

## مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: اثر کسر جرمی نانوقطرات آب و نسبت مولی آب به ماده فعال سطحی بر روی مکان جایگزیدگی مولکول های رنگینه درون میکروامولسیون

نویسندگان: عباس رهدار، عادلہ مرادی کر، حامد نجفی آشتیانی

شماره مقاله: JCST-1901-1030

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷-۱۱-۱

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۸-۵-۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸-۵-۸

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ع. رهدار، ع. مرادی کر، ح. نجفی آشتیانی. اثر کسر جرمی نانوقطرات آب و نسبت مولی آب به ماده فعال سطحی بر روی مکان جایگزیدگی مولکول های رنگینه درون میکروامولسیون. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۸)، JCST-1901-1030.

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

## Accepted Manuscript

Title: Effect of mass fraction of water nanodroplet and water content on the localization location of dye within microemulsion

Authors: A. Rahdar , A. Moradi Kor , H. Najafi Ashtiani

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 21-01-2019

Revises date: 23-07-2019

Accepted date: 30-07-2019

Please cite this article as:

A. Rahdar , A. Moradi Kor , H. Najafi Ashtiani. Effect of mass fraction of water nanodroplet and water content on the localization location of dye within microemulsion. *J. Color. Sci. Tech.* (2019), JCST-1901-1030.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



# اثر کسر جرمی نانوقطرات آب و نسبت مولی آب به ماده فعال سطحی بر روی مکان جایگزیدگی مولکول های رنگینه درون میکروامولسیون

عباس رهدار\*<sup>۱</sup> و عادلہ مرادی کر<sup>۲</sup> و حامد نجفی آشتیانی<sup>۳</sup>

۱. دکتری، عضو هیات علمی، دانشگاه زابل، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، زابل، ایران، صندوق پستی: ۹۸۶۱۵-۵۳۸

۲. کارشناسی ارشد، دانشگاه زاهدان، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۶۷۴۵۷۸۵

۳. دکتری، عضو هیات علمی، دانشگاه ولایت، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، ایرانشهر، ایران، صندوق پستی: ۹۸۶۱۵-۵۳۸

چکیده

در این کار، اثر کسر جرمی نانوقطرات آب (MFD) و مقدار آب بر روی مکان جایگزیدگی مولکول های رنگینه درون میکروامولسیون با استفاده از دستگاه های پراکندگی نور پویا (DLS) و طیف سنجی جذب مطالعه شد. مطالعه پارامترهای دینامیکی نانوقطرات آب به وسیله تکنیک پراکندگی نور پویا نشان داد که با افزایش مقدار آب درون میکروامولسیون حاوی رنگینه با غلظت مشخص، اندازه نانوقطرات افزایش می یابد. مطالعه طیف سنجی جذب رنگینه درون نانوقطرات به وضوح نشان داد که طول موج جذب بیشینه رنگینه درون نانوقطرات با افزایش مقدار آب تابعی از پارامتر MFD کاهش می یابد. همچنین مطالعات طیف سنجی رنگینه درون نانوقطرات نشان داد که رنگینه آبدوست رودامین بی می تواند در نزدیکی دنباله زنجیره ماده فعال سطحی AOT در فصل مشترک آب/روغن درون میکروامولسیون جایگزیده شود. از طرف دیگر، تعداد جفت یون ماده فعال سطحی -رودامین بی تشکیل شده در روغن با کاهش در مقدار آب درون میکروامولسیون افزایش یافت. کلید واژه ها: رودامین بی، AOT، پراکندگی دینامیکی نور، نانو-قطرات، مقدار آب، جفت یون، طیف سنجی.

## Effect of mass fraction of water nanodroplet and water content on the localization location of dye within microemulsion

Abbas Rahdar \*<sup>1</sup>, Adeleh Moradi Kor<sup>2</sup>, Hamed Najafi Ashtiani<sup>3</sup>

1. Ph.D., Faculty Member, Zabol University, Faculty of Basic Sciences, Physics Department, Zabol, Iran, POBox: 98615-
2. Zahedan University, Faculty of Basic Sciences, Department of Physics, Zahedan, Iran, POBox: 9816745785
3. Ph.D., Faculty Member, University of Velayat, Faculty of Basic Sciences, Physics Department, Iranshahr, Iran, POBox: 98615-

### Abstract

In this work, effect of water content as dispersed phase of water/AOT/oil microemulsions on the droplet size and location of hydrophilic probe B Rhodamine of (RhB) within microemulsion was studied by means of dynamic light scattering (DLS) and absorption spectroscopy. The dynamical characterization of micelles by DLS technique showed that by increasing the water content within AOT microemulsion containing dye with certain concentration, the droplet size increased and the interactions between nano-droplets were more attractive as a function of the mass fraction of nano-droplets (MFD). Study of the dye spectroscopy within microemulsion indicated that the changes in  $\lambda_{max}$  of absorption of dye within AOT microemulsion decreased as W increased with MFD. It was also observed that hydrophilic dye of Rhodamine B can be located near tail of AOT (Gouy Chapman Layer) of microemulsion in addition to the locating into the water/oil interface (Stern Layer) but not in water droplet. On the other hand, the number of formed AOT-RhB ion pair complex in the oil increased with decrease in content of water of within water/AOT/oil microemulsion.

