باستخدام المنحنيات السابقة حساب الأبعاد السطحية لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم مع كل من محاليل المواد المضافة السابقة، يوضح الجدول (12) نتائج تلك الحسابات:

الجدول (12) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC ، التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).

ثابت توازن الامتزاز K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A° ²)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS +
$6.20 \cdot 10^{+1}$	9.72	59.6	$2.78 \cdot 10^{-6}$	3.70	بدون إضافة
$7.99 \cdot 10^{+1}$	12.1	48.0	$3.46 \cdot 10^{-6}$	3.46	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃
$9.5 \cdot 10^{+1}$	10.1	57.5	$2.89 \cdot 10^{-6}$	2.41	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃
$5.25 \cdot 10^{+1}$	10.7	54.3	$3.06 \cdot 10^{-6}$	4.57	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O
$3.24 \cdot 10^{+2}$	8.49	68.3	$2.43 \cdot 10^{-6}$	3.33	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ ·H ₂ O ₂ ·3H ₂ O
$5.69 \cdot 10^{+1}$	12.2	47.6	$3.49 \cdot 10^{-6}$	1.58	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀
$2.69 \cdot 10^{+3}$	5.81	99.6	$1.67 \cdot 10^{-6}$	1.46	بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n

يظهر انخفاض بسيط في قيم التركيز الميسيلي الحدي بإضافة بعض المواد إلى محلول دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم وخاصة في حالة تري بولي فوسفات الصوديوم وبولي دي ميتيل سيلوكسان، يرافقه ارتفاع قليل في قيم الامتزاز الأعظمي وانخفاض في قيمة المساحة السطحية يرافقه انخفاض في طول محور الجزيء، وثابت التوازن أيضاً تزداد قيمته بإضافة بولي دي ميتيل سيلوكسان، وذلك يدل على زيادة بسيطة في الفعالية السطحية بإضافة أغلب المواد المستخدمة في تصنيع المنظفات في محلول المادة الفعالة.

3-1-1-2-3- تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج الملح الصوديومي لزيت الخروع بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25° م :

يتم مزج الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO بنسبة 7% مع كل من كربونات الصوديوم 15% ، ميتا سيليكات الصوديوم 2% (مقدرة على شكل SiO₂) ، فوق كربونات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال) ، فوق بورات الصوديوم (2.5%) (مقدرة كأكسجين فعال) ، تري بولي فوسفات الصوديوم 20% ، بولي دي ميتيل سيلوكسان 0.07%.

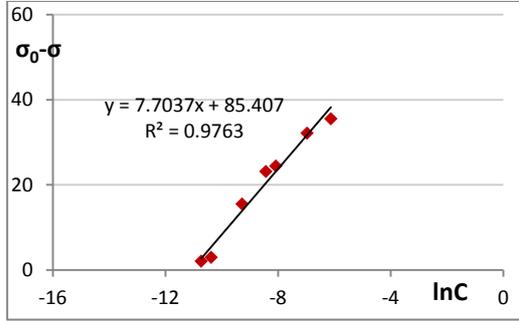
نتائج قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز في الجدول (13):

الجدول (13) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج الملح الصوديومي لزيت الخروع بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم ، تري بولي فوسفات الصوديوم ، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25° م

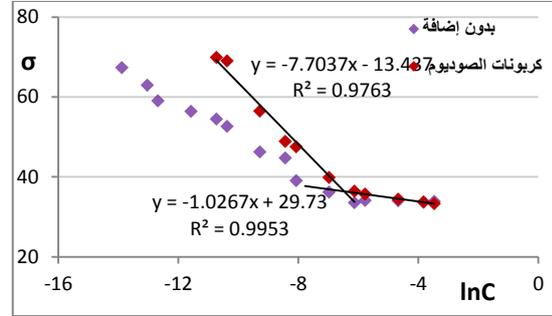
التوتر السطحي * 10 ³ نيوتن/م (دينة/سم)							التركيز (غ/ل)
بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3 H ₂ O	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃	بدون إضافة	
69.12	69.02	69.26	71.47	71.93	70.72	67.31	0.0003
66.22	68.34	68.77	68.50	70.99	70.58	62.91	0.0007
64.54	66.84	69.22	65.89	67.37	70.25	59.03	0.001
61.32	66.04	68.13	63.06	63.86	69.69	56.37	0.003
54.45	61.24	66.18	60.21	60.55	69.86	54.46	0.007
52.61	60.00	65.43	59.16	60.45	68.99	52.59	0.01
39.14	54.44	58.90	55.00	53.81	56.48	46.24	0.03
37.92	47.78	49.78	50.61	52.09	48.85	44.73	0.07
37.90	45.86	48.92	47.98	53.22	47.53	39.05	0.1
34.96	39.21	42.49	41.09	46.19	39.82	36.16	0.3
35.11	35.81	39.96	37.19	40.72	36.42	33.55	0.7
34.40	34.78	37.56	36.88	38.25	35.70	34.08	1
35.84	34.21	36.21	36.01	36.93	34.42	34.02	3
35.24	33.57	33.23	35.99	36.60	33.70	33.67	7
35.27	33.36	33.56	36.07	36.58	33.30	33.88	10

كذلك تنخفض قيم التوتر السطحي بزيادة التركيز لمحلول المادة الفعالة بوجود أي من الإضافات.

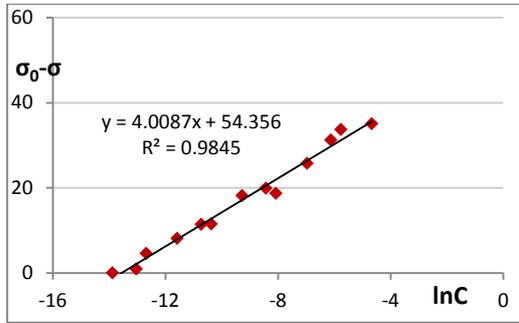
وللمقارنة و حساب التركيز الميسيلي الحدي بوجود أي من المواد المضافة ترسم المنحنيات البيانية $\sigma = f(\ln C)$ في الأشكال (49,51,53,54,55,57,59)، ولحساب بقية الأبعاد السطحية يستخدم التغير $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ بالأشكال (50,52,54,56,58,60):



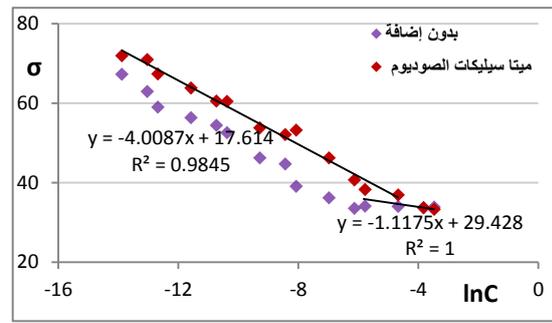
الشكل (50) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$:
(SRO+Na₂CO₃)



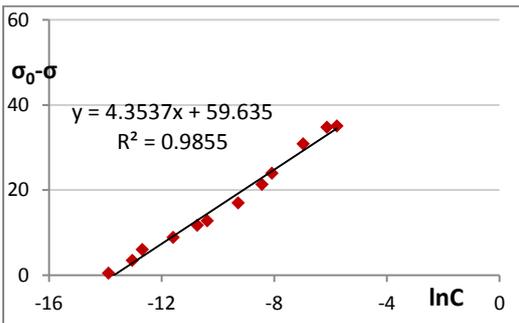
الشكل (49) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$:



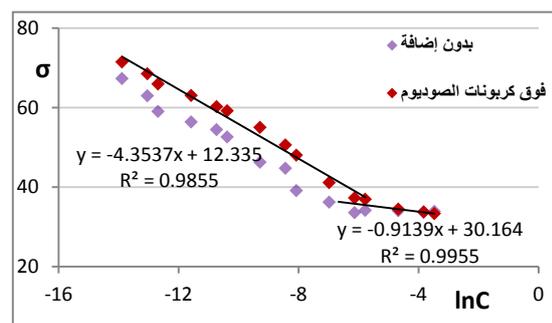
الشكل (52) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$:



الشكل (51) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$:

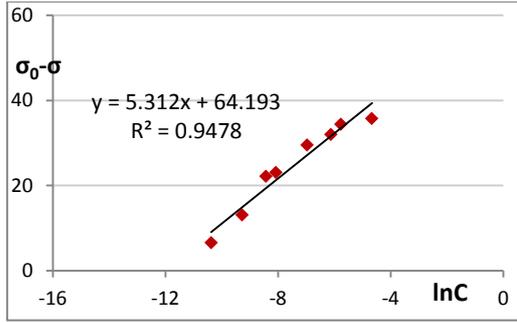


الشكل (54) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$:

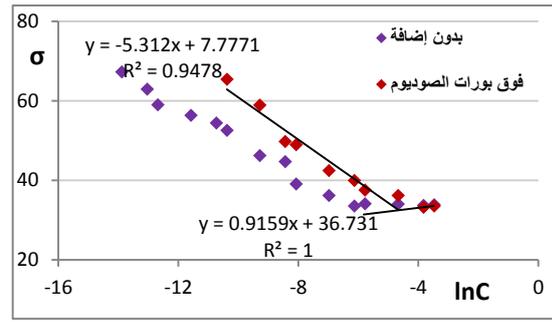


الشكل (53) $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$:

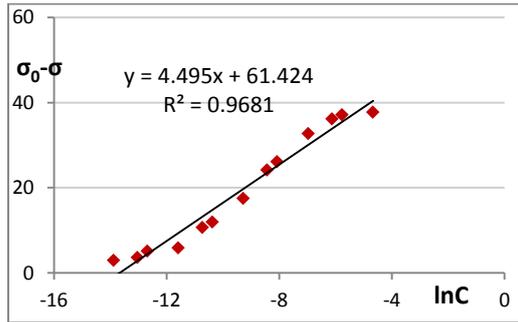
(SRO+Na₂CO₃.1.5H₂O₂)



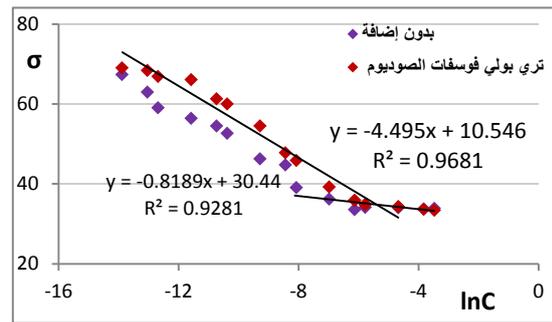
الشكل (56) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SRO+NaBO₂.H₂O.3H₂O)



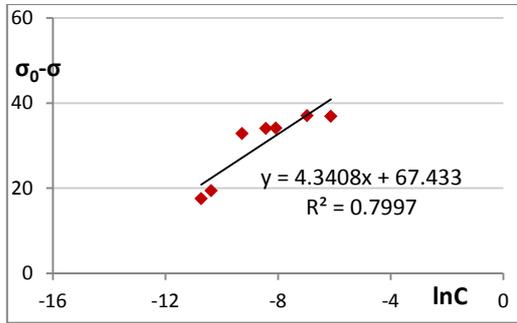
الشكل (55) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



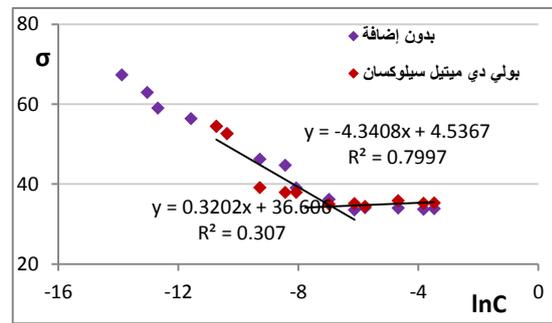
الشكل (58) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SRO+Na₃P₃O₁₀)



الشكل (57) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (60) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(SRO+(Si(CH₃)₂O)_n)



الشكل (59) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$

يلاحظ من الأشكال البيانية زيادة في قيم التوتر السطحي لمحلول المادة الفعالة بوجود أي من الإضافات السابقة مما يدل على انخفاض الفعالية السطحية للملح الصوديومي لزيت الخروع بإضافة أي من المواد المستخدمة في صناعة المنظفات إلى محلول تلك المادة. وباستخدام المنحنيات السابقة تم حساب الأبعاد السطحية لمحاليل المادة الفعالة، يوضح الجدول (14) نتائج الحسابات:

الجدول (14): قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25م°).

ثابت توازن الامتزاز K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A°2)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO +
$3.48 \cdot 10^{+3}$	5.58	95.2	$1.74 \cdot 10^{-6}$	1.68	بدون إضافة كربونات الصوديوم Na_2CO_3
$6.15 \cdot 10^{+3}$	9.95	53.4	$3.11 \cdot 10^{-6}$	1.56	ميتا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3
$7.25 \cdot 10^{+2}$	5.18	103	$1.62 \cdot 10^{-6}$	8.66	فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$
$8.39 \cdot 10^{+2}$	5.62	94.5	$1.76 \cdot 10^{-6}$	4.39	فوق بورات الصوديوم $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$
$1.39 \cdot 10^{+2}$	6.86	77.4	$2.14 \cdot 10^{-6}$	9.57	تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$
$7.50 \cdot 10^{+2}$	5.81	91.5	$1.18 \cdot 10^{-6}$	4.93	بولي دي ميتيل سيلوكسان $(Si(CH_3)_2O)_n$

يلاحظ من الجدول السابق زيادة في قيم التركيز الميسيلي الحدي CMC بإضافة أي من المواد إلى محلول المادة الفعالة أي انخفاض في الفعالية السطحية، ما عدا في حالة إضافة مضاد الرغوة بولي دي ميتيل سيلوكسان، الذي يدعم الفعالية السطحية بالإضافة إلى دوره في إطفاء الرغوة.

3-3-1-1-3- تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج إيتوكسيل الكحول 3 بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة الحرارة 25° م :

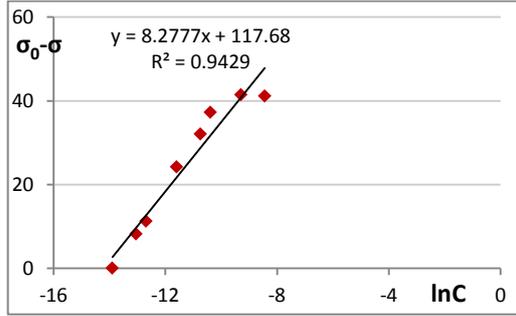
يتم مزج إيتوكسيل الكحول 3 $C_{12}E_3$ بنسبة 7% مع كل من كربونات الصوديوم 15% ، ميتا سيليكات الصوديوم 2% (مقدرة على شكل SiO_2) ، فوق كربونات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال) ، فوق بورات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال) ، تري بولي فوسفات الصوديوم 20% ، بولي دي ميتيل سيلوكسان 0.07% .
نتائج قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز في الجدول (15) :

الجدول (15) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج إيتوكسيل الكحول 3 بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم ، تري بولي فوسفات الصوديوم ، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25° م

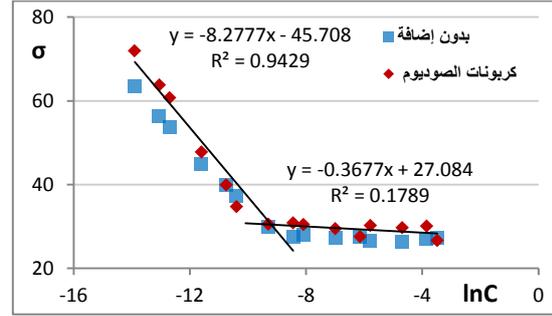
التوتر السطحي * 10^3 نيوتن/م (دينه/سم)							التركيز (غ/ل)
بولي دي ميتيل سيلوكسان $(Si(CH_3)_2O)_n$	تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$	فوق بورات الصوديوم $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$	فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$	ميتا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3	كربونات الصوديوم Na_2CO_3	بدون إضافة	
60.35	54.61	64.05	68.03	66.99	71.95	63.47	0.0003
55.46	46.59	55.54	58.68	60.49	63.79	56.22	0.0007
46.89	44.91	52.75	56.10	57.54	60.71	53.63	0.001
39.53	36.99	44.15	48.03	51.65	47.77	44.76	0.003
35.18	33.06	35.99	36.69	43.06	39.90	39.97	0.007
34.26	29.01	33.09	35.74	39.84	34.67	37.23	0.01
31.10	28.89	30.86	29.32	31.73	30.51	29.83	0.03
29.72	26.00	28.19	29.43	29.36	30.82	27.34	0.07
28.26	27.72	28.12	28.63	29.00	30.45	27.82	0.1
27.88	26.82	27.55	28.34	28.48	29.42	27.24	0.3
27.96	26.47	27.23	27.40	27.64	27.53	27.41	0.7
26.82	24.39	27.36	26.53	27.63	30.18	26.44	1
26.98	23.45	26.83	26.43	26.90	29.69	26.26	3
27.96	24.83	26.93	26.56	26.71	30.01	26.99	7
26.90	23.16	27.06	26.32	27.34	26.65	27.19	10

يلاحظ انخفاض قيم التوتر السطحي بزيادة التركيز بوجود أي من الإضافات وتبقى في الحدود نفسها في حالة المادة الفعالة في حالتها المفردة.

