

НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОМІШОК NaBr НА МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ВАЖКА ВОДА–ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІД

Л.А. БУЛАВІН,¹ В.І. ГОРДЕЛІЙ,^{2,3} О.І. ІВАНЬКОВ,^{1,2} А.Х. ІСЛАМОВ,²
А.І. КУКЛІН²

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

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

³Institut de Biologie Structurale J.P. Ebel
(41, Jules Horowitz str., F-38027 Grenoble, France)

УДК 538.97
©2010

Методом малокутового розсіяння нейтронів досліджено формування міцел в потрійних рідинних системах тетрадецилтриметиламоній бромід–важка вода–NaBr. Дані про малокутову дифракцію нейтронів на заряджених міцелах було оброблено у наближенні моделі перемасштабованої середньосферичної апроксимації Хайтера–Пенфольда. Визначено залежність розмірів міцел та числа агрегації від температури рідинної системи та концентрації NaBr.

1. Вступ

Однією з властивостей поверхнево-активних речовин (ПАР) в розчині є їх здатність до самоорганізації, механізми якої до цих пір в повній мірі не вивчено. На часі є дослідження впливу температури такої рідинної системи та концентрації електроліту в ній на структуру міцел [1]. В роботі [2] методом розсіяння світла досліджено зміну розмірів та форми міцел залежно від концентрації солі, доданої в рідинну систему. Автори показали, що за умови високих концентрацій електроліту міцели стають витягнутими еліпсоїдами. Подальшим кроком у вивченні поведінки таких міцелярних систем було їх дослідження методом малокутового розсіяння нейтронів [3]. У цій роботі вивчена можливість розташування іонів броміду на поверхні міцели або дегідратації голови міцели під дією електроліту, що змінює розмір міцели. Наша робота є продовженням досліджень міцелярних систем катіонного ПАР тетрадецилтриметиламоній броміду (ТТАБ). Метою роботи було визначення впливу концентрації доданого в рідинну систему електроліту на параметри міцел в інтервалі температур (25–60)°C за

допомогою методу малокутового розсіяння теплових нейтронів.

2. Методика проведення експерименту

Для знаходження розмірів міцел та числа агрегації [1] нами застосовано метод малокутового розсіяння нейтронів. Експерименти по малокутовому розсіянню нейтронів проведені нами на установці ЮМО [4] в дводетекторному варіанті [5, 6]. Установа розташована на імпульсному реакторі ІБР-2 Лабораторії нейтронної фізики ім. І.М. Франка Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м. Дубна, Росія). Установа дозволяє провести дослідження у діапазоні модуля переданих хвильових векторів $|\mathbf{q}| = (0,07 - 5) \text{ нм}^{-1}$ (або у діапазоні довжин хвиль падаючих нейтронів $\lambda = (0,05 - 0,8) \text{ нм}$). Це дозволяє вимірювати неоднорідності густини досліджуваної рідинної системи у діапазоні від 1 до 100 нм. Схему установки малокутового розсіяння нейтронів ЮМО наведено на рис. 1, де цифрами позначено основні вузли установки: 1 – двохранфлекторна система; 2 – зона реактора з уповільнювачем; 3 – переривач; 4, 6 – перший і другий коліматори; 5 – вакуумна труба; 7 – термостат; 8 – касета зі зразками у термостатуючому боксі; 9 – стіл зразків; 10 – ванадієві стандарти; 11, 12 – кільцеві детектори з центральними отворами; 14 – детектор прямого пучка.

В установці ЮМО абсолютне значення вектора q змінюється як за допомогою зміни довжини хвилі λ , так і за допомогою зміни кута θ . Основна змі-

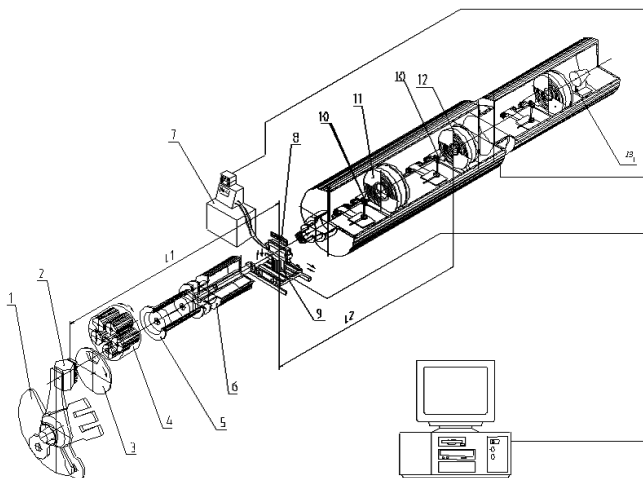


Рис. 1. Схема установки малокутового розсіяння нейтронів ЮМО на реакторі ІБР-2 Об'єднаного інституту ядерних досліджень (м.Дубна, Росія)

