



УДК 538.97

© 2010

Академік НАН України Л. А. Булавін, О. І. Іваньков, А. І. Куклін,  
А. Х. Ісламов

## Комплексне дослідження міцелоутворення у водній системі з катіонним ПАР

*За допомогою малокутового розсіяння нейтронів, кондуктометричного та денсиметричного методів вивчені потрійні водні системи з участю катіонних ПАР. Дані малокутового розсіяння нейтронів на заряджених міцелах були оброблені за допомогою моделі перемасштабованої середньосферичної апроксимації Хайтера–Хансена. Визначена залежність числа агрегації, розмірів міцел, ступеня їх дисоціації від температури рідинної системи, концентрації поверхнево-активної речовини та концентрації домішок NaBr.*

**1.** Макроскопічні властивості міцелярних рідинних систем вивчені досить детально. Так, макроскопічними методами можна визначати початок процесу міцелоутворення в системі, а також визначати критичну концентрацію міцелоутворення [1]. Зв'язок макроскопічних та мікроскопічних властивостей міцелоутворення можна простежити, вивчаючи форму, розміри та числа агрегації міцел, взаємодію між ними залежно від концентрації ПАР, температури рідинної системи, тиску та наявних домішок. Самоузгодити результати спостережень дозволяє комплексне застосування різних фізичних методів дослідження, в тому числі і методу малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) [2].

Раніше метод МКРН був успішно застосований для дослідження міцелярних систем з неіонними ПАР [3–5]. На часі є дослідження міцелярних систем з іонними ПАР. Однією з таких систем є  $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br-D_2O$ . Вміщення солі в таку рідинну систему, як показано в роботі [6], призводить до того, що міцели набувають форми сильно витягнутих еліпсоїдів. Дана робота є спробою оцінити можливість конденсації іонів бромиду на поверхні міцели, що може спричинити зміну форми та розмірів міцели. Структурні параметри міцел тетрадецилтриметиламоній бромиду (ТТАБ), а саме розміри, число агрегації, ступінь дисоціації міцел, досліджені залежно від концентрації наявних домішок NaBr в рідинній системі та її температури.

**2. Приготування зразків.** Нами була виготовлена міцелярна рідинна система — ТТАБ — вода з концентрацією ТТАБ 50 ммоль/л. До неї ми додавали домішки NaBr, в результаті чого були отримані потрійні рідинні системи тетрадецилтриметиламоній бромід —

вода — NaBr з концентраціями NaBr відповідно 25, 50, 100, 200, 400 та 800 ммоль/л. Для приготування міцелярних рідинних систем ПАР ми використовували сухий ТТАБ фірми Sigma-Aldrich Co (вміст ТТАБ — 99%), H<sub>2</sub>O подвійного очищення та D<sub>2</sub>O фірми Ізотоп (Москва) (вміст D<sub>2</sub>O — 99,8%). Для дослідів з малокутового розсіяння нейтронів зразки розміщувалися у кварцовій кюветі Hellma з довжиною пробігу нейтронів 1 або 2 мм.

**3. Експеримент.** Для дослідження структури та фізичних властивостей міцелярної системи C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br — вода ми застосували денсиметричний, кондуктометричний методи та МКРН.

Експерименти з МКРН були проведені нами на модернізованому спектрометрі ЮМО [7] у дводетекторному варіанті [8, 9]. Установка розташована на імпульсному реакторі ІБР-2 Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Росія). Доступний в експерименті модуль переданих хвильових векторів  $q$  становив від  $7 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Інтенсивність розсіяння нейтронів в досліджуваній рідинній системі може бути записана у вигляді:

$$I = n \langle F^2(q) \rangle S(q), \quad (1)$$

де  $n$  — концентрація частинок;  $F(q)$  — формфактор, який відповідає інтенсивності розсіяння нейтронів окремою міцелюю.

Для структурного фактора  $S(q)$  маємо вираз [10]

$$S(q) = 1 + V^{-1} \left[ \int (g(r) - 1) \exp(iqr) d^3r \right], \quad (2)$$

де  $g(r)$  — парна кореляційна функція;  $V$  — об'єм, що припадає на одну міцелю.

