

УДК 539.266

О МУЛЬТИСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ АЛКАНОЛОВ В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–ПАР НА ГРАНИЦЕ ПРЕДЕЛЬНЫЙ УГЛЕВОДОРОД–ВОДА

© 2024 г. А. М. Тихонов^{a,*}, Ю. О. Волков^{b,**}

^aИнститут физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, 119334 Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

* e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

** e-mail: volkov.y@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 28.10.2023 г.

После доработки 12.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии и использованием синхротронного излучения исследована структура адсорбционного слоя предельных одноатомных спиртов 1-додеканола и 1-тетраоксанола на границах раздела, соответственно, н-гексан–вода и н-гексадекан–вода в области термотропного фазового перехода жидкость–пар. Полученные безмодельные данные о структуре изученных адсорбционных слоев существенно отличаются от параметров структур, предложенных ранее на основе модельного подхода и обсуждаемых ранее для данных систем. Показано, что в низкотемпературной мезофазе адсорбционная пленка состоит из монослоя Гиббса, переходного жидкого слоя толщиной в 2–3 монослоя ~ 50 Å и протяженного (шириной до ~ 200 Å) слоя мицелл. Установлено наличие плоскости наименьшего сближения мицеллярного слоя с адсорбционной пленкой на границе раздела. Переход в высокотемпературную мезофазу сопровождается разжижением и частичным испарением пленки алканолола и наблюдаемым истощением мицеллярного слоя до полного его исчезновения.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, жидкофазные границы раздела.

DOI: 10.31857/S1028096024050017, EDN: FURCYU

ВВЕДЕНИЕ

Растворимую адсорбционную пленку на межфазной границе жидкость–жидкость можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему с параметрами (p, T, c) , где p – давление, T – температура и c – концентрация поверхностно-активных примесей в объеме растворителя [1]. Примером такой системы является слой предельного одноатомного спирта (алканолола) на межфазной границе предельный углеводород–вода [2, 3]. В пленке длинноцепочечного алканолола, растворенного в углеводороде, возможен фазовый переход, который может иметь термотропную, баротропную или лиотропную природу [4, 5]. Например, термотропный переход ($p = 1$ атм и $c = \text{const}$) может проявляться как резким изме-

нением состояния поверхности, так и затянутым по температуре с образованием поверхностной пространственно-неоднородной структуры [6, 7]. Более того, в слоях н-алканололов наблюдаются термотропные фазовые превращения жидкость–пар [8], а в пленках фтор-алканололов происходит переход твердое тело–газ [9]. Аналогичные явления обнаружены также и в двухкомпонентных адсорбционных пленках [10].

В точке фазового перехода T_c в пленке длинноцепочечного алканолола наблюдается особенность (излом) на температурной зависимости межфазного натяжения $\gamma(T)$, которую можно связать с изменением энтальпии $\Delta H = -T_c \Delta(\partial\gamma/\partial T)_{p,c}$ при испарении пленки. Отметим, что ΔH сильно зависит от отношения $r = m/m_0$ числа атомов углерода

в алканоле m к числу атомов углерода в молекуле растворителя m_0 [11]. Так, для $C_{12}OH$ на границе н-гексан–вода значение ΔH в десять раз меньше, чем для $C_{30}OH$ на этой же границе. Увеличение длины молекулы растворителя с шести до шестнадцати атомов углерода также сильно уменьшает ΔH для алканолов $C_{24}OH$ и $C_{30}OH$. Заметим, что согласно подробным исследованиям, величина ΔH практически не зависит от объемной концентрации c , например, при лиотропном переходе в пленке арахидилового спирта ($C_{20}OH$) на границе н-гексан–вода [12].

