

Изучение структуры смешанных мицеллярных растворов на основе неионного и двух катионных поверхностно-активных веществ методом малоуглового рассеяния нейтронов

© A. Rajewska^{1,2}, K. Medrzycka³, E. Hallmann³

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

² National Centre for Nuclear Research
Swierk-Otwock, Poland

³ Gdansk University of Technology,
Gdansk, Poland

E-mail: aldonar@jinr.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована агрегация в смешанных водных системах на основе неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — монотетрадецилового эфира гептаэтиленгликоля ($C_{14}E_7$) — и катионных ПАВ — цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ). Представлены предварительные результаты изучения поведения водных растворов $C_{14}E_7$ (для концентрации 0.17%) при добавлении разного небольшого количества классических катионных ПАВ (ЦТАБ и ЦТАХ).

1. Введение

В настоящее время проводятся интенсивные исследования экспериментальными и теоретическими методами структур и свойств смешанных растворов, сформированных из двух типов поверхностно-активных веществ (ПАВ), особенно неионных и ионных ПАВ, поскольку свойства смешанных систем во многих случаях лучше, чем свойства отдельных компонентов [1–24]. Принимая во внимание тот факт, что неионные ПАВ имеют тенденцию к идеальному смешиванию, можно ожидать, что большие отклонения от идеального поведения должны проявляться для смесей с определенными взаимодействиями между двумя типами ПАВ. Хотя синергетическое поведение смешанных систем ПАВ исследуется достаточно давно, получение информации о поведении разных видов молекул ПАВ в смешанных растворах остается актуальной задачей.

Молекулы ПАВ самоассоциируются в разбавленных водных растворах, давая агрегаты различного типа, формы и размера, такие как маленькие глобулярные мицеллы, большие цилиндрические мицеллы, сферические везикулы и т. д. Характеристики образованных агрегатов определяются молекулярной структурой ПАВ, а также свойствами раствора, такими как концентрация, температура, ионная сила и т. д. Выявление взаимосвязи между агрегацией и различными молекулярными характеристиками растворов поверхностно-активных веществ — основа понимания явления самосборки ПАВ. Пионером в этой области был Танфорд [25], который предложил феноменологическое выражение для изменения свободной энергии мицеллообразования.

Целью настоящей работы является исследование смешанных систем неионного ПАВ $C_{14}E_7$ с катионным ПАВ методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) с определением формы и размера мицелл. МУРН, а также

малоугловое рентгеновское рассеяние являются эффективными методами для получения информации о структуре смешанных мицелл и часто применяются [2,17,26] на практике. Также в ходе работы была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) методом поверхностного натяжения.

2. Эксперимент

2.1. Химические вещества. Все исследованные растворы готовились в тяжелой воде (D_2O , степень дейтерирования 99.9%). Использовались образцы ПАВ: монотетрадецилового эфира гептаэтиленгликоля ($C_{14}E_7$), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ) фирмы „Fluka“ без дополнительной очистки. ККМ составляет $1.5 \cdot 10^{-5}$ М для неионного ПАВ $C_{14}E_7$ в воде, для $C_{14}E_7 + ЦТАБ + D_2O$ равна $3.4 \cdot 10^{-5}$ М, ККМ для $C_{14}E_7 + ЦТАХ + D_2O$ равна $5.32 \cdot 10^{-5}$ М (все ККМ определены при температуре $25^\circ C$).

2.2. Измерения ККМ. Измерения проводились на тензиометре фирмы Krüss DSA 10 MK2 методом анализа формы капли раствора. Критическая концентрация мицеллизации ПАВ получена из зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ с ростом концентрации уменьшается резко до точки ККМ. После достижения точки ККМ оно становится постоянным. Таким образом, кривая поверхностного натяжения составлена из двух линейных участков, которые пересекаются в точке ККМ.

Поверхностное натяжение получено инструментом для анализа формы капли раствора (DSA 10, Krüss, Германия). Измерения контролировались с помощью компьютерных программ анализа изображения и формы капли. Капли растворов ПАВ были сформированы на

иголке автоматизированного шприца. Время достижения равновесия было порядка 30 min. Для каждого раствора измерения проводились пять раз, и дисперсия результатов поверхностного натяжения была не больше 0.2 mN/m. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2.3. Измерения МУРН. Спектры МУРН измерялись на дифрактометре ЮМО по времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Специфические особенности этого дифрактометра были описаны в деталях ранее [18]. Использовались нейтроны в диапазоне $0.7\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$. Растворы заливались в плотно закрывающиеся кварцевые кюветы (Hellma) толщиной 2 mm. Температура внутри кювет ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$) посредством термостата поддерживалась постоянной во время измерений. Для калибровки измеренного дифференциального сечения рассеяния использовался ванадиевый стандарт. Первичная обработка данных была проведена с помощью программы SAS [19]. Для всех образцов в качестве растворителя использовалась тяжелая вода (D_2O), чтобы достигнуть хороших контрастных условий.

