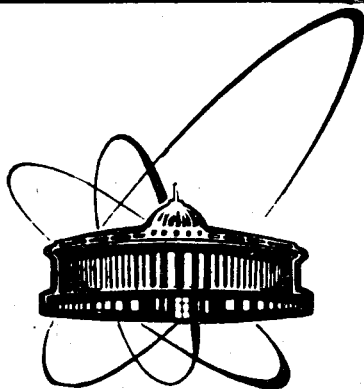


89-522



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

6514/89

P14-89-522

342.Г4

Н.И.Горский, Ю.М.Останевич

ОБРАЩЕННЫЕ МИЦЕЛЛЫ  
В СИСТЕМЕ АОТ-БЕНЗОЛ-ВОДА;  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
МАЛОУГЛОВЫМ РАССЕЯНИЕМ НЕЙТРОНОВ

Направлено: на 1) III Европейскую конференцию по коллоидным и межфазным наукам, Базель, Швейцария, на 2) XII Европейскую кристаллографическую конференцию, Москва. 3) В журнал "Berichte Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie"

1989

## Введение

Обращенные мицеллы – агрегаты поверхностно-активных веществ в органическом растворителе – в последние годы стали одним из интенсивно изучаемых объектов с помощью большого числа макроскопических и полумикроскопических методов <sup>/1,2/</sup>. Среди последних особо выделяется метод малоуглового рассеяния нейтронов <sup>/3,4/</sup>, отличительной чертой которого является возможность эффективного применения изотопного замещения отдельных компонентов в тройной системе органический растворитель-поверхностно активное вещество-вода. Эксперименты, выполнявшиеся рядом групп, в основном использовали изотопное замещение в растворителе (т.е. использовались смеси протонированного и дейтерированного (D) декана в разных пропорциях), что позволило достигнуть значительного прогресса в понимании природы этих микроагрегатов <sup>/5/</sup>. Целью данного исследования было расширение списка используемых растворителей, что в свою очередь позволяет выявить зависимость свойств обращенных мицелл от природы растворителя.

АОТ (натриевая соль 1,4-бис-(2-этилгексил)-2-сульфосукциновой кислоты) хорошо растворима во многих неполярных растворителях. Критическая концентрация мицеллообразования (К.К.М.) для АОТ в бензоле по данным разных методов лежит в области  $(0,5 + 3) \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup> (см., напр., <sup>/4/</sup>). Микроскопические характеристики этой системы, насколько нам известно, изучаются впервые.

## Материалы и методы

Были использованы АОТ фирмы SERVA, Гейдельберг, чистый для исследований, D-бензол производства ЦИПИ (Z/I), Лейпциг, (содержание дейтерия 99,1±0,1 ат.%), H-бензол марки ОСЧ и D<sub>2</sub>O фирмы "Изотоп", Москва (99,8% D). Концентрация АОТ во всех опытах составляла  $64,5 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>, что по крайней мере в 20 раз превышало К.К.М. Растворы готовились смешением исходных компонентов, гомогенизировались встряхиванием вручную, и выдерживались перед началом измерений не менее 12 часов.

Измерения малоуглового рассеяния нейтронов проводились на время-пролётном спектрометре "МУРН" в Дубне <sup>/6/</sup>. Растворы помещались в кюветы из оптического кварца с полезной толщиной 1 мм. Температура образцов во время съёмок была около 20°C. Поток тепловых нейтронов на образце составлял  $1,3 \cdot 10^7 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , диапазон  $q$  ( $q = 4\pi/\lambda \cdot \sin \theta/2$ ), доступный при одной съёмке, составлял 0,01 – 0,5 Å<sup>-1</sup>. Измерения фона производились в тех же условиях, с использованием чистого раствори-

теля в качестве фонового образца. Особенностью используемого спектрометра является наличие внутреннего стандартного рассеивателя (металлического ванадия), с помощью которого во время основной съёмки регулярно производится абсолютная калибровка сечения рассеяния с систематической погрешностью не более 10%.

