

УДК 661.185.4+541.18+536.7

РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ МИЦЕЛЛЫ КАК ФУНКЦИЯ ЧИСЛА АГРЕГАЦИИ

© 2022 г. А. К. Щёкин¹, *, Л. Ц. Аджемян¹, Ю. А. Ерошкин¹, Н. А. Волков¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2022 г.

Рассмотрен вывод выражения для минимальной работы мицеллообразования (работы агрегации) в случае прямых и обратных сферических мицелл на основе расширенной капельной модели мицелл. Учтены вклады в работу агрегации, обусловленные гидрофобным эффектом при образовании ядра прямой мицеллы и вкладом электростатического взаимодействия при образовании ядра обратной мицеллы, эффектами конформации углеводородных хвостов и полярных головных групп в короне и ядре прямой и обратной мицеллы, влиянием поверхностного натяжения на границе между ядром мицеллы и раствором. Показано, что важную роль в стабилизации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы. Учтенные вклады в работу агрегации позволяют объяснить механизм агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды и убедиться в существовании ККМ, а также оценить среднее число агрегации сухих обратных мицелл при разной брутто-концентрации ПАВ.

DOI: 10.31857/S0023291222010128

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой характеристикой термодинамической и кинетической теории мицеллообразования является минимальная работа образования агрегатов из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). С работой образования связано равновесное распределение агрегатов по числам агрегации молекул ПАВ при заданных значениях объемной концентрации мономеров ПАВ в растворе и температуры. В термодинамике мицеллообразования равновесное распределение определяет степень мицеллизации, среднее число агрегации и дисперсию чисел агрегации мицелл [1–6]. В кинетической теории это распределение играет роль начального или граничного условия и определяет кинетические коэффициенты, связанные со скоростью испускания мономеров ПАВ при молекулярном механизме мицеллярной релаксации [6–11] или скоростью распада при механизме слияния–распада мицелл [6, 8, 12].

Именно по появлению при увеличении концентрации мономеров ПАВ разнесенных максимума и минимума работы образования агрегатов можно судить о достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то есть такой брутто-концентрации ПАВ, при которой заметная

его доля оказывается в мицеллах и можно говорить о мицеллярном растворе.

Поэтому первым шагом на пути к построению термодинамической и кинетической теории мицеллообразования прямых мицелл является нахождение минимальной работы образования сферического молекулярного агрегата ПАВ как аналитической функции числа агрегации и концентрации мономеров ПАВ в растворе. Первый подход к решению этой задачи, предложенный в [1–5, 13–17], опирается на минимизацию термодинамического потенциала Гиббса раствора, закон действующих масс и молекулярно-термодинамическое моделирование различных вкладов в работу образования в расчете на одну молекулу ПАВ в мицелле. Второй подход состоит в рассмотрении капельной модели работы агрегации [6, 18–20] в духе представлений теории нуклеации.

Как известно [1–6], самосборка прямой мицеллы ПАВ в полярных растворителях обусловлена гидрофобным эффектом для неполярных “хвостов” молекул ПАВ, при этом размер мицелл стабилизируется за счет электростатических отталкиваний в двойном электрическом слое в короне мицеллы и эффекта исключенной поверхности на границе ядро–корона. Менее определенным является механизм самосборки обратных мицелл. Так как сольвофобный эффект при раство-

рении ПАВ в неполярном растворителе мал, то сборка “мокрых” обратных мицелл из ПАВ, углеводородов и воды обычно считается вызванной электростатическим притяжением диполей или ионов головных групп молекул ПАВ, противоионов и диполей молекул воды в ядре мицеллы. За счет чего происходит стабилизация обратных мицелл — остается дискуссионным вопросом. Еще более противоречивая картина возникает при рассмотрении основных факторов, обуславливающих образование “сухих” обратных мицелл в неполярных растворителях в отсутствие молекул воды. Рукенштейн и Нагараджан впервые в [21], а затем в [2] обобщили и расширили модель для прямых мицелл на случай формирования обратных мицелл ПАВ в неводных и в неполярных растворах. При этом они предположили, что присутствие даже малого количества молекул воды в растворах ПАВ в неполярном растворителе, которые могли бы накапливаться в ядрах обратных мицелл, является необходимым условием существования ККМ, и в случае отсутствия воды ККМ для “сухих” обратных мицелл не существует. Это предположение было поддержано и авторами ряда других работ [22–25], в которых главный вклад в формирование обратных мицелл ПАВ в неполярных растворителях, по крайней мере, в случае ионных ПАВ возникает вследствие сильных электростатических взаимодействий в ядре в присутствии молекул воды. В последнее десятилетие появились экспериментальные работы и работы по молекулярно-динамическому моделированию обратных мицелл, как ионных, так и неионных, где показано, что ККМ и сухие обратные неионные и ионные мицеллы в неполярных растворах реально существуют [26–29]. К этому выводу приводят и наши собственные результаты молекулярного моделирования обратных мицелл $C_{12}E_4$ в гептане [30]. Как показано в [31], наличие полярных добавок, которые могут быть сольubilизированы в ядрах обратных мицелл, снижает ККМ и увеличивает размер обратных мицелл.

Таким образом, объяснение механизма агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды, предсказание ККМ и характерных чисел агрегации сухих обратных мицелл остается актуальной проблемой. В данном сообщении рассматривается вывод выражения для минимальной работы мицеллообразования в случае прямых и обратных сферических мицелл на основе расширенной капельной модели мицелл. Эта модель будет построена с учетом вкладов, обусловленных гидрофобным эффектом при образовании ядра прямой мицеллы и электростатическим взаимодействием при образовании ядра обратной мицеллы, эффектами изменения конформации углеводородных хвостов и полярных головных групп, влиянием поверхностного натяжения на границе между ядром мицеллы и раствором. Показано, что важную роль в стабили-

зации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы.

1. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ НЕИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ

Пусть единица объема раствора включает c_{sol} молекул растворителя и c_l молекул ПАВ. В равновесии молекулы ПАВ распределены между мономерами с объемной концентрацией c_1 и молекулярными агрегатами с объемными концентрациями c_n , где $n > 1$ — число агрегации молекул ПАВ в агрегате. При наличии агрегатов величина брутто-концентрации ПАВ c_l может быть представлена в виде

$$c_l = c_1 + \sum_{n>1} n c_n. \quad (1)$$

Пусть величина $W(n)$ представляет собой деленную на $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура раствора) разность термодинамического потенциала Гиббса агрегата с числом агрегации n и потенциала Гиббса $(n-1)\mu_1$ для $n-1$ мономера ПАВ при равновесной концентрации мономеров ПАВ $c_1^{(e)}$ в растворе. Это разность описывает изменение термодинамического потенциала Гиббса совокупности из n молекул ПАВ в результате обратимого образования агрегата в растворе при заданных значениях давления и температуры за счет присоединения $n-1$ мономеров ПАВ к некоторому зафиксированному мономеру ПАВ, с которого это образование начиналось. Как известно [32], такое изменение равно минимальной работе образования агрегата (работе агрегации). При $n=1$ имеем $W(n=1)=0$, что естественно, так как агрегат из одной молекулы ПАВ уже есть в растворе (более подробно об этом пределе в теории нуклеации и мицеллообразования сказано в [6, 8, 33, 34]). Можно показать [12], что выражение для равновесной объемной концентрации агрегатов $c_n^{(e)}$ в растворе имеет вид

$$c_n^{(e)} = c_1^{(e)} e^{-W(n, c_1^{(e)})} = c_1^{(e)} e^{-W(n, c_1) + (n-1) \ln \frac{c_1^{(e)}}{c_1}} \quad (n > 1), \quad (2)$$

где $W(n, c_1)$ — выраженная в тепловых единицах $k_B T$ работа агрегации мицеллы с числом агрегации n при некоторой выбранной объемной концентрации c_1 . Выражение (2) применимо для прямых и обратных мицелл и совпадает с использовавшимся ранее в теории нуклеации и мицеллообразования [6, 12, 33].

Полное число N_{agg} устойчивых агрегатов в единице объема раствора равно

$$N_{\text{agg}} = \sum_{n=2}^{\infty} c_n^{(e)}. \quad (3)$$

Удобно определить нормированное на полное число N_{agg} распределение агрегатов $\tilde{c}_n^{(e)}$ как

$$\tilde{c}_n^{(e)} \equiv \frac{c_n^{(e)}}{N_{\text{agg}}} = \frac{e^{-W(n, c_1^{(e)})}}{\sum_{n=2}^{\infty} e^{-W(n, c_1^{(e)})}}. \quad (4)$$

Важной дополнительной характеристикой будет степень мицеллизации $\alpha \equiv \frac{1}{c_{1r}} \sum_{n=2}^{\infty} n c_n^{(e)} (c_1^{(e)})$ – доля молекул ПАВ в агрегатах по отношению к брутто-концентрации c_{1r} ПАВ. С учетом (1) и (2) имеем

$$\alpha(c_1^{(e)}) = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} n e^{-W(n, c_1^{(e)})}}{1 + \sum_{n=2}^{\infty} n e^{-W(n, c_1^{(e)})}}. \quad (5)$$

Работа агрегации $W(n, c_1)$ молекулярного агрегата связана с химическим потенциалом мономеров ПАВ μ_{1n} в ядре агрегата и химическим потенциалом $\mu_1(c_1)$ мономеров в растворе термодинамическим соотношением

$$k_B T \partial W / \partial n = \mu_{1n} - \mu_1. \quad (6)$$

Для агрегата, который находится в химическом равновесии с раствором при значении $\mu_1 = \mu_{1n}$, в правой части в (6) будет стоять нуль. Соответствующие корни уравнения $\partial W / \partial n = 0$ определяют максимумы и минимумы работы агрегации.

Соотношение (2) предполагает, что работа агрегации W зависит от концентрации c_1 как $\ln c_1$. Это соответствует идеальной смеси мономеров и агрегатов в растворе. Дальнейшие шаги на пути к количественной теории мицеллообразования требуют явного термодинамического определения работы W как функции числа агрегации n .

В [1–5, 13–17] были предложены молекулярно-термодинамические модели различных вкладов в величину $W(n, c_1)/n$ как для прямых, так и для обратных мицелл. С учетом этих результатов и представлений капельной модели сферической мицеллы [6, 18, 19] мы в данном сообщении попробуем построить термодинамическое выражение в духе теории нуклеации для полной работы агрегации $W(n, c_1)$ как функции чисел агрегации n .

Согласно представлениям термодинамики нуклеации и капельной модели [6, 18, 19] выражение для работы $W = W(n, c_1)$ изотермического образования молекулярного агрегата из молекул ПАВ может быть представлено в виде

$$k_B T W = -n(\mu_1 - \mu_1^\alpha(n)) + \gamma A(n) + W_{\text{dl}}, \quad (7)$$

где μ_1^α – химический потенциал молекул ПАВ внутри агрегата, но при плоской поверхности ядра агрегата, искривление поверхности ядра агрегата учитывается слагаемым $\gamma A(n)$, $A(n)$ – площадь поверхности ядра агрегата, γ – межфазное натяжение на границе между ядром и раствором (для прямых и обратных мицелл в общем случае разное), W_{dl} – электрический вклад в работу агрегации, обусловленный возможным существованием двойного электрического слоя на поверхности ядра в случае прямых мицелл.

