

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ—ВОДА

М. Х. МИНАСЯНЦ, А. Г. САРКИСЯН, А. А. ШАГИНЯН, И. Г. ЧИСТЯКОВ

Проведено рентгеноструктурное исследование системы пентадецилсульфонат натрия ( $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) — вода в интервале концентраций от 25% до 95%. Установлено, что при указанных концентрациях система имеет жидкокристаллическую ламеллярную структуру. Получены значения толщины и плотности ламеллы:  $d_g = 17,5 \text{ \AA}$ ,  $\rho_g = 1,0057 \text{ г/см}^3$ . На основе этих данных вычислена площадь поверхности ламелла—вода, приходящаяся на полярную группу одной молекулы  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ , которая равна  $65,2 \text{ \AA}^2$ . При концентрациях больше 0,56 уменьшение количества воды приводит вначале к переориентации ламелл с расположением их параллельно стенкам капилляра, а в дальнейшем — к появлению динамической монокристаллической структуры. При полном удалении воды кристаллическая структура исчезает.

Известно, что в высококонцентрированных водных растворах ионогенных дифильных веществ (ДВ) образуется ряд различных жидкокристаллических (ЖК) мезофаз, обладающих как лиотропным, так и термотропным полиморфизмом [1, 2]. При этом определенный интерес представляет выяснение влияния концентрации воды на структуру системы, а также определение такого важного параметра системы, как компактность расположения молекул ДВ в доменах ЖК.

Эта задача была решена нами методом рентгеноструктурного анализа на примере водных растворов промышленно важного продукта — алкилсульфоната натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (марка К-30, содержание основного вещества—97%). Как было установлено в [3], высококонцентрированные (~95%) водные растворы К-30 представляют собой лиотропные ЖК, состоящие из параллельно расположенных друг относительно друга ламелл К-30, чередующихся со слоями воды (рис. 1), где па-

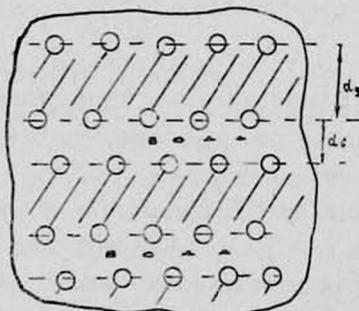


Рис. 1. Схема ламеллярной жидкокристаллической структуры:  
 $d_g$  и  $d_w$  — соответственно толщина ламеллы и водного прослоя.

аметр  $d$ , определяемый из рентгенограмм, представляет собой межплоскостное расстояние одинаковых плоскостей, проходящих через полярные головки молекул ДВ.

### Экспериментальная часть и обсуждение

Исследовалась дифракция рентгеновских лучей на водных растворах К-30 в интервале концентраций от 25% до 95% (вес). При малых концентрациях К-30 на рентгенограммах, как и следовало ожидать, получается диффузное гало, характерное для воды, а начиная с концентрации  $\sim 35\%$  появляется окружность, характерная для ламеллярной структуры. При этом с увеличением концентрации воды уменьшается диаметр окружности, свидетельствующий об увеличении межламеллярного расстояния за счет увеличения толщины межламеллярного водного слоя [4—6]. Для определения плотности ламеллы воспользуемся методом [4]. Представим  $d$  в виде

$$d = d_b + d_g, \quad (1)$$

где  $d_b$  и  $d_g$  — соответственно толщина водного слоя и ламеллы.

Обозначим через  $S$  площадь поверхности раздела ламелла—вода. Для количества ДВ ( $G_g$ ) в одной ламелле и воды в одном межламеллярном слое ( $G_b$ ) получим (в граммах):

$$G_g = d_g S \rho_g, \quad G_b = d_b S \rho_b, \quad (2)$$

где  $\rho_g$  и  $\rho_b$  — соответственно плотность ламеллы и водного прослоя.

Разделив уравнения (2) друг на друга и приравняв их отношение  $c_g/c_b$ , получим

$$\frac{G_g}{G_b} = \frac{c_g}{c_b} = \frac{d_g \rho_g}{d_b \rho_b}, \quad (3)$$

где  $c_g/c_b$  представляет собой отношение концентрации ДВ к концентрации воды.