Главной отличительной особенностью пленок н-додеканола ($C_{12}OH$) и н-тетракосанола ($C_{24}OH$) на планарных межфазных границах, соответственно, н-гексан–вода и н-гексадекан–вода является относительно низкая величина энтальпии термотропного перехода. Ранее в работе [11] для этих систем обсуждался переход полного смачивания алканольной пленкой поверхности водной подложки по данным многопараметрических моделей. В частности, были показаны качественные различия в адсорбции длинноцепочечных алканолов ($C_{24}OH$ и $C_{30}OH$) в зависимости от энтальпии перехода. Однако попытки описания некоторых адсорбционных систем в рамках моделей приводили к существенно неоднозначным (в том числе взаимно противоречивым) интерпретациям их строения.

В настоящей работе уточнены параметры структуры мультислойных адсорбционных пленок додеканола и тетракосанола вблизи температуры термотропного перехода по экспериментальным данным рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения в рамках модельно-независимой реконструкции, позволяющей однозначно извлечь распределение электронной концентрации в изученных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы межфазных систем алканол–вода приготавливали и изучали при нормальных условиях в термостатированной ячейке по методике, описанной в [13]. В качестве верхней масляной фазы использовали растворы 1-додеканола $C_{12}H_{25}OH$ в н-гексане C_6H_{14} (плотность $\rho_1 \approx 0.655$ г/см³ при $T = 20^\circ C$, температура кипения $T_b = 68^\circ C$) с объемной концентрацией ~ 45 ммоль/л и 1-тетракосанола $C_{24}H_{49}OH$ в н-гексадекане $C_{16}H_{34}$ (плотность $\rho_1 \approx 0.773$ г/см³ при $T = 20^\circ C$, температура кипения $T_b = 286.7^\circ C$) с объемной концентрацией ~ 4 ммоль/л (Sigma-Aldrich). В качестве нижней фазы использовали деионизированную воду

pH ≈ 7 (NanoPureUV). Перед приготовлением образца жидкости подвергали дегазации в ультразвуковой ванне. При повышении температуры в ходе измерений образцы приводили в равновесие в течение нескольких часов при плавном механическом перемешивании нижней фазы.

Измерения угловых зависимостей коэффициента зеркального отражения излучения $R(q_z)$ (где $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$) были проведены на станции X19C синхротрона NSLS [14]. Зондирующий монохроматический пучок с энергией $E = 15$ кэВ ($\lambda = 0.825 \pm 0.002$ Å) и угловой расходимостью $< 10^{-5}$ рад обеспечивал интенсивность $\sim 10^{11}$ фотонов/с. Экспериментальные кривые отражения от границы н-гексан–вода, полученные при температурах 8.0, 20.0 и 55.1°C, приведены на рис. 1; кривые отражения от границы н-гексадекан–вода, полученные при температурах 50.8, 53.0 и 81.9°C, приведены на рис. 2.

Реконструкция распределений объемной электронной плотности по глубине $\rho(z)$ по экспериментальным кривым была проведена с применением модельно-независимого подхода [15, 16]. Расчеты были реализованы в среде языка Python с применением пакетов библиотек Scientific Python и PyLab. Восстановленные распределения $\rho(z)$ на

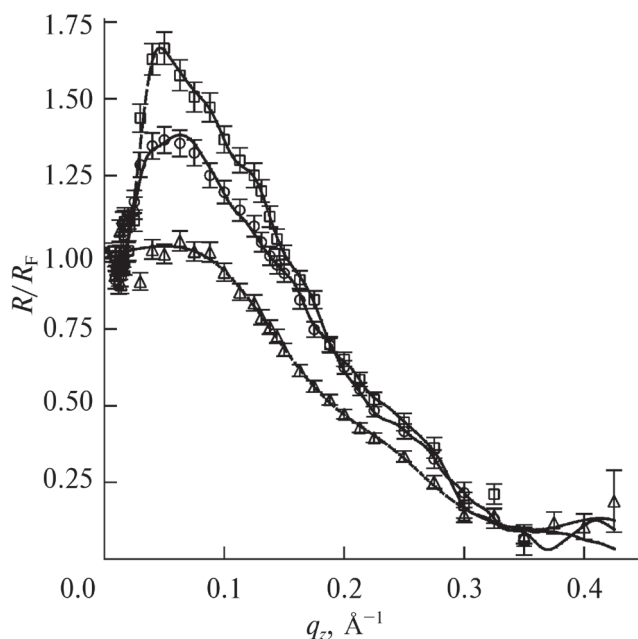


Рис. 1. Угловые зависимости коэффициента отражения R от додеканола на границе н-гексан–вода, нормированного на функцию Френеля R_F , в низкотемпературных ($T = 8.0^\circ C$, кружки; $T = 20.0^\circ C$, квадраты) и высокотемпературной ($T = 55.1^\circ C$, треугольники) фазах. Линиями обозначены расчетные кривые отражения.

