

А. Р. Идрисов, Д. А. Куряшов, Н. Ю. Башкирцева,
И. Ф. Исмаилов, А. М. Найсырова

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОЛИ НА СТРУКТУРУ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ

Ключевые слова: цилиндрические мицеллы, диффузионно-волновая спектроскопия, персистентная длина, средняя контурная длина мицелл.

В работе исследовано влияние низкомолекулярной соли на реологические и структурные свойства мицеллярных растворов катионного ПАВ - ацетат олеиламидопропилдиметиламмония (ОАПА). Показано, что вязкость мицеллярных растворов ОАПА изменяется экстремально при увеличении концентрации соли, что обусловлено варьированием гибкости и средней контурной длины цилиндрических мицелл ПАВ.

Keywords: cylindrical micelles, the diffusion-wave spectroscopy, the persistence length, the average contour length of the micelles.

It was studied the influence of low-molecular salt on the rheological and structural properties of cationic surfactants-acetate oleylamidopropyltrimethylammonium (OAPA). It is shown that micellar solutions of OAPA viscosity changes extremely with increasing salt concentration, which is caused by varying the flexibility of the contour length and secondary cylindrical length of surfactant micelles.

Введение

Самоорганизация дифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) в воде может приводить к образованию различных структур, благодаря чему растворы ПАВ демонстрируют большое разнообразие физических свойств. В частности, молекулы (ПАВ) в водной среде могут образовать длинные, гибкие цилиндрические мицеллы, которые способны переплетаться между собой с образованием физической сетки зацеплений, что придаёт растворам ПАВ вязкоупругие свойства, аналогичные тем, которые наблюдаются в полуразбавленных растворах полимеров. Благодаря способности резко повышать вязкость вязкоупругие ПАВ находят широкое применение в качестве загустителей водных систем в различных областях: в косметике, в пищевой промышленности, в медицине, в производстве красок на водной основе и т.д. [1-4].

Однако в отличие от полимеров мицеллы ПАВ образованы за счет слабого физического взаимодействия, поэтому на форму и структуру цилиндрических мицелл сильно влияют внешние условия: pH растворителя, концентрация соли, температура. При этом, незначительные перестройки в структуре цилиндрических мицелл приводят к значительным изменениям объемных свойств растворов, в т.ч. реологических. Установление связи между объемными характеристиками ПАВ и образующимися в растворе агрегированными структурами в зависимости от термодинамических условий, является ключевым для понимания закономерностей физико-химического поведения растворов ПАВ [5].

Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния низкомолекулярной соли на вязкость водного раствора катионного ПАВ - ацетат олеиламидопропилдиметиламмония (ОАПА), а также установление корреляции между реологическими свойствами и микроструктурой водных растворов ПАВ.

Экспериментальная часть

Реологический метод исследования

Реологические измерения при постоянном и динамическом сдвиге проводили на реометре Haake RheoStress 6000 (Германия) с использованием измерительных ячеек двух видов. Для растворов с низкой вязкостью применяли измерительную ячейку типа коаксиальных цилиндров с двойным зазором (диаметр внешнего цилиндра - 21.7 мм, диаметр внутреннего цилиндра - 18 мм, высота - 55 мм). Высоковязкие образцы исследовали с помощью измерительной ячейки конус-плоскость с диаметром 35 мм и углом конуса 2°.

В режиме постоянного сдвига эксперименты проводили в диапазоне напряжений от 0.002 до 100 Па. Вязкость растворов η определяли как коэффициент пропорциональности между приложенным напряжением и скоростью сдвига образца $\dot{\gamma} = \sigma/\eta$. В области малых значений скорости сдвига вязкость выходила на плато (не зависела от напряжения). Это значение принимали за максимальную ньютоновскую вязкость η_0 (вязкость при нулевой скорости сдвига).

Измерения при динамическом сдвиге проводили в частотном диапазоне 100 - 0.001 рад/с. Динамический режим позволил получить частотные зависимости упругой G' и вязкой G'' составляющих комплексного модуля упругости ($G^* = G' + iG''$), из анализа которых были определены значения модуля упругости на плато G_0 и времени релаксации t_{rel} .