### Результаты экспериментов

В качестве иллюстрации, на рис. 1, 2, 3 приведены зависимости дифференциального сечения малоуглового рассеяния  $d\Sigma/d\Omega$  от квадрата длины вектора рассеяния  $q^2$ . В практике исследований

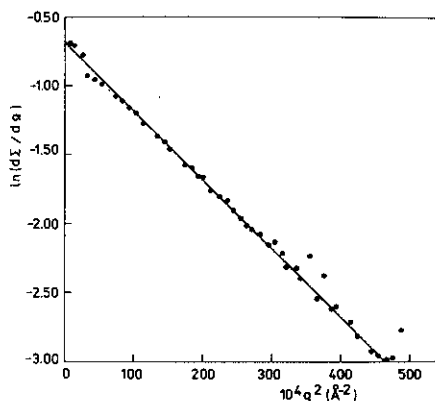


Рис. 1. График Гинье  $\ln I(q^2)$  для АОТ в  $C_6D_6$ .

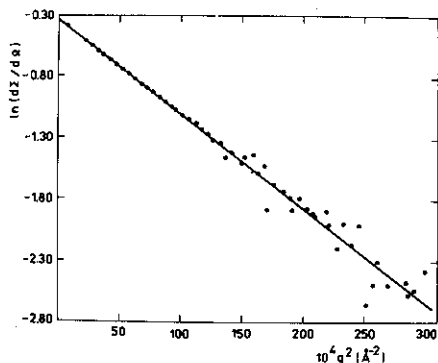


Рис. 2. График Гинье для (АОТ + 4,3  $D_2O$ ) в  $C_6D_6$ .

малоуглового рассеяния наиболее удобным является использование сечения, отнесенного к единице объема рассеивателя, что определяет размерность  $d\Sigma/d\Omega$ , равную  $cm^{-1}$ . Зависимости на рис. 1-3 даны в так называемом представлении Гинье, которое является хорошим приближением для описания рассеяния от монодисперсных неоднородностей в достаточно разбавленных растворах. Как видно из рисунков 1 + 3, изученные системы обладают хорошо выраженной областью Гинье, что позволило надёжно определять как  $(d\Sigma/d\Omega)|_{q=0}$ , так и радиус инерции обращенных мицелл  $R_g$ . Были изучены зависимости этих величин от контраста растворителя (состава смеси  $C_6D_6$  и  $C_6H_6$ ) для 3-х содержаний воды в системе ( $x = 0$  и  $y = 0,36$ ;  $x = 4,3$  и  $y = 0,36$ ;  $x = 8,6$  и  $y = 0,36$ , где  $x = [D_2O]/[AOT]$ ,  $y = [H_2O]/[AOT]$ ).

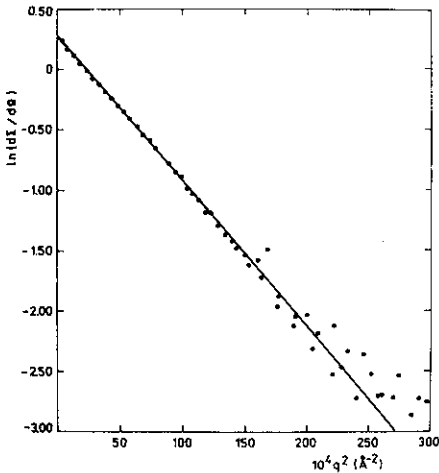


Рис.3. График Гинье для (AOT + 8,6 D<sub>2</sub>O) в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Наблюдавшиеся линейные зависимости  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2}$  от  $\rho_s$  — плотности когерентной амплитуды рассеяния растворителя — показаны на рис. 4 + 6, а линейная зависимость  $R_g^2$  от обратной величины контраста (построение Штурманна), соответственно, на рис. 7.

Анализ всех линейных зависимостей выполнялся методом наименьших квадратов. Оценки погрешностей функций от найденных параметров находились с учётом корреляций их ошибок.

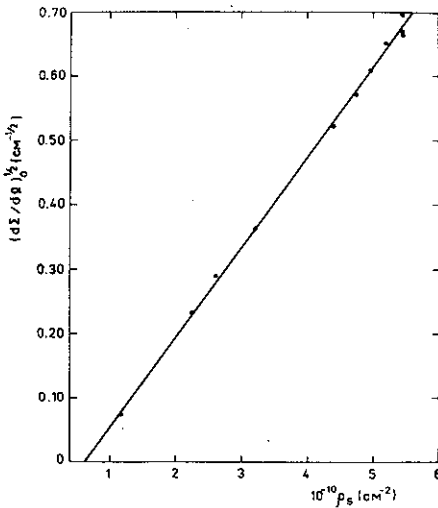


Рис.4. Зависимость  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2}/q_0$  от  $\rho_s$  для AOT в смесях Н и D-бензолов.