При обробці даних щодо МКРН ми використовували формфактор у вигляді еліпсоїда обертаня з півосями  $a = b \neq c$  [11].

За відсутності взаємодії між міцелами  $S(q) = 1$ , і тоді експериментальні дані з малокутового розсіяння нейтронів можна апроксимувати з урахуванням лише формфактора. Для цього ми використовували програму Fitter [12]. За наявності взаємодії між міцелами необхідно враховувати структурний фактор. Для його знаходження слід розв'язати рівняння Орнштейна–Черніке. В цьому випадку для апроксимації експериментальних даних ми використовували програму FISH. Хайгером і Хансеном [13] було розвинено метод знаходження структурного фактора — метод перемасштабованої середньосферичної апроксимації (ПССА), згідно з якою взаємодія між міцелами забезпечується екрануючим потенціалом Кулона  $V_c(r)$  [13]:

$$V_c(r) = \pi \varepsilon \varepsilon_0 d^2 \psi_0^2 \exp[-\kappa(r - d)]/r, \quad r > d, \quad (3)$$

де  $d$  — діаметр частинок;  $r$  — відстань між іонами;  $\varepsilon$  — діелектрична проникність середовища;  $\varepsilon_0$  — діелектрична константа середовища;  $\kappa$  — обернений радіус Дебая;  $\psi_0$  — поверхневий потенціал міцели, що має заряд  $z$ :

$$\psi_0 = \frac{z}{\varepsilon \varepsilon_0 \langle d \rangle (2 + \kappa \langle d \rangle)}. \quad (4)$$

Обернений радіус Дебая  $\kappa$  у виразах (3) та (4) визначався за допомогою іонної сили рідинної системи за формулою

$$\kappa = \left[ \frac{2Je^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

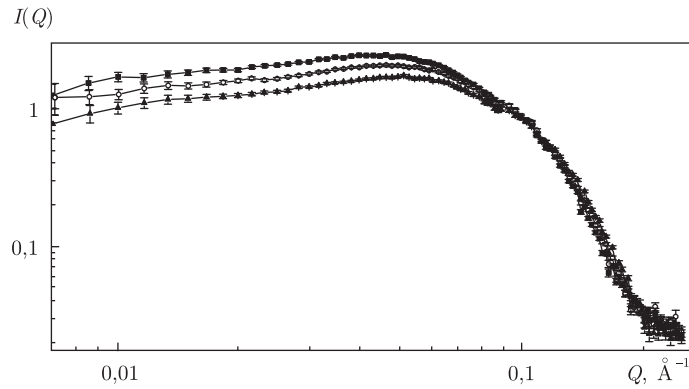


Рис. 1. Малокутове розсіяння нейтронів на потрійній рідинній системі ТТАБ–D<sub>2</sub>O–NaBr при: ■ — 25 °С; ○ — 40 °С; ▲ — 60 °С. Концентрація ТТАБ — 50 ммоль/л, концентрація NaBr — 25 ммоль/л

де  $J$  — іонна сила рідинної системи. Для міцелярної рідинної системи маємо:

$$J = \text{ккм} + \frac{1}{2}\alpha C, \quad (6)$$

де ккм — критична концентрація міцелоутворення ТТАБ;  $\alpha$  — ступінь дисоціації міцели;  $C$  — концентрація ПАР у системі.

На рис. 1 наведені криві малокутового розсіяння нейтронів для потрійної міцелярної системи ТТАБ–D<sub>2</sub>O–NaBr, концентрація ТТАБ яких дорівнює 50, а концентрація NaBr — 25 ммоль/л. В табл. 1 подано отримані в результаті обробки нейтронних даних параметри міцел як еліпсоїдів обертання. Тут  $a = b$ ,  $c$  — півосі еліпсоїда обертання;  $N_{\text{agg}}$  — так зване число агрегації або кількість мономерів ПАР в міцелі;  $Z$  — заряд міцели;  $\alpha$  — ступінь дисоціації міцели.

