

## СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПОТРІЙНІЙ РІДИННІЙ СИСТЕМІ ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІД–D<sub>2</sub>O–NaBr

Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup> О.І. ІВАНЬКОВ,<sup>1,2</sup> А.Х. ІСЛАМОВ,<sup>2</sup> А.І. КУКЛІН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова 2, корпус 1, 03022 Київ)

<sup>2</sup>Лабораторія нейтронної фізики ім. І.М. Франка,  
Об'єднаний інститут ядерних досліджень  
(Вул. Жоліо-Кюрі 6, 141980 Дубна, Московська обл., Росія)

УДК 538.97  
© 2010

За допомогою малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) досліджено структурні переходи в потрійній рідинній системі тетрадецилтриметиламоній бромід–D<sub>2</sub>O–NaBr у широкому діапазоні температур, тисків і концентрацій солі. Побудовано фазові *P–T* діаграми переходу колоїдної міцелярної рідинної системи в колоїдну систему типу суспензія за рахунок структурного переходу міцели–кристаліти (преципітати). Показано, що додавання солі не веде до зміни нахилу лінії фазової рівноваги міцелярна колоїдна система–суспензія з преципітатами, який дорівнює 53 бар/К. Показано, що підвищення концентрації солі викликає зсув вказаної лінії фазової рівноваги в бік більших температур та менших тисків.

### 1. Вступ

Необхідність дослідження катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) пов'язана, в першу чергу, з їх широким застосуванням як у промисловості, так і в різних галузях науки. У біології катіонні ПАР широко використовуються для виділення ДНК (РНК) [1], захисту ДНК від ферментативного розщеплення, екстрагування мембранних білків з клітин і плазмідів тощо. Важливу роль відіграє можливість стабілізації наночастинок катіонними ПАР, що запобігає їх злипанню і випадінню в осад. Крім зазначеного вище, катіонні ПАР є ефективними антисептиками. Також відома їх каталітична дія на реакції за участі поліамідів і полікарбонатів [2, 3]. Застосування ПАР в промисловості в першу чергу пов'язано з їх використанням у виготовленні різноманітних миючих засобів [4].

Такий широкий спектр застосування катіонних ПАР вимагає детального вивчення на молекулярному рівні властивостей систем, утворених за участі поверхнево-активних речовин за різних термодинамічних умов. Відомо, що при певних значеннях тиску, концентрації ПАР і температури (нижче за температуру Крафта), у рідинних системах за участі катіонних поверхнево-активних речовин утворюються кристалічні структури, так звані преципітати [5–7]. У роботі [7] авторами проведено дослідження переходу міцели–преципітати за участі катіонної ПАР – тетрадецилтриметиламоній броміду C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br (ТТАБ) за допомогою методу малокутового розсіяння нейтронів і методу раманівської спектроскопії. Досліджено залежність тиску від температури на лінії фазової рівноваги рідинної системи з міцелями та рідинної системи з кристалітами для міцелярної рідинної системи C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br–D<sub>2</sub>O і потрійної міцелярної рідинної системи C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br–D<sub>2</sub>O–NaBr. Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації солі на структурний перехід міцели–преципітати у вказаній рідинній колоїдній системі.

### 2. Методика проведення експерименту

Для реалізації поставленої задачі ми вибрали дифракційний метод – метод малокутового розсіяння повільних нейтронів, який дозволяє простежити за зміною структури колоїдної міцелярної рідинної системи, що відбувається під дією тиску та температури.

За мицелярну рідинну систему нами вибрана система ТТАБ–D<sub>2</sub>O, яку раніше було досліджено в роботі [7]. До цієї мицелярної системи ми додавали сіль NaBr аби простежити вплив концентрації солі на структурний перехід мицели–преципітати.

Для експерименту нами була виготовлена рідинна система – ТТАБ–важка вода з концентрацією ТТАБ 50 ммоль/л. До цієї мицелярної системи ми додавали домішки NaBr, в результаті чого було отримано потрійні рідинні системи тетрадецилтриметиламоній бромід–важка вода–NaBr з концентраціями NaBr 25, 50, 100, 200 та 800 ммоль/л.

Для приготування мицелярних рідинних систем ПАР використовували сухий ТТАБ фірми Sigma-Aldrich Co (вміст ТТАБ – 99%) та D<sub>2</sub>O фірми Ізотоп (Москва) (вміст D<sub>2</sub>O – 99,8%).

