

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

ГАРАМУС Василь Михайлович

УДК 54-145; 539.1

ВЛАСТИВОСТІ МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ
РЕЧОВИН ПО ДАНИМ МАЛОКУТОВОГО РОЗСПОВАННЯ НЕЙТРОНІВ

Спеціальність 01.04.14. - теплофізика та молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1995



Робота виконана на кафедрі молекулярної фізики фізичного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка

Наукові керівники: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Булавін Л. А.

кандидат хімічних наук
Кармазіна Т. В.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Чалий О. В.

доктор фізико-математичних наук
Мельниченко Ю. Б.

Провідна установа Інститут фізики конденсованих станів
НАН України (Львів)

Захист дисертації відбудеться 19 " ВЕРЕСНЯ 1995 р.
о ____ год. ____ хв. на засіданні Спеціалізованої ради Д.068.1822 у
Київському університеті ім. Тараса Шевченка / 252022, Київ - 22, проспект
акад. Глушкова, 6, фізичний факультет/.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці
Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий " ____ " _____ 1995 р.

Вчений секретар Спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук

Поперенко Л. В.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Бурхливий розвиток ядерно-фізичних методів дає змогу проводити детальні структурні дослідження на мікроскопічному рівні. Серед об'єктів, що попадають під значний дослідницький інтерес, можна виділити міцелярні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР).

Про специфічні властивості міцелярних розчинів ПАР відомо давно і їх макроскопічні характеристики вивчені досить детально. За допомогою макроскопічних методів можливо фіксувати початок утворення міцелярних агрегатів в системі, тобто визначають критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ).

На сьогодні науковий інтерес полягає в установленні зв'язку макроскопічних властивостей міцелярних розчинів з мікроскопічними, а саме з будовою і взаємодією міцел. Такий зв'язок можливо порстежити вивчаючи розміри, форму і числа агрегації міцел, розподіл речовини в середині міцели і взаємодію міцел в залежності від різноманітних факторів, а саме концентрація ПАР, температура, тиск, домішки і таке інше.

Для побудови теорії міцелярних систем необхідні експериментальні дані. На даний момент існують два підходи для пояснення міцелоутворення квазіхімічний та псевдофазний, які далеко не повністю охоплюють усю гамму властивостей міцелярних розчинів.

Ще одним важливим завданням перед сучасною фізико-хімією колоїдних розчинів являється створення систем з дуже низьким поверхневим натягом. Як виявилось важливу роль в цьому процесі відіграють міцели ПАР.

Широке практичне використання розчинів ПАР від миючих засобів до нафтовидобувної промисловості лише збільшує дослідницький інтерес.

Залишається без детального мікроскопічного вивчення вплив особливостей будови молекули ПАР, деяких комбінацій домішок і температури на будову міцел. Відкритим являється питання вимірювання поверхневого натягу в міцелі. Дослідження цих аспектів з допомогою високоточних методів являється актуальною проблемою сучасної фізики конденсованих середовищ.

Ця актуальна проблема вирішувалась у відповідності з програмою фундамстальних досліджень ДКНТ України "Дослідження впливу динамічного стану компонентів в системі вода-ПАР-твердий сорбент на адсорбційні явища" шифр 3.3/337, номер державної реєстрації O194ИO19879 наказ від 22.03.94 N 51 та планом наукових робіт кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського університету.

Мета роботи - дослідження будови міцел неіоногенних ПАР, які містять один або два алкільних ланцюга та впливу неорганічної солі на будову і взаємодію міцел неіоногенних ПАР; знаходження зв'язку концентрації іонної ПАР, іонної сили розчину і температури з міцелярною структурою;

дослідження структури дисперсних розчинів графітізованої сажі в воді, які стабілізовані неіоногенною ПАР за допомогою методу малокутового розсіювання нейтронів.

Наукова новизна результатів дисертаційної роботи заключається в тому, що в ній вперше:

- проведено дослідження структури міцелярних розчинів нещодавно синтезованої неіоногенної ПАР оксигільованого ди-ізононілфенолу;
- одержана залежність взаємодії міцел неіоногенних ПАР від концентрації ПАР;
- знайдено значення поверхневого кулонівського потенціалу для міцел неіоногенних ПАР, що формується внаслідок адсорбції іонів оксигільованими ланцюгами молекул;
- одержана залежність степені дисоціації молекул іоногенної ПАР, що формують міцелу, а також електричного заряду і поверхневого кулонівського потенціалу у випадку зміни електролітичної сили розчину;
- зроблена оцінка значення поверхневого натягу на поверхні міцел іоногенної ПАР;
- визначено тип структури, що формується внаслідок стабілізації дисперсій графітізованої сажі неіоногенною ПАР у воді і запропоновано модель агрегатів диспергованої сажі в міцелярних розчинах.

Практична і наукова цінність роботи визначається тим, що в ній досліджено будову міцелярних агрегатів неіоногенної ПАР з двома алкільними ланцюгами, одержано розподіл речовини в міцелях і залежність взаємодії від концентрації неіоногенної ПАР. З експериментальних даних одержано значення поверхневого кулонівського потенціалу у випадку неіоногенних ПАР. Досліджено залежність електростатичних властивостей міцел іоногенної ПАР від концентрації, температури і електролітичної сили розчину, оцінено величину поверхневого натягу виходячи з енергетичного підходу. Виявлено фрактальну структуру дисперсій графітізованої сажі у воді, яка стабілізована неіоногенною ПАР, а також вплив дисперсій на критичну концентрацію міцелутворення. Запропонована модель дисперсій графітізованої сажі у міцелярному розчині.

Практична цінність роботи заключається в тому, що досліджені об'єкти є аналогами промислових речовин, що використовуються в нафтовидобувній і хімічній галузях промисловості. Неіоногенні ПАР використовуються як необхідні добавки в процесі нафтовидобутку для підвищення нафтовіддачі пластів. Процес очищення розчинів від забруднень ПАР вимагає даних про будову ПАР і вплив твердого сорбенту на структуру міцел. Виходячи з одержан-

них результатів можливо прогнозувати властивості міцелярних систем для нових типів ПАР.