на q відбувається за рахунок зміни довжини хвилі нейтрона. Зміна кута реалізується за допомогою використання двох кільцевих He-детекторів розсіяних нейтронів. Довжину хвилі нейтрона визначали за методом часу прольоту [7]. Досліджувані зразки розташовувалися на відстані ~ 18 м від поверхні сповільнювача і вміщувалися у спеціальний контейнер. Комп'ютерно-керований проточний термостат дозволяв підтримувати температуру контейнера в досліджуваному інтервалі температур (25–60) °С з похибкою $\pm 0,01$ °С. Протягом вимірів зразки в пучку нейтронів замінювали автоматично. Особливістю установки ЮМО є наявність центрального отвору в детекторах розсіяних нейтронів та ванадієвого розсіювача, який автоматично вводиться і виводиться з пучка нейтронів і слугує для калібрування розсіяного випромінювання. Перша обставина дозволяє уникнути небажаних ефектів від довгоперіодичних коливань потужності реактора, а друга – отримати переріз розсіяння в абсолютних одиницях [4]. Для вимірювання пропускання досліджуваних об'єктів використовується детектор прямого пучка.

Нейтронограма, отримана таким способом, являє собою залежність числа імпульсів від зареєстрованих нейтронів у кожному каналі аналізатора від номера каналу, який відповідає тривалості часу прольоту нейтрона або його довжині хвилі. Таким чином, отримана на установці ЮМО нейтронограма являє собою розгорнуту у часі дифракційну картину розсіяння теплових нейтронів на зразку.

3. Виготовлення зразків

Нами була виготовлена міцелярна рідинна система – розчин ТТАБ у важкій воді з концентрацією $9,2 \cdot 10^{-4}$ молекулярних долей (м.д. = $N_2/(N_1 + N_2)$), де N_1 та N_2 – відповідно число молекул води та ПАР). До досліджуваної міцелярної системи ми додавали домішки NaBr, в результаті чого було отримано потрібні рідинні системи важка вода–ТТАБ–NaBr з концентраціями NaBr, відповідно, $4,6 \cdot 10^{-4}$, $9,3 \cdot 10^{-4}$, $1,9 \cdot 10^{-3}$, $3,7 \cdot 10^{-3}$, $7,6 \cdot 10^{-3}$ та $1,6 \cdot 10^{-2}$ м.д. Для приготування міцелярних рідинних систем ПАР ми використовували сухий ТТАБ фірми Sigma-Aldrich Co (вміст ТТАБ 99%) та D₂O фірми Ізотоп (Москва) (вміст D₂O 99,8%). Виготовлені зразки розміщували у кварцовій кюветі Hellma на пучку нейтронів з довжиною пробігу нейтронів 1 або 2 мм.

4. Експеримент

На рис. 2 наведено отримані нами криві малокутового розсіяння нейтронів для міцелярної рідинної системи ТТАБ–важка вода з концентрацією ТТАБ $9,2 \cdot 10^{-4}$ м.д. при $t = 40$ °С з додаванням певних концентрацій NaBr.

Аналіз рис. 2 показує, що в кривих малокутового розсіяння нейтронів на рідинних системах ТТАБ–важка вода спостерігається пік, що відповідає взаємодії між міцелами або наявності певного ближнього порядку в розташуванні міцел в дослідженій рідинній системі. Додавання в систему ТТАБ–важка вода домішок NaBr суттєво змінює характер кривої інтенсивності. В малокутовому розсіянні нейтронів пік поступово зникає. Це свідчить про зникнення електростатичної взаємодії між міцелами [3]. Як бачимо з рис. 2, при концентраціях NaBr, вищих за $1,9 \cdot 10^{-3}$ м.д. пік відсутній. При подальшому додаванні NaBr спостерігається зростання інтенсивності в області малих q , що свідчить про зростання розмірів міцелярних утворень.