При нормальному тиску зразки розміщували у кварцовій кюветі Hellma з довжиною пробігу нейтронів 1 або 2 мм. Для дослідження впливу тиску, температури та концентрації домішок електроліту на структурний стан досліджуваної системи зразки вміщувалися в термостатовану камеру високого гідростатичного тиску [8]. При цьому температуру на зразках підтримували за допомогою термостата фірми Lauda з похибкою  $\pm 0,1$  °C.

Експерименти по МКРН проведено на модернізованому спектрометрі ЮМО [9] у його дводетекторному варіанті [10, 11]. Спектрометр розташований на імпульсному реакторі ІБР-2 Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Росія). Доступний в експерименті інтервал модулів переданих хвильових векторів  $q$  становив  $7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ – $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Знімалися криві малокутового розсіяння нейтронів при різних тисках, температурах та концентраціях домішок NaBr у вказаній системі з урахуванням її діаграми стану. Як відомо з [4], однією з основних характеристик діаграм стану рідинних систем з ПАР є лінія Крафта, по якій відбувається структурний перехід у колоїдній рідинній системі, а саме перехід колоїдів мицел в колоїди кристаліти.

Для вивчення впливу домішок солі в рідинній системі з катіонними ПАР на параметри такого структурного переходу, ми дослідили малокутове розсіяння нейтронів в інтервалі термодинамічних параметрів, який включає лінію Крафта.

Експеримент проводився таким способом: зразок доводили до температури, вищої за температуру Крафта, а потім температуру зменшували, при цьому знімали картину розсіяння з експозицією в 10 хвилин. Якщо не спостерігали змін у кривій розсіяння нейтро-

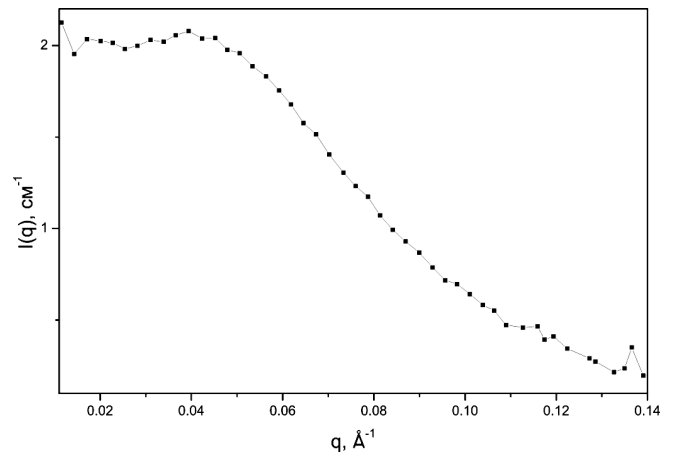


Рис. 1. Інтенсивність малокутового розсіяння нейтронів при тиску  $P = 320$  бар вище температури Крафта.  $T = 16$  °C. Концентрація ТТАБ дорівнює 50 ммоль/л. Концентрація NaBr дорівнює 50 ммоль/л

нів протягом 20 хвилин, тоді температуру знижували далі.

### 3. Результати та обговорення

На першому етапі за допомогою МКРН ми дослідили неоднорідності в рідинній системі у випадку, коли досліджувана система знаходиться в мицелярному стані.

На рис. 1 наведено криві малокутового розсіяння нейтронів в рідинній мицелярній системі з катіонною ПАР та домішками NaBr. Як бачимо з рис. 1, при  $q \sim 0,044 \text{ \AA}^{-1}$ , спостерігається пік, який відповідає за взаємодію між зарядженими мицелами.