**Keywords:** Rhodamine B; AOT; Dynamic light scattering; Nano-droplets; Water content; Ion pair, spectroscopy.

## ۱. مقدمه

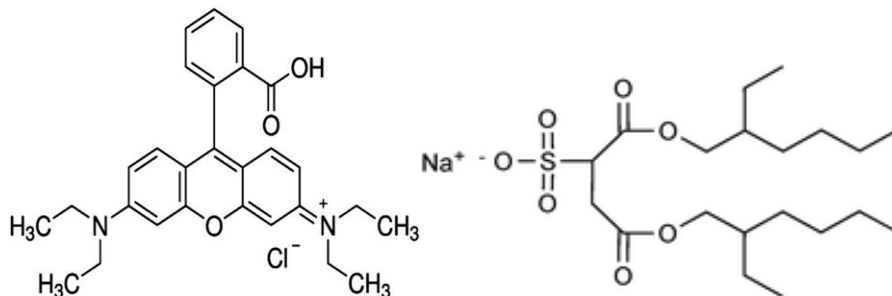
میکروامولسیون ها به سه دسته ی آب در روغن ، روغن در آب و هم پیوسته تقسیم می شوند [2-1]. در سیستم های میکروامولسیون آب در روغن یا همان سیستم های مایسل معکوس، روغن به عنوان فاز پیوسته و آب به عنوان فاز پراکنده (نانوقطره آب) می باشد [4-3]. در سیستم های میکروامولسیون روغن در آب، آب به عنوان فاز پیوسته و روغن به عنوان فاز پراکنده (نانوقطره روغن) می باشد، و در میکروامولسیون هم پیوسته یک سیستم میکروامولسیون آب و روغن بوده که در آن آب و روغن به یک میزان به کار رفته است [6-5].

میکروامولسیون آب در روغن دکان پایدار شده با ماده فعال سطحی سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات شکل (۱)، نانوساختارهای هسته-پوسته شفاف نوری و پایدار ترمودینامیکی هستند که با مخلوط کردن یک حلال قطبی ( اینجا آب) به عنوان هسته و روغن دکان به عنوان حلال غیرقطبی تشکیل شده است. از ماده فعال سطحی سدیم بیس (۲-اتیل هگزیل) سولفوسوکسینات که معمولاً به نام Aerosol-OT یا AOT شناخته می شود به علت قابلیت منحصر به فردش در تشکیل میکروامولسیون آب در روغن استفاده می شود [2-1]. در این مورد ماده فعال سطحی AOT به عنوان پوسته جهت کاهش تنش سطحی بین دو مایع امتزاج ناپذیر استفاده شده است که کاهش تنش سطحی بین روغن و آب باعث پایداری سیستم میکروامولسیون می شود [4-3]. در سیستم میکروامولسیون آب در روغن ، دنباله آنگریز ماده فعال سطحی AOT به درون فاز پیوسته روغن و سر آبدوست آن به درون نانوقطرات آب جهت گیری می کنند [6-5].

در حالی که هسته آبی نانو قطرات میکروامولسیون آب در روغن ظرفیت بالایی برای حلالیت ترکیبات آب دوست دارد، لایه نازک اطراف نانوقطرات آب (لایه ماده فعال سطحی) نیز نقش مهمی در حفاظت ترکیبات درون نانوقطرات آب در برابر تغییرات محیطی ایفا می کند. این قابلیت میکروامولسیون های آب در روغن، کاربرد آن ها را در حوزه های مختلف علم افزایش می دهد. به عنوان مثال، میکروامولسیون ها به عنوان حامل های رساننده برای مواد غذایی مختلف و داروهای فعال بیولوژیک شناخته می شوند. علاوه بر این، میکروامولسیون های با پتانسیل نانومتري شان به عنوان میکرو راکتور برای بهبود کارایی واکنش های آنزیمی و شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند [۱].

میکروامولسیون ها به دلیل داشتن ویژگی های فیزیکی و شیمیایی ویژه مانند اندازه نانومتري، شفافیت، پایداری ترمودینامیکی، آماده سازی آسان و گرانبوی کم، توجه کافی را به خود جلب کرده اند [۱]. در سال های اخیر، مطالعه فوتوفیزیکی رنگینه در میکروامولسیون ها، به علت استفاده از آنها در محدوده وسیعی از کاربردها مانند سنتز نانوذرات ، دارورسانی، غذا، صنعت لوازم آرایشی و بهداشتی، مدلسازی بیوغشا و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۰-۲۱].

مطالعات انجام شده نشان می دهد که خواص مختلف نانوقطرات آب مانند مورفولوژی و اندازه نانوقطرات درون میکروامولسیون آب در روغن تحت تاثیر دو پارامتر نسبت مولی آب ماده فعال سطحی [9-1] و کسر جرمی نانوقطرات آب (MFD) باشد [8-5]. از طرف دیگر مطالعات انجام شده نشان می دهد که رفتار فوتوفیزیکی رنگینه درون فاز پراکنده میکروامولسیون معکوس (نانوقطرات آب) نسبت به رفتار درون سیستم مایع مشابه در مقیاس حجمی به علت اثر سطح به حجم در سیستم های نانوساختار متفاوت است [۱۷-۱۲، ۵-۶، ۲].



شکل ۱. ساختار شیمیایی ماده فعال سطحی AOT و رنگینه رودامین بی [۲-۳].

رودامین بی یک رنگینه آب دوست فلورسنت از زیرگروه رنگینه های زانتان است، به علت ویژگی های منحصر به فرد، به طور گسترده ای به عنوان رنگ لیزر، به عنوان یک رنگ ردیاب در آب برای تعیین آهنگ و جهت جریان شارش، استانداردهای فلورسانس، رنگ های فلورسنت برای مشخص کردن سطح نانوذرات پلیمری، سیالیت غشای چربی، بررسی ساختار و دینامیک سیستم های مایسل و تصویربرداری تک مولکولی و تصویربرداری در سلول های زنده استفاده می شود [۳۳-۳۱].

رنگینه رودامین بی کاتیونیک به محیط اطراف حساس است. اندرکنش مولکولی مولکول های رودامین بی در آب توده ای (حجمی) با استفاده از تکنیک های طیف سنجی مختلف گزارش شده است [۳۳-۳۱].