Подставляя значение  $d_b$  из уравнения (3) в (1), находим

$$d = d_g \left( 1 + \frac{\rho_g c_b}{\rho_b c_g} \right). \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что величина  $d$  прямо пропорциональна  $c_b/c_g$  и из наклона зависимости  $d$  от  $c_b/c_g$  можно определить отношение  $\rho_g/\rho_b$ , а по величине отрезка, отсекаемого прямой по оси ординат, можно определить толщину ламеллы.

На рис. 2 представлена зависимость  $d$  от  $c_b/c_g$  для системы К-30—вода, полученная из рентгенограмм. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации воды имеет место линейное уменьшение  $d$  в зависимости от  $c_b/c_g$  вплоть до значения  $c_b/c_g = 0,6$ . При  $c_b/c_g \leq 0,6$   $d$  не зависит от концентрации воды. Это указывает на то, что начиная с  $c_b/c_g = 0,6$  уменьшение концентрации воды больше не влияет на величину толщины межламеллярного водного прослоя, а приводит к появлению в системе кристаллической фазы К-30. Экстраполяцией прямой  $d - c_b/c_g$  к нулевой концентрации воды согласно уравнению

(4) была определена толщина ламеллы, составляющая  $d_g = 17,5 \text{ \AA}$ . Эта величина равна длине одной молекулы К-30, т. е. ламелла действительно имеет структуру, приведенную на рис. 1. Разность  $d_{\min} - d_g$

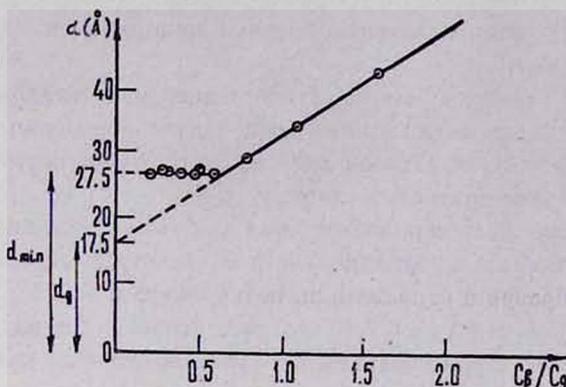


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния в ламеллах ( $d$ ) от отношения концентрации воды и  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  ( $c_b/c_g$ ).

представляет собой минимальную толщину межламеллярного водного прослоя, т. е. количество воды, связанной с поверхностью ламеллы. Как видно из рис. 2, эта величина составляет  $\sim 10 \text{ \AA}$ .

Из наклона прямой  $d - c_b/c_g$  для плотности ламеллы было получено

$$\rho_g = 0,914 \rho_b. \quad (5)$$

Предполагая, что  $\rho_b$  равняется плотности воды, связанной с К-30 в мицеллярном состоянии,  $\rho_b = 1,1003$  [7], из формулы (5) для плотности ламеллы получаем  $\rho_g = 1,0057 \text{ г/см}^3$ . Из этой величины следует, что внутриламеллярная плотность не равняется плотности жидкого углеводорода ( $0,75 \text{ г/см}^3$ ), как это часто принято считать, а значительно превышает ее. В пределах ошибок  $\rho_b$  совпадает со значением плотности, полученным для мицелл К-30 [7].

Так как мерой компактности расположения молекул ДВ в ламелле помимо плотности является также удельная поверхность  $S$ , т. е. величина площади поверхности ламеллы, приходящаяся на полярную группу одной молекулы ДВ, то на основе данных  $\rho_g$  и  $d_g$  нами была определена  $S$ . С целью вычисления  $S$  выразим число молекул ДВ в ламелле  $n$  через площадь поверхности раздела ламелла—вода ( $S$ ):

$$n = S d_g \rho_g \frac{N_A}{m_g}, \quad (6)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $m_g$  — молекулярный вес ДВ.

