

УДК 54-14/-16+661.185

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ: ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

© 2020 г. А. И. Русанов*

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rusanov32@list.ru

Поступила в редакцию 18.02.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 04.03.2020 г.

Участие воды в образовании обратной мицеллы может осуществляться в форме либо гидратной оболочки, либо солюбилизата. Оба случая проанализированы в рамках теории, основанной на законе действия масс и определении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) через его константу. В первом случае поверхностно-активное вещество (ПАВ) считается исходно гидратированным, и вода автоматически входит в состав ПАВ. Ее количество находится из объема гидратного ядра мицеллы, а число агрегации ПАВ рассчитывается из условий упаковки для сферических, цилиндрических и пластинчатых мицелл. В свою очередь, ККМ определяется по ее зависимости от числа агрегации, устанавливаемой общей теорией. Во втором случае вода учитывается как отдельный компонент мицеллы, но только в форме солюбилизата (гидратная вода по-прежнему входит в химическую формулу ПАВ). Здесь ККМ оказывается зависящей не только от брутто-концентрации воды (без учета ее гидратационной формы), но и от значения критической степени мицеллизации воды. Влияние воды на мицеллообразование проанализировано как при заданном химическом потенциале воды, так и при ее постоянном количестве. Во всех вариантах теория приводит к выводу о понижении ККМ с увеличением содержания воды, что подтверждает предсказание Айке и Христана (*Eicke H-F., Christen H. // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P. 2258*).

DOI: 10.31857/S0023291220050134

ВВЕДЕНИЕ

Отличие обратных мицелл от прямых мицелл существенно во многих аспектах (см., например, обзор [1]). Прежде всего, различен механизм мицеллообразования. Если в обратных мицеллах молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) притягиваются друг к другу, то в воде они объединяются в прямые мицеллы потому, что вода выталкивает из себя их неполярные части. Отсюда и название – “гидрофобный эффект” (“лиофобный эффект” в случае других полярных растворителей). Само это название свидетельствует об исключительной роли воды в образовании прямых мицелл, когда она является средой. Но, оказывается, особая роль принадлежит воде и при мицеллообразовании в неполярных средах. Еще в работе [2] на основе экспериментальных данных указывалось, что вода – неперемный участник образования обратных мицелл хотя бы потому, что она неистребима. Вода всегда имеется в ПАВ, как бы их ни высушивали (прокаливать нельзя ввиду опасности их разложения). Вода всегда присутствует в окружающей среде (мы знаем, что одна из важнейших характеристик воздуха –

влажность). Поэтому следы воды в обратных мицеллах всегда найдутся. Тогда можно спросить: не вода ли и есть движущая сила образования обратных мицелл и возможно ли их образование без воды? Так возникла и обсуждается в литературе проблема “сухих” обратных мицелл [3].

Однако данная проблема не вполне логична. Вода – не ПАВ и может принимать непосредственное участие в образовании мицелл только в виде гидрата ПАВ. Другое дело, что для обратных мицелл вода – идеальный солюбилизат. В этом качестве она способствует мицеллообразованию, и именно данный факт представляет интерес для теории. Конкретная задача состоит в том, чтобы установить зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) от содержания воды в обратной мицелле. Напомним, что солюбилизация широко исследовалась для мицелл любого типа. При этом был даже разработан метод измерения ККМ по солюбилизации, но с оговоркой, что он вносит некоторую погрешность, ибо сам смещает величину ККМ [4–6]. Вот об этом-то смещении на примере воды как раз и идет речь. Первое рассмотрение данной проблемы было

проведено в работе [2], и в данном сообщении мы попытаемся его развить. Но сначала попробуем разобраться, как была сформулирована первоначальная теория.

