

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА
«Управление процессами формирования наноструктур в водных растворах»

Выполнила студентка
405 группы
Волкова Оксана Игоревна

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., Баранов А.Н.

Допущена к защите

«3 июня 2015»

Зав. кафедрой
профессор

А.М.Салецкий

МОСКВА 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	5
Раздел 1. Поверхностно-активные вещества.....	7
1.1 Структура и свойства ПАВ.....	7
1.2 Классификация ПАВ.....	11
1.3 Межмолекулярные взаимодействия.....	12
1.3.1 Гидрофобные взаимодействия.....	12
1.3.2 Электростатические взаимодействия.....	13
1.3.3 Ван-дер-ваальсовы взаимодействия.....	14
1.4 Добавление солей в водные растворы ПАВ.....	16
1.5 Влияние температуры на ККМ.....	18
1.6 Влияние углеводов.....	18
Раздел 2. Капсулы и золи.....	20
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	22
2.1 Объекты исследования.....	22
2.1.1 Используемые вещества.....	22
2.1.2 Приготовление растворов.....	24
2.2 Приборы и методы.....	25
2.2.1 Метод измерения размеров частиц.....	25
2.2.2 Приборы.....	27
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ.....	33
ВЫВОДЫ.....	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	48

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные системы широко распространены в природе. В отличие от истинных растворов, в которых растворенное вещество раздроблено до молекул и между растворенным веществом и растворителем отсутствует граница раздела фаз, в дисперсных системах одно вещество представляет собой мелкие частицы находящиеся в другом веществе. Дисперсные системы с частицами от 1 нм до 1 мкм называются коллоидами.

Водные коллоидные наносистемы представляют значительный интерес и как объекты фундаментальных исследований, и как составляющие многих технологий. В качестве дисперсной фазы в таких системах могут выступать металлы, соли, окислы, поверхностно активные вещества (ПАВ) и т.д.. Частицами диспергированной фазы могут быть кластеры металлов или окислов, прямые и обратные мицеллы (шаровидные или цилиндрические образования из молекул ПАВ), везикулы (наносферы из молекул ПАВ), капли масла (микроэмульсии) и т.п.

Мицеллярные коллоиды из ПАВ широко используются в науке и технологиях. В медицине они используются в качестве антисептиков, зачастую превосходящие по эффективности современные антибиотики.

Образование микроэмульсий в воднополимерных растворах олеата калия, приводящее к резкому уменьшению вязкости раствора может использоваться в нефтедобыче [1,2].

Наночастицы металлов применяются как катализаторы во многих химических процессах, и как составляющие многих композитных материалов.

Во многих случаях при использовании коллоидов важен не только размер частиц дисперсной фазы, но разброс размеров. Поэтому исследования

условий формирования монодисперсных структур в водных растворах продолжают оставаться актуальными, несмотря на большое количество работ в этой области науки.

Полимерные микрокапсулы нашли применение в медицине в качестве средства доставки лекарств, они позволяют защитить функциональные соединения от воздействия внешней среды и обеспечить постепенный, медленный выход лекарства, либо выход лекарства в определенном органе [3].

Задачей моей работы было:

- исследование формирования коллоидных растворов поверхностно активных веществ (ПАВ), образования прямых мицелл, везикул и микроэмульсий.
- исследование формирования золь металлов.
- исследование процессов разрушения микрокапсул в воде лазерным излучением.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Часть 1. Поверхностно-активные вещества.

1.1 Структура и свойства ПАВ.

Молекула ПАВ имеет амфифильное строение (иначе амфифильность): молекулы всех ПАВ состоят из двух частей, одна из которых растворима в жидкости (лиофильная часть), а вторая - нерастворимая (лиофобная часть). Если жидкость это вода, говорят о гидрофильных (вещества взаимодействующие с водой) и гидрофобных (вещества слабо взаимодействующие с водой) частях молекулы соответственно. Гидрофильную часть называют полярной группой или «головкой», а гидрофобную - радикалом или «хвостом». (Рис.1) [1]. Гидрофобная часть представляет собой углеводородный радикал C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n-1} и др., включающий от 8 до 18 углеводородных атомов[5].

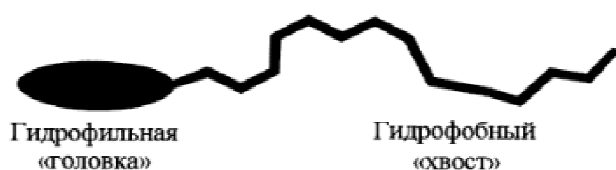


Рис.1 Схематическое изображение молекулы ПАВ [6].

Действие ПАВ в водных растворах основано на структурировании молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что должно вызывать уменьшение энтропии системы. А именно: При разбавлении в водных растворах, молекулы ПАВ ведут себя таким образом, чтобы минимизировать площадь контакта между водой и гидрофобной частью поверхностно-активного вещества, сохраняя при этом свободную энергию системы как можно более низкой. Поскольку любая система стремится к максимуму энтропии, то при достижении некоторой критической концентрации, молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами. Образование мицелл в этом

случае ведет к освобождению части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, ведущим к уменьшению энергии.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) - это концентрация, при которой начинают образовываться устойчивые мицеллы. Величина ККМ зависит от природы ПАВ, длины углеводородного радикала, электролита, pH раствора. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше ККМ [7,8].

Термин мицелла в этом смысле был впервые введен Мак-Беном (1913 г.) [5].

Мицеллы (от лат. — частица, крупинка)— частицы в коллоидных системах, состоят из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя. Мицеллы можно рассматривать как резервуары молекулярного ПАВ. В воде они возникают при очень не больших концентрациях. Радиус мицеллы примерно равен длине вытянутой молекулы ПАВ (гидрофобная часть). Наличие мицелл в растворе определяется по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д.

Агрегация молекул в мицеллу происходит вследствие нерастворимости неполярных «хвостов» молекул ПАВ в воде. Углеводородные «хвосты» упаковываются в мицелле так, чтобы максимально уменьшить контакт с водой. Агрегированию препятствует гидрофильное взаимодействие (отталкивание) полярных групп (обладающие электрическим дипольным моментом) на поверхности мицеллы. Полярные группы тоже самоорганизуются, минимизируя невыгодное отталкивание. Суммарная энергия гидрофильного и гидрофобного взаимодействия при образовании мицеллы «находит» свой минимум. При образовании мицеллы несколько десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы

образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы — поверхностный слой мицеллы. Раствор переходит в мицеллярную коллоидную систему. С ростом концентрации ПАВ в водном растворе будут образовываться более сложные агрегаты, например: эллиптические мицеллы, цилиндрические мицеллы, слоистые структуры и далее жидкие кристаллы.

Мицеллы сохраняют устойчивость благодаря электростатическому взаимодействию заряженных частей молекул ПАВ и ионов находящихся в растворителе. Если поверхностного заряда нет, устойчивость агрегата пропадает, он растет до больших размеров и выпадает в осадок.

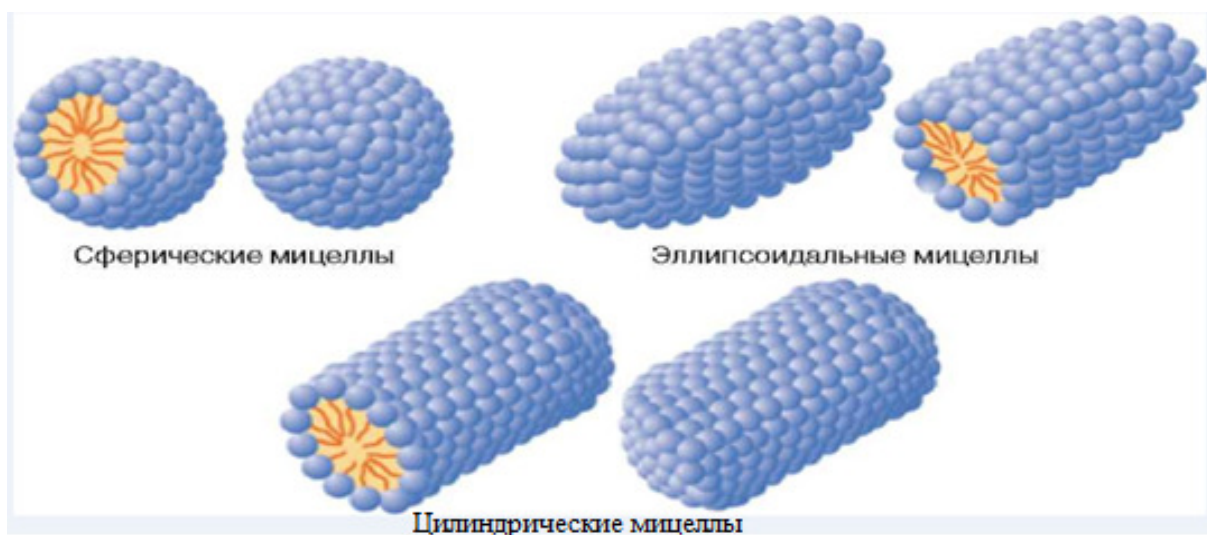


Рис.2 Примеры мицелл.

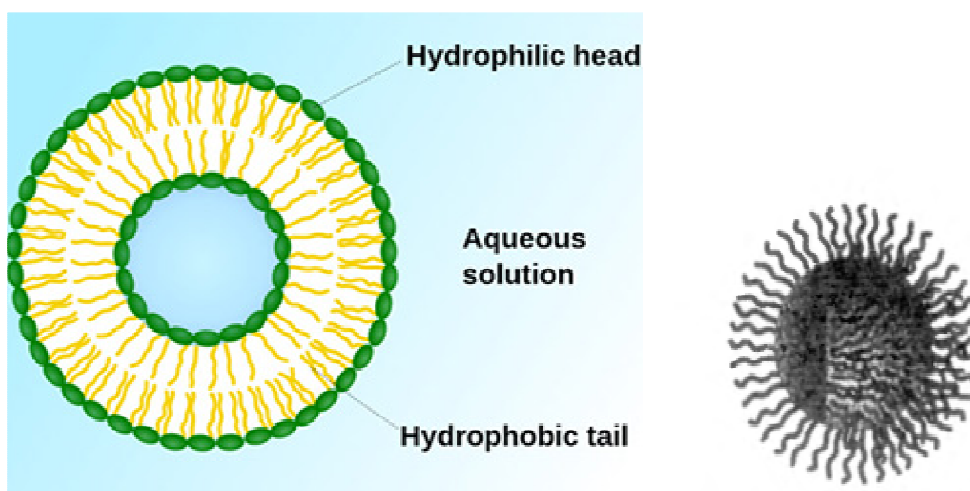


Рис.3 Везикула.

Рис.4 Обращенная мицелла [6].

В неполярных растворителях, например, ацетон, бензол, молекулы ПАВ образуют обращенные или обратные мицеллы (рис.4). Мицеллы, показанные на рис.2, образуются в полярном растворителе.

Если раствор не достиг ККМ, то в нем плавают свободные молекулы (мономеры).



Рис.5 Мономеры [6].

Таким образом, мицеллярные системы выступают в виде одномерных, двумерных и трехмерных наноструктур, которые включают в себя от десятков до сотен молекул.

Смешанные мицеллы.

Для двух смесей противоположно заряженных ПАВ характерно сложное фазовое поведение (Рис.6). Смесью двух поверхностно-активных веществ снижает ККМ раствора.