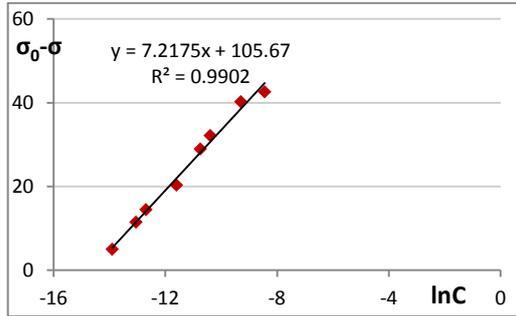
للمقارنة و لحساب التركيز الميسيلي الحدي بوجود أي من المواد المضافة ترسم المنحنيات البيانية $\sigma = f(\ln C)$ في الأشكال (61،63،65،67،69،71) ، ولحساب بقية الأبعاد السطحية يستخدم التغير $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ بالأشكال (62،64،66،68،70،72):



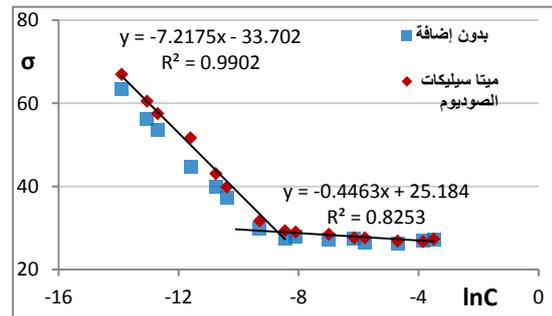
الشكل (62) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2CO_3$)



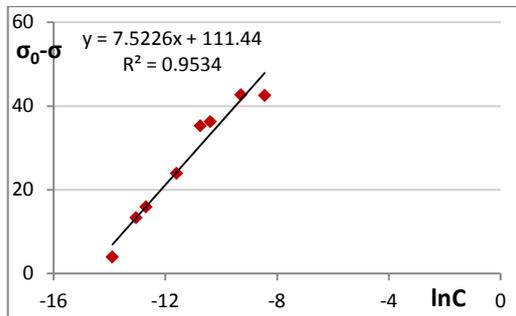
الشكل (61) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2CO_3$)



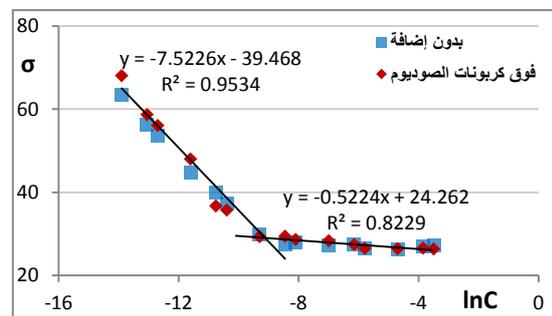
الشكل (64) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2SiO_3$)



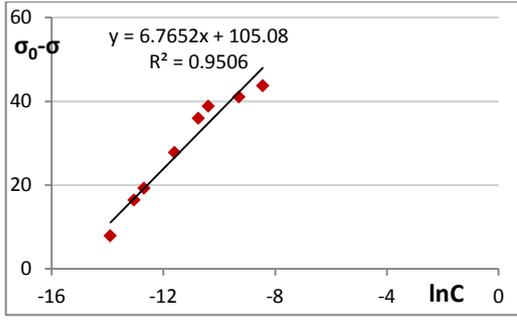
الشكل (63) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2SiO_3$)



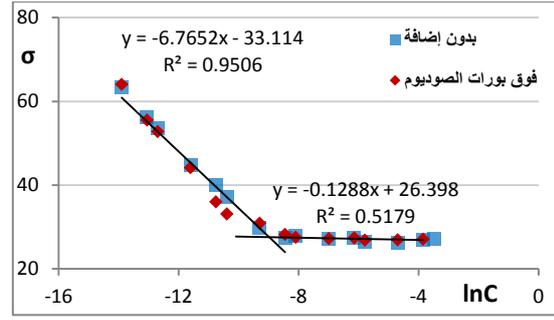
الشكل (66) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$)



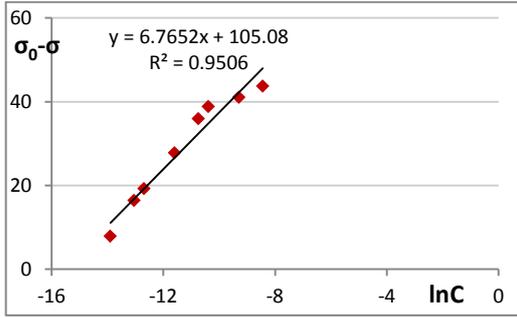
الشكل (65) : $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_3 + Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$)



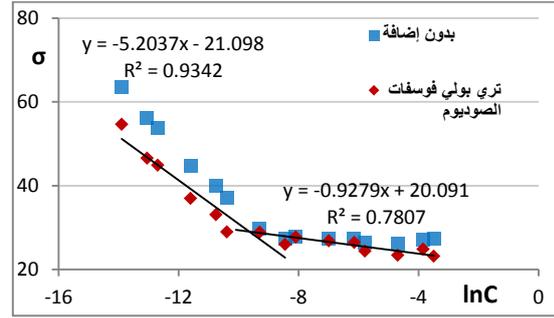
الشكل (68) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_3 + \text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$



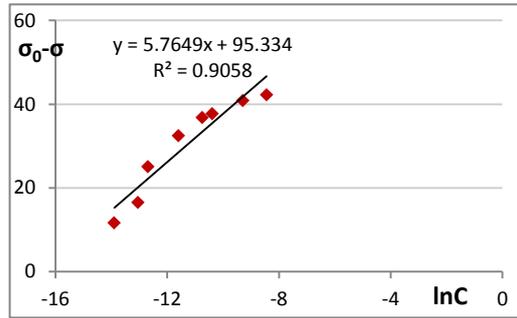
الشكل (67) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



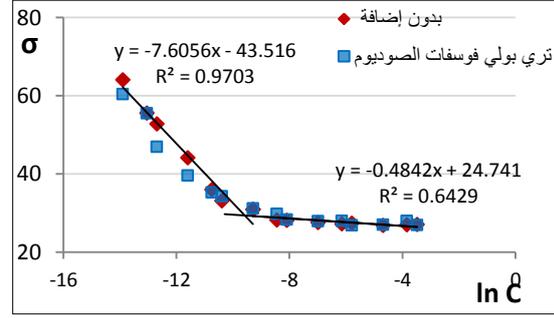
الشكل (70) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_3 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$



الشكل (69) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (72) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_3 + (\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n)$



الشكل (71) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$

يلاحظ عدم تغير قيم التوتر السطحي بوجود أي من الإضافات السابقة حيث تنطبق القيم تقريباً، وذلك يدل على عدم تأثير أي من الإضافات السابقة بالفعالية السطحية لمحلول المادة الفعالة، قيم الأبعاد السطحية لكل من محاليل المادة الفعالة بدون ومع وجود الإضافات في الجدول (16):

الجدول (16) : قيم التركيز الحدي الميسيلي **CMC**، التركيز السطحي Γ_{ma} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن **K** لمزيج إيتوكسيل الكحول 3 ($C_{12}E_3$) مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25م°).

ثابت توازن الامتزاز K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A° ²)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	إيتوكسيل الكحول $C_{12}E_3$ +
$3.93 \cdot 10^3$	9.49	56.9	$2.92 \cdot 10^{-6}$	0.112	بدون إضافة
$4.62 \cdot 10^3$	7.56	71.3	$2.33 \cdot 10^{-6}$	0.114	كربونات الصوديوم Na_2CO_3
$1.11 \cdot 10^3$	12.6	42.8	$3.88 \cdot 10^{-6}$	0.062	ميتا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3
$1.89 \cdot 10^3$	10.0	53.8	$3.09 \cdot 10^{-6}$	0.131	فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O \cdot 3H_2O$
$19.2 \cdot 10^3$	11.3	47.8	$3.47 \cdot 10^{-6}$	0.069	فوق بورات الصوديوم $NaBO_2 \cdot H_2O$
$3.54 \cdot 10^3$	9.98	54.1	$3.07 \cdot 10^{-6}$	0.079	تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$
$1.51 \cdot 10^4$	9.04	59.7	$2.78 \cdot 10^{-6}$	0.032	بولي دي ميتيل سيلوكسان $(Si(CH_3)_2O)_n$

تنخفض قليلاً قيم التركيز الميسيلي الحدي للمادة الفعالة بوجود بعض الإضافات، وخاصة في حالة بولي دي ميتيل سيلوكسان (حيث تزداد قيمة ثابت التوازن زيادة واضحة)، أي أن الفعالية السطحية تتأثر لمحلول إيتوكسيل الكحول 3 بوجود مضاد الرغوة.

3-1-1-3-4- تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج إيتوكسيل الكحول 7 بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع درجة الحرارة 25° م :

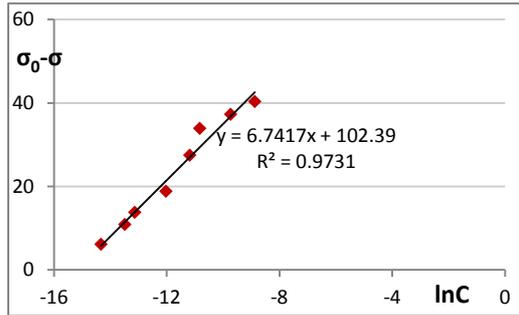
يتم مزج إيتوكسيل الكحول 7 (C₁₂E₇) بنسبة 7% مع كل من كربونات الصوديوم 15%، ميتا سيليكات الصوديوم 2% (مقدرة على شكل SiO₂)، فوق كربونات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال)، فوق بورات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال)، تري بولي فوسفات الصوديوم 20%، بولي دي ميتيل سيلوكسان 0.07%. نتائج قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز في الجدول (17):

الجدول (17) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج إيتوكسيل الكحول (C₁₂E₇) بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25° م

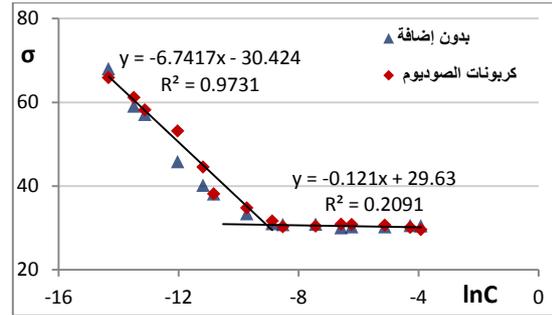
التوتر السطحي * 10 ³ نيوتن/م (دينة/سم)							التركيز (غ/ل)
بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3 H ₂ O	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃	بدون إضافة	
63.67	58.48	68.11	68.03	70.97	65.88	67.98	0.0003
52.66	54.22	59.32	58.68	61.91	61.14	59.07	0.0007
50.52	48.96	56.92	56.10	59.73	58.17	57.10	0.001
47.63	44.28	52.95	48.03	55.74	53.14	45.83	0.003
43.49	37.46	40.81	36.69	45.61	44.53	40.16	0.007
41.08	33.97	39.96	35.74	36.14	38.11	38.09	0.01
33.19	27.83	32.14	29.32	33.27	34.73	33.36	0.03
30.25	28.39	31.01	29.43	31.68	31.64	30.98	0.07
30.19	28.05	30.31	28.63	30.33	30.26	30.76	0.1
30.73	29.16	29.88	28.34	30.84	30.37	30.85	0.3
30.30	30.13	29.63	27.40	30.51	30.85	30.04	0.7
29.94	28.05	29.68	26.53	30.21	30.76	30.26	1
30.43	28.44	29.75	26.43	29.97	30.60	30.24	3
30.25	25.62	29.61	26.56	30.29	30.11	30.59	7
30.16	28.36	29.74	26.32	30.05	29.55	30.51	10

تبقى قيم التوتر السطحي للمادة الفعالة سطحياً في الحدود نفسها بوجود أي من الإضافات.

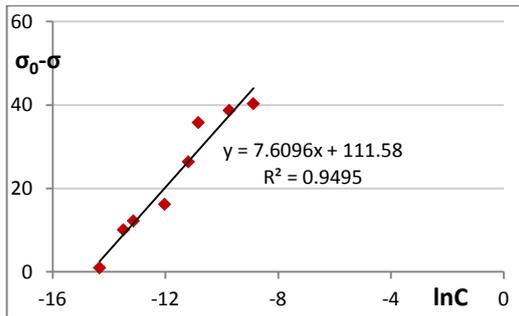
للمقارنة وحساب التركيز الميسيلي الحدي بوجود أي من المواد المضافة ترسم المنحنيات البيانية $\sigma = f(\ln C)$ في الأشكال (73،75،77،79،81،83)، ولحساب بقية الأبعاد السطحية يستخدم التغير $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ بالأشكال (74،76،78،80،82،84) :



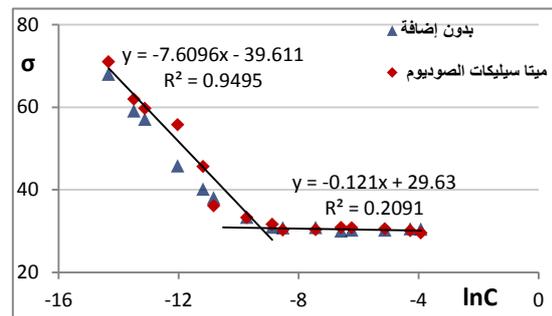
الشكل (74) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_7 + Na_2CO_3$)



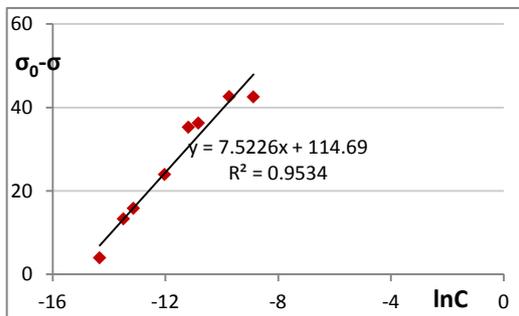
الشكل (73) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



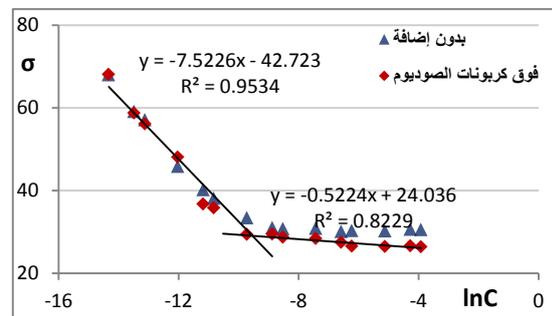
الشكل (76) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_7 + Na_2SiO_3$)



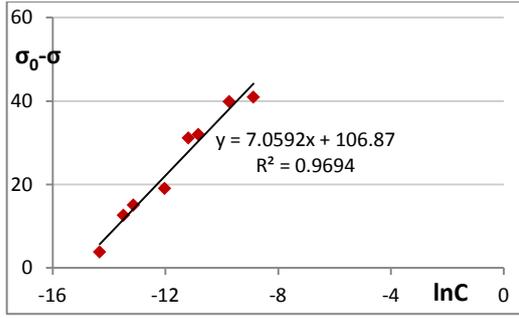
الشكل (75) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



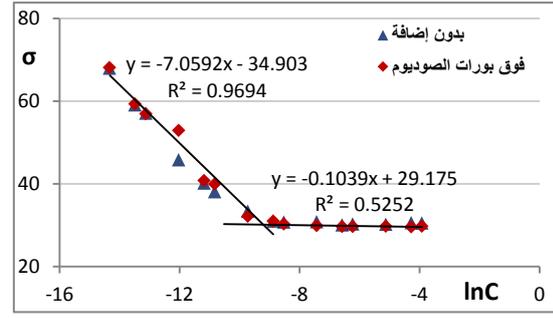
الشكل (78) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C
($C_{12}E_7 + H_2O_2 + 1.5Na_2CO_3$)



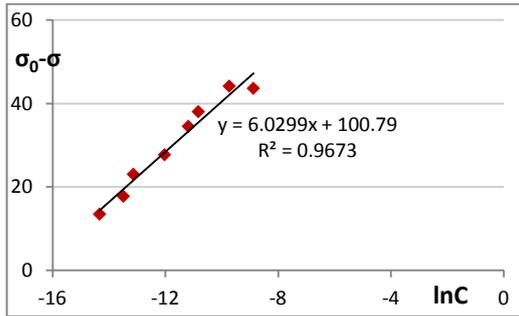
الشكل (77) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



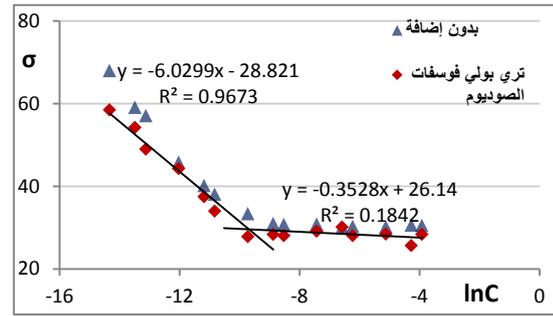
الشكل (80) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_7 + \text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$



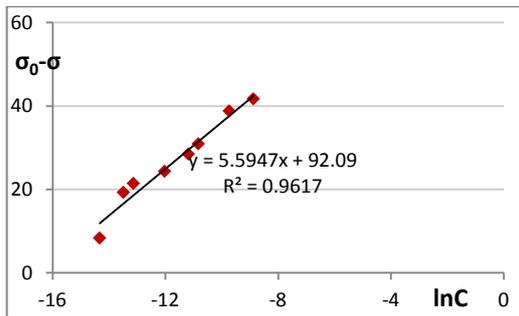
الشكل (79) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



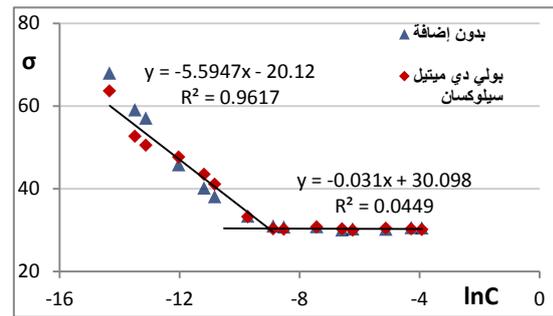
الشكل (82) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_7 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$



الشكل (81) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (84) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
 $(\text{C}_{12}\text{E}_7 + (\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n)$



الشكل (83) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$

يلاحظ انطباق قيم التوتر السطحي تقريبا بدون ومع وجود أي من المواد المضافة إلى محلول المادة الفعالة، قيم الأبعاد السطحية في الجدول (18):

الجدول (18) : قيم التركيز الحدي الميسلي **CMC**، التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن **K** لمزيج إيتوكسيل الكحول 7 ($C_{12}E_7$) مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25°م).

ثابت توازن الامتزاز K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A° ²)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسلي CMC (مول/م ³)	إيتوكسيل الكحول $C_{12}E_7$ +
$1.17 \cdot 10^{+4}$	11.3	73.5	$2.26 \cdot 10^{-6}$	0.118	بدون إضافة
$4.06 \cdot 10^{+3}$	14.0	59.3	$2.80 \cdot 10^{-6}$	0.077	كربونات الصوديوم Na_2CO_3
$3.59 \cdot 10^{+3}$	13.6	61.0	$2.72 \cdot 10^{-6}$	0.126	ميتا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3
$3.01 \cdot 10^{+3}$	15.4	54.1	$3.07 \cdot 10^{-6}$	0.099	فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$
$8.43 \cdot 10^{+3}$	12.6	66.3	$251 \cdot 10^{-6}$	0.101	فوق بورات الصوديوم $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$
$3.38 \cdot 10^{+3}$	14.3	58.3	$2.85 \cdot 10^{-6}$	0.091	تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$
$1.54 \cdot 10^{+3}$	12.2	68.2	$2.43 \cdot 10^{-6}$	0.079	بولي دي ميتيل سيلوكسان $(Si(CH_3)_2O)_n$

تبقى قيم التركيز الميسلي الحدي في الحدود نفسها بدون و مع وجود أي من الإضافات، ماعدا تغير بسيط بوجود مضاد الرغوة بولي دي ميتيل سيلوكسان، مما يؤكد عدم تغير الفعالية السطحية لإيتوكسيل الكحول 7 بوجود أي من المواد المضافة في صناعة المنظفات .

**3-1-1-3-5- تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج نونيل فينول
9 بنسبة 7% مع بعض المواد المستخدمة في صناعة المنظفات
بالنسب المستخدمة حسب المواصفة القياسية لكل منها مع بدرجة
الحرارة 25°م :**

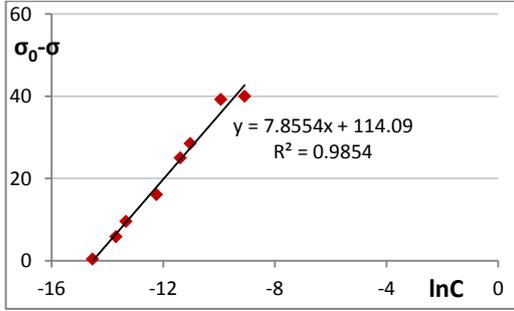
يتم مزج نونيل فينول 9 NPE بنسبة 7% مع كل من كربونات الصوديوم 15%، ميتا سيليكات الصوديوم 2% (مقدرة على شكل SiO₂)، فوق كربونات الصوديوم 2.5% (مقدرة كأكسجين فعال)، فوق بورات الصوديوم (2.5%) (مقدرة كأكسجين فعال)، تري بولي فوسفات الصوديوم 20%، بولي دي ميتيل سيلوكسان 0.07%.