Представим разность химических потенциалов $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$ в виде [6, 18, 19]

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1 = k_B T w_1 + k_B T \ln(c_{1n}/c_1), \quad (8)$$

где w_1 – работа переноса (через плоскую поверхность) из раствора ПАВ в объемную, соответствующую ядру мицеллы, фазу той части отдельной молекулы ПАВ, которая будет образовывать это ядро. В случае прямой мицеллы речь идет о содержащем n_C неполярных углеводородных групп гидрофобном хвосте молекулы ПАВ. В случае обратной мицеллы имеем в виду полярные группы головной части молекулы ПАВ. Величину c_{1n} прокомментируем чуть ниже.

Для прямой мицеллы работа w_1 включает при $n_C \gg 1$ так называемый гидрофобный вклад

$$w_h = -k_B T B n_C, \quad (9)$$

где B – положительная (что и означает гидрофобность углеводородных групп) безразмерная величина, зависящая только от температуры. Для обратной мицеллы аналогичный вклад должен возникнуть вследствие электростатических взаимодействий связанных зарядов, входящих в состав полярных групп. Обозначим этот вклад как w_{e1} :

$$w_{e1} = -k_B T B_{e1}, \quad (10)$$

где B_{e1} – положительная безразмерная величина, зависящая не только от температуры, но и от числа агрегации n . Как показали численные оценки для решеточной модели “сухой” обратной мицеллы [35] и молекулярно-динамическое моделирование обратных мицелл $C_{12}E_4$ в гептане [30], $B_{e1} \gg 1$ и имеет тенденцию выхода на постоянное значение при $n \gg 1$.

Следует теперь учесть положительный вклад в разность $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$, который возникает из-за того, что образующая корону часть молекулы ПАВ с площадью сечения a_0 должна быть на поверхности ядра мицеллы, доступная площадь которой ограничена при заданном числе агрегации n ве-

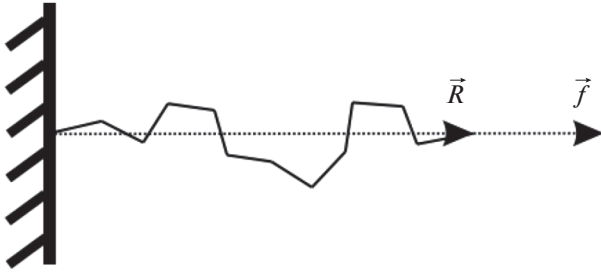


Рис. 1. Конфигурация отдельного хвоста в короне обратной мицеллы.

личиною $A(n) - na_0$. Появление такого вклада в свободную энергию мицеллы ранее подробно обсуждалось в [1, 2]. Здесь же поступим следующим образом. Без учета привязки к поверхности и эффекта исключенной площади в приближении однородности фазы ядра мицеллы можно записать $k_B T \ln(c_{in}/c_1)$ как

$$k_B T \ln \frac{c_{in}}{c_1} \approx k_B T \ln \frac{c^\alpha}{c_1}, \quad (11)$$

где

$$c^\alpha = n/V(n), \quad (12)$$

– равновесная объемная концентрация в фазе ядра мицеллы объемом $V(n)$. Учтем теперь, что вместо $V(n)$ под знаком логарифма должна присутствовать величина $V(n) \frac{A(n) - na_0}{A(n)}$, т.е.

$$\begin{aligned} k_B T \ln \frac{c_{in}}{c_1} &= k_B T \ln \frac{c^\alpha}{c_1} \frac{A(n)}{A(n) - na_0} = \\ &= k_B T \left[\ln \frac{c^\alpha}{c_1} - \ln \left(1 - \frac{na_0}{A(n)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках в правой части (13) положительно и требует выполнения неравенства $na_0/A < 1$.

Далее будем нижним индексом d помечать величины, относящиеся к прямым мицеллам, и нижним индексом in – величины, относящиеся к обратным мицеллам. Подставляя (9), (10) и (13) в (8), получаем

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_d = k_B T \left[-Bn_c - \ln \left(1 - \frac{na_{0d}}{A(n)} \right) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right], \quad (14)$$

для прямых мицелл и

$$\mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_{in} = k_B T \left[-B_{cl} + \ln \frac{c_{in}^\alpha}{c_1} - \ln \left(1 - \frac{na_{0in}}{A(n)} \right) \right], \quad (15)$$

– для обратных мицелл.

2. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВКЛАДЫ

Помимо w_h или w_{cl} в работу переноса следует включить вклады, связанные с изменением конформации молекул ПАВ при переносе их в мицеллу [1–5]. Обсудим ниже эти вклады подробнее. Конформационный вклад в свободную энергию мицеллы определяется уменьшением числа доступных состояний молекулы ПАВ, обладающей протяженными головной и хвостовой частями, при включении ее в мицеллу – уменьшением энтропии из-за влияния соседних молекул. Такое ограничение числа состояний имеет разную природу для короны мицеллы и ее ядра, поэтому можно говорить о сумме соответствующих конформационных вкладов в работу образования мицеллы. Для обратных мицелл углеводородные хвосты, образующие корону мицеллы, как мы наблюдали в молекулярно-динамическом моделировании для молекул $C_{12}E_4$ в гептане [30], двигаются относительно свободно.