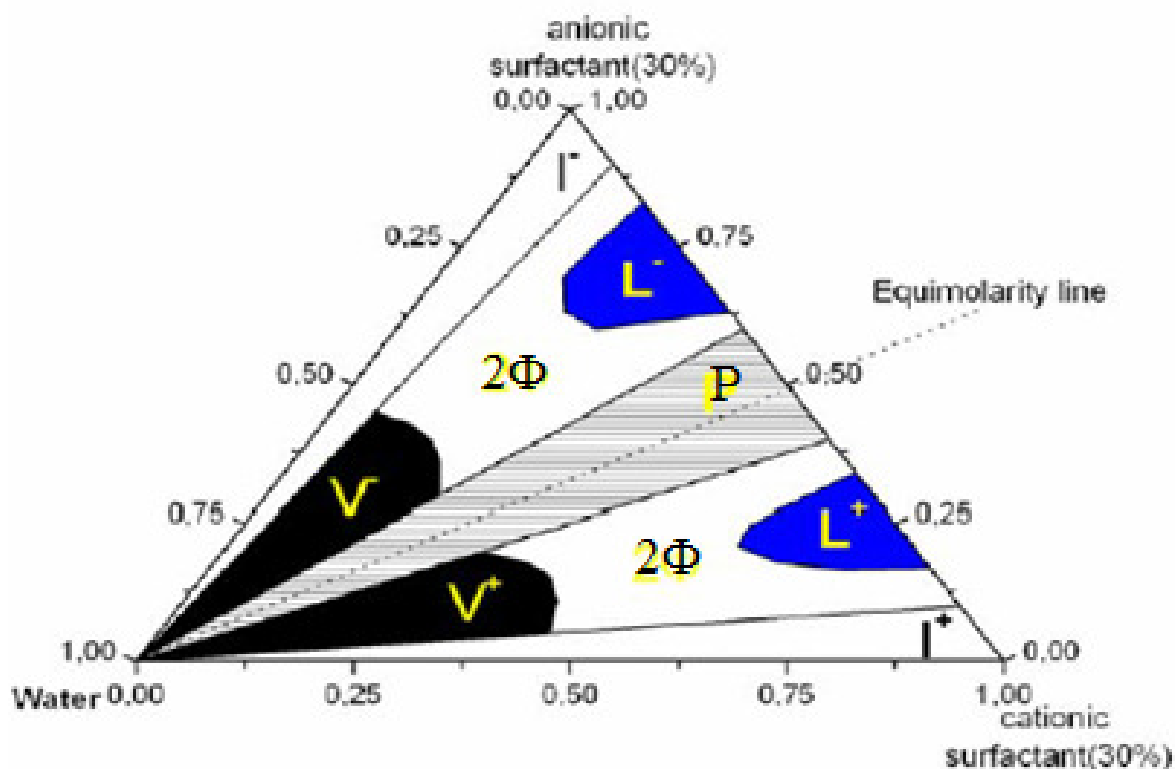


Рис.6 Фазовая диаграмма смеси анионного и катионного ПАВ в воде.

Фазовые обозначения: V⁻ и V⁺ области отрицательно и положительно заряженных везикул; 2Φ- двухфазные области, то есть в основном расслаивание фаз между везикулярной и многослойной фазой или везикулами и мицеллярной фазой; L⁻ и L⁺ слоистые фазы с избытком анионных и катионных поверхностно-активных веществ; P: область осадков; I⁻ и I⁺ смешанные мицеллярные растворы с избытком анионных и катионных поверхностно-активных веществ [9].

1.2 Классификация ПАВ.

1. Ионогенные ПАВ: а) Катионные ПАВ; б) Анионные ПАВ; в) Амфотерные ПАВ- это вещества, которые в зависимости от $pH = -\lg[H^+]$ (кислотность в-ва) раствора может быть катионным, цвиттер-ионным (молекулы несущие как отрицательный, так и положительный заряд) или анионным ;

2. Неионогенные ПАВ: а) Алкилполиглюкозиды; б) Алкилполиэтоксилаты; По типу гидрофильных групп ПАВ делят на ионные, или ионогенные, и неионные, или неионогенные.

1.3 Межмолекулярные взаимодействия.

Межмолекулярные взаимодействия имеют фундаментальное значение для понимания того, как атомы и молекулы организованы в жидкостях и твердых телах. В качестве примера рассмотрим образование мицелл заряженными молекулами ПАВ. Почему образуются мицеллы, и какие силы действуют между молекулами поверхностно-активного вещества? Поскольку мицеллы не образуются в газовой фазе, очевидно, что недостаточно рассматривать взаимодействия только между молекулами ПАВ.

1.3.1 Гидрофобные взаимодействия.

Ранее говорилось, что гидрофобность это одно из важнейших свойств ПАВ. Взаимодействие воды с гидрофобными группами невыгодно. Это создает движущую силу выталкивания их из водного окружения, (сила, стремящаяся перенести в углеводородную фазу или любое другое неполярное окружение), что может быть достигнуто в результате макроскопического разделения фаз или другого способа «маскировки» неполярных групп. Если к углеводородной молекуле присоединить полярную группу, то возникает противоположная сила, которая препятствует макроскопическому разделению фаз. Если эта сила мала, то разделение фаз

будет происходить. Если же она больше гидрофобного эффекта, гидрофильное вещество может оставаться молекулярно растворенным или присутствовать в виде небольших агрегатов.

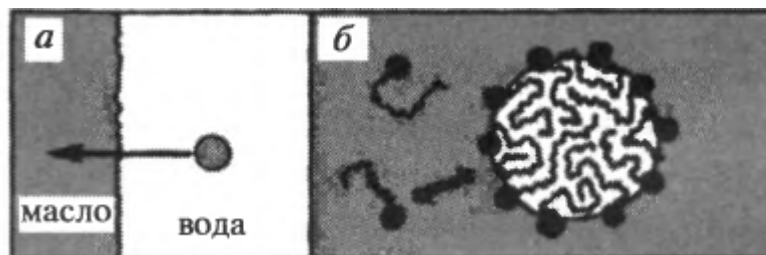


Рис.7 Явления, контролируемые гидрофобными взаимодействиями, т. е. стремлением устранить контакт между водой и неполярными молекулами: *а* – вода и масло не смешиваются друг с другом, при этом возникает сильная движущая сила, выталкивающая молекулы углеводов из воды; *б* – самоорганизация молекул поверхностно – активных веществ [6].

Гидрофобные взаимодействия увеличиваются с увеличением алкильной цепи алкана или гидрофобной группы ПАВ.

Заметим, что процесс мицеллообразования можно рассматривать как промежуточное явление между разделением на фазы и образованием комплексов. Для этого рассмотрим модель фазового разделения, в которой процесс образования мицелл является новой (псевдо) фазой, а ККМ - концентрацией насыщения раствора молекулярным ПАВ. Эта модель удобна для интерпретации экспериментальных данных. В результате физико-химических измерений получают среднюю величину по различным состояниям, в которых могут находиться молекулы ПАВ ($\langle Q(p_{mic}; p_{aq}) \rangle$). Ниже ККМ существуют только отдельные молекулы ПАВ, и среднее значение величины Q равно: $\langle Q \rangle = Q_{aq}$;

Для концентрации выше ККМ, учитывая, что $C_{mic} = C_{tot} - ККМ$; $ККМ = C_{aq}$, получим:

$$\langle Q \rangle = p_{mic} * Q_{mic} + p_{aq} * Q_{aq} = (1 - ККМ/C_{tot}) Q_{mic} + (ККМ/C_{tot}) Q_{aq}$$

где p_{mic} – вероятность нахождения молекулы ПАВ в мицелле; p_{aq} – вероятность нахождения молекул ПАВ в растворе; C_{mic} – концентрация молекул ПАВ объединенных в мицеллы; C_{tot} – общая концентрация; C_{aq} – концентрация насыщения раствора молекулярным ПАВ [6].

1.3.2 Электростатические взаимодействия.

Для двух произвольно выбранных распределений заряда $\rho_a(r_a)$ и $\rho_b(r_b)$ энергия кулоновского взаимодействия описывается уравнением [6]:

$$U_{ele} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_a(r_a) * \rho_b(r_b)}{r_a} dr_a dr_b$$

А для двух точечных зарядов [5]:

$$U_{ele} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{q_a * q_b}{r_{ab}}$$

Обычно распределение заряда представляют мультипольным рядом, что позволяет рассматривать отдельно ион – ионные (обратно пропорционально r^1), ион - дипольное (между ионами и полярными группами и обратно пропорционально r^3), диполь - дипольное (между полярными группами и обратно пропорционально r^5) и т. д. взаимодействия. Молекулы, не обладающие сферической симметрией, характеризуются постоянными электрическими моментами. Момент нулевого порядка - это полный заряд Q , а момент второго порядка – дипольный момент, являющийся векторной величиной [6]:

$$Q = \sum q_i * r_i$$

Моменты более высоких порядков являются тензорными.

Например, для молекул воды [6]:

$$U_{dip-dip} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \left[\frac{Q_1 * Q_2}{r^3} - \frac{(Q_1 * r)(Q_2 * r)}{r^3} \right]$$

Между молекулами воды возникает диполь - дипольное взаимодействие, в то время как в димерах диоксида углерода или бензола – квадруполь – квадрупольное взаимодействие. Для нейтральных молекул характерны дипольные взаимодействия.

1.3.3 Ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие состоит из трех типов слабых электромагнитных взаимодействий:

1) Ориентационные силы (диполь-дипольное притяжение). Осуществляется между молекулами, являющимися постоянными диполями. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями [10].

$$U = - \frac{2}{3kT} * \frac{Q_1^2 * Q_2^2}{r^6}$$

где k -постоянная Больцмана; T -абсолютная температура; Q_1, Q_2 -дипольные моменты соответственно первого и второго диполей; r - расстояние между диполями.

2) Дисперсионное притяжение (Лондоновские силы). Взаимодействием между мгновенным и наведенным диполем. Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями [10].

$$U_{\text{dis}} = - \frac{3\alpha_a\alpha_b}{2r^6} * \left(\frac{1}{I_a} + \frac{1}{I_b} \right)^{-1}$$

где I_a и I_b – потенциалы ионизации взаимодействующих молекул, α_a и α_b – поляризуемости молекул a и b соответственно; r - расстояние между молекулами.

3) Индукционное притяжение. Взаимодействие между постоянным диполем и наведенным (индуцированным). Энергия такого взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между диполями [10].

$$U_{\text{ind}} = -\alpha \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{2Q}{r^3} \right)^2$$

где α – поляризуемость второй молекулы; Q – дипольный момент первой молекулы; r – расстояние между диполями.

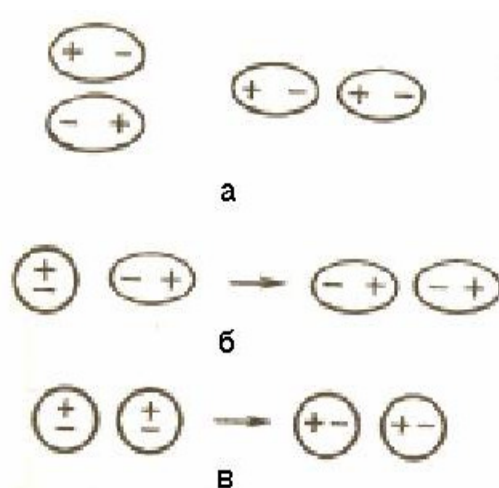


Рис.8 Ван - дер - ваальсовы взаимодействия: а) диполь – дипольное; б) индукционное; с) дисперсионное [10];

1.4 Добавление солей в водные растворы ПАВ.