Обработка результатов эксперимента была проведена при использовании программы PCG Software 2.01.02 (Австрия).

3. Результаты и обсуждение

Эксперимент был выполнен при температуре 25°C для двух групп смешанных растворов: 1) неионного ПАВ C_{14}E_7 ($c = 3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$) в D_2O с катионным ПАВ — ЦТАБ — для семи концентраций ЦТАБ $c = 0.5, 1, 2, 3, 5, 10$ и 15 g/l , равных соответственно $1.148 \cdot 10^{-3}, 2.297 \cdot 10^{-3}, 4.594 \cdot 10^{-3}, 6.890 \cdot 10^{-3}, 11.484 \cdot 10^{-3}, 22.967 \cdot 10^{-3}$ и $34.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; 2) неионного ПАВ C_{14}E_7 ($c = 3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$) в D_2O с катионным ПАВ — ЦТАХ — для шести концентраций ЦТАХ $c = 1, 3, 5, 7, 10$ и 15 g/l , равных соответственно $0.621 \cdot 10^{-3}, 2.436 \cdot 10^{-3}, 7.296 \cdot 10^{-3}, 17.042 \cdot 10^{-3}, 24.361 \cdot 10^{-3}$ и $36.476 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Эффект смешанной концентрации ПАВ $\text{C}_{14}\text{E}_7 + \text{ЦТАБ} + \text{D}_2\text{O}$ исследован методом малоуглового рассеяния нейтронов для температуры 25°C (рис. 1). Интенсивность рассеяния нейтронов растет с увеличением концентрации добавки ЦТАБ катионного ПАВ при постоянном количестве неионного ПАВ — C_{14}E_7 ($c = 3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$) — в растворе. Функции распределения по расстояниям для смешанной системы $\text{C}_{14}\text{E}_7 + \text{ЦТАБ} + \text{D}_2\text{O}$ показаны на рис. 2. Для исследованных концентраций этой смешанной системы мицеллы принимают форму двусосных эллипсоидов. Количество мицелл в растворах растет при увеличении концентрации катионного ПАВ — ЦТАБ, и для первых четырех концентраций ($c = 0.5, 1, 2$ и 3 g/l) размеры агрегатов не меняются (короткая ось 2.5 nm, длинная ось 6.5 nm). Для трех следующих исследованных растворов при увеличении катионного ПАВ — ЦТАБ ($c = 5, 10$ и 15 g/l) —

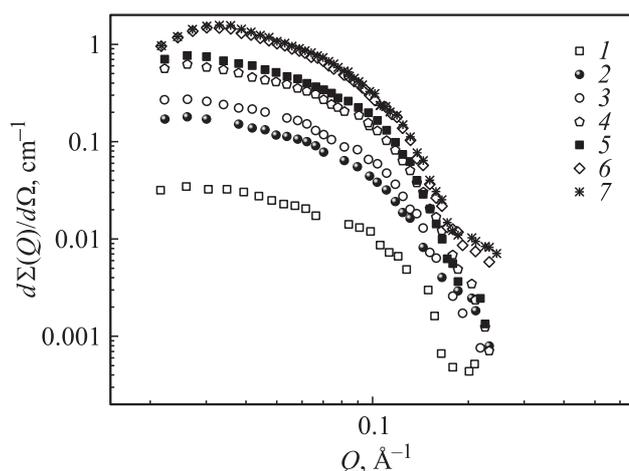


Рис. 1. Интенсивность рассеяния нейтронов как функция модуля вектора рассеяния смешанной системы $\text{C}_{14}\text{E}_7 + \text{ЦТАБ} + \text{D}_2\text{O}$ для семи концентраций катионного ПАВ (ЦТАБ) при 25°C . Концентрация C_{14}E_7 в D_2O составляет $3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$, концентрация растворов $c = 0.5$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6), 15 g/l (7).