Как изображено на рис. 1, по сравнению со случаем идеальной свободной цепи движение некоторого выбранного хвоста ограничивается эффективной силой \vec{f} , действующей со стороны ближайших соседних хвостов. Ось x будем считать направленной по нормали к поверхности мицеллы так же, как и силу \vec{f} .

При заданном расстоянии между концами цепи \vec{R} число возможных конформаций $W(\vec{R})$ определяет энтропию $S_{conf}(\vec{R})$ соотношением Больцмана

$$S_{conf}(\vec{R}) = k_B \ln W(\vec{R}). \quad (16)$$

Очевидно, $W(\vec{R}) = CP(\vec{R})$, где $P(\vec{R})$ – плотность вероятности того, что конец цепи имеет координату \vec{R} , C – коэффициент пропорциональности. Таким образом,

$$S_{conf}(\vec{R}) = k_B \ln P(\vec{R}) + k_B \ln C. \quad (17)$$

В гауссовом приближении [26]

$$P(\vec{R}) = (2\pi l_{sg} l / 3)^{-3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2l_{sg} l} \right), \quad (18)$$

где l – длина всей цепи, l_{sg} – эффективная длина сегмента цепи. Тогда

$$S_{conf}(\vec{R}) = -\frac{3k_B R^2}{2l_{sg} l} + \text{const}. \quad (19)$$

Усреднение этого выражения для свободной идеальной цепи производится с помощью вытекающих из (18) соотношений

$$\langle R_{x0}^2 \rangle = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle = \frac{1}{3} l_{sg} l, \quad \langle R_0^2 \rangle = l_{sg} l. \quad (20)$$

Учет действия эффективной внешней силы проведем по Флори [36]. Пусть в результате действия внешней силы возникло “утолщение” мицеллярной короны в b раз: $\langle R_x^2 \rangle = b^2 \langle R_{x0}^2 \rangle \equiv \frac{D^2}{3}$, где введена эффективная толщина короны D , в терминах которой параметр растяжения b выражается в виде

$$b^2 = \frac{D^2}{\langle R_0^2 \rangle} = \frac{D^2}{l_{\text{sg}} l}. \quad (21)$$

Строго говоря, параметр растяжения b должен зависеть от числа агрегации n . Из условия несжимаемости мономера для составляющих x и y имеем [36]

$$\langle R_y^2 \rangle = \frac{1}{b} \langle R_{y0}^2 \rangle, \quad \langle R_z^2 \rangle = \frac{1}{b} \langle R_{z0}^2 \rangle. \quad (22)$$

Для усредненного изменения энтропии $\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle$ под действием эффективной внешней силы получаем

$$\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle = \frac{-3k_B}{2l_{\text{sg}} l} \times \left[(b^2 - 1) \langle R_{x0}^2 \rangle + \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \langle R_{y0}^2 \rangle + \left(\frac{1}{b} - 1 \right) \langle R_{z0}^2 \rangle \right], \quad (23)$$

откуда с учетом (20) имеем

$$\langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle = -\frac{1}{2} k_B \left[b^2 + \frac{2}{b} - 3 \right]. \quad (24)$$

Таким образом, искомый конформационный вклад от короны мицеллы $w_{\text{conf}}^{\text{cr}} = -T \langle \Delta S_{\text{conf}} \rangle$ в свободную энергию мицеллы в расчете на одну молекулу ПАВ равен

$$w_{\text{conf}}^{\text{cr}} = \frac{1}{2} k_B T \left[b^2 + \frac{2}{b} - 3 \right]. \quad (25)$$

При расчете конформационного вклада от ядра прямой мицеллы в работах [5, 37] была принята следующая модель. Головные группы молекул ПАВ считались закрепленными на поверхности ядра мицеллы с радиальной координатой $R = 0$ (в центре мицеллы $R = r$, где r – радиус ядра мицеллы), свободный конец цепи находился внутри мицеллы при $R = R_0$. Цепи рассматривались как непрерывные нити длиной $l = l_{\text{sg}} N_{\text{sg}}$, где N_{sg} – эффективное число сегментов. Форма цепи описывалась функцией $R(k)$, где k – номер сегмента, а $R(k)$ – его радиальное расстояние от поверхности мицеллы; $0 \leq k \leq N_{\text{sg}}$. По определению, на поверхности мицеллы $R(0) = 0$, а для внутреннего конца цепи $R(N_{\text{sg}}) = R_0$. Локальное растяжение цепи в радиальном направлении характеризовалось функцией $E(R_0, R) = dR/dk$ ($0 < R_0 \leq r$), обратная величина,

$1/E(R_0, R) = dk/dR$, определяла количество сегментов (данной молекулы) на единицу длины в радиальном направлении.

Для получения конформационного вклада соотношение (19) применялось к каждому фрагменту углеводородного хвоста мономера внутри ядра мицеллы. Для фрагмента, концы которого разнесены на ΔR и содержат Δk сегментов, формула (19) с заменами $R \rightarrow \Delta R$, $l \rightarrow l_{\text{sg}} \Delta k$ дает $\Delta S_{\text{conf}} = -\frac{3(\Delta R)^2}{2 \Delta k l_{\text{sg}}^2}$, или, для бесконечно малого фрагмента,

$$dS_{\text{conf}} = -\frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} \frac{dR}{dk} dR = -\frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} E(R_0, R) dR. \quad (26)$$