بنابراین یک حوزه جالب تحقیقاتی مطالعه فوتوفیزیک رنگینه رودامین بی درون میکروامولسیون آب در روغن در حضور ماده فعال سطحی و

مقایسه نتایج با رفتار فوتوفیزیک رنگینه در غلظت مشابه در آب در مقیاس حجمی می باشد. در این مورد مطالعه اثر مقدار روغن (فاز پیوسته میکروامولسیون) و اثر مقدار آب (فاز پراکنده میکروامولسیون یعنی W) بر روی طیف سنجی رودامین بی و همچنین مطالعه مکان جایگزیدگی پتانسیلی مولکول های رنگینه رودامین بی در فصل مشترک آب-روغن، هسته آبی نانوقطرات و یا فاز پیوسته میکروامولسیون جذاب به نظر می رسد. برای این هدف، در این تحقیق، اثر نسبت مولی آب به ماده فعال سطحی بر روی مکان جایگزیدگی پتانسیلی رنگینه رودامین بی در نقاط مختلف درون میکروامولسیون تابعی از کسر جرمی نانوقطره (MFD، یعنی مقدار روغن مختلف) به وسیله دستگاه های پراکندگی نور (DLS) پویا و روش های طیف سنجی مطالعه شد.

پراکندگی دینامیکی نور یک روش مفید برای تحلیل اندازه قطرات و ضریب نفوذ نانوقطرات تحت تاثیر حرکت براونی آن ها درون میکروامولسیون است [۱۶-۱۵]. در DLS، تابع همبستگی نرمالیزه شدت- شدت نور پراکنده از ذرات تابعی از زمان،  $g^2(q, \tau)$ ، برای یک زمان واپاشی  $\tau$  با استفاده از معادله زیر مطالعه می شود [۲]:

$$g^2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t) I^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle I^2(q, t) \rangle} \quad (1)$$

که،  $I^*$  مزدوج مختلط  $I$  است. تابع خودهمبستگی نرمالیزه،  $g^2(q, \tau)$ ، با استفاده از میدان الکتریکی نور پراکنده  $g^1(q, \tau)$  به تابع خودهمبستگی تبدیل می شود.

$$g^2(q, \tau) = 1 + |M \exp(-\Gamma \tau)|^2 \quad (2)$$

که  $M$  یک ثابت اندازه گیری است؛ برای یک معادله شامل ذرات مونو-دیسپرس، تابع  $g^1(q, \tau)$  به وسیله یک منحنی واپاشی نوسانی [۲] نشان داده می شود:

$$g^1(q, \tau) = M \exp(-Dq^2 \tau) \quad (3)$$

که،  $D$  ضریب نفوذ و  $q$  بردار پراکندگی و  $\Gamma = Dq^2$  آهنگ واپاشی نانوقطرات است [۲]. ضریب انتشار جمعی قطرات با استفاده از رابطه استوکس- انیشتین به شعاع هیدرودینامیکی تبدیل می شود [۲].

$$Rh = \frac{KBT}{6\pi\eta D} \quad (4)$$

که،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دما بر حسب کلونین و  $\eta$  گرانیوز فاز پیوسته می باشد.

## ۲. تجربی

### ۲-۱. مواد

سدیم دی اکتیل سولفوسوکسینات، AOT، (سیگما آلدریج آلمان، خلوص بیش از ۹۹٪)، دکان (سیگما آلدریج آلمان، خلوص بیش از ۹۹٪) و رنگینه کاتیونی رودامین بی، RhB (سیگما آلدریج آلمان، خلوص بیش از ۹۹٪) به عنوان مواد مورد نیاز در آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۲. روش آماده سازی نمونه ها

در این کار ابتدا ظروف مورد نیاز شامل بشر، تشتک شیشه ای، پیپت، پیست و غیره با آب و سپس با استون شستشو داده شده و سپس خشک شد و با استفاده از ترازو با دقت سه رقم اعشار و تشتک شیشه ای مقدار جرم مورد نیاز از رنگینه اندازه گیری شده و به آب دوبار تقطیر اضافه شد و به این طریق غلظت مورد نظر از رنگینه تهیه شد. مقدار مورد نیاز از ماده فعال سطحی نیز اندازه گیری شد و به ظرف شیشه ای مورد نظر برای تهیه محلول منتقل شده و بعد مقدار مورد نیاز از روغن دکان به ماده فعال سطحی اضافه گردید و محلول حاصل تا حل شدن کامل ماده فعال سطحی تکان داده شد و مقدار مورد نظر از مخلوط ماده رنگزا و آب دوبار تقطیر که قبلاً تهیه شده بود با استفاده از ترازو وزن شد و به مخلوط روغن و ماده فعال سطحی اضافه شد و نمونه به دست آمده آن قدر تکان داده شد تا محلول حاصل کاملاً یکنواخت و شفاف شود. به عبارت ساده تر، در این کار نمونه های میکروامولسیون حاوی رنگینه با نسبت مولی مشخص رنگینه رودامین بی به ماده فعال سطحی از طریق مخلوط کردن مقادیر جرمی معین ماده فعال سطحی AOT، روغن و آب حاوی رنگینه بی آماده شده و در گام نهایی، میکروامولسیون های معکوس با روغن بر اساس کسر مشخص جرمی قطرات در دمای اتاق رقیق شد.

### ۳-۲. وسایل جهت مشخصه یابی نانوقطرات حاوی رودامین بی

تابع خود همبستگی و توزیع اندازه میکروامولسیون ها با استفاده از روش پراکندگی دینامیکی نور (DLS) با یک منبع لیزر هلیوم-نئون (۶۳۳ نانومتر) با نور قطبیده عمودی به دست آمد.