Автор захищає наступні положення:

1. Будова міцел оксигетильованого ди-ізононілфенолу залишається постійною при малих концентраціях ПАР і форма є близькою до сферичної.
2. Взаємодія міцел неіоногенних ПАР змінюється з підвищенням концентрації ПАР від притягування до відштовхування;
3. Для міцел неіоногенних ПАР спостерігається зменшення розмірів і збільшення поверхневого кулонівського потенціалу з підвищенням електролітичної сили розчину;
4. Зміни агрегаційних чисел і електростатичних параметрів міцел тридецилпиридиніум броміду з електролітичною силою розчину і температурою узгоджуються з квазіхімічною моделлю міцелоутворення;
5. На основі даних малокутового розсіювання нейтронів може бути оцінений поверхневий натяг на поверхні міцел іоногенної ПАР;
6. Внаслідок стабілізації дисперсій графітізованої сажі у воді відбувається зменшення ККМ неіоногенної ПАР і формуються агрегати сажі з фрактальною структурою.

Апробація роботи. Основні положення і результати дисертаційної роботи були представлені на міжнародній науковій школі "Сучасні аспекти малокутового розсіювання" (Комо, Італія, 1993), семінарах Науково-експериментального відділу фізики конденсованих середовищ Лабораторії нейтронної фізики Об'єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна, Росія), кафедри молекулярної фізики фізичного факультету Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Структура та об'єм дисертації. Робота складається із вступу, п'яти глав, висновків, списку цитованої літератури із 83 найменувань. Дисертація виконана на 128 сторінках машинописного тексту і складає 28 ілюстрацій та 12 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі надається обґрунтування актуальності роботи, формулюється мета дослідження, його наукове та практичне значення.

В першій главі розглянуто основні положення фізики міцелярних систем: класифікація ПАР і їх молекулярна будова, ККМ і принципи його визначення, рушійна сила та квазіхімічна і псевдофазна моделі міцелоутворення.

У висновках сформульовані основні задачі дисертаційної роботи.

У другій главі описані об'єкти дослідження, а також метод малокутового розсіювання нейтронів, який є основним експериментальним методом в даній роботі.

Об'єктами дослідження, у відповідності до поставленої задачі, в роботі вибрано оксигетильований 1,1,3,3-тетраметилбутилфенол зі ступенем оксигетильовання 9-10 (Тритон X-100), оксигетильований ди-ізононілфенол зі ступенем оксигетильовання 20 (ОДНФ), тридецилпіридиніум бромід (ТПБ) і графітізована сажа.

Залежності диференційного перерізу розсіювання нейтронів були одержані на спектрометрах "МУРН" реактор ІБР-2 (ЛНФ, ОІЯД, Дубна, Росія) і "SANS" реактор DR-3 (Різо національна лабораторія, Роскілд, Данія). Систематична похибка вимірювань диференційного перерізу нейтронного розсіювання не перевищувала 5%.

Аналіз результатів проводився з допомогою спеціальних комп'ютерних програм, що використовуються для одержання параметрів досліджуваної системи.

Описанні вимірювання з допомогою електронної мікроскопії, які проводились на пропускаючому електронному мікроскопі Philips CM-10 (Католицький університет Льовена, Бельгія). Збільшення зображення в експерименті сягало від 21 до 70 тисяч раз.

Для використаних методів дослідження приведені оцінки похибок вимірювань та описані умови проведення експерименту.

В першому розділі третьої глави представлені експериментальні результати дослідження міцелярних розчинів Тритону X-100 і ОДНФ в воді (суміші H_2O з D_2O). Досліджувальні ПАР є представниками неіоногенного класу і відрізняються між собою в першу чергу кількістю алкільних ланцюгів, відповідно 1 і 2.

Криві розсіювання нейтронів при невеликій концентрації ПАР (до 1%) вказують на несуттєву інтерференцію. Це дало змогу застосувати одночастинкове наближення (апроксимація Гін'є) для інтервалу малих векторів розсіювання q ($qR < 1$) у вигляді:

$$d\Sigma(q)/d\Omega = d\Sigma(0)/d\Omega \cdot \exp(-q^2 R_g^2/3), \quad (1)$$

де $d\Sigma(0)/d\Omega$ - переріз розсіювання в "нульовий кут", R_g - радіус інерції розсіючої здатності частинки.

Виходячи з результатів обробітку експериментальних даних можна зробити висновки, що ОДНФ і Тритон X-100 формують міцели з характерними розмірами 4,5 і 3,7 нм відповідно, які практично не

де $d\Sigma(0)/d\Omega$ - переріз розсіювання в "нульовий кут", R_g - радіус інерції розсіюючої здатності частинки.

Виходячи з результатів обробітку експериментальних даних можна зробити висновки, що ОДНФ і Тритон X-100 формують міцели з характерними розмірами 4,5 і 3,7 нм відповідно, які практично не збільшуються з концентрацією ПАР, якщо ця концентрація менше 10 ммоль/л.

Вимірювання при зміні розсіюючої здатності розчинника дали змогу визначити середню густину розсіюючої здатності міцел і її характерний розподіл в міцелах, завдяки дослідженню параметрів $d\Sigma(0)/d\Omega$ і R_g . Результати для ОДНФ представлені в таблиці 1.

Таблиця 1. Залежність параметрів міцелярної системи ОДНФ у воді від ізотопного складу води: ρ_s - середня густина нейтронного розсіювання води.

%, D ₂ O	$\rho_s \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$	$d\Sigma(0)/d\Omega, \text{ см}^{-1}$	$R_g, \text{ нм}$
100	63.32	5.708±0.002	4.0±0.15
90	56.83	4.519±0.007	3.81±0.09
75	45.93	2.522±0.006	3.89±0.11
50	28.82	0.731±0.017	4.10±0.14
40	21.95	0.430±0.023	3.70±0.11
30	15.45	0.168±0.024	3.53±0.12

Знайденні значення середньої густини розсіюючої здатності міцел, відповідно $(9,7 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ і $(18 \pm 1) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ для ОДНФ і Тритон X-100 вказують на значну гідратацію окситильованих ланцюгів молекул ПАР. Одержано величину гідратації молекул ОДНФ і Тритону X-100 1 і 2 на одну окситильну ланку, що узгоджується з тенденцією зменшення гідратації з підвищенням довжини окситильного ланцюга і корелює з експериментальними результатами одержаними іншими авторами [1].