نتائج قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز في الجدول (19) :

الجدول (19) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج نونيل فينول بنسبة 7% مع كربونات الصوديوم ، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم ، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان بالنسب المستخدمة في صناعة المنظفات في درجة الحرارة 25°م

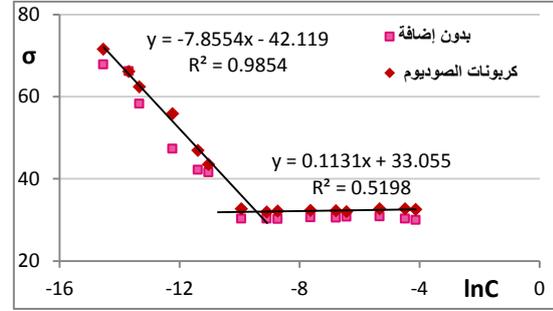
التوتر السطحي *10 ³ نيوتن/م (دينه/سم)							التركيز (غ/ل)
بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ .H ₂ O ₂	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃	بدون إضافة	
71.53	57.86	69.34	67.13	63.89	71.57	67.86	0.0003
67.34	54.79	62.17	60.43	58.61	66.10	66.19	0.0007
64.89	52.98	59.80	58.04	54.54	62.41	58.24	0.001
53.69	49.94	52.01	52.98	51.71	55.83	47.32	0.003
47.33	41.17	45.09	45.27	41.87	46.95	42.21	0.007
43.76	40.40	42.44	43.15	40.58	43.47	41.55	0.01
32.53	35.20	32.80	30.97	29.74	32.71	30.28	0.03
30.92	30.59	30.75	30.46	30.47	31.94	30.28	0.07
31.42	29.52	30.66	30.46	30.55	32.17	30.20	0.1
31.15	29.82	30.03	30.97	30.63	32.26	30.60	0.3
31.59	31.05	30.82	31.05	30.88	32.19	30.52	0.7
31.26	30.70	30.83	30.94	30.96	32.00	30.76	1
31.75	31.23	30.74	30.89	30.31	32.67	30.85	3
31.17	31.08	30.91	31.38	30.80	32.67	30.28	7
31.68	31.46	30.99	30.97	31.12	32.50	29.97	10

تبقى قيم التوتر السطحي نفسها بوجود أي من الإضافات، للمقارنة و حساب التركيز الميسيلي الحدي بوجود أي من المواد المضافة ترسم المنحنيات البيانية $\sigma = f(\ln C)$ في الأشكال (85،87،89،91،93،95)، ولحساب بقية الأبعاد السطحية يستخدم التغير $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$ بالأشكال (86،88،90،92،94،96) :

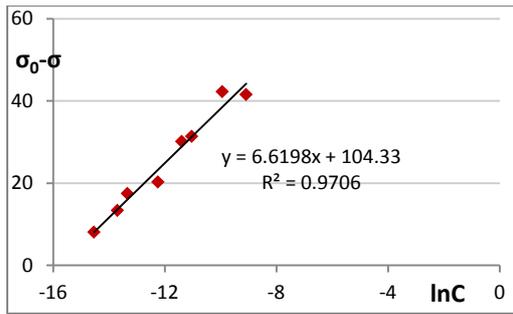


الشكل (86) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C

(NPE9+Na₂CO₃)

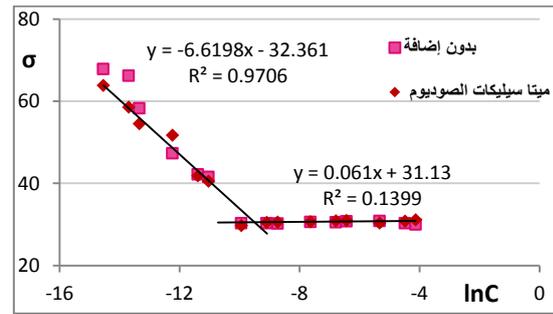


الشكل (85) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C

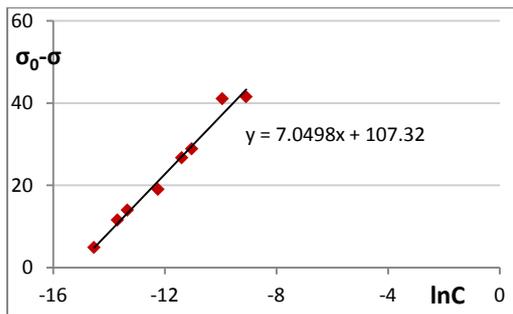


الشكل (88) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C

(NPE9+Na₂SiO₃)

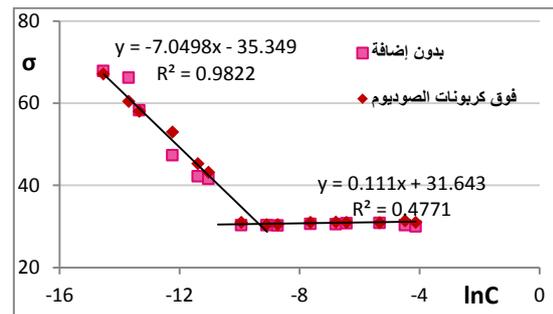


الشكل (87) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C

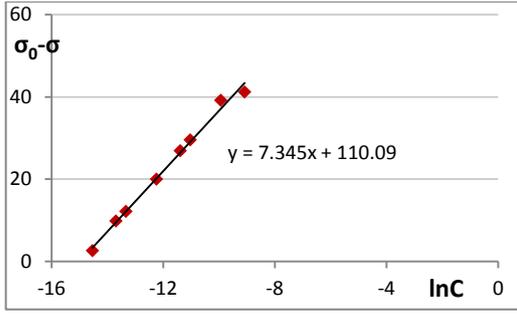


الشكل (90) $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ T=25°C

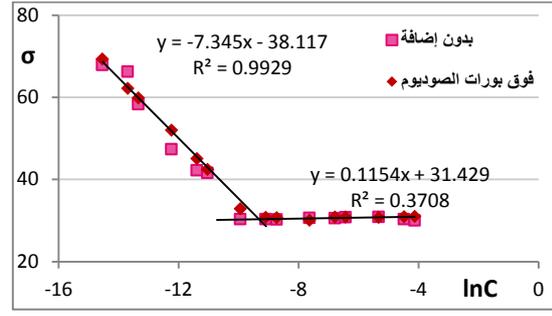
(NPE9+Na₂CO₃.1.5H₂O₂)



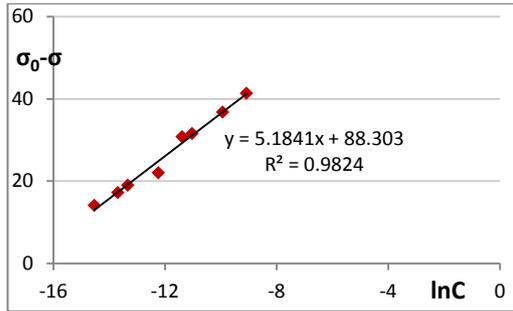
الشكل (89) $\sigma = f(\ln c)$ T=25°C



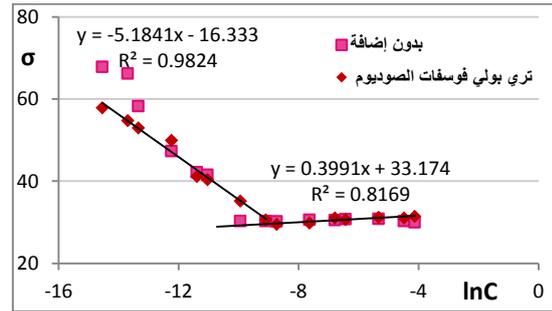
الشكل (92) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(NPE9+NaBO₂.H₂O₂.3H₂O)



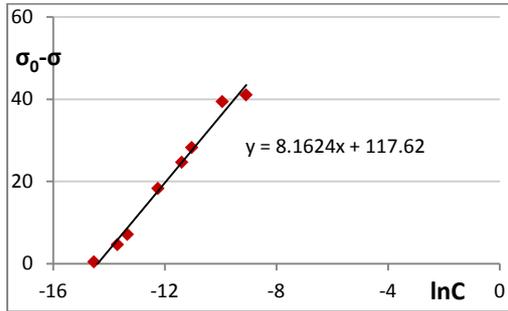
الشكل (91) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



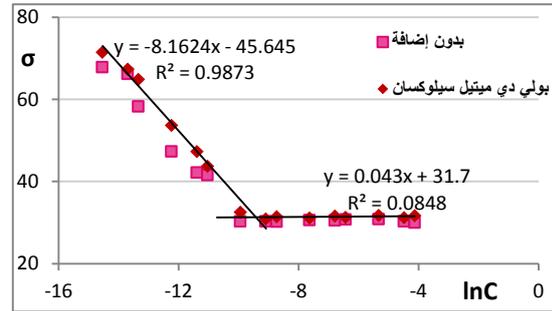
الشكل (94) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(NPE9+Na₅P₃O₁₀)



الشكل (93) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$



الشكل (96) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$
(C₁₂E₇+(Si(CH₃)₂O)_n)



الشكل (95) : $\sigma = f(\ln c)$ $T=25^\circ\text{C}$

يلاحظ كما في حالة إيتوكسيلات الكحول 7،3 انطباق تقريبي في أشكال المنحنيات بدون ومع وجود الإضافات مما يدل على عدم تأثير تلك الإضافات على الفعالية السطحية. قيم الأبعاد السطحية في الجدول (20):

الجدول (20) : قيم التركيز الحدي الميسيلي **CMC**، التركيز السطحي Γ_{max} ، الامتزاز الأعظمي A_{min} ، طول محور الجزيء δ وثابت التوازن k لمزيج نونيل فينول NPE9 مع كل من كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، بولي دي ميتيل سيلوكسان في درجة الحرارة (25 م°) .

ثابت توازن الامتزاز K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية Amin (A°2)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	نونيل فينول NPE9 +
$1.57 \cdot 10^3$	20.3	50.4	$3.29 \cdot 10^{-6}$	0.08	بدون إضافة
$2.62 \cdot 10^3$	21.0	48.7	$3.41 \cdot 10^{-6}$	0.049	كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃
$1.18 \cdot 10^3$	20.9	49.0	$3.39 \cdot 10^{-6}$	0.064	ميتا سيليكات الصوديوم Na ₂ SiO ₃
$5.25 \cdot 10^3$	17.8	57.4	$2.89 \cdot 10^{-6}$	0.058	فوق كربونات الصوديوم Na ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O
$3.48 \cdot 10^3$	18.4	55.5	$2.99 \cdot 10^{-6}$	0.073	فوق بورات الصوديوم NaBO ₂ ·H ₂ O ₂ ·3H ₂ O
$2.88 \cdot 10^3$	19.3	52.9	$3.14 \cdot 10^{-6}$	0.072	تري بولي فوسفات الصوديوم Na ₅ P ₃ O ₁₀
$2.28 \cdot 10^4$	12.9	79.3	$2.09 \cdot 10^{-6}$	0.011	بولي دي ميتيل سيلوكسان (Si(CH ₃) ₂ O) _n

كذلك هنا في حالة نونيل فينول تبقى قيم التركيز الميسيلي الحدي في الحدود نفسها بدون ومع وجود أي من الإضافات (ماعداد مضاد الرغوة بولي دي ميتيل سيلوكسان) مما يؤكد عدم تغير الفعالية السطحية بوجود أي من المواد المضافة في صناعة المنظفات.

3-1-1-4- قياس التوتر السطحي لعينات من منظف بودرة منخفض الرغوة وتحديد أداء العينات في عملية التنظيف :

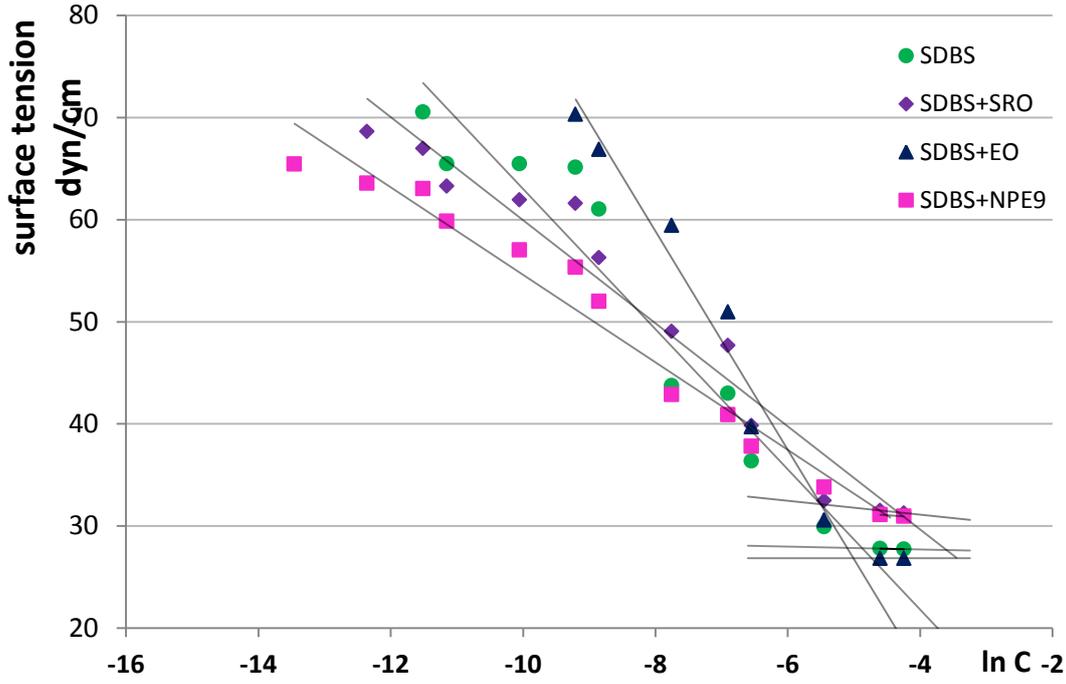
تم قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينة من المنظف البودرة منخفض الرغوة (من معمل برافو) يحوي SDBS كمادة فعالة بنسبة 7% ، وكذلك درس تأثير إضافة كل من الملح الصوديومي لزيت الخروع (SRO)، مزيج من كميتين متساويتين من إيتوكسيالات الكحول 7،3 (C₁₂E₇ + C₁₂E₃) يرمز له بـ (EO)، ونونيل فينول 9 (NPE9) إلى ثلاث عينات كل على حدى بنسبة 7% في درجة الحرارة 25°م، ونتائج القياس مدرجة في الجدول (21):

الجدول (21) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات من المنظف يحوي دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS كمادة فعالة بالإضافة إلى :

(1) الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO، (2) إيتوكسيالات الكحول EO (3) نونيل فينول NPE9 في الدرجة 25°م

التوتر السطحي *10 ³ نيوتن/م (دينة/سم)				تركيز دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم في عينة المنظف C (مول/م ³)	تركيز المنظف (غ/ل)
SDBS+NPE9	SDBS+EO	SDBS+SRO	SDBS		
65.45	71.47	69.75	71.02	0.00006	0.0003
64.87	71.45	69.52	70.61	0.00014	0.0007
65.45	71.86	68.44	70.93	0.00020	0.001
63.58	71.67	68.64	70.64	0.0006	0.003
63.03	70.15	66.98	70.56	0.0014	0.007
59.83	71.01	63.28	65.47	0.0020	0.01
57.04	70.24	61.96	65.47	0.006	0.03
55.35	70.32	61.61	65.12	0.014	0.07
52.01	66.89	56.28	61.02	0.020	0.1
42.89	59.44	49.05	43.74	0.060	0.3
40.91	50.98	47.69	43.00	0.140	0.7
37.81	39.71	39.85	36.37	0.201	1
33.81	30.60	32.50	29.93	0.602	3
31.11	26.85	31.52	27.79	1.404	7
30.96	26.85	31.28	27.74	2.006	10

تمثل التغيرات بالشكل البياني (97):



الشكل (97) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات المنظف تختلف بالمادة الفعالة في درجة الحرارة 25°م

يلاحظ أن NPE9 يساهم بشكل واضح في تخفيض قيم التوتر السطحي عند استخدامه في خلية المنظف، وكذلك مع الإيتوكسيولات ، بينما SRO على العكس من ذلك ترفع قيمة التوتر السطحي، على الرغم من أن مزيج SDBS + SRO يعطي قيم للتوتر السطحي والتركيز الحدي الميسيلي أقل من تلك القيم لكل من المواد المفردة ، قد يكون ذلك بسبب تأثير الإضافات الأخرى من مواد مالئة ومبيضة.

لدراسة علاقة قيم التوتر السطحي والتركيز الحدي الميسيلي بفعالية التنظيف تم استخدام جهاز data colour حيث استخدم نوعين من القماش قطن وممزوج، والأوساخ فحم، زيت زيتون، زيت معدني ، فحم أسود IEC، دم، حليب، حبر، وقيس أداء كل من العينات في التنظيف، وقورنت النتائج مع قيم التركيز الميسيلي الحدي الناتجة من الحساب باستخدام المستقيمين الممثلين لتغير التوتر السطحي بتغير التركيز لكل من العينات المدروسة، (ما عدا العينة الحاوية دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم فقط كمادة فعالة بنسبة 7% لأنها اعتبرت عينة نصف مصنعة لا تحوي النسبة المطلوبة من المادة الفعالة)، والنتائج مدرجة في الشكل (98) :

الشكل (98) : قياس أداء عينات من مسحوق الغسيل تختلف عن بعضها بالمواد الفعالة الداخلة في تركيبها باستخدام نوعين من الأقمشة (C قطن، M ممزوج) وأنواع مختلفة من الأوساخ

القدرة التنظيفية (T = 60°C)					
SDBS+NPE9	SDBS+SRO	SDBS+EO	الوسخ المحمول (اسم العينة)	نوع القماش	رقم الوسخ
23.78	18.58	21.53	فحم أسود / زيت زيتون	C	101
30.52	19.97	27.19		M	104
50.30	28.82	30.96	فحم أسود IEC / زيت معدني	C	111
35.16	14.73	22.05	R.W	C	114
23.45	26.17	29.70	دم / حليب / حبر	C	116
36.00	43.25	40.67		M	117
199.21	151.52	172.10	المجموع		
0.36	0.68	1.31	التركيز الميسيلي الحدي (mM) CMC		

يلاحظ بقياس الأداء لعينات المنظف أن العينة الحاوية SDBS + NPE9 أكثر العينات فعالية تليها العينة SDBS+EO وذلك ينطبق على نتائج قياس التوتر السطحي وقيم التركيز الميسيلي الحدي ، حيث يترافق مع نتائج انخفاض قيم التوتر السطحي بينما تقل الفعالية السطحية في حالة إضافة SRO.

