

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова Г. П., Петрусевич Ю. М.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 3. С. 45.
2. Бриллиантов Н. В., Квяткевич А. И., Петрусевич Ю. М., Ревокатов О. П.//ДАН. 1989. 304, № 2. С. 340.
3. Петрусевич Ю. М., Берловская Е. Е.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 5. С. 56.
4. Stone T. J., Buckman T., Nordio P. L., McConnell H. M.//Proc. Nath. Acad. Sci. (U. S.) 1965. 54. P. 1010.
5. Метод спиновых меток. Теория и применение/Под ред. Л. Берлинера. М., 1979.
6. Справочник физико-химических величин. М., 1986.
7. Петрусевич Ю. М. Взаимодействие биополимеров в растворе и их молекулярная подвижность: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1992.
8. Hubbard J. B., Wolynetz P. G.//J. Chem. Phys. 1978. 69, N 3. P. 998.

Поступила в редакцию
10.03.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 6

УДК 541.121/123.2

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ В МИКРОЭМУЛЬСИОННОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/АЭРОЗОЛЬ ОТ/ДЕКАН

С. В. Казаков, Н. И. Чернова, Е. В. Яблонская

*(кафедра молекулярной физики и физических измерений;
кафедра физики низких температур)*

Фазовая диаграмма псевдобинарной смеси «растворитель/капли» для тройной микроэмульсионной системы вода/аэрозоль ОТ/*n*-декан получена при значении мольного отношения воды и сурфактанта $\Omega=35,6$. Обнаружено, что кривая сосуществования (КС) имеет типичный для бинарных смесей вид несимметричной кривой расслаивания с нижней критической точкой. Показано, что асимметрия КС обусловлена самоорганизацией молекул компонентов, а форма симметризованной КС удовлетворительно описывается уравнением простого скейлинга, параметры которого подтверждают принадлежность микроэмульсии к классу универсальности изингоподобных систем.

В последнее десятилетие возрос интерес исследователей к физике растворов амфифильных молекул, в частности к физике микроэмульсий и мицеллярных растворов [1—3]. Обозначились новые перспективные области применения растворов сурфактантов. Внимание к таким системам связано с биофизическими приложениями. В настоящее время интенсивно исследуются процессы самосборки различных биологических структур [4, 5]. В литературе также широко обсуждаются вопросы об активности ферментов [6] и структурно-динамических свойствах белков в микроэмульсионных каплях [7], о различных структурных свойствах внутрикапельной и объемной воды [8, 9].

Микроэмульсионные системы образуют сложные фазовые диаграммы (ФД) [10]. Многообразие изотропных и анизотропных (в том числе жидкокристаллических) фаз, их свойства в конечном счете определяют области применения микроэмульсий. Свойства систем, в которых наблюдается надмолекулярная самоорганизация, определяются положением их состояния на ФД, его удаленностью от критических точек расслаивания.

Микроэмульсионные системы, обнаруживающие фазовое расслоение, могут быть описаны с точки зрения гипотезы универсальности [3, 11, 12]. К ним применимы подходы, развитые в теории критических явлений чистых жидкостей и бинарных растворов. Кривая равновесия

жидкость—жидкость несет информацию о составе динамически устойчивых жидких структур, по отношению к которым раствор становится регулярным, а кривая сосуществования (КС) — симметричной [13]. Применить этот подход к микроэмульсиям вполне естественно, так как существование в них агрегатов экспериментально доказано [14—21].

Целью данной работы являются исследования области расслаивания и критических явлений в микроэмульсионной трехкомпонентной системе вода/аэрозоль ОТ/*n*-декан, а также анализ формы кривой сосуществования этой системы.

Для указанной системы имеются данные о существовании в ней области расслаивания [16], обнаружена [14, 15] линейная зависимость размера микроэмульсионной капли от мольного отношения количеств воды и сурфактанта $\Omega = N_w/N_a$, где N_w и N_a — количество молей воды и аэрозоля ОТ (АОТ) соответственно. Однако в настоящее время ФД системы вода/аэрозоль ОТ/*n*-декан изучена недостаточно полно. В литературе отсутствует представление ФД данной системы в пространстве «состав—температура», имеются лишь отдельные температурные исследования. Структура микроэмульсионных капель еще не изучена до конца, теоретические модели, описывающие структуру капель, еще не обрели законченного вида. Критическое поведение подобных систем исследовалось случайным образом, полный вид и критический индекс КС не были получены.