Для апроксимації даних щодо МКРН необхідна інформація про об'єм, що припадає на одну молекулу ПАР в рідинній системі. Таку інформацію ми одержали, використовуючи денсиметричний метод. Дослідження густини міцелярних рідинних систем

Таблиця 1. Параметри заряджених міцел у потрійній рідинній системі ТТАБ — вода — NaBr. Концентрація ТТАБ дорівнює 50 ммоль/л

C <sub>NaBr</sub> , ммоль/л	25 °С					
	$a = b$ , Å	$c$ , Å	$Z_0$	$N_{\text{agg}}$	$\alpha$ , МКРН/Конд.	$\chi^2$
0	19,9	30,22	22,85	95	0,24/0,26	2,12
25	20,45	34,24	24,37	113	0,212/0,219	2,33
50	20,58	36,4	23,06	120	0,192/0,177	2,52
100	21,16	37,82		133	/0,094	2,38
200	18,92	79,5		324		2,95
400	19,21	152,8		642		3,45
40 °С						
0	19,34	27,67	20,97	83	0,253/0,297	2,09
25	19,88	30,69	21,32	96	0,266/0,261	2,07
50	20,00	31,84	23,642	101	0,233/0,225	2,07
100	20,2	32,14		103	/0,154	4,95
200	20,4	41,74		137	/0,011	3,35
400	18,62	90,55		370		2,04

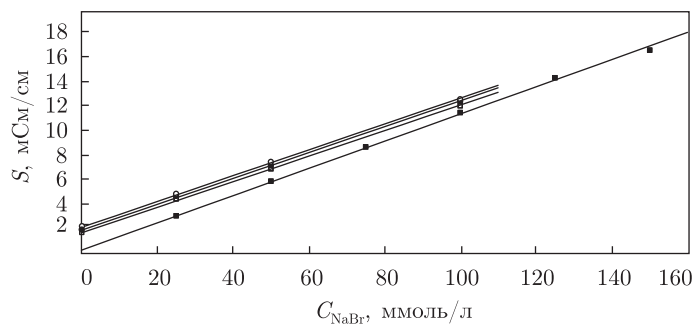


Рис. 2. Концентраційна залежність питомої провідності потрійної рідинної системи ТТАБ–Н<sub>2</sub>О–NaBr при: □ – 25 °С; ● – 40 °С; ○ – 60 °С; ■ – відповідає розчину NaBr. Концентрація ТТАБ – 50 ммоль/л

ТТАБ–Н<sub>2</sub>О–NaBr були проведені з використанням денсиметра DMA 60 фірми Anton PAAR. Температура зразка підтримувалася з похибкою  $\pm 0,02$  °С. За допомогою отриманих густин рідинних систем ПАР були визначені “видимі” об’єми молекули ПАР  $V_\phi$  у системі за формулою:

$$V_\phi = \frac{M}{\rho} + 10^3 \frac{V_0 \rho_0 - \rho}{c\rho}, \quad (7)$$

де  $c$  – молекулярна концентрація ПАР;  $M$  – молекулярна маса ПАР;  $V$ ,  $V_0$ ,  $\rho$ ,  $\rho_0$  – відповідно об’єми та густини розчину і розчинника.

Об’єм  $V$ , що припадає на молекулу ТТАБ, можемо отримати з “видимого” об’єму  $V_\phi$ :  $V = 10^{24} V_\phi / N_A$ , де  $N_A$  – число Авогадро.

Заряд міцел можна знайти не тільки з нейтронних даних, застосовуючи модель Хайтера–Хайсена, а й з кондуктометричних вимірювань, що дозволяє обчислити ступінь дисоціації  $\alpha$  міцел двома незалежними шляхами.

Кондуктометричні дослідження проводилися нами на кондуктометрі CHECK MATE 90 фірми CIBA CORNING.

На рис. 2 наведено отримані криві концентраційної залежності питомої провідності водного розчину NaBr та потрійних міцелярних рідинних систем ТТАБ–Н<sub>2</sub>О–NaBr за різних температур. Для оцінки ступеню дисоціації міцел ми використали певні припущення: 1) ми вважаємо що питома провідність є адитивною величиною і складається з провідності рідинної системи за рахунок руху іонів дисоційованої солі електроліту NaBr та провідності за рахунок руху протийонів дисоційованих мономерів ПАР; 2) аби виключити внесок іонів дисоційованої солі NaBr в провідність рідинної системи ТТАБ–Н<sub>2</sub>О–NaBr, ми знаходили різницю питомої провідності потрійної рідинної системи та водного розчину NaBr з такою самою концентрацією NaBr. Тоді ступінь дисоціації міцели  $\alpha$  може бути оцінена, якщо поділити знайдене значення питомої провідності рідинної системи на значення питомої провідності розчину NaBr еквівалентної концентрації. Отримана залежність ступеню дисоціації від концентрації NaBr у потрійних рідинних системах за різних температур показана на рис. 3.