Обернене Фур'є перетворення було застосоване безпосередньо до залежності диференційного перерізу розсіювання нейтронів (розчин ОДНФ) від вектора розсіювання і, використавши процедуру розгортки, одержано розподіл розсіюючої здатності в міцелі (рис. 1). Отже міцела складається з ядра, де густина розсіюючої здатності менша, і зовнішнього шару з плавно зростаючою густиною розсіювання. Цей результат підтвержений аналізом залежності квадрату радіуса інерції від контрасту (різниці розсіюючої здатності міцел і розчинника) за допомогою апроксимації Штурмана:

$$R_g^2 = R_c^2 + \alpha/\Delta\rho - \beta/\Delta\rho^2 \quad (2)$$

де $\Delta\rho$ - різниця в значеннях розсіюючих густин для міцел і розчинника (контраст), R_c - радіус інерції при нескінченному контрасті, β - для

центральносиметричних частинок рівний нулю. Одержане значення параметру α $(2,0 \pm 0,5) \times 10^5$, додатний знак якого вказує на меншу густину розсіювання в середині міцели.

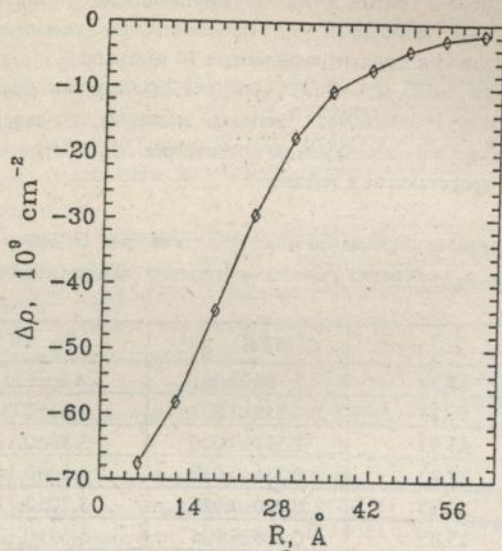


Рис. 1. Профіль контрасту нейтронного розсіювання для міцел ОДНФ в D_2O .

Для міцел Тритон X-100 значення параметру α того ж знаку, але на порядок менше, що вказує на більш компактну будову міцел Тритону X-100 у порівнянні з ОДНФ.

Вимірювання в області великих значень векторів розсіювання аналізувались з допомогою апроксимації Порода, що дало змогу визначити зміну площі поверхні міцел зі зміною концентрації ПАР. Знайдена питома площа на одну молекулу ПАР вказує на збільшення розмірів міцел у випадку Тритон X-100 для концентрацій більших ніж 10×10^{-3} моль/л.

Аналіз взаємодії міцел був проведений на основі залежності нормованого на концентрацію ПАР розсіювання в нульовий кут від концентрації ПАР. Спостерігалась зміна в характері домінуючої взаємодії міцел від притягання до відштовхування (рис. 2). На основі аналізу взаємодії міцел одержаний аналог другого віріального коефіцієнту для міцелярного розчину.

Припустимо, що енергія взаємодії міцел оксистерильованих ПАР складається з трьох доданків:

$$U = U_{hp} + U_{vd} + U_{hd}. \quad (3)$$

де U_{hr} - стеричне відштовхування по закону твердих куль, нескінченне в середині кулі і нуль ззовні; U_{hd} - гідратаційне відштовхування; U_{vd} - Ван-дер-Ваальсівське притягування. Тоді зміна знаку другого віріального коефіцієнту буде пов'язана з перевагою гідратаційного відштовхування над Ван-дер-Ваальсівським притягуванням з концентрацією ПАР.

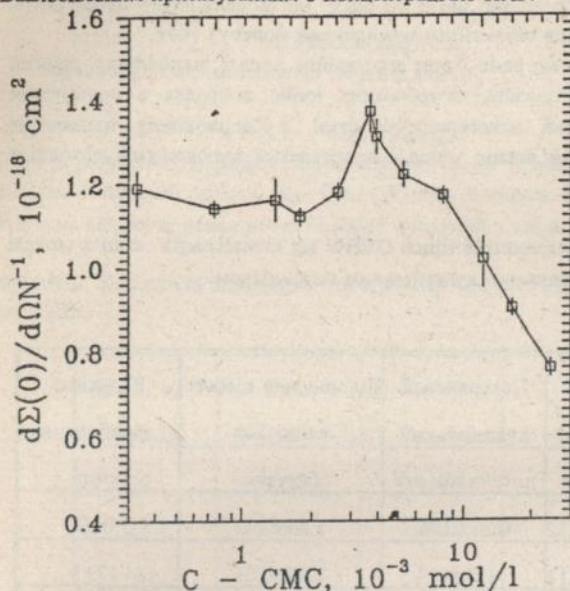


Рис. 2.
Залежність нормованого розсіювання в нульовий кут від концентрації ОДНФ.

В другому розділі першої глави приводяться результати досліджень водносолевих розчинів неіоногенних ПАР. Досліджувальними ПАР були: ОДНФ (після додаткового фракціонування по довжині оксигильного ланцюга) та Тритон X-100. Досліджувались розчини як з малою концентрацією ПАР (1%), так і з проміжною (10%), де значну роль відіграє стеричне відштовхування міцел.

На кривих розсіювання нейтронів було спостережено невелику інтерференцію навіть при малих концентраціях ПАР (1%, ОДНФ в NaCl), що свідчить про присутність далекодії в системі. Для обробітку експериментальних результатів проводилось пряме моделювання кривих розсіювання системою еліпсоподібних частинок (еліпсоїд обертання) з скранованим кулонівським потенціалом:

$$V_c(r) = \pi \epsilon_0 \epsilon d^2 \psi_0^2 \exp[-\kappa(r-d)]/r \quad ; \quad r > d, \quad (4)$$

де d - діаметр частинки, g - відстань між центрами частинок, ψ_0 - поверхневий кулонівський потенціал, ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, ϵ - діелектрична проникність розчину і k - обернена довжина екранування Дебая-Хюнкеля.