Различные электролиты (например, соль) существенно влияют на состояние ПАВ в ионных растворах. Например, заметно понижают ККМ (см. Рис.9).

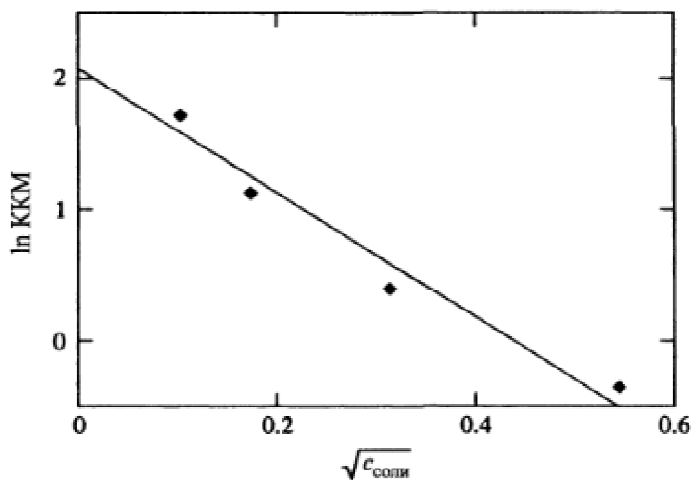


Рис. 9 Влияние концентрации соли на ККМ[6].

На рис.9 представлены данные для введения инертного электролита в раствор одновалентного ПАВ. При этом наблюдались следующие закономерности:

1. Введение соли приводит к сильному понижению ККМ, которое может составлять порядок величины.
2. Эффект умеренный для короткоцепочных ПАВ и намного сильнее для длинноцепочных ПАВ.
3. При высоких концентрациях соли изменение ККМ с ростом числа атомов углерода в цепи проявляется сильнее, чем в отсутствие электролита.
4. Влияние добавленной соли на величину ККМ сильно зависит от величины зарядов ионов. Наиболее сильно ККМ зависит от заряда вводимого противоиона.

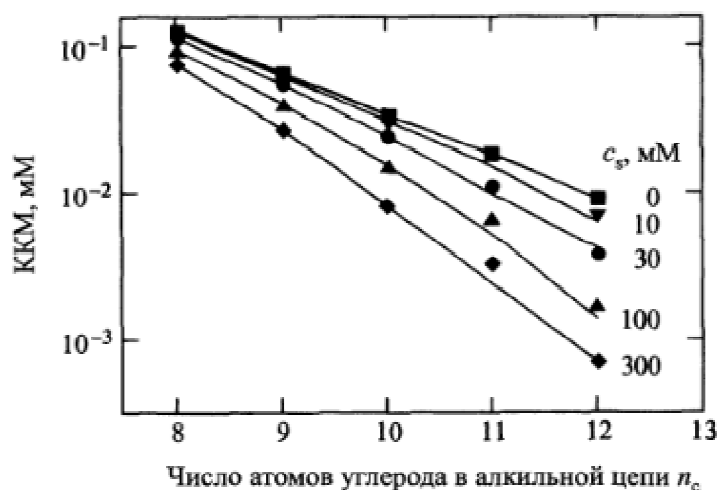


Рис.9а Влияние добавок хлорида натрия на ККМ алкисульфатов натрия, c_s - концентрация соли [11].

При добавлении соли увеличивается концентрация противоионов, они конденсируются на заряженной поверхности мицеллы, обеспечивая экранирование электростатического отталкивания полярных групп. Теперь полярные группы могут сближаться на меньшее расстояние, в результате чего происходит перестроение системы и образование протяженных

агрегатов – цилиндрических мицелл. Эта структура оказывается более выгодной, чем сферическая, так как из-за относительно маленького расстояния между гидрофильными группами вода не может проникать в гидрофобное ядро мицеллы [12].

1.5 Влияние температуры на ККМ.

В первом приближении можно считать, что ККМ мало зависит от температуры. В качестве подтверждения на рис. 10 представлена температурная зависимость додециласульфата натрия. ККМ изменяется не монотонно приблизительно на 10-20% в широком диапазоне температур. Неглубокий минимум вблизи 25⁰С.

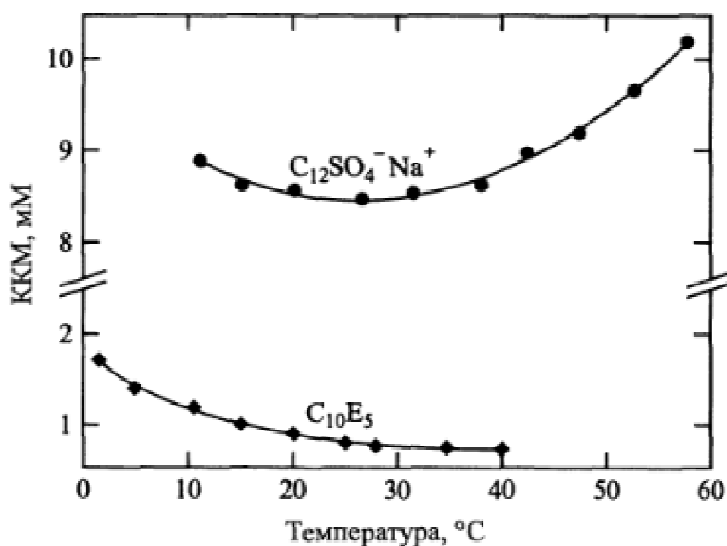


Рис.10 Температурная зависимость додециласульфата натрия (верхняя кривая) и пентамонодецилового эфира (нижняя кривая).[13]

1.6 Влияние углеводородов.

Углеводороды – это органические соединения класса алканов. Алканы – ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общими формулами: C_nH_{2n+2} – алканы, C_nH_{2n} – алкены, C_nH_{2n-2} – алкины, C_nH_{2n-2} – алкадиены, C_nH_{2n} – циклоалканы, C_nH_{2n-6} – арены.

Важным свойством мицелл является их способность солюбилизировать, т. е. значительно увеличивать растворимость углеводов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются устойчивые изотропные системы, которые называются микроэмульсиями [5]. Согласно теории вязкоупругие растворы, содержащие цилиндрические мицеллы ПАВ, оказываются сильно восприимчивыми к неполярным веществам-углеводам, вследствие того, что углеводороды способны легко солюбилизироваться гидрофобными ядрами мицелл [12].

При больших концентрациях углеводов цилиндрические мицеллы разрушаются и образуются капли микроэмульсий [12].

Микроэмульсии - это термодинамически устойчивые системы, размер которых составляет от 2 до 20 нм и зависит от концентрации ПАВ и углевода [12]. Например, при фиксированной концентрации углевода и увеличении концентрации ПАВ размеры капель уменьшаются [12]. Капли микроэмульсии имеют следующую структуру: в центре находится неполярное вещество, которое окружено слоем из молекул ПАВ, а на поверхности капли находятся полярные головки ПАВ, обращенные к воде (рис. 10а.). Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением, которое может составлять до 10^{-5} Дж/м². Они могут быть прямыми - масло в воде или обратными - вода в масле, где под маслом подразумевается неполярная органическая жидкость [5].

В литературе описано влияние углеводов на свойства цилиндрических неионогенных ПАВ. Так, например, в работе [12] методом статического светорассеяния исследован эффект добавления декана к разбавленным растворам, содержащим цилиндрические мицеллы монододецилового эфира пентаэтиленгликоля (C₁₂E₅) (неионогенный Пав).

Показано, что при добавлении малых концентраций декана цилиндрические мицеллы солюбилизируют его и набухают, увеличивая свою молярную массу. При дальнейшем добавлении углеводорода наблюдается уменьшение молярной массы мицелл, что объясняется переходом от цилиндрических мицелл к каплям микроэмульсии.

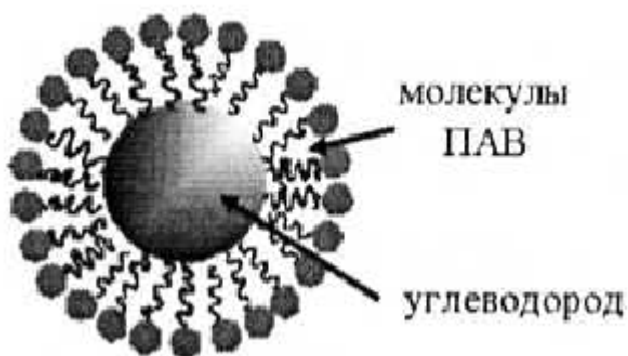


Рис.10а Микроэмульсия [6].

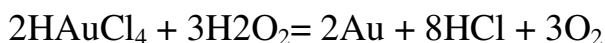
Применение ПАВ позволяет эффективно управлять процессами возникновения и разрушения дисперсных систем, регулировать их устойчивость, структурно-механические и другие свойства. Они участвуют в самых разных микрогетерогенных химических, биологических, физиологических процессах, таких как мицеллярный катализ, явление обмена, проницаемость мембран и т. д. Например, решение задач охраны окружающей среды: очистка сточных вод, улавливание аэрозолей, борьба с эрозией почв и др. [10].

Раздел 2. Капсулы и золи.

Полиэлектролитные (полимерные) микрокапсулы – это капсулы, состоящие из тонкой оболочки из полимерного материала, шарообразной формы, размером от 1 мкм до 2 мм. Микрокапсулы используются в качестве контейнеров лекарств, с одной стороны защищающие лекарства от воздействия агрессивных сред при транспортировке, с другой стороны, регулирующие время выделения и дозировку доставленного лекарства.

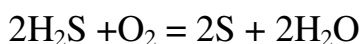
Для ряда применений важно уметь разрушить оболочку микрокапсулы в нужном месте для единовременного выделения лекарства в большой дозировке. Например, можно внедрить в оболочку микрокапсул молекулы красителя. Такие микрокапсулы можно разрушать лазерным излучением попадающим в полосу поглощения красителя [14,15]. В работе проводились исследования по определению порога разрушения лазерным излучением полиэлектролитных микрокапсул с различным содержанием красителя в оболочке.

Дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой называются *золями*. Их можно получать с помощью химических методов. Например, с помощью реакции восстановления, приводящую к образованию золя золота в опыте М. Фарадея [10]:



Эти растворы уже 200 лет сохраняют свою стабильность.

Или в природе окислительная реакция с образованием золя серы при взаимодействии сероводорода, растворенного в гидротермальных водах, с окислителями [10]:



Это связано с тем, что при подъеме магматических расплавов и отделяющихся от них газов и подземных вод все подвижные фазы проходят зоны восстановительных процессов на большой глубине к зонам окислительных реакций вблизи поверхности.

Поэтому изучение зелей металлов открывает новые методы изучения земной коры.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования.

2.1.1 Используемые вещества.

А) ПАВЫ:

Лаурилсульфат натрия или *додецилсульфат натрия* (ДСНа) — это натриевая соль лаурилсерной кислоты, анионоактивное (отрицательно заряженное) поверхностно-активное вещество. Химическая формула - $C_{12}H_{25}SO_4Na$. Молярная масса — 288,38 г/моль. Внешний вид — бесцветные кристаллы. ККМ: $C=8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при $t=25^{\circ}C$. Длина молекулы 2 нм [6].



Рис.11 Структурная формула додецилсульфат натрия.

Тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТДТМАБр) — катионное (положительно заряженное) поверхностно-активное вещество. Химическая формула - $C_{19}H_{42}BrN$. Молярная масса — 364 г/моль. ККМ ищется по формуле: $lg(KMM)=A-B \cdot n_c$, где А и В -const, n_c -число атомов углерода алкильной цепи, $A=1,8$, $B=0,3$, при $t=25^{\circ}C \Rightarrow C=1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Длина молекулы 2,5 нм [6].

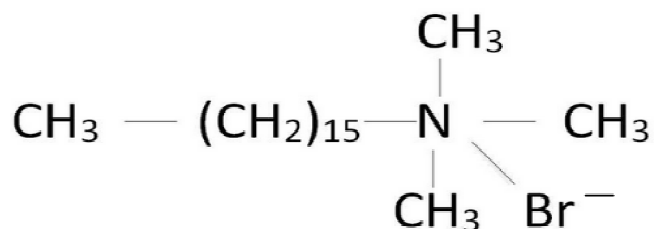


Рис.12 Структурная формула тетрадецилтриметиламмоний бромид.

Олеат калия – олеиновая кислота (анионное поверхностно-активное вещество). Химическая формула $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)\text{COOK}$. Длина молекулы 1,95нм. $M=320,55$ г/моль. ККМ: $C=7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л [6].

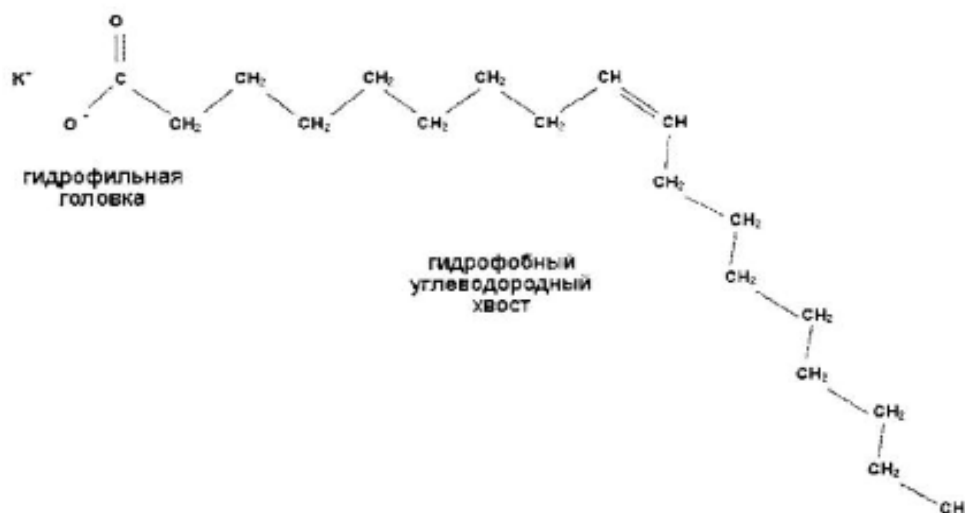


Рис.13 Структурная формула Олеата калия [12].

Б) Углеводороды:

- додекан $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ –класс алканов;
- декан $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ –класс алканов;
- гептан C_7H_{16} –класс алканов;
- гексан C_6H_{14} –класс алканов;
- толуол C_7H_8 – класс аренов;
- толуол с фуллереном;

Фуллерен – молекулярное соединение, принадлежащее классу аллотропных форм углерода и представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода. Химическая формула - C_{60} .

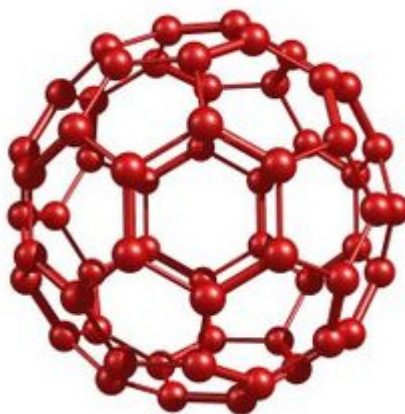


Рис.14 Фуллерен C_{60} .

2.1.2 Приготовление растворов и точность работы.

А)ПАВы:

Все растворы приготавливались из сухих реактивов и дистиллированной воды. Сначала создавались исходные растворы с большой концентрацией, а потом из них рабочие растворы с помощью разведения. При приготовлении использовались электронные весы с точностью до 0,001г и дозаторы фирмы ВЮНТ, имеющие точность дозирования около 1%.

Полученные растворы додецилсульфата натрия и тетрадецилтриметиламмоний бромида, а также их смесь обрабатывались в ультразвуковой ванне с мощностью ультразвука 50 Вт в течение 5 минут и выстаивались при комнатной температуре более суток.

Вязкоупругий раствор Олеат калия + KCl + КОН перемешивался в магнитной и вращающейся мешалках в течение суток до полного исчезновения неоднородностей. Затем раствор выдерживался несколько суток при комнатной температуре для достижения равновесия. Пузырьки воздуха, образовавшиеся в растворе, центрифугировали при скорости 4000-8000 оборотов в минуту в течение 5-10 минут. После разводили в 1,5,10 раз при помощи нагревания до 95⁰С, остальные растворы с помощью дозаторов и без нагревания.

Некоторые растворы чистились фильтром, а также регулировалась ионная сила раствора, кислотность среды (рН) и использовался термостат для получения монодисперсных систем.

Б) Капсулы и золи металлов:

Золи металлов получали двумя способами:

- 1) при пропускании тока между металлическими электродами в водных растворах;
- 2) при воздействии мощного лазерного излучения на пластинку металла в водных растворах;

Полиэлектrolитные капсулы с включенными в оболочку молекулами флуоресцеин изоцианата, что обеспечивало возможность фотосенсибилизированного разрушения таких структур, изготавливались в Институте кристаллографии.

Точность работы:

- 1) точность измерения зависит от точности дозаторов (1%);
- 2) точность определения размеров зависит от концентрации и от того на сколько моно дисперсный раствор, например, для везикул, микроэмульсий и сферический мицелл точность высокая (1-3%);

2.2 Приборы и методы.

2.2.1 Метод измерения размера частиц.

В данной работе использовался метод динамического рассеяния света. Он состоит в следующем: дисперсные частицы или макромолекулы, диспергированные в жидкости, совершают броуновское движение. Это движение приводит к локальным флуктуациям концентрации частиц и соответствующим локальным флуктуациям показателя преломления. В результате, интенсивность рассеянного света также флуктуирует с временем релаксации, равным времени релаксации флуктуаций концентрации частиц. Броуновское движение может быть описано обычным макроскопическим уравнением диффузии [16].

Уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c(\vec{r}, t)$$

где D- коэффициент диффузии.



Рис. 15 Схема рассеяния света [16].

Определение временной корреляционной функции [16]:

$$G(\tau) = \langle I(\tau) * I(t-\tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} * \int_0^{t_m} I(\tau) * I(t-\tau) d\tau$$

Из корреляционной функции можно получить информацию о коэффициенте трансляционной диффузии D_t , из которого вычисляется гидродинамический радиус частиц R .

В простом случае, для монодисперсных растворов (сферических частиц одного размера) нормированная корреляционная функция интенсивности имеет вид [16]:

$$G(\tau) = a \exp(-2\tau/\tau_c) + b$$

где τ_c – время корреляции, где a и b – экспериментальные константы.

Для сложных систем (разные размеры агрегатов) автокорреляционная функция рассеянного света имеет вид:

$$G(\tau) = \sum_i a_i \exp(-\frac{\tau}{\tau_i})$$

Решение уравнения диффузии [16]:

$$\frac{1}{\tau_c} = Dq^2$$

где $\Gamma = \frac{1}{\tau_c}$, где Γ -ширина спектрального контура, а q – вектор волновой флуктуации:

$$q = (4\pi n/\lambda) * (\sin \theta/2)$$

где n - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы, λ - длина волны лазерного света и θ - угол рассеяния.

Размер частиц может быть рассчитан с использованием формулы Эйнштейна-Стокса, которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости [16]:

$$R = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_t}$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура и η - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса R .

2.2.2 Приборы.

1) корреляционный спектрометр PhotocorCompact:

Размеры рассеивателей исследуемых коллоидных систем определялись методом корреляционной спектроскопии рассеянного света, на корреляционном спектрометре PhotocorCompact. Прибор измеряет корреляционную функцию рассеянного света $G(t) = I_{\text{расс}}(t) \cdot I_{\text{расс}}(t + \tau)$. В ней содержится информация о временах трансляционного движения рассеивателей в растворе. С помощью коррелятора можно проводить временные и температурные измерения. Корреляционный спектрометр управляется программным обеспечением PhotocorSoftware, с его помощью можно наблюдать за ходом измерений и менять режимы его работы. Измеренные корреляционные функции рассеянного света обрабатывались с помощью программного обеспечения DynaLS.

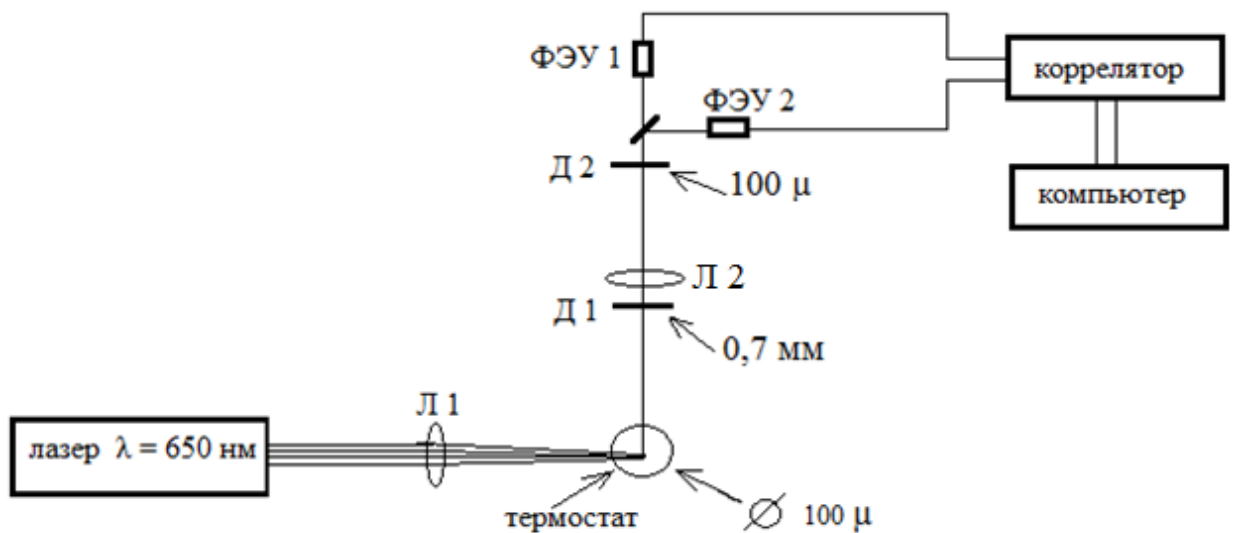


Рис.16а Схема спектрометра PhotocorCompact.



Рис.16б Установка спектрометра PhotocorCompact.