ТЕОРИЯ АЙКЕ–ХРИСТЕНА

Чтобы подступиться к ККМ, нужно сначала понять, что это такое. Как известно, на практике мицеллообразование характеризуется целой (хоть и узкой) концентрационной областью. Однако в теорию желательнее ввести ККМ как некоторую точно определенную концентрацию внутри этой области. Для этого есть множество способов [4–6]. Но Гиббс когда-то записал: “*One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity*” [7]. Руководствуясь этим критерием, мы, несомненно, назовем лучшим определением ККМ через константу закона действия масс [1, 8]. Последний в случае однокомпонентных мицелл и малых концентраций записывается как

$$c_M = Kc_1^n, \quad (1)$$

где c_M – концентрация мицелл в растворе ПАВ, K – константа закона действия масс, c_1 – концентрация мономеров ПАВ и n – число агрегации. Формулу (1) можно переписать в виде

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^n} = nKc^{n-1}, \quad (2)$$

где α – степень мицеллизации ПАВ (c – брутто-концентрация ПАВ):

$$\alpha \equiv \frac{nc_M}{c}, \quad 1-\alpha \equiv \frac{c_1}{c}. \quad (3)$$

Ввиду того, что образование мицеллы реально происходит не путем одновременного столкновения n молекул, а при их последовательном присоединении, будет всего $n-1$ таких актов присоединения. Если к каждому из них применить закон действия масс с константой K_i для i -того акта, получим [1, 8]

$$K = \prod_{i=1}^{n-1} K_i = \bar{K}^{n-1}, \quad (4)$$

где \bar{K} определяется или как приближение, в котором все константы K_i одинаковы и равны \bar{K} [1], или, более строго, как среднее геометрическое величин K_i [9–11]. Подстановка (4) в (3) дает результат

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^n} = n(\bar{K}c)^{n-1}. \quad (5)$$

Если n – довольно большое число, то при $\bar{K}c < 1$ величина $(\bar{K}c)^{n-1}$ ничтожна, а при $\bar{K}c > 1$ – огромна. Здесь и происходит мицеллообразование, а ККМ (в нашем обозначении c_m) можно определить из условия $\bar{K}c_m = 1$ или [1, 8]

$$K = c_m^{1-n}. \quad (6)$$

После подстановки (6) в (1) закон действия масс предстает в наипростейшей форме

$$\tilde{c}_M = \tilde{c}_1^n, \quad (7)$$

и это полностью отвечает идее Гиббса. Здесь тильда отмечает тот факт, что концентрация теперь измеряется в единицах ККМ в соответствии с (6): $\tilde{c}_M \equiv c_M/c_m$ и $\tilde{c}_1 \equiv c_1/c_m$.

Обратимся теперь к работе [2]. Она посвящена, в основном, эксперименту. Теоретический фрагмент в ней слишком лаконичен, а потому дается ниже в понимании автора (по этой же причине данный раздел статьи вынесен из введения). Рассматривается трехкомпонентная система – раствор ПАВ в неполярном растворителе, содержащем небольшое количество воды. В образовании мицелл принимают участие ПАВ (условный химический символ S) и вода (W) с числами агрегации n и z соответственно. Процесс моделируется двумя стадиями. Первая – образование “ядра” мицеллы (условный химический символ N) путем (надо полагать, последовательного) прибавления к молекуле ПАВ z молекул воды. Результат суммируется химическим уравнением

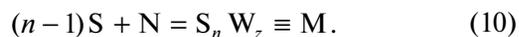


Применительно к уравнению (8) закон действия масс формулируется как

$$c_N = K_1 c_{S1} c_{W1}^z, \quad (9)$$

где K_1 – константа, S1 и W1 – момеры ПАВ и воды в растворе.

Вторая стадия – формирование собственно мицеллы путем прибавления к ядру $n-1$ молекул ПАВ:



Для этой стадии закон действия масс записывается в виде

$$c_M = K_2 c_{S1}^{n-1} c_N \quad (11)$$

или, после подстановки (9):

$$c_M = K_1 K_2 c_{S1}^n c_{W1}^z. \quad (12)$$

В пренебрежении концентрацией ядер баланс массы для компонентов мицеллы записывается в виде

$$c_S = c_{S1} + c_N + nc_M, \quad (13)$$

$$c_w = c_{w1} + zc_N + zc_M, \quad (14)$$

где c_S и c_W – брутто-концентрации ПАВ и воды в системе. Из (13) и (14) следует, что, в пренебрежении ядрами, а также концентрацией мицелл на начальном этапе мицеллообразования, можно заменить концентрации мономеров ПАВ и воды в (12) их брутто-концентрациями:

$$c_M = K_1 K_2 c_S^n c_W^z. \quad (15)$$

Теперь представим себе, что мы вносим ПАВ в чистый растворитель и постепенно увеличиваем его концентрацию, а присущая растворителю концентрация воды остается прежней. Тогда, в сущности, величина c_W^z в (15) фигурирует как третья константа, и при определении ККМ по аналогии с (6) нужно заменить K на $K_1 K_2 c_W^z$. Конечный результат для “кажущейся ККМ” [2] выглядит как

$$c_m = \left(\frac{1}{K_1 K_2 c_W^z} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (16)$$