Для усреднения этого выражения по всем цепям (всем молекулам ПАВ, входящим в мицеллу) вводилась величина $G(R_0) dR_0$ – среднее число молекул, у которых хвосты лежат в интервале dR_0 . Полный конформационный вклад в свободную энергию F_{conf} получался интегрированием выражения (26) с функцией $G(R_0)$:

$$\frac{F_{\text{conf}}}{k_B T} = \frac{3}{2l_{\text{sg}}^2} \int_0^r G(R_0) \left[\int_0^{R_0} E(R_0, R) dR \right] dR_0. \quad (27)$$

Здесь интегрирование по R эквивалентно суммированию вкладов от всех сегментов данной молекулы, а интегрирование по R_0 – суммированию по всем молекулам ПАВ. Функции $G(R_0)$ и $E(R_0, R)$ были найдены в [5] из условия максимума полной энтропии при условии постоянства плотности сегментов внутри ядра мицеллы. В результате было получено следующее выражение для конформационного вклада в свободную энергию ядра мицеллы на одну молекулу:

$$w_{\text{conf}}^{\text{nu}} = \frac{F_{\text{conf}}}{k_B T n} = \frac{3\pi^2 r^2(n)}{80 l_{\text{sg}} l}. \quad (28)$$

При постоянной плотности сегментов в ядре $r(n) \sim n^{1/3}$, поэтому $w_{\text{conf}}^{\text{nu}} \sim n^{2/3}$. Такая же зависимость конформационного вклада от числа агрегации имеет место при отличной от сферической геометрии ядра [5]. В этом случае изменяется лишь численный коэффициент в (28).

Число конформаций в ядре обратной мицеллы, по-видимому, значительно меньше, чем в ядре прямой мицеллы. Это связано с тем, что ядро прямых мицелл формируется в результате гидрофобного эффекта со стороны полярного растворителя, и число конформаций внутри ядра ограничивается объемом ядра при постоянной средней плотности сегментов. В случае же обратных мицелл ядро формируется за счет кулоновских взаимодействий внутри ядра, что резко уменьшает число допустимых конформаций. Это приводит к значи-

тельному уменьшению энтропии при переносе головной части мономера внутрь ядра. Однако эта величина не зависит от параметров мицеллы и лишь переопределяет постоянную составляющую в $w_{\text{conf}}^{\text{nu}}$, что приводит к линейному положительному вкладу в работу образования обратной мицеллы.

3. РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ МИЦЕЛЛЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЧАСТЕЙ МОЛЕКУЛЫ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЯДРА МИЦЕЛЛЫ

Еще более точное, чем (14) или (15), представление для разности химических потенциалов $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$ в (7) можно получить из уравнения состояния для системы жестких дисков с исключенной поверхностью. С этой целью возьмем двумерное уравнение состояния теории масштабируемых частиц [38, 39], которое в наших обозначениях имеет вид

$$\Pi = \frac{k_B T \rho}{(1 - a_0 \rho)^2}, \quad (29)$$

где $\rho \equiv n/A$ – поверхностная плотность полярных групп в случае прямой мицеллы или углеводородных хвостов в случае обратной мицеллы, Π – двумерное давление. Как известно, это уравнение является двумерным аналогом известного уравнения Карнахана–Старлинга для жестких шаров. Как отмечалось в [39], уравнение (29), несмотря на его аналитическую простоту, хорошо применимо при всех значениях плотности n/A . Нас интересует вклад $\Delta\mu_1^\alpha(\rho)$ в $\mu_1^\alpha(n) - \mu_1$, который возникает от разности давления Π и вклада $k_B T n/A$ в приближении идеального газа. Интегрируя соотношение Гиббса–Дюгема с учетом (29), находим

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^\alpha(\rho) &= \int_0^\rho \frac{d[\Pi(\rho') - k_B T \rho']}{\rho'} = \\ &= k_B T \left[-\ln(1 - a_0 \rho) + \frac{(3 - 2a_0 \rho) a_0 \rho}{(1 - a_0 \rho)^2} \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Подставляя (30) в (8), учитывая (9), (10), (25) (28) и (30), получаем

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_d &= k_B T \left[-B n_C - \ln \left(1 - \frac{n a_{0d}}{A(n)} \right) + \right. \\ &+ \frac{(3 - 2a_{0d} n/A(n)) a_{0d} n/A(n)}{(1 - a_{0d} n/A(n))^2} + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \left(b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3 \right) + w_{\text{conf}}^{\text{nu}}(n) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right], \end{aligned} \quad (31)$$

для прямых мицелл и

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha(n) - \mu_1|_{\text{in}} &= k_B T \left[-B_{el} - \ln \left(1 - \frac{n a_{0in}}{A(n)} \right) + \right. \\ &+ \frac{(3 - 2a_{0in} n/A(n)) a_{0in} n/A(n)}{(1 - a_{0in} n/A(n))^2} + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \left(b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3 \right) + \ln \frac{c_{in}^\alpha}{c_1} \right], \end{aligned} \quad (32)$$

– для обратных мицелл. Обращаем внимание, что вторые слагаемые в квадратных скобках в (14), (15) и (31), (32) совпадают. Заметим, что можно использовать и более точные, чем (29), двумерные уравнения состояния [40–42].