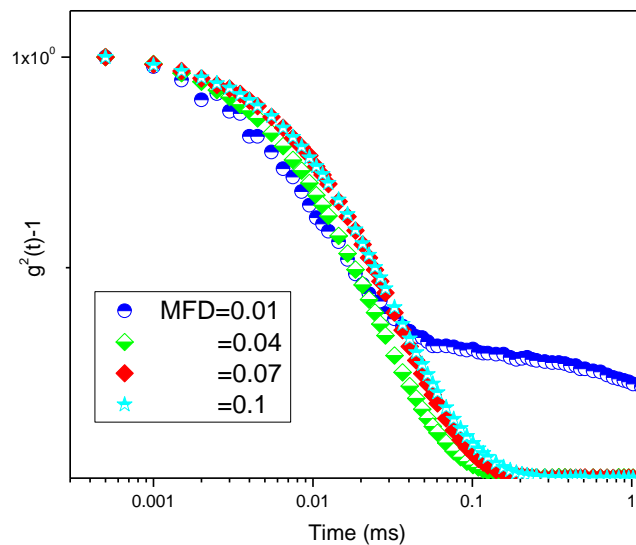
طیف جذب UV/vis رنگینه رودامین بی در میکروامولسیون ها به وسیله یک کوات کوارتز با استفاده از یک دستگاه اسپکترومتر ۶۵۰ (UV-1650) در طول موج ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

### ۳. نتیجه گیری و بحث

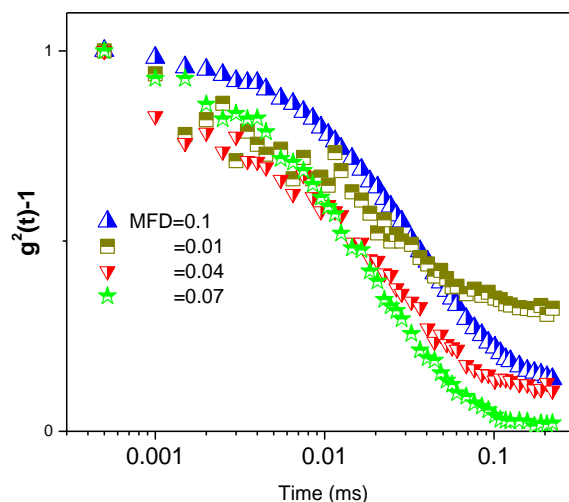
#### ۳-۱. اندازه گیری پراکندگی دینامیکی نور پویا (DLS) نانوقطرات آب حاوی رودامین بی در مقادیر روغن مختلف

با توجه به اهداف ذکر شده در مقدمه، در بخش حاضر اثر مقدار آب به عنوان فاز پراکنده میکروامولسیون بر روی دینامیک نانوقطرات آب مورد مطالعه قرار گرفت. بنابراین، در این بخش، ما به دنبال فهمیدن رفتار دینامیکی نانوقطرات آب در حضور مقادیر مختلف آب درون میکروامولسیون آب در روغن می باشیم.

با توجه به این موضوع، دستگاه پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه میکروامولسیون با اندازه قطرات مختلف مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ و ۳ تابع توزیع خودهمبستگی نانوقطرات حاوی رودامین بی مطالعه شده با دستگاه DLS در مقادیر آب مختلف تابعی از زمان واپاشی در مقادیر مختلف MFD را نشان می دهد.



شکل ۲. تابع خود همبستگی میکروامولسیون آب در روغن حاوی رودامین بی با  $Z=[\text{Rhodamine B}]/[\text{AOT}]=0.0015$  تابعی از زمان واپاشی نمونه ها برای  $W = 40$  در دمای اتاق [9].



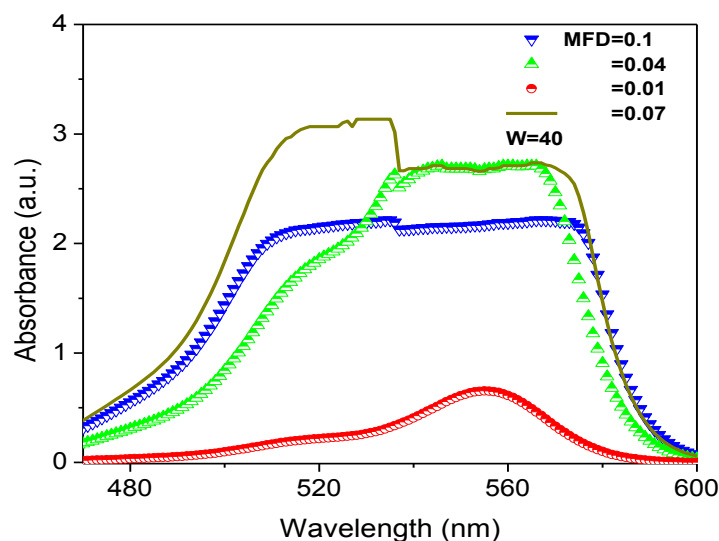
شکل ۳. تابع خود همبستگی میکرومولسیون های آب / AOT/ دکان حاوی رودامین بی با  $Z=[\text{Rhodamine B}]/[\text{AOT}]=0.0015$  تابعی از زمان واپاشی نمونه ها  $W = 20$  در دمای اتاق [2].

همان طور که در شکل های ۳-۲ نشان داده شده است تابع خودهمبستگی نانوقطرات تابعی از زمان واپاشی نمونه ها برای مقادیر مختلف  $W$  تک مرتبه است. برای به دست آوردن آهنگ واپاشی و در نتیجه ضریب نشت تجمعی نانوقطرات در میکرومولسیون، تابع خودهمبستگی نمونه های میکرومولسیون با یک تابع نمایی برازش شد [۲، ۵]. قطر هیدرودینامیکی نانوقطرات تابعی از  $MFD$  برای نانوقطرات آب حاوی رنگینه رودامین بی با استفاده از ضریب نشت تجمعی نانوقطرات آب محاسبه گردید [2].

نتایج نشان داد که در میکرومولسیون های آب در روغن حاوی رودامین بی، اندرکنش های جاذبه نانوقطره- نانوقطره باعث افزایش اندازه نانوقطرات به دلیل افزایش همپوشانی بین نانوقطره ها می شود [۳۰، ۲۴، ۴]. این مشاهدات به اندرکنش های جاذبه بیشتر بین نانوقطرات آب حاوی رودامین بی با افزایش مقدار مقدار آب نسبت داده شد، که این اندرکنش ها به معنی تجمع نانوقطرات آب در مقدار  $MFD$  بزرگتر می باشد [۲۹-۲۶، ۱۵].

