Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 5, 443-455
December 2021-January 2022
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2900.2069

Solubility and Phase Transfer of Insoluble Dyes in Organic Solvent by Polyurethane Reverse Micelle

Elham Aghaghafari[1], Mohammad Reza Zamanloo[*1], Ismail Omrani[2]

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Postal Code 11367-56199, Ardabil, Iran
2. Department of Polymer, Faculty of Chemistry, Shahid Beheshti University, Postal Code 1983969411, Tehran, Iran

Received: 1 May 2021, accepted: 12 December 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Amphiphilic systems present efficient ability in solublizing insoluble compounds by self-association to micellar structures. Polyurethanes with amphiphilic feature as polymeric assembling species illustrate specific characteristics such as H-bond assisting stability of arranged structures and functionalizing possibilty. In this respect, an amphiphilic random polyurethane (APU) synthesized from olive oil-based fatty acid was characterized for micellization in non-polar organic invironment along with its loading and transfering capability for insoluble dyes.

Methods: The solution of APU in non-polar organic solvent, toluene, at different concentrations was evaluated by turbidimetry and viscometry methods to realize the possibility of micelle formation and determine the aggregation point (RCMC). Morphology of the nanoparticles was investigated by field emision scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS). Capability of these polymeric micells as nano-carrier in encapsulating and solublizing of fushine hydrophilic dye in toluene as well as in phase transfering some hydrophilic cationic dyes from aqueous phase to toluene was investigated. Quantitative transferring capacity was spectroscopically evaluated by recording UV-Vis spectra of the dyes.

Findings: APU showed successful self-association into revers micelle at low critical concentration (0.02 mg/mL), expreesing efficent intermolecular interaction between hydrophilic segments of the polymer. Solvating capability of APU in the non-polar organic medium for hydrophilic dyes and phase transfer of this type of dyes from aqueous phase to organic phase illustrate the formation of assembled structures of APU with core-shell nature in the organic solvent and the embedding ability of APU. On the other hand, the reverse micelles formed in the organic phase were able to transfer cationic dyes from aqueous solution to organic medium. Based on the obtained results, APU can be utilized in removing cationic dyes from contaminated water and drug delivering process.

Keywords:
amphiphilic polyurethane,
revers micelle,
nano-carrier,
dye loading,
phase transfer

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mrzamanloo@uma.ac.ir

Please cite this article using:
Aghaghafari E., Zamanloo M.R., Omrani I., Solubility and Phase Transfer of Insoluble Dyes in Organic Solvent by Polyurethane Reverse Micelle, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 443-455, 2022.

مقاله پژوهشی

حل‌پذیری و انتقال فاز رنگینه‌های نامحلول در حلال آلی با استفاده از میسل معکوس پلی‌یورتانی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۵،
صفحه ۴۵۵-۴۴۳، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.2900-2069

الهام آقاغفاری[۱]، محمدرضا زمانلو[۱*]، اسماعیل عمرانی[۲]

۱- اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، کد پستی ۵۶۱۹۹-۱۱۳۶۷
۲- تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده شیمی، گروه پلیمر، کدپستی ۱۹۸۳۹۶۹۴۱۱

دریافت: ۱۴۰۰/۲/۱۱، ۱۴۰۰/۹/۲۱

چکیده

فرضیه: سامانه‌های دومحیط‌دوست با خودتجمعی ساختارهای میسلی کارایی مؤثری را در حل‌کردن ترکیبات نامحلول نشان می‌دهند. پلی‌یورتان‌های دومحیط‌دوست به‌عنوان گونه‌های پلیمری گردایش‌کننده از ویژگی‌های خاصی مانند پایداری به‌کمک پیوند هیدروژنی ساختارهای آرایش‌یافته و قابلیت عامل‌دارکردن برخوردارند. در این راستا، پلی‌یورتان دومحیط‌دوست (APU) با دومحیط‌دوستی تصادفی، سنتزشده بر پایه اسید چرب روغن زیتون، به‌منظور تشکیل ساختار میسلی در محیط آلی غیرقطبی همراه با بارگذاری و انتقال رنگینه‌های نامحلول ارزیابی شد.

روش‌ها: محلول APU در حلال آلی غیرقطبی تولوئن، در غلظت‌های مختلف برای پی‌بردن به امکان تشکیل ساختار میسلی و تعیین نقطه شروع انبوهش (RCMC) با روش‌های کدورت‌سنجی و گران‌رَوی‌سنجی ارزیابی شد. شکل‌شناسی نانوذرات تشکیل‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) و پراکندگی دینامیکی نور (DLS) بررسی شد. قابلیت این میسل‌های پلیمری در بارگذاری و حل‌کردن رنگینه آب‌دوست فوشین در تولوئن و نیز در انتقال فاز چند رنگینه کاتیونی آب‌دوست از فاز آبی به فاز تولوئن بررسی شد. ظرفیت کمّی انتقال رنگینه با ثبت طیف‌های جذبی آن‌ها ارزیابی شد.

یافته‌ها: APU قابلیت تشکیل میسل معکوس را در غلظت بحرانی کم (۰/۰۲ mg/mL) در حلال تولوئن نشان داد که بیانگر عملکرد مؤثر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی میان بخش‌های آب‌دوست پلیمر است. قابلیت APU در حل‌کردن رنگینه آب‌دوست در محیط آلی غیرقطبی و انتقال این نوع رنگینه‌ها از فاز آلی به آبی نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای گردایشی هسته-پوسته از این پلیمر در حلال آلی و عملکرد آن به‌عنوان نانوحامل است. از سوی دیگر، میسل معکوس تشکیل‌شده در فاز آلی قابلیت استخراج رنگینه‌های کاتیونی محلول در آب را به فاز آلی نشان داد. براساس نتایج می‌توان از این پلیمر در فرایند حذف رنگینه‌های کاتیونی از آب‌های آلوده و نیز فرایند دارورسانی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان دومحیط‌دوست،
میسل معکوس،
نانوحامل،
بارگذاری رنگینه،
انتقال فاز