В приборе используется термостабилизированный диодный лазер с длиной волны $\lambda = 650$ нм. Луч лазера проходит через фокусирующую линзу L1, с фокусным расстоянием 90 мм, собирается на исследуемом образце, где рассеивается на микроскопических флуктуациях наночастиц. Образец помещен в термостат, позволяющий менять и стабилизировать его температуру. Рассеянный свет измеряется под прямым углом, собирается апертурой ($d = 0,7$ мм), выпрямляется линзой L2 фокусируется на второй диафрагме 100 мкм, затем делится пополам полупрозрачным зеркалом и попадает на два ФЭУ. Оптимальный сигнал получается тогда, когда точечная диафрагма имеет тот же радиус, что и лазерный луч. Для сохранения когерентности сбора, точечная диафрагма перед ФЭУ должна иметь как можно меньший размер, однако при очень сильном уменьшении, регистрируемая интенсивность падает. ФЭУ работают в режиме счета фотонов. В спектрометре Photocor-Compact используются два ФЭУ, что позволяет убрать собственные шумы ФЭУ. Сигнал с ФЭУ после усилителей-дискриминаторов попадал в многоканальный коррелятор, который накапливал корреляционную функцию. Спектрометр подключен непосредственно к персональному компьютеру. С помощью компьютера осуществляется управление процессом измерения и обработка результатов измерения.

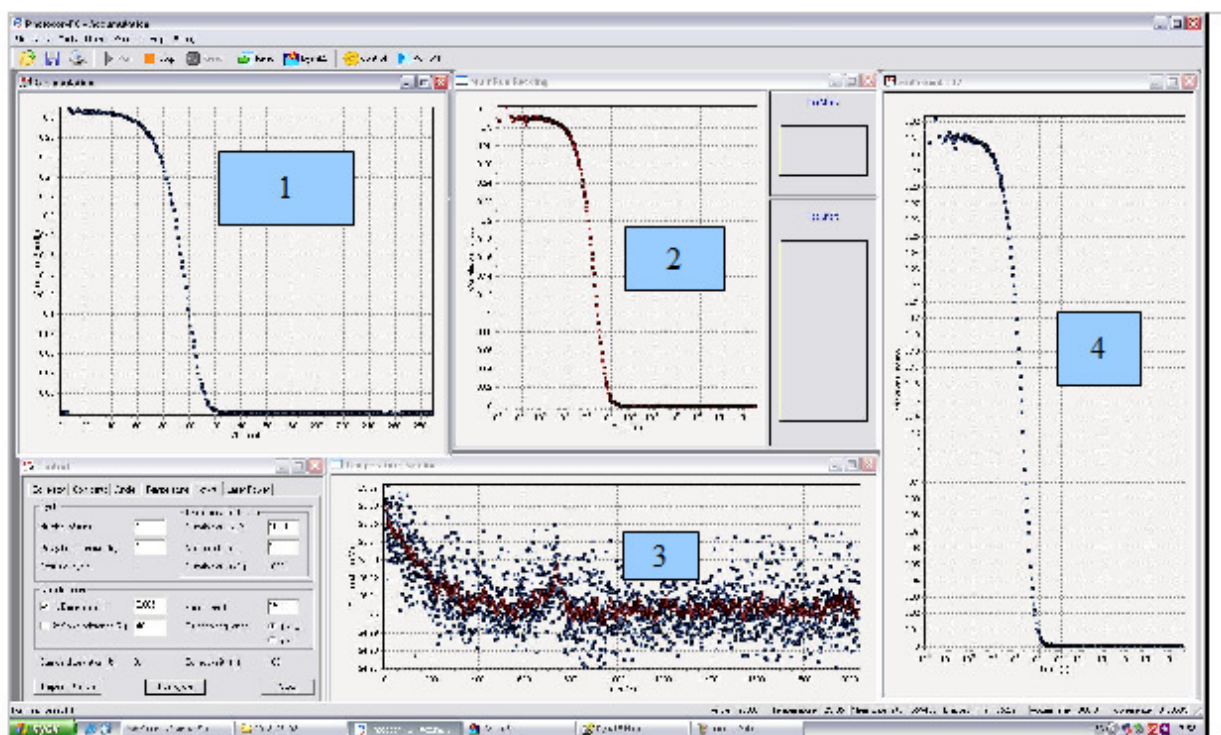


Рис.17а Программное обеспечение корреляционного спектрометра PhotocorSoftware.

Графики 1,2 и 4 – измеренные корреляционные функции в логарифмическом масштабе, причем, 1 – корреляционная функция, измеряющаяся в данный момент времени, 2 – суммарная корреляционная функция за одно измерение, на графике 4 отображается сумма корреляционная функция, получившихся на графике 2, и 3 график – температура измерений (см. Рис 17а).

Программа позволяет изменять интенсивность лазера, температуру (3), время проведения одного измерения и количество измерений. От набора этих параметров, в том числе, зависит точность измерения.

Накопленная корреляционная функция обрабатывалась программой DynaLS.

На рисунке 17б 1- измеренная корреляционная функция, аппроксимируемая теоретической; 2- разница между полученной теоретической и измеренной экспоненциальными функциями; 3- полученное распределение по размерам, найденное путем аппроксимации теоретической

функцией экспериментальной: 4- таблица результатов. В таблице первая колонка — количество найденных решений; вторая - «площадь» этих решений; третья — среднее значение; четвертая — максимальное значение; последняя — погрешность.

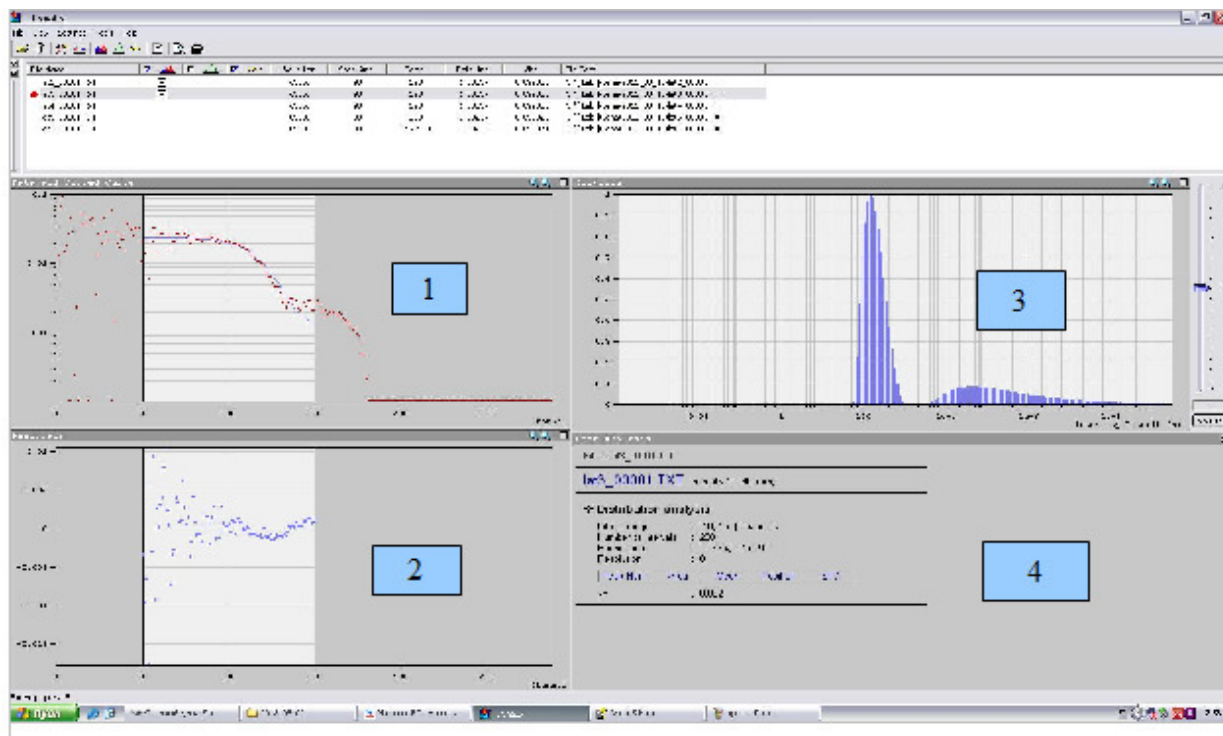


Рис.176 Программное обеспечение для обработки корреляционных функций, DynaLC.

На корреляторе были измерены размеры агрегатов водных растворов $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{19}H_{42}NBr$, их смеси различной концентрации, $C_{17}H_{33}COOK$, золи металлов и капсулы.

2) установка для получения золь металлов:

Для получения золь металлов была собрана установка, схема которой показана на рис.4. Источник позволял менять амплитуду, длительность и частоту импульсов напряжения, приложенного к электродам. Расстояние между электродами было около 1см, площадь поверхности электродов была около 1- 2 см².

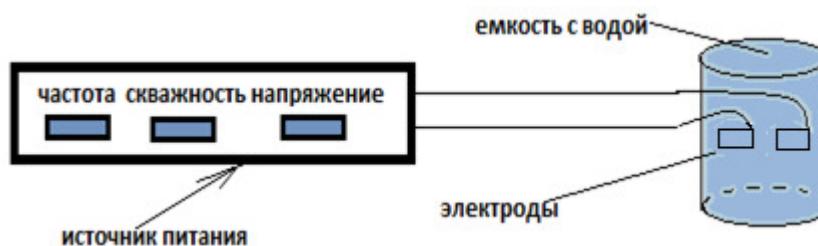


Рис.18 Схема установки для получения золей металлов.

3) импульсный лазер LF117:

Кроме того, золи металлов получались при воздействии лазерного излучения на поверхность металлов в воде. Обработка образцов проводилась на установке показанной на рис.18. Излучение второй гармоникой гранатового лазера LF117 с длиной волны 532 нм длительностью 10 нс фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 3 – 10 см на поверхности образца. Энергия импульса варьировалась от 10 до 500 мДж. Лазер работал в частотном режиме на частоте 10 Гц. Время облучения образца варьировалось от 10 до 300 секунд.

Для определения возможности разрушения капсул, их взвеси подвергались интенсивному лазерному облучению с длиной волны в полосе поглощения зафиксированных в оболочке капсул молекул. Облучение растворов с капсулами в течение 5 мин осуществлялось второй гармоникой гранатового лазера LF117 с длиной волны 532 нм, диаметр несфокусированного луча примерно 5 мм и сфокусированного – 100 мкм; энергия в импульсе достигает до 0,5 Дж, соответственно мощность $W=50$ МВт; длительность импульса 10 нс; частота исследования импульсов 10 Гц; фокусное расстояние линзы $F=5$ см. После облучения растворы капсул исследовались на микроскопе Olympus CX41 и корреляционном спектрометре PhotocorCompac.

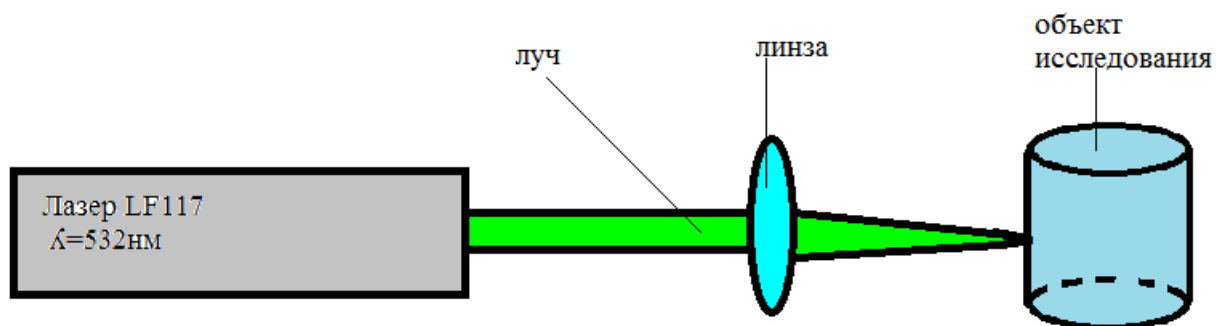


Рис.19 Схема установки по облучению образцов.