Дійсно, 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 мицею:

$$F^2(q) = \left[ \int (\rho - \rho_s) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right]^2, \quad (2)$$

де  $\rho, \rho_s$  – відповідно густина довжини розсіяння нейтрона на мицелі та розчину. В формулі (1)  $S(q)$  описує взаємодію між мицелами і відповідає певному розподілу центрів мас мицел у просторі. Саме цей структурний фактор і є причиною утворення такого піка. Для

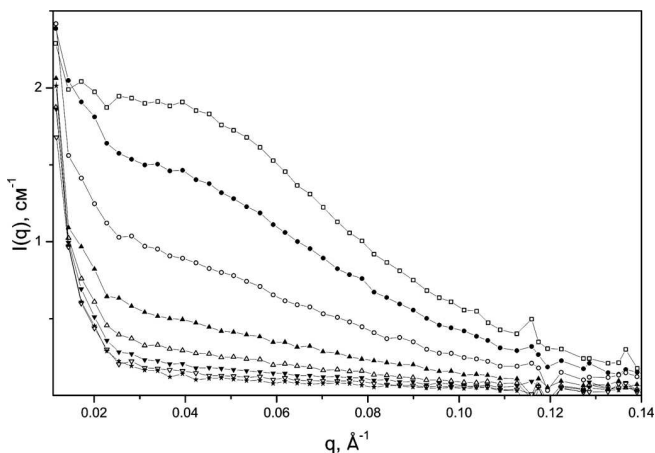


Рис. 2. Інтенсивність малокутового розсіяння нейтронів, яка відображає кінетику структурного перетворення міцели-преципітати за умови сталого тиску  $P = 320$  бар при переході через лінію Крафта.  $T = 14$  °С. Концентрація ТТАБ дорівнює 50 ммоль/л. Концентрація NaBr дорівнює 50 ммоль/л

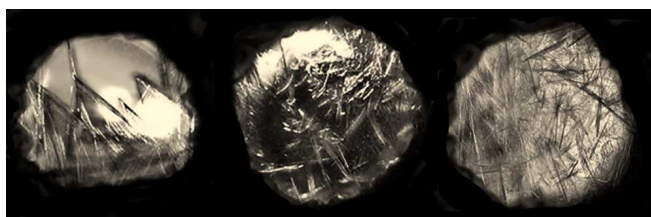


Рис. 3. Фотографії переходу міцели-преципітати, отримані з камери високого гідростатичного тиску для візуальних спостережень

структурного фактора  $S(q)$  маємо вираз [12]:

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

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

На другому етапі проведення експерименту, шляхом зміни термодинамічних параметрів  $P$ ,  $T$  ми переводили систему через лінію рівноваги Крафта і спостерігали за тим, як у такій колоїдній системі колоїди з міцел перетворюються в кристаліти.

На рис. 2 наведено криві малокутового розсіяння нейтронів зразу після пониження температури, за час з початку зниження температури: ( $\square$ ) –  $t=30$  хв, ( $\bullet$ ) –  $t=60$  хв, ( $\circ$ ) –  $t=90$  хв, ( $\blacktriangle$ ) –  $t=120$  хв, ( $\triangle$ ) –  $t=150$  хв, ( $\blacktriangledown$ ) –  $t=180$  хв, ( $\nabla$ ) –  $t=210$  хв, ( $\star$ ) –  $t=240$  хв. Як бачимо з рис. 2, кінетика утворення твердої фази

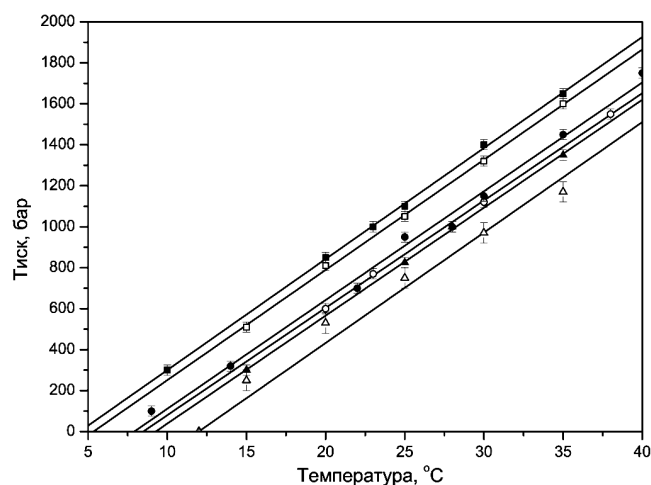


Рис. 4. Залежність тиску від температури на лінії фазової рівноваги Крафта потрібної рідинної системи ТТАБ–D<sub>2</sub>O–NaBr для різного вмісту  $C_{\text{NaBr}}$ , ммоль/л:  $\blacksquare$  – 0;  $\square$  – 25;  $\bullet$  – 50;  $\circ$  – 100;  $\blacktriangle$  – 200;  $\triangle$  – 800. Концентрація ТТАБ дорівнює 50 ммоль/л

проявляється у зміні кривих малокутового розсіяння. Пік при  $q \sim 0,044$  Å<sup>-1</sup> з часом зникає, але при цьому збільшується інтенсивність розсіяння нейтронів в інтервалі малих  $q$ .

