

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ ЗА ДОПОМОГОЮ РОЗСІЯННЯ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ

В.І. Слісенко, О.Я. Дзюблик, Т.В. Кармазіна¹, П.Г. Іваницький,
О.А. Василькевич, Н.І. Вальковська, В.С. Прокопенко, В.В. Кротенко

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України, Київ

Методом непружного та квазіпружного розсіяння повільних нейтронів досліджено вплив графітованої сажі на динаміку молекул у водному розчині тритона X-100. Показано, що протягом 40 год у системі "вода - ПАР - сорбент" переважають нестабільні, частково гідрофобні, утворення колоїдних розмірів. Через 40 год ці колоїдні частинки стабілізуються і стають гідрофільними.

Для розробки нових технологій з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) значимою є інформація щодо впливу твердого сорбенту на динаміку молекул водних розчинів ПАР.

У даній роботі подаються результати досліджень впливу графітованої сажі на динаміку молекул водного розчину тритона X-100 методом квазіпружного розсіяння повільних нейтронів (КРПН). У проведених експериментах з КРПН використовувався розчин з концентрацією ПАР після його контакту з сорбентом, рівною 0,06 ммоль/л, що відповідає 0,25 (зразки 2 - 4) ККМ (критична концентрація міцелоутворення). При цьому концентрація розчину ПАР до адсорбції складала 0,228 ммоль/л, або 0,95 ККМ. Результати досліджень зразків 2 - 4 відрізняються один від одного початком часу вимірювання нейтронних спектрів розчину після відокремлення його від графітованої сажі з адсорбованим на ній тритоном X-100. Так, зразок 2 було досліджено відразу ж після відокремлення рідкої фази від твердої, зразок 3 - через 24 год, а зразок 4 - через 40 год. Для порівняння досліджувався також водний розчин тритона X-100 з концентрацією останнього 0,25 ККМ (зразок 5), що не був у контакті з сорбентом. Було досліджено також і зразок 6 - водний розчин тритона X-100 з концентрацією ПАР 0,25 ККМ у бідистилаті (зразок 1), що знаходився в контакті з графітованою сажею протягом 24 год, а потім його було декантовано від видимих частинок сажі. На рис. 1 показано спектри квазіпружного розсіяння повільних нейтронів на досліджених зразках при 22⁰ С. Максимум інтенсивності квазіпружних піків приходить на 275-й канал. Тут же показано і низькоенергетичну частину непружного розсіяння повільних нейтронів (НРПН). У цій частині спектра НРПН для зразків 2, 3 і 6 спостерігаються два піки, максимума яких знаходяться в 256-му та 264-му каналах. Для зразків 4 і 5 спостерігається тільки один максимум (264-й канал).

По квазіпружній частині цих спектрів визначається залежність розширення квазіпружного піка ΔE від квадрата переданого імпульсу κ^2 для зразків 2 - 6, яку представлено на рис. 2 кружками.

Визначення характеристик процесу дифузії в розчинах, що досліджуються, провадилось за наступною методикою. Залежність ширини квазіпружного піка ΔE від квадрата переданого імпульсу κ^2 має вигляд

$$\Delta E(\kappa^2) = \frac{h}{\pi\tau_0} \left[1 - \frac{\sin(\kappa l)}{\kappa l} \exp(-2W) \right] + \frac{1.3h}{\pi} D_1 \kappa^2, \quad (1)$$

де h - постійна Планка; l - довжина стрибка атома (молекули); D_1 - коефіцієнт дифузії лагранжевої частинки; τ_0 - час перебування частинки в коливному стані; $\exp(-2W)$ - фактор Дебая - Валлера, що пов'язаний з інтенсивністю лінії КРПН I_0 таким чином:

$$I_0 \sim \exp(-2W) = \exp(-x^2 \kappa^2), \quad (2)$$

де x^2 - середньоквадратичне відхилення атомів (молекул) від положення рівноваги внаслідок коливань; $\kappa = k - k_0$ - переданий нейтроном у процесі розсіяння імпульс; k_0 і k - абсолютні значення хвильових векторів нейтронів до і після розсіяння відповідно.