Учитывая то, что на каждой из обеих поверхностей раздела ламелла—вода расположены  $n/2$  полярных групп молекул ДВ, из уравнения (6) для величины удельной поверхности получаем

$$s = \frac{S}{n_1^2} = \frac{2 m_g}{d_g \rho_g N_A} \quad (7)$$

Подставляя в уравнении: (7)  $m_g = 314$ ,  $d_g = 17,5 \text{ \AA}$ ,  $\rho_g = 1,005 \text{ г/см}^3$ ,  $N_A = 6,024 \cdot 10^{23}$ , для величины удельной поверхности ламеллы К-30 находим  $s = 65,2 \text{ \AA}^2$ .

Как было сказано выше, уменьшение концентрации воды при  $c_b/c_g \leq 0,6$ , не влияя на величину  $d$ , приводит к появлению в системе кристаллической фазы К-30. Однако помимо этого имеет место также некоторое изменение ориентации самих ламелл.

Так, например, начиная со значения  $c_b/c_g = 0,8$  окружность на рентгенограмме, характеризующая ламеллярную структуру системы, становится прерывистой, образуя в направлении, перпендикулярном к оси капилляра, сгустки интенсивности (рис. 3а), что дает основание думать о переориентации ламелл с их расположением параллельно стенкам капилляра. Даль-

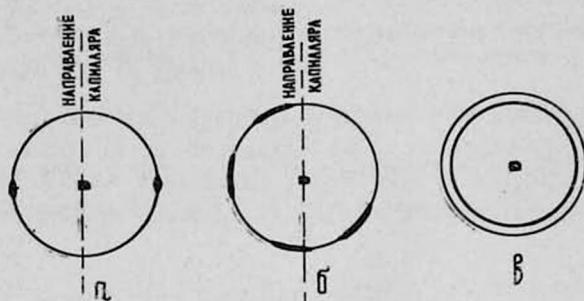
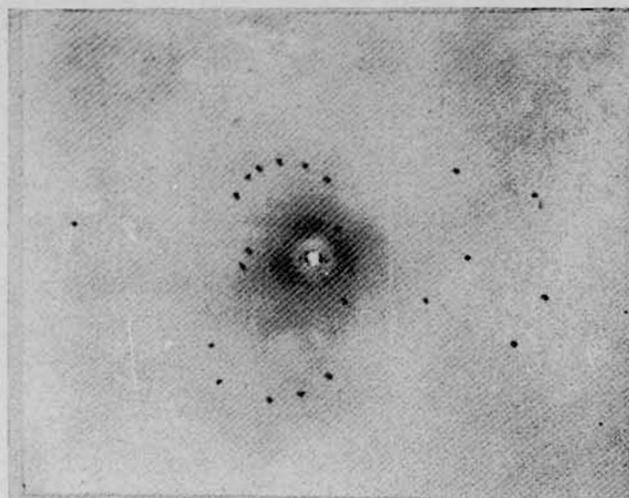


Рис. 3. Схемы рентгенограмм системы  $C_{15}H_{21}SO_3Na$ —вода, полученные при разных концентрациях воды.

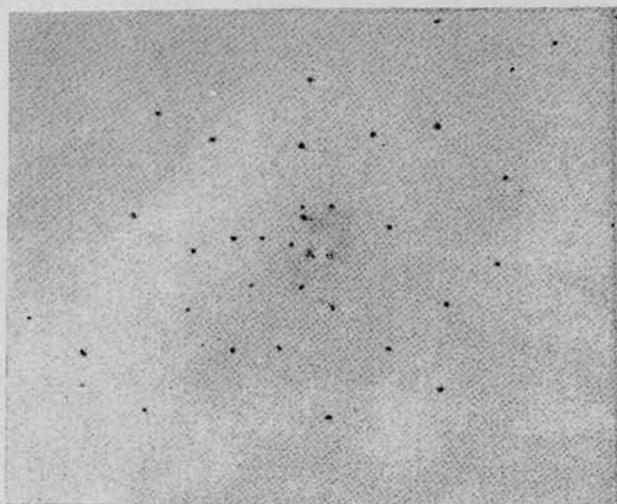
нейшее увеличение концентрации К-30 приводит к появлению нерегулярно расположенных сгустков интенсивности на окружностях (рис. 3б), а также к удвоению окружности (рис. 3в). Так, например, при  $c_b/c_g = 0,29$  появляется удвоенная окружность с межплоскостными расстояниями, равными соответственно  $d_1 = 23,6 \text{ \AA}$  и  $d_2 = 31,8 \text{ \AA}$ . При этом окружность с  $d_2$  является более четкой и имеет несколько большую интенсивность, чем  $d_1$ . Удвоение окружности, характеризующей ламеллы, вероятно, можно объяснить неравномерностью удаления воды из системы при ее испарении.