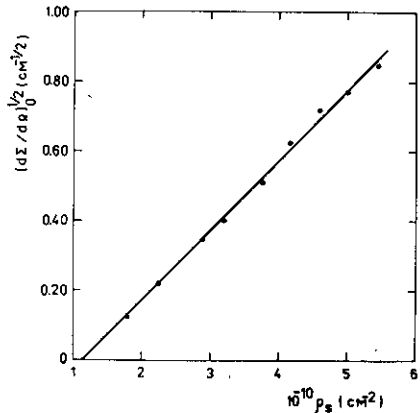


Рис.5. Зависимость  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2}/q_0$  от  $\rho_s$  для AOT+4,3 D<sub>2</sub>O в смесях Н и D бензолов.

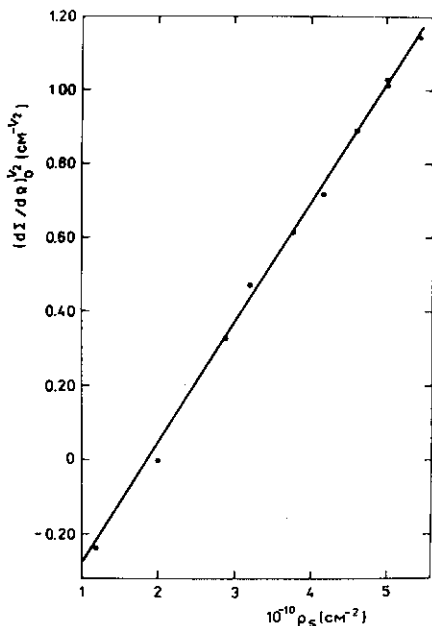


Рис. 6. Зависимость  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2}/q=0$  от  $\rho_s$  для АОТ+8,6 D<sub>2</sub>O в смесях Н и D бензолов.

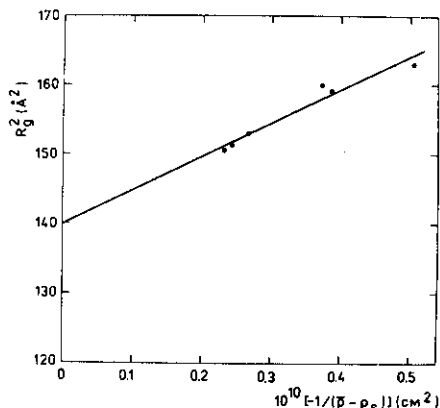


Рис. 7. Зависимость  $R_g^2$  от обратного контраста  $(-1/(\bar{\rho} - \rho_s))$  для АОТ в смесях Н и D бензолов (построение Штурманна).

### Анализ экспериментальных данных и результаты

#### а). Плотность мицеллы.

Сечение малоуглового рассеяния нейтронов единицей объема разбавленного раствора, состоящего из растворителя и  $n$  погруженных в нём одинаковых частиц, даётся выражением:

$$d\Sigma/d\Omega = n \cdot (\bar{\rho} - \rho_s)^2 \cdot V^2 \cdot F^2(q) \quad (1)$$

где  $\bar{\rho}$  и  $\rho_s$  — средние плотности когерентных амплитуд рассеяния частицы и растворителя соответственно,  $V$  — объём частицы,  $F(q)$  — фактор Фурье частицы, нормированный таким образом, чтобы  $F(0) = 1$ .

Из уравнения (1) следует, что  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2}$ , экстраполированное к  $q = 0$ , — суть линейная функция  $\rho_s$ , а точка её пересечения с осью абсцисс позволяет определить среднюю плотность амплитуд рассеяния в мицелле  $\bar{\rho}$ . Эта величина очевидным образом связана с характеристиками компонентов, образующих мицеллу:

$$\bar{\rho} = \frac{v_{\text{AOT}} + \chi \cdot v_{\text{D}_2\text{O}} + \gamma \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{AOT}}^2 + \chi \cdot v_{\text{D}_2\text{O}}^2 + \gamma \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^2} \equiv \frac{v_c}{v_c} \quad (2)$$