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mrzamanloo@uma.ac.ir

مقدمه

در دهه گذشته پلیمرهای دومحیط‌دوست متشکل از بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز توجه زیادی را جلب کرده‌اند که به‌عنوان موادی با قابلیت کاربرد زیاد هستند. چنین پلیمرهایی دارای ساختار هسته-پوسته بوده مانند پلیمرهای ابرشاخه [۱]، درخت‌پارها (dendrimers) [۲] و پلیمرهای ستاره‌ای [۳] یا مانند سطح‌فعال‌ها [۴]، هوموپلیمرها و کوپلیمرهای دومحیط‌دوست قابلیت تشکیل ساختار هسته-پوسته میسلی‌شکل را در محیط آبی یا آلی دارند [۵،۶]. کوپلیمرهای تصادفی دومحیط‌دوست همانند کوپلیمرها قطعه‌ای از پلیمرهای دومحیط‌دوست هستند که با افزایش غلظت در محیط آبی می‌توانند با خودتجمعی در غلظت ویژه‌ای (CMC) ساختار میسلی با هسته آب‌گریز و پوسته آب‌دوست تشکیل دهند. کوپلیمرهای دومحیط‌دوست در محیط غیرآبی نیز در غلظت مشخصی (RCMC) قابلیت تشکیل میسل معکوس با آرایش هسته آب‌دوست و پوسته آب‌گریز را دارند. به‌عبارت دیگر، بسته به ساختار شیمیایی و توزیع بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز در زنجیر جانبی یا زنجیر اصلی پلیمر دومحیط‌دوست و بسته به نوع حلال و قطبیت محیط، ساختارهای خودتجمعی مختلفی مانند میسل کروی‌شکل، ساختار لوله‌ای کرم‌مانند یا ساختارهای کیسه‌ای قابل تشکیل هستند [۷]. ساختار هسته-پوسته پلیمرهای دومحیط‌دوست حل‌پذیری خوبی را برای مولکول‌های مهمان آب‌گریز یا آب‌دوست در محیط آبی یا آلی فراهم می‌کند.

به‌دلیل این ویژگی‌های منحصر به‌فرد، چنین پلیمرهایی به‌عنوان میزبان برای جادادن ترکیبات مهمان مختلف مانند انواع رنگینه‌ها، داروها، نانوبلورهای فلزی و نقطه‌های کوانتوم در کاربردهای مختلفی مانند انتقال دارو، تصویربرداری برای شناسایی سلول‌های هدف، صنایع غذایی، حذف آلودگی آب، انتقال فاز، حل‌پذیری رنگ‌دانه در صنایع رنگرزی، استخراج زیست‌مولکول‌ها یا به‌عنوان محیط واکنش توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۱۲-۸].

پلی‌یورتان‌های دومحیط‌دوست دسته مهمی از کوپلیمرهای سنتزی هستند که برای کاربردهای پوششی، تهیه نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، پایدارکردن امولسیونی و در صنایع غذایی برای استخراج پروتئین و آنزیم یا در زمینه پزشکی به‌عنوان سامانه انتقال دارو توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۱۷-۱۳]. از سوی دیگر، بسیاری از مطالعات مربوط به انتقال رنگینه‌ها، به‌وسیله پلیمرهای ابرشاخه و سطح‌فعال‌های مولکولی انجام شده [۴،۱۸] و گزارش کمتری از سایر پلیمرهای دومحیط‌دوست در دسترس است [۱۹]. بر اساس اطلاع نویسندگان از پلی‌یورتان دومحیط‌دوست به‌عنوان نانوحامل برای کپسول‌دارکردن و انتقال فاز جامد به مایع و مایع به مایع و عامل حل‌پذیری رنگینه‌ها استفاده نشده است. اخیراً در همین گروه پژوهشی سنتز پلی‌یورتان دومحیط‌دوست APU پایه‌طبیعی از روغن زیتون گزارش شد که در آن قابلیت تشکیل میسل در محیط آبی با ساختار هسته-پوسته بررسی شده بود. در این ساختار پوسته از بخش یون‌شونده اسید چرب و هسته از بخش غیرقطبی آن و دیواره میسل از بخش‌های اتیلن گلیکولی و یورتان تشکیل شده بود [۲۰]. همچنین حل‌پذیری رنگینه‌های آب‌گریز مانند نیل قرمز در محیط آبی به‌وسیله میسل‌های تشکیل‌شده از پلی‌یورتان مزبور بررسی شد.

از آنجا که پلیمرهای دومحیط‌دوست قابلیت تشکیل میسل معکوس در محیط آلی را نیز دارند، در کار پژوهشی حاضر تشکیل میسل معکوس از APU با آرایش ساختاری معکوس شامل بخش اسیدی و گلیکولی قرار گرفته در هسته و بخش‌های آب‌گریز هیدروکربنی پیرامونی بررسی شده است. خودگردایش این کوپلیمر و تشکیل ساختار میسلی‌شکل با افزایش غلظت پلیمر (نقطه RCMC) به‌وسیله حل‌کردن مستقیم در حلال غیرقطبی تولوئن اتفاق می‌افتد. بر این اساس، قابلیت میسل‌های پلیمری نام‌برده در بارگذاری رنگ فوشین به‌عنوان مهمان آب‌دوست و حل‌پذیری آن در حلال آلی بررسی شد. همچنین، رفتار انتقال فاز رنگینه‌های آب‌دوست کاتیونی حل‌شده در فاز آبی شامل رودامین B (RB)، نیل آبی (NB)، مالاشیت سبز (MG)، متیلن آبی (MB) و فوشین (FU) از فاز آبی به فاز غیرقطبی تولوئن ارزیابی شد. پلیمرهای دومحیط‌دوست با چنین قابلیت‌هایی می‌توانند در حذف رنگینه از آب‌های آلوده و نیز بارگذاری و انتقال داروهای آب‌دوست و آب‌گریز استفاده شوند.

تجربی

مواد

پلی‌یورتان (APU, M_n=۳۰۵۰) با ساختار نشان داده‌شده در طرح ۱، به‌عنوان عامل حل‌پذیری و انتقال رنگینه نامحلول در حلال مدنظر بر اساس روش کار اخیر سنتز شد [۲۰]. رنگینه‌های کاتیونی استفاده‌شده، MB، MG، NB، RB و FU از شرکت Aldrich و Sinopharm خریداری شدند. ساختار شیمیایی تمام این رنگینه‌ها در طرح ۲ نشان داده شده است. حلال تولوئن استفاده‌شده در انتقال فاز از شرکت Merck آلمان تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شد. برای تهیه محلول‌های رنگینه نیز از آب مقطر استفاده شد.

طرح ۱- ساختار شیمیایی پلی‌یورتان دومحیط‌دوست (APU).

Scheme 1. Chemical structure of amphiphilic polyurethane (APU).

دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف‌های فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با طیف‌نورسنج Shimadzu UV-1650 PC ساخت ژاپن در حلال آلی تولوئن و آب ثبت شدند. به‌منظور تعیین وزن مولکولی (M_n) و توزیع آن، منحنی‌های GPC با سوانگار ژل تراوای مدل Agilent 1260 Infinity ساخت آمریکا ثبت شدند. از پلی‌استیرن به‌عنوان استاندارد و تتراهیدروفوران به‌عنوان حلال شویشی استفاده شد. اندازه و توزیع اندازه نانومیسل‌های پلیمری با دستگاه پراکندگی دینامیکی نور Nano-ZS ZEN3600 (DLS) ساخت شرکت Marvern انگلستان تعیین شد. شکل‌شناسی و اندازه نانومیسل‌های پلیمری با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU ساخت شرکت Tescan جمهوری چک با ولتاژ ۱۵ kV و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت سوئیس تعیین شد. گران‌رَوی درونی پلیمر با گران‌روی‌سنج Ostwald در دمای ۳۰°C و حلال تولوئن اندازه‌گیری شد. کدورت محلول با کدورت‌سنج مدل Hach model 2100P ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد.