Існує припущення, що іони солі NaBr можуть осідати на заряджені міцели [14], тим самим змінюючи її розмір. Для перевірки даного припущення нами були проведені дослідження зміни густини розчинів ТТАБ. На рис. 4 наведено залежність об’єму, що припадає на молекулу ПАР, від концентрації електроліту в системі. Як бачимо, в межах похибки експерименту об’єм на одну молекулу ПАР не змінюється. З цього слід зробити висновок про те,

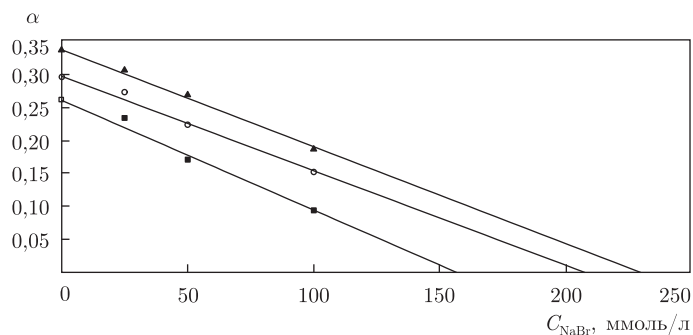


Рис. 3. Концентраційна залежність ступеня дисоціації міцел в потрійній рідинній системі ТТАБ–H<sub>2</sub>O–NaBr при: ■ — 25 °С; ○ — 40 °С; ▲ — 60 °С. Концентрація ТТАБ — 50 ммоль/л

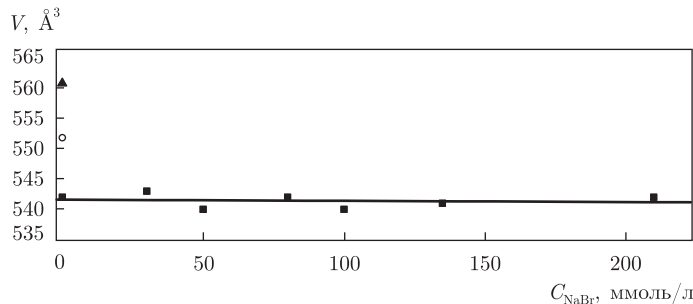


Рис. 4. Залежність об'єму, що припадає на одну молекулу ТТАБ, в потрійній рідинній системі від концентрації NaBr при: ■ — 25 °С; ○ — 40 °С; ▲ — 60 °С. Концентрація ТТАБ — 50 ммоль/л

що іон бром не осідає на міцели, а тому він і не впливає на параметри міцел. Зауважимо, що отримані нами денсиметричним методом дані узгоджуються з даними роботи [13].

Звернемо увагу на те, що в табл. 1 наведені значення параметра дисоціації міцели  $\alpha$ , який ми отримали незалежно як нейтронним, так і кондуктометричним методами. Як бачимо, в межах похибки експерименту, яка становила  $\pm 0,02$  для температур 25 °С та 40 °С, ці значення збігаються. Аналіз табл. 1 показує, що з підвищенням температури рідинної системи важка вода — ТТАБ розміри міцел і число агрегації зменшуються, в той час як дисоціація міцел зростає. Разом з тим, додавання солі веде до зростання розмірів міцел, збільшення числа агрегації та зменшення ступеню дисоціації і заряду міцели.

На закінчення зробимо такі висновки.