где  $v_{\text{AOT}}$ ,  $v_{\text{D}_2\text{O}}$ ,  $v_{\text{H}_2\text{O}}$  — когерентные амплитуды рассеяния соответствующих молекул;  $v_{\text{AOT}}^2$ ,  $v_{\text{D}_2\text{O}}^2$  и  $v_{\text{H}_2\text{O}}^2$  — объёмы, занимаемые этими

молекулами, а символами  $b_t$  и  $v_t$  обозначены суммы соответствующих величин. Имея экспериментально найденные  $\bar{P}$  и расчётные значения  $b_t$  мы можем найти  $v_t$  для каждой пары использовавшихся  $x$  и  $y$ . Для 3-х изученных серий растворов содержание лёгкой воды ( $y$ ) принималось равным 0,36 (оценка, полученная из естественного содержания  $H_2O$  в бензоле <sup>17/1</sup>).

Сводка найденных при помощи параметризации  $(d\Sigma/d\Omega)^{1/2} = a(\rho_s - \bar{P})$  значений  $\bar{P}$  и вычисленных с помощью уравнения (2) объёмов  $v_t$ , приведена в таблице I. Найденный нами объём АОТ в "сухой" ( $y = 0,36, x = 0$ ) мицелле, равный  $667 \text{ \AA}^3$ , очень близок к объёму, определённому из массовой плотности кристаллической АОТ ( $649 \text{ \AA}^3$  для  $d = 1,1378 \text{ г/см}^3$ ), хорошо согласуется с кажущимся объёмом, найденным путём измерения массовой плотности раствора ( $657 \pm 3 \text{ \AA}^3$  для АОТ в  $C_6H_6$ ), но заметно превышает  $612 \text{ \AA}^3$ , полученный для АОТ в декане малоугловым рассеянием нейтронов в работе <sup>14/</sup>.

Таблица I.

Сводка характеристик мицелл в системе  $N \cdot (AOТ + x \cdot D_2O + y \cdot H_2O) + \text{бензол}$ .

Характеристика	С о с т а в		
	$x=0; y=0,36$	$x=4,3; y=0,36$	$x=8,6; y=0,36$
Сумма амплитуд, $b_t, 10^{-12} \text{ см}$	4,136	12,29	20,57
Средняя плотность, $\bar{P}, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	$0,62 \pm 0,11$	$1,14 \pm 0,11$	$1,85 \pm 0,08$
Объём на молекулу АОТ, $v_t, \text{ \AA}^3$	$667 \pm 118$	$1078 \pm 100$	$1112 \pm 48$
Прирост объёма, $\Delta V, \text{ \AA}^3, \text{ ж}$			
а) по ср. с "сухой" мицеллой	-	$421 \pm 100$	$455 \pm 48$
б) средний, на 1 $D_2O$	-	$80 \pm 21$	$51 \pm 5$
Агрегационное число $N_c$	$11 \pm 4$	$9 \pm 2$	$22 \pm 1$
$N_c$ - после коррекции на конечную концентрацию	$14 \pm 5$	$13,5 \pm 3$	$33,6 \pm 1,5$
Радиус инерции $R_{\infty}, \text{ \AA}$	$11,8 \pm 0,3$	$14,8 \pm 0,6$	$16,3 \pm 1,2$
Параметр $\alpha, 10^{-5}$	$-5,5 \pm 2,7$	$-9,8 \pm 6$	$-33 \pm 10$
Объём $V = N_c \cdot v_t, 10^3 \text{ \AA}^3$	9,3	14,5	37,4
Объём однородного шара с равным $R_{\infty}, 10^3 \text{ \AA}^3$	14,8	29,2	39,0

\*) Для нахождения прироста объёма использовано среднее  $v_{AOТ}^0 = 657 \text{ \AA}^3 \pm 3 \text{ \AA}^3$ , определённое измерением плотности растворов АОТ в  $C_6H_6$  и  $C_6D_6$ .

Погрешности, приводимые в табл. I, найдены из наблюдаемого разброса экспериментальных точек и, примерно, в 10 раз превышают ожидаемые, исходя из статистики отсчётов. Причины этой дополнительной нестабильности данных нам пока неизвестны.