В динамическом режиме значения амплитуды напряжения выбирали таким образом, чтобы обеспечить проведение экспериментов в линейной вязкоупругой области, где динамические модули не зависят от приложенного напряжения [6-9].

Микрореология

Для определения персистентной длины, т.е. гибкости цилиндрических мицелл использовали микрореологический подход. Микрореология - это подход к изучению деформационных свойств сложных жидкостей, в котором для механического зон-

дирования их структуры и свойств используются частицы сверхмалого размера. Другими словами, в жидкости диспергируются микрочастицы, а далее измеряется их среднеквадратичное смещение в результате броуновского движения, которое, главным образом, определяется реологическими свойствами жидкости. Для определения среднеквадратичного смещения, в данной работе был использован спектрометр DWS Rheolab, в котором реализована методика, предназначенная для оптической диагностики многократно рассеивающих свет неоднородных сред, так называемая диффузионно-волновая спектроскопия. Диффузионно-волновой спектрометр (ДВС) позволяет измерить временную автокорреляционную функцию поля образованного многократно рассеянной световой волной в образце с неоднородной средой.

Интерпретация полученной автокорреляционной функции позволяет сделать выводы об интересующих характеристиках среды (таких, например, как средний размер рассеивающих свет частиц, их распределение по размерам, характерные скорости движения т.п.) Т.е. полученная с помощью данного прибора автокорреляционная функция содержит информацию о среднеквадратичном перемещении введенных в образец микрочастиц.

$$g_2(\tau) - 1 = \left[\int_0^\infty ds P(s) \exp\left(-\frac{s}{\tau}\right) k^2 (\Delta r^2(s))^2 \right]$$

Для того чтобы связать величину среднеквадратичного смещения с вязкоупругими свойствами, используют обобщенное уравнение Стокса-Эйнштейна:

$$G'(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \Delta r^2(s) \rangle}$$

где $G'(s)$ - это модуль сдвига в лапласовом пространстве, s - это Лапласовая частота и $\Delta r^2(s)$ Лап-

ласовское преобразование среднеквадратичного смещения. Общий модуль сдвига $G'(\omega)$ - это преобразование Фурье величины $G(t)$, где ω частота Фурье. Численный метод определения эластичного (G') и вязкого (G'') динамических модулей из величины среднеквадратичного смещения был представлен Мэсоном. Модули упругости и вязкости представлены как функция частоты ω :

$$G(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2 \left(\frac{1}{\omega} \right) \rangle R [1 + \alpha(\omega)]}$$

$$G'(\omega) = G(\omega) \cos[\pi \alpha(\omega)/2]$$

$$G''(\omega) = G(\omega) \sin[\pi \alpha(\omega)/2]$$

Математическое преобразование среднеквадратичного смещения в зависимость динамических модулей G'' и G' от частоты было выполнено в программе DWS RheoLab 6.0. Частота определяется тепловым движением микрочастиц и может достигать 1 МГц [11-15].

Влияние низкомолекулярной соли на вязкость водных растворов ОАПА

Снижение электростатического отталкивания приводит к тому, что полярные группы молекул

ОАПА ближе подходят друг к другу, увеличивается плотность упаковки, и становится выгодным образование длинных цилиндрических мицелл.

Формирование мицелл ПАВ определяется балансом взаимодействий гидрофильных и гидрофобных частей молекул ПАВ. Если гидрофобные взаимодействия молекул ПАВ способствуют росту мицелл, то отталкивание между гидрофильными группами на поверхности мицеллы его ограничивает. Поэтому, размер и форма мицелл ПАВ очень чувствительны к типу и количеству добавленной к раствору низкомолекулярной соли. Действительно, из рисунка 1 видно, что кривая зависимости вязкости водных растворов ОАПА проходит через максимум при увеличении концентрации нитрата натрия (NaNO_3). Согласно литературным данным, первоначальное увеличение вязкости вызвано образованием цилиндрических мицелл [14,15]. Добавление низкомолекулярной соли приводит к экранированию электростатического отталкивания гидрофильных групп ПАВ на поверхности мицеллы. В результате чего, полярные группы молекул ПАВ ближе подходят друг к другу, увеличивается плотность упаковки, и становится выгодным образование длинных цепей ПАВ. Цилиндрические мицеллы переплетаясь друг с другом образуют сетку зацеплений в результате чего вязкость водных растворов увеличивается.