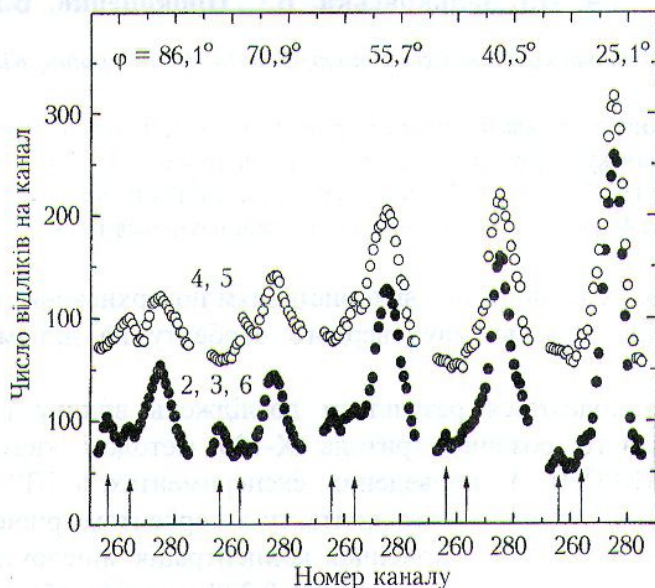


Рис. 1. Спектри розсіяння повільних нейтронів на водному розчині тритона Х-100 до (5) і після контакту з графітованою сажею (2 - 4, 6).

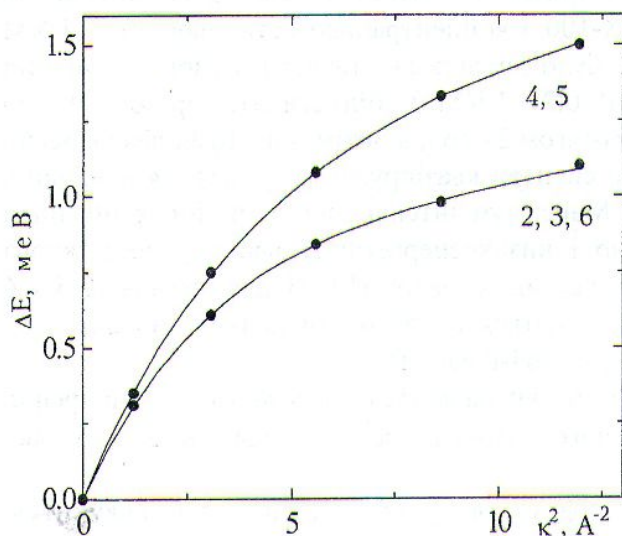


Рис. 2. Залежність $\Delta E(\kappa^2)$ для водних розчинів тритона Х-100. Кружки - експериментальні значення, суцільна лінія - розрахунки за формулою (1).

При $\kappa^2 \rightarrow \infty$ формула (1) приймає вигляд

$$\Delta E(\kappa^2) = \frac{h}{\pi\tau_0} + \frac{1.3h}{\pi} D_1 \kappa^2. \quad (3)$$

Звідси

$$D_1 = \frac{\pi}{1.3h} \cdot \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(\kappa^2)}, \quad (4)$$

тобто D_1 визначається за зміною ΔE при зміні κ^2 від 8,7 до 12,2 Å^2 (див. рис. 2). Підставляючи значення D_1 в (3), отримаємо значення τ_0 .

При $\kappa^2 \rightarrow 0$ формула (1) матиме вигляд

$$\Delta E(\kappa^2) = \frac{h l^2 \kappa^2}{6\pi\tau_0} + \frac{h D_1 \kappa^2}{\pi}. \quad (5)$$

Враховуючи, що

$$l^2 = 6D_1\tau_0, \quad (6)$$

де D_1 - коефіцієнт дифузії скачком, отримаємо

$$\Delta E(k^2) = \frac{\hbar}{\pi}(D_f + D_l)k^2 = \frac{\hbar}{\pi}Dk^2, \quad (7)$$

де D - загальний коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{\pi}{h} \cdot \frac{\partial(\Delta E)}{\partial(k^2)} - \frac{x^2}{\tau_0} - 0.3D_l, \quad (8)$$

тобто D визначається за зміною ΔE при зміні k^2 від 0 до $1,16 \text{ \AA}^2$.