طرح ۲- ساختار شیمیایی رنگینه‌های کاتیونی استفاده‌شده.

Scheme 2. Structure of the used cationic dyes.

تعیین اندازه ذره و توزیع آن

برای تعیین اندازه ذره‌ها و توزیع آن، نتیجه تشکیل آرایش میسلی از کوپلیمر APU در تولوئن با روش DLS، از محلول ۰/۱ mg/mL استفاده شد.

تعیین غلظت بحرانی میسل معکوس (CMC) با روش کدورت‌سنجی

نمونه‌هایی با حجم ۱۰ mL و غلظت‌های در محدوده $۰/۵\times۱۰^{-۳}$ mg/mL تا ۰/۵ mg/mL از APU در حلال تولوئن تهیه شدند. پس از اضافه‌کردن یک قطره آب (۰/۰۳ g) به هر یک از این نمونه‌ها و همزدن مخلوط، اجازه داده شد تا نمونه‌ها به‌مدت ۵ min به تعادل برسند. سپس، کدورت نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و نمودار مقدار کدورت بر اساس غلظت پلیمر رسم شد. مقدار CMC از نقطه شکست منحنی به‌دست آمد.

تعیین غلظت بحرانی میسل معکوس (CMC) با روش گران‌رَوی‌سنجی

نمونه‌هایی با حجم ۱۰ mL و غلظت‌های در محدوده $۰/۵\times۱۰^{-۳}$ mg/mL تا ۰/۵ mg/mL از APU در حلال تولوئن تهیه شدند. زمان سقوط محلول‌ها و حلال خالص با گران‌روی‌سنج اندازه‌گیری شده و از معادله (۱) مقادیر گران‌روی نسبی نمونه‌ها محاسبه شد. مقدار CMC از نقطه شکست منحنی تغییرات گران‌روی با غلظت پلیمر به‌دست آمد:

$$\eta_{rel} = t/t_0 \qquad (۱)$$

بارگذاری رنگینه آب‌دوست در میسل معکوس و بررسی حل‌پذیری آن در محیط غیرقطبی

برای بررسی حل‌پذیری رنگینه آب‌دوست در تولوئن به‌عنوان محیط آلی به‌کمک میسل معکوس تشکیل‌شده از APU، از رنگینه کاتیونی فوشین استفاده شد. مقدار مشخصی از رنگینه جامد روی نمونه‌هایی از محلول پلیمر با غلظت‌های مختلف اضافه شد. تعلیقه به‌دست‌آمده به‌مدت ۲۴ h در دمای محیط نگه داشته شد تا به تعادل برسد. رنگینه اضافی حل‌نشده با صاف‌کردن جدا شده و جذب محلول با روش طیف‌نورسنجی ثبت شد. با فرض اینکه ضریب جذب رنگینه در محلول آبی و آلی دارای میسل معکوس یکسان باشد، شدت بیشینه جذب رنگ فوشین در محدوده طول موج ۵۵۲ nm–۵۴۰ برای محاسبه غلظت رنگینه حل‌شده در حلال آلی با استفاده از منحنی واسنجی (calibration) رنگینه در محیط آبی اندازه‌گیری شد. در واقع، ضریب جذب به‌دست‌آمده از منحنی واسنجی رنگینه در محلول آبی برای محاسبه غلظت رنگ فوشین در محلول تولوئن–APU با استفاده از قانون Beer–Lambert (معادله (۲)) استفاده شد:

$$A = \varepsilon l c \qquad (۲)$$

در این معادله، A جذب، l طول مسیر نور و c غلظت رنگینه است.

تعیین درصد انتقال رنگینه از فاز آلی به آبی

۴ mL محلول ۰/۱ mg/mL از APU–تولوئن دارای رنگینه فوشین حل‌شده در آن به ۴/۰ mL آب اضافه شد. پس از تکان‌دادن محلول نمونه به‌مدت ۳۰ s، در دمای محیط ثابت نگه داشته شد تا دو فاز به تعادل برسند. سپس، دو فاز به‌وسیله پیپت جدا شده و طیف جذبی فاز آلی برای تعیین غلظت رنگینه با روش طیف‌نورسنجی ثبت شد. مقدار رنگینه انتقال‌یافته از فاز آلی به فاز آبی با استفاده از معادله (۳) به‌دست آمد:

$$[(A_o - A_t)/ A_o] \times 100\ \% \qquad (۳)$$

در این معادله، A_o و A_t به‌ترتیب، شدت جذب فوشین در فاز آلی پیش و پس از انتقال به فاز آبی است.

تعیین درصد انتقال رنگینه کاتیونی از فاز آبی به آلی

۴/۰ mL محلول آبی رنگینه کاتیونی با غلظت ۳×۱۰^{-۵} M با مقدار هم‌حجم محلول ۰/۱ mg/mL از APU در تولوئن مخلوط شده و به‌مدت ۳۰ s تکان داده شد. پس از جدایی فازها، اندازه‌گیری جذب روی فاز آبی برای تعیین مقدار رنگینه باقی‌مانده در این فاز پس از انتقال رنگینه انجام شد.

نتایج و بحث

ساختار شیمیایی پلی‌یورتان دومحیط‌دوست استفاده‌شده، APU، در طرح ۱ نشان داده شده است. این پلیمر بر اساس روش کار گزارش‌شده از پلیمرشدن دی‌هیدروکسی–اسید (DHA) مشتق‌شده از اولئیک اسید و دی‌اتیلن گلیگول با ایزوفوران دی‌ایزوسیانات در مجاورت کاتالیزگر دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (DBTDL) به‌دست آمد [۲۱]. بر اساس نتایج شناسایی با NMR در حلال آبی و کلروفرم در مقاله پیشین، واحدهای اتیلن گلیکولی و کربوکسیلیک اسیدی بخش آب‌دوست و واحدهای هیدروکربنی اسید چرب و ایزوفورانی بخش آب‌گریز APU را تشکیل می‌دهند.

(a)

(b)

(c)

شکل ۱- (a) تصویر کدورت نمونه‌ها با افزایش غلظت APU در محدوده غلظت 0.5×10^{-3} mg/mL تا ۰/۵ mg/mL از پلیمر در تولوئن و تعیین CMC کوپلیمر APU با روش (b) کدورت‌سنجی و (c) اندازه‌گیری گران‌روی نسبی.

Fig. 1. (a) Photograph of turbidity of the samples with increasing APU concentration from 0.5×10^{-3} to 0.5 mg/mL in toluene, and CMC determination of APU copolymer by (b) turbidity method and (c) relative viscosity measurement.