В итоге, с учетом (7) и (31), (32) приходим к следующим выражениям для работы W_d образования прямой мицеллы и работы W_{in} образования обратной мицеллы произвольной формы:

$$\begin{aligned} W_d &= n \left[-B n_C - \ln \left(1 - \frac{n a_{0d}}{A(n)} \right) + \right. \\ &+ \frac{(3 - 2a_{0d} n/A(n)) a_{0d} n/A(n)}{(1 - a_{0d} n/A(n))^2} + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \left(b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3 \right) + w_{\text{conf}}^{\text{nu}}(n) + \ln \frac{c_d^\alpha}{c_1} \right] + \\ &+ \frac{\gamma_d}{k_B T} A(n) + \frac{W_{dl}(n)}{k_B T}, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} W_{in} &= n \left[-B_{el} - \ln \left(1 - \frac{n a_{0in}}{A(n)} \right) + \right. \\ &+ \frac{(3 - 2a_{0in} n/A(n)) a_{0in} n/A(n)}{(1 - a_{0in} n/A(n))^2} + \\ &+ \left. \frac{1}{2} \left(b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3 \right) + \ln \frac{c_{in}^\alpha}{c_1} \right] + \frac{\gamma_{in}}{k_B T} A(n). \end{aligned} \quad (34)$$

В случае сферической мицеллы радиус ядра мицеллы в капельной модели связан с числом агрегации n как [6, 18, 19]

$$r = \lambda n^{1/3}. \quad (35)$$

Для прямой мицеллы

$$\lambda_d \equiv \left[\frac{3\nu(n_C + 1)}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad (36)$$

где ν – объем метиленовой группы CH_2 . Для обратной мицеллы

$$\lambda_{in} \equiv \left[\frac{3\nu_p}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad (37)$$

где ν_p – объем полярной части молекулы ПАВ. Площадь ядра $A(n) = 4\pi r^2$, и соответственно

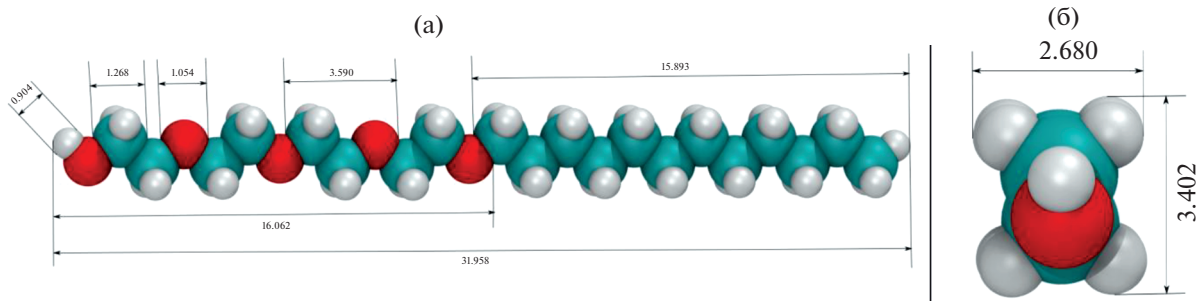


Рис. 2. (а) Структура молекулы $C_{12}E_4$ [43]. Серо-зеленые сферы отображают атомы углерода, красные – атомы кислорода, светлые – атомы водорода. Линейные размеры указаны в ангстремах. Размеры атомов и атомных групп, входящих в молекулу $C_{12}E_4$, были получены путем анализа структуры молекулы в программе Avogadro v.1.2.0 [44]. (б) Поперечные размеры головной группы Е. Линейные размеры указаны в ангстремах.

$$A_d(n) = 4\pi\lambda_d^2 n^{2/3}, \quad (38)$$

$$A_{in}(n) = 4\pi\lambda_{in}^2 n^{2/3}. \quad (39)$$

Если в W_{dl} для прямых мицелл учитывать вклад диполей полярных головных групп молекул ПАВ, то имеем [6, 18, 19]

$$W_{dl} = \frac{\delta(ze)^2 n^{4/3}}{8\pi\epsilon_0\epsilon\lambda_d^2}, \quad (40)$$

где ze – электрический заряд в диполе отдельной гидрофильной части молекулы ПАВ (e – элементарный заряд), δ – длина диполя гидрофильной части, т.е. толщина конденсатора, ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится конденсатор, ϵ_0 – электрическая постоянная.

С учетом (35)–(40) перепишем выражения (33) и (34) для W_d и W_{in} в случае сферических мицелл в виде

$$\begin{aligned} W_d = n & \left[-Bn_C - \ln\left(1 - \frac{a_{0d}n^{1/3}}{\lambda_d^2}\right) + \right. \\ & + \frac{(3 - 2a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2)a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2}{(1 - a_{0d}n^{1/3}/\lambda_d^2)^2} + \\ & + \frac{3\pi^2\lambda_d^2 n^{2/3}}{80l_{sg}l} + \frac{1}{2}\left(b_d^2 + \frac{2}{b_d} - 3\right) + \ln\frac{c_d^\alpha}{c_1} \left. \right] + \\ & + \frac{\gamma_d\lambda_d^2 n^{2/3}}{k_B T} + \frac{\delta(ze)^2 n^{4/3}}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda_d^2}, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} W_{in} = n & \left[-B_{el} - \ln\left(1 - \frac{a_{0in}n^{1/3}}{\lambda_{in}^2}\right) + \right. \\ & + \frac{(3 - 2a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2)a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2}{(1 - a_{0in}n^{1/3}/\lambda_{in}^2)^2} + \\ & + \frac{1}{2}\left(b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3\right) + \ln\frac{c_{in}^\alpha}{c_1} \left. \right] + \frac{\gamma_{in}\lambda_{in}^2 n^{2/3}}{k_B T}. \end{aligned} \quad (42)$$

4. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Для численных оценок в качестве молекулы ПАВ возьмем молекулу $C_{12}E_4$, в качестве полярного растворителя – воду, в качестве неполярного растворителя – гептан. На рис. 2а и 2б изображена молекула $C_{12}E_4$ и указаны ее характерные размеры. Заметим, что длина ее углеводородного хвоста согласно [2] равна $l = l(\text{CH}_3) + 11l(\text{CH}_2) = 1.67$ нм, где $l(\text{CH}_3) = 0.280$ нм, $l(\text{CH}_2) = 0.1265$ нм. Видим, что данные [2] и данные, полученные нами путем анализа структуры молекулы $C_{12}E_4$ [43], несколько различаются. Поперечные размеры двух групп CH_2 совпадают с поперечными размерами группы Е на рис. 2б.