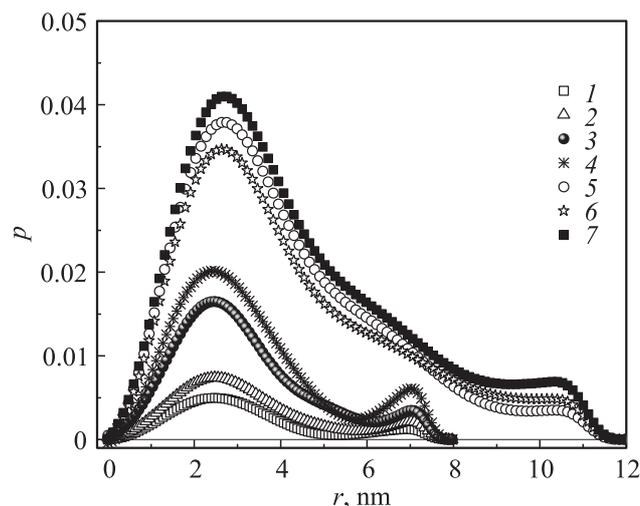


Рис. 2. Функция распределения по расстояниям для смешанной системы $\text{C}_{14}\text{E}_7 + \text{ЦТАБ} + \text{D}_2\text{O}$ для температуры 25°C . 1–7 — то же, что на рис. 1.

структура растворов меняется, агрегаты становятся более длинными и принимают цилиндрическую форму с диаметром 5 nm и длиной 7 nm.

Добавка различного количества другого катионного ПАВ — ЦТАХ — к ионному ПАВ C_{14}E_7 при постоянной концентрации последнего в D_2O ($c = 3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$) (рис. 3) влияет на изменение структуры смешанного раствора. Рост концентрации ЦТАХ в исследуемых растворах приводит к росту интенсивности рассеянных нейтронов. Функции распределения по расстояниям для растворов смешанной системы $\text{C}_{14}\text{E}_7 + \text{ЦТАХ} + \text{D}_2\text{O}$ показаны на рис. 4. Для исследованных растворов этой системы агрегаты при кон-

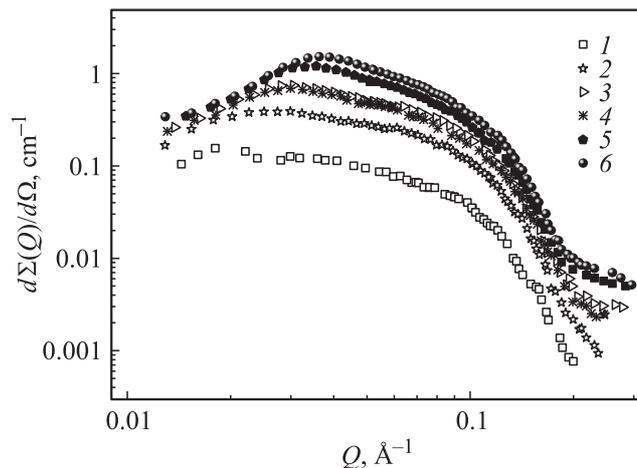


Рис. 3. Интенсивность рассеяния нейтронов как функция модуля вектора рассеяния для смешанной системы $C_{14}E_7 + \text{ЦТАХ} + D_2O$ для шести концентраций катионного ПАВ (ЦТАХ) при 25°C . Концентрация $C_{14}E_7$ в D_2O составляет $3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$, концентрация растворов $c = 1$ (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4), 10 (5), 15 (6).

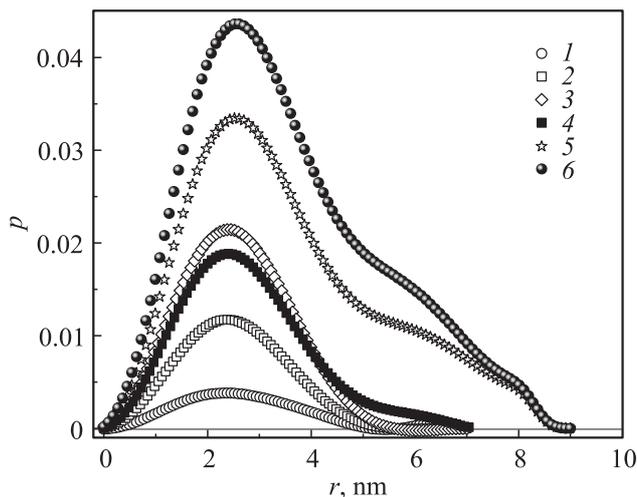


Рис. 4. Функция распределения по расстояниям для смешанной системы $C_{14}E_7 + \text{ЦТАХ} + D_2O$ для температуры 25°C . 1–6 — то же, что на рис. 3.

центрациях $c = 1, 3, 5$ и 7 g/l имеют форму двусных эллипсоидальных мицелл. Для растворов с концентрацией 10 и 15 g/l форма мицелл не меняется, но растут их размеры.

