

Исследование фазовых переходов на границе масло – вода методами рентгеновского рассеяния и рефлектометрии

А. М. Тихонов

Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва, Россия

e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

Явления на межфазных границах, например, в водонефтяных эмульсиях, протекающие в присутствии примесных поверхностно-активных веществ, определяют эффективность нефтетехнологических процессов [1]. Данное исследование интерфейса неполярный органический растворитель (масло) – вода, демонстрирует принципиально новые экспериментальные возможности для выяснения сущности процессов, происходящих в нефтяных дисперсных системах, методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния с использованием синхротронного излучения.

Согласно ранее полученным данным, в адсорбционных пленках амфифильных веществ на границе масло - вода наблюдаются термотропные фазовые переходы между поверхностными мезофазами, которые могут быть как очень затянутыми по температуре, так и резкими изменениями состояния поверхности. Например, в монослое Гиббса фтор-алканола возможен фазовый переход твердое тело - пар [2], в монослое карбоновой кислоты - переход твердое тело - жидкость [3], а в адсорбционной пленке *n*-алканола на границе алкан - вода происходит термотропный переход жидкость – пар [4]. Такие же переходы наблюдаются и в двухкомпонентных адсорбционных пленках этих липидов [5].

Растворимую пленку можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, в которой возможны фазовые переходы между поверхностными мезофазами [6,7]. Примером такой системы с параметрами (p, T, c) , где p - давление, T - температура и c - концентрация поверхностно активного вещества в объеме, является нейтральная растворимая пленка высокомолекулярного *n*-алканола на границе *n*-алкан - вода [8,9]. При давлении $p=1$ атм и $c=\text{const}$ в ней наблюдается обратимый термотропный фазовый переход двумерная жидкость - пар. С повышением температуры в окрестности T_c значительная доля адсорбированных в гиббсовском монослое молекул спирта испаряется с межфазной границы, растворяясь в объеме углеводородного растворителя, и таким образом реализуется газовая фаза монослоя. На рисунке 1

показано изменение энтальпии ΔH при этом фазовом переходе в T_c по данным работы [4].

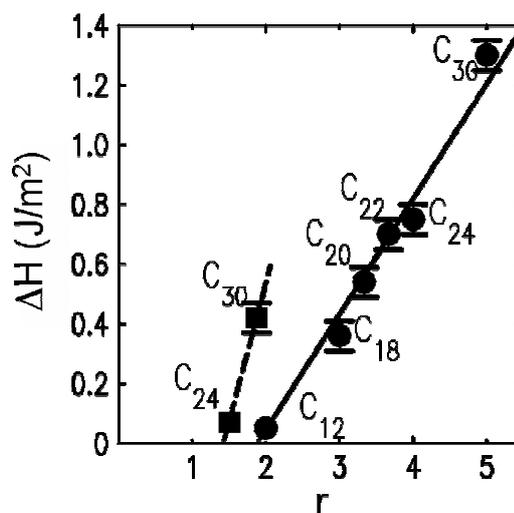


Рис. 1. Изменение энтальпии ΔH при фазовом переходе в T_c для межфазных границы вода - раствор жирных спиртов в *n*-гексане (точки) и в *n*-гексадекане (квадраты), как функция отношения числа атомов углерода в алканоле (метки у точек) к числу атомов углерода в молекуле растворителя

В сообщении представлены новые результаты исследования молекулярной структуры нейтральных, протонированных и ионизованных поверхностных мезофаз липидов на межфазных границах *n*-гексан – вода и *n*-гексадекан – вода методами рефлектометрии и диффузного рассеяния синхротронного излучения с энергией фотонов 15 кэВ на станции X19C синхротрона NSLS [10]. Конструкция спектрометра станции X19C позволяет изучать как поверхности твердых тел, так и жидкостей и границ жидкость - жидкость [11-15]. Используя формализм борновского приближения искаженных волн, по данным для коэффициента отражения и интенсивности диффузного (незеркального) рассеяния получена полная информация о поперечной структуре межфазных границ [16].

Совместный анализ данных рефлектометрии и рассеяния в рамках теории капиллярных волн

[17] показывает, что с понижением температуры за двумерным переходом в T_c следует в T^* переход к многослойной адсорбции сурфактанта, вызванный, по-нашему мнению, особенностью в температурной зависимости концентрации его мицелл в приповерхностном слое толщиной более 100 \AA .