Возьмем следующие значения параметров системы и учтем (36), (37):

$$\begin{aligned} T &= 293 \text{ К}, \quad v = 26.9 \times 10^{-30} \text{ м}^3 [2], \\ v_p &= 63 \times 4 \times 10^{-30} = 252 \times 10^{-30} \text{ м}^3 [2], \\ B &= 1.4 [2], \quad B_{el} = 20 [30], \\ n_C &= 12, \quad \lambda_d = 4.4 \times 10^{-10} \text{ м}, \\ \lambda_{in} &= 3.9 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \gamma_d = 40 \text{ мН/м} [5], \\ \gamma_{in} &= 30 \text{ мН/м}, \quad a_{0d} = 21 \times 10^{-20} \text{ м}^2 [2], \\ a_{0in} &= 21 \times 10^{-20} \text{ м}^2 [2], \\ z &= 1, \quad \epsilon = 40, \quad \delta = 3 \times 10^{-10} \text{ м}. \end{aligned} \quad (43)$$

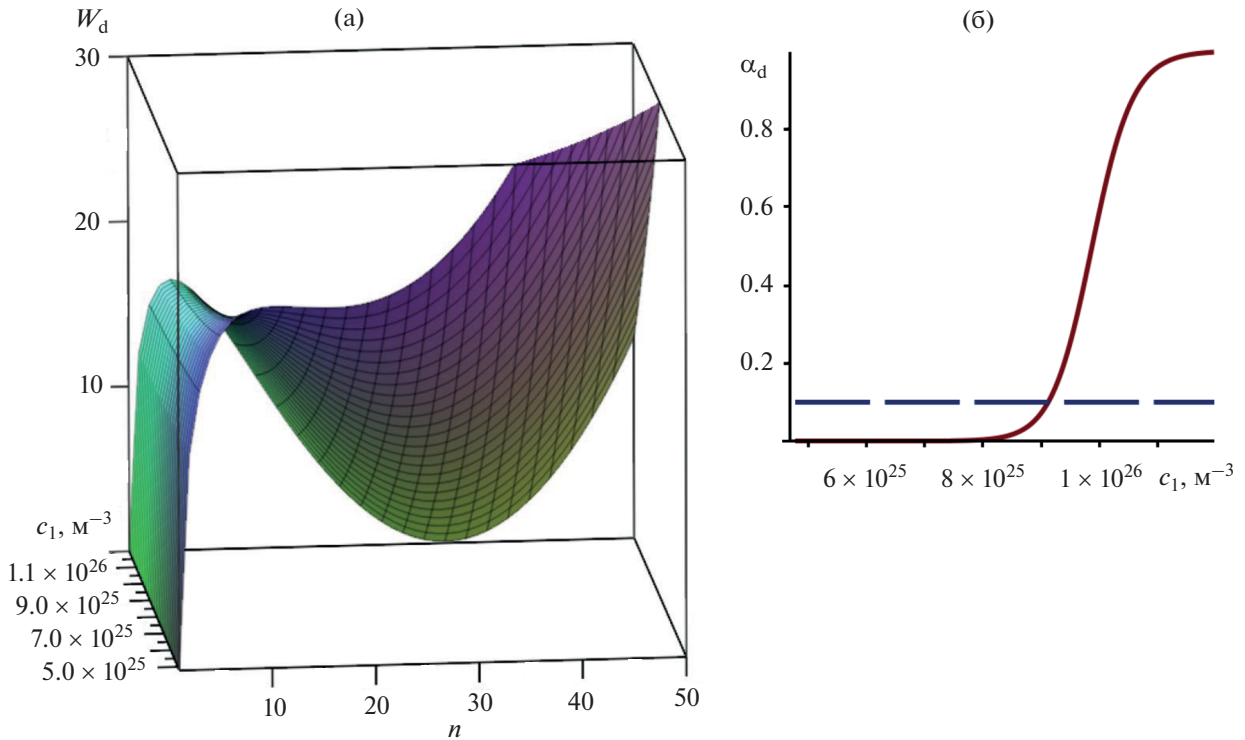


Рис. 3. (а) Работа $W_d(n, c_1)$ образования сферической прямой мицеллы как функция равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ в водном растворе и числа агрегации n ; (б) степень мицеллизации $\alpha_d(c_1)$ в водном растворе ПАВ как функция равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ.

Для эффективной длины гидрофобного сегмента примем значение $l_{sg} = 0.46$ нм [45]. Тогда эффективное число сегментов $N_{sg} = l/l_{sg} \approx 4$. Максимальное значение $D_{max} = l$, поэтому согласно (21) $b_{max}^2 = N_{sg} \approx 4$, откуда $b_{max} \approx 2$, и из (25) находим

$$w_{conf}^{cr}/k_B T = \frac{1}{2} \left(b_{in}^2 + \frac{2}{b_{in}} - 3 \right) \leq 1. \quad (44)$$

На рис. 3а показана зависимость работы $W_d(n, c_1)$ образования прямой мицеллы в водном растворе от равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ в растворе и числа агрегации n . Расчет был сделан по формуле (41) с учетом (43), где мы положили $n = n - 1$, чтобы обеспечить $W_d(n = 1) = 0$.