3-1-2- قياس التوتر السطحي باستخدام جهاز ريبندر:

3-1-2-1-3 قياس التوتر السطحي بدرجات حرارة مختلفة لدودوسيل البنزن

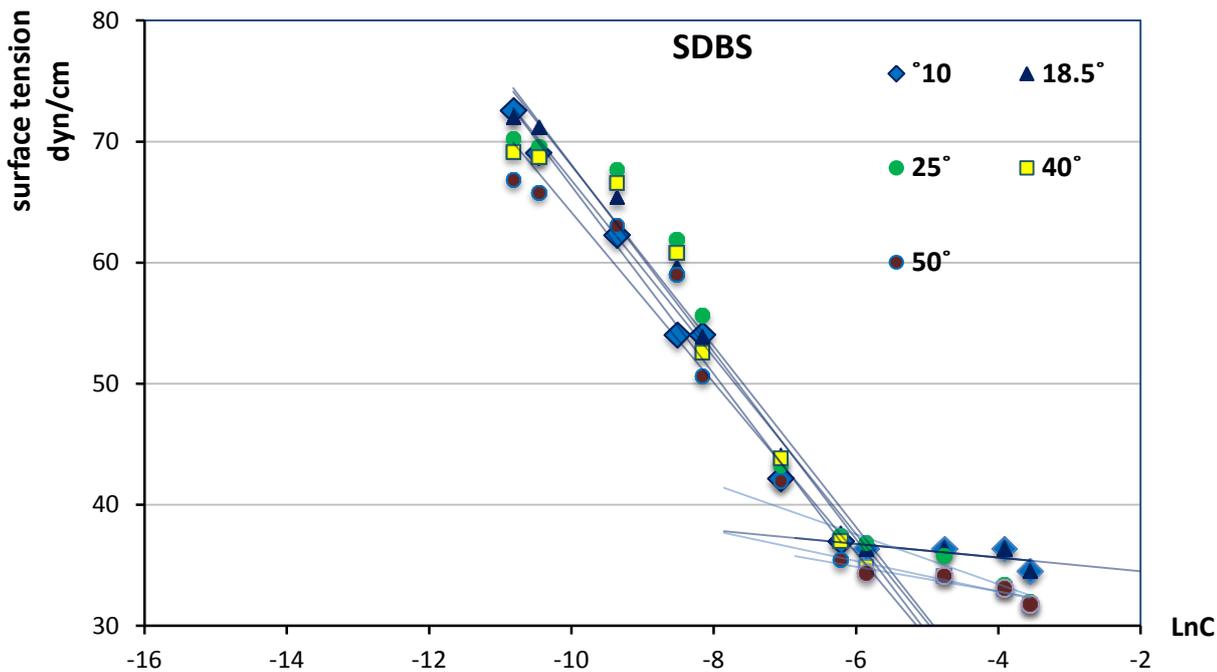
سلفونات الصوديوم SDBS:

تم قياس التوتر السطحي بتراكيز مختلفة من محلول المادة الفعالة سطحياً SDBS في درجات حرارة مختلفة 10°، 18.5°، 25°، 40°، 50°م، ويوضح الجدول (23) نتائج قياس تغير قيم التوتر السطحي بتغير التركيز في كل من درجات الحرارة (لم تذكر قيم التوتر السطحي للتركيز المنخفضة جداً من المادة الفعالة لأنها كانت مطابقة لقيم التوتر السطحي للماء المقطر في نفس درجات الحرارة):

الجدول (23) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة

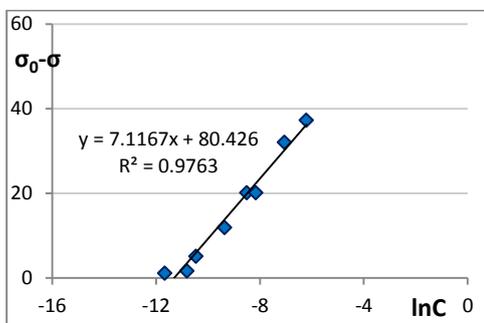
التوتر السطحي $\sigma \times 10^3$ نيوتن/م (دينة/سم)					التركيز المولي C (مول/م ³)	تركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم (غ/ل)
50°م	40°م	25°م	18.5°م	10°م		
66.70	70.88	71.46	72.71	74.08	0.0029	0.001
66.44	69.60	70.68	72.95	73.09	0.0086	0.003
66.87	69.17	70.26	72.01	72.58	0.02	0.007
65.81	68.75	69.61	71.18	69.08	0.03	0.01
63.07	66.62	67.69	65.42	62.30	0.09	0.03
59.06	60.87	61.90	59.66	54.07	0.20	0.07
50.62	52.57	55.69	53.90	54.07	0.29	0.1
41.98	43.85	43.27	44.03	42.15	0.86	0.3
35.44	37.03	37.48	37.65	37.01	2.01	0.7
34.38	34.91	36.84	35.80	36.39	2.87	1
34.17	34.20	35.77	35.80	36.39	8.60	3
33.12	33.12	33.41	35.80	36.39	20.06	7
31.80	31.76	32.00	33.53	34.54	28.65	10

يلاحظ انخفاض في قيم التوتر السطحي بزيادة التركيز في كل درجات الحرارة، وانخفاض تلك القيم بارتفاع درجة الحرارة، والشكل البياني (99) يبين تغيرات التوتر السطحي بتغير التركيز في درجات الحرارة المختلفة، حيث نحصل على خط منكسر يتألف من جزء هابط بشدة يتحول بعدها إلى جزء أقل شدة في كل من درجات الحرارة، ويظهر أثر ارتفاع درجة الحرارة في انخفاض قيم التوتر السطحي:

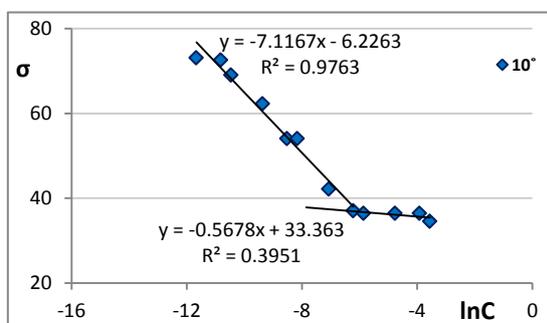


الشكل (99) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة

ولحساب التركيز الميسيلي الحدي CMC في كل درجة حرارة ترسم الأشكال البيانية لتغير قيم التوتر السطحي بتغير التركيز في كل درجة حرارة على حدى في الأشكال (100،102،104،106،108)، ولتعيين قيم الامتزاز الأعظمي أو التركيز السطحي الأعظمي Γ_{max} ، المساحة التي يحتجزها جزيء المادة الفعالة على السطح A_{min} ، طول محور جزيء المادة الفعالة δ وثابت التوازن، يرسم تغيرات $\sigma_0 - \sigma$ حسب معادلة شيشكوفسكي بتغير لوغارتم التركيز $\ln c$ في كل درجة حرارة في الأشكال (101،103،105،107،109):

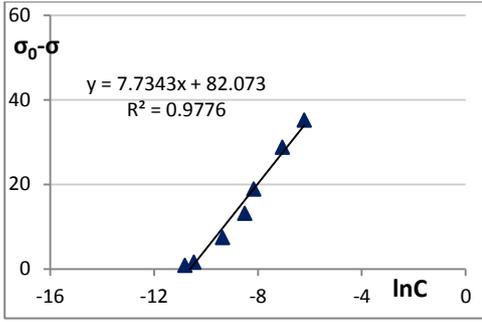


الشكل (101) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln c)$, $T=10^\circ\text{C}$

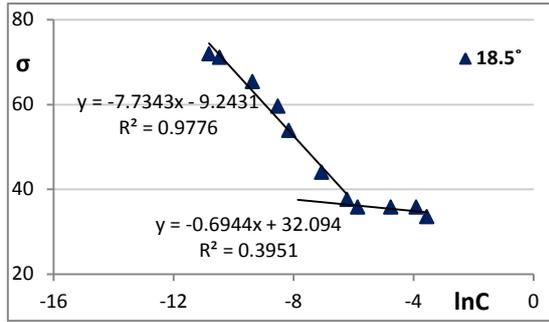


الشكل (100) : $\sigma = f(\ln c)$, $T=10^\circ\text{C}$

(SDBS)

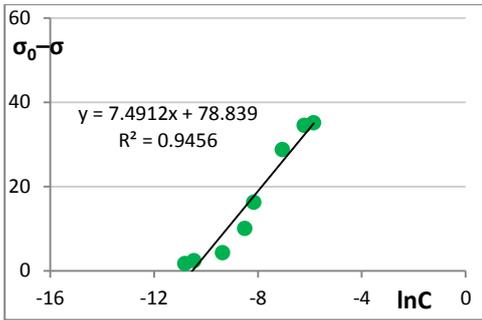


الشكل (103) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$

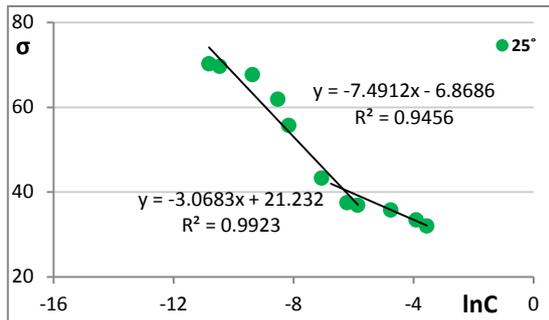


الشكل (102) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$

(SDBS)

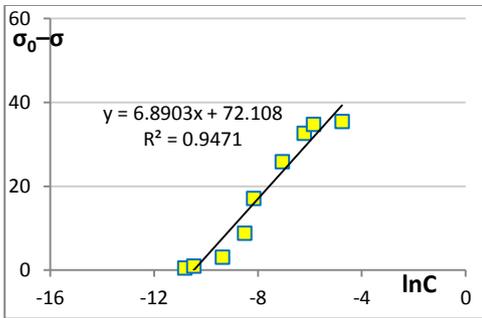


الشكل (105) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$

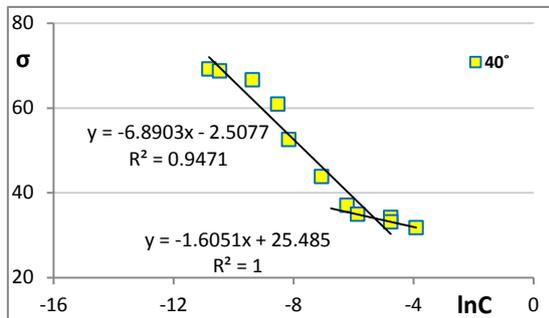


الشكل (104) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$

(SDBS)

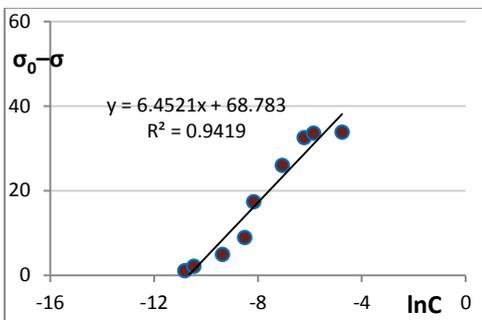


الشكل (107) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$

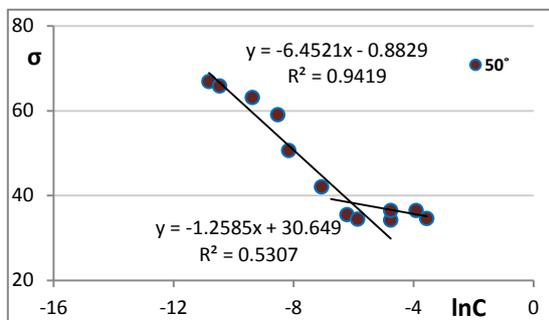


الشكل (106) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$

(SDBS)



الشكل (109) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$



الشكل (108) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$

(SDBS)

و تدرج نتائج الحسابات باستخدام الأشكال البيانية في الجدول (24) :

الجدول (24) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS في درجات حرارة مختلفة .

ثابت التوازن K	طول محور الجزيء δ A°	المساحة السطحية الأصغرية Amin (A° ²)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	درجة الحرارة °C
$8.56 \cdot 10^{+1}$	9.53	60.8	$2.73 \cdot 10^{-6}$	2.42	10
$4.26 \cdot 10^{+1}$	10.1	57.4	$2.89 \cdot 10^{-6}$	1.98	18.5
$2.54 \cdot 10^{+1}$	11.5	50.4	$3.29 \cdot 10^{-6}$	1.74	25
$2.98 \cdot 10^{+1}$	10.9	53.2	$3.21 \cdot 10^{-6}$	1.19	40
$1.85 \cdot 10^{+1}$	11.3	51.3	$3.23 \cdot 10^{-6}$	0.825	50

يلاحظ انخفاض في قيم التركيز الميسيلي الحدي CMC بارتفاع درجة الحرارة يرافقه ارتفاع بسيط في الامتزاز الأعظمي، وتبقى المساحة السطحية وطول محور الجزيء في نفس المجال من القيم، كذلك قيمة ثابت التوازن تنخفض بارتفاع درجة الحرارة. وتتطابق النتائج مع الدراسات المرجعية من حيث تأثير درجة الحرارة حيث تنخفض قيمة التركيز الحدي الميسيلي [31,42]، أيضاً ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى ارتفاع في قيمة الامتزاز الأعظمي [27].

أيضاً القيم الناتجة عن حساب التركيز الميسيلي الحدي باستخدام جهاز رينندر قريبة من تلك الناتجة باستخدام جهاز الحلقة، وهي أقرب من القيمة المرجعية في درجة الحرارة 25°م.

$$[68] \quad CMC(SDBS)=1.20mM(mol/m^3)$$

الناتجة بقياساتنا باستخدام جهاز رينندر $CMC=1.74mM$

الناتجة بقياساتنا باستخدام جهاز الحلقة $CMC=3.70mM$

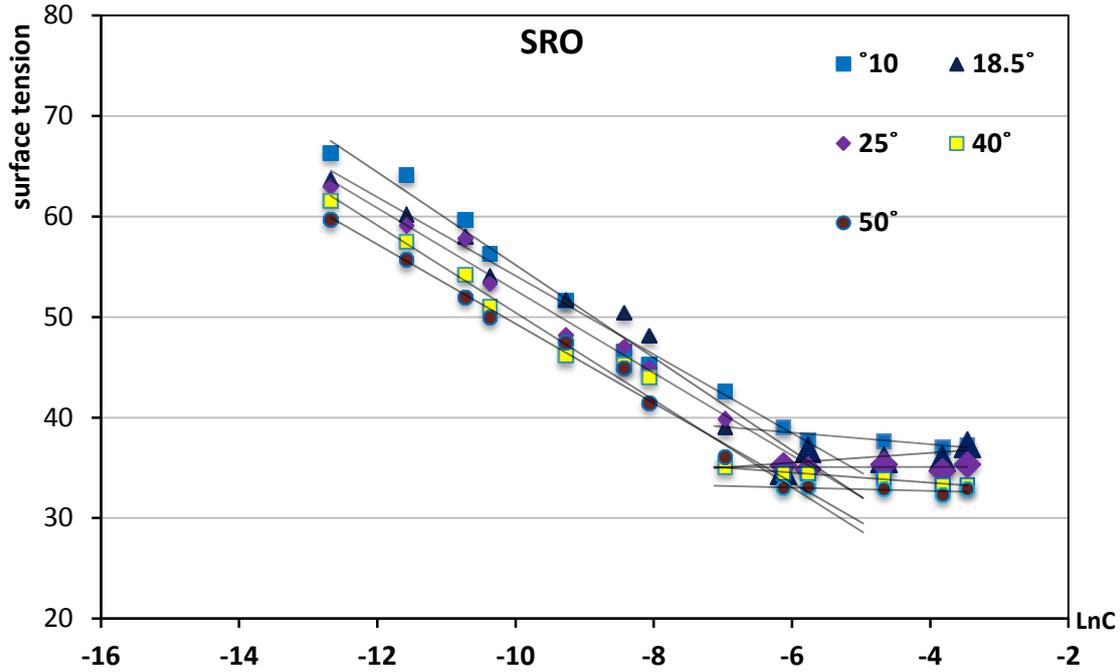
3-2-1-2-2- قياس التوتر السطحي بدرجات حرارة مختلفة للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO :

تم استخدام جهاز ريبندر في حالة الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO لقياس التوتر السطحي في درجات حرارة مختلفة 10°، 18.5°، 25°، 40°، 50°م ويوضح الجدول (25) نتائج القياس:

الجدول (25): تغير قيم التوتر السطحي المقاسة باستخدام جهاز ريبندر ، بتغير التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO في درجات حرارة مختلفة

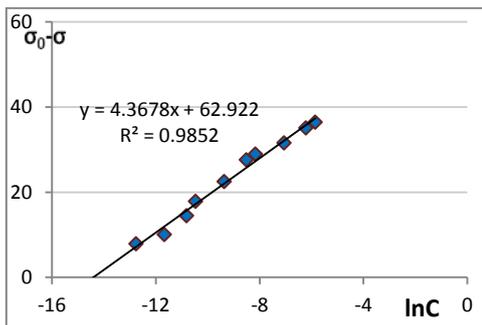
التوتر السطحي $\sigma \times 10^3$ نيوتن/م (دينة/سم)					التركيز المولي C (مول/م ³)	تركيز الملح الصوديومي لزيت الخروع (غ/ل)
50°م	40°م	25°م	18.5°م	10°م		
59.67	61.62	62.97	63.69	66.34	0.0031	0.001
55.69	57.47	59.12	60.22	64.14	0.0094	0.003
52.02	54.28	57.83	58.01	59.74	0.0219	0.007
49.93	51.08	53.33	54.10	56.34	0.031	0.01
47.46	46.17	48.19	51.71	51.69	0.0938	0.03
44.93	45.34	47.04	50.45	46.60	0.219	0.07
41.45	44.06	44.98	48.17	45.27	0.31	0.1
36.07	35.12	39.84	39.09	42.63	0.94	0.3
32.97	34.54	35.21	34.68	39.11	2.19	0.7
33.10	34.48	34.83	36.82	37.79	3.13	1
32.91	33.91	35.34	35.82	37.73	9.38	3
32.27	33.33	34.70	35.94	37.10	21.88	7
32.91	33.33	35.34	37.33	37.23	31.25	10

يلاحظ من الجدول انخفاض قيم التوتر السطحي بارتفاع التركيز في كل درجات الحرارة المدروسة حتى قيمة التركيز الميسيلي الحدي CMC يبدأ عندها بالثبات تقريباً، وتتنخفض قيم التوتر السطحي بارتفاع درجة الحرارة ويوضح ذلك في الشكل البياني (110):

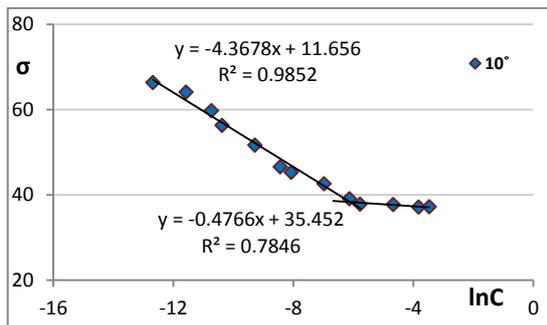


الشكل (110): تغير التوتر السطحي بتغير التركيز للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO في درجات حرارة مختلفة

يظهر من الشكل البياني أن المنحنيات تظهر الشكل نفسه كما في حالة SDBS مع انخفاض في قيم التركيز الميسيلي الحدي CMC بارتفاع درجة الحرارة، ولحساب CMC في كل درجة حرارة ترسم الأشكال البيانية لتتغير قيم التوتر السطحي بتغير التركيز في كل درجة حرارة على حدة، كما في الأشكال (111، 113، 115، 117، 119) وتغيرات $\sigma_0 - \sigma$ بتغير لوغاريتم التركيز Inc لتعيين قيم Γ_{max} ، A_{min} ، δ وثابت توازن عملية الامتزاز k، كما في الأشكال (112، 114، 116، 118، 120).