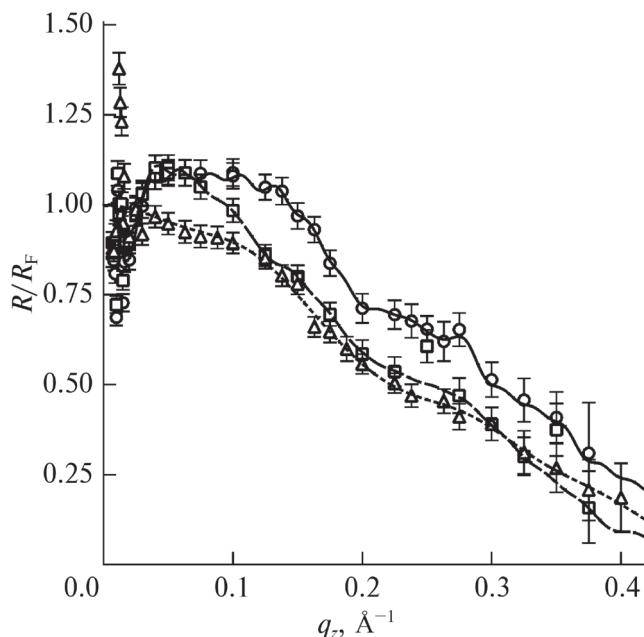


Рис. 2. Угловые зависимости коэффициента отражения R от тетракосанола на границе н-гексадекан–вода, нормированного на функцию Френеля R_F , в низкотемпературной ($T = 50.8^\circ\text{C}$, кружки), переходной ($T = 53.0^\circ\text{C}$, квадраты) и высокотемпературной ($T = 81.9^\circ\text{C}$, треугольники) фазах. Линиями обозначены расчетные кривые отражения.

границе н-гексан–вода и границе н-гексадекан–вода представлены, соответственно, на рис. 3 и 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первом приближении адсорбированный слой на границе алкан–вода представляет собой Гиббсовский монослой молекул спирта. Полная длина молекул L_{trans} алканолов определяется длиной углеродной цепи (из расчета $\approx 1.3 \text{ \AA}$ на связь C–C), размерами метильной $-\text{CH}_3$ ($\approx 1.5 \text{ \AA}$) и гидроксильной $-\text{CH}_2\text{OH}$ ($\approx 2.4 \text{ \AA}$) групп. Таким образом, L_{trans} варьируется от $\approx 17 \text{ \AA}$ (для $m = 12$, 1-додеканола) до $\approx 32 \text{ \AA}$ (для $m = 24$, 1-тетракосанола). При комнатной температуре углеводородные цепи спиртов подвержены конформационной изомеризации так, что фактическая длина мономеров в растворе меньше L_{trans} .

Согласно [8], для 1-додеканола на границе н-гексан–вода критическая температура испарения $T_c \approx 37^\circ\text{C}$, а для 1-тетракосанола на границе н-гексадекан–вода $T_c \approx 62^\circ\text{C}$. Для систем обоих исследованных алканолов в низкотемпературной фазе ($T < T_c$, сплошные линии на рис. 3 и 4) наблюдали многослойную структуру суммарной толщины до $\sim 75 \text{ \AA}$, включающую как минимум три молекулярных слоя с плотностью, убываю-

