

НЕЙТРОННІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДУ “МІЦЕЛИ - КРИСТАЛІТИ” В РІДИННІЙ СИСТЕМІ D<sub>2</sub>O-ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІД-NaBr

© 2010 Л. А. Булавін<sup>1</sup>, О. І. Іваньков<sup>1,2</sup>, В. М. Сисоєв<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

<sup>2</sup> Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Лабораторія нейтронної фізики ім. І. М. Франка, Дубна, Росія

За допомогою малокутового розсіяння нейтронів (МКРН) досліджено структурні переходи в потрійній рідинній системі D<sub>2</sub>O-тетрадецилтриметиламоній бромід-NaBr у широкому діапазоні температур, тисків і концентрацій солі. З даних експерименту методом найменших квадратів побудовано фазові P-T діаграми переходу колоїдної міцелярної рідинної системи в колоїдну систему типу суспензії з кристалітами. Показано, що підвищення концентрації солі викликає зсув указаної лінії фазової рівноваги в бік більших температур та менших тисків. Наведено термодинамічне обґрунтування отриманих результатів.

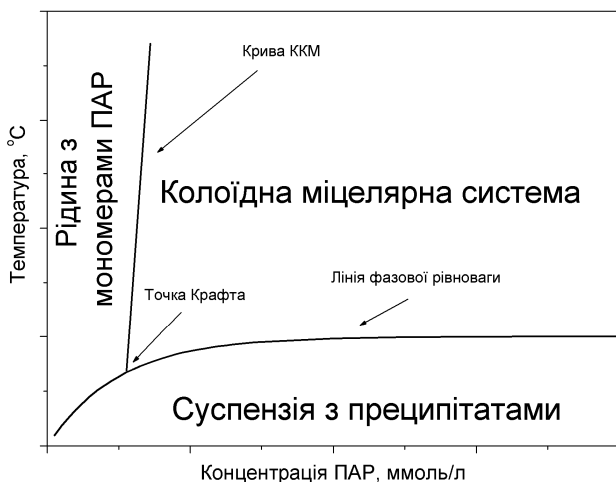
*Ключові слова:* тетрадецилтриметиламоній бромід (ТТАБ), малокутове розсіяння нейтронів (МКРН), структурний перехід, фазові діаграми.

**Вступ**

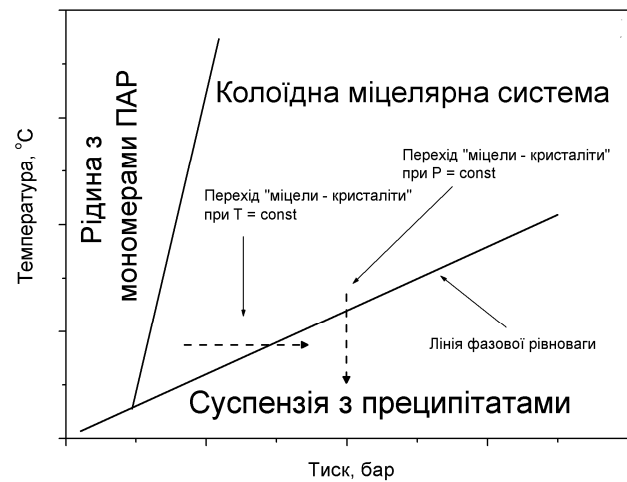
Дослідження фазової діаграми є підчас єдиною можливістю визначення стану речовини залежно від різноманітних термодинамічних умов. Як відомо, додавання поверхнево-активної речовини (ПАР) у рідину призводить до того, що мономери ПАР розчиняються в рідині, а коли концентрація молекул ПАР наближається до критичної концентрації міцелутворення (ККМ), у рідині утворюються міцели. Зміна термодинамічних умов такої колоїдної міцелярної системи може призвести до того, що міцели за певних умов перетворюються в кристаліти. Іншими словами, для певних термодинамічних умов рідинна міцелярна система перетворюється в рідинну систему з кристалітами (преципітатами), тобто в