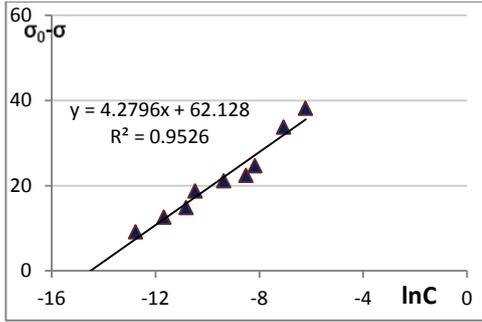


الشكل (112) : $\sigma_0 - \sigma = f(\lnC)$, T=10°C

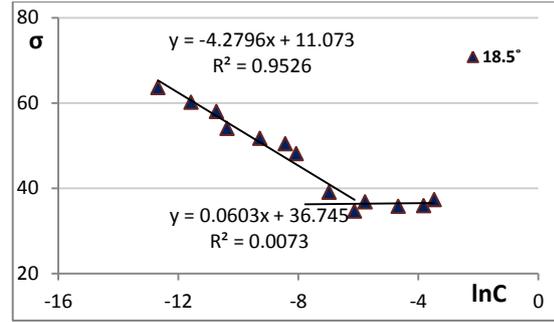


الشكل (111) : $\sigma = f(\lnC)$, T=10°C

(SRO)

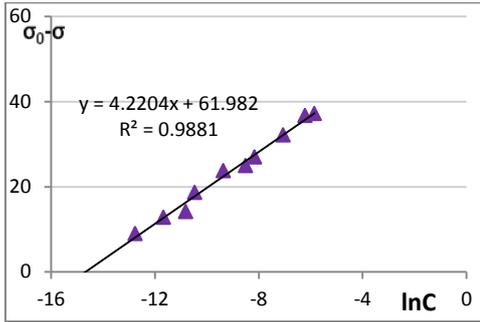


الشكل (114) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$

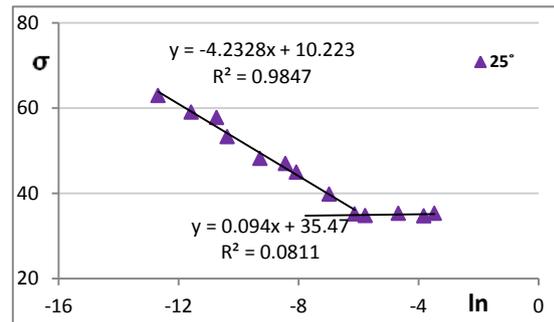


الشكل (113) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$

(SRO)

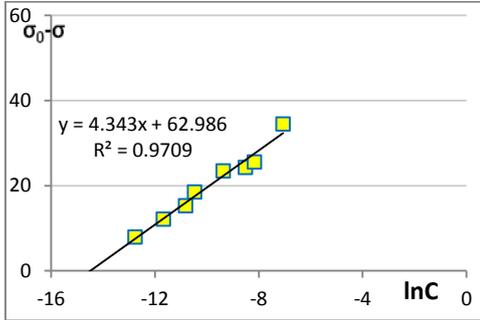


الشكل (116) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$

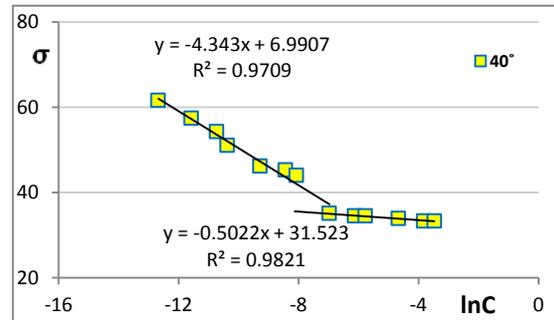


الشكل (115) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$

(SRO)

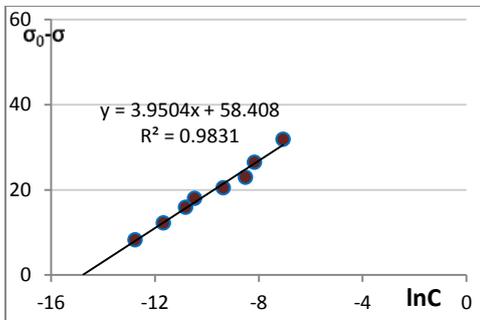


الشكل (118) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$

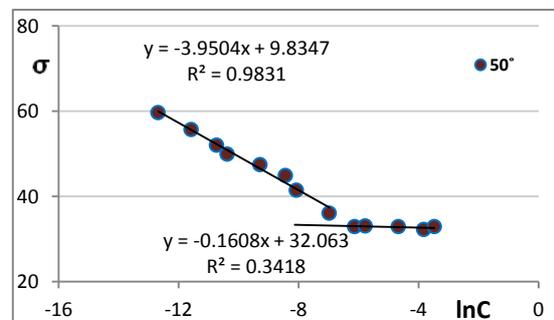


الشكل (117) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$

(SRO)



الشكل (120) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$



الشكل (119) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$

(SRO)

يوضح الجدول (26) نتائج حساب التركيز الميسيلي الحدي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، والمساحة السطحية لجزيء المادة الفعالة، كذلك طول محور الجزيء، وثابت التوازن:

الجدول (26) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO في درجات حرارة مختلفة .

درجة الحرارة °C	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A° ²)	طول محور الجزيء δ A°	ثابت توازن الامتزاز K
10	2.21	$1.86 \cdot 10^{-6}$	89.4	5.94	$1.53 \cdot 10^{+3}$
18.5	2.70	$1.77 \cdot 10^{-6}$	94.0	5.65	$1.45 \cdot 10^{+3}$
25	2.92	$1.71 \cdot 10^{-6}$	97.2	5.47	$2.00 \cdot 10^{+3}$
40	1.68	$1.67 \cdot 10^{-6}$	99.5	5.34	$2.70 \cdot 10^{+3}$
50	2.84	$1.47 \cdot 10^{-6}$	113.3	4.71	$6.13 \cdot 10^{+3}$

يلاحظ من الجدول السابق عدم تأثر القيم بتغيير درجة الحرارة، وتعتبر تقريباً ثابتة أو متغيرة بشكل بسيط.

3-2-1-3- قياس التوتر السطحي بدرجات حرارة مختلفة لمزيج دودوسيل البنزن

سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيث الخروع SRO :

يُقاس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز (تركيز SDBS في المزيج) لمزيج SDBS:SRO (1:1) ، ويوضح الجدول (27) نتائج القياس مع قيم التوتر السطحي لكل من المادتين المكونتين للمزيج :

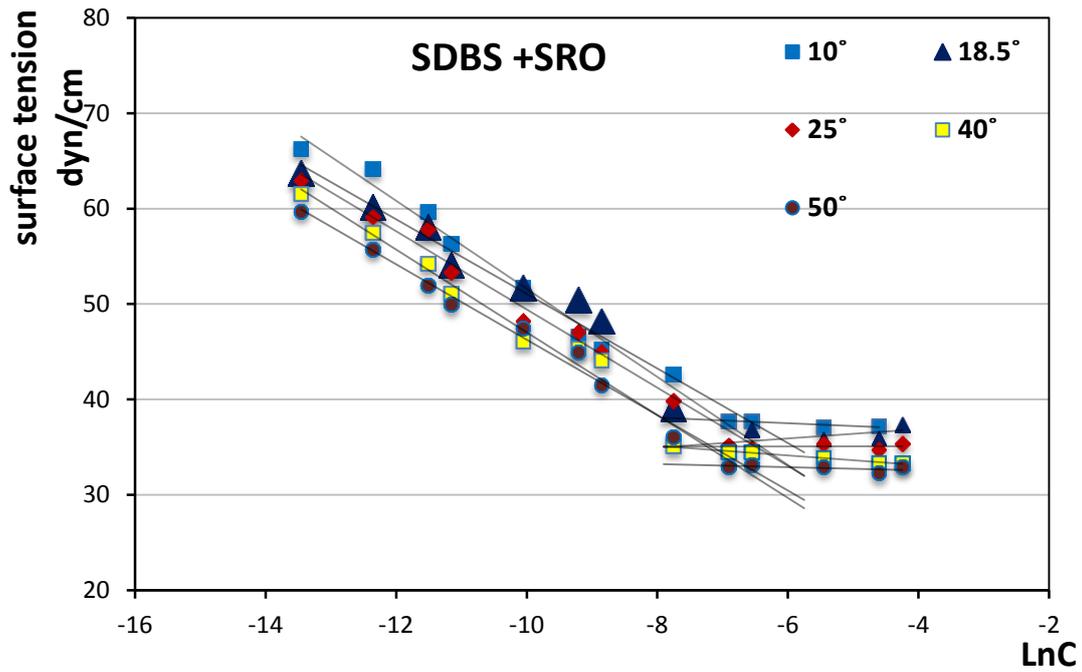
الجدول (27) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز (SDBS في المزيج) لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيث الخروع SRO بدرجات حرارة مختلفة

التوتر السطحي σ^{*10^3} نيوتن/م (دينة/سم)					التركيز المولي C (مول/م ³)	تركيز دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم (غ/ل)
50°م	40°م	25°م	18.5°م	10°م		
67.40	64.66	70.26	71.95	74.20	0.0014	0.0005
64.25	64.92	68.98	70.08	73.19	0.0043	0.0015
61.60	66.82	68.84	67.45	68.48	0.010	0.0035
59.52	62.58	67.21	65.32	66.40	0.0143	0.005
58.14	59.98	61.47	64.01	64.26	0.043	0.015
44.85	44.86	46.00	50.49	59.74	0.10	0.035
37.67	42.52	40.43	40.67	45.34	0.143	0.05
31.68	34.48	34.86	37.35	39.24	0.43	0.15
28.79	31.76	32.59	33.54	34.84	1.00	0.35
29.29	31.64	33.73	33.04	33.96	1.43	0.5
31.56	32.97	32.59	33.04	33.96	4.298	1.5
31.30	31.70	33.00	33.29	35.02	10.03	3.5
28.34	30.94	32.59	33.41	34.14	14.33	5

يلاحظ في حالة مزيج المادتين الفعاليتين كما في حالة المواد المفردة انخفاض قيم التوتر السطحي بارتفاع التركيز حتى قيمة التركيز الميسيلي الحدي CMC، ويزداد هذا الانخفاض بارتفاع درجة الحرارة، كذلك قيم التوتر السطحي عند هذا التركيز أقل من قيمته في حالة كل من المادتين المفردتين ففي الدرجة 25°م :

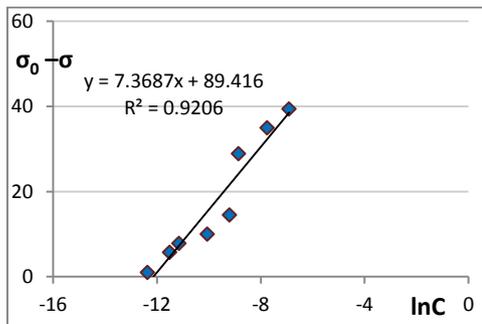
$$\sigma_{CMC}(SDBS) = 34 , \sigma_{CMC}(SRO)=35 , \sigma_{CMC}(SDBS+SRO) = 33$$

يمكن التمثيل البياني لتغير التوتر السطحي بتغير التركيز للمزيج باستخدام الشكل البياني (121):



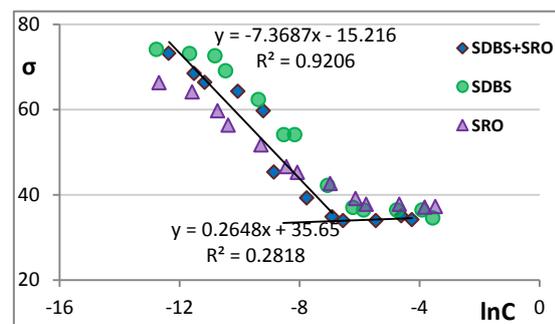
الشكل البياني (121) : تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروع بدرجات حرارة مختلفة

وتمثل النتائج بالمنحنيات البيانية (122،124،126،128،130) للتغير $\sigma = \ln C$ ، وتغيرات $\sigma_0 - \sigma$ بتغير لوغارتم التركيز $\ln C$ لتعيين قيم Γ_{max} ، A_{min} ، δ وثابت توازن عملية الامتزاز k كما في الأشكال (123،125،127،129،131):

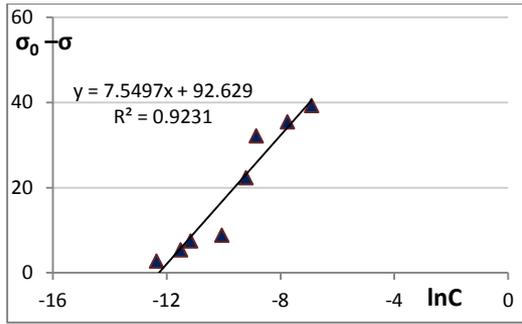


الشكل (123) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=10^\circ C$

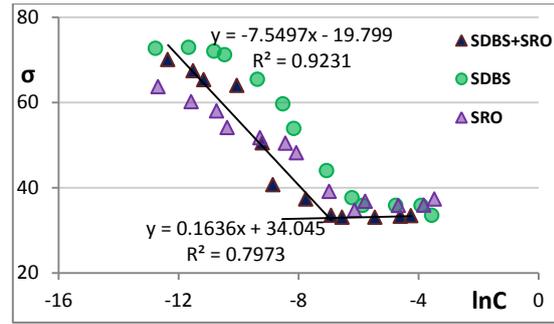
(SDBS+SRO)



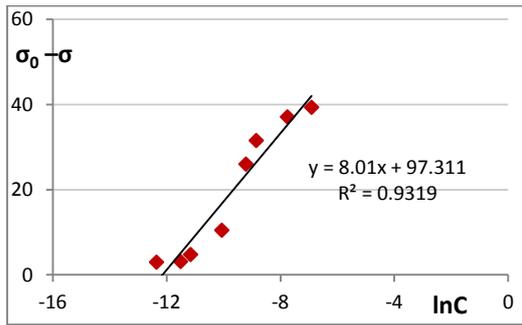
الشكل (122) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=10^\circ C$



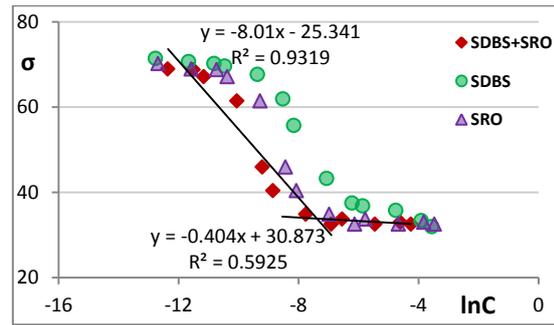
الشكل (125) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$ (SDBS+SRO)



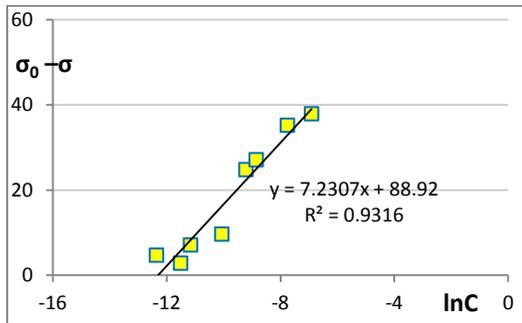
الشكل (124) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=18.5^\circ\text{C}$



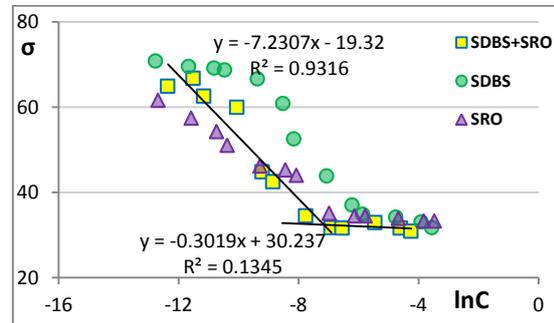
الشكل (127) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$ (SDBS+SRO)



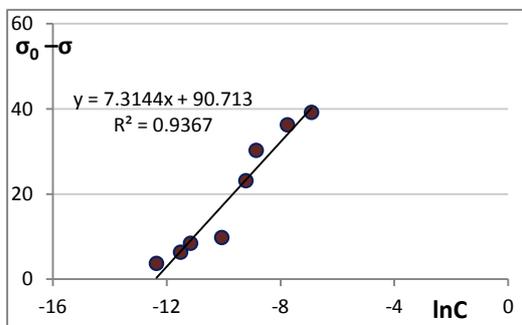
الشكل (126) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=25^\circ\text{C}$



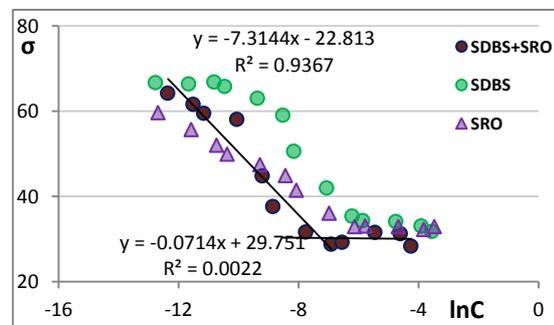
الشكل (129) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$ (SDBS+SRO)



الشكل (128) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=40^\circ\text{C}$



الشكل (131) : $\sigma_0 - \sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$ (SDBS+SRO)



الشكل (130) : $\sigma = f(\ln C)$, $T=50^\circ\text{C}$

يلاحظ من المنحنيات البيانية السابقة انخفاض في قيمة التوتر السطحي للمزيج وخاصة عند التراكيز الأعلى من التركيز الحدي الميسيلي CMC في كل درجات الحرارة ، ويمكن حساب CMC للمزيج باستخدام المنحنيات من تقاطع المستقيمين الممثلين لتغيرات التوتر السطحي ولو غارتم التركيز ، وتعيين كل من الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، والمساحة السطحية التي يشغلها جزيء SDBS في المزيج A_{min} ، وطول محور الجزيء δ وثابت التوازن K في الجدول (28):

الجدول (28) : قيم التركيز الحدي الميسيلي CMC، الامتزاز الأعظمي Γ_{max} ، المساحة السطحية A_{min} ، طول محور الجزيء δ ، وثابت التوازن k لمزيج دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO في درجات حرارة مختلفة.

درجة الحرارة °C	التركيز الحدي الميسيلي CMC (مول/م ³)	الامتزاز الأعظمي Γ_{max} (مول/م ²)	المساحة السطحية الأصغرية A_{min} (A ²)	طول محور الجزيء δ A°	ثابت التوازن K
10	1.28	$3.13 \cdot 10^{-6}$	53.0	10.9	$1.54 \cdot 10^{+2}$
18.5	0.93	$2.76 \cdot 10^{-6}$	60.2	9.62	$2.59 \cdot 10^{+2}$
25	0.62	$3.23 \cdot 10^{-6}$	51.3	11.3	$1.60 \cdot 10^{+2}$
40	0.78	$2.78 \cdot 10^{-6}$	59.7	9.7	$1.84 \cdot 10^{+2}$
50	0.71	$2.72 \cdot 10^{-6}$	60.9	9.51	$2.05 \cdot 10^{+2}$

تنخفض قيم التركيز الميسيلي الحدي في حالة المزيج عن قيمتها لكل من المادتين في نفس درجة الحرارة، وذلك يدل على زيادة فعالية كل من المادتين باستخدامهما في مزيج وتنخفض قيم CMC في المزيج بارتفاع درجة الحرارة، بينما بقية القيم لا تتغير بشكل واضح.

تنخفض قيم CMC بارتفاع درجة الحرارة مما يدل على فعالية سطحية عالية في المزيج، وقيمة CMC للمزيج أقل من قيمتها لكل من المادتين في حالتها المفردة في كل درجات الحرارة، ولدراسة إمكانية حدوث تآزر بين المادتين في المزيج يمكن حساب CMC* في الحالة المثالية في كل من درجات الحرارة، باستخدام العلاقة:

$$\frac{1}{CMC^*} = \frac{\alpha_1}{CMC_1} + \frac{(1-\alpha_1)}{CMC_2}$$

حيث α : الكسر المولي لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم في المزيج ($\alpha=0.48$)

الجدول (29) يظهر قيم CMC للمزيج ، CMC^* ، CMC_1 (SDBS) ، CMC_2 (SRO).