تشکیل میسل معکوس در محیط غیرقطبی و تعیین CMC معکوس

با توجه به قابلیت حل‌پذیری APU به‌عنوان ساختاری با ماهیت دومحیط‌دوست در محیط آبی و نیز آلی کم‌قطبی، حل‌پذیری با تشکیل گونه‌های میسلی به‌دلیل خودتجمعی منطقی به‌نظر می‌آید. روش‌های متداول استفاده‌شده برای تعیین نقطه شروع تجمع در محلول آبی مانند رسانش‌سنجی یا کشش سطحی قابل استفاده برای تعیین CMC در محیط آلی نیستند [۲۳]. اما، روش‌های دیگری مانند کدورت‌سنجی و پراکندگی نور بدین منظور در شرایط غیرآبی استفاده شده‌اند [۲۴،۲۵]. کدورت قطره آب حل‌شده در محلول تولوئن دارای APU در شکل ۱ (a) نشان داده شده است. مقدار کدورت اندازه‌گیری‌شده تابع غیرخطی از غلظت پلیمر است و بنابراین امکان تعیین شروع خودتجمعی را فراهم می‌کند. با وقوع فرایند میسلی‌شدن در غلظتی ویژه از پلیمر امکان جای‌گیری آب در داخل هسته آب‌دوست میسل‌های معکوس به‌وجود می‌آید و به افزایش اندازه ذرات و در نهایت افزایش نمایی کدورت محیط منجر می‌شود. مقدار CMC به‌دست‌آمده از تقاطع دو ناحیه خطی، ۰/۰۲ mg/mL بوده که بیانگر تمایل زیاد این کوپلیمر دومحیط‌دوست به تشکیل میسل معکوس در غلظت‌های کم در محیط غیرقطبی است (شکل ۱ (b)). این غلظت قابل مقایسه با غلظت شروع تجمع در سایر پلیمرهای دومحیط‌دوست برای تشکیل میسل معکوس است [۲۸-۲۶] (جدول ۱).

به‌منظور بررسی بیشتر تشکیل میسل معکوس، تعیین CMC با روش گران‌روی‌سنجی نیز انجام شد [۲۹،۳۰]. شکل ۱ (c) نتایج تغییرات گران‌روی نسبی محلول‌های تولوئن-APU با غلظت‌های متفاوت پلیمر را نشان می‌دهد. وجود دو ناحیه خطی با شیب متفاوت حکایت از وجود دو گونه مختلف از آرایش مولکولی پلیمر را دارد که الگوی برهم‌کنش مولکولی متفاوتی با حلال نشان می‌دهند [۳۱،۳۲]. به‌نظر می‌رسد، در غلظت‌های کم، پلیمر به‌شکل تک‌مولکولی حل شده است، اما پس از غلظت مشخصی تجمع مولکولی و تشکیل گونه‌های میسلی انجام می‌شود. در حل‌شدن مولکولی پلیمر برهم‌کنش‌های حلال-حل‌شونده غالب است که موجب می‌شود، زنجیرهای پلیمری به‌واسطه اثرهای برهم‌کنش حلال‌گریز روی بخش‌های آب‌دوست، آرایش مارپیچی جمع‌شده را بپذیرند و در نتیجه حجم هیدرودینامیکی پلیمر به‌شکل زنجیر آزاد کاهش یابد که در نهایت کاهش گران‌روی محلول را موجب می‌شود. با وقوع پدیده میسلی‌شدن برهم‌کنش‌های حل‌شونده-حل‌شونده کنترل‌کننده آرایش ساختار پلیمر می‌شوند، به‌طوری که بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز پلیمر به‌ترتیب در درون هسته میسل و سطح بیرونی آن در تماس هستند. این خودآرایی، برهم‌کنش حلال با بخش‌های آب‌گریز را آسان کرده و بنابراین گران‌روی سامانه

با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. کم‌بودن مقدار CMC به‌دست‌آمده از روش کدورت‌سنجی در مقایسه با روش دوم به‌دلیل وجود آب در سامانه است که موجب القای اثر آب‌دوستی و تشکیل زودرس ساختارهای میسلی می‌شود [۳۳،۳۴].

تعیین اندازه و شکل‌شناسی میسل‌های معکوس

به‌منظور تعیین اندازه و توزیع اندازه میسل‌های معکوس APU در تولوئن، آزمون DLS روی محلول رقیقی از کوپلیمر با غلظت ۰/۱ mg/mL در ۲۵°C انجام شد. نتیجه این آزمون تشکیل ذراتی با قطر هیدرودینامیکی تقریبی ۱۱۷ nm و توزیع اندازه ذرات ۰/۴ را نشان داد (شکل ۲ (a)). همچنین، به‌منظور بررسی بیشتر ماهیت میسل‌ها، تصویربرداری FE-SEM و AFM با استفاده از محلول رقیق پلیمر در تولوئن در دمای معمولی انجام شد، (شکل‌های ۲ (b) و (c)). در هر دو بررسی نانوذراتی با شکل‌شناسی تقریباً کروی مشاهده شدند. در تصویربرداری FE-SEM نانوذرات کروی به‌شکل کاملاً جدا از هم با اندازه‌هایی در محدوده ۱۲۰–۳۷ nm و در روش AFM با ابعاد در محدوده ۱۴۲–۷۰ nm قابل تشخیص بودند که کاملاً با نتایج DLS مطابقت داشتند.

بارگذاری و استخراج مایع-مایع رنگینه آب‌دوست از فاز آلی به فاز آبی با APU به‌عنوان نانوحامل

به‌منظور بررسی بارگذاری و حل‌پذیری مولکول‌های مهمان آب‌دوست در هسته میسل‌های معکوس APU و انتقال از فاز آلی به آبی، از فوشین به‌عنوان رنگینه آب‌دوست استفاده شد، (طرح ۲). این ترکیب دارای ساختار کاتیونی ایمینیومی و آمینی بوده و به‌تنهایی در حلال‌های آلی مانند تولوئن نامحلول است. اما با مقداری از پلیمر مدنظر در حلال آلی در غلظت‌های زیاد CMC کاملاً حل می‌شود. در اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی جذب رنگینه حل‌شده در تولوئن با افزایش غلظت پلیمر افزایش می‌یابد و بیشینه جذب به سمت طول موج کمتر جابه‌جا می‌شود (جابه‌جایی آبی، شکل ۳ (a) و (b)). همان‌طور که نتایج اندازه‌گیری گران‌روی نشان داد، در کمتر از نقطه CMC مولکول‌های پلیمر به‌شکل زنجیر آزاد کلاف‌شده هستند و فضای خالی درونی برای قراردادن مهمان ندارند، اما پس از نقطه مزبور که مولکول‌های پلیمر به‌صورت میسل معکوس خودتجمعی انجام می‌دهند، می‌توانند مهمان آب‌دوست را درون هسته آب‌دوست خود جا داده و باعث حل‌شدن آن شوند. فشرده‌شدن ساختار گونه‌های میسلی با افزایش غلظت پلیمر که با آب‌گریزترشدن ماهیت هسته میسل معکوس همراه است، موجب جابه‌جایی بیشینه طول موج جذب رنگینه می‌شود [۳۵].