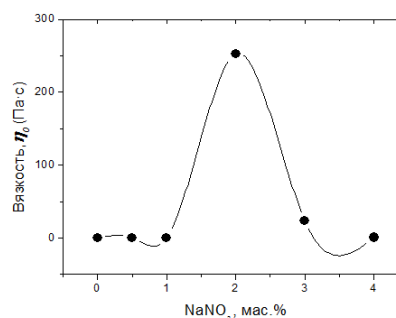


Рис. 1 - Зависимость вязкости водных растворов смеси ОАПА от концентрации NaNO_3 . Концентрация ПАВ 5,0 мас.%, $t = 25^\circ\text{C}$

Падение вязкости в области высоких концентраций ОАПА объясняют разветвлением цилиндрических мицелл [16,17]. Это происходит при достаточно полном экранировании электростатического отталкивания между заряженными гидрофильными группами молекул ПАВ в мицелле. Тогда становится выгодным образование разветвленных цилиндрических мицелл, в которых гидрофильные группы еще ближе расположены друг к другу. Релаксация механического напряжения в растворе разветвленных мицелл происходит путем скольжения точек разветвления вдоль мицеллярных цепей. Это требует меньших затрат энергии по сравнению с режимом линейных мицелл, где релаксационные процессы протекают путем рептации цепей внутри эффективных трубок зацеплений, поэтому начало процесса разветвления совпадает с падением вязкости растворов.

Таким образом, результаты измерения вязкости показывают, что при добавлении NaNO_3 к водным растворам ОАПА происходят значительные

структурные перестройки. Поэтому следующий этап работы был посвящён изучению микроструктуры мицеллярных растворов ОАПА.

Структурные свойства мицеллярных растворов ОАПА

Водные растворы смеси ОАПА/ NaNO_3 представляют собой систему, состоящую из линейных цилиндрических мицелл. Для такой системы можно оценить гибкость и среднюю контурную длину агрегатов.

Гибкость цилиндрических мицелл ПАВ характеризуется персистентной длиной, для определения которой использовали метод диффузионно-волновой спектроскопии, позволяющий получить значения модулей упругости G' и вязкости G'' (рис. 2) в высокочастотном диапазоне (до 10^5 рад/с). В высокочастотном диапазоне, т.е. при малых временных масштабах динамические свойства системы определяются локальным Раузовским движением сегментов мицелл, заключённых между соседними зацеплениями, ограничивающими стенки трубки. Поэтому, точка перехода к Раузовскому режиму соответствует нулевой частоте, ω_0 , которая напрямую связана с персистентной длиной мицелл $l_p = (K_b T / (\omega_0 \eta_s))^{1/3}$. Нулевая частота может быть определена графически, как точка перехода степенной зависимости величины $G'' - \omega \eta_s$ от $\omega^{3/4}$ к $\omega^{5/9}$ (рис.3) [17].

Полученные таким образом значения персистентной длины при разных концентрациях ОАПА представлены на рис. 3. Видно, что персистентная длина l_p имеет минимум при концентрации NaNO_3 2.0 мас.%, которая соответствует максимальному значению вязкости водных растворов ОАПА.