откуда и следует, что с увеличением содержания воды в неполярном растворителе ККМ ПАВ снижается. Формула (16) дает зависимость c_m от c_W в явном виде. Но, поскольку сама формула (16) сугубо приближенная, важнее качественный результат. В [2] отмечается, что в данном подходе не учитывается наличие гидратной воды, а что касается грубых приближений, то точное решение уравнений (11)–(14) было достигнуто путем итераций. Результат представлен графиком зависимости ККМ от $\lg c_W$ при наличии минимума около $\lg c_W = -3$.

ТЕОРИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРАТНОЙ МОДЕЛИ

Рассматривая ту же систему, что и выше, мы представим здесь противоположный подход. Теперь, наоборот, сольобилизованная вода не учитывается отдельно, а вся вода в мицелле трактуется наподобие гидратной. Иными словами, каждая молекула ПАВ, входя в мицеллу, “прихватывает” с собой определенное количество воды. Как отдельный компонент вода формально отсутствует в мицелле, и, чтобы описать этот случай, достаточно однокомпонентной теории с формулами (1)–(7). Уточненный вариант этой теории для обратных мицелл [12] использует (5) в виде

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^n} = (\bar{K} c n^{n-1})^{n-1} \quad (17)$$

и определяет ККМ c_m из условия (сравните с (6))

$$\bar{K} c_m n^{n-1} = 1, \quad K n = c_m^{1-n}. \quad (18)$$

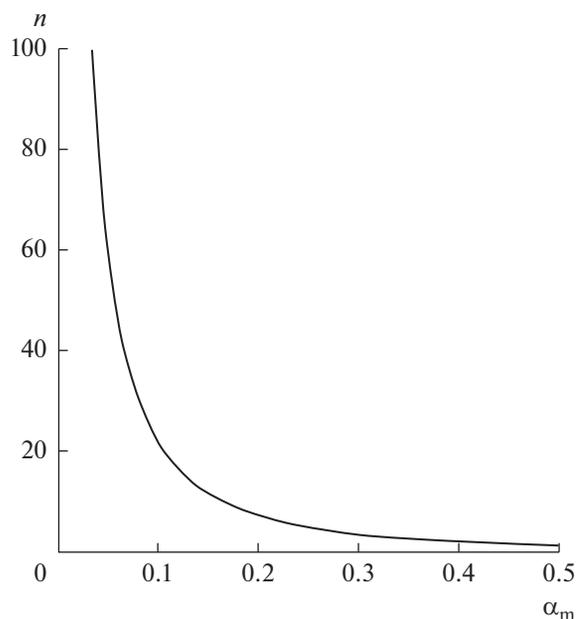


Рис. 1. Функция $n(\alpha_m)$ согласно формуле (20). Нижняя точка графика $n = 1$ и $\alpha_m = 0.5$, верхняя точка $n = 100$ и $\alpha_m \approx 0.0334$.

Подстановка (18) в (17) приводит к уравнению для критической степени мицеллизации (КСМ) α_m (величине α , соответствующей c_m)

$$\frac{\alpha_m}{(1-\alpha_m)^n} = 1. \quad (19)$$

Функцию $\alpha_m(n)$ в аналитической форме найти непросто, но обратная функция $n(\alpha_m)$ задается явно:

$$n = \frac{\ln \alpha_m}{\ln(1-\alpha_m)}. \quad (20)$$

График этой функции показан на рис. 1. Из него видно, что при небольших числах агрегации (особенно меньше 10) ККМ очень резко зависит от числа агрегации, причем эта зависимость антибатная (с увеличением числа агрегации ККМ уменьшается). К этому можно добавить, что и общая зависимость $\alpha(c)$ такова, что при малых концентрациях степень мицеллизации оказывается намного более чувствительной величиной, чем концентрация [12]. Это говорит о целесообразности формулировки теории в терминах степени мицеллизации, что мы и делаем.