با رسم تغییرات جذب رنگینه برحسب غلظت پلیمر می‌توان از نقطه تقاطع دو تغییر خطی مربوط به غلظت‌های کم و زیاد پلیمر، نقطه شروع خودتجمعی را پیدا کرد، (شکل ۳ (c)). مقدار CMC به‌دست‌آمده تطابق خوبی با نتایج روش‌های کدورت‌سنجی و گران‌روی‌سنجی دارد. با توجه به اینکه حل‌شدن رنگینه آب‌دوست در

جدول ۱- مقایسه خواص و ویژگی‌های پلی‌یورتان دومحیط‌دوست استفاده‌شده در پژوهش حاضر با سایر پلیمرهای دومحیط‌دوست.

Table 1. Comparison of properties and features of amphophilic polyurethane used in the present research with other amphiphilic polymers.

Polymer	CMC (mg/mL)	Guest	Solvent	Dye loading (mg/g)	Phase transfe(%)		Reference
					From organic phase to aqueous solution	From aqueous solution to organic phase	
Poly(glycidyl methacrylate) reverse micelle (S4-12C40)	0.045	Congo Red	DCM/ H_2O	68	90	-	26
PEG_{1000} - dodecanedioic acid (D10)	0.033	Curcumin	1-Octanole/ H_2O	19	-	99	27
Maltoheptaose *block*-poly(methyl methacrylate)(MH-*b*-PMMAn) Copolymer micelle (MH-*b*-PMMA24)	4	Nile red	Toluene/H_2O	-	-	30	28
APU-Micelle	0.05	Nile red	Toluene/H_2O	165	-	89.8	20
APU-Reverse micelle	0.02	Fuchsine	Toluene/H_2O	14	89	94	This work

(a)

(b)

(c)

شکل ۲- (a) DLS محلول رقیق APU (۰/۱ mg/mL) در تولوئن، (b) عکس FE-SEM، (c) عکس AFM از گردآمده‌های میسلی تشکیل‌شده در فیلم به‌دست‌آمده از پوشش‌دهی چرخشی روی صفحه شیشه‌ای (۳۳۰ rpm به‌مدت ۶۰ s) از محلول ۰/۱ mg/mL.

Fig. 2. (a) DLS of dilute solution of APU (0.1 mg/mL) in toluene, (b) FE SEM image, (c) AFM image of the micellar assemblies formed from 0.1 mg/mL solution as a thin film obtained by spin coating deposition on glass plate (330 rpm for 60 s).

(a)

(b)

(c)

شکل ۳- (a) عکس‌های بارگذاری و حل‌پذیری رنگینه FU در محلول APU-تولوئن با افزایش غلظت APU، (b) طیف جذبی مربوط و (c) منحنی تغییرات جذب Fu حل‌شده در محلول تولوئن-APU بر حسب غلظت پلیمر.

Fig. 3. (a) Photographs of loading and solubility of FU-dye in APU/toluene solution with increasing APU concentration (b) the corresponding absorption spectra, (c) plot of absorbance of solubilized FU in APU/toluene solution vs. the polymer concentration.

حلال آلی حاصل قرارگیری آن در هسته آب‌دوست پلیمر میسلی‌شده به‌همراه مقادیر زیادی آب است (افزایش اندازه میسل در اثر تماس

جدول ۲- مقایسه بهره‌وری انتقال فاز رنگینه‌های فوشین، متیلن آبی، نیل آبی، مالاشیت سبز و رودامین B به‌وسیله APU از فاز آبی به آلی در سامانه آب-تولوئن.

Table 2. Comparison of phase transfer efficiency of APU for FU, NB, MG and RB dyes in water/toluene system.

Guest	A_o	A_t	Phase transfer (%) [a]
FU	1.989	0.948	52.33
MB	1.707	0.201	88.22
NB	0.801	0.155	80.65
MG	1.211	0.180	85.14
RB	1.536	0.091	94.07

[a] Transfer percentage of the dyes was calculated using $[(A_o - A_t)/A_o] \times 100\%$, where A_o and A_t are the absorption intensities of the dye in aqueous solution before and after transferring into organic phase, respectively at 540 nm for FU, 588 nm for NB , 622 nm for MG and 552 nm for RB.

محلول آلی پلیمر با آب [۳۶]، بنابراین، ضریب جذب مولی حاصل از منحنی واسنجی در محیط آبی قابل استفاده در محاسبات در حلال آلی است. بر این اساس، مقدار بارگذاری APU در حل‌کردن فوشین برای غلظت پلیمر ۰/۱ mg/mL، بیش از نقطه شروع میسلی‌شدن، ۱/۴٪ به‌دست آمد. این مقدار رنگینه آب‌دوست قرارگرفته در هسته میسلی APU که در حالت تعادل با فاز جامد رنگینه به‌دست می‌آید، ناشی از وجود برهم‌کنش‌های قوی (هیدروژنی) میان گروه‌های عاملی مهمان-میزبان است.

به‌منظور بررسی قابلیت انتقال رنگینه از هسته میسل‌های معکوس تشکیل‌شده در حلال آلی به فاز آبی، ۴ mL از محلول ۰/۱ mg/mL APU-تولوئن دارای رنگینه حل‌شده در آن روی مقدار هم‌حجم آب اضافه شد. پس از تکان‌دادن نمونه به‌مدت ۳۰ s و ثابت نگه‌داشتن آن به‌منظور جدایی فاز، تغییر رنگ شایان توجهی در هر دو فاز

شکل ۴- طیف‌های جذبی رنگینه فوشین در (a) فاز تولوئن (۰/۱ mg/mL APU) پیش از انتقال رنگینه، (b) آب، (c) فاز آلی پس از انتقال رنگینه از تولوئن به آب، (تصویر داخل شکل: مخلوط آب-تولوئن (سمت چپ) پیش از انتقال رنگینه فوشین از فاز تولوئن رویی به فاز آبی پایینی و (سمت راست) پس از انتقال).

Fig. 4. Optical spectra of FU-dye in (a) toluene phase (0.1 mg/mL APU) before dye transfer, (b) water, (c) organic phase after dye transfer from toluene to water, (Inset: photograph of water-toluene mixture before (left-side tube) and after (right-side tube) FU transfer from toluene (top phase) to water (bottom phase)).

دیده شد که نشان‌دهنده انتقال رنگینه از فاز آلی به آبی بود. به‌کمک طیف‌سنجی جذبی، شدت جذب رنگینه حل‌شده به‌وسیله APU در حلال تولوئن پیش و پس از انتقال، A_0 و A_t، ثبت شد، شکل ۴ و بازده انتقال رنگینه با استفاده از معادله $[A_o - A_t)/A_o] \times 100\%$ به‌مقدار ۸۹٪ به‌دست آمد که بیانگر انتقال بخش زیادی از رنگینه به فاز آبی است (جدول ۲).

با توجه به نتایج می‌توان سازوکار نفوذ را برای آزادسازی رنگینه

شکل ۵- سازوکار پیشنهادی نفوذ برای انتقال و آزادسازی رنگینه نامحلول در حلال آلی به فاز آبی به‌وسیله میسل معکوس APU در تولوئن.