Начиная со значения  $c_b/c_g = 0,45$  на рентгенограмме появляются пятна Лауэ, характерные для монокристалла. На рис. 4а показана такая рентгенограмма, полученная при  $c_b/c_g = 0,29$  от образца, помещенного в капилляр ( $\lambda \text{ Си}$ , время экспозиции—3 часа). Как видно из рисунка, пятна Лауэ являются очень четкими и на рентгенограмме расположены вполне регулярно. При этом нужно отметить, что состояние системы является динамическим и быстро меняется со временем, все время приобретая ту или иную монокристаллическую структуру (рис. 4б).

Начиная со значения  $c_b/c_g = 0,22$  вместе с указанными четкими пятнами на рентгенограмме появляются и диффузные пятна, которые легко поглощаются при прохождении луча через фотопленку. На рис. 5а, б при-

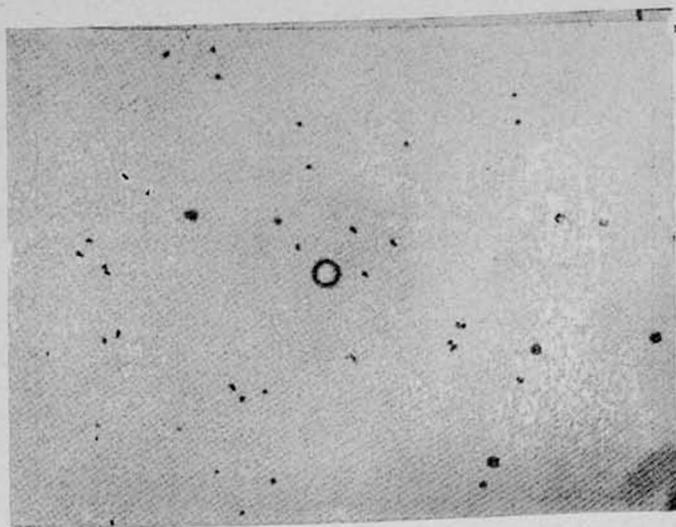


а

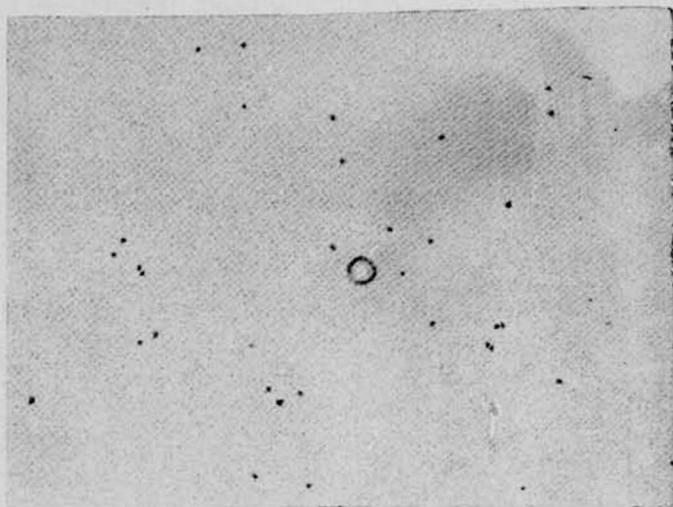


б

Рис. 4. Рентгенограммы системы  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ —вода при  $c_b/c_g=0,29$ , полученные а) сразу после изготовления образца, б) через день.