Процес структурного переходу в рідинній системі (або іншими словами – процес переходу міцели-преципітати) ми спостерігали і візуально. Для цього нами була використана камера високого тиску для візуальних спостережень. На рис. 3 наведено фотографії, які відображають перехід міцели-преципітати. Діаметр вікна камери становить приблизно 1 см, проміжок між вікнами 1 мм. На початку процесу кристалізації преципітати осідають на дно камери, але їх розміри не дозволяють їх зафіксувати візуально. З часом утворюються значні за розмірами кристалічні структури, які зображено на фото (див. рис. 3). Тому за допомогою камери можна отримати інформацію лише про наявність чи відсутність процесу кристалізації, але не про його кінетику. Так, на лівому знімку бачимо сформований кристал, що займає половину площі вікна камери, на середньому і правому знімках кристал вже контактує з усією поверхнею вікна камери.

З отриманих даних з малокутового розсіяння нейтронів нами було побудовано криві залежності тиску від температури на лінії фазової рівноваги міцелярна система-суспензія (рис. 4). Як видно з рис. 4, нахили ліній фазової рівноваги однакові і становлять приблизно 53 бар/К.

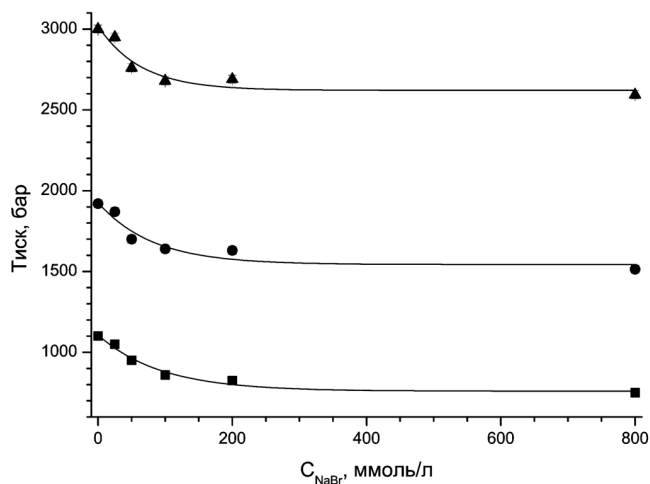


Рис. 5. Залежність тиску фазового переходу при постійній температурі від концентрації домішок NaBr в рідинній системі. Концентрація ТТАБ дорівнює 50 ммоль/л: ■ – 25 °С, ● – 40 °С, ▲ – 60 °С

З рис. 4 видно, що додавання домішок солі в міцелярну рідинну систему ТТАБ–D<sub>2</sub>O приводить до зсуву лінії фазової рівноваги рідинна система – тверде тіло в область більших температур та менших тисків.

Проаналізуємо залежність тиску фазового переходу від концентрації NaBr в рідинній системі для різних температур на лінії фазової рівноваги Крафта. Для цього експериментальні дані про температурну залежність тиску на лінії рівноваги для п'яти значень концентрацій солі NaBr в рідинній системі в досліджуваному температурному інтервалі ми апроксимували прямими лініями. Далі для температур 25 °С, 40 °С і 60 °С ми побудували залежність тиску структурного переходу від концентрації солі, яку наведено на рис. 5. З рисунка впливає, що при низьких концентраціях NaBr в системі для здійснення фазового переходу необхідно створити набагато більший тиск, ніж при високих концентраціях, так, для температури 25 °С відношення таких тисків дорівнює ~1,5. Це пов'язано, перш за все, з розмірами міцел, оскільки при високих концентраціях ПАВ формуються сильно витягнуті циліндричні міцели [13] і для утворення великих агрегатів потрібно менше енергії. Як бачимо з рис. 5, для трьох наведених температур системи простежується асимптотична поведінка залежності тиску на лінії фазової рівноваги від концентрації домішок NaBr в системі.