Итак, мы определили, как КСМ зависит от числа агрегации. Теперь нужно вспомнить, что наши мицеллы содержат еще и воду и что число молекул воды в мицелле также должно быть связано с числом агрегации. Эту связь установим из

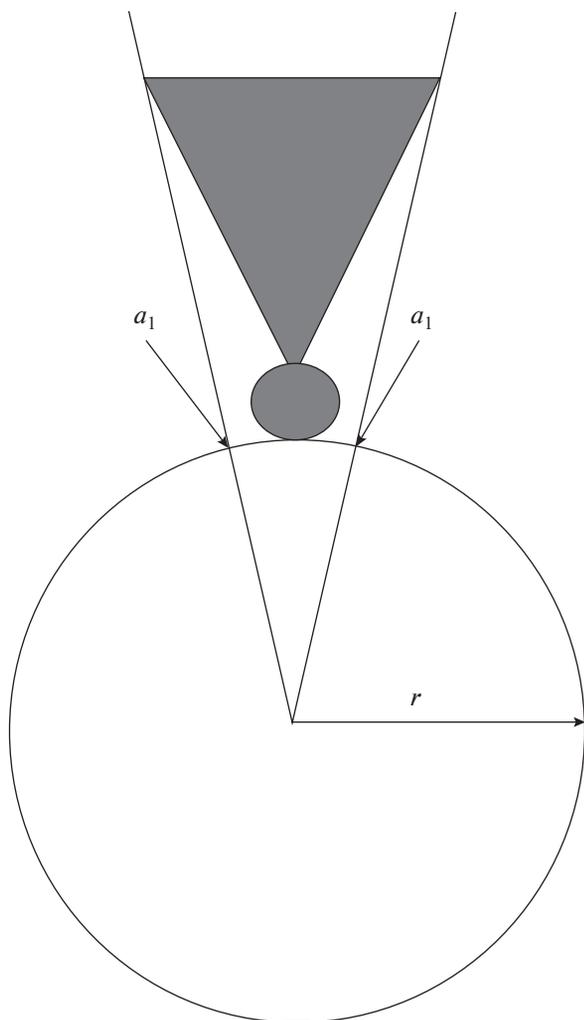


Рис. 2. Проекция молекулы ПАВ на сферическую поверхность водяного ядра обратной мицеллы.

условия упаковки для различных геометрических форм мицеллы.

Сферическая мицелла

Предположим, что z молекул воды образуют сферическое ядро мицеллы радиуса r (рис. 2). Если v_2 (индекс 2 отнесем к воде, 1 – к ПАВ) – объем одной молекулы воды, то при плотной упаковке объем ядра V дается выражениями

$$V = zv_2 = \frac{4}{3}\pi r^3. \quad (21)$$

Соответственно площадь поверхности ядра A можно выразить через z как

$$A = 4\pi r^2 = (36\pi)^{1/3} (zv_2)^{2/3}. \quad (22)$$

Молекулы ПАВ группируются монослоем вокруг ядра. Если проекция каждой из них занимает площадь a_1 на поверхности ядра (рис. 2, нормали

имеют радиальное направление), число агрегации ПАВ находится как

$$n = \frac{A}{a_1} = k_s z^{2/3}, \quad k_s \equiv (36\pi)^{1/3} \frac{v_2^{2/3}}{a_1}. \quad (23)$$

Формула (23) и есть искомое соотношение, устанавливающее связь между числом агрегации ПАВ и числом молекул воды в мицелле. Видно, что с увеличением содержания воды в мицелле возрастает и число агрегации, а, значит, уменьшаются КСМ и ККМ. Содержание же воды в мицелле и концентрация воды в растворителе изменяются в одном направлении. Можно сказать поэтому, что в случае обратных сферических мицелл присутствие воды в неполярном растворителе снижает ККМ. Масштабность эффекта зависит от величин z и k , а последняя – от площади a_1 , т.е. просто от размера молекул ПАВ. Детально этот размер может лимитироваться либо полярной, либо неполярной частью молекулы. Последний случай с преобладанием неполярной части (например, при наличии нескольких углеводородных хвостов) как раз изображен на рис. 2 в чисто иллюстративных целях, хотя, нужно сказать, он не лучшим образом подходит для нашей теории, ибо создает промежутки между полярными головками (туда могут войти молекулы воды, тем самым нарушая компактность упаковки).