За допомогою методу малокутового розсіяння нейтронів, денсиметричного та кондуктометричного методу досліджено вплив домішок NaBr та температури на процес міцелоутворення в рідинній системі D<sub>2</sub>O–C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br. Показано, що іони бром не осідають на міцелу. Визначено, що з підвищенням температури розміри міцел і число агрегації зменшуються, тоді як ступінь дисоціації міцел зростає. Додавання солі електроліту в систему катіонна ПАР — вода призводить до збільшення розмірів міцел та числа агрегації і, водночас, до зменшення ступеня дисоціації міцел та їх заряду.

1. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. — Ст.-Петербург: Химия, 1992. — 280 с.
2. Bulavin L. A., Garamus V. M., Ostanevich Yu. M. The study of micellar solutions of ethoxylated diisoponylphenol by small angle neutron scattering // Report of Frank Laboratory Activity, Joint Institute for Nuclear Research. — Dubna, 1994. — P. 168–169.

3. *Bulavin L. A., Garamus V. M., Ostanevich Yu. M.* Study of micellar solution of ethoxylated diiso-nonyl-phenol by SANS // *Colloids and Surface A.* – 1995. – **94.** – P. 53–57.
4. *Булавин Л. А., Карамзина Т. В., Гарамус В. М., Штанько С. П.* Мицеллярные растворы тритона X-100. Данные малоуглового рассеяния нейтронов // *Коллоид. журн.* – 1995. – **57.** – С. 856–859.
5. *Булавин Л. А., Гарамус В. М., Карамзина Т. В., Авдеев М. В.* Структура мицеллярных агрегатов неионных ПАВ в водно-солевых растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов // *Там же.* – 1997. – **59 (1).** – С. 30–35.
6. *Itae T., Ikeda S.* Sphere-rod transition of micelles of tetradecyltrimethylammonium halides in aqueous sodium halide solutions and flexibility and entanglement of long rodlike micelles // *J. Phys. Chem.* – 1986. – **90.** – P. 5216–5223.
7. *Ostanevich Yu. M.* Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* – 1988. – **15.** – P. 91–103.
8. *Куклин А. И., Исламов А. Х., Ковалев Ю. С. и др.* Оптимизация двухдетекторной системы малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО для исследования нанообъектов // *Поверхность.* – 2006. – **6.** – С. 73–84.
9. *Kuklin A. I., Islamov A. K., Gordeliy V. I.* Two-detector system for small-angle neutron scattering // *Neutron News.* – 2005. – **16.** – P. 16–18.
10. *Teixeira J.* Introduction to small angle neutron scattering technique applied to colloidal science / *Structure and dynamics of strongly interacting colloids and supramolecular aggregates in solution* // Ed. by S. H. Chen, J. S. Huang and P. Tartaglia. – Dordrecht: Kluwer. – 1992. – P. 635–658.
11. *Свергун Д. И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – Москва: Наука, 1986. – 280 с.
12. *Soloviev A. G., Stadnik A. V., Islamov A. H., Kuklin A. I.* Fitter. The package for fitting a chosen theoretical multi-parameter function through a set of data points. Application to experimental data of the yumo spectrometer // *Communication of the Joint Institute for Nuclear Research.* – 2008. – E10–2008. – **2.**
13. *Hansen J.-P., Hayter J. B.* A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions // *Mol. Phys.* – 1982. – **46.** – P. 651–656.
14. *Eckold G., Gorski N.* Small-angle neutron scattering from tetradecyltrimethylammonium bromide in NaBr aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2001. – **183–185.** – P. 361–369.
15. *De Lisi R., Milioto S., Verrall R. E.* Partial Molar volumes and compressibilities of alkyltrimethylammonium bromides // *J. of Sol. Chem.* – 1990. – **19.** – P. 665–692.

*Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Об'єднаний інститут ядерних  
досліджень, Дубна, Росія*

*Надійшло до редакції 01.12.2009*

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, O. I. Ivan'kov, A. I. Kuklin, A. Kh. Islamov**

### **The complex study of the formation of micelles in a water-cation surfactant system**

*By means of small-angle neutron scattering, conductometry, and densimetry, triple water systems with cationic surfactants are studied. The rescaled mean spherical approximation by Hayter–Hansen is used to treat the small-angle neutron diffraction data for charged micelles. The dependences of the aggregation number, size of micelles, and their degree of dissociation on the liquid system temperature, the concentration of a surfactant, and the concentration of NaBr are found.*