4. Заключение

Для всех исследованных водных растворов с постоянным количеством неионного ПАВ $C_{14}E_7 + D_2O$ (0.17%) с добавкой ионных ПАВ — ЦТАБ и ЦТАХ — обнаружено существование мицелл. В качестве предварительного результата получено, что для смешанных систем $C_{14}E_7 + D_2O$ ($c = 3.25 \text{ mmol/l} = 0.17\%$) с ЦТАБ

и ЦТАХ в исследуемых растворах формировались двусные эллипсоидальные и цилиндрические мицеллы, размеры которых менялись в зависимости от количества добавки катионного ПАВ, а количество агрегатов увеличивалось с ростом концентрации катионных ПАВ (ЦТАБ и ЦТАХ). Исследовались близкие концентрации смешанных растворов с двумя катионными ПАВ из одной гомологической серии. Средняя длина мицелл в растворах $C_{14}E_7 + D_2O$ (0.17%) с ЦТАБ больше, чем в растворах с ЦТАХ, а количество агрегатов в растворах ЦТАБ меньше, чем в растворах с ЦТАХ. Видно сходство формы агрегатов в водных растворах для двух исследованных смешанных систем при меньших концентрациях.

Список литературы

- [1] V.M. Garamus. *Langmuir* **13**, 6388 (1997).
- [2] P. Van der Schoot, J.A. McDonald, A.R. Rennie. *Langmuir* **11**, 4614 (1995)
- [3] J.A. McDonald, A.R. Rennie. *Langmuir* **11**, 1493 (1995).
- [4] R. Nagarajan. *Langmuir* **1**, 331 (1985).
- [5] X.W. Fang, S. Zhao, S.Z. Mao, J.Y. Yu, Y.R. Du. *Colloid Polymer Sci.* **281**, 455 (2003).
- [6] Imae Toyoko. *J. Colloid Interface Sci.* **127**, 256 (1989).
- [7] Imae Toyoko. *J. Phys. Chem.* **92**, 5721 (1988).
- [8] J.A. McDonald, A.R. Rennie. *Progr. Colloid Polymer Sci.* **98**, 75 (1995).
- [9] P.A. Hassan, S.S. Bhagwat, C. Manohar. *Langmuir* **11**, 470 (1995).
- [10] G. D'Errico, O. Ortona, L. Paduano, O. Ortona, V. Vitagliano. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5317 (2002).
- [11] R. Zana, H. Levy, K. Kwetkat. *J. Colloid Interface Sci.* **197**, 37 (1998).
- [12] S. Borbely, L. Cser, S. Vass, Yu.M. Ostanevich. *J. Appl. Cryst.* **24**, 747 (1991).
- [13] P.G. Cummins, J. Penfold, E. Staples. *Langmuir* **8**, 31 (1992).
- [14] N. Gorsky, M. Gradzielski, H. Hoffmann. *Langmuir* **10**, 594 (1994).
- [15] L.-T. Lin, Y. Hu, W.-C. Liu, J. Samseth. *Physica B* **241**, 993 (1998).
- [16] K. Holmberg. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd (2001). V. 2. P. 239.
- [17] J. Penfold, E. Staples, L. Thomson, I. Tucker, J. Hines, R.K. Thomas, J.R. Lu. *Langmuir* **11**, 2496 (1995).
- [18] A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy. *Neutron News* **16**, 16 (2005).
- [19] А.Г. Соловьев, Т.Н. Соловьева, А.В. Стадник, А.Х. Исламов, А.И. Кушлин. *Сообщ. ОИЯИ (Дубна)*. С. 10-2003-86.
- [20] V.K. Kelkar, B.K. Mishra, K. Srinivasa Rao, P.S. Goyal, C. Manohar. *Phys. Rev. A* **44**, 8421 (1991).
- [21] A.M. Misselyn-Bauduin, A. Thibaut, J. Grandjean, G. Bronze, R. Jerome. *Langmuir* **16**, 4430 (2000).
- [22] M. Avdeev, V. Garamus, L. Rosta, I. Smirnova, N. Smirnova. *Physica B* **276-278**, 339 (1998).
- [23] P.C. Griffiths, A.Y.F. Cheung, G.J. Finney, C. Farley, A.R. Pitt, A.M. Howe, A.M. King, R.K. Heenan, B.L. Bales. *Langmuir* **18**, 1065 (2002).
- [24] M. Almgren, V.M. Garamus. *J. Chem. Phys.* **109**, 11 348 (2005).
- [25] C. Tanford. *The hydrophobic effect*. Wiley, N. Y. (1973).
- [26] T. Zemb, P. Charpin. *J. de Phys. (France)* **46**, 249 (1985).