суспензію. Збільшуючи тиск при сталій температурі або зменшуючи температуру при сталому тиску (як це зображено на рис. 1, б) можна, дослідити лінію фазової рівноваги колоїдної системи. Основним завданням нашої роботи є вивчення впливу домішок солі на лінію фазової рівноваги “міцели - преципітати” (див. рис. 1). У роботах [1 - 3] було вивчено вплив концентрації катіонної ПАР на структурний перехід “міцели - преципітати”. Наша робота є продовженням вивчення впливу домішок солі на структурний перехід “міцели - преципітати” на прикладі потрійної міцелярної системи D<sub>2</sub>O-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br-NaBr, яка раніше була досліджена в роботі [1].

Для реалізації даної роботи було обрано дифракційний метод малокутового розсіяння нейтронів (МКРН).



а



б

Рис. 1. Фазові діаграми рідинних систем із ПАР.

**Приготування зразків**

Для експерименту була виготовлена рідинна система – тетрадецилтриметиламоній бромід

(ТТАБ) – важка вода з концентрацією ТТАБ 50 ммоль/л. До цієї міцелярної системи додавалися домішки броміду натрію (NaBr), у результаті чого були отримані потрійні рідинні системи

ТТАБ-D<sub>2</sub>O-NaBr з концентраціями NaBr 25, 50, 100, 200 та 800 ммоль/л.

Для приготування міцелярних рідинних систем ПАР використовувався сухий ТТАБ фірми Sigma-Aldrich (вміст ТТАБ – 99 %) та D<sub>2</sub>O фірми “Ізотоп” (Москва) (вміст D<sub>2</sub>O – 99.8 %).

При нормальному тиску зразки розміщувалися у кварцові кювети 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 [4]. При цьому температура на зразках підтримувалася за допомогою термостата фірми “Lauda” з похибкою ± 0,1 °С.

**Експеримент**

Експерименти по МКРН проведено на модернізованому спектрометрі ЮМО [5] у його дводетекторному варіанті [6, 7]. Спектрометр розташований на імпульсному реакторі ІБР-2 Об’єднаного інституту ядерних досліджень (Дубна, Росія). Доступний в експерименті інтервал модулів переданих хвильових векторів  $q$  становив  $7 \cdot 10^{-3} \div 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

З метою вивчення впливу домішок солі в рідинній системі з катіонними ПАР на параметри структурного переходу “міцелярна рідинна система - суспензія” було досліджено МКРН в інтервалі термодинамічних параметрів (тиск, температура, концентрація домішок солі), який включає лінію Крафта.

Експеримент проводився в такий спосіб: з роботи [3] було взято лінію фазового переходу “міцели - кристаліти” в рідинній системі ТТАБ-вода та в системі ТТАБ-вода-NaBr. З цих даних оцінювалася температура структурного переходу при певному тиску. Температуру встановлювали близьку до межі фазової рівноваги, але таку, при якій рідинна система знаходилась у міцелярному стані. Далі повільно знижували температуру й знімали картину МКРН з експозицією 10 хв. Якщо не спостерігалися зміни в кривій розсіювання протягом 20 хв, тоді температуру знижували далі.

На рис. 2 представлено отримані дані МКРН на вказаній рідинній системі. Такі дані дають змогу стверджувати, що за певних умов міцели перетворюються в кристаліти-преципітати. Маємо змогу спостерігати кінетику структурного переходу, що проявляється в зниженні інтенсивності структурного піка (відповідає взаємодії між міцелями) та в підвищенні інтенсивності розсіювання в області малих  $q$  (див. рис. 2). Так, крива  $I$  (■) отримана через 10 хв після початку експе-

рименту, 2 (□) – через 20 хв, 3 (●) – через 30 хв, 4 (○) – через 40 хв, 5 (▲) – через 50 хв, 6 (ε) – через 60 хв, 7 (▼) – через 70 хв, 8 (Λ) – через 80 хв, 9 (x) – через 90 хв, 10 (+) – через 100 хв.