5. Результати експерименту

Інтенсивність розсіяння нейтронів у 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 міцелою:

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

де ρ, ρ_s – відповідно густина довжини розсіяння міцели та розчину. В формулі (1) $S(q)$ описує взаємодію між міцелами і відповідає певному розподілу центрів мас міцел у просторі. Для структурного фактора $S(q)$ маємо вираз [8]:

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

де $g(r)$ – парна кореляційна функція; V – об'єм, що припадає на одну міцелу. В нашому випадку цей об'єм приблизно дорівнює 550 \AA^3 [9].

За відсутності взаємодії між міцелами $S(q) = 1$, і тоді експериментальні дані можна апроксимувати з урахуванням лише формфактора.

Якщо утворені в рідинній системі міцели можна модельно уявити як еліпсоїд обертання з півосями a, a, va , то для формфактора маємо вираз [10]:

$$P(q) = \int_0^1 \Phi^2[qa\sqrt{1+x^2(v^2-1)}] dx, \quad (4)$$

де $\Phi(t) = 3(\sin(t) - t \cos(t))/t^3$.

У випадку, коли міцела – циліндр з радіусом R та висотою H , то формфактор має вигляд

$$P(q) = 4 \int_0^1 \frac{J_1^2(qR\sqrt{1-x^2})}{(qR\sqrt{1-x^2})^2} Z^2\left(\frac{qHx}{2}\right) dx, \quad (5)$$

де $Z(t) = \sin(t)/t$.

За наявності взаємодії між міцелами необхідно враховувати структурний фактор. Для його знаходження необхідно розв'язати рівняння Орнштейна–Церніке. У роботі [13] авторами було запропоновано метод для знаходження структурного фактора – метод перемасштабованої середньосферичної апроксимації (ПССА). Запишемо рівняння Орнштейна–Церніке:

$$h(r) = c(r) + nd^3 \int h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (6)$$

де згідно з ПССА граничні умови задаються системою рівнянь:

$$\begin{cases} c(r) = -\beta V_c(r), & r > d, \\ g(r) = 0, & r < d. \end{cases} \quad (7)$$

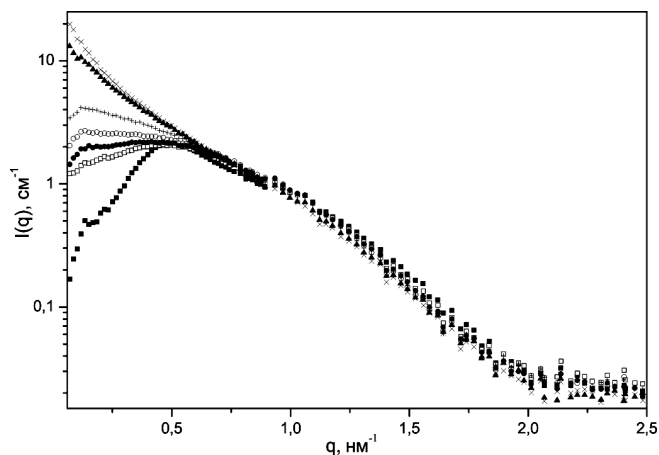


Рис. 2. Залежність МКРН на міцелярній рідинній системі ТТАБ – важка вода при температурі $40 \text{ }^\circ\text{C}$ від концентрацій NaBr. Концентрація ТТАБ дорівнює $9,4 \cdot 10^{-4}$ м.д.: \blacksquare – 0 м.д., \square – $4,6 \cdot 10^{-4}$ м.д., \bullet – $9,3 \cdot 10^{-4}$ м.д., \circ – $1,9 \cdot 10^{-3}$ м.д., $+$ – $3,7 \cdot 10^{-3}$ м.д., \blacktriangle – $7,6 \cdot 10^{-3}$ м.д.