### ۳-۲. طیف سنجی جذب رودامین بی درون نانوقطرات

در این بخش به دنبال اهداف ذکر شده در مقدمه، روش های طیف سنجی جذب و نشر برای مطالعه اثر میزان آب بر موقعیت جایگزیدگی مولکول های رنگینه در قسمت های مختلف میکرومولسیون مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور طیف سنجی جذب و فلورسانس رودامین بی در محلول آبی و میکرومولسیون آب / AOT / روغن مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب رنگینه رودامین بی در میکرومولسیون در شکل ۴ نشان داده شده است.

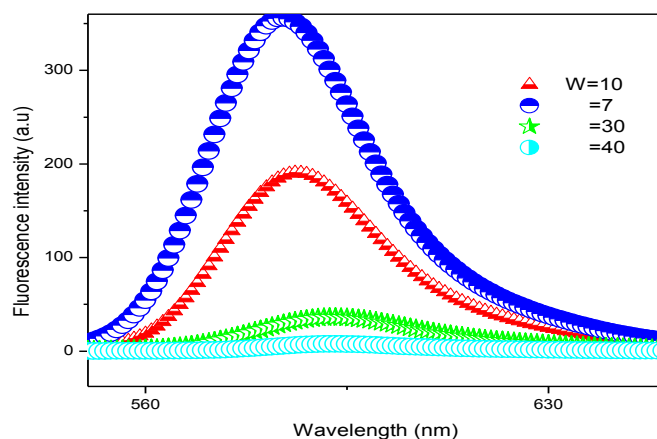


شکل ۴. طیف جذب رنگینه در میکروامولسیون با  $Z = [\text{RhB}] / [\text{AOT}] = 0.0015$  درون میکروامولسیون در MFD های مختلف دردمای اتاق.

طیف جذب رنگینه رودامین بی در مقایسه با غلظت مشابه در محلول های حجمی نشان دهنده یک باند در ۵۱۹ نانومتر است [۶]. بنابراین از مقایسه حداکثر باند جذب رنگینه رودامین بی در میکروامولسیون آب در روغن پایدار شده در حضور ماده فعال سطحی در  $W = 40$  با فاز حجمی آبی، یک انتقال به ناحیه با طول موج بلند در طیف جذب رودامین بی در میکروامولسیون در مقایسه با جذب رنگینه در آب حجمی دیده می شود. از سوی دیگر، همانطور که در شکل ۴ دیده می شود، مقایسه بیشینه طول موج جذب رودامین بی نشان داد که طیف جذب رنگینه رودامین بی در میکروامولسیون آب در روغن به ناحیه با طول موج کوچک تر تابعی از MFD تغییر می کند.

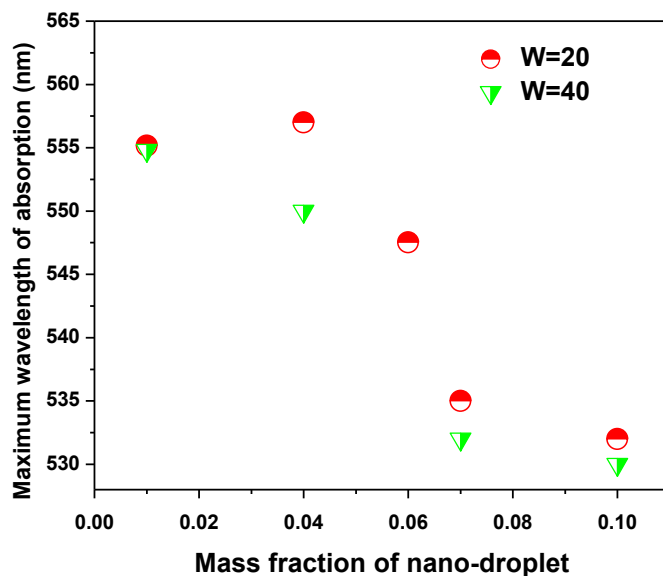
انتقال به ناحیه با طول موج کوچک تر و همچنین مقدار شدت جذب بالا (در مقادیر MFD بزرگتر) در طیف جذب رنگینه رودامین بی در داخل میکروامولسیون به تجمع مولکول های رنگینه و تشکیل جفت یون های AOT-RhB به دلیل اندرکنش  $\text{AOT} / \text{RhB}$  تابعی از MFD نسبت داده شد [۱۲-۱۵].

طیف فلورسانس رنگینه رودامین بی در میکروامولسیون آب / AOT / روغن در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. طیف های نشر فلورسانس ( $\lambda_{\text{ex}} = 554\text{nm}$ ) رنگینه درون میکروامولسیون  $Z = [\text{Rhodamine B}] / [\text{AOT}] = 0.0015$  در مقادیر مختلف آب در  $MFD = 0.1$  [2,5,6,9].

مقایسه طول موج نشر رودامین بی در میکرو امولسیون برای مقادیر مختلف آب در شکل ۵ نشان می دهد که طیف نشر رودامین بی در داخل نانو قطره به منطقه با طول موج بزرگ تر تابعی از مقدار آب در  $MFD = 0.1$  جابجا شده است. انتقال به سمت طول موج بزرگ تر در طیف نشر رنگینه تابعی از مقدار آب ، به معنی جابجایی مولکول های رنگینه از سمت فصل مشترک آب / روغن به سمت هسته نانو قطرات آب است. حداکثر طول موج جذب و تغییر در شدت جذب رودامین بی تابعی از مقدار MFD در میکرو امولسیون در شکل های ۶-۷ نشان داده شده است.