Рис. 20 Микроскоп для наблюдения образцов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

I. Везикулы.

Согласно теории [6] при ККМ должны образовываться сферические мицеллы, однако в данном эксперименте они не наблюдались. Вместо них в растворах образовывались везикулы. Это связано с тем, что при малых концентрациях мицеллы плохо измерялись из-за маленькой интенсивности рассеянного света, а при больших измерения проводились лучше. Согласно графикам 21 и 22 минимум функций для додецилсульфата натрия и для тетрациклтриметиламмоний бромида соответствует теоретическому значению ККМ веществ.

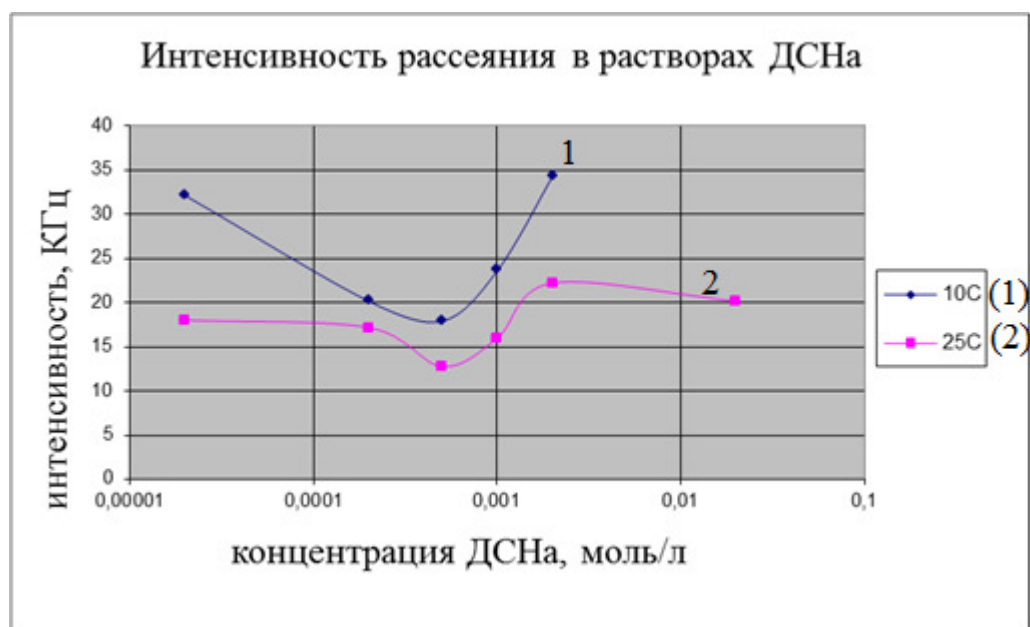


Рис.21 График зависимости интенсивности рассеяния от концентрации в растворах додецилсульфата натрия при 10⁰С и при 25⁰С.

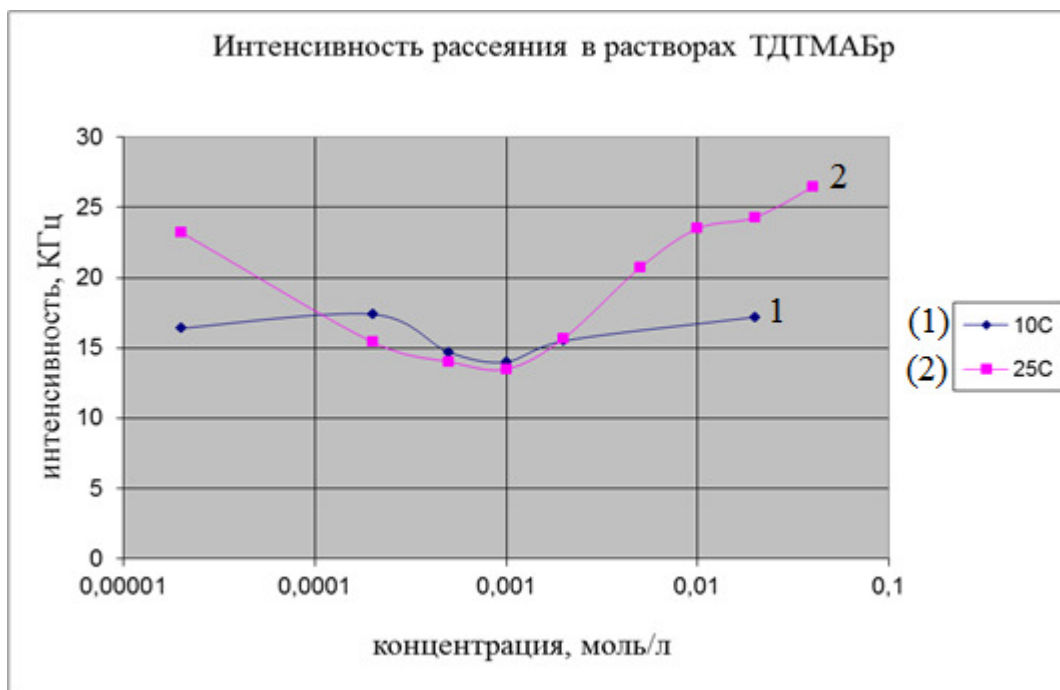


Рис.22 График зависимости интенсивности рассеяния от концентрации в растворах тетрадецилтриметиламмоний бромида при 10⁰С и при 25⁰С.

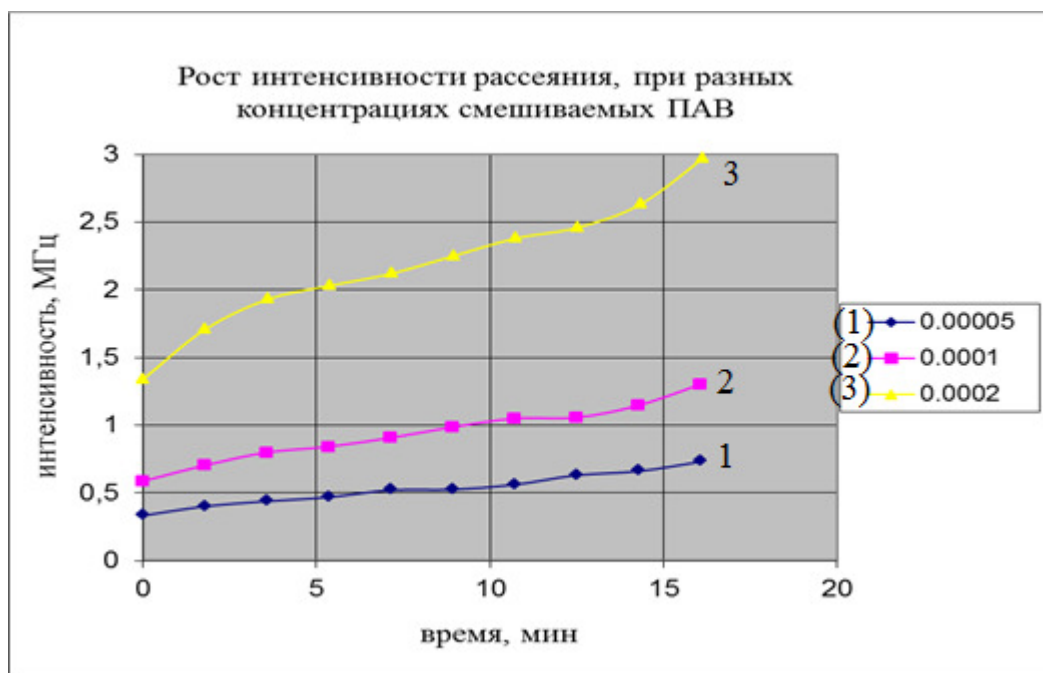


Рис.23а График зависимости интенсивности рассеяния во времени при одинаковом отношении смешиваемых ПАВ.

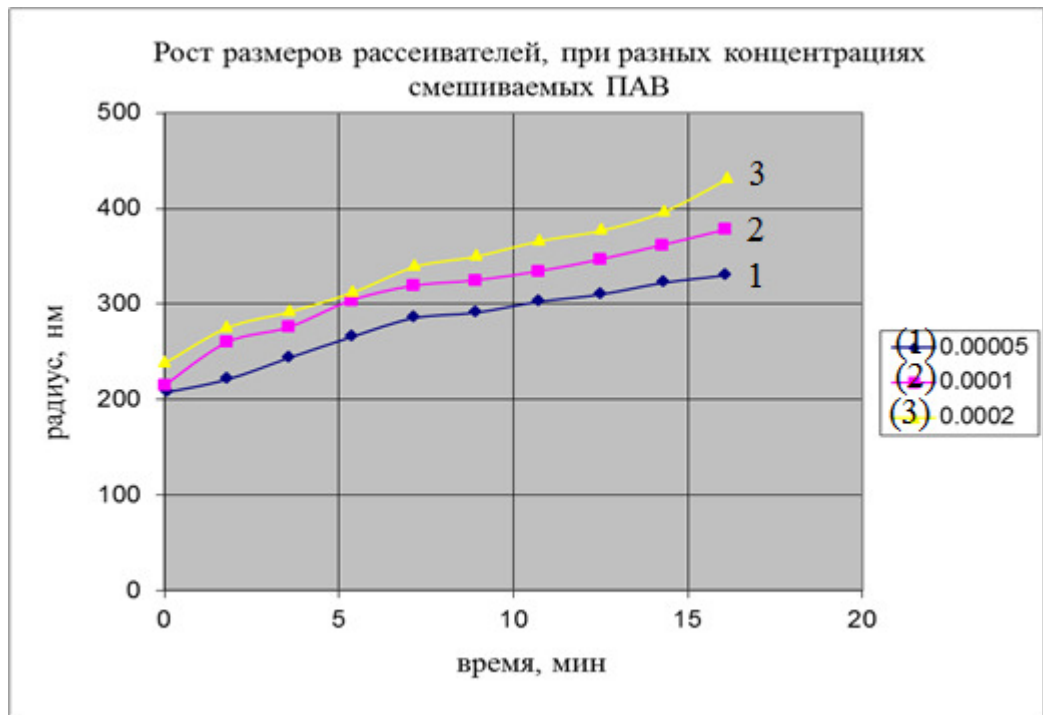


Рис.23б График зависимости размера рассеивателей во времени при одинаковом отношении смешиваемых ПАВ.