Для приготовления образцов использовалась обеспыленная вода в ампулах марки «для инъекций»; *n*-декан марки «чистый» и аэрозоль ОТ (ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия) производства фирмы «Sevga». АОТ относится к полярным (ионным) двухпочечным сурфактантам, использование которых позволяет получить устойчивую микроэмульсию без добавления четвертого компонента (косурфактанта) в качестве дополнительного стабилизатора [11]. Водный раствор сурфактанта с заданным значением полевой переменной Ω готовился в стеклянной ампуле (точность взвешивания на аналитических весах составляла $\pm 10^{-4}$ г). Путем последовательного добавления декана концентрация образцов изменялась в интервале от 0,15 до 0,95 мольных долей декана. Минимальная и максимальная концентрации декана были ограничены физико-химическими свойствами смесей. Термостатирование при помощи спаренных ультра-термостатов обеспечивало постоянство температуры с точностью не хуже чем 0,05 °С. Момент расслаивания фиксировался по заметному выпадению второй фазы в виде мельчайших капелек во всем объеме жидкости. Состав образца, в котором положение мениска не изменялось при изменении температуры, принимался как критический [22].

Используя модельные представления о микроэмульсии [1, 2], можно в первом приближении предположить, что молекулы воды и молекулы АОТ полностью входят в состав микроэмульсионных капель. Кроме того, надежно доказано [14—21], что для систем вода/сурфактант/органический растворитель размер монодисперсного ядра капель (а следовательно, и состав микроэмульсии) однозначно определяется величиной полевой переменной Ω . Следовательно, изучаемая тройная смесь при заданном значении мольного отношения Ω может рассматриваться как псевдобинарная система «растворитель/капли». Элементы дисперсной фазы (капли) в этом случае имеют эффективную молекулярную массу

$$M_d = \frac{M_w \Omega + M_a}{1 + \Omega} \quad (1)$$

где M_w и M_a — молекулярные массы воды и АОТ соответственно. При равновесии жидкость—жидкость система после расслаивания представляет собой две сосуществующие микроэмульсионные фазы, в каждой из которых концентрация капель различна, но размер и состав капель одинаковы.

Зависимость температуры фазового перехода от концентрации непрерывной фазы (декана) в псевдобинарной системе « n -декан/капля» при $\Omega=35,6$ представлена на рис. 1. Незамкнутая линия 1 является КС с нижней критической точкой расслаивания, линия 2 представляет собой границу фазовых переходов первого рода, отличных от расслаивания. При достижении системой состояния, соответствующего линии 2, наблюдаемая текстура отличалась от текстуры, свойственной фазовому переходу для любой точки кривой расслаивания. После некоторого времени стабилизации (порядка 10—30 мин) система в точках на линии 1 образовывала две прозрачные фазы, разделенные мениском. В точках на линии 2 расслоения не происходило: образовывалась молочная непрозрачная фаза, сосуществующая с исходной в виде взвеси. При нагревании количество взвеси увеличивалось. Согласно литературным данным [16] фазовые переходы на линии 2 относятся либо к переходам между двумя жидкокристаллическими состояниями, либо к переходам между микроэмульсионными и жидкокристаллическими состояниями.

Предельное значение x_0 (см. рис. 1) можно принять за критическую концентрацию мицеллообразования, при которой начинает формироваться свободнодисперсная микроэмульсионная фаза.

КС имеет несимметричный вид (см. рис. 1). Форма ее может быть приведена к симметричному виду на основе квазихимических представлений о механизме формирования энергетически предпочтительных и динамически устойчивых агрегатов [13].