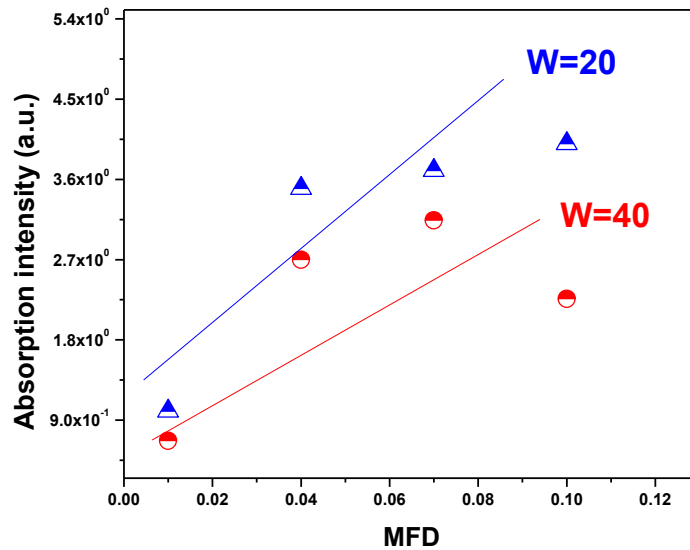
شکل ۶. تغییر جذب  $\lambda_{max}$  در مقابل MFD برای میکرو امولسیون های AOT حاوی رودامین بی با  $Z = [Rhodamine B] / [AOT] = 0.0015$  در مقادیر مختلف آب (مثلث پایین):  $W = 40$  و (دایره):  $W = 20$  در RT.

با توجه به شکل ۶، برای میکرو امولسیون حاوی رودامین بی در غلظت  $Z = [Rhodamine B] / [AOT] = 0.0015$ ، تغییرات در طول موج جذب بیشینه رنگینه در داخل میکرو امولسیون تابعی از مقدار  $W$  متناسب با MFD کاهش یافته است. در شکل ۶ نشان داده شده است که طول موج جذب بیشینه رنگینه در غلظت  $Z = [Rhodamine B] / [AOT] = 0.0015$  در میکرو امولسیون برای مقدار آب  $W = 20$  و  $W = 40$  به ترتیب ۵۵۷ و ۵۵۵ بود که نسبت به مقدار عددی طول موج جذب رنگینه در آب حجمی متفاوت است [۲]. تغییر طیفی در جذب رنگینه در میکرو امولسیون در مقایسه با آب حجمی، به طور واضح نشان می دهد که محیط پیرامون اطراف رودامین بی در میکرو امولسیون ها به طور قابل توجهی متفاوت از فاز حجمی است [۲].

همچنین از شکل ۶ نیز روشن است که شیب کاهش در طول موج جذب بیشینه رنگینه تابعی از مقدار  $W$  برای مقدار MFD کوچک تر سریع تر بوده در حالیکه برای مقادیر MFD بزرگ تر تغییرات در مقدار طول موج جذب بیشینه رنگینه قابل ملاحظه نیست. نتایج نشان می دهد که جذب رنگینه از مقادیر مختلف  $W$  و MFD تاثیر می پذیرد. بنابراین می توان گفت که مولکول های رنگینه رودامین بی ممکن است در نزدیکی دنباله زنجیره ماده فعال سطحی AOT درون میکرو امولسیون (Gouy Chapman Layer) و فصل مشترک آب / روغن (Stern Layer) قرار گرفته باشد.

با توجه به اهداف تحقیق، شدت جذب رنگینه برای مقادیر آب مختلف تابعی از MFD درون میکرو امولسیون در شکل ۷ نشان داده شده است.

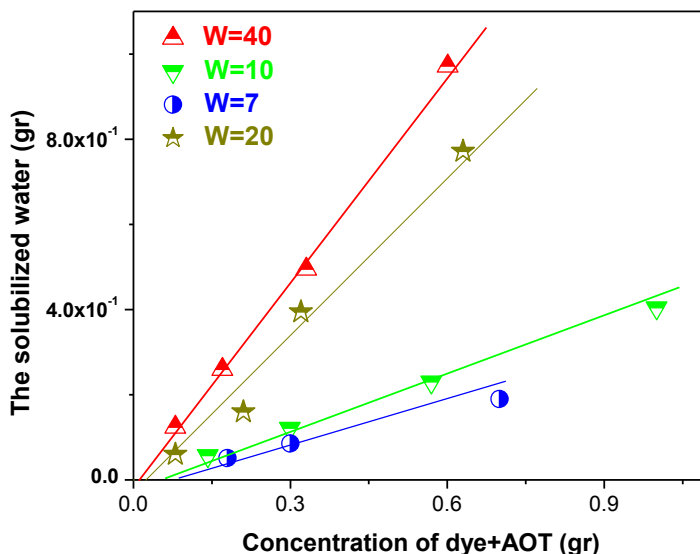




شکل ۷. شدت جذب رنگینه رودامین بی در مقابل MFD برای میکرومولسیون های AOT حاوی رودامین بی با  $Z=[\text{Rhodamine B}]$  در مقادیر آب مختلف (مثلث بالا):  $W = 20$  و (دایره):  $W = 40$  در RT.  $[AOT]=0.0015$

همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده است شدت جذب رنگینه رودامین بی در میکرومولسیون حاوی مقادیر آب مختلف تابعی از MFD افزایش یافته و نشان دهنده انحراف از قانون بیر در MFD بزرگتر در آب / AOT روغن دکان است [۲۶، ۱۱، ۲]. انحراف از قانون بیر در شدت جذب رودامین بی در غلظت زیاد ۰/۰۰۱ به تجمع جفت یون های ماده فعال سطحی -رودامین بی تشکیل شده در میکرومولسیون نسبت داده شد [۲۷، ۱۳، ۲]. شکل ۷ نیز گزارش می دهد که شدت جذب رنگینه رودامین بی در میکرومولسیون تابعی از مقدار فاز پراکنده میکرومولسیون از  $W = 20$  به  $W = 40$  کاهش می یابد. از مقایسه این نتایج با نتایج مطالعات دینامیکی اندازه گیری شده با دستگاه DLS در مطالعه حاضر، می توان یافت که شدت جذب رودامین بی و طول موج جذب بیشینه رنگینه تابعی از قطر هیدرودینامیکی نانو قطرات آب با افزایش مقدار آب در میکرومولسیون از  $W = 20$  تا  $W = 40$  کاهش می یابد.