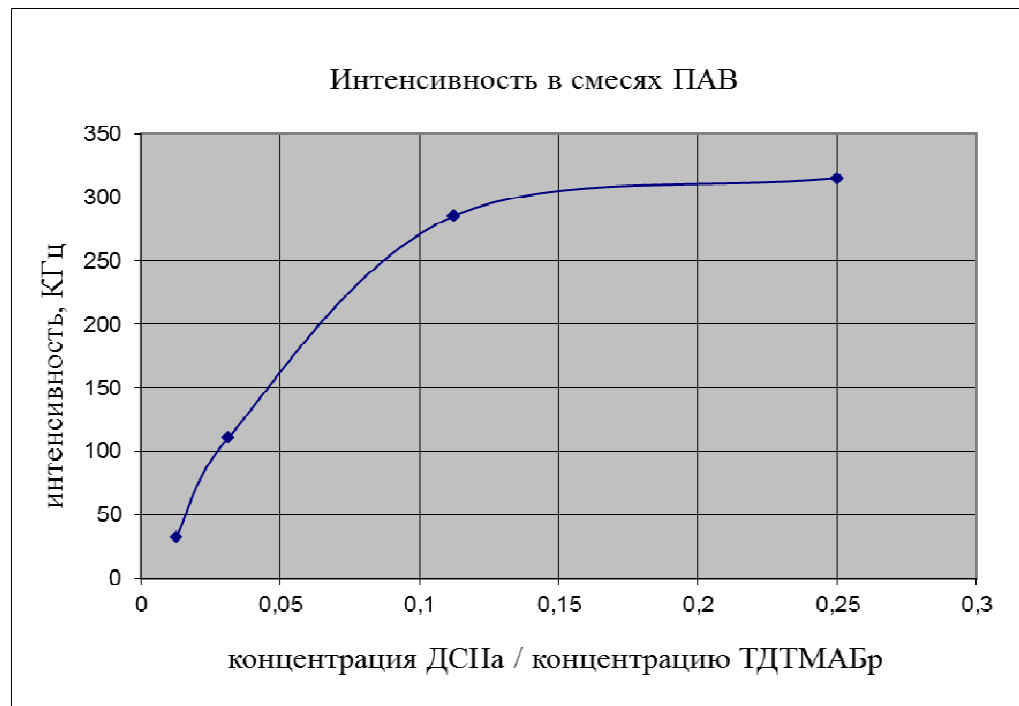


Рис.24а График зависимости интенсивности рассеяния во времени при разных соотношениях концентраций смешиваемых ПАВ.

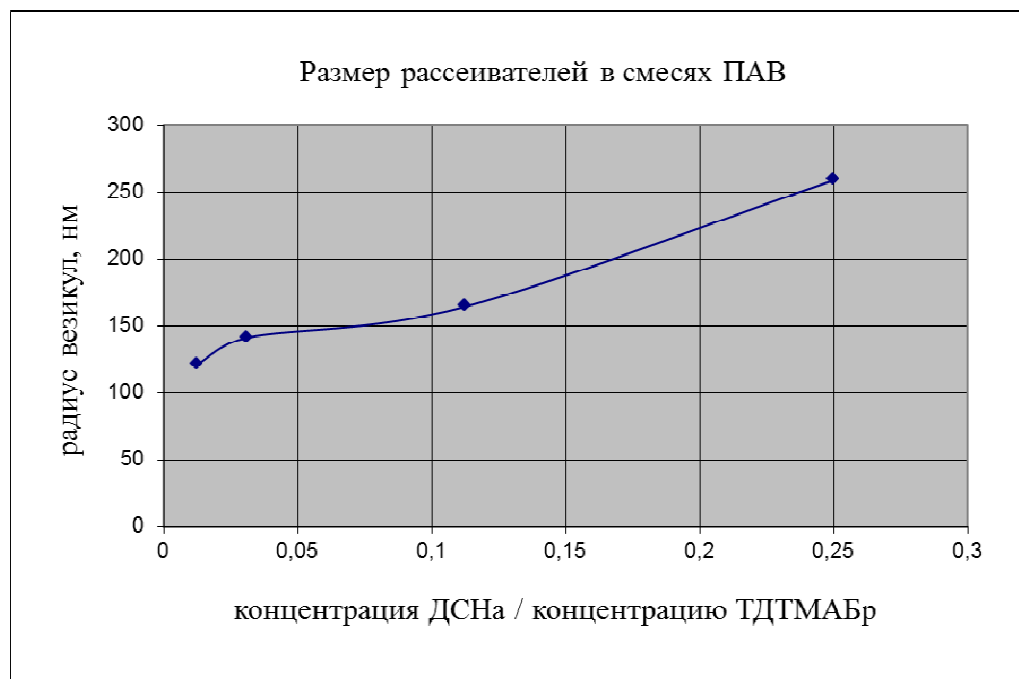


Рис.24б График зависимости размера рассеивателей при разных соотношениях концентраций смешиваемых ПАВ.

Из графиков 23а и 23б видно, что при смешивании ПАВ при одинаковом отношении интенсивность рассеянного света большая, а, следовательно, и размер агрегатов растет до больших размеров и выпадает в осадок. А при смешивании ПАВ при разных соотношениях агрегаты имеют размер от 100-300 нм и более устойчивые, чем при одинаковом отношении ПАВ. И чем больше отношение смешиваемых веществ тем меньше размеры агрегатов.

II. Сферические мицеллы:

А) Были сделаны растворы олеата калия + 200мкл КОН различной концентрации:

Таблица №1.

Вещество	Концентрация, моль/л	Размеры агрегатов, нм
Олеат калия + 200мкл КОН	$5 \cdot 10^{-1}$	~ 2
	$5 \cdot 10^{-2}$	~ 2,5
	$5 \cdot 10^{-3}$	~ 3,2

При добавлении в раствор олеата калия щелочи КОН, избавились от олеиновой кислоты большого размера (повысилась рН раствора), что привело к появлению мицелл. Однако с маленькими концентрациями, такими как $5 \cdot 10^{-4}$ это не наблюдается.

Б) Был сделан раствор додецилсульфата натрия (ДСНа) + 100 мкл КОН:

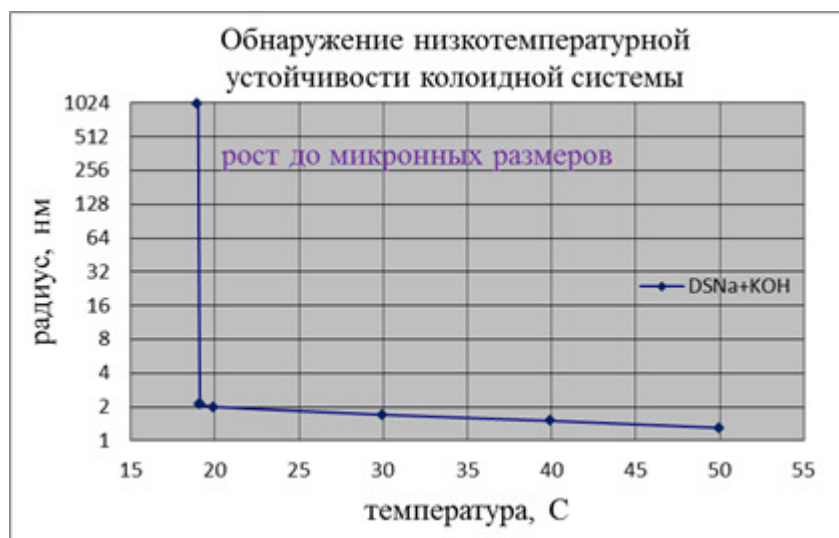


Рис. 25 Зависимость радиуса мицелл додецилсульфата натрия от температуры.

Из рисунка 25 видно, что размер мицелл меняется в зависимости от температуры. Было обнаружено, что при $19,8^{\circ}\text{C}$ происходит резкий рост размеров агрегатов в растворе, которые сначала имеют вид белых хлопьев

размером около 0.5 мм, они оседают, заполняют весь объем пузырька, при этом раствор становится непрозрачным.

III. Переход от сферических к цилиндрическим мицеллам.

Были сделаны растворы олеата калия с добавлением различного количества КОН:

Таблица №2.

Концентрация олеата калия, моль/л	Количество добавленного КСl, мкл	Размер мицелл, нм
$5 \cdot 10^{-1}$	0	2,2 - 2,3
	100	2,3 - 2,8
	300	3 - 4
	400	4 - 7
	500	12 - 13
$5 \cdot 10^{-2}$	0	2,5 - 2,6
	100	2,7- 2,9
	300	6 - 7
	400	10 - 11
	500	12 - 13

Из таблицы №2 видно, что с возрастанием количества соли КСl в растворах олеата калия различных (больших) концентрациях растут размеры агрегатов, а именно сферические мицеллы превращаются в цилиндрические. А это согласуется с работой [12].

IV. Микроэмульсии.

В данных экспериментах, согласно с работой [12], наблюдалось, что в растворах с цилиндрическими мицеллами при добавлении углеводов образуются микроэмульсии.

А) В растворы олеата калия + KCl +KOH различных концентраций был добавлен декан одного и того же количества в зависимости от объема раствора (смотреть таблицу 3). Измерения проводились при температуре 20⁰C.

Таблица №3.

Углеводород	Концентрация олеата калия + KCl +KOH, моль/л	Размеры микроэмульсий, нм
Декан	0,31	4,9 ± 1,12
	0,062	5,7 ± 1,8
	0,031	6,4 ± 1,6
	0,0155	5 ± 1

Из таблицы видно, что при добавлении декана зависимости от концентрации нет, что не совсем согласуется с теорией. А размеры микроэмульсий получаются согласно работы[12].

Б) В раствор олеата калия + KCl +KOH при концентрации C=0,31 моль/л были добавлены углеводороды (смотреть таблицу4). Измерения проводились при 23⁰C.

Таблица №4.

Углеводороды	Вещество, с которым взаимодействуют углеводороды	Размеры микроэмульсий, нм
Додекан	олеат калия + KCl + KOH	$4,1 \pm 0,3$
Декан		$4,1 \pm 0,8$
Гептан		$3,5 \pm 0,5$
Гексан		$4,6 \pm 0,8$

Из таблицы видно, что размер микроэмульсий одинаков в пределах погрешностей при добавлении различных углеводородов.

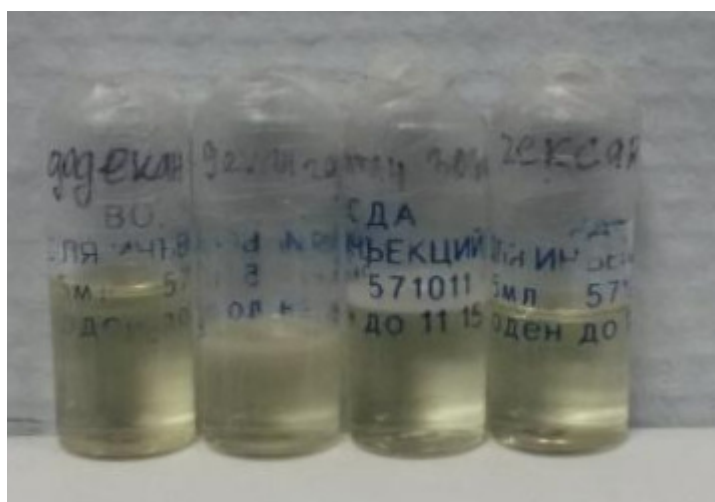


Рис. 26 Растворы олеата калия с разными углеводородами.

В) В раствор олеата калия + KCl + KOH при концентрации $C=0,31$ моль/л были добавлены толуол и толуол с фуллереном. После этого растворы помутнели, и их измерять было не возможно, так как образовались очень большие размеры микроэмульсий, следовательно, получалось многократное рассеяние на частицах. Из-за этого пришлось разводить растворы и заново измерять (смотреть таблицу 5). Измерения проводились при температуре 23°C .

Таблица №5.