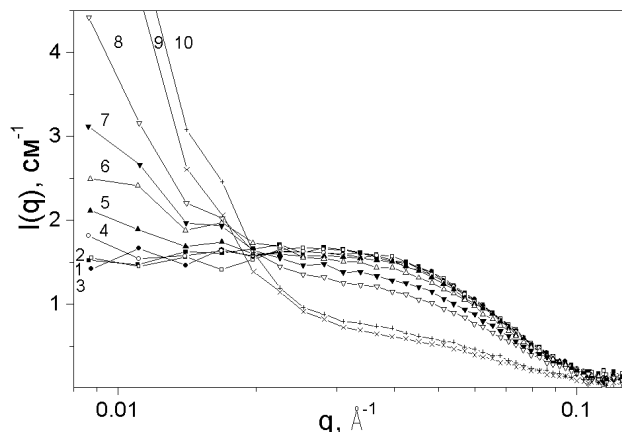


Рис. 2. МКРН у системі D<sub>2</sub>O-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br-NaBr. P = 1000 бар, T = 20°C. Концентрація ТТАБ 50 ммоль/л, концентрація NaBr 50 ммоль/л.

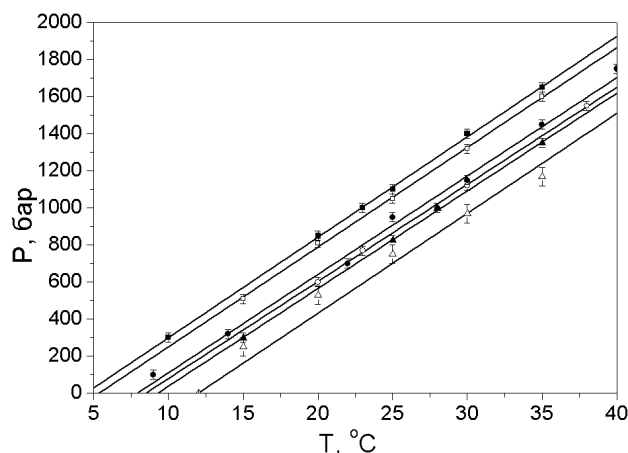


Рис. 3. Залежність тиску від температури на лінії фазової рівноваги Крафта потрійної рідинної системи D<sub>2</sub>O-ТТАБ-NaBr для різного вмісту C<sub>NaBr</sub> (ммоль/л): (■) – 0; (□) – 25; (●) – 50; (○) – 100; (▲) – 200; (ε) – 800. Концентрація ТТАБ 50 ммоль/л.

**Параметри лінійного апроксимування даних структурного переходу “міцели - преципітати”.**  
 $P = aT + b$

C <sub>NaBr</sub> , ммоль/л	a, бар/К	b, бар
0	54 ± 1	-240 ± 30
25	54 ± 1	-290 ± 40
50	53 ± 1	-420 ± 25
100	52 ± 2	-440 ± 50
200	53 ± 2	-490 ± 50
800	54 ± 2	-646 ± 20

Отримані таким чином дані про структурний перехід “міцели - преципітати” представлено на рис. 3, де лінії проведено методом найменших квадратів. У таблиці наведено обчислені пара-

метри ліній структурного переходу. Як бачимо, нахил лінії структурного переходу “міцели - преципітати” зберігається при додаванні домішок солі і становить 53 бар/К. При цьому лінія фазової рівноваги зміщується в область більших температур та менших тисків.

### Результати та обговорення

Як відомо, рівноважний стан термодинамічної системи при заданих тиску  $P$ , та температурі  $T$  визначається мінімумом термодинамічного потенціалу Гібса:

$$G = U - TS + PV.$$

При великих тисках доданок  $PV$  під час мінімізації  $G$  відіграє ключову роль, тобто термодинамічно вигідно зменшити об'єм. Цей механізм і визначає структурний перехід.