حلالیت پذیری آب تابعی از غلظت RB + AOT درون میکرومولسیون برای مقادیر مختلف آب در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸. مقدار آب حل شده تابعی از غلظت RB + AOT در میکرومولسیون های با  $Z = [RhB] / [AOT] = 0.0015$  شامل مقدار آب مختلف (مثلث بالا):  $W = 40$ ، (ستاره):  $W = 20$ ، [۲]، (دایره):  $W = 7$ ، [۵]، و (مثلث پایین):  $W = 10$  [۶] در RT برای  $MFD = 0.01, 0.04, 0.07, 0.1$  (چپ به راست).

شکل های ۷-۸ نشان می دهد علاوه بر جایگزینی مولکول های رنگینه رودامین بی در در لایه بین فازی (Stern Layer)، مقداری از مولکول های رنگینه آب دوست رودامین بی نیز در مکان دنباله ماده فعال سطحی AOT (Gouy Chapman Layer) قرار گیرند. به عبارت دیگر، نتایج در شکل ۷-۸ نشان داد که تعداد جفت یون ماده فعال سطحی -رودامین بی تشکیل شده در لایه Gouy Chapman درون میکرومولسیون با کاهش مقدار آب در داخل میکرومولسیون AOT از  $W = 40$  به  $W = 7$  کاهش یافته است. این مشاهدات را می توان به کاهش مولکول های رنگینه محصور شده توسط نانوقطرات در داخل میکرومولسیون از  $W = 40$  تا  $W = 7$  نسبت داد [۱۳، ۲۴، ۴]. این نتایج نشان می دهد که تغییر در طول موج جذب بیشینه رنگینه و شدت فلورسانس رنگینه در میکرومولسیون آب / AOT / روغن می تواند به تغییر در محل جایگزینی مولکول های رودامین بی در لایه Gouy Chapman یا لایه Stern با تغییر مقدار آب (W) در داخل میکرومولسیون نسبت داده شود [۱۱، ۲۶]. به طور خلاصه، افزایش شدت جذب و طول موج جذب بیشینه رنگینه در  $W = 20$  از  $W = 40$  در میکرومولسیون AOT به حضور بیشتر رودامین بی در لایه استرن به شکل جفت یون ماده فعال سطحی -رودامین بی تشکیل شده تابعی از کاهش مقدار آب درون میکرومولسیون از  $W = 40$  تا  $W = 7$  نسبت داده می شود [۱۱، ۲۶].

#### ۴. نتیجه گیری

مطالعه دینامیکی نانوقطرات با استفاده از روش پراکندگی نور پویا نشان داد که با افزایش مقدار آب در میکرومولسیون از  $W = 20$  تا  $W = 40$ ، ضریب نفوذ نانو قطره ها کاهش یافته و اندازه نانوقطرات آب تابعی از کسر جرمی نانوقطرات (MFD) افزایش می یابد. با انتقال رودامین بی از فاز آبی حجمی به درون سیستم میکرومولسیون آب / AOT / روغن (نانوقطره)، تغییرات در خواص طیفی رنگینه ایجاد می شود. نتیجه گیری مطالعات نوری رنگینه رودامین بی در میکرومولسیون AOT نشان داد که با افزایش اندازه نانوقطره، شدت جذب و حداکثر طول موج رنگینه رودامین بی تابعی از کسر جرمی نانوقطرات (MFD) در سیستم کاهش می یابد. همچنین مطالعات طیف سنجی رنگینه رودامین بی درون نانوقطرات نشان داد که رنگینه آبدوست رودامین بی می تواند در نزدیکی دنباله زنجیره ماده فعال سطحی AOT در فصل مشترک آب/روغن درون میکرومولسیون جایگزیده شود. از طرف دیگر، نتایج مطالعات طیف سنجی نشان داد که تعداد جفت یون ماده فعال سطحی -رودامین بی تشکیل شده در فاز پیوسته میکرومولسیون (روغن) با کاهش مقدار آب از  $W = 40$  تا  $W = 20$  درون میکرومولسیون افزایش می یابد.