Fig. 5. Proposed diffusion mechanism for delivery and release of poorly organo-soluble dye to aqueous phase using APU reverse micellar in toluene.

شکل ۶- استخراج رنگینه‌های کاتیونی: (a) تصویر مخلوط فازی آب-تولوئن پیش از انتقال (لوله‌های سمت چپ) و پس از انتقال (لوله‌های سمت راست) مولکول‌های رنگینه شامل (1) MB، (2) FU، (3) NB، (4) MG و (۵) RB از آب (فاز پایینی) به تولوئن (فاز بالایی)، (b) DLS محلول رقیق کوپلیمر در تولوئن-APU (۰/۱ mg/mL) پس از استخراج مایع-مایع رنگینه فوشین و (c) طیف جذبی فاز آبی پس انتقال رنگینه‌ها به تولوئن.

Fig. 6. Extraction of cationic dyes: (a) photograph of water-toluene mixture before (left-side tube) and after (right-side tube) dye transfer from water (bottom phase) to toluene (top phase) for: (1) MB, (2) FU, (3) NB, (4) MG and (5) RB, (b) DLS of dilute solution (0.1 mg/mL) of APU/toluene after FU-dye liquid-liquid extraction, and (c) absorption spectra aqueous phase after dyes transfer to toluene.

از هسته آب‌دوست میسل معکوس در فصل مشترک دو فاز آلی-آبی پیشنهاد کرد [۳۷]. هنگامی که میسل‌های معکوس دارای رنگینه در حلال تولوئن در تماس با آب قرار می‌گیرند، با جذب آب تا رسیدن به حالت تعادل متورم می‌شوند. این فرایند به سست‌شدن ساختار میسلی پلیمر و آزادسازی و نفوذ مولکول‌های مهمان آب‌دوست از هسته میسل به سمت فاز آبی منجر می‌شود (شکل ۵).

استخراج مایع-مایع رنگینه قطبی از فاز آبی به فاز آلی با استفاده از نانوساختارهای APU به‌عنوان انتقال‌دهنده

درخت‌پارها و پلیمرهای ابرشاخه دومحیط‌دوست به‌عنوان سامانه میزبان بیشترین استفاده را در انتقال فاز مولکول‌های آب‌دوست در استخراج مایع-مایع دارند [۳۸،۳۹]. این پلیمرها ساختار هسته-پوسته با هسته داخلی قطبی و پوسته آب‌گریز دارند که در حلال‌های آلی محلول هستند و قابلیت جذب و انتقال مهمان آنیونی و کاتیونی به درون هسته الکترون‌دهنده یا الکترون‌گیرنده خود را دارند. به‌دلیل ویژگی‌های حل‌پذیری پلیمر APU و قابلیت آن برای تشکیل میسل معکوس در حلال غیرآبی، این پلیمر می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای برای انتقال رنگینه‌های محلول در آب به حلال‌های آلی باشد. به‌منظور بررسی این فرایند، انتقال رنگینه‌های MB، NB، MG، RB و FU با ساختار نشان داده‌شده در طرح ۲ به‌عنوان رنگینه‌های کاتیونی محلول در آب و نامحلول در حلال تولوئن از فاز آبی به فاز آلی به‌وسیله میسل معکوس APU بررسی شد.

محلول آبی هم‌حجم از هر یک از رنگینه‌ها با غلظت ۳×۱۰^{-۵} M در تماس با حلال آلی دارای میسل‌های معکوس، تولوئن-APU (۰/۱ mg/mL)، به‌مدت ۳۰ s تکان داده شد و سپس به‌منظور جدایی فاز، نمونه‌ها ثابت نگه داشته شدند. تغییر رنگ ظاهری واضحی در هر دو فاز دیده شد، ضمن اینکه آزمون کنترل روی نمونه بدون پلیمر هیچ انتقال رنگی از فاز آبی به فاز آلی نشان نمی‌داد (شکل ۶ ((a)). برهم‌کنش‌های هیدروژنی و الکتروستاتیکی بین گونه‌های کاتیونی و هسته میسل‌های معکوس APU نیروی محرکه اصلی برای انتقال رنگینه است. افزایش شایان توجه اندازه نانومیسل‌ها در فرایند بارگیری رنگینه و پهن‌شدگی توزیع اندازه گونه‌های میسلی در آزمون DLS روی محلول تولوئن (0.1 mg/mL APU) اشباع‌شده از رنگینه در شکل ۶ (b) بیانگر ورود مولکول‌های ترکیب مهمان همراه با آب از فاز آبی به داخل هسته میزبان است که باعث شده است اندازه میسل‌ها از ۱۱۷ nm در شکل ۲ (a) به ۴۱۰ nm در شکل ۶ (b) تغییر کند.

همان‌طور که در شکل ۶ (a) دیده می‌شود، با انتقال رنگینه‌های MG و RB از فاز آبی به تولوئن با میسل معکوس APU، هر دو

فاز بی‌رنگ می‌شوند. این دو رنگینه جزو رنگینه‌های شناخته‌شده‌ای هستند که رفتار خودخاموشی نشان می‌دهند و برای بررسی ویژگی حل‌کنندگی سامانه‌های میسلی در محیط غیرآبی و به‌عنوان مدلی آلاینده در حذف رنگینه از آب به‌کار گرفته می‌شوند [۴۲-۴۰]. تجمع این رنگینه‌های کاتیونی در هسته آب‌دوست گونه‌های میسلی APU به افزایش تدریجی غلظت موضعی آن‌ها و القای خاموشی مولکول‌های برانگیخته منجر می‌شود. درصد انتقال فاز APU میسلی‌شده برای رنگینه‌های استفاده‌شده با ثبت طیف جذبی آن‌ها از فاز آبی پیش و پس از انتقال محاسبه شد (شکل ۶ (b) و جدول ۲).

به‌منظور ارزیابی ویژگی‌های میسلی پلیمر APU در مقایسه با انواع دیگر پلیمرها، داده‌های مربوط در جدول ۱ آمده است. دیده می‌شود، APU نتایجی قابل مقایسه با عملکرد میسلی سایر پلیمرهای دومحیط‌دوست نشان می‌دهد. هر چند باید توجه داشت، گونه‌های بارگیری‌شده و مبادله‌شونده و از سوی دیگر محیط تجمع‌دهنده متفاوت هستند. همان‌طور که در معرفی کار حاضر در مقدمه بیان شد، در زمینه استخراج با میسل معکوس پلی‌یورتان‌های دومحیط‌دوست گزارش‌های کمتری منتشر شده است [۲۶،۳۶،۴۳]. زمانی که قابلیت بارگذاری و انتقال پلیمر APU برای رنگینه‌های آنیونی بررسی شد، هیچ انحلال و انتقالی دیده نشد که بیانگر عملکرد گزینشی این پلیمر برای گونه‌های یونی است.