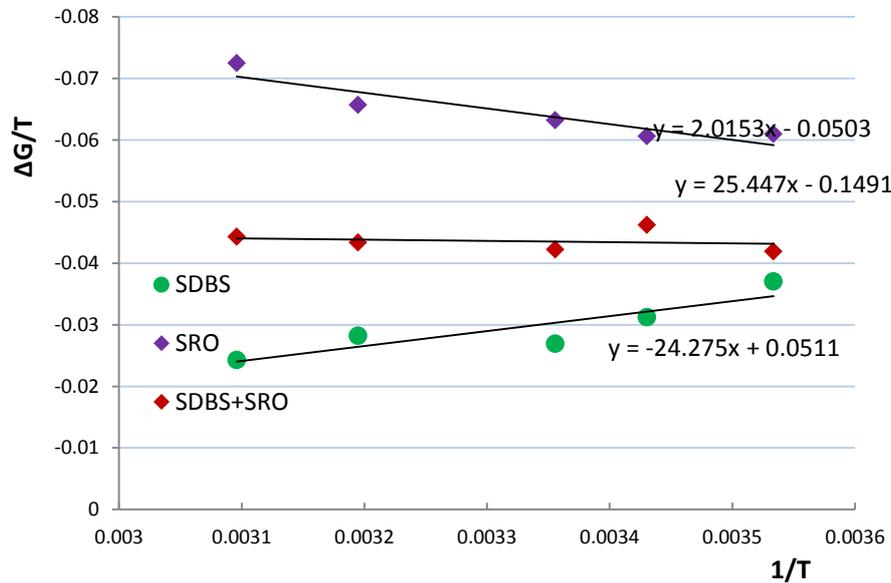
الجدول (29): مقارنة بين قيم التركيز الحدي الميسلي CMC_1 لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS و CMC_2 للملح الصوديومي لزيت الخروع SRO قيمتها للمزيج CMC، وقيمة CMC^* في الحالة المثالية بدرجات حرارة مختلفة

التركيز الحدي الميسلي في الحالة المثالية لـ SDBS+SRO CMC^* (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسلي لـ SDBS+SRO CMC (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسلي لـ SRO CMC_2 (مول/م ³)	التركيز الحدي الميسلي لـ SDBS CMC_1 (مول/م ³)	درجة الحرارة °C
2.31	1.28	2.21	2.42	10
2.30	0.93	2.70	1.98	18.5
2.21	0.62	2.92	1.74	25
1.40	0.78	1.68	1.19	40
1.31	0.71	2.84	0.83	50

يبدو واضحاً من الجدول أن قيمة CMC للمزيج أقل من كلٍ من المادتين SDBS، SRO ، مما يدل على فعالية سطحية أعلى ، كذلك تلك القيمة أقل من CMC^* في الحالة المثالية في كل درجات الحرارة وهذا يعني بوجود تآزر بين المادتين قد يكون المسؤول عنه زمرة الهيدروكسيل في SRO بحيث تشكل روابط هيدروجينية مع الأكسجين في زمرة السلفونيك في SDBS مما يؤدي إلى استقرار البنية الميسيلية في المزيج .

3-1-2-4- الطاقة الترموديناميكية للتشكل الميسيلي لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم والملح الصوديومي لزيت الخروع ومزيجهما:

يمكن استخدام قيم ثابت توازن عملية التشكل الميسيلي في درجات حرارة مختلفة لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ومزيجهما في حساب قيمة التغير في الطاقة الحرة ΔG°_{mic} (الجدول 8) وباستخدام الشكل البياني للتغير $\Delta G^{\circ}_{mic}/T = f(1/T)$ (الشكل 132) يمكن حساب تغير الانتالبية ΔH°_{mic} وتغير الانتروبية ΔS°_{mic} (كما في الفقرة 4-6):



الشكل (132): التغير $\Delta G/T=f(1/T)$ لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS و الملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ومزيجهما .

يعطي ميل المستقيمات الناتجة من التغير $\Delta G/T=f(1/T)$ قيمة الانتالبية القياسية كما يلي :

$$\Delta H^{\circ}_{mic} (\text{SDBS}) = -24.27 \text{Kj/mol} , \Delta H^{\circ}_{mic} (\text{SRO}) = 25.44 \text{Kj/mol} ,$$

$$\Delta H^{\circ}_{mic} (\text{SDBS+SRO}) = 2.015 \text{Kj/mol}$$

وباستخدام تلك القيم مع قيم الطاقة القياسية نحصل على قيم الأنترودية القياسية في الجدول (30):

الجدول (30) : تغير الطاقة الحرة القياسية والانتروبية لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO ومزيجهما في درجات حرارة مختلفة

SDBS+SRO		SRO		SDBS		درجة الحرارة °C
تغير الانتروبية ΔS°_{mic} (kJ/mol.K)	تغير الطاقة الحرة ΔG°_{mic} (kJ/mol)	تغير الانتروبية ΔS°_{mic} (kJ/mol.K)	تغير الطاقة الحرة ΔG°_{mic} (kJ/mol)	تغير الانتروبية ΔS°_{mic} (kJ/mol.K)	تغير الطاقة الحرة ΔG°_{mic} (kJ/mol)	
0.0490	-11.85	0.1509	-17.25	-0.0488	-10.47	10
0.0531	-13.47	0.1478	-17.66	-0.0521	-9.09	18.5
0.0490	-12.57	0.1485	-18.83	-0.0546	-8.01	25
0.0498	-13.57	0.1470	-20.56	-0.0494	-8.83	40
0.0505	-14.30	0.1513	-23.42	-0.0509	-7.83	50

إن القيم السلبية لتغير الطاقة الحرة تدل على تلقائية العملية لكل من محاليل المادتين ومزيجهما ويلاحظ أن عملية التشكل الميسيلي ناشرة للحرارة في حالة دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، بينما ماصة للحرارة في حالة الملح الصوديومي لزيت الخروع ومزيج المادتين. كذلك تغير الانتروبية سالب فقط في حالة دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم مما يدل أن محلول التشكل الميسيلي يسعى للابتعاد عن الفوضى، وذلك عكس حالة الملح الصوديومي لزيت الخروع والمزيج.

3-2- نقطة التعكر :

تم تحديد نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية بحالتها المفردة، وتأثير إضافة بعض الإضافات المستخدمة في صناعة المنظفات (كربونات الصوديوم، ميتا سيليكات الصوديوم، فوق كربونات الصوديوم، فوق بورات الصوديوم، تري بولي فوسفات الصوديوم، دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم) على تلك القيمة النتائج مدرجة في الجدول (31).

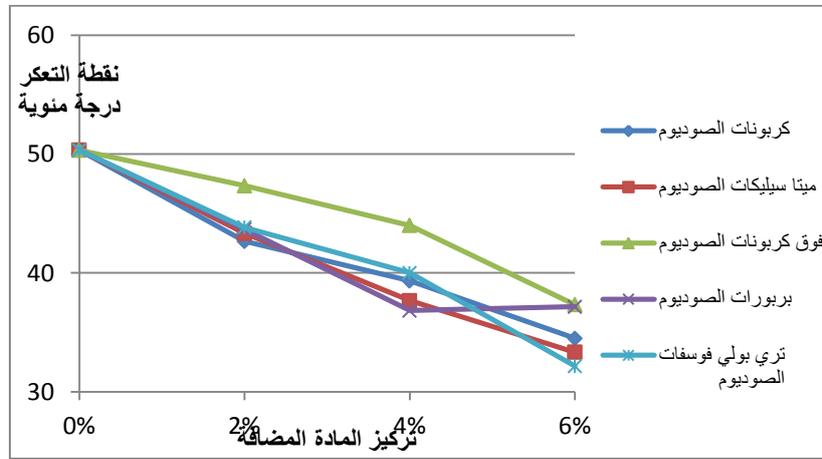
الجدول (31) : تأثير إضافة بعض المواد على قيمة نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية $C_{12}E_7$ ، $C_{12}E_3$ ، $NPE9$.

نقطة التعكر (°C)				
NPE9	$C_{12}E_7$	$C_{12}E_3$	المادة الفعالة سطحياً اللاأيونية	
53.00	50.33	معكر	بدون أي إضافة	
51.17	42.67	معكر في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من +2 درجة مئوية)	2%	كربونات الصوديوم
47.83	39.33		4%	
45.00	34.50		6%	
41.50	43.33	معكر في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من +2 درجة مئوية)	2%	ميتا سيليكات الصوديوم
35.67	37.67		4%	
33.83	33.33		6%	
48.00	47.33	معكر في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من +2 درجة مئوية)	2%	فوق كربونات الصوديوم
41.17	44.00		4%	
36.67	37.33		6%	
46.17	43.67	معكر في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من +2 درجة مئوية)	2%	بربورات الصوديوم
38.33	36.83		4%	
36.67	37.17		6%	
47.00	43.83	معكر في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من +2 درجة مئوية)	2%	تري بولي فوسفات الصوديوم
42.67	40.00		4%	
35.00	32.17		6%	
يختفي التعكر			بكل النسب	دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم

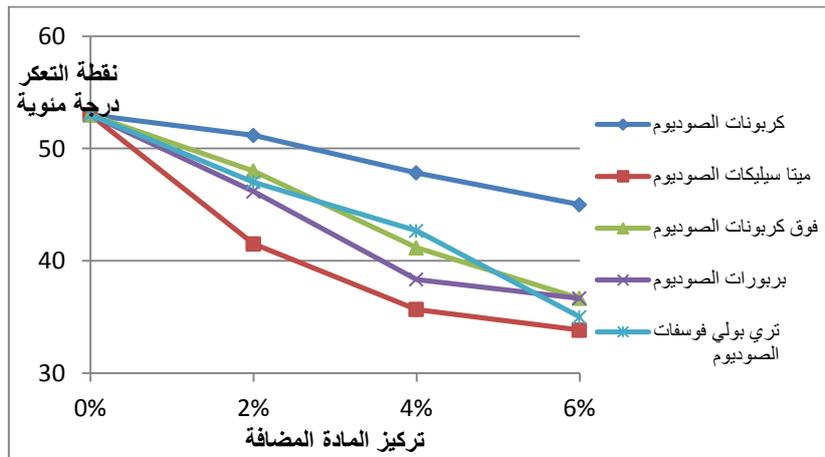
يلاحظ أن إيتوكسيل الكحول 3 معكر في درجات الحرارة المنخفضة أقل من 2°م، ويختفي هذا التعكر بوجود دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بأي من النسب السابقة حتى في درجة حرارة أعلى من 90°م ، وكذلك يختفي التعكر لكل من إيتوكسيل الكحول 7 ونونيل فينول بوجود

دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، مما يدل على أنه يدعم عملية الإماهة (عكس نزع الماء بارتفاع درجة الحرارة)، ويزيد من الفعالية السطحية للمادة الفعالة سطحياً للأيونية. كذلك درس تأثير إضافة نسب أقل من 1% (وصلت حتى 0.1%) من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم إلى كل من المواد الفعالة سطحياً للأيونية ولوحظ أيضاً اختفاء للتعكر في درجات الحرارة المرتفعة.

بينما تؤدي أي من الإضافات الأخرى إلى محلول كل من المادتين إلى انخفاض نقطة التعكر، ويزداد هذا الانخفاض بزيادة النسبة المئوية للمادة، يمكن التعبير عن هذا التغير بالأشكال البيانية (132،133) لتغير نقطة التعكر بتغير النسبة المئوية للمادة اللاعضوية المضافة.



الشكل (133): تغير نقطة التعكر لـ $C_{12}E_7$ بوجود كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، ميثا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3 ، فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ ، فوق بورات الصوديوم، $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$ ، تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$ بتركيزات مختلفة.



الشكل (134): تغير نقطة التعكر لـ NPE9 بوجود كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، ميثا سيليكات الصوديوم Na_2SiO_3 ، فوق كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ ، فوق بورات الصوديوم، $NaBO_2 \cdot H_2O \cdot 3H_2O$ ، تري بولي فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$ بتركيزات مختلفة.

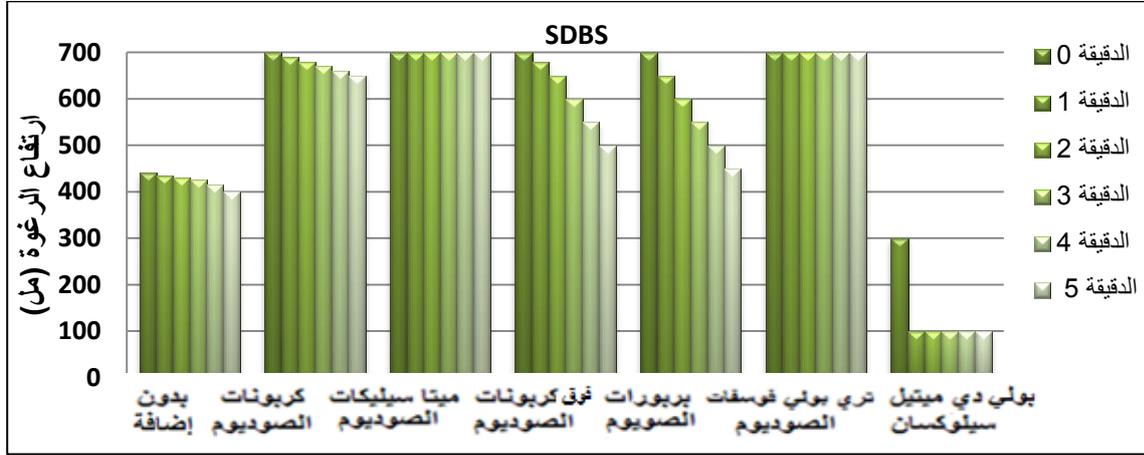
3-3- ارتفاع الرغوة :

تم قياس ارتفاع الرغوة بعد القيام بهز الأنبوب المدرج (700 مل) لمدة دقيقة في درجة الحرارة 25°م، وتسجيل الارتفاع مباشرة (الدقيقة 0) ثم تسجيله كل دقيقة لمدة 5 دقائق لمعرفة مدى ثبات الرغوة الناتجة وذلك لكل من محاليل المواد الفعالة سطحياً ومزائجها ومزيج كل منها مع الإضافات المستخدمة في صناعة المنظفات بنفس النسب. كم في الجدول التالي (32):

الجدول (32): صفات الرغوة الناتجة عن محاليل المواد الفعالة ، ومزائجها ، ومزيج كل منها مع الأملاح .

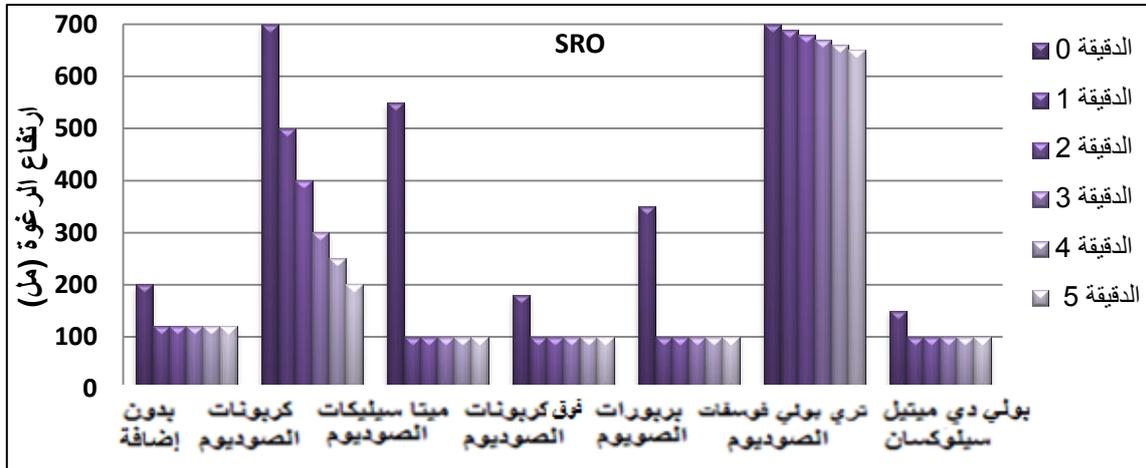
ارتفاع الرغوة بعد 5 دقائق (مل)	ارتفاع الرغوة (مل)	الضغط داخل الفقاعة (جو*10 ³)	التوتر السطحي (دينية / سم)	نصف فقاعة (ملغ)	مظهر الرغوة	المادة
440	440	1.36	33.43	0.1	ناعمة	SDBS
650	700	11.15	27.32	0.1	كثيفة	Na ₂ CO ₃ +SDBS
700	700	12.42	30.44	0.1	كثيفة	Na ₂ SiO ₃ +SDBS
500	700	11.20	27.45	0.1	ناعمة	Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂ +SDBS
450	700	11.64	28.51	0.1	كثيفة	NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3H ₂ O+SDBS
700	700	11.17	27.36	0.1	كثيفة	Na ₅ P ₃ O ₁₀ +SDBS
تنطفئ خلال 30	700	5.28	32.34	0.25	خشنة	(Si(CH ₃) ₂ O) _n +SDBS
600	700	1.30	31.84	1	خشنة وثابتة	SRO+SDBS
تنطفئ مباشرة	200	11.61	28.45	0.1	ناعمة	C ₁₂ E ₃ +SDBS
600	700	12.71	31.15	0.1	ناعمة	C ₁₂ E ₇ +SDBS
400	600	12.88	31.56	0.1	ناعمة	NPE9+SDBS
200	700	1.38	33.88	1	خشنة	SRO
200	700	1.36	33.3	1	خشنة	Na ₂ CO ₃ +SRO
تنطفئ	550	15.05	36.88	0.1	ناعمة	Na ₂ SiO ₃ +SRO
تنطفئ بعد أقل من	180	1.47	36.07	1	خشنة	Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂ +SRO
تنطفئ بعد أقل من	350	1.37	33.56	1	خشنة	NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3H ₂ O+SRO
650	700	13.62	33.36	0.1	كثيفة	Na ₅ P ₃ O ₁₀ +SRO
تنطفئ مباشرة	150	1.44	35.27	1	خشنة	(Si(CH ₃) ₂ O) _n +SRO
180	200	11.10	27.19	0.1	مرتبطة	C ₁₂ E ₃
150	180	10.98	26.9	0.1	مرتبطة	Na ₂ CO ₃ +C ₁₂ E ₃
150	170	10.88	26.65	0.1	كثيفة	Na ₂ SiO ₃ +C ₁₂ E ₃
155	180	11.16	27.34	0.1	كثيفة	Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂ +C ₁₂ E ₃
170	200	10.74	26.32	0.1	كثيفة	NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3H ₂ O+C ₁₂ E ₃
تنطفئ	180	11.04	27.06	0.1	ناعمة	Na ₅ P ₃ O ₁₀ +C ₁₂ E ₃
تنطفئ مباشرة	150	9.45	23.16	0.1	ناعمة	(Si(CH ₃) ₂ O) _n +C ₁₂ E ₃
200	500	12.31	30.16	0.1	مرتبطة	C ₁₂ E ₇
350	430	12.45	30.51	0.1	مكتظة	Na ₂ CO ₃ +C ₁₂ E ₇
400	500	12.06	29.55	0.1	كثيفة	Na ₂ SiO ₃ +C ₁₂ E ₇
420	500	12.27	30.05	0.1	كثيفة	Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂ +C ₁₂ E ₇
400	430	12.24	29.99	0.1	مرتبطة	NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3H ₂ O+C ₁₂ E ₇
350	500	12.14	29.74	0.1	كثيفة	Na ₅ P ₃ O ₁₀ +C ₁₂ E ₇
تنطفئ بأقل من	200	11.58	28.36	0.1		(Si(CH ₃) ₂ O) _n +C ₁₂ E ₇
400	600	12.93	31.68	0.1	ناعمة مرتبطة	NPE9
200	430	1.22	29.97	1	خشنة	Na ₂ CO ₃ +NPE9
200	650	1.33	32.5	1	خشنة مخلخلة	Na ₂ SiO ₃ +NPE9
320	500	1.27	31.12	1	خشنة مخلخلة	Na ₂ CO ₃ .1.5H ₂ O ₂ +NPE9
300	500	1.26	30.97	1	خشنة	NaBO ₂ .H ₂ O ₂ .3H ₂ O+NPE9
240	420	1.26	30.99	1	خشنة متفرقة	Na ₅ P ₃ O ₁₀ +NPE9
تنطفئ بأقل من	300	1.28	31.46	1	خشنة متباعدة	(Si(CH ₃) ₂ O) _n +NPE9

ويعبر عن نتائج قياس ارتفاع الرغوة لكل من محاليل المواد الفعالة سطحياً ومزائجها مع الأملاح في المنحنيات البيانية (135،136،137،138،139) :



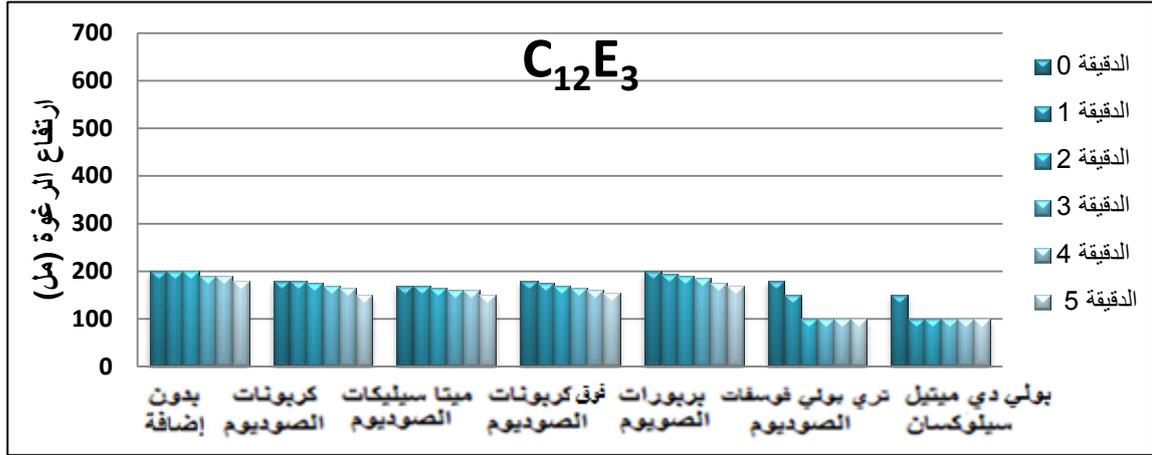
الشكل (135) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول SDBS ، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

يلاحظ أن وجود أي من الإضافات إلى محلول دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم يؤدي إلى ارتفاع الرغوة وثباتها، بينما إضافة متعدد ثنائي ميتيل سيلوكسان يخفض الرغوة مباشرة بعد أقل من دقيقة.