Цилиндрическая мицелла

Величины n и z сохраняют свой смысл, а r – теперь радиус цилиндрического гидратного ядра мицеллы (рис. 2 годится и для этого случая). В продольном направлении (перпендикулярно плоскости рисунка) цилиндр гидратного ядра мицеллы имеет длину l , а торцевыми частями мицеллы пока пренебрегаем. Вместо (21)–(23) теперь имеем

$$V = zv_2 = \pi r^2 l, \quad (24)$$

$$A = 2\pi r l = 2(\pi z v_2 l)^{1/2}. \quad (25)$$

По аналогии с (23) n вычисляется по формуле

$$n = \frac{A}{a_1} = k_c z^{1/2}, \quad k_c \equiv \frac{2(\pi v_2 l)^{1/2}}{a_1}. \quad (26)$$

Для длинных цилиндрических мицелл (отсюда и пренебрежение торцами) величины n и z берутся на единицу длины цилиндра. Тогда в формуле (26) для k_c можно положить $l = 1$. В случае же коротких мицелл необходимо учитывать торцевые поверхности. Их можно аппроксимировать полусферами, а вместе они составляют сферу, к которой применима формула (23). Таким образом, в случае цилиндрических мицелл формулы (23) и (26) действуют одновременно. Поскольку они значительно отличаются друг от друга и действуют в

одном направлении, все качественные выводы, сделанные при анализе формулы (23), остаются в силе и для цилиндрических мицелл.

Пластинчатая дисковая мицелла

Диск – это тот же цилиндр, но такой короткий, что на первый план выходят две торцевые поверхности. Если площадь их велика и все расчеты ведутся на единицу площади в пренебрежении боковой поверхностью диска, то связь между n и z исчезает. Ведь n определяется только площадью торцевой поверхности диска, а z зависит еще и от толщины диска, которая может изменяться независимо от торцевой поверхности. Однако для реальной пластинчатой мицеллы связь между n и z восстанавливается с учетом боковой поверхности. Она может быть цилиндрической, и тогда работает формула (26), но эффект будет слабым ввиду скромной роли боковой поверхности пластинчатой мицеллы.

Итак, изложенная теория на основе гидратной модели приводит к выводу о том, что КСМ и ККМ ПАВ снижаются с увеличением концентрации воды в системе. Эффект зависит от геометрической формы мицелл и наиболее выражен для сферических мицелл.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ В РАМКАХ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС

Мы возвращаемся теперь на позиции общей теории, когда вода считается отдельным компонентом независимо от наличия гидратной воды у молекул ПАВ. Это значит, что учитывается сольubilизация воды в мицеллах и именно сольubilизованная вода входит в формулы со своим числом агрегации z . Теперь это число значительно меньше, чем в предыдущем разделе, потому что гидратная вода автоматически учитывается вместе с ПАВ и не входит в z . Если число гидратации есть m , то общее число гидратных молекул воды в одной мицелле составит nm . Число же сольubilизованных молекул не может быть большим в сферических или цилиндрических (на единицу длины) мицеллах. Иначе внутри мицеллы образуется объемная фаза воды, и тогда лапласово давление будет выталкивать воду из мицеллы.

Закон действия масс теперь записывается в виде

$$c_M = Kc_1^n c_{21}^z, \quad (27)$$

где первый индекс 1 относится к ПАВ и 2 – к воде, а дополнительный индекс 1 указывает на принадлежность величины к мономерам. Вводя степень мицеллизации ПАВ α_1 согласно (3), перепишем (27) как

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1} c_{21}^z, \quad (28)$$

где c_1 – брутто-концентрация ПАВ в растворе. Посмотрим теперь, как меняется это выражение при добавлении ПАВ. Обычно в термодинамике многокомпонентных систем изменение содержания одного компонента рассматривается при постоянстве или массы или химических потенциалов других компонентов. Начнем с постоянства химического потенциала.