Про можливість виникнення невеликого додатнього заряду на поверхні неіоногенних міцел було відомо ще в 60 роки, що пояснюється адсорбцією додатньо заряджених іонів оксисильними ланками молекул ПАР.

Модельними параметрами були: агрегаційне число; відношення півосей еліпсоїда обертання; кількість адсорбованих іонів; поправка в нормуючий множник та залишковий некогерентний фон. З одержуваних параметрів розраховувались середній розмір міцел і поверхневий кулонівський потенціал (таблиця 2).

Таблиця 2. Залежність параметрів міцел ОДНФ від концентрації солі в моделі системи частинок з екрануючим кулонівським потенціалом.

Відношення концентрацій сіль/ПАР	Середній радіус, нм	Поверхневий кулонівський потенціал, mV	Відношення півосей еліпсоїда обертання	Кількість адсорбованих іонів
0	4,02±0,12	0,81±0,08	1,85±0,05	3,0±0,3
6	3,98±0,11	1,5±0,1	2,00±0,05	17±1
30	3,70±0,12	2,75±0,2	2,77±0,07	55±5

З підвищенням електролітичної сили розчину розміри міцел ОДНФ зменшувались, що є протилежною тенденцією у порівнянні з міцелами іоногенних ПАР, а відношення півосей збільшується. Кількість адсорбованих іонів і поверхневий кулонівський потенціал зростають, в цей же час ефективне відштовхування між міцелами зменшується внаслідок підвищення екрануючої здатності розчинника. Останній результат підтверджується збільшенням ефективного радіуса інерції розсіюючої здатності міцел з збільшенням електролітичної сили розчину.

Для середніх концентрацій ПАР Тритон X-100 в водних розчинах NaBr одержані якісно схожі результати, що і для малих концентрацій ОДНФ. Для обробки експериментальних даних використовували такі інтегральні параметри кривих розсіювання.

Інваріант Порода

$$Q = \int d\Sigma(q)/d\Omega q^2 dq, \quad (5)$$

наближення Порода

$$d\Sigma(q)/d\Omega = A/q^4 + B, \quad (6)$$

величина середньозваженої хорди в міцелі

$$K = \int d\Sigma(q)/d\Omega q dq. \quad (7)$$

В результаті одержано середній радіус міцел R, радіус відношення між об'ємом і площею міцели R_p. Ці величини, а також їх відношення, що вказує на величину несферичності міцел приведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Залежність характеристик агрегатів Тритон X-100 з концентрацією солі NaBr.

NaBr, 10 ⁻³ моль/л	R, нм	R _p , нм	R/R _p
0	3,6±0,1	2,6±0,1	1,37
22,4	3,5±0,1	2,5±0,1	1,41
53	3,4±0,1	2,3±0,1	1,43

Отже у випадку малих і середніх концентрацій неіоногенних ПАР з підвищенням електролітичної сили розчину зменшуються агрегаційні числа, середній розмір і збільшується несферичність міцел. Зростають кількість адсорбованих іонів на поверхні міцели і поверхневий кулонівський потенціал, величина якого приблизно на порядок менша ніж у випадку міцел іоногенних ПАР. В цей же час зменшується ефективне відштовхування між міцелами.

Одержані результати частково підтвержують висновки зроблені Бехером [2] з експериментів по розсіюванню світла, а саме зменшення розмірів міцел неіоногенних ПАР з підвищенням електролітичної сили розчину для молекул з довжиною оксигістильної частини більше ніж 15 ланок, частково суперечать, тому що один з досліджувальних об'єктів Тритон X-100 має степінь оксигістилювання 9+10. Хоча треба зазначити, що концентрація ПАР в наших експериментах була вища. Вперше одержано величину адсорбції іонів на поверхні міцел неіоногенної ПАР і величину поверхневого кулонівського потенціалу.

В четвертій главі дисертації представлені результати структурних досліджень міцелярних розчинів іоногенної ПАР тридецилпиридиній бромід.

Загальний вигляд кривих диференційного перерізу розсіювання нейтронів (рис. 3) вказує на значну міжміцелярну взаємодію в системі, що характерно для заряджених міцел іоногенних ПАР.

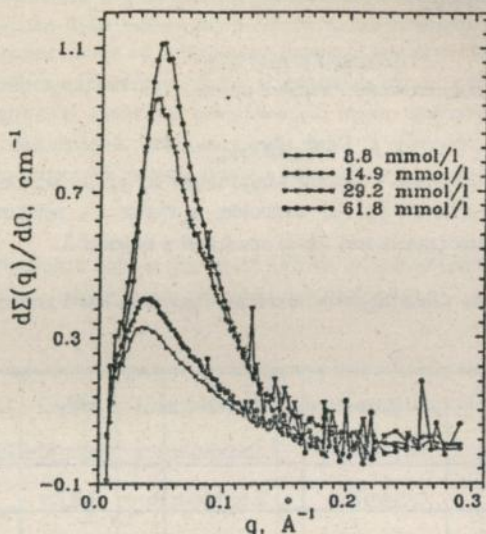


Рис. 3.
Криві
нейтронного
розсіювання
розчинами
ТПБ в D₂O.

В першому розділі четвертої глави приводяться результати по концентраційній залежності структури міцел ТПБ в інтервалі від 15×10^{-3} моль/л до 160×10^{-3} моль/л. При збільшенні концентрації ТПБ інтерференційний максимум зсувався в сторону більших векторів розсіювання, що вказувало на зменшення середньої відстані між міцелами.

Дані моделювались нами системою сферичних двохшаровими частинок з екранованим кулонівським потенціалом (1).

З концентрацією ТПБ агрегаційні числа міцел (рис. 4) і їх розміри зростають, а зміна в нахилі зростання ($\sim 80 \times 10^{-3}$ моль/л) вказує на існування другої критичної концентрації міцелоутворення, що, як правило, відбувається із зміною форми міцел. На жаль, якість одержаних експериментальних даних при $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ не дала змогу провести моделювання цього процесу.