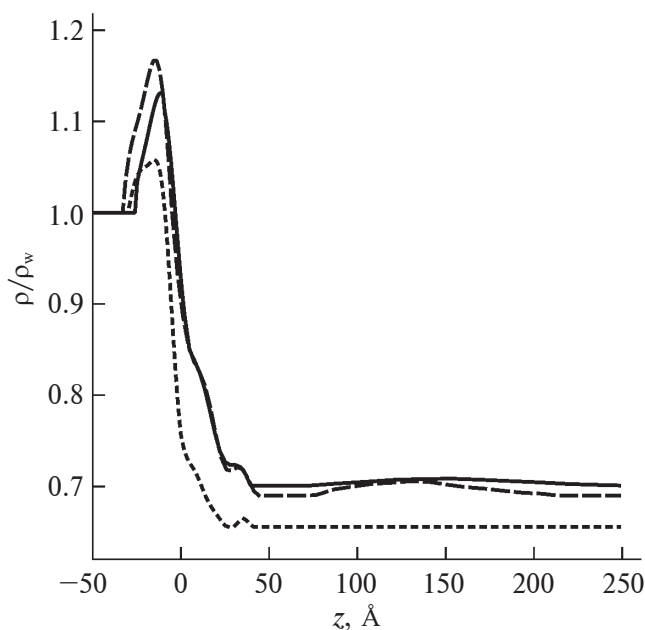


Рис. 3. Восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$ для границы н-гексан–вода, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$, в низкотемпературных ($T = 8.0^\circ\text{C}$, сплошная линия; $T = 20.0^\circ\text{C}$, штриховая линия) и высокотемпературной ($T = 55.1^\circ\text{C}$, пунктирная линия) фазах.

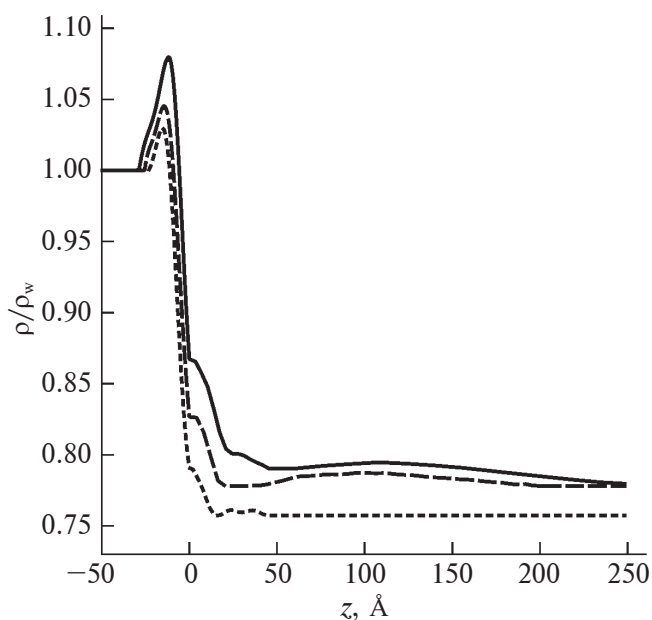


Рис. 4. Восстановленные профили электронной концентрации $\rho(z)$ для границы н-гексадекан–вода, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333 \text{ \AA}^{-3}$, в низкотемпературной ($T = 50.8^\circ\text{C}$, сплошная линия), переходной ($T = 53.0^\circ\text{C}$, штриховая линия) и высокотемпературной ($T = 81.9^\circ\text{C}$, пунктирная линия) фазах.

шей при удалении от поверхности воды, а также рыхлый слой в объеме растворителя вблизи границы раздела толщиной до $\sim 200 \text{ \AA}$. Известно, что в триаде “неполярный растворитель–амфифильный сурфактант–вода” при превышении критической концентрации сурфактанта ($> 1 \text{ ммоль/л}$) в масляном растворе формируются мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с мономерами [17, 18]. Отметим, что в обеих системах между мицеллярным слоем и поверхностной пленкой присутствует плоскость наименьшего сближения ($\sim 25 \text{ \AA}$), что предположительно обусловлено электростатическими эффектами на границе раздела.