В формулі (7) $V_c(r)$ – потенціал кулонівського відштовхування двох заряджених сферичних частинок, який задається виразом

$$V_c(r) = \pi \epsilon \epsilon_0 d^2 \psi_0^2 \exp[-\kappa(r-d)]/r, r > d, \quad (8)$$

де d – діаметр міцел; r – відстань між іонами; ϵ_0 – діелектрична проникність середовища; ϵ – діелектрична константа середовища; κ – обернений радіус Дебая; ψ_0 – поверхневий потенціал міцели, що має заряд z :

$$\psi_0 = \frac{z}{\epsilon \epsilon_0 \langle d \rangle (2 + \kappa \langle d \rangle)}. \quad (9)$$

Для апроксимації отриманих нами даних про малокутове розсіяння нейтронів на потрійних міцелярних систем ТТАБ–важка вода–NaBr, ми використовували дві програми: програму Fitter [11], що не враховує взаємодію між міцелами (рис. 3) та програму FISH [12] (рис. 4), яка таку взаємодію враховує за методом перемасштабованої середньосферичної апроксимації. Залучення цих програм для отримання інформації про параметри міцел було виконано таким способом: для концентрацій, нижчих за $1,9 \cdot 10^{-3}$ м.д. використали програму FISH, а для вищих концентрацій – програму Fitter. Як бачимо з рис. 3 та 4, модельна крива добре описує експериментальні дані. Отримані в результаті обробки експериментальних даних параметри міцел наведено в таблиці. Тут $a = b$, c – півосі еліпсоїда обертання; N_{agg} – кількість мономерів ПАР в міцелі – число агрегації.

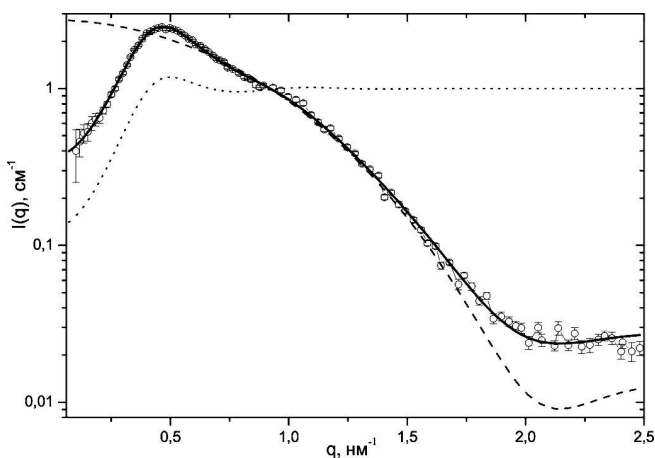


Рис. 3. Апроксимація даних МКРН за допомогою програми FISH з урахуванням взаємодії між міцелами для потрійної рідинної системи ТТАБ–важка вода–NaBr (концентрація ТТАБ дорівнює $9,2 \cdot 10^{-4}$ м.д., концентрація NaBr дорівнює 0 м.д.): (o) – експеримент, (—) – результуюча теоретична крива, (···) – теоретичний формфактор, (---) – теоретичний структурний фактор

Параметри міцел у потрійній рідинній системі ТТАБ–важка вода–NaBr. Концентрація ТТАБ $9,4 \cdot 10^{-4}$ м.д.

$X_{\text{NaBr}},$ 10^{-4} м.д.	25 °C			
	$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	N_{agg}	χ^2
0	19,9	30,22	95	2,115
4,6	20,45	34,24	113	2,33
9,3	20,58	36,4	120	2,52
19	21,16	37,82	133	2,38
37	18,92	79,50	324	2,95
76	19,21	152,8	642	3,45
40 °C				
0	19,34	27,67	83	2,09
4,6	19,88	30,69	96	2,07
9,3	20,00	31,84	101	2,07
19	20,2	32,14	103	4,95
37	20,4	41,74	137	3,35
76	18,62	90,55	370	2,04
60 °C				
0	18,57	25,42	70	2,132
4,6	19,05	27,99	81	2,11
9,3	19,26	28,57	85	2,37
19	19,54	31,15	92	1,77
37	19,5	32,18	95	2,05
76	19,52	45,48	134	5,05

Аналіз таблиці показує, що з підвищенням температури рідинної системи важка вода–ТТАБ розміри