Електростатичні параметри міцел: ступінь дисоціації молекул ПАР в міцелі, заряд міцели і поверхневий кулонівський потенціал зменшуються з концентрацією ПАР, але це зменшення значно сильніше ніж очікуване з кінетичної моделі [3] для фракційного заряду:

$$f.c. \sim 4\pi\epsilon_0 e \langle r \rangle k_B T / e^2 |z_k| \cdot \sum n_i |z_i|, \quad (8)$$

де $\langle r \rangle$ - середня відстань між іонами і міцелами $\langle r \rangle = (C_i + C_m)^{1/3}$ C_i - концентрація вільних молекул ПАР, C_m - концентрація міцел, z_k - заряд протиіонів, $\Sigma n_i |z_i|$ - заряд міцели, k_B - постійна Больцмана, T - абсолютна температура.

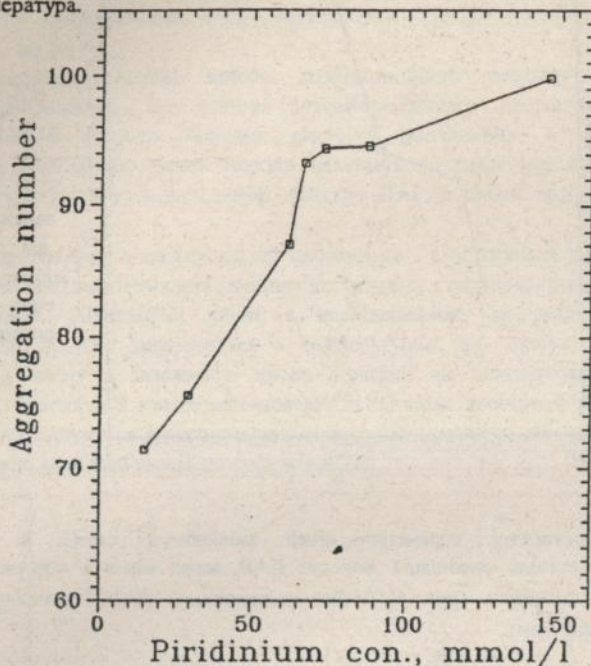


Рис. 4.
Агрегаційні
числа міцел
ТПБ від
концентрації
ПАР.

Одержаний результат вказує на важливість специфічної адсорбції протиіонів у випадку міцелярних систем.

В другому розділі четвертої глави досліджено вплив електrolітичної сили розчину на міцелярну будову і взаємодію міцел. В даному випадку ПАР (ТПБ) і неорганічна сіль (NaBr) мали спільний іон Br^- .

З підвищенням концентрації солі інтерференційний максимум спочатку зменшується, а при досягненні концентрації солі 66 ммоль/л зникає, що може бути пов'язано з двома факторами: збільшення скрануючої здатності розчинника і зменшення степеню дисоціації молекул ПАР (заряду і поверхневого потенціалу міцел), що формують міцелу.

Нами проведено моделювання даної системи сферичними частинками з екранованим кулонівським потенціалом (1). Одержана залежність агрегаційних чисел міцел з електrolітичною силою розчину (рис. 5) вказує на зростання міцел до певних розмірів (~ 110), а далі відбувається припинення збільшення

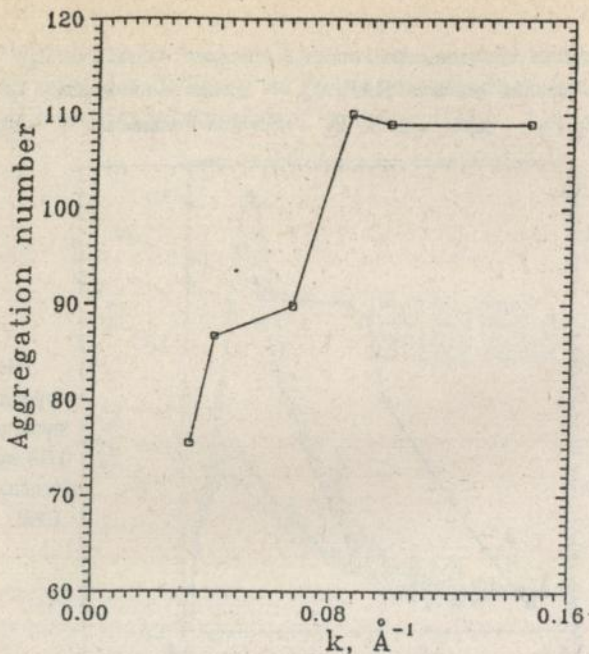


Рис. 5.
Агрегаційні
числа міцел
ТПБ в
залежності
від
екрануючої
сили
розчину.

Електростатичні параметри міцел змінюються схоже, а саме зменшуються степінь дисоціації молекул ПАР, заряд міцел і поверхневий кулонівський потенціал (рис. 6), і при концентрації 66×10^{-3} моль/л вони практично рівні нулю.

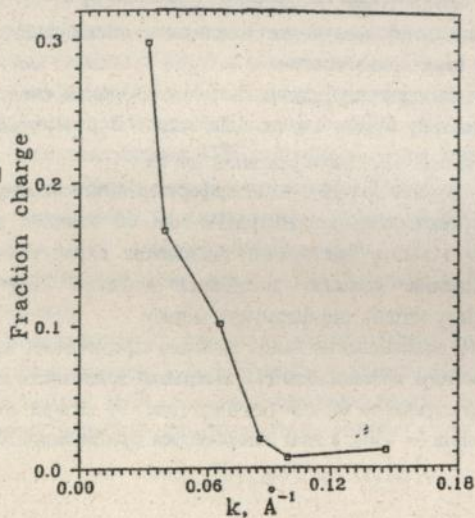


Рис. 6.
Фракційний
заряд
молекул
ТПБ в
міцелах
при
збільшенні
екрануючої
сили
розчину.

Одержаний результат частково суперечить загально прийнятій думці, що з підвищенням концентрації солі електростатичні параметри міцел практично не міняються, але в даному випадку були взяті ПАР і сіль із спільним іоном Bg^+ , що повинно було полегшувати адсорбцію іонів на поверхні міцел.

В третьому розділі четвертої глави представлені і обговорюються результати одержані при зміні температури 146×10^{-3} моль/л розчину ТПБ від $18^\circ C$ до $50^\circ C$.