نتیجه‌گیری

پلی‌یورتان دومحیط‌دوست سنتزشده از یک دی‌ال-اسید مشتق‌شده از اولئیک اسید و دی‌اتیلن گلیکول با حل‌شدن مستقیم در حلال تولوئن به‌شکل میسل معکوس خودگردایش کرد. غلظت لازم برای شروع میسلی‌شدن با روش‌های کدورت‌سنجی و گران‌روی‌سنجی، ۰/۰۲ mg/mL اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده عملکرد مؤثر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی بین بخش‌های آب‌دوست در حلال تولوئن است. اشکال گونه‌های تشکیل‌شده در فرایند میسلی‌شدن با روش‌های AFM، FE-SEM و DLS به‌صورت کروی در ابعاد نانومتری و توزیع اندازه باریک مشخص شد. پلیمر مدنظر ظرفیت بارگذاری از فاز جامد را به اندازه ۱/۴٪ برای رنگینه آب‌دوست فوشین در حلال کم‌قطبی تولوئن نشان داد. سامانه میسلی تولوئن-APU (۰/۱ mg/mL) از قابلیت انتقال فاز مایع به مایع رنگینه حل‌شده فوشین از فاز آلی به فاز آبی (۸۹٪) و نیز انتقال رنگینه‌های کاتیونی آب‌دوست حل‌شده در فاز آبی به فاز آلی تولوئن برخوردار بود. برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی بین هسته نانوذرات میسل پلیمر و مهمان کاتیونی عامل اصلی قابلیت زیاد پلی‌یورتان مدنظر در حل‌پذیری و انتقال رنگینه به فازهای مخالف است. بر اساس نتایج، این پلیمر گزینه مناسبی در حذف رنگینه‌ها از پساب‌های آلوده به‌نظر می‌رسد.

قدردانی

از دانشگاه محقق اردبیلی برای فراهم‌کردن امکانات لازم برای اجرای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

علائم اختصاری

میسل معکوس	Revers micelle, RM
دی‌هیدروکسی اسید چرب	Dihydroxy fatty acid, DHA
دی‌اتیلن گلیکول	Diethylene glycol, DEG
متیلن آبی	Methylene blue, MB
مالاشیت سبز	Malachite green, MG
نیل آبی	Nile blue, NB
رودامین B	Rhodamine B, RB
فوشین	Fuchsine, FU
پلی‌یورتان دومحیط‌دوست	Amphiphilic polyurethane, APU
غلظت بحرانی تشکیل میسل	Critical micellization concentration, CMC
میکروسکوپی الکترونی پویشی نشر میدانی	Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM
میکروسکوپی نیروی اتمی	Atomic force microscopy, AFM
پراکندگی دینامیک نور	Dynamic light scattering, DLS
طیف‌نورسنج فرابنفش-مرئی	UV-visible spectrophotometer
وزن مولکولی متوسط عددی	Number average molecular weight, Mn
نانومتر	Nanometre, nm
جذب	Absorbance, A
غلظت	Concentration, C
تاکسول	Paclitaxel (PTX), PTX
دکسوروبیسین کلرید	Doxorubicin hydrochloride, DOX-HCL

مراجع

1. Weng Z., Zheng Y., Tang A., and Gao C., Synthesis, Dye Encapsulation, and Highly Efficient Colouring Application of Amphiphilic Hyperbranched Polymers, *Aust. J. Chem.*, **67**, 103-111, 2014.
2. Ghosh S.K., Kawaguchi S., Jinbo Y., Izumi Y., Yamaguchi K., Taniguchi T., Nagai K., and Koyama K., Nanoscale Solution Structure and Transfer Capacity of Amphiphilic Poly(amidoamine) Dendrimers Having Water and Polar Guest Molecules Inside, *Macromolecules,* **36**, 9162-9169, 2003.
3. Gao H., Jones M.C., Chen J., Prud'homme R.E., and Leroux J.C., Core Cross-linked Reverse Micelles from Star-shaped Polymers, *Chem. Mater.,* **20**, 3063-3067, 2008.
4. Cestari A.R., Vieira E.F., Vieira G.S., and Almeida L.E., The Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions in the Presence of Anionic Surfactant Using Aminopropylsilica-A Kinetic Study, *J. Hazard. Mater.,* **138**, 133-141, 2006.
5. Hu J., Xu Y., and Zhang Y., Amphiphilic Random Polycarbonate Self-assemble into GSH/pH Dual Responsive Micelle-like Aggregates in Water, *Chinese Chem. Lett.,* **30**, 2039-2042, 2019.
6. Nguyen T.B.T., Li S., and Deratani A., Reverse Micelles Prepared from Amphiphilic Polylactide-*b*-Poly(ethylene glycol) Block Copolymers for Controlled Release of Hydrophilic Drugs, *Int. J. Pharm.*, **495**, 154-161, 2015.
7. Li L., Raghupathi K., Song C., Prasad P., and Thayumanavan S., Self-Assembly of Random Copolymers, *ChemComm*., **50**, 13417-13432, 2014.
8. He H., Design, *Synthesis and Study of Functional Amphiphilic Polymers and Their Applications,* PhD Thesis*,* Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst, USA, 2019.
9. Vrignaud S., Anton N., Gayet P., Benoit J.-P., and Saulnier P., Reverse Micelle-Loaded Lipid Nanocarriers: A Novel Drug Delivery System for the Sustained Release of Doxorubicin Hydrochloride, *Eur. J. Pharm. Biopharm*., **79**, 197-204, 2011.
10. Orellano M.S., Longo G.S., Porporatto C., Correa N.M., and Falcone R.D., Role of Micellar Interface in the Synthesis of Chitosan Nanoparticles Formulated by Reverse Micellar Method, *Colloids. Surfce.,* **599***,* 124876-124888, 2020.
11. Sun X. and Bandara N., Applications of Reverse Micelles Technique in Food Science: A Comprehensive Review, *Trends. Food. Sci. Technol.*, **91**, 106-115, 2019.
12. Caracciolo P., Sanz Pita C., and Abel Abraham G., Synthesis, Characterization and Applications of Amphiphilic Elastomeric Polyurethane Networks in Drug Delivery, *Polym. J.*, **45**, 331-338, 2013.
13. Hevus I., Kohut A., and Voronov A., Micellar Assemblies from Amphiphilic Polyurethanes for Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles Dispersible Both in Polar and Nonpolar Media, *J. Nanopart. Res.,***14**, 2012.
14. Ma Ch., Bi X., Ngai T., and Zhang G., Polyurethane-Based Nanoparticles as Stabilizers for Oil-in-Water or Water-in-Oil Pickering Emulsions, *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 5353-5360, 2013.
15. Zhang Sh., Zhang D., Bai H., and Ming W., ZnO Nanoparticles Coated with Amphiphilic Polyurethane for Transparent Polyurethane Nanocomposites with Enhanced Mechanical and UV-Shielding Performance, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 56-67, 2020.
16. Chen X., Zhang G., Zhang Q., Zhan X., and Chen F., Preparation and Performance of Amphiphilic Polyurethane Copolymers with Capsaicin-Mimic and Peg Moieties for Protein Resistance and Antibacteria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3813-3820, 2015.
17. Zhou L., Yu L., Ding M., Li J., Tan H., Wang Z., and Fu Q., Synthesis and Characterization of pH-Sensitive Biodegradable Polyurethane for Potential Drug Delivery Applications, *Macromolecules*, **44**, 857-864, 2011.
18. Liu C., Gao C., and Yan D., Synergistic Supramolecular Encapsulation of Amphiphilic Hyperbranched Polymer to Dyes, *Macromolecules*, **39**, 8102-8111, 2006.
19. Adeyi A.A., Jamil S.N.A. M., Abdullah L.C., Choong T.S. Y., Lau K.L., and Abdullah M., Simultaneous Adsorption of Cationic Dyes from Binary Solutions by Thiourea-Modified Poly(acrylonitrile-*co*-acrylic acid): Detailed Isotherm and Kinetic Studies, *Materials*, **12**, 2903, 2019.
20. Aghaghafari E., Zamanloo M.R., Omrani I., and Salarvand E., A Novel Olive Oil Fatty Acid-Based Amphiphilic Random Polyurethane: Micellization and Phase Transfer Application, *Colloid. Surface. A.*, **583**, 123951, 2019.
21. Wu J., Liu C., and Gao Ch., Competitive Supramolecular Encapsulation of Amphiphilic Hyperbranched Polymers Made from A2 and BB'2 Type Monomers. 1. Polyaddition of 1-2-aminoethyl)piperazine to Divinyl Sulfone., *Open*