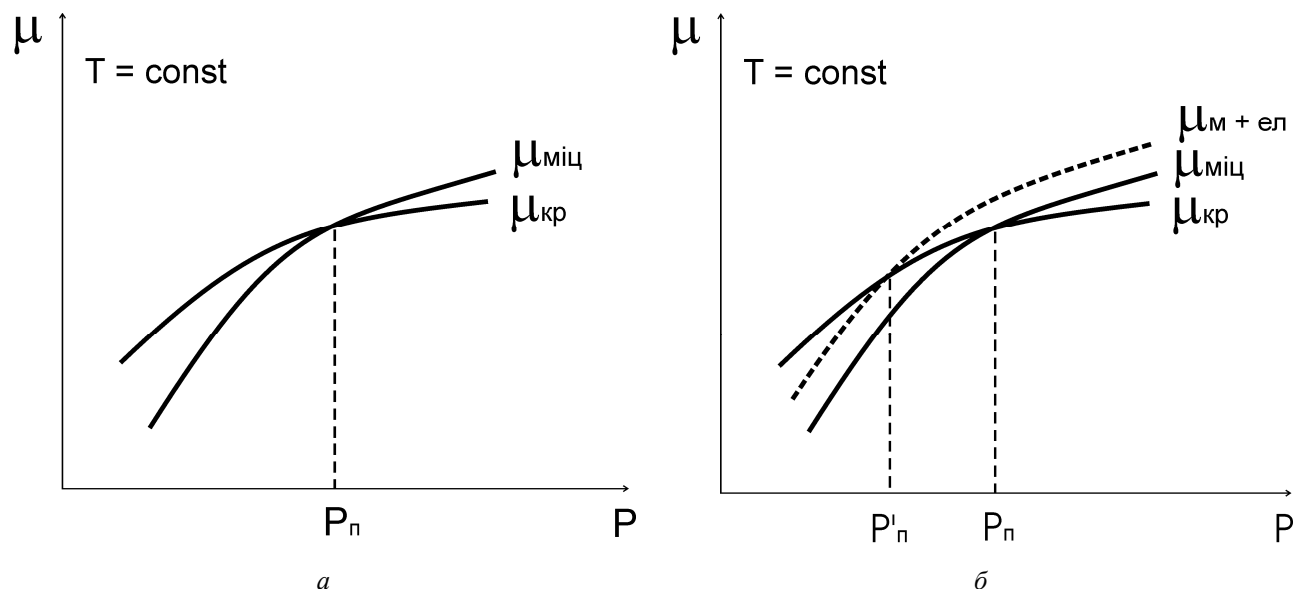


Рис. 4. Перетворення хімічного потенціалу при додаванні в систему домішок NaBr.

Проведені денсиметричні дослідження показали, що при додаванні солі в рідинну систему об'єм  $v$ , що припадає на одну молекулу, не змінюється. Звідси можна зробити висновок, що крива хімічного потенціалу при додаванні солі підіймається вгору уздовж осі  $\mu$  паралельно самій собі, оскільки  $(\partial\mu / \partial P)_T = v$ . Це і призводить до того, що лінія фазової рівноваги “міцелярна система - суспензія” зміщується в бік менших тисків при додаванні солі, за умови  $T = \text{const}$ . Саме таке зміщення лінії вказаної фазової рівноваги й спостерігалось в експерименті.

На рис. 4, а представлено криві залежності хімічного потенціалу від тиску в системі. Умовою структурного переходу є рівність хімічних потенціалів кристалітів  $\mu_{кр}$  та міцел  $\mu_{міц}$ , йому

Як відомо, при  $T = \text{const}$  крива рівноваги на  $\mu$ - $T$  діаграмі визначається рівністю хімічних потенціалів у кристалічній і міцелярній фазах (рис. 4, а). При високих тисках реалізується кристалічна фаза, при низьких  $P$  – міцелярна. Зробимо припущення, що при додаванні солі хімічний потенціал у кристалічній фазі суттєво не змінюється. Тоді хімічний потенціал міцелярної фази згідно з результатами, наведеними на рис. 3, має підвищуватись (рис. 4, б). Підвищення хімічного потенціалу можна пояснити. Як відомо, додавання солі до міцелярної рідинної системи призводить до того, що міцели зі сферичних перетворюються на циліндричні. Така ситуація може бути отримана також унаслідок підвищення тиску в системі. Оскільки хімічний потенціал є зростаючою функцією від тиску, то цей пояснює його підвищення при додаванні солі.