Загальний вигляд кривих диференційного перерізу розсіювання нейтронів показує, що позиція інтерференційного максимуму незначно зсувається в сторону більших векторів розсіювання, а його висота зменшується. Ці два факти можуть вказувати на зміну агрегаційних чисел міцел і зміну степеню дисоціації молекул ПАР, а також скрануючої сили розчину.

Моделювання досліджуваної системи як і в попередніх випадках було проведено двошаровими сферичними частинками з скранованим кулонівським потенціалом. Агрегаційні числа в досліджуваному інтервалі температур практично лінійно зменшується з температурою, що вказує на перевагу лінійного члену в залежності чисел агрегації від температури для даної системи, виходячи з квазіхічної моделі [3]. Ступінь дисоціації молекул ТПБ (рис. 7) збільшується з підвищенням температури розчину, що узгоджується з кінетичною моделлю адсорбції протиіонів (2).

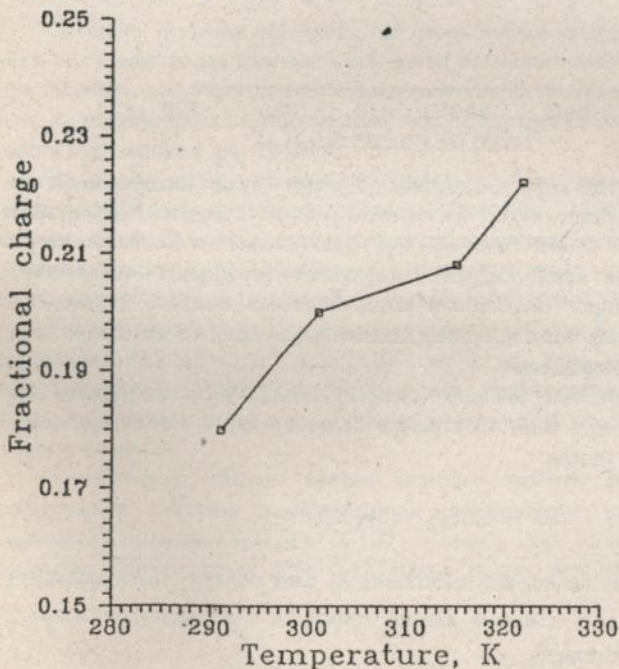


Рис.7.
Фракційний заряд молекул ТПБ в міцелах від температури розчину.

Цікаві залежності одержані для електричного заряду і поверхневого кулонівського потенціалу міцел. В першому наближенні, ці параметри можливо вважати незалежними від температури (зміни менші ніж 5% і лише незначно перевищують статистичну похибку вимірювань, див. рис. 8). Більш детальний аналіз показує зростання поверхневого потенціалу та зменшення електричного заряду.

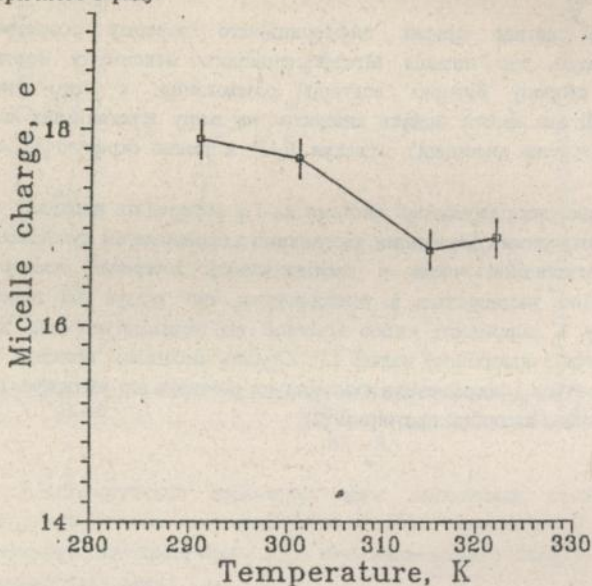


Рис. 8.
Електричний заряд міцел ТПБ від температури розчину.

Одержані параметри міцелярної системи були використані для розрахунку поверхневого натягу на поверхні міцели. Слідуючи Рукенштейну [4] зміна в вільній енергії Гібса ΔG при міцелоутворенні є наслідком трьох процесів: утворення нової поверхні і формування подвійного електричного шару; взаємодія міцел; ентропійний вклад. Величини кожного доданку (за винятком формування нової поверхні) для досліджувальних об'єктів при зміні температури було розраховано.

Після припущення, що ΔG (сумарне) повино бути постійним для сферичних міцел при зміні температури одержано вираз для поверхневого натягу на поверхні міцели

$$\Delta G^*_{T1} - \Delta G^*_{T2} = (S_{T2} - S_{T1}) \cdot \sigma \quad (9)$$

де S_{T2} і S_{T1} - це площі, що припадають на одну полярну групу молекули ТПБ, $\Delta G^*_{T1} - \Delta G^*_{T2}$ - зміна в вільній енергії Гібса за винятком доданку формування нової поверхні.

В таблиці 4 приведені величини вкладу різних доданків в зміну вільної енергії Гібсу, а також розрахункове значення поверхневого натягу в припущенні, що σ не змінюється в інтервалі [T₁, T₂].

Таблиця 4. Вклад в зміну вільної енергії Гібса для міцелярної системи ТПБ в залежності від температури: ΔG_1 - енергія формування подвійного електричного шару, ΔG_2 - вклад взаємодії міцел, ΔG_3 - ентропійний вклад, нормовані на одну молекулу ПАР в міцелі; S - площа однієї молекули ПАР в міцелі, σ - поверхневий натяг на поверхні міцели.

T, K	ΔG_1 , 10 ⁻²² Дж	ΔG_2 , 10 ⁻²² Дж	ΔG_3 , 10 ⁻²² Дж	ΔG^* , 10 ⁻²² Дж	S, нм ²	σ , мН/м
291	-5,5	0,02	-4,24	-9,7	1,05	
301	-6,35	0,025	-4,88	-11,2	1,09	4±1
315	-6,5	0,035	-5,55	-12,0	1,12	3±1
322	-7,05	0,039	-5,96	-12,9	1,14	6±2

Одержані значення показують, що переважаючий вклад в зміну вільної енергії Гібсу вносять два доданки: формування подвійного електричного шару і ентропійний вклади. Величина поверхневого натягу на поверхні міцел узгоджується з теоретичними припущеннями, що поверхневий натяг для міцел повинен бути меншим ніж 10 мН/м.