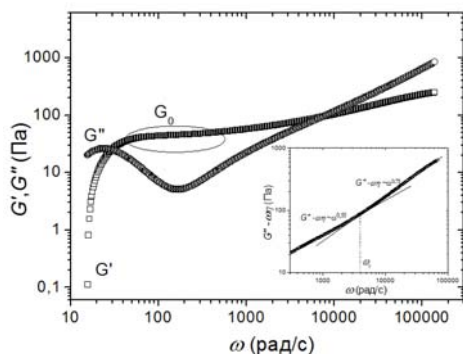


Рис. 2 - а) Зависимости величины G' и G'' от частоты приложенного напряжения ω для водного раствора ОАПА. Концентрация ПАВ 5,0 мас.%, $t = 25^\circ\text{C}$; б) Изменение величины $G'' - \omega \eta_s$ для водного раствора смеси ОАПА. Концентрация ПАВ 5,0 мас.%, концентрация NaNO_3 2,0 мас.%, $t = 25^\circ\text{C}$, полученное прибором ДВС. Сплошные линии отвечают скейлинговым зависимостям $G'' = \omega^{3/4}$ и $G'' = \omega^{5/9}$.

Согласно Кейтсу, отношение значений модуля упругости на плато G_0 и минимума модуля потерь $G''_{\min}$ равно отношению средней контурной длины мицелл L к длине участка мицеллы между двумя зацеплениями сетки l_e , т.е. $G''_{\min}/G_0 = l_e/L$. Та-

ким образом, чтобы оценить среднюю контурную длину L , необходимо определить величины $G''_{\min}$, G_0 и l_e . Длину участка мицеллы между двумя зацеплениями l_e определяли следующим образом. Сначала, по формуле $\xi = (k_b T / G_0)^{1/3}$ (k_b - константа Больцмана, T - абсолютная температура, G_0 - модуль упругости на плато) вычислили корреляционную длину. Далее, вычислив корреляционную длину ξ и имея значения персистентной l_p длины, по формуле $l_e = \xi^{5/3} / l_p$ определили контурную длину участка мицеллы между двумя зацеплениями l_e , т.е. расстояние между зацеплениями. В итоге, на основе значений величин $G''_{\min}$, G_0 и l_e , по формуле $L = G_0 l_e / (G''_{\min})$ рассчитали среднюю контурную длину L мицелл. Концентрационная зависимость контурной длины L представлена на рисунок 4. Из рисунка 4 видно, что при увеличении концентрации соли мицеллы становятся длиннее, достигая 4 микрон, при этом, кривая проходит через максимум. Рост длины мицелл обусловлен выигрышем в энергии Гиббса при переходе молекулы ПАВ из полусферической торцевой «шапочки» в цилиндрическую часть мицеллы. Поскольку, в цилиндрической части мицелл молекулы плотно упакованы и ограничен доступ растворителя в их внутреннюю часть [18].

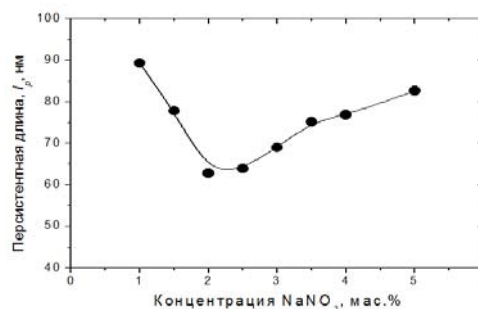


Рис. 3 - Зависимость персистентной длины l_p от концентрации NaNO_3 .

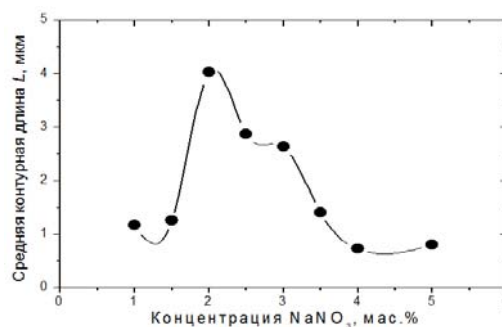


Рис. 4 - Зависимость средней контурной длины L мицелл от концентрации NaNO_3 . Концентрация ПАВ 5,0 мас.%, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таким образом, в работе определено, что с увеличение концентрации низкомолекулярной соли вязкость водных растворов ОАПА увеличивается на несколько порядков. Показано, что увеличение вязкости мицеллярных растворов обусловлено ростом длины цилиндрических мицелл ПАВ. Объединяя результаты диффузионно-волновой спектроскопии и

реологических исследований, была определена контурная длина мицелл.