Macromolecules. J., 3, 12-26, 2009.

22. Jungmann N., Schmidt M., Ebenhoch J., Weis J., and Maskos M., Dye Loading of Amphiphilic Poly(organosiloxane) Nanoparticles., *Angewandte Chemie Int. Ed.,* **42**, 1714-1717, 2003.
23. Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., and Eastoe J., Evidence for a Critical Micelle Concentration of Surfactants in Hydrocarbon Solvents, *Langmuir*, **29**, 3252-3258, 2013.
24. Chang C., Wang S., Liu I., and Chiu Y., A Simple Method for Determining the Critical Micellar Concentration of A Surfactant, *J. Chin. Chem. Soc.*, **34**, 243-246, 1987.
25. Froehner S., Sanez J., Dombroski L.F., and Gracioto M.P., Critical Aggregates Concentration of Fatty Esters Present in Biodiesel Determined by Turbidity and Fluorescence, *Environ. Sci. Pollut. Res*, **24**, 20747-20758, 2017.
26. Jones M.C., Gao H., and Leroux J.C., Reverse Polymeric Micelles for Pharmaceutical Applications, *J. Control. Release*, **132**, 208-215, 2008.
27. Hevus I., Modgil A., Daniels J., Kohut A., Sun C., Stafslien S., and Voronov A., Invertible Micellar Polymer Assemblies for Delivery of Poorly Water-Soluble Drugs, *Biomacromolecules*, **13**, 2537-2545, 2012.
28. Zepon K.M ., Otsuka I., Bouilhac C., Muniz E.C., Sun C., Stafslien S., and Voronov A., Glyco-Nanoparticles Made from Self-Assembly of Maltoheptaose-*block*-Poly(methyl methacrylate): Micelle, Reverse Micelle, and Encapsulation, *Biomacromolecules*, **16**, 2012-2024, 2015.
29. Wu C., Li N.J., Chen K.C., and Hsu H.F., Determination of Critical Micelle Concentrations of Ionic and Nonionic Surfactants Based on Relative Viscosity Measurements by Capillary Electrophoresis, *Res. Chem. Intermed.*, **40**, 2371-2379, 2014.
30. Jha K., Bhattarai A., and Chatterjee S.K., Determination of Critical Micelle Concentration of Cetyltrimethylammonium Bromide in Presence and Absence of KCl and NaCl in Aqueous Media at Room Temperature by Viscosity Measurement, *Bibechana*, **11**, 131-135, 2014.
31. Smith G.L. and McCormick C.L., Water-Soluble Polymers. 78. Viscosity and NRET Fluorescence Studies of pH-Responsive Twin-Tailed Associative Terpolymers Based on Acrylic Acid and Methacrylamide, *Macromolecules*, **34**, 918-924, 2001.
32. Li Y. and Kwak J.C., pH-dependent Viscosity Enhancement in Aqueous Systems of Hydrophobically Modified Acrylamide and Acrylic Acid Copolymers, *Langmuir*, **18**, 10049-10051, 2002.
33. Alexandridis P. and Andersson K., Effect of Solvent Quality on Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) and Poly(ethylene oxide)/Poly (butylene oxide) Block Copolymers in Xylene, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **194**, 166-173, 1997.
34. Santhanalakshmi J. and Maya S., In Solvent Effects on Reverse Micellisation of Tween 80 and Span 80 in Pure and Mixed Organic Solvents, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences*, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.),* **109**, 27-38.1997.
35. Jones M.C. and Leroux J.C., Polymeric Micelles–A New Generation of Colloidal Drug Carriers, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **48**, 101-111, 1999.
36. Van Horn W.D., Ogilvie M.E., and Flynn P.F., Reverse Micelle Encapsulation as a Model for Intracellular Crowding, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8030-8039, 2009.
37. Jungmann N., Schmidt M., Ebenhoch J., Weis J., and Maskos M., Dye Loading of Amphiphilic Poly(Organosiloxane) Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1714-1717, 2003.
38. Li C., Guo S., Lin Z., Wang J., and Ge T., Surface Activity of Branched Alkylamino-Compounds and Their Influence on Phase Transfer Behavior in Water Solutions of Dyes, *Russ. J. Phys. Chem.*, **90**, 360-367, 2016.
39. Li C., Weng S., Jin M., and Wan D., Dendritic Macrosurfactant Assembly for Physical Functionalization of HIPE-Templated Polymers, *Polymers*, **12**, 779-790, 2020.
40. Mahato P., Saha S., Choudhury S., and Das A., Solvent-Dependent Aggregation Behavior of a New Ru (II)-Polypyridyl Based Metallosurfactant, *Chem. Comm.*, **47**, 11074-11076, 2011.
41. Savariar E.N., Aathimanikandan S.V., and Thayumanavan S., Supramolecular Assemblies from Amphiphilic Homopolymers: Testing the Scope, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16224-16230, 2006.
42. Nazarzadeh Zare E., Mansour-Lakouraj M., and Alizadeh Feremi J., Rhodamine B Dye Removal from Aqueous Solutions Using Poly(N-vinylpyrrolidone-*co*-maleic anhydride)/ Rice Husk Biocompatible Nanocomposite: Isothermal, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 81-92, 2018.
43. Zhao H., Yu Y., Li Z., Luo B., Wang X., Wang Y., and Y Xia., Linear Polymeric Ionic Liquids as Phase-Transporters for Both Cationic and Anionic Dyes with Synergic Effects., *Polym. Chem.*, **6**, 7060-7068, 2015.