В п'ятій главі представлені результати дослідження дисперсій графітизованої сажі в водних розчинах Тритону X-100. Зразки були приготовлені шляхом ультразвукового диспергування графітизованої сажі (ГС) в розчинах Тритону X-100. Дослідження проводились двома методами: методом малокутового розсіювання нейтронів та методом електронної мікроскопії.

Густини здатності нейтронного розсіювання Тритону X-100 і ГС значно відрізняються (1,8 10¹⁰ см⁻² і 6,5 10¹⁰ см⁻²), що дало змогу ефективно застосувати методику варіації контрасту в малокутових експериментах. Криві нейтронного розсіювання при трьох різних контрастах і модельні залежності приведені на рис. 9.

З загального вигляду кривих можливо зробити заключення, що досліджувальна система складається з композиційних частинок ГС з адсорбованим шаром Тритону X-100 і міцел, які стають практично невидимими при контрасті 50% D₂O. Нахил кривих розсіювання в області

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

малих векторів розсіювання вказує на фрактальну структуру утворених агрегатів ГС.

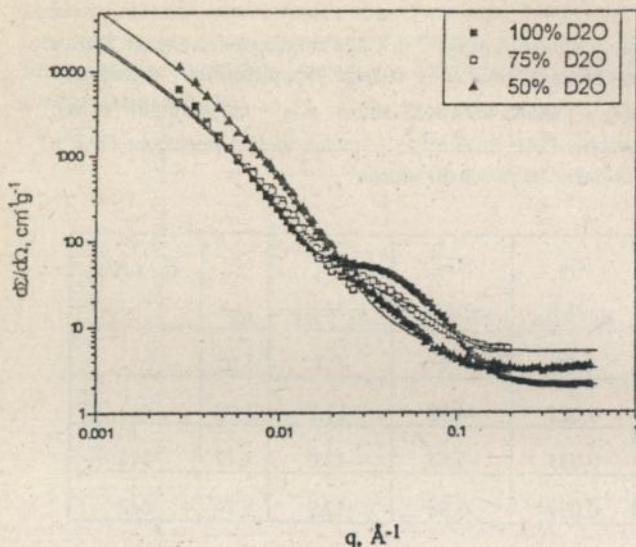


Рис. 9.
Криві диференційного перерізу нейтронного розсіювання дисперсіями ГС стабілізованими Тритоном X-100 із зміною ізотопного складу води (100, 75, 50 % D₂O) і фрактальна модель.

Для результатів малокутових експериментів диференційний переріз розсіювання зв'язувався з фрактальною розмірністю D за допомогою виразу

$$d\Sigma(q)/d\Omega \sim q^{-D}. \quad (10)$$

Одержані значення фрактальної розмірності становили величини 3; 2,3; 2,5 відповідно для 100%, 75% і 50% розчинів D₂O. Це вказує на складність внутрішньої будови досліджуваної системи. При 75 % D₂O густини середніх розсіюючих здатностей розчинника і диспергованих частинок найбільш близькі, отже основний внесок в розсіювання вносять внутрішні неоднорідності, що веде до зменшення "видимої" фрактальної розмірності. Схожий результат було одержано для дисперсій ГС в полімерних розчинах [5].

При аналізі результатів для концентрацій Тритону X-100 менших ніж ККМ виявлено вклад від міцелярного розсіювання, що свідчить про зсув в значенні ККМ внаслідок присутності дисперсій ГС.

Як вже було зауважено вище при контрасті 100% D₂O значно проявляється міцелярний вклад в розсіювання. При збільшенні концентрації ПАР міцелярна амплітуда розсіювання зростає повільніше, що вказує на добудову

шару адсорбованого Тритону X-100 на поверхні частинок ГС. При контрасті 50% D₂O основний вклад в розсіювання вносять дисперсії ГС (для Тритону X-100 різниця в густинах розсіювання практично дорівнює нулеві). Після нормування розсіювання на концентрацію ГС одержано, що структура частинок ГС не змінюється із зростанням концентрації ГС і Тритону X-100. Вимірювання дисперсій ГС у воді і порівняння з ГС у Тритон X-100-вода показали, що присутність Тритону X-100 не веде до зміни в фрактальній структурі частинок. Моделювання експериментальних результатів базувалося на висновках зроблених вище: з інтегральних характеристик кривих розсіювання, даних електронної мікроскопії і припущення, що зміна ізотопного складу розчинника не веде до зміни структури диспергованих частинок.

Проводилось одночасне моделювання трьох кривих розсіювання при різних контрастах. Була вибрана слідуюча модель: еліпсоїд обертання для міцел Тритону X-100 та фрактальна структура, що складається з полідисперсних двохшарових куль (ГС і адсорбований шар Тритону X-100). Структурний фактор для фрактальної структури був вибраний у вигляді

$$S(q) = 1 + D\Gamma(D-1)\sin[(D-1)\text{tg}^{-1}(q\xi)] / [(qR)^2(1+(q\xi)^2)^{(D-1)/2}], \quad (11)$$

де ξ - максимальний розмір фрактальної поведінки, приблизно відповідає максимальному розміру агрегата, R - радіус елементарної кулі.

Модель описує криві розсіювання (рис. 9), але величина нормованого квадрату середнього відхилення (9) вказує на недостатньо точно враховані особливості внутрішньої структури частинок ГС.

Одержані параметри міцел Тритону X-100 узгоджуються з результатами одержаними для розчинів ПАР у воді.

На основі вибраної моделі одержано, що частинки ГС стабілізовані Тритоном X-100 характеризуються слідуючими параметрами: фрактальна розмірність - $3,6 \pm 0,2$; середній радіус куль ГС, що формують фрактальну структуру - $(1,9 \pm 0,1)$ нм; дисперсія розподілу по радіусам - $(14,2 \pm 0,2)$ нм; товщина шару Тритону X-100 - $(3,1 \pm 0,1)$ нм, ξ максимальний розмір фрактального агрегату - $(10,7 \pm 0,2)$ нм.