Если исходная система образована молекулами декана (растворитель) и каплями, в которых на Ω молекул воды приходится одна молекула АОТ, то симметризованная система может быть определена как смесь компонентов, первый из которых составлен из m молекул декана ($mC_{10}H_{22}$), а второй представляет собой агрегаты $nC_{10}H_{22} + k(\Omega \times H_2O + AOT)$, в которых на k капель исходного состава приходится n молекул декана. Квазихимическое уравнение в этом случае может быть записано следующим образом:

$$x \cdot (C_{10}H_{22}) + (1-x) \cdot (\Omega \cdot H_2O + AOT) \rightleftharpoons x_s \cdot (mC_{10}H_{22}) + (1-x_s) \cdot [nC_{10}H_{22} + k(\Omega \cdot H_2O + AOT)], \quad (2)$$

где x — мольная доля декана, x_s — симметризованная мольная доля комплекса $mC_{10}H_{22}$. Тогда симметризованные концентрации представляются следующим соотношением:

$$X_s = \frac{x_s}{1-x_s} = \frac{X-X_0}{X_k-X_0}, \quad (3)$$

где $X=x/(1-x)$ — мольное отношение, $X_k=x_k/(1-x_k)=(m+n)/k$ — критическое мольное отношение, $X_0=x_0/(1-x_0)=n/k$ — критическое мольное отношение мицеллообразования, x_k — критическая мольная доля декана. Для симметризации полученной КС были использованы значения $x_0=0,180 \pm 0,009$ и $xk=0,489 \pm 0,023$ (в мольных долях), найденные из ФД и совпадающие с результатами обработки КС методом наименьших квадратов. Результаты симметризации представлены на рис. 2.

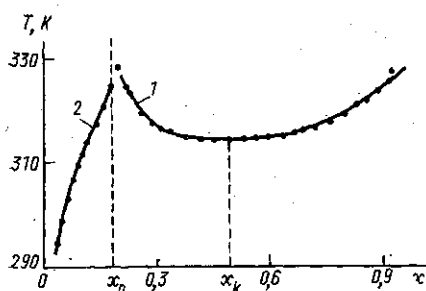


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы вода/аэрозоль ОТ/*n*-декан в координатах «температура — концентрация декана» (мольные доли): 1 — кривая расслаивания, 2 — линия фазовых жидкокристаллических переходов, точки — экспериментальные значения, сплошная линия 1 рассчитана по уравнениям (3) и (4) с параметрами $x_0=0,18$ и $x_k=0,49$, сплошная линия 2 — аппроксимация экспериментальных данных полиномом пятой степени

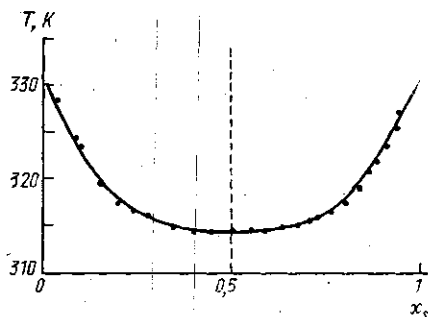


Рис. 2. Симметризованная кривая сосуществования для псевдобинарной системы «*n*-декан/капли»: точки — экспериментальные данные (мольные доли агрегатов $mC_{10}H_{22}$ рассчитывались с помощью уравнения (3)). Сплошная линия рассчитана по уравнению (4)

Полученные значения $k=4,55 \pm 0,33$ и $m=3,35 \pm 0,33$ при $n=1$ приводят к заключению о том, что в состав микроэмульсионной капли входят молекулы *n*-декана примерно в соотношении $N_w : N_a : N_d = 162,44 : 4,55 : 1$. Отсюда может быть рассчитан состав капли: $x_w = 0,967$, $x_a = 0,027$, $x_d = 0,006$, где N_d и x_w , x_a , x_d — число молей декана и мольные доли воды, АОТ и декана в капле соответственно.

Для описания формы симметризованной КС применялось модельное уравнение простого скейлинга [13]

$$x_s = 0,5 \pm b_0 t^\beta, \quad (4)$$

где знаки «+» и «-» относятся к правой и левой ветвям КС, $t = |T - T_k| / T_k$, β — критический показатель, b_0 — критическая амплитуда. Оптимальные значения критического показателя $\beta = 0,33 \pm 0,01$ и критической температуры расслаивания $T_k = 314,45 \pm 0,33$ К определялись из условия минимума многопараметрической функции (рис. 3)

$$\delta F = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})^2}{N - Z}}, \quad (5)$$

где, учитывая (3) и (4),

$$x_{\text{calc}} = \frac{X_k \pm 2b_0 t^\beta (X_k - 2X_0)}{1 + X_k \pm 2b_0 t^\beta (X_k - 2X_0)}, \quad (6)$$

Z — число параметров в модельном масштабном уравнении. Полученное значение β в пределах экспериментальных погрешностей совпадает со значением, соответствующим трехмерной изингоподобной системе, что непосредственно доказывает принадлежность микроэмульсионной системы к тому же классу универсальности, что и модель Изинга.