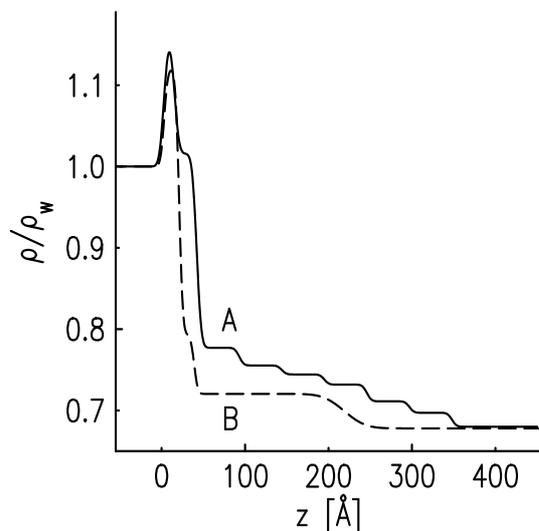


Рис. 2. Модельные профили электронной концентрации $\rho(z)$ по данным работы [19], нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ e/\AA}^3$: А - смектическая структура с твердым монослоем кислоты- C_{30} при $T < T_c$; В - модель адсорбционной пленки кислоты- C_{30} с жидким монослоем при $T > T_c$

Например, триактановая кислота (кислота- C_{30}) адсорбируется на границе н-гексан - водный раствор серной кислоты (pH=2) в виде протонированного мультислоя, в котором реализуется три термотропные мезофазы [18]. С одной стороны, с повышением T ($p = 1 \text{ атм.}$) в монослое непосредственно на межфазной границе (монослой Гиббса) происходит фазовый переход твердое тело - жидкость, температура которого T_c определяется концентрацией поверхностно активного вещества c в объемной фазе н-гексана, служащего для него резервуаром. С другой стороны, с понижением T двумерному переходу кристаллизации границы предшествует в $T^* > T_c$ переход к многослойной адсорбции. При $T > T^*$ на границе присутствует только жидкий гиббсовский монослой толщиной $36 \pm 2 \text{ \AA}$.

В системе с высоким уровнем pH в водной фазе (pH=10) в T_c помимо затвердевания частично ионизованного гиббсовского монослоя (толщиной

$41 \pm 2 \text{ \AA}$) происходит обратимое формирование приповерхностной планарной смектической структуры толщиной $\sim 300 \text{ \AA}$ из слоев толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$ (см. рис. 2), то есть реализуется четвертая поверхностная мезофаза кислоты- C_{30} [19].

- [1] Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhan D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A. J., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T., *Oilfield Review*, **19**(2), 22 (2007).
- [2] Tikhonov A.M., Li M., Schlossman M.L., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8065 (2001).
- [3] Tikhonov A.M., *JETP Lett.* **102**, 552 (2015); arXiv:1512.00719 [cond-mat.soft].
- [4] Tikhonov A.M., Schlossman M.L., *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 375101 (2007).
- [5] Pingali S.V., Takiue T., Guangming G., Tikhonov A. M., Ikeda N., Aratono M., Schlossman M. L., *J. Dispers. Sci. Technol.*, **27**, 715 (2006).
- [6] J. W. Gibbs, *Collected Works, Vol. 1*, p. 219. Dover, New York, 1961.
- [7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, Vol. 5: Statistical Physics* (Nauka, Moscow, 1995; Pergamon, Oxford, 1980).
- [8] Motomura K., Matubayasi N., Aratono M., Matuura R., *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 356 (1978).
- [9] Lin M., Ferpo J.L., Mansaura P., Baret J.F., *J. Chem. Phys.*, **71**, 2202 (1979).
- [10] Schlossman M.L., Synal D., Guan Y., Meron M., Shea-McCarthy G., Huang Z., Acero A., Williams S.M., Rice S.A., Viccaro P.J., *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4372 (1997).
- [11] Hanley L., Choi Y., Fuoco E.R., Akin F.A., Wijesundara M.B.J., Li M., Tikhonov A.M., Schlossman M.L., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **203**, 116 (2003).
- [12] Tikhonov A.M., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2746 (2006).
- [13] Tikhonov A.M., *JETP Lett.* **92**, 356 (2010); arXiv:1010.1680 [cond-mat.soft].
- [14] Koo J., Park S., Satija S., Tikhonov A.M., Sokolov J.C., Rafailovich M.H., Koga T., *Journal of Colloid and Interface Science*, **318**, 103 (2008).
- [15] Tikhonov A.M., *J. Chem. Phys.*, **130**, 024512 (2009); arXiv:0808.3940 [cond-mat.other].
- [16] Sinha S.K., Sirota E.B., Garoff S., and Stanley H.B., *Phys. Rev. B*, **38**, 2297 (1988).
- [17] Buff F.P., Lovett R.A., Stillinger F.H., *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 621 (1965).
- [18] Tikhonov A.M., *JETP Lett.* **104**, 309 (2016); arXiv:1610.05195 [cond-mat.soft].
- [19] Tikhonov A.M., *JETP Lett.* **105**, 775 (2017); arXiv:1710.09637 [cond-mat.soft].