відповідає тиск  $P_n$ . При додаванні в рідинну систему солі  $\mu_{м+ел}$  підвищується паралельно  $\mu_{міц}$ . При цьому тиск структурного переходу системи з сіллю буде меншим, оскільки умова рівності хімічних потенціалів досягається при тиску  $P'_n < P_n$ .

Таким чином, у роботі було досліджено вплив домішок солі на структурний перехід “міцели – кристаліти” в рідинній системі  $D_2O$ -ТТАБ- $NaBr$ . Показано що нахил лінії фазової  $P$ - $T$  рівноваги зберігається незалежно від концентрації солі, проте сама лінія зміщується в бік більших температур та менших тисків. Наведено термодинамічне обґрунтування зміщення лінії фазової рівноваги з точки зору рівності хімічних потенціалів для обох фаз.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Offen H.W., Turley W.D.* Pressure-induced phase transition of MyTAB micelles in water // *J. Col. Interface Sci.* - 1982. - Vol. 87 (2). - P. 442 - 446.
2. *Offen H.W., Turley W.D.* Pressure dependence of the critical micellar temperature // *J. Col. Interface Sci.* - 1983. - Vol. 92 (2). - P. 575 - 579.
3. *Islamov A., Haramagatti C.R., Gibhardt H. et al.* Pressure-induced phase transitions in micellar solutions // *Physica B: Condensed Matter.* - 2006. - Vol. 385 - 386 (Part 1). - P. 791 - 794.
4. *Куклин А.И., Утробин П.К., Иванов О.И. и др.* Установка высокого гидростатического давления на малоугловом спектрометре ЮМО // Сообщение ОИЯИ. - 2008. - P3-2008-19.
5. *Ostanevich, Y.M.* Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* - 1988. - Vol. 15. - P. 91 - 103.
6. *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.
7. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I.* Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering // *Neutron News.* - 2005. - Vol. 16. - P. 16 - 18.

**НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА  
“МИЦЕЛЛЫ - КРИСТАЛЛИТЫ” В ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЕ  
D<sub>2</sub>O-ТЕТРАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАМОНИЙ БРОМИД-NaBr**

**Л. А. Булавин, О. И. Иванов, В. М. Сысоев**

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследованы структурные переходы в тройной жидкостной системе D<sub>2</sub>O-тетрадецилтриметиламмоний бромид -NaBr в широком диапазоне температур, давлений и концентраций соли. Из данных эксперимента построены фазовые *P-T* диаграммы перехода коллоидной мицеллярной системы в коллоидную систему типа суспензия с кристаллитами. Показано, что повышение концентрации соли вызывает смещение указанной линии фазового равновесия в сторону больших температур и меньших давлений. Приведено термодинамическое обоснование полученных результатов.

*Ключевые слова:* тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТТАБ), малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), структурный переход, фазовые диаграммы.

**NEUTRON RESEARCH OF THE STRUCTURE TRANSITION MICELLE TO CRYSTALLITES  
IN LIQUID SYSTEM D<sub>2</sub>O-TETRADECYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE-NaBr**

**L. A. Bulavin, O. I. Ivankov, V. M. Sysoev**

Structure transition in triple liquid system D<sub>2</sub>O-tetradecyltrimethylammonium bromide-NaBr was studied by means of small-angle neutron scattering in a wide range of temperature, pressure and salt concentrations. The phase *P-T* transition diagrams of colloidal micellar system to the suspension colloidal system with crystallites was construct from experimental data. It is shown that salt concentration increasing causes the shift of the boundary in the direction of higher temperatures and lower pressures. Thermodynamic justification of the received results is represented.

*Keywords:* tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB), small angle neutron scattering (SANS), structure transition, phase diagrams.

Надійшла до редакції 10.02.10,  
після доопрацювання - 14.04.10.