Одержано фрактальний тип структури дисперсій графітислованої сажі у водних розчинах Тритону X-100, основні параметри, а також виявлено зсув величини ККМ при присутності дисперсій ГС в розчинах Тритону X-100.

ВИСНОВКИ

1. Дані малокутового розсіювання нейтронів при дослідженні будови міцел неіоногенних ПАР з одним і двома алкільними ланцюгами в залежності від концентрації ПАР вказують на незмінність розмірів і близьку до сферичної форму міцел в інтервалі малих концентрацій, а також зміну в характері взаємодії міцел.

2. Вплив неорганічної солі на міцели неіоногенних ПАР проявляється в зменшенні агрегаційних чисел міцел і збільшенні поверхневого кулонівського потенціалу.

3. Залежності агрегаційних чисел, фракціонного заряду, електричного заряду і поверхневого кулонівського потенціалу міцел іоногенної ПАР ТПБ від концентрації ПАР, електролітичної сили розчину та температури узгоджуються з квазіхімічною моделлю міцелотворення.

4. За допомогою даних по малокутовому розсіюванню нейтронів одержано значення поверхневого натягу міцел іоногенної ПАР.

5. Дисперсії графітізованої сажі стабілізовані неіоногенною ПАР формують фрактальні структури, при цьому ККМ зменшується.

6. Запропонована модель для дисперсій графітізованої сажі в доброму наближенні відображає експериментальні дані по малокутовому розсіюванню нейтронів.

Список цитованої літератури:

1. Goyal P. S., Menon S. V. G., Dasannacharya B. A., Thiyagarajan P. // Abstracts International Conference on Neutron Scattering, Sednai, Japan, 11-14 October 1994 P2-C-8
2. Becher P. // J. Colloid Sci. - 1962. - v.17. - P. 325-331.
3. Русанов А. И. " Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ " - Спб: Химия, 1992. - 280 с.
4. Ruchenstein E., Chi J. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. - 1975. - v. 71. - P. 1690-1707.
5. Hjelm R. P. Jr., Wampler W. A., Seeger P. A., Gerspacher M. // J. Matter. Res. - 1994. - v. 9. - P. 3210-3222.

Основний зміст дисертації викладано в наступних роботах:

1. Булавин Л. А., Гарамус В. М., Останевич Ю. М. Малоугловое рассеяние нейтронов в растворах поверхностно-активных веществ. Препринт КИЯИ-93-3, Киев, 1993, 8 с.

2. Булавин Л. А., Гарамус В. М., Останевич Ю. М. Малоугловое рассеяние нейтронов в водных растворах оксиэтилированного диизононилфенола. Препринт КИЯИ-93-22, Киев, 1993, 20 с.

3. Поп Г. С., Гарамус В. М., Мищенко Н. И., Останевич Ю. М. Исследование структуры мицелл и межмицеллярного взаимодействия в водных растворах оксиэтилированного диизононилфенола методом малоуглового рассеяния нейтронов. Коллоидный журнал, 1994, N 3, с. 416-421.

4. Bulavin L. A., Garamus V. M., Ostanevich Yu. M. Study of Micellar Solutions of Ethoxylated Diisononylphenol by Small-Angle Neutron Scattering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1995, v.94, P. 53-57.

5. Bulavin L. A., Garamus V. M., Ostanevich Yu. M.

"The Study of Micellar Solutions of Ethoxylated Diisononylphenol by Small-Angle Neutron Scattering"

In "Report of Activity 1992-1993" Ed. by V.L.Aksenov, Yu.V.Taran
Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, 1994, P.168-170

6. Garamus V. M., Pedersen J. S.

2.7.6 "Carbon Black Dispersion in Non-Ionic Surfactant Water Solutions"

"Annual Progress Reports of Department of Solid State Physics 1 January - 31
December 1994" ed. P.-A. Lindgard, K. Bechgaard, K. N. Clausen, R.
Feidenhans'l, and I. Johannsen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark,
1995, p.98

7. Булавин Л. А., Гарамус В. М., Кармазина Т. В. Исследования мицеллярных растворов неиногенного ПАВ методом малоуглового рассеяния нейтронов. Український хімічний журнал, 1995, т. 61.

Аннотация

Гарамус В. М. Свойства мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ по данным малоуглового рассеяния нейтронов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14. - теплофизика и молекулярная физика, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1995.

Защищается 7 научных работ, в которых проведены исследования мицеллярных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с одной и двумя алкильными цепями и ионогенного ПАВ в водных и водно-солевых растворах, дисперсий графитизированной сажи в растворах неионогенного ПАВ с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. Получены структурные и электростатические параметры мицелл ионогенных и неионогенных ПАВ. Из данных нейтронного рассеяния произведена оценка поверхностного натяжения на поверхности мицелл ионогенного ПАВ. Дисперсии графитизированной сажи понижают ККМ неионогенного ПАВ. Агрегаты графитизированной сажи моделировались фрактальной структурой.

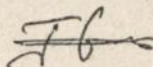
Abstract

Garamus V. M. Measurements of the properties of surfactant micellar solutions by small angle neutron scattering.

A dissertation is submitted for the candidate degree in physic-mathematical sciences according to the specialty 01.04.14. - physics of heat and molecular physics. Kiev Tarasa Shevchenko University, 1995.

Seven scientific papers are comprising the defense in which the research of micellar solutions of non-ionic surfactants with one and two alkyl chains, an ionic surfactant in water and water-salt solvents, and the dispersions of graphitized carbon black in solutions of non-ionic surfactant was performed. The structural and electrostatic parameters of micelles of the non-ionic and ionic surfactants were obtained; the value of micellar surface tension was calculated from the SANS data. The dispersions of graphitized carbon black are modelled by fractal structure. It is shown that dispersions of graphitized carbon black decrease the critical micellar concentration of non-ionic surfactants.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, міцела, малокутове розсіювання нейтронів.



Підп. до друку 31.07.95. Формат 60x84/16. Папір офс.
Друк. офс. Умов. друк. л. 10. Умов. фарб.-відб. 13
Обл.-вид. л. 10. Тираж 80. прим. Зам. 650.

Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

143250

AB 32.803

AB 32.803