Интегральная характеристика плотного молекулярного монослоя сурфактанта – удельная площадь на молекулу $A = (1/M) \int L\rho(z)dz$, где M – число электронов в молекуле спирта ($M = 106$ для додеканола и 214 для тетракосанола). Интегрирование проведено по толщине монослоя $L \sim L_{\text{trans}}$. В случае низкотемпературной фазы оценочное значение A составило $20 \pm 1 \text{ \AA}^2$ и $23 \pm 1 \text{ \AA}^2$ для C_{12} - и C_{24} -алканолов соответственно, что близко к значениям для объемного кристалла. В то же время в переходной области между плотным монослоем и адсорбированными мицеллами объемная плотность в $1.35\text{--}1.40$ раза ниже по сравнению с монослоем, что приблизительно соответствует алкановой жидкости или, возможно, смеси молекул алканолов и растворителя.

В свою очередь, в высокотемпературной фазе ($T > T_c$, пунктирные линии на рис. 3 и 4) мицеллярный слой в объеме растворителя исчезает, а плотность адсорбционной пленки снижается в $(\rho_1 - \rho_b)/(\rho_2 - \rho_b) \approx 1.2$ раза (где ρ_b – объемная электронная плотность масляной фазы, а ρ_1 и ρ_2 плотности монослоя Гиббса в низкотемпературной и высокотемпературной мезофазах пленки, соответственно) для обоих алканолов, что соответствует плавлению монослоя и, более того, частичному испарению молекул спирта с границы раздела.

Адсорбцию молекул сурфактанта на границе раздела предельный углеводород–вода можно рассмотреть в рамках механизма адсорбции однокомпонентного газа на твердую подложку. В частности, адсорбция газа на подложку при фиксированной температуре будет возрастать при увеличении давления (или химического потенциала), приближая систему к границе жидкость–газ на фазовой диаграмме. В системе н-гексан–вода аналогом газа выступают молекулы алканолов, а аналогом твердой подложки является поверхность воды. С изменением длины молекулы алканово-

го растворителя эффективное взаимодействие между молекулами алканолов меняется от газоподобного (когда молекула алкана значительно короче молекулы алканолов) до жидкостноподобного (когда молекула алкана почти равна длине молекулы алканолов).

Ввиду малости энтальпии термотропного перехода для пленки $C_{12}\text{OH}$ ($\Delta H \approx 0.05 \text{ мДж/м}^2$) следует ожидать, что для нее существует достаточно широкий переходной интервал температур ΔT_c , в котором формируется пространственно-неоднородная структура из доменов низко- и высокотемпературной фаз. Например, у пленки 1,1,2-тетрагидрогептадекафтордодеканолов ($\Delta H \approx 0.15 \text{ мДж/м}^2$) наблюдаемая ширина области перехода $> 10 \text{ К}$ [19], в то время как для пленки $C_{22}\text{OH}$ с относительно большим $\Delta H \approx 0.7 \text{ мДж/м}^2$ интервал $\Delta T_c < 0.01 \text{ К}$ [7]. Возможно, по этой причине в пленке $C_{12}\text{OH}$ не реализуется газовая фаза в чистом виде вплоть до температуры кипения н-гексана при $T \approx 68^\circ\text{C}$. Однако в ней фактически наблюдается малоконтрастная структура, плотность упаковки углеводородных хвостов 1-додеканолов в которой $\approx 0.7\rho_w$, что заметно ниже электронной концентрации в высокомолекулярной алкановой жидкости ($\approx 0.85\rho_w$). Уточнение доменного строения наблюдаемой структуры потребует, например, привлечения данных скользкого незеркального рассеяния.

Отметим, что изменение механизма адсорбции может привести к переходу полного смачивания слоями алканолов (газа) поверхности воды (подложка) [20]. Однако для более подробного изучения вопроса о переходе к полному смачиванию, по нашему мнению, следует провести исследование адсорбции в более широком спектре систем алкан–алканол–вода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственных заданий Института физических проблем Российской академии наук и НИЦ “Курчатовский институт”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* // Collected Works, Vol. 1: Thermodynamics. N.Y.: Dover, 1961. P. 219.
2. *Jasper J.J., Houseman B.L.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1548.
<https://www.doi.org/10.1021/j100801a035>
3. *Motomura K.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 64. P. 348.