Случай постоянства химического потенциала воды

Это условие достигается подключением к системе мощного резервуара воды. В принципе достаточно контакта с воздухом заданной влажности. Но наиболее практично наличие достаточно массивного слоя воды, находящегося в равновесии со слоем неполярной жидкости, в котором и разыгрывается процесс мицеллообразования. При добавлении ПАВ к системе, естественно, будут расти брутто-концентрация ПАВ c_1 и число мицелл с данными числами агрегации n и z . Постоянство же химического потенциала воды обеспечивает постоянство концентрации c_{21} , и единственной переменной в правой части (28) остается c_1 . Тогда ККМ определяется из условия

$$c_m = \left(\frac{1}{nKc_{21}^z} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (29)$$

По условиям устойчивости с увеличением содержания воды в растворе ее химический потенциал, а, следовательно, и концентрация мономеров c_{21} возрастают. Тогда из формулы (29) вытекает, что ростом содержания воды ККМ ПАВ в неполярной среде снижается.

Случай постоянства количества воды

Ввиду малости всех концентраций и преобладания массы неполярного растворителя, можно пренебречь изменением объема раствора при прибавлении ПАВ. Тогда можно принять, что постоянство количества воды практически эквивалентно постоянству ее брутто-концентрации c_2 . Баланс массы воды теперь имеет вид (сравните с (14))

$$c_2 = c_{21} + zc_M. \quad (30)$$

Из (28) и (30) находим

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = nKc_1^{n-1} (c_2 - zc_M)^z \quad (31)$$

или

$$\frac{\alpha_1}{(1 - \alpha_1)^n} = \left[(nK)^{n-1} (c_2 - zc_M)^{\frac{z}{n-1}} c_1 \right]^{n-1} = \left[(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}} (1 - \alpha_2)^{\frac{z}{n-1}} c_1 \right]^{n-1}, \quad (32)$$

где α_2 – степень мицеллизации воды без учета гидратации, задаваемая выражением

$$\alpha_2 \equiv \frac{zc_M}{c_2}. \quad (33)$$

Проанализируем соотношение (32). Его правая часть содержит теперь две переменные, c_1 и α_2 , причем обе они возрастают с концентрацией ПАВ. Фактически же нужно сравнивать, как ведут себя переменные c_1 и $(1 - \alpha_2)^{z/(n-1)}$, а они-то меняются в противоположных направлениях. В правой части (32) мы встречаем произведение этих переменных, и возникает вопрос, какой же из множителей пересиливает другого. Иными словами, если мы введем параметр

$$\lambda \equiv c_1 (1 - \alpha_2)^{\frac{z}{n-1}}, \quad (34)$$

то будет он возрастающей или убывающей функцией концентрации ПАВ c_1 ? Ответ прост: если бы превалировал второй множитель в (34) и функция $\lambda(c_1)$ была убывающей, то мицеллообразования не было. Поэтому, интересуясь мицеллярными системами, мы просто должны исходить из того, что параметр λ является возрастающей функцией брутто-концентрации ПАВ. Если так, то, согласно (32), уже не концентрация, а именно параметр λ будет играть роль индикатора мицеллообразования. Его критическое значение

$$\lambda_m \equiv c_{1m} (1 - \alpha_{2m})^{\frac{z}{n-1}}. \quad (35)$$

будет определяться из (32) условием

$$(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}} \lambda_m = 1, \quad \lambda_m = \left(\frac{1}{nKc_2^z} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (36)$$

Из (35) и (36) находим для ККМ

$$c_{1m} = \frac{1}{(nK)^{\frac{1}{n-1}} [c_2 (1 - \alpha_{2m})]^{\frac{z}{n-1}}}. \quad (37)$$

Формула (37) и должна ответить на вопрос о влиянии воды на мицеллообразование в неполярных средах при заданном количестве воды в системе. Последнее условие использовалось и в теории Айке–Христена в предположении

$$\alpha_{2m} = \frac{zc_{Mm}}{c_2} \ll 1, \quad (38)$$

где c_{Mm} – концентрация мицелл, соответствующая ККМ. Именно ее малостью мотивировалось выполнение условия (38). Однако брутто-концентрация воды в системе c_2 задается совершенно независимо. Более того, поскольку часто говорят не о воде, а о следах воды, c_2 может быть сколь угодно малой величиной. При этом, поскольку zc_{Mm} – всегда часть c_2 , величина α_{2m} не может быть больше единицы, но может быть близка к единице при выполнении условия $\alpha_{2m} < 1$ вместо (38). Реальность такой ситуации можно подкрепить следующими рассуждениями. Если общее число молекул воды в неполярном растворителе мало, то можно представить, что уже первая порция образующихся мицелл поглощает их почти целиком в виде солюбилизата. Тогда степень мицеллизации воды уже в районе ККМ приближается к единице, а величина $1 - \alpha_{2m}$ становится малой. С увеличением же c_2 величина $1 - \alpha_{2m}$ также возрастает, и на основании формулы (37) можно сделать вывод, что вода при любом, пусть даже как угодно малом, содержании приводит к снижению ККМ ПАВ.