- [1]. M.Firoz-Khan, M.Kiran-Singh, S.Sen, Measuring Size, Size-Distribution and Polydispersity of Water-in-Oil Microemulsion Droplets using Fluorescence Correlation Spectroscopy: Comparison to Dynamic Light Scattering J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 1008- 1020.
- [2]. A.Rahdar, M.Almasi-Kashi , Dynamic and spectroscopic studies of nano-micelles comprising dye in water/ dioctyl sodium sulfosuccinate /decane droplet microemulsion at constant water content, J.Mol. Struct.1128 (2017) 257-267.
- [3]. V.R.Hande, S.Chakrabarty, Exploration of the presence of bulk-like water in AOT reverse micelles and water- in-oil nanodroplets: the role of charged interfaces, confinement size and properties of water. Physical Chemistry Chemical Physics,18(2016) 21767-79.
- [4]. E.Bardez, R.Giordano, M.P.Jannelli, P.Migliardo, U.Wanderlingh , Hydrogen-bond effects induced by alcohol on the structure and dynamics of ionic reverse micelles, J. Mol. Structure 383(1996) 183–190.
- [5]. A.Rahdar, M.Almasi-Kashi, N.Mohamed, Light scattering and optic studies of Rhodamine B-comprising cylindrical- like AOT reversed micelles, J. Mol.Liq. 223 (2016)1264-1269.
- [6]. A.Rahdar, M.Almasi-Kashi, Photophysics of Rhodamine B in the nanosized water droplets: A concentration dependence study, J. Mol.Liq. 220 (2016) 395–403.
- [7]. A.Rahdar, M.Almasi-Kashi, Dynamic light scattering of nano-gels of xanthan gum biopolymer in colloidal dispersion, J.Adv.Res. 7( 2016) 635-641.
- [8]. W.Meier, Langmuir, Structured Polymer Networks from O/W-Microemulsions and Liquid Crystalline Phases, 12 (1996) 6341-6345.
- [9]. A. Rahdar , M. Almasi-Kashi, M. Aliahmad, Effect of chain length of oil on location of dye within AOT nanometer-sized droplet microemulsions at constant water content, J. Mol.Liq. 233 (2017) 398-402.
- [10]. J.P.Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C.Laurence, A.Planchat, C.Reichardt, K.Sraïdi, Solvent polarity scales: determination of new ET (30) values for 84 organic solvents. Journal of Physical Organic Chemistry, 27(2014) 512-518.
- [11]. S.De , S.Das , A.Girigoswami , Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers, Spectrochim.Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc, 61 (2005) 1821-1833.
- [12]. K.K. Karukstis, D.A. Savin, C.T. Loftus, N.D. D'Angelo, Spectroscopic Studies of the Interaction of Methyl Orange with Cationic Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants, J. Colloid. Interface. Sci.203 (1998) 157–163.
- [13]. T.Fujieda, K. Ohta, N.Wakabayashi , S.Higuchi, H-aggregation of Methyl Orange at the Interface between the WaterPhase and Oil Phase in a Water- in-Oil Microemulsion, J. Coll. Int. Sci. 185(1997)332-334.
- [14]. O.Ortona, V.Vitagliano, B.H.Robinson, Dye Interactions with Surfactants in Colloidal Dispersions J. Coll. Int. Sci. 125(1988) 271-278.
- [15]. M.Hasegawa, T.Sugimura, Y.Shindo, A.Kitahara, Structure and properties of AOT reversed micelles as studied by the fluorescence probe technique, Colloids. Surf. A 109(1996) 305-318.
- [16]. M.D'Angelo, D.Fioretto, G.Onori, A.Santucci, Micellar interactions in water- in-oil microemulsions. Journal of molecular structure.383 (1996) 157-63.

- [17]. T. Bayraktutan, K.Meral, Y.Onganer, Photophysical properties of pyronin dyes in reverse micelles of AOT, J. Lumin. 145 (2014) 925–929.
- [18]. N.M. Correa, J.J. Silber, Binding of nitroanilines to reverse micelles of AOT n-hexane, J.Mol.Liq.72(1997) 163-76.
- [19]. G.B.Dutt, Fluorescence Anisotropy of Ionic Probes in AOT Reverse Micelles: Influence of Water Droplet Size and Electrostatic Interactions on Probe Dynamics, J.Phys.Chem.B112 (2008) 7220–7226.
- [20]. V.Crupi, G. Maisano, D. Majolino, R. Ponterio, V. Villari, E.Caponetti, Quasi-elastic light scattering in polymer-containing microemulsion. Journal of molecular structure. 383(1996) 171-5.
- [21]. D.P. Acharya, P.G. Hartley, Progress in microemulsion characterization, Current Opinion in Colloid & Interface Science 17 (2012) 274–280.
- [22]. M.J.Hou, M.Kim, D.O.Shah, A light scattering study on the droplet size and interdroplet interaction in microemulsions of AOT-oil-water system, J. Colloid. Interface. Sci. 123(1988) 398-412.
- [23]. Effects of the molecular structure of the interface and continuous phase on solubilization of water in water/oil microemulsions, Langmuir 3 (1987) 1086-1096.
- [24]. G.M.E. Diaz, A. Sanz-Medel, Dye-surfactant interactions: a review, Talanta, 33 (1986) 255-264.
- [25]. D. A. Skoog, F.J.Holler, Principles of Instrumental Analysis, 5 ed. Saunders College Publication, Philadelphia, 1998.
- [26]. F.L.Arbeloa, P.R.Ojeda, I.L.Arbeloa, Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 253.
- [27]. B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, Molecular Fluorescence, Principles and Applications, 2 ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [28]. H.Gochman-Hecht, H. Bianco-Peled, Structure of AOT reverse micelles under shear. Journal of colloid and interface science, 288 (2005) 230-237.
- [۲۹]. ص. مهویدی، ع. آشتیانی عبدی، ف. نورمحمدیان، ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی: مروری بر بیش از یک قرن پژوهش، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳(۱۳۹۳)، ۱۰۳-۸۵.
- [۳۰]. ف. نورمحمدیان، م. داود زاده غلامی، ع. آشتیانی عبدی، بررسی اثرات حلال پوشی بر دینامیک مولکولی و جذب و نشر نور مواد رنگزای فوتوکرومیک بر پایه آزواسپیروپیرانها، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۲۷۱-۲۵۹.
- [3۱] O.Valdes-Aguilera, D.C.Neckers, Aggregation phenomena in xanthene dyes, Acc. Chem. Res. 22 (1989) 171–177.
- [3۲] F.L.Arbeloa, P.R.Ojeda, I.L.Arbeloa, On the aggregation of rhodamine B in ethanol, Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 253–258.
- [3۳] M.A.Ali, J.Moghaddasi, S.A.Ahmed, Optical properties of cooled Rhodamine B in ethanol, J. Opt. Soc. Am. B 8(1991) 1807-1810.
- [34]. ف.خاکزار بفروئی؛ ها. خلیلی؛ م. صفی، جداسازی اجزای فاکتور تشعشعات کلی مواد رنگزای فلورسنت، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، 351-361.
- [35]. س. باستانی؛ م. پیشوایی؛ م. جلیلی؛ ش. سروش نیا، تأثیر غلظت و توزیع اندازه ذرات رنگدانه بر رفتار رئولوژیکی مرکب‌های لیتوگرافی، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، 4 (1389) 91-103.
- [36]. م. دهقانی؛ ن. نصیری زاده؛ س. جعفری، اندازه‌گیری مستقیم ماده رنگزای راکتیو نارنجی ۸۴ در نمونه‌های در حال رنگبری با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با اکسید گرافن / نانوذرات نقره، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۲(۱۳۹۷)، 81-92.