Визначені з експериментально отриманої залежності $\Delta E(k^2)$ за формулами (4), (5) и (8) коефіцієнти дифузії D , D_f и D_l , а також величина перескоку атомів (молекул) l та час їх життя в коливному стані τ_0 підставлялись у формулу (1) і методом найменших квадратів у всьому діапазоні переданих імпульсів корегувалися. Отриману таким чином криву $\Delta E(k^2)$ показано на рис. 2 суцільною лінією, а характеристики дифузії молекул представлено в таблиці. Похибка визначення цих характеристик не перевищує 7,5 %.

Розчини ПАР у воді після контакту з сажею (2 - 4, б) відрізняються від розчину 5 можливою присутністю в перших дрібнодисперсних частинках сажі. У поставлених експериментах після відокремлення твердої фази від рідкої у відокремленому від сорбенту розчині присутність сажі не виявлено, але це не виключає можливості присутності її в мікроскопічних кількостях. В умовах

Характеристики процесу дифузії молекул у водних розчинах тритона X-100 до (5) і після контакту з графітованою сажею (2 - 4, б)

№ зразка	D	D_f	D_l	l $\cdot 10^{10}$, м	τ_0 $\cdot 10^{12}$, с	x^2 $\cdot 10^{20}$, м ²
	$\cdot 10^9$, м ² /с					
1	2,23	1,77	0,46	1,72	2,80	0,142
2, 3, 6	1,68	1,46	0,22	1,34	2,05	0,110
4, 5	1,80	1,12	0,68	1,16	2,0	0,115

проведення експерименту дрібнодисперсні частинки сажі в малих кількостях (<0,1 %) не впливають на динаміку молекул води. Про це свідчить збіг отриманих нами експериментальних даних з КРПН на воді, яка раніше перебувала в контакті з сажею (зразок 1), з аналогічними даними для чистої води. Тобто зміни, що відбуваються в розчинах після їх контакту з графітованою сажею визначаються взаємодією молекул ПАР з водою та сорбентом. Цікаво, що результат не залежить від того, чи була сажа в воді до внесення ПАР (зразок б), чи залишалася в системі після декантації (зразки 2 і 3). Це підтверджується експериментальними даними з розсіяння повільних нейтронів на зразках 2, 3 і 6. Спектри розсіяння повільних нейтронів на зразках 4 і 5 також збігаються. Це вказує на те, що через 40 год після відокремлення розчинів від твердої фази динаміка молекул у системі така ж, як і в розчині ПАР, який не перебував у контакті з графітованою сажею.

Для пояснення процесів, що відбуваються у водному розчині тритона X-100 до і після контакту з графітованою сажею, розглянемо низькоенергетичну частину спектрів НРПН. Відзначимо, що 256-й канал приведених спектрів (див. рис. 1) відповідає переданій нейтроном у процесі розсіяння енергії $\varepsilon_2 \approx 2,6$ меВ, а 264 - $\varepsilon_1 \approx 1,5$ меВ. Проведені нами раніше нейтронні дослідження адсорбційних шарів тритона X-100 на силі-кагелі [1] і графітованій сажі [2] показали, що пік непружного розсіяння нейтронів при енергії $\varepsilon_1 \approx 1,5$ меВ відповідає коливанням гідрофільної частини молекул тритона X-100 при жорсткому закріпленні на сорбенті гідрофобної частини, а пік при $\varepsilon_2 \approx 2,6$ меВ - коливанням гідрофобної частини при жорсткому закріпленні гідрофільної. Тобто в зразках 2, 3 і 6, що були в контакті з графітованою сажею, а потім декантовані, протягом ≤ 40 год спостерігається адсорбція тритона X-100 на графітованій сажі як гідрофобною частиною ($\varepsilon_1 \approx 1,5$ меВ), так і гідрофільною ($\varepsilon_2 \approx 2,6$ меВ). Протягом 40 годин у розчині відбувається переорієнтація тих молекул тритона X-100, які спочатку були адсорбовані гідрофільною

частиною. Через 40 год гідрофобні частини молекул тритона Х-100 повністю видаляються з водного оточення, адсорбуючись графітованою сажею. Таким чином, протягом 40 год у водному розчині ПАВ, що контактував з графітованою сажею, молекули води зазнають дії як гідрофобних, так і гідрофільних частин молекул ПАВ.