По поводу степеней z и $n - 1$ можно заметить следующее. Из теории и практики солюбилизации [4–6] известно, что число солюбилизированных молекул в сферической мицелле не может быть большим, как это уже отмечалось выше. Следовательно, если говорить о сферических мицеллах, в нашем случае число солюбилизированных молекул воды z невелико. Но будет ли оно меньше числа агрегации ПАВ? Если бы речь шла о прямых мицеллах, мы, конечно, положили бы $z \ll n - 1$. Но ведь числа агрегации обратных мицелл обычно меньше. Встречается даже $n = 2$, однако для обычных (не полимерных) ПАВ это не наш случай: во-первых, для образования солюбилизационной полости требуется несколько молекул ПАВ, во-вторых, сама солюбилизация приводит к дополнительному увеличению числа агрегации ПАВ [4–6]. Поэтому случай, когда $z < n - 1$, не выглядит невозможным для обратных мицелл. В таком случае показатель $z/(n - 1)$ при $1 - \alpha_{2m}$ означает извлечение кратного корня. Эта операция приближает множитель $(1 - \alpha_{2m})^{z/(n-1)}$ к единице, а саму формулу (37) к виду

$$c_{1m} = \frac{1}{(nKc_2^z)^{\frac{1}{n-1}}}, \quad (39)$$

что соответствует подходу Айке–Христена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В своих разных вариантах приведенная теория подтверждает вывод Айке–Христена о том, что добавление воды вызывает понижение ККМ в не-

полярных средах. При этом возможны ситуации, когда именно вода, казалось бы, и вызывает мицеллообразование. Представим себе, что в отсутствие воды мы имеем раствор ПАВ в неполярной среде с концентрацией немного ниже ККМ. Тогда концентрация мицелл так мала, что обнаружить их невозможно. Теперь добавим воду, и, поскольку она снизит ККМ, система окажется в состоянии выше ККМ. Итак, мицелл не было, а мы прибавили воду, и мицеллы налицо. “Так разве не вода их создала?” скажет эмпирик. Нет, не вода, и приведенная теория, в дополнение к классическим трудам Айке, хорошо поясняет, как все надо понимать.

Правда, данная теория, основанная на определении ККМ через константу закона действия масс, хорошо работает при достаточно больших числах агрегации. В обратных же мицеллах числа агрегации бывают малыми. Тогда, как указывалось выше, механизм солюбилизации может быть нарушен. В общей теории последнего раздела только солюбилизированная вода трактовалась как отдельный компонент мицеллы. Если такой воды нет, то и теория теряет силу, и нужно вернуться к предыдущему разделу, где рассматривалась только гидратационная вода. Наконец, нужно отметить, что, хотя рассуждения велись на примере воды, теория имеет общий характер и применима к любым сольватам и солюбилизатам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eicke H.-F.* // In: Topics in Current Chemistry. V. 87. Micelles / Ed. by Boschke F.L. Berlin: Springer, 1980. p. 85.
2. *Eicke H.-F., Christen H.* // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P. 2258.
3. *Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 2546.
4. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
5. *Rusanov A.I.* Chemistry Reviews / Ed. by Vol'pin M.E. V. 22. Part 1. Reading: Harwood Academic Publ., 1996.
6. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
7. *Gibbs J.W.* // Proc. Amer. Acad. 1881. V. 16. P. 420.
8. *Lindman B., Wennerström H.* // In: Topics in Current Chemistry. V. 87. Micelles / Ed. by Boschke F.L. Berlin: Springer, 1980. p. 1.
9. *Rusanov A.I.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 14443.
10. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 358.
11. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 613.
12. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 463.