Литература

1. *Русанов, А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ [Текст] / А.И. Русанов. - СПб.: Химия, 1992. - 280 с.
2. *Адамсон, А.* Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. - М.: Мир, 1979. - 586 с.
3. *Селиванова, Н.М.* Сравнительная оценка жидкокристаллических свойств и структурных характеристик лиотропных металломезогенов на основе оксиптированных неионных ПАВ. / Селиванова Н.М., Шихобалова О.В., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г. // Вестник Казанского технологического университета том 10, 2013 – 59 с
4. *Рафикова, А.Н.* Экологичный ингибитор солеотложений на основе цвиттер-ионных ПАВ / Рафикова А.Н., Мингазов Р.Р., Рахматуллин Р.Р., Башкирцева Н.Ю. // Вестник Казанского технологического университета том 5, 2013 – 246 с
5. *Tanford, C.* The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes [Текст] / C. Tanford. - N.Y.: Wiley – Interscience publication, 1980. - 223 p.
6. *Raghavan, S. R.* Langmuir. 2001. V.17. P.300.
7. *Hoffmann, H.* Structure and Flow in Surfactant Solutions / Hoffmann H., Herb C.A., Prudhomme R. // ACS Symp.. Washington, DC, 1994. P.2.
8. *Rehage, H, Hoffmann H.* «Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research». / Rehage H., Hoffmann H. // Mol. Phys., 1991, v.74(5), p.933.
9. *Cates, M.E.* «Reptation of living polymers: Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions». // Macromolecules, 1987, v.20, p.2289.
10. *Waigh, T.A.* Microrheology of complex fluids. // Report on Progress in Physics, 68 (2005) 685-742.
11. *Squires, T.M. Brady J.F.,* A simple paradigm for active and nonlinear microrheology. // Physics of Fluids, 17 (2005) 073101.
12. *Mason, T.G.* Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalised Stokes Einstein equation, RHEOLOGICA // Acta. 39 (2000)371-378.
13. *Dasgupta, B.R.* Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering. / Dasgupta B.R., Tee S-Y., Crocker J.C., Frisken B.J., Weitz D.A., // Physical Review E, 65 (2002) 051505.
14. *Hemar, Y.* Monitoring of flocculation and creaming of sodium-caseinate-stabilized emulsions using diffusing-wave spectroscopy / Hemar Y., Pinde D.N., Hunter R.J., and al., // Journal of Colloids and Interfacial Science, 264 (2003) 502–508.
15. *Granek, R.* Stress relaxation in living polymers: results from Poisson renewal model [Text] / R. Granek, M.E. Cates // J. Chem. Phys. - 1992. - V.96(6) - P.4758.
16. *Finsy, R.* Particle sizing by quasi-elastic light scattering. Adv. // Colloid Interface Sci. 52 (1994), 79-143.
17. *Gardel, M.L.* Microrheology, In: Micro scale Diagnostic Techniques K. Breuer (Ed.) / Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D. A.. // Springer Verlag (2005)
18. *Wong, I.Y.* Anomalous diffusion probes microstructure dynamics of entangled F-actin networks. / Wong I.Y., Gardel M.L., Reichman D.R., Weeks E.R., Valentine M.T., Bausch A.R., Weitz D.A.. // physical review letters. 92 (2004) 178101.

© **А. Р. Идрисов** – студ. каф. ХТПНГ КНИТУ; **Д. А. Курашов** - канд. хим. наук, зав. лаб. «Исследование коллоидно-химических свойств растворов» той же кафедры, vavilon9@gmail.com; **Н. Ю. Башкирцева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ХТПНГ КНИТУ, Bashkircevan@bk.ru; **И. Ф. Исмагилов** – асп. той же кафедры; **А. М. Найсырова** – асп. той же кафедры.