Наявність у молекул тритона Х-100 гідрофобної та гідрофільної частин [4] призводить до двох конкуруючих ефектів у водних розчинах з концентраціями ПАВ, меншими за ККМ. Гідрофобна (вуглецеводнева) частина підсилює водневі зв'язки між молекулами води, в той час як гідрофільна (оксиетильна) послаблює їх.

Як видно з таблиці, внесок лагранжевих частинок у розчинах, що контактували з графітованою сажею (зразки 2, 3 і 6), менший, ніж у звичайному розчині тритона Х-100 (зразок 5). Присутність сажі в розчині викликає появу в деякій мірі гідрофобних нестабільних частинок колоїдних та субколоїдних розмірів, що і призводить до зменшення коефіцієнта дифузії лагранжевих частинок на фоні збільшення коефіцієнта дифузії скачком і часу життя молекул у коливному стані. Через 40 год після відокремлення розчину від твердої фази відбувається їх стабілізація і частинки стають гідрофільними, що призводить до збільшення коефіцієнта дифузії лагранжевих частинок, загального коефіцієнта дифузії та зменшення часу життя молекул у коливному стані.

Таким чином, процес стабілізації (повної сорбції гідрофобними ділянками) у водних розчинах тритона Х-100 в присутності графітованої сажі відбувається протягом ≤ 40 год. Частинки колоїдних та субколоїдних розмірів, які при цьому утворюються, частково гідрофобні, що і проявляється в характеристиках дифузії даних розчинів. Через 40 год ці частинки стабілізуються і стають повністю гідрофільними.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кармазіна Т.В., Клименко Н.А., Слисенко В.И. и др. Применение неупругого рассеяния медленных нейтронов для исследования силикагеля после контакта с раствором ПАВ // Коллоидный журнал. - 1991. - Т. 53, № 2. - С. 356.
2. Кармазіна Т.В., Клименко Н.А., Слисенко В.И. и др. Исследование графитированной сажи после контакта с водным раствором ПАВ методом рассеяния медленных нейтронов // Химия и технология воды. - 1991. - Т. 13, № 8. - С. 678.
3. Слисенко В.И., Иваницкий П.Г., Кармазіна Т.В. и др. Квазиупругое рассеяние медленных нейтронов на тритоне Х-100 и его водных растворах // Укр. хим. журнал. - 1993. - Т. 59, № 6. - С. 563.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

В.И. Слисенко, А.Я. Дзюблик, Т.В. Кармазіна, П.Г. Иваницкий,
А.А. Василькевич, Н.И. Вальковская, В.С. Прокопенко, В.В. Кротенко

Методом неупругого и квазиупругого рассеяния медленных нейтронов исследовано влияние графитированной сажи на динамику молекул в водном растворе тритона Х-100. Показано, что в течение 40 ч в системе "вода - ПАВ - сорбент" преобладают нестабильные, частично гидрофобные, коллоидные образования. Через 40 ч эти коллоидные частицы стабилизируются и становятся полностью гидрофильными.

**INVESTIGATION OF DYNAMICS OF COLLOID SYSTEMS
BY SLOW NEUTRON SCATTERING****V.I. Slisenko, A.Ya. Dzyublik, T.V. Karmazina, P.G. Ivanitsky,
A.A. Vasilkevich, N.I. Valkovska, V.S. Prokopenko, V.V. Krotenko**

The influence of graphite carbon black on molecular dynamics in water solution of triton X-100 has been investigated by the method of inelastic and quasielastic neutron scattering. At the beginning during 40 hours in the system water-surfactant-sorbent unstable partially hydrophobic colloid aggregates are shown to be predominate. After 40 hours this colloid particles become stable and completely hydrophilic.