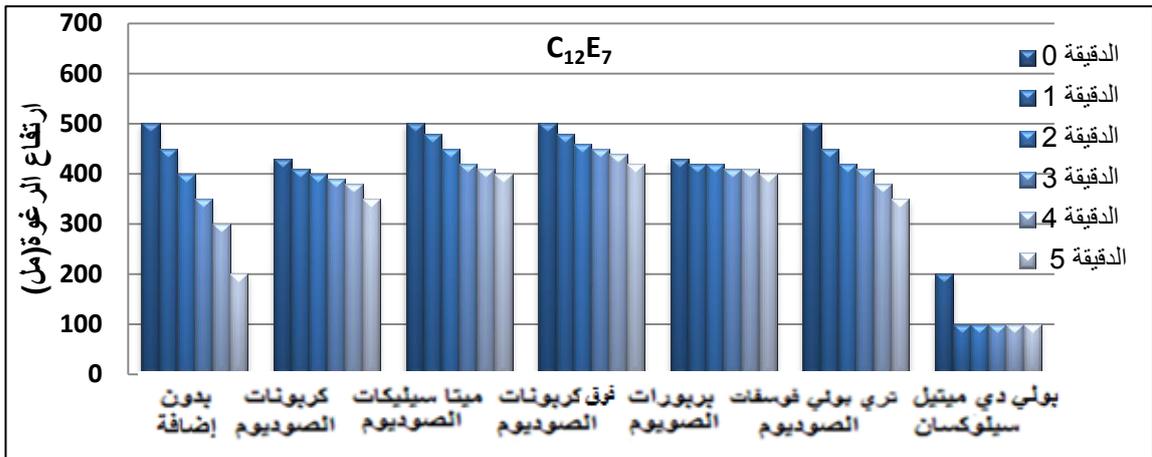
الشكل (136) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول SRO ، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

تتميز الرغوة الناتجة عن الملح الصوديومي لزيت الخروع بأنها خشنة وتنطفئ بسرعة، وتؤثر بعض الإضافات في زيادة ارتفاع الرغوة ولكن تنطفئ بسرعة ما عدا تري بولي فوسفات الصوديوم.



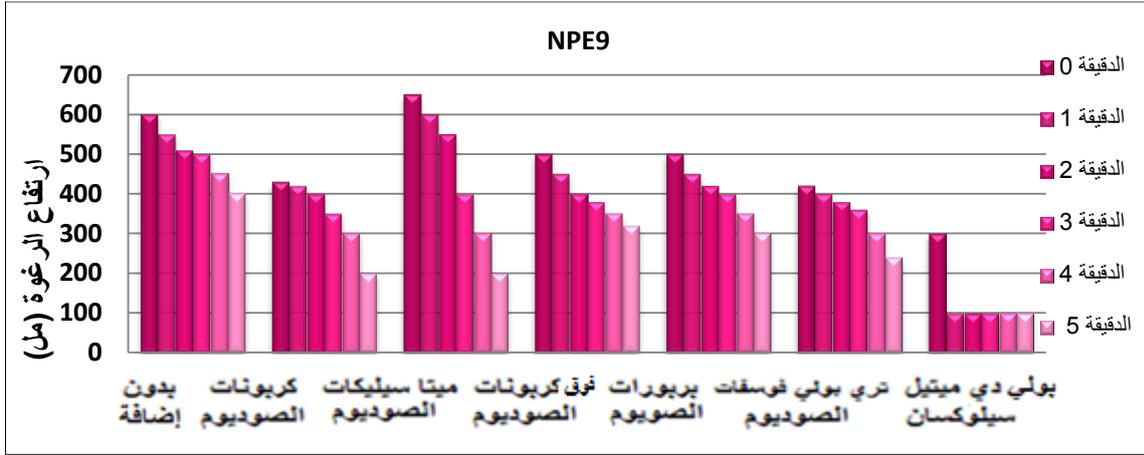
الشكل (137) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول C₁₂E₃، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

الرغوة الناتجة عن محلول إيتوكسيل الكحول C₁₂E₃ (1 غ/ل) ناعمة مرتصة ارتفاعها قليل ولا تنطفئ بسرعة، ولا يؤثر وجود أي من الإضافات بشكل واضح في تلك الرغوة ما عدا في حالة إضافة تري بولي فوسفات تنطفئ بسرعة.



الشكل (138) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول C₁₂E₇، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

تتميز الرغوة الناتجة عن إيتوكسيل الكحول C₁₂E₇ (1 غ/ل) بأنها أكثر ارتفاعاً من حالة C₁₂E₃، وتعتبر رغوة ثابتة حتى بعد إضافة الأملاح التي تؤدي إلى زيادة ثباتيتها (ما عدا متعدد ثنائي ميتيل سيلوكسان).



الشكل (139) : ارتفاع الرغوة لمدة 5 دقائق لمحلول NPE9، وتأثير الإضافات في درجة الحرارة 25°م

تتميز الرغوة الناتجة عن نونيل فينول بارتفاعها وخشونتها.

يؤثر إضافة دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم في ثبات الرغوة عند مزجه مع أي من المواد الفعالة . ويلاحظ في حالة الملح الصوديومي لزيت الخروع تعزيز الرغوة بشكل كبير.

القسم الأول :

القسم النظري

القسم الثاني :

القسم العملي

القسم الثالث :

العمل المخبري والنتائج

الاستنتاجات :

تم دراسة الخواص السطحية لمواد فعالة سطحياً أيونية ولا أيونية ومزيجهما، بالإضافة إلى مزيج كل منهما مع مواد عضوية ولاعضوية تضاف إلى خلطة المنظف منخفض الرغوة وذلك :-

- قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمواد فعالة سطحياً أيونية (دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO) ولاأيونية (إيتوكسيالات الكحول $C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ونونيل فينول NPE9) باستخدام جهاز الحلقة بدرجة الحرارة 25°م. وتم حساب التركيز الميسيلي الحدي، الامتزاز الأعظمي، المساحة السطحية، طول محور الجزيء، ثابت توازن التشكل الميسيلي. حيث ظهر أن قيم التوتر السطحي والتركيز الميسيلي للمواد الفعالة اللاأيونية أقل من المواد الفعالة الأيونية مما يدل على فعاليتها الأكبر وقدرتها التنظيفية الأفضل وذلك ينطبق مع المعطيات التجريبية [29]، بينما لا يوجد فرق واضح في قيم الامتزاز الأعظمي يمكن اعتمادها في تحديد الفعالية السطحية كما في المراجع [52]، كذلك لوحظ أن الملح الصوديومي لزيت الخروع ذو فعالية سطحية قريبة من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، نونيل الفينول أكثر فعالية من إيتوكسيالات الكحول .

- قياس تغيرات التوتر السطحي بتغير التركيز لمزائج مختلفة تحتوي كل منها على دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بنسبة 7% ، مع كل من المواد الفعالة السابقة بنسبة 7% ، في درجة الحرارة 25°م ، حيث حصلنا على مزيج أيوني /أيوني (SDBS+SRO) . يتميز بفعالية سطحية أعلى من الفعالية السطحية لكل من المادتين ، وثلاث مزائج أيوني /الأيوني (SDBS+C₁₂E₃ ، SDBS+C₁₂E₇ ، SDBS+NPE9) كذلك ذات فعالية سطحية أعلى من كل من المادتين المشكلتين للمزيج بحالتها المفردة يدل عليها القيم الأقل للتركيز الميسيلي الحدي ، وبحساب التركيز الميسيلي الحدي للمزيج في الحالة المثالية نحصل على قيم أقل من القيمة المحسوبة بقياس التوتر السطحي مما يدل على حدوث تآزر بين المادتين المشكلتين للمزيج في كل من المزائج السابقة .

- قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات من المواد الفعالة (SDBS ، SRO ، ،
بنسبة 7% في المحلول بالإضافة إلى بعض المواد المضافة في
خلطة المنظف بنسب مختلفة حسب المواصفة القياسية السورية لمساحيق التنظيف منخفض
الرغوة، في درجة الحرارة 25°م ، وتم تعيين التركيز الميسيلي الحدي، والامتزاز
الأعظمي بالإضافة إلى الأبعاد السطحية وثابت التوازن K ، ولوحظ أن معظم الإضافات
اللاعضوية تؤدي إلى زيادة الفعالية للمواد الفعالة سطحياً الأيونية بينما لا تؤثر بشكل واضح
في المواد الفعالة اللاأيونية، بينما يؤثر مضاد الرغوة بشكل أكبر في زيادة الفعالية للمواد
الفعالة اللاأيونية.

- قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات من المسحوق المنظف للغسالات الآلية ،
تحتوي كل منها دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS كمادة فعالة بنسبة 7% ،
يضاف إلى كل منها مادة فعالة أخرى بنسبة 7% ، (الملح الصوديومي لزيت الخروع
SRO، مزيج من الإيتوكسيلات C₁₂E₇،C₁₂E₃ ، نونيل فينول NPE9) في درجة الحرارة
25°م ، وبينت النتائج أن العينة الحاوية نونيل فينول مع دودوسيل البنزن سلفونات
الصوديوم أكثر العينات فعالية ، تليها العينة الحاوية على الإيتوكسيلات ، بينما العينة
الحاوية على الملح الصوديومي لزيت الخروع أقلها فعالية .

- قياس الأداء لعينات مساحيق التنظيف السابقة باستخدام جهاز Data colour حيث استخدم
نوعين من القماش قطن وممزوج ، والأوساخ كربون ، زيت زيتون ، زيت معدني ، آيس
كريم ، دم ، حليب ، حبر، حيث تبين أن أكثر العينات فعالية هي العينة الحاوية على نونيل
فينول ، تليها العينة الحاوية على الإيتوكسيلات ثم العينة الحاوية على الملح الصوديومي
لزيت الخروع . وذلك ينسجم مع نتائج قياسات التوتر السطحي .

- قياس تغير التوتر السطحي بتغير التركيز لمواد فعالة سطحياً أنيونية (دودوسيل البنزن
سلفونات الصوديوم SDBS، والملح الصوديومي لزيت الخروع SRO) ومزيجهما باستخدام
جهاز ريبندر (طريقة الفقاعة) في درجات حرارة مختلفة (10،18.5،25،40،50)،
وحساب التركيز الميسيلي الحدي، الامتزاز الأعظمي، المساحة السطحية، طول محور

الجزئي، ثابت التوازن في كل من درجات الحرارة السابقة، حيث لوحظ من قيم التركيز الميسيلي الحدي وقيم التوتر السطحي أن الفعالية السطحية لكل من المادتين تقريباً نفسها وتزداد بشكل واضح في مزيجهما في كل درجات الحرارة، وبحساب التركيز الميسيلي الحدي في الحالة المثالية للمزيج *CMC لوحظ أنها أقل من القيم المحسوبة باستخدام قياسات التوتر السطحي للمزيج مما يدل على حدوث تأزر بين المادتين يرافقه زيادة في الفعالية السطحية، وذلك يتطابق مع النتيجة التي حصلنا عليها باستخدام جهاز الحلقة في درجة الحرارة 25°م.

- تنخفض قيم التركيز الميسيلي الحدي بارتفاع درجات الحرارة لكل من المادتين بالحالة المفردة وفي المزيج مما يدل أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الفعالية السطحية وذلك يتوافق مع المعطيات التجريبية [29].

- تم باستخدام قيم ثابت توازن عملية التشكل الميسيلي في درجات الحرارة المختلفة للمحاليل السابقة حساب طاقة جيبس الحرة القياسية الناتجة عن التشكل الميسيلي ΔG°_{mic} حيث حصلنا على قيم سلبية في كل درجات الحرارة بسبب تلقائية العملية سواء للمواد الفعالة بحالتها المفردة أو في المزيج ، وباستخدام تغير $\Delta G^{\circ}_{mic}/T$ بتغير درجة الحرارة T حسبنا الانتالبية العيارية حيث كانت القيم سالبة في كل درجات الحرارة لدودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم SDBS أي العملية ناشرة للحرارة، بينما حصلنا على قيم موجبة في حالة الملح الصوديومي لزيت الخروع وفي حالة المزيج في كل درجات الحرارة أي العملية ماصة للحرارة. كذلك تم حساب الانتروبية العيارية لذلك التشكل أيضاً كانت القيم سالبة فقط في حالة SDBS مما يدل أن التشكل الميسيلي لتلك المادة يترافق مع زيادة في الترتيب.

- تحديد نقطة التعكر للمواد الفعالة سطحياً اللاأيونية ($C_{12}E_3$ ، $C_{12}E_7$ ، NPE9) بتركيز 1% وتأثير إضافة المواد المستخدمة في خلطة المنظف بتركيز 2%، 4%، 6% على نقطة التعكر ، حيث تبين أن إضافة المواد اللاعضوية (كربونات الصوديوم ، مينا سيليكات الصوديوم ، فوق كربونات الصوديوم ، بربورات الصوديوم ، تري بولي فوسفات الصوديوم) يؤدي إلى انخفاض نقطة التعكر أي تناقص الانحلالية ، ويزداد هذا الانخفاض بزيادة تركيز المادة اللاعضوية ، بينما إضافة دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم بأي من

التراكيز السابقة إلى المواد الفعالة سطحياً اللاأيونية أدى إلى رفع نقطة التعكر أو حتى إلغاؤها .

- دراسة الرغوة الناتجة عن المواد الفعالة ومزائجها، وكذلك مزيجها مع المواد المضافة في خلطة المنظف، حيث تبين أن الرغوة الناتجة عن دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم أثبتتها، وتؤدي المواد اللاعضوية المضافة إلى زيادة ثباتيتها، وكذلك تؤدي تلك المواد إلى زيادة ثباتية الرغوة الناتجة عن الملح الصوديومي لزيت الخروع ، بينما الرغوة الناتجة عن الإيتوكسيلات ناعمة ومرتصة وثابتة مع الزمن، ولا تؤثر بها المواد اللاعضوية، والناتجة عن النونيل فينول خشنة وغير ثابتة، تضعفها المواد اللاعضوية. ومضاد الرغوة متعدد ثنائي ميتيل سيلوكسان يطفئ الرغوة الناتجة عن أي من المواد الفعالة. ويلاحظ أيضاً أن دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم يعزز الرغوة بوجوده في المزيج مع كل من المواد الفعالة ماعدا $C_{12}E_3$. ومن ذلك يتبين أنه لاعلاقة للرغوة بفعالية المادة الفعالة سطحياً.

التوصيات

- يمكن دراسة إمكانية استخدام الصابون المستخرج من زيت الخروع على الرغم من فعاليته المنخفضة ، حيث باستخدامه كمزيج مع مادة فعالة أخرى يزيد الفعالية السطحية لكل من المادتين .
- نوصي بدراسة استخدام جهاز ريبندر صناعة محلية في قياس التوتر السطحي فعلى الرغم من بساطته إلا أنه يمكن استخدامه في قياس التوتر السطحي بدرجات حرارة مختلفة .
- يفضل استخدام المواد الفعالة سطحياً بشكل مزائج حيث يمكن بذلك الحصول على فعالية سطحية وبالتالي قدرة تنظيفية أعلى .ويمكن دراسة استخدام مزائج مواد فعالة لا أيونية ذات نقطة تعكر منخفضة مع مادة فعالة أيونية يمكن الحصول على فعالية في التنظيف في درجات حرارة مرتفعة
- نؤكد على استبدال نونيل فينول بإيتوكسيالات الكحول ذات الفعالية السطحية المماثلة تقريباً.

REFERENCES المراجع

- 1-Barrym, D.L. Chesteron, B. K. **1995**, Chemical Works, Soap And Detergents Manufacturing Works.
- 2-Milton, J, Rosen, **2004**, Surfactants and interfacial phenomena.U.S.
- 3-David G Urban, **2002**, How to Formulate and Compound Industrial Detergents.
- 4- Guy Broze, **1999**, Hand book of Detergent , Surfactant Science, Part A
- 5-Tharwat F, **2005**, Applied Surfactants: Principles and Applications.
- 6-Jean-Louis SALAGER, **2002**, SURFACTANTSTypes and Uses .
- 7-Malik, M. Hashim, M. Nabi, F. Thabaiti, S. and Khan, Z. **2011**, Anti-corrosion Ability of Surfactants, International Journal of Electrochemical Science. vol.6, p1927-1948.
- 8-Yoshimura, M. Matsusl, Y. Korosawa, T. **2009**, Oil-In-Water Cosmeticsm, Shisedico Company, Ltd.
- 9-Garba, A. Production of Detergent from Castor Oil, Department of Chemical Engineering, Federal University of Technology, P.M.B. 65.
- 10-Admai, G. **1995**, The manufacture of modern detergent powders.
- 11-Lezama, B. **2002**, Deinking of Flexographic Newspaper, UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
- 12-Alcohol Ethoxylates, Version 2.0. **2009**, Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products.
- 13-Ephraim S. **2001**, Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria Nonylphenol.
- 14-Peter.F, Graner, P. **1985**, Solid detergent composition containing Sodium perborate monohydrate having Particulate specified surface area, Lever Brother Company, Newyork.
- 15-McKillop, A. **2005**, Sodium PerBorate and Sodium PerCarbonate: Cheap, safe and versatile oxidizing agens for organic synthesis.
- 16-Weiyifan, **2008**, Sodium PerCarbonate as bleaching agent in detergent, Jinke, China.
- 17-Gilbert, Bleaches and Activators in The Handbook of Environmental Chemistry, vol.3, Part E, P. 319-328.
- 18-Davies, D.M. and Deary, P. **1991**, Kinetics of Hydrilysis of Tetraacetylthelnediamin, P. P.1549-1552
- 19-Perkins, Williams, Labeqe, **2002**, Bleach compositions containing metal bleach catalyst, and Bleach activator, and organicon Percarboxilic acid .