- [https://www.doi.org/10.1016/0021-9797\(78\)90372-7](https://www.doi.org/10.1016/0021-9797(78)90372-7)
4. Lin M., Ferro J.L., Mansaura P., Baret J.F. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2202.
<https://www.doi.org/10.1063/1.438551>
 5. Hayami Y., Uemura A., Ikeda M., Aratono M., Motomura K. // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 172. P. 142.
<https://www.doi.org/10.1006/jcis.1999.6536>
 6. Uredat S., Findenegg G.H. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 1108.
<https://www.doi.org/10.1021/la981264q>
 7. Aratono M., Murakami D., Matsubara H., Takiue T. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 6347.
<https://www.doi.org/10.1021/jp9001803>
 8. Tikhonov A.M., Pingali S.V., Schlossman M.L. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 11822.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1752888>
 9. Zhang Z., Mitrinovic D.M., Williams S.M., Huang Z., Schlossman M.L. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 7421.
<https://www.doi.org/10.1063/1.478644>
 10. Pingali S.V., Takiue T., Guangming L., Tikhonov A.M., Ikeda N., Aratono M., Schlossman M.L. // J. Dispersion Sci. Technol. 2006. V. 27. P. 715.
<https://www.doi.org/10.1080/01932690600660582>
 11. Tikhonov A.M., Schlossman M.L. // J. Phys.: Condens. Matter 2007. V. 19. P. 375101.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/19/37/375101>
 12. Takiue T., Matsuo T., Ikeda N., Motomura K., Aratono M. // J. Phys. Chem. B 1998. V. 102. P. 4906.
<https://www.doi.org/10.1021/jp980292e>
 13. Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Нурждин А.Д., Роцин Б.С. // ПТЭ. 2021. № 1. С. 146.
<https://www.doi.org/10.31857/S0032816221010158>
 14. 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. 1997. V. 68. P. 4372.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1148399>
 15. Kozhevnikov I.V. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A. 2003. V. 508. P. 519.
[https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01512-2](https://www.doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01512-2)
 16. Kozhevnikov I.V., Peverini L., Ziegler E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 125439.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125439>
 17. Becher P. Emulsions: Theory and Practice, 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 2001. 514 p.
 18. Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 3252.
<https://www.doi.org/10.1021/la400117s>
 19. Tikhonov A.M., Li M., Schlossman M.L. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 8065.
<https://doi.org/10.1021/jp011657p>
 20. Bertrand E., Dobbs H., Broseta D., Indekeu J., Bonn D., Meunier J. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 1282.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1282>

On the Multi-Layered Adsorption of Alcanols in the Vicinity of Liquid–Vapor Transition at the Saturated Hydrocarbon–Water Interface

A. M. Tikhonov^{1, *}, Y. O. Volkov^{2, **}

¹*P.L. Kapitza Institute for Physical Problems RAS, Moscow, 119334 Russia*

²*NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

* e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

** e-mail: volkov.y@crys.ras.ru

Structure of adsorption layer of long-chain monoatomic alcohols: 1-dodecanol and 1-tetracosanol at the interfaces n-hexane–water and n-hexadecane – water in the vicinity of “liquid – vapor” thermotropic phase transition is investigated by the method of X-ray reflectometry at synchrotron source. Model-independent structural data obtained on the adsorption layers under investigation deviate considerably from the structural parameters which have been proposed previously within a model-based representation and discussed in previous publications on said systems. It is shown that in the low-temperature mesophase the adsorption film consists of a Gibbs monolayer, a transitional liquid region with thickness of two to three monolayers ~50 Å and an extended (wide up to 200 Å) layer of micelles. Presence of a plane of the closest approach of micellar layer to the adsorption film at the interface is established. Transition to the high-temperature mesophase is followed by liquefying and partial evaporation of alcanol film along with observed depletion of micellar layer down to its complete disappearance.

Keywords: X-ray reflectometry, liquid interfaces.