*a*



*б*

Рис. 5. Рентгенограммы, полученные при  $c_b/c_g = 0,22$  до (а) и после (б) прохождения рентгеновского луча через рентгеновскую пленку.

ведены рентгенограммы, иллюстрирующие эти пятна. При больших концентрациях К-30 с удалением воды под вакуумом ( $10^{-1}$  тор) на рентгенограммах вновь появляется окружность, характерная для ламеллярной структуры, а также две диффузные окружности.

Ереванский государственный университет  
Институт экспериментальной биологии АН АрмССР

Поступила 11.V.1976.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Spegt, A. E. Skoulios. Acta Cryst., 16, 301 (1963).
2. P. A. Spegt, A. E. Skoulios. Acta Cryst., 17, 198 (1964).
3. М. Х. Минасянц, А. А. Шагинян, Н. Г. Чистяков. Изв. АН АрмССР, Физика, 12, 67 (1977).
4. J. M. Vincent, A. E. Skoulios. Acta Cryst., 20, 432 (1966).
5. J. M. Vincent, A. E. Skoulios. Acta Cryst., 20, 441 (1966).
6. J. M. Vincent, A. E. Skoulios. Acta Cryst., 20, 447 (1966).
7. А. А. Шагинян и др. Коллоид. журнал, № 3, 479 (1977).

Ю. Е. Налбандян и др. Тезисы III Всесоюзного симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул, Пушино, 1976.

### ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԳԵՑԻԼ ՍՈՒԼՖՈՆԱՏ-ՋՈՒՐ ԸՆԴՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԵՆՏԳԵՆԱԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Խ. ՄԻՆԱՅԱՆՑ, Ա. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, Ի. Գ. ՉԻՏՅԱԿՈՎ

Կատարված է նատրիումի պենտադեցիլ սուլֆոնատ-ջուր սխտեմի ուղեղնակառուցվածքային հետազոտությունը 25—95% կոնցենտրացիաների սահմաններում: Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ կոնցենտրացիաներում սխտեմն ունի հեղուկ բյուրեղային, լամելյար կառուցվածք: Լամելի և նրան հարակցված ջրային շերտի  $d$  միջհարթությունային հեռավորության և ջրի ու դիֆիլի կոնցենտրացիաների հարաբերությունով բնութագրվող գրաֆիկի օգնությամբ ստացված են լամելի հաստության  $d_g = 17,5 \text{ \AA}$ , ինչպես նաև նրա խտության  $\rho_g = 1,0057 \text{ գ/սմ}^3$  արժեքները: Վերջիններիս հիման վրա հաշվված միավոր պոլյար գլխիկի զբաղեցրած միջին մակերեսը լամել-ջուր բաժանման մակերևույթին՝  $s = 85,2 \text{ \AA}^2$ ,  $C_{15}H_{31}SO_3 \cdot Na$ -ի 0,56-ից բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ջրի քանակի նվազեցումը նախ բերում է լամելների կողմնորոշմանը մազանոթի պատերին զուգահեռ ուղղությամբ, իսկ ապա առավել մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում՝ ոչ կայուն (դինամիկ) մոնոբյուրեղային վիճակի: Ջրի լրիվ անջատման դեպքում անհետանում է նյութի բյուրեղական կառուցվածքը:

### X-RAY STUDY OF LIQUID CRYSTALLINE STRUCTURE OF SODIUM PENTADECIL SULFONATE

M. Ch. MINASYANTS, A. G. SARKISYAN, A. A. SHAGINYAN,  
I. G. CHISTYAKOV

The X-ray diffraction of oriented and unoriented samples of  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  was conducted. It is established that at 25% to 95% concentrations the system  $C_{15}H_{31}SO_3Na-H_2O$  has a liquid-crystalline lamellar structure. From the linear dependence of interplane distance in lamellae on the concentration ratio we have obtained the values of the thickness and the density of a lamella. From these data the square of the lamella-water interface per a polar group of one molecule is calculated. At concentrations higher than 95% the decrease of water content leads at first to the reorientation of lamellae and then to the appearance of a dynamic monocrystalline structure. At further reduction of water content the monocrystalline structure disappears.