Величина критической амплитуды $b_0 = 1,3 \pm 0,1$ характеризует ширину области несмешиваемости, а также степень межагрегатного взаи-

модействия. В бинарных системах нами была обнаружена корреляция b_0 с квадратом дипольного момента полярного компонента [23]. Сравнивая с результатами предыдущей работы, мы можем сказать, что в бинарных растворах *n*-алкан/нитробензол величина критических амплитуд несколько меньше, чем для микроэмульсионных смесей ($b_0 \approx 0,7-1,0$), а в полимерных растворах (например, циклогексан/полистирол) превышает полученное значение ($b_0 \approx 2,1$).

Таким образом, результаты настоящей работы доказывают, что асимметрия КС обусловлена прежде всего самоорганизацией молекул компонентов, а форма симметризованной КС удовлетворительно описывается уравнением простого скейлинга, параметры которого свидетельствуют о принадлежности микроэмульсии к тому же классу универсальности, что и модель Изинга.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 94-02-04940), при поддержке которого выполнена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foundations of colloid science/Ed. R. Hunter. Oxford, 1989. V. 2. Ch. 17. P. 948—991.
2. Langevin D.//Ann Rev. Phys. Chem. 1992. 43. P. 341.
3. Микроэмульсии. Структура и динамика/Под ред. С. Фриберга и П. Ботореля. М., 1990.
4. Браун В. Г., Уолкер Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. М., 1982.
5. Веденов А. А. Физика растворов. М., 1994.
6. Luthi P., Luisi P. L.//J. Am. Chem. Soc. 1984. 106. P. 7285.
7. Marzola P., Pinzino C., Veracini C. A.//Langmuir. 1991. 7. P. 238.
8. Luisi P. L., Giomini M., Pileni M. P., Robinson B. H.//Biochim. et Biophys. Acta. 1988. 947. P. 209.
9. Wong M., Thomas J. K., Nowak T.//J. Am. Chem. Soc. 1977. 99. P. 4730.
10. Морачевский А. Г., Чурюсова Т. Г., Соколова Е. П., Черник Г. Г.//Химия и термодинамика растворов. 1986. № 6. С. 121.
11. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
12. Филиппов Л. П., Чернова Н. И., Казаков С. В.//Журн. физ. химии. 1986. 60, № 11. С. 2727.
13. Казаков С. В., Чернова Н. И.//Журн. физ. химии. 1995. 69, № 6. С. 1113.
14. Zulauf M., Eicke H.//J. Phys. Chem. 1979. 83, N 4. P. 480.
15. Huang J., Kim M.//Phys. Rev. Lett. 1981. 47, N 20. P. 1462.
16. Honorat P., Roux D., Belloq A.//J. Phys. Lett. (France) 1984. 45, N 19. P. 961.
17. Roux D., Belloq A.//Phys. Rev. Lett. 1984. 52, N 21. P. 1895.
18. Rouch J., Safouane A., Tartaglia P., Chen S.//J. Chem. Phys. 1989. 90, N 7. P. 3756.
19. Kotlarchuk M., Chen S., Huang J.//Phys. Rev. 1983. A 28, N 1. P. 508.
20. Kotlarchuk M., Chen S.//J. Phys. Chem. 1982. 86, N 17. P. 3273.
21. Robinson B. H., Toprakcioglu C., Dore J. C.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. Pt. 1. 80, № 1. P. 13.
22. Чернова Н. И.//Журн. физ. химии. 1965. 39, № 10. С. 2388.
23. Казаков С. В., Чернова Н. И.//Журн. физ. химии. 1983. 57, № 5. С. 1275.

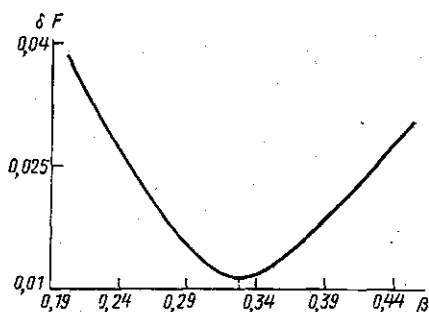


Рис. 3. Зависимость функции δF от критического показателя β