С добавлением в систему тяжёлой воды происходит драматическое увеличение объёма  $V_t^0$ . Во всяком случае, прирост этой величины существенно превышает ожидаемый, исходя из  $V_{D_2O}^0 = 30 \text{ \AA}^3$ . Поскольку  $V_t^0$  пропорционален суммарному объёму мицеллы, мы не можем однозначно соотнести весь прирост объёма с особо рыхлой структурой водного ядра. Вполне возможно, что некоторая его часть приходится на разрыхление углеводородной части мицеллы, причём соответствующие "пустоты" должны оставаться недоступными для растворителя. С другой стороны, избыточный над  $8,6 \cdot 30 = 258 \text{ \AA}^3$  объём достигает  $190 \text{ \AA}^3$  или 28% от объёма сухой АОТ, что по крайней мере в 3 раза превышает известные вариации плотности упаковки углеводородов. Иначе говоря, есть некоторые основания полагать, что обводнённое ядро мицеллы обладает менее плотной структурой, чем это следует из обычной плотности компонентов. Дальнейший прогресс в этом вопросе возможен с применением дейтерированной АОТ.

#### б) Агрегационное число.

Обращённая мицелла — суть агрегат, состоящий из  $N$  молекул ПАВ и приходящихся на них  $N \cdot (x + y)$  молекул воды. Воспользовавшись очевидными соотношениями  $n \cdot N = C_{\text{АОТ}}$  и  $V = N \cdot V_t^0$ , мы из уравнения (I) (при  $\varphi = 0$ ) и с помощью параметризации  $(dz/ds)_0^{1/2} = a\beta_s + d$  получаем соотношение:

$$N_c = d^2 / (b_t^2 \cdot C_{\text{АОТ}}) \quad (3)$$

где  $N_c$  — "видимое" агрегационное число при используемой концентрации раствора. Найденные таким образом значения  $N_c$  приведены в табл. I. Учёт влияния на эти значения конечной концентрации раствора, приводящей к интерференции волн, рассеянных различными мицеллами, является достаточно сложным, т.к. требует знания характеристик межмицеллярных взаимодействий в растворе. В первом приближении для этих взаимодействий можно использовать модель раствора твёрдых шаров, которая предсказывает второй вириальный коэффициент  $B = 8$  (см., напр., /87). Исправленные в рамках этой модели агрегационные числа  $N_c$  также приведены в таблице I. Следует, однако, иметь в виду, что в некоторых системах наблюдались заметно меньшие значения  $B^{1/2}$ , поэтому исправленные значения  $N_c$  скорее следует рассматривать как верхние оценки агрегационного числа.

### в). Радиус инерции.

Обращенные мицеллы являются частицами с неоднородным распределением плотности когерентной амплитуды рассеяния  $\rho(\vec{r})$ , причём в исследованных нами случаях эта плотность больше в ядре мицеллы, чем на углеводородной периферии. В следствии этого, наблюдаемый квадрат радиуса инерции  $R_g^2$ , определяемый как

$$R_g^2 = \frac{\int (\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}) \cdot r^2 \cdot dV}{\int (\rho(\vec{r}) - \bar{\rho}) \cdot dV} \quad (4)$$

зависит от плотности растворителя  $\rho_s$ . Наиболее общее описание этой зависимости, принадлежащее Штурману /9/, имеет вид:

$$R_g^2 = R_\infty^2 + \alpha / (\bar{\rho} - \rho_s) - \beta^2 / (\bar{\rho} - \rho_s)^2 \quad (5)$$

где  $\bar{\rho} = \int \rho(\vec{r}) dV / V$ ;

$R_\infty^2$  - так называемый радиус инерции формы частицы, получаемый экстраполяцией к бесконечному контрасту  $(\bar{\rho} - \rho_s)^{-1} = 0$ ; параметры  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от характера распределения  $\rho(\vec{r})$  в частице. Для частиц с центром симметрии, что, по-видимому, справедливо для обращенных мицелл,  $\beta = 0$ . Анализ линейной зависимости  $R_g^2$  от обратной величины контраста  $(\bar{\rho} - \rho_s)^{-1}$  позволил найти значения  $R_\infty^2$  и  $\alpha$  (см. таблицу I). Отрицательным значениям безразмерного параметра  $\alpha$  соответствует частица с более высокой нейтронной плотностью центральной части, что согласуется как с представлениями о структурной организации сухой мицеллы (ядро включает, примерно, 14 групп -  $SO_3 Na$ ), так и с существованием водного ядра (до 300 молекул  $D_2O$  и около 30 сульфатных групп). Вместе с тем, найденные радиусы инерции формы  $R_\infty$  явно указывают на некоторую некомпактность строения мицеллы. Некомпактность особенно ярко проявляется при добавлении малого количества воды ( $x = 4,3$ ), когда объём однородного шара, с радиусом инерции равным найденному  $R_\infty$ , превышает объём, найденный из положения точки компенсации и агрегационного числа ( $N_c \cdot v_c$ ) почти в два раза.