- 20-Bloom field Louis, **2006**. "Sunlight" How things work
- 21-Nordisk,1984, Enzymes for household Nonbuilt liquid detergent, Novo, Denmark.
- 22-Baas, E. Boiler, M. Plank, **1997**, Enzymes in detergency, Surfactant Science Series, vol. 69, NewYork.
- 23-Hebei Sea River Industry and trade Co.,Ltd. How to make sodium carboxymethyl cellulose.
- 24-Rock, L. **1985**, Zeolites as detergent builders. PQ. SCCS, p33.
- 25- Teisseire, P. **1994**, Chemistry of fragrant substances, New York.
- 26-Garland, C.W. Nibler,J.W. Shoemaker, D.P. **2003**, Experiments in Physical Chemistry, 7th ed., McGraw Hill, NewYork.
- 27-Durbut, P. **1999**, Hand book of detergent, Surface ativity,part 2, Belgium.
- 28-Surface tension from Wikipedia, the free encyclopedia.
- 29-Pletnev, M. U. **1990**, Kocmetuko CuCtue Ncichskie Mayousheye CREDCTVA, Moscow.
- 30-Fainerman, V.B. Miller, R. Aksenenko, E.V. **2002**,Simple model for prediction of surface tension of mixed surfactant solutions,Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 96, Issues 1-3, P. 339-359, Germany.
- 31-Attwood, D. and Florence, A. **2007**, Physical Pharmacy, Chapter4,p43-60, UK.
- 32-Mandani, R.Ku. **2011**, Kinetic Studies of Some Estersand Amides in Presence of Micelles, chapter 2,p.55-105, India.
- 33-Singh, R. **2012**, Solubilization of Organic Dyes in Surfactant Micelles, Sweden.
- 34-Tahirat, N. Luis, A. and Mindy, L. **2011**, Determination of Critical Micelle concentrations Using UV-VisibleSpectroscopy, High School Res, vol. 2, issue 1.
- 35-Leonardo Da Vinci Project, Effects of composition and dosage of detergentson washing performance, Mod.4, Chapter 2.
- 36-Szymczyk, K. Zdziennicka,A. Jańczuk, B. and Wójcik, **2005**, The properties of mixtures of two cationic surfactants in water at water/air interface, Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 264,P.147-156, Issues 1.
- 37-Chen, L. Lin, s Chern, C.**1997**, Critical micelle concentration of mixed surfactant SDS/ NP(EO)40 and its role in emulsion polymerization, P161-168,China.
- 38-Andersson, C. Seiler, L. **2011**, Oil spill remediation by mixtures of amino acidbasedsurfactants and dodecyl glucoside: Effect of pHand salinity.

- 39-hemWiki, The Dynamic Chemistry, Liquids and their Interfaces
- 40-Domínguez, A. Fernández, A. González, N. Iglesias, E. and Montenegro, L. **1997**, Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques, Journal of Chemical Education, Vol. 74, No. 10, P. 1227-1231.
- 41-Schweitzer, B. Felipe, A. Dal Bo, A. Minatti, E. and Zanette, D. **2006**, Sodium dodecyl Sulfate promoting a cooperative association of Sodium Cholate with bovine serum albumin, Colloids and interface science, 298, P. 457-466.
- 42-Thomas, D. **2009**, Efficiency Enhancements in Micellar Liquid Chromatography Through Selection of Stationary Phase and Mobile Phase Organic Modifier.
- 43-Schick, M. **1987**, Nonionic Surfactant Physical Chemistry, Surfactant science series, vol. 23, America.
- 44- Zhang, R. Zhang, L. P. Somasundaran, **2004**. Study of mixtures of n-dodecyl- β -D-maltoside with anionic, cationic, and nonionic surfactant in aqueous solutions using surface tension and fluorescence techniques, Journal of Colloid and Interface Science Vol. 278, Issue 2, P. 453–460.
- 45-Mukerjee, P. and Mysels. **1970**, Critical micelle concentration of Aqueous Surfactant System.
- 46-Inoue, T. and Yamakawa, H. **2011**, Micelle formation of nonionic surfactants in a room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Surfactant chain length dependence of the critical micelle concentration, Journal of Colloid and Interface Science, Japan.
- 47-Kakehashi, R. Shizuma, M. Yamamura, S.H. and Takeda, T. **2004**, Mixed micelles containing sodium oleate: the effect of the chain length and the polar head group, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 279, Issue 1, P. 253-258.
- 48-Patel, P. Ghosh, G. Aswal, V. and Bahadur, P. **2009**, Micellization of sodium dodecyl sulfate and polyoxyethylene, dodecyl ethers in solution, Colloid Polym Sci 87:1175–1181.
- 49-Ghosh, P. **2009**, Colloid and Interface Science, New Delhi.
- 50-Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk, and D. Gerrard Marangoni, 2003, Surfactants and their applications, Sec. 99, P. 3-48.
- 51-Fridrichsberg, D.A. **1994**, Course of colloid chemistry "CHEMICA", Leningrad Branch, p. 89

- 52-Md. Nazrul Islam, Teiji Kato, Effect of temperature on the surface phase behavior and micelle formation of a mixed system of nonionic/anionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 282, Issue 1, P.142-148, Japan.
- 53- Jańczuk, B. Zdziennicka, A. Wójcik, W. **2003**, The properties of mixtures of two anionic surfactants in water at the water | air interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 220, Issues 1–3, P. 61–68, Poland.
- 54- Szymczyk, K. Jańczuk, B. **2007**, The adsorption at solution–air interface and volumetric properties of mixtures of cationic and nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 293, Issues 1–3, P. 39–50.
- 55- Tsubone, K. **2003**, The interaction of an anionic gemini surfactant with conventional anionic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 261, Issue 2, P.524-528, Japan.
- 56- Razavizadeha, B.M. Mousavi-Khoshdarb, M. Gharibib, H. Behjatmanesh-Ardakanib, R. Javadiand, S. Sohrabib, B. **2004**, Thermodynamic studies of mixed ionic/nonionic surfactant systems, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 276, Issue 1, P. 197–207, Iran.
- 57- Singh, K. Marangoni, D.G. **2007**, Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: The pH and spacer effect, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 315, Issue 2, P. 620–626, Canada.
- 58- Takasawa, U. Ueno, M. Meguro, K. **1980**, Effect of polyoxyethylene chain length upon mixed surfactant solutions and temperature dependence on the surface tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 78, Issue 1, P.207-211, Japan.
- 59- Ogino, K. Tsubaki, Abe, M. **1985**, Solution properties of mixed surfactant system: VI. The effect of oxyethylene groups in nonionic surfactant on surface tension of anionic-nonionic surfactant systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.107, Issue 2, P.509-513, Japan.
- 60- Masahiko Abe, Nobuyuki T, and Keizo O. , **1985**, Solution properties of mixed surfactant system: V. The effect of alkyl groups in nonionic surfactant on surface tension of anionic-nonionic surfactant systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 107, Issue 2, P503-508, Japan.
- 61- Takasawa, Y. Ueno, M. and Meguro, K. **1980**, Effect of polyoxyethylene chain length upon mixed surfactant solutions and temperature dependence on the surface tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 78, Issue 1, P.207-211, Japan.

- 62-- Sharma, K. Rodgers, C. Palepu, R. Rakshit, K. **2003**, Studies of mixed surfactant solutions of cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactant C₁₂E₆ in aqueous medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 268, Issue 2, 15, P. 482–488.
- 63-T.P. Goloub, R.J. Pugh, B.V. **2000**, Zhmud, Micellar Interactions in Nonionic/Ionic Mixed Surfactant Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.229, Issue 1, P.72-81, Russia.
- 64-L. Alexandrova, L. Raob, K, Forsberg, K. Grigorov, L. and Pugh, R. **2011**, The influence of mixed cationic–anionic surfactants on the three-phase contact parameters in silica–solutionsystems,*Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 373, Issues 1–3, P.145-151.
- 65-Michael K. Stenstrom,**1984**, A review of surface tension measuring techniques,surfactants, and treir implications for oxygen transferin wastewater treatment plants.
- 66- Kjellin, U. Reimer , J. Hansson, P. **2003**, An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure tensiometry,*Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 262, Issues 2, P.506-515, Sweden.
- 67-Gallová, Dr.J. CSc. Determiation of the surface pressure by bubble-pressure method.
- 68-Shia, Y. Luoa, H.Q. and Bing Li, N. **2011**, Determiation of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance Rayleigh scattering method without any probe, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
- 69-Zhidong, li. Williams, A. Rood, M. **1998**, Influence of Soluble Surfactant Propertieson the Activation of Aerosol ParticlesContaining Inorganic Solute, vol.55, P.1860-1866, America.
- 70- Tuckermann, R. **2007**, Surface tension of aqueous solutions of water-soluble organic and inorganic compounds, *Atmospheric Environment*, Vol. 41, Issue 29, Pages 6265–6275.
- 71- Dr. Jean M. Standard, **2014**, The Gibbs-Helmholtz Equation,*Chemistry* 360.
- 72- Tuckermann, R. **2007**, Surface tension of aqueous solutions of water-soluble organic and inorganic compounds, Volume 41, Issue 29.

المراجع العربية

- 73-أ.د. يحيى وليد البزرة ، براءة اختراع سورية، 2011، رقم 5190.
- 74-الحمصي، د.أحمد. 2002، تحضير مواد فعالة سطحياً جديدة بسلفنة الحموض الدسمة غير المشبعة واستراتها و دراسة فعاليتها السطحية وقدرتها التنظيفية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، العدد الأول، ص 73-85.
- 75-إبراهيم، د.موسى. 1996، تأثير مادة فعالة سطحياً أيونية على الأطوار المختلفة لجملة فعالة سطحياً لأيونية.
- 76-المواصفة القياسية السورية، ع ط م ق س، 2011:272، المنظفات الاصطناعية المنزلية، مساحيق الغسيل منخفضة الرغوة.



الرقم: /١٩٠٥/ ص

التاريخ: ٢٠١٣/١٢/٣

السيد الأستاذ الدكتور نائب رئيس جامعة دمشق لشؤون البحث العلمي والدراسات العليا

تقدمت السيدة منال أبو لبدة طالبة الماجستير في كلية العلوم بجامعة دمشق ببحث للنشر
في مجلة جامعة دمشق بعنوان:

« دراسة الخواص السطحية للمحاليل المائية لمادة فعالة سطحياً غير أيونية
(C₁₂E₇) ومادة فعالة سطحياً أيونية (SDBS) ومزيجهما وتأثير
إضافة مواد عضوية ولا عضوية لمحاليل كل منهما »

بإشراف الدكتور يحيى وليد البزرة ومشاركة الدكتورة ملك الجبة وتم تحكيمه
وقبوله للنشر.

رئيس تحرير

مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية

الأستاذ الدكتور فايز فلوح



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

إلى من يهمه الأمر

إن الطالبة منال موفق أبو لبدة قد أنهت التعديلات على رسالة

الماجستير المحكمة بتاريخ 2015/10/5

الأستاذة الدكتورة

منال الحموي



الأستاذ الدكتور

أحمد فلاح



الأستاذ الدكتور

يحيى وليد البزرة



الجمهورية العربية السورية

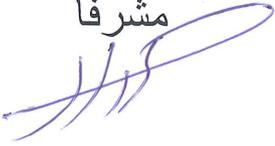
جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

تمت مناقشة هذه الرسالة وأجيزت بتاريخ 2015/10/21 من قبل لجنة
الحكم المؤلفة من السادة:

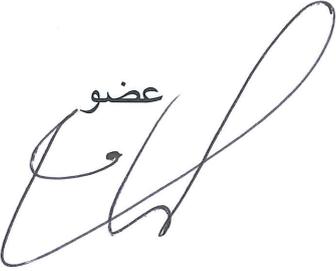
عضواً
مشرفاً



الأستاذ الدكتور يحيى وليد البزرة

اختصاص سطوح وحفز - كلية العلوم - جامعة دمشق

عضو



الأستاذ الدكتور أحمد فلاح

اختصاص كيمياء فيزيائية - قسم الكيمياء - جامعة دمشق

عضو



الأستاذ الدكتورة منال الحموي

اختصاص كيمياء الصناعات العضوية - قسم الكيمياء - جامعة دمشق

الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

تصريح

أصرح بأن هذا البحث " تأثير إضافة مواد عضوية ولا عضوية على الخواص السطحية للمحاليل المائية للمواد الفعالة سطحياً ومزائجها" لم يسبق أن قبل لأي شهادة ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى.

التاريخ

2015/10/5

المرشحة

منال موفق أبو لبدة



الجمهورية العربية السورية

جامعة دمشق

كلية العلوم

قسم الكيمياء

شهادة

نشهد بأن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قامت به المرشحة منال موفق أبولبدة، تحت إشراف الأستاذ الدكتور يحيى وليد البزرة، وبمشاركة الاستاذة الدكتورة ملك الجبة ، في مخابر قسم الكيمياء في كلية العلوم - جامعة دمشق.

الاستاذ المشرف

أ.د. يحيى وليد البزرة

الاستاذ المشارك

أ.د. ملك الجبة

المرشحة

منال أبو لبدة

المخلص

درس تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز للمحاليل المائية لمواد فعالة سطحياً أنيونية، دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم (SDBS) ، والملح الصوديومي لزيت الخروع (SRO) ومواد فعالة سطحياً لأيونية من زمرة إيتوكسيلات الكحول (C₁₂E₃)، إيتوكسيلات الكحول (C₁₂E₇) ، ونونيل فينول (NPE9)، وكذلك المحاليل المائية لمزائج كل منها مع دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، ومزائج كل من المواد الفعالة السابقة مع بعض الإضافات المستخدمة بشكل أساسي في صناعة المنظفات بنفس النسب المستخدمة في المواصفة القياسية السورية (2011/272)، وذلك باستخدام جهاز Du.Nouy يعمل بطريقة الحلقة، عند درجة الحرارة (25°م)، و درس أيضاً تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز لعينات جاهزة من منظف بودرة منخفض الرغوة تختلف بالمادة الفعالة سطحياً المضافة مع دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم، في درجة الحرارة 25°م، مع قياس أداء تلك العينات في التنظيف باستخدام جهاز Data Colour. كذلك درس تغيير التوتر السطحي بتغير التركيز للمحاليل المائية لكل من دودوسيل البنزن سلفونات الصوديوم (SDBS) والملح الصوديومي لزيت الخروع (SRO)، ومزيجهما، باستخدام جهاز ريبندر بطريقة الضغط الأعظمي للفقاعة، بدرجات حرارة (10°، 18.5°، 25°، 40°، 50°م). وكذلك تم تحديد تأثير كل من الإضافات السابقة بتراكيز مختلفة 2%، 4%، 6% على نقطة التعكر Cloud Point لمحاليل المواد الفعالة اللاأيونية (C₁₂E₃، C₁₂E₇، NPE9) 1%، ورسم المنحني البياني T_{cl}=f(c) لتغيرات درجة حرارة التعكر بدلالة التركيز لكل مادة على حدة ، وأخيراً درس تأثير كل من الإضافات على شكل وارتفاع الرغوة لكل من محاليل المواد الفعالة المدروسة.

Abstract

Surface tension measurement were carried out for anionic surfactant Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate (SDBS), Sodium Castor oil (SRO), and nonionic surfactant Alcohol Ethoxylated (C₁₂E₇), (C₁₂E₃), NonylPhenol (NPE9), and their mixture with Dodecyl Benzene Sulfonate by means of Du Nouy ring tensiometer in aqueous solution, at temperature (25°c±2), and the effect of adding organic or inorganic compounds used mainly in detergents on the surface tension values has been studied in the condition that the concentration of surfactant (7%) and the concentration of any additive is that mentioned in the Syrian National Standard (SASMO) for low foam household detergent (272/2011), And surface tension measurements were carried out for samples of low foaming detergent varying by surfactant which adding with Dodecyl Benzene Sulfonate, at temperature (25°c), and measuring the performance of those samples in the cleaning using (data colour). In addition to the surface tension measurement were carried out for anionic surfactant Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate (SDBS), Sodium Castor oil (SRO), and their mixture, by means of Rebender apparatus using foam method, at different teperatures (10°, 18.5°, 25°, 40°, 50°c). Also the effect of adding the previous compounds at different concentrations 2%, 4%, 6% on the cloud point of nonionic surfactants 1% has been studied , and changes of the cloud point with concentration of each compound separately T_{cl} = f (c) has been plotted, Finally the effect of additives on height of the foam for each of the solutions of surfactants have been studied.

جامعة دمشق
كلية العلوم
قسم الكيمياء

تأثير إضافة مواد عضوية ولا عضوية على الخواص السطحية للمحاليل المائية للمواد الفعالة سطحياً و مزانجها

إعداد
منال أبو لينة

أ.د. يحيى وليد البزرة
أ.د. ملك الجبة

كلمة شكر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي أعانني وأكرمني بإتمام هذا العمل فهو المستحق للحمد والثناء حمداً كثيراً لا أحد له ولا انتهاء

لا يسعني إلا أن أتقدم بأسمى آيات التقدير والوفاء والاحترام إلى معلمي و استاذي الاستاذ الدكتور يحيى وليد البزرة الذي أعطاني من وقته وعلمه الشيء الكثير، وأمن لي كل ما يلزم من أجهزة ومواد، وكان لي عوناً في سبيل إنجاز عملي، الذي ما كان ليتم لولا إشرافه الدائم وإرشاداته الحكيمة.

و أستاذتي الرائعة الاستاذة الدكتورة ملك الجبة التي كانت ومازالت قدوتي بعلمها ونشاطها، وكانت لي دائماً خير مؤيد ومعين.

و أخص بالشكر أعضاء لجنة التحكيم الكرام الاستاذة الدكتورة منال الحموي والاستاذ الدكتور أحمد فلاح بأنهما قد تفضلا مشكورين بإغناء البحث بملاحظاتهم القيمة.

كما أتقدم بالشكر إلى أساتذتي الكرام في كلية العلوم الذين سعدت بالتعلم منهم، و كانوا لي خير راع ومرشد في سبيل الوصول إلى هدفي، مع الشكر الخاص والامتنان إلى عمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء.

ولابد من وقفة أسدد فيها جزءاً مما علي ولو بعبارات الشكر البسيطة لمن ربياني صغيرة، والذي حفظهما الله، و إخوتي حماهم الله.

والشكر الخاص لأبي علاء زوجي و رفيق دربي الذي ساندني دون انتظار أو مقابل وعاش آمالي وآلامي، مع غراسه الصغيرة.

إلى كل من أحببتهم وأعتز بصداقتهم وكل من ساندني ومد لي يد العون لكم مني جميعاً كل الحب والتقدير والوفاء.

أهدي عملي المتواضع إلى الأرض التي شملتنا برعايتها وطني الحبيب على أمل أن يكون مساهمة ولو بسيطة في بنائه وعلوه بين الأمم، معاهدةً إياه على الوفاء والإخلاص دائماً.