Вещество, с которым взаимодействуют углеводороды	Углеводороды	Разбавление раствора	Размеры микроэмульсий, нм
олеат калия + KCl + KOH	толуол	В 500 раз	16-17 ± 0,5
	толуол с фуллереном	В 20 раз	20-21 ± 0,6
	толуол с фуллереном	В 2000 раз	20-21 ± 0,7
	толуол с фуллереном		

Из таблицы видно, что размеры микроэмульсий не зависят от разведения смеси олеата калия + KCl + KOH+толуол с фуллереном. Также видно, что размер отличается от случая, когда добавляется класс алканов. Из этого можно сделать вывод, что размер микроэмульсий зависит от группы углеводородов.

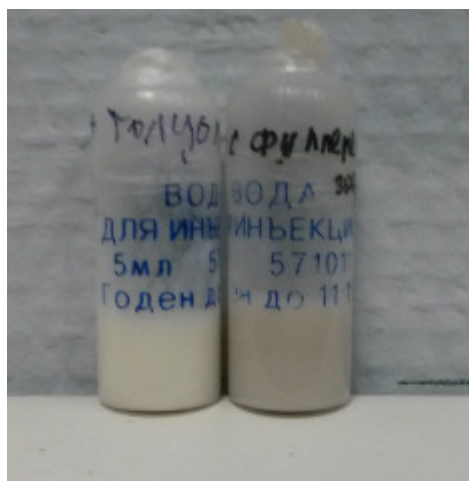


Рис. 27 Растворы олеата калия с толуолом и с толуолом + фуллерен.

V. Золи металлов.

Получены размеры наночастиц серебра, меди и титана с помощью электролиза в воде при различных длительности импульса, частоты и напряжения. Результаты измерений приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Металл	Длительность импульса, мкс	Частота, кГц	Напряжение, В	Размер, нм
Ag	1000	0,5	60	90
	1000	0,5	20	70
	3	50	60	100
	300	1,5	20	140
Cu	3	50	20	130
Ti	10	50	60	160

Получены размеры наночастиц олова при лазерном воздействии на поверхность металла при сфокусированном, несфокусированном луче и когда на линии луча стояла сетка без линзы. Результаты измерений показаны в таблице 7.

Таблица 7.

Метал л	Энерги я лампы, Дж	Время воздействи я лазера, мин	Положение луча	Размер, н м
Sn	25	3	сфокусированный	75 и 200
	40	3	несфокусированный	960
	25	3	несфокусированный	190 и 670
	30	3	на линии луча сетка без линзы	64 и 260
	30	3	на линии луча сетка + линза	200

VI. Капсулы.

Также были подвергнуты облучению капсулы. Их радиус до облучения 2,5мкм, после облучения средний радиус 1,3мкм. Результаты приведены на рисунках 28,29 и 30.

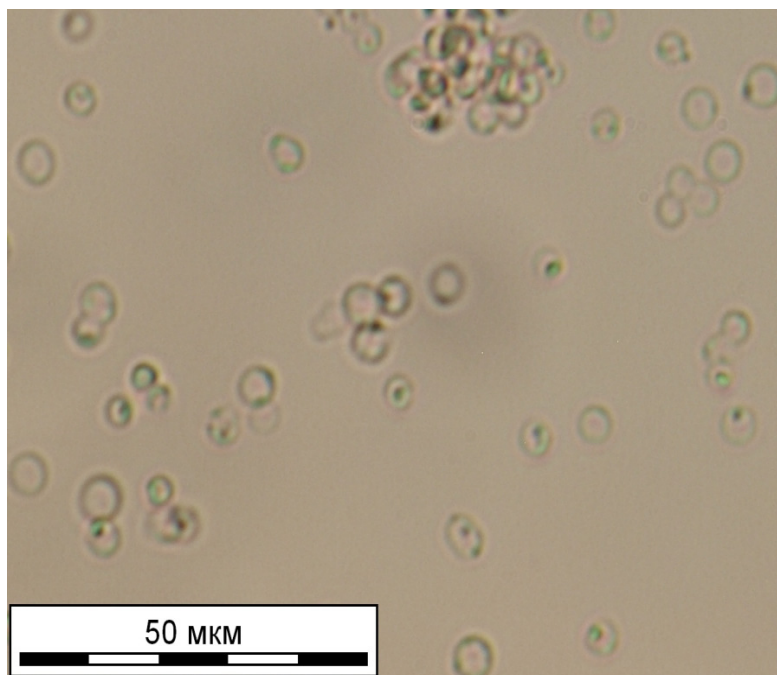


Рис.28 Микрофотография капсул до обработки лазером.

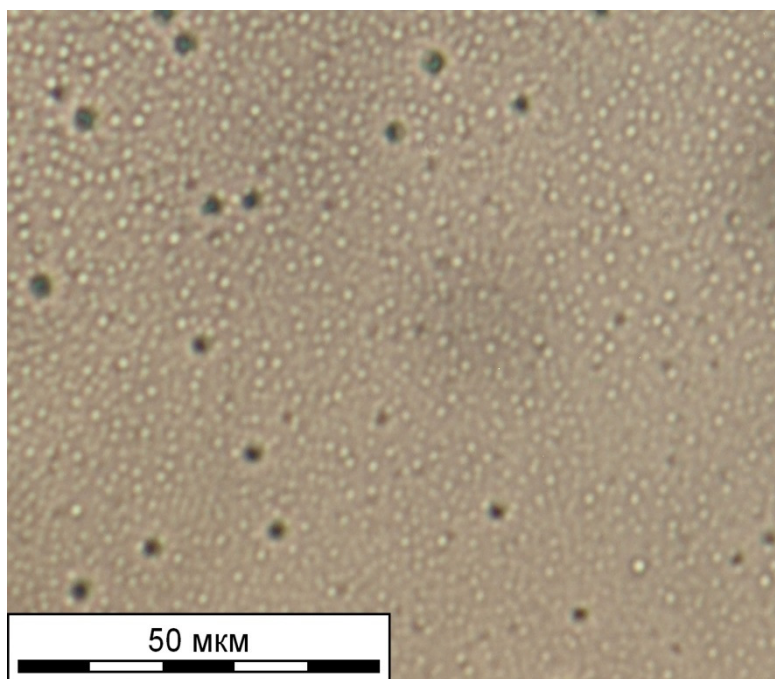


Рис.29 Микрофотография капсул после обработки лазером.

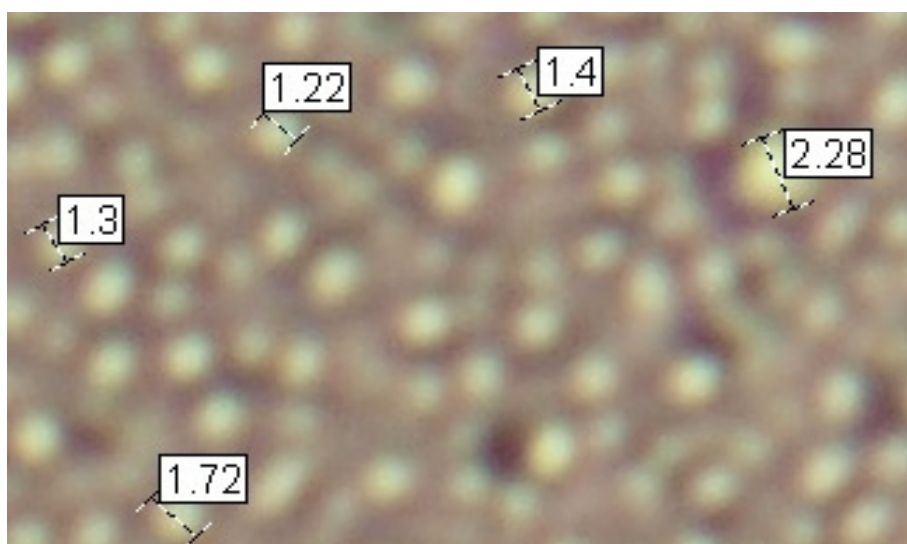


Рис.30 Увеличенная микрофотография капсул после обработки лазером с результатами измерений их размеров

ВЫВОДЫ:

В результате исследований определены:

1. условия получения монодисперсных мицелл в растворах олеата калия ($C_{17}H_{33}COOK$) ($C=5 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ + 200 мкл КОН) с размерами 2.2 нм;
2. условия получения микроэмульсий из предельных углеводов и олеата калия ($C=0,31$ моль/л) с размерами от 3.9 до 4.4 нм;
3. было обнаружено что, при смешивании растворов ПАВ с противоположными зарядами гидрофильных частей (брались додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) и тетрацилтриметиламмоний бромид ($C_{19}H_{42}BrN$)) при одинаковой концентрации смешиваемых растворов растут агрегаты, размер которых увеличивается до нескольких микрон. Образовавшиеся агрегаты выпадают в осадок. Скорости роста определяются концентрацией смешиваемых растворов. Однако при разных концентрациях смешиваемых растворов образуются монодисперсные везикулы от 100 до 300 нм, размер которых зависит от отношения концентраций;

4. Обнаружена температурная граница устойчивости мицеллярного раствора додецилсульфата натрия высокой концентрации (1моль + 100мкл КОН);
5. Получены золи олова, серебра, титана и меди;
6. Определены условия эффективного разрушения полимерных микрокапсул с внедренным в них красителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вязкоупругие свойства водных растворов поверхностно-активных веществ - олеата калия. В.С. Молчанов, Ю.А.Шашкина, О.Е. Филиппова, А.Р.Хохлов. Коллоидный журнал. 2005 г., том 67, №5, с. 1-5.
2. Влияние концентрации и температуры на вязкоупругие свойства водных растворов олеата калия. В.С. Молчанов, О.Е. Филиппова Коллоидный журнал. 2009 г., том 71, №2, с. 1-7.
3. Модификация полиэлектролитных капсул наночастицами серебра и молекулами красителей и перенос энергии фотовозбуждения в этих системах. Марченко И.В. (диссертация), 2011 г.
4. Структура мицеллярных нанореакторов по данным ИК-Фурье и фотон-корреляционной спектроскопии. Подлипская Т.Ю. (диссертация), 2011 г.
5. И.П. Суздалев, Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.
6. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. К.Холмберг, Б.Йенссон, Б.Кронберг, Б.Линлман.

7. Русанов А. И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
8. Сумм Б.Д., Иванова Н. И. Успехи Химии. 2000. Т.69. С.995-1008.
9. Khan, A. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996, 1 (5), 614-623.
10. Коллоидная химия. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. – 7-е издание, Издательство Юрайт, 2014 г.
11. G.Gunnarson, B. Jonson and H. Wennerstrom, J. Phys. Chem., 84 (1980) 3114.
12. Шибяев А.В. Влияние углеводорода на вязкоупругие свойства водных растворов олеата калия (диссертация), 2008г.
13. P.H. Elworthy, A.T. Florence and C.B. Macfarlane, Solubilisation by Surface-Active Agents, Chapman & Hall, London, 1968.
14. Sukhorukov G. B., Donath E. et. al. Microencapsulation by means of step-wise absorption of polyelectrolytes // Journal of Microencapsulation. – 2000.-V. 172. – P. 177-185.
15. Sukhorukov G. B., Brumen M. et. al. Hollow polyelectrolyte shells^ Exclusion of polymers and donnan equilibrium // Journal of Chemistry B. -1999. – V. 103, №31. – P. 6434-6440.
16. Дипломная работа студентки Государственного Университета имени М.В. Ломоносова физического факультета кафедры общей физики Чадовой Е.А. "Точность и достоверность измерений размеров наночастиц методом корреляционной спектроскопии рассеянного света", 2013г.