#### 4. Висновки

Методом малокутового розсіювання нейтронів вивчено структурні перетворення міцели–преципітати в міцелярній рідинній системі ТТАБ–важка вода в широкому інтервалі температур і тисків при різних концентраціях домішок солі NaBr в системі. Побудовано лінії фазової рівноваги двох колоїдних систем, в одній з яких колоїдом є міцели, утворені молекулами ПАВ, а в іншій – кристаліти (преципітати), які під дією тиску виникли в рідинній системі внаслідок структурного переходу. Показано, що додавання домішок NaBr не впливає на нахил лінії фазової рівноваги, який дорівнює 53 бар/К. Знайдено асимптотичну залежність поведінки тиску структурного переходу від концентрації солі. Показано, що під час додавання солі в міцелярну рідинну систему лінія структурного переходу міцели–преципітати зміщується в бік більших температур і менших тисків.

1. M. Goto *et al.*, J. of Chem. Eng. Japan **32**, 123 (1999).
2. R. Bakeeva *et al.*, Kinetics and Catalysis **49**, 631 (2008).
3. E. Kosacheva *et al.*, Colloid J. **68**, 713 (2006).
4. К. Холмберг и др., *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах* (Бином. Лаборатория знаний, Москва, 2007).
5. N.A. Smirnova and T.G. Churjusova, Langmuir **11**, 3327 (1995).
6. C.R. Haramagatti *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 994 (2006).
7. A. Islamov *et al.*, Phys. B: Condensed Matter **385-386**, 791 (2006).
8. А.И. Куклин и др., Сообщение ОИЯИ, P3-2008-19 (2008).
9. Yu.M. Ostanevich, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **15**, 91 (1988).
10. А.И. Куклин и др., Поверхность, **6**, 74 (2006).
11. А.И. Kuklin *et al.*, Neutron News **16**, 16 (2005).
12. J. Teixeira, in *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, edited by S.H. Chen, J.S. Huang, and P. Tartaglia (Kluwer, Dordrecht, 1992), p. 635.
13. T. Imae and S. Ikeda, J. Phys. Chem. **90**, 5216 (1986).

Одержано 22.01.10

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ  
В ТРОЙНОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЕ  
ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ  
БРОМИД-D<sub>2</sub>O-NaBr

*Л.А. Булавин, А.И. Иваньков, А.Х. Исламов, А.И. Куклин*

Резюме

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследованы структурные переходы в тройной жидкостной системе тетрадецилтриметиламмоний бромид-D<sub>2</sub>O-NaBr в широком диапазоне температур, давлений и концентраций соли. Построены фазовые  $P$ - $T$  диаграммы перехода коллоидной мицеллярной системы в коллоидную систему типа суспензия за счет структурного перехода мицеллы-кристаллы (преципитаты). Показано, что добавление соли не ведет к изменению наклона линии фазового равновесия мицеллярная коллоидная система-суспензия с преципитатами, который равен 53 бар/К. Показано, что повышение концентрации соли вызывает смещение указанной линии фазового равновесия в сторону больших температур и меньших давлений.

STRUCTURE TRANSFORMATIONS IN THE TRIPLE  
LIQUID SYSTEM TETRADECYLTRIMETHYLAMMONIUM  
BROMIDE-D<sub>2</sub>O-NaBr

*L.A. Bulavin<sup>1</sup>, O.I. Ivankov<sup>1,2</sup>, A.Kh. Islamov<sup>2</sup>, A.I. Kuklin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Faculty of Physics  
(1 Build., 2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03022, Ukraine),  
<sup>2</sup>Joint Institute of Nuclear Research,  
I.M. Frank Laboratory of Neutron Physics  
(6, Joliot-Curie Str., Dubna 141980, Russia)

Summary

Structure transitions in the triple liquid system tetradecyltrimethylammonium bromide-D<sub>2</sub>O-NaBr are studied by the method of small-angle neutron scattering (SANS) in wide ranges of the temperature, pressure, and salt concentration. The phase  $P$ - $T$  diagrams of the transition of the colloidal micellar liquid system to a colloidal system of the suspension type through a structural micellae-crystals (precipitates) transition are constructed. It is shown that the addition of the salt does not result in a change of the slope of the line of phase equilibrium between a micellar colloidal system and a suspension with precipitates which is equal to 53 bar/K. It is shown that an increase in the salt concentration causes a shift of the line in the direction of higher temperatures and lower pressures.