### Обсуждение результатов

Основные характеристики "сухих" обращенных мицелл, образуемых АОТ в бензоле и декане /4/, в некоторых отношениях весьма близки. Например,  $\bar{\rho} = 0,62 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $0,66 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , или  $v_c = 667 \text{ \AA}^3$  и  $612 \text{ \AA}^3$  в бензоле и декане, соответственно. Вместе с тем, различие наблюдаемых агрегационных чисел  $N_c = 11$  и  $N_c = 22$  представляется существенным. По-видимому, это различие является ещё одним подтверждением тезиса Пери /10/ об увеличении размера мицелл с возрастанием мольного объёма растворителя ( $88 \text{ см}^3$  для бензола и  $195 \text{ см}^3$  для декана). Детальное сравнение радиусов инерции, к сожалению, не представ-



ляется возможным, так как разброс наблюдавшихся в работе /4/ значений  $R_g$  не позволяет произвести экстраполяцию к бесконечному контрасту. Сравнение непосредственно наблюдавшихся значений в области больших контрастов, тем не менее, выявляет небольшое систематическое различие, а именно: в бензоле радиус инерции оказывается, примерно, на  $0,5 \text{ \AA}$  больше, чем в декане. Совокупность данных – увеличение объема  $\frac{1}{2}$ , радиуса инерции и уменьшение агрегационного числа при переходе от декана к бензолу – говорит об уменьшении термодинамических факторов, приводящих как к агрегации мономеров, так и к компактизации мицелл.

Особенно сильное разрыхление мицелл нами наблюдалось при внесении в систему малого количества воды ( $[D_2O]/[AOT] = 4,3$ ). Соотношение прироста объема, достигающего  $80 \text{ \AA}^3$  на добавленную молекулу воды, с структурными изменениями традиционных элементов мицелл (ядро, углеводородная оболочка) требует дальнейших исследований. Однако, порядок величины этого прироста заставляет ожидать изменений обоих компонентов.

Наконец, отдельно следует остановиться на упомянутом выше повышенном разбросе экспериментальных данных, отмеченном нами, и, по-видимому, присутствовавшем и в работе /4/. Причинами неустойчивости могут быть либо недостаточно полно контролируемые условия приготовления растворов, либо близость системы к какой-либо фазовой границе, обуславливающей необычную чувствительность свойств системы. Мы надеемся в ходе дальнейших исследований внести некоторую ясность в эти вопросы.

В заключении авторы благодарят В.Ю.Беззаботнова (ОИЯИ) за помощь при математической обработке результатов, С.Ваша (ЦИФИ, Будапешт) за определение кажущегося объема АОТ в бензоле, и доктора Г.Мёбуса (ЦИРИ, Лейпциг) за предоставление  $\beta$ -бензола.

### Литература

1. M. Zulauf, H.-F. Eicke, J. Phys. Chem. (1979), v. 83, 480.
2. R. Ober, C. Taupin, J. Phys. Chem. (1980), v. 84, 2478.
3. M. Kotlarchuk, S.-Chen, J. S. Huang, J. Phys. Chem., (1982), v. 86, 3273.
4. M. Kotlarchuk, J. S. Huang, S.-H. Chen, J. Phys. Chem., (1985), v. 89, 4382.
5. L. J. Magid, Colloids and Surfaces (1986), v. 19, 129.
6. Yu. M. Ostanevich, Makromol. Chem. Macromol. Sump. (1988), v. 15, 91.
7. S. Goldman, Can. J. Chemistry (1974), v. 52, 1668.
8. Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин "Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние", М., Наука, 1986, с.37.
9. H. V. Stuhmann, R. Kirste, Z. Phys. Chemie (1965), v. 46, 247.
10. J. V. Peri, J. Colloid Interface Sci. (1969), v. 29, 6.

Рукопись поступила в издательский отдел  
10 июля 1989 года.