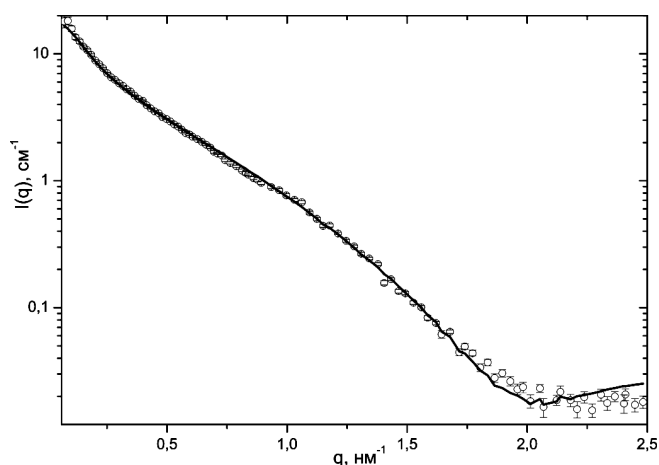


Рис. 4. Апроксимація даних МКРН за допомогою програми Fitter без урахування взаємодії між міцелами для потрійної рідинної системи ТТАБ–важка вода–NaBr (концентрація ТТАБ дорівнює $9,2 \cdot 10^{-4}$ м.д., концентрація NaBr дорівнює 0,016 м.д.): (o) – експеримент, (—) – результуюча теоретична крива

міцел і число агрегації зменшуються. Разом з тим, додавання солі веде до зростання розмірів міцел, збільшення числа агрегації.

6. Висновки

Методом малокутового розсіяння нейтронів досліджено вплив солі на міцелоутворення в рідинній системі важка вода–тетрадецилтриметиламоній бромід–NaBr в температурному інтервалі (25–60) °C. Показано, що додавання солі в рідинну систему важка вода–ТТАБ веде до зростання розмірів міцел та числа агрегації.

1. І.І. Адаменко, Л.А.Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
2. T. Imae and S. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **90**, 5216 (1986).
3. G. Eckold and N. Gorski, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **183**, 361 (2001).
4. Yu.M. Ostanevich, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **15**, 91 (1988).
5. А.И. Куклин и др., *Поверхность* **6**, 74 (2006).
6. А.И. Kuklin *et al.*, *Neutron News* **16**, 16 (2005).
7. Л.А. Булавін, Т.В. Кармазіна, В.В. Клепка та ін., *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Академперіодика, Київ, 2005).
8. 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 Academic Publ., Dordrecht, 1992), p. 635.
9. R. Zana, C. Picot, and R. Duplessix, *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 43 (1983).
10. Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва, 1986).
11. A.G. Soloviev *et al.*, <http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/fitter/index.html>.
12. R. Heenan, http://www.isis.rl.ac.uk/largescale/loq/canSAS/FISH_manual.pdf.
13. J. Hansen and J. Hayter, *Mol. Phys.* **46**, 651 (1982).

Одержано 18.11.09

НЕЙТРОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ NaBr
НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТЯЖЕЛАЯ
ВОДА–ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИД

*Л.А. Булавин, В.И. Горделий, А.И. Иваньков, А.Х. Исламов,
А.И. Кужлин*

Резюме

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучено формирование мицелл в тройных жидкостных системах тетрадецилтриметиламмоний бромид–тяжелая вода–NaBr. Данные о малоугловой дифракции нейтронов на заряженных мицеллах были обработаны в приближении модели перемасштабирован-

ной среднесферической аппроксимации Хайтера–Пенфольда. Определена зависимость размеров мицелл и числа агрегации от температуры жидкостной системы и концентрации NaBr.

NEUTRON STUDIES OF THE NaBr IMPURITY
INFLUENCE ON MICELLE FORMATION IN THE HEAVY
WATER–TETRADECYLTRIMETHYLAMMONIUM
BROMIDE SYSTEM

*L.A. Bulavin¹, V.I. Gordeliy^{2,3}, O.I. Ivankov^{1,2}, A.Kh. Islamov²,
A.I. Kuklin²*

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics
(2, Academician Glushkov Ave., Bld. 1, Kyiv 03022, Ukraine),

²I.M. Frank Laboratory of Neutron Physics,
Joint Institute for Nuclear Research
(6, Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Moscow region, Russia),

³Institut de Biologie Structurale J.P. Ebel
(41, Jules Horowitz Str., F-38027 Grenoble, France)

Summary

Micelle formation in the triple liquid system tetradecyltrimethylammonium bromide–heavy water–NaBr has been studied by means of small-angle neutron scattering (SANS). The rescaled mean-spherical approximation by Hayter–Penfold has been used to treat the small-angle neutron diffraction data on charged micelles. The dependences of the micelle size and aggregation number on the liquid system temperature and NaBr concentration have been found.