На рис. 3б изображена степень мицеллизации $\alpha_d(c_1)$ молекул ПАВ в прямых мицеллах в водном растворе ПАВ, рассчитанная по формулам (5) и (41). На рис. 3б горизонтальной линией показано значение степени мицеллизации $\alpha_{KKM} = 0.1$, при котором достигается ККМ в водном растворе.

Из рис. 3а следует, что при выбранных значениях параметров работа $W_d(n, c_1)$ агрегации прямой мицеллы как функция числа агрегации n имеет точку перегиба, отвечающую корню уравнения $\partial^2 W_d(n, c_1)/\partial n^2 = 0$. Именно наличие точки перегиба приводит с ростом концентрации мономеров ПАВ c_1 к появлению максимума работы $W_d(n, c_1)$ левее и минимума работы $W_d(n, c_1)$ правее точки перегиба на рис. 3а. Числа агрегации для максимума и минимума работы агрегации отвечают корням уравнения (6) с учетом выражения (41). С ростом концентрации c_1 высота максимума работы агрегации медленно убывает, а сам максимум сдвигается в сторону меньших чисел агрегации. При этом минимум работы агрегации сдвигается в сторону больших чисел агрегации, а его глубина быстро растет. Накопление числа агрегатов в области минимума работы агрегации $W_d(n, c_1)$ (потенциальной ямы для образования прямых мицелл) с увеличением c_1 приводит к достижению ККМ и быстрому росту степени мицеллизации при $c_1 > c_{1|KKM}$ на рис. 3б. Результаты расчета очень чувствительны к выбору параметров ν , a_{0d} и учету или отбрасыванию вклада W_{d1} .

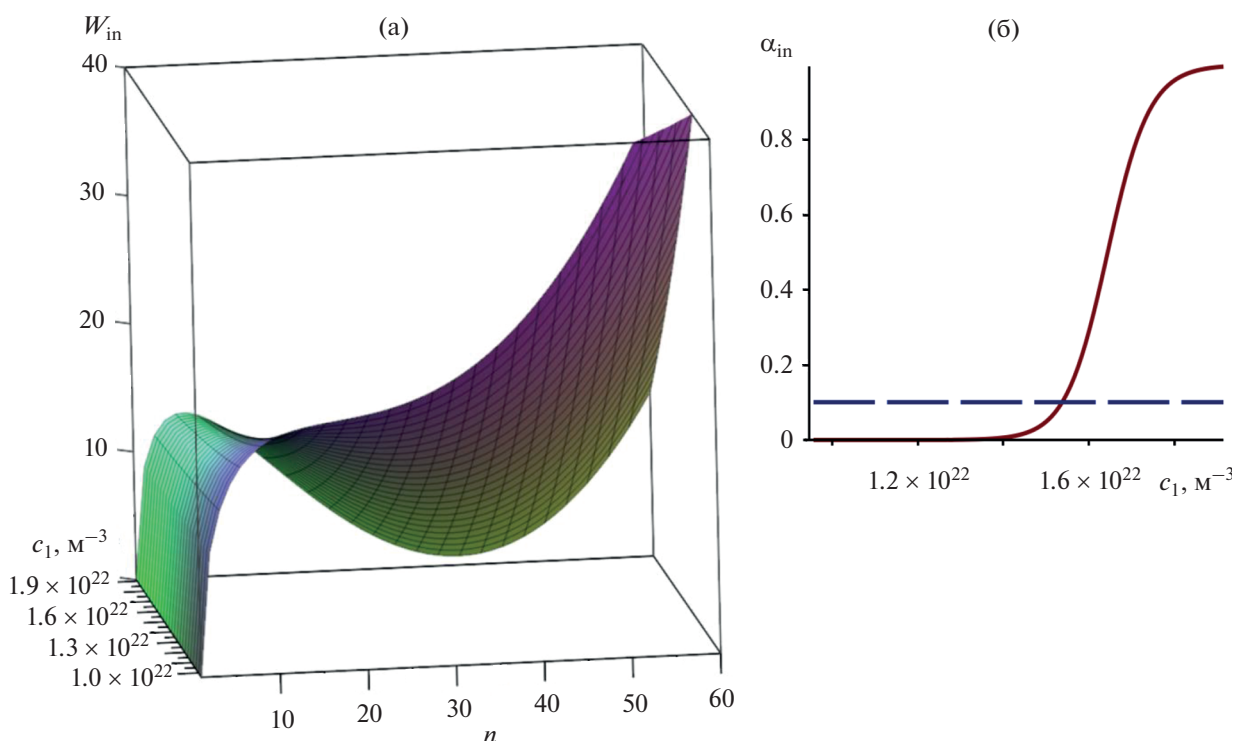


Рис. 4. (а) Работа $W_{in}(n, c_1)$ образования сферической обратной мицеллы как функция равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ в гептане и числа агрегации n ; (б) степень мицеллизации $\alpha_{in}(c_1)$ в растворе ПАВ в гептане как функция равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ.

Учет конформационных вкладов слабо влияет на положение точки перегиба, но заметно изменяет значение ККМ.

На рис. 4а показана зависимость работы образования $W_{in}(n, c_1)$ обратной мицеллы в гептане от равновесной концентрации c_1 мономеров ПАВ в растворе и числа агрегации n . Расчет был сделан по формуле (42) с учетом (43) и (44). Мы положили $n = n - 1$ в (42), чтобы обеспечить $W_{in}(n = 1) = 0$. На рис. 4б изображена степень мицеллизации $\alpha_{in}(c_1)$ молекул ПАВ в прямых мицеллах в водном растворе ПАВ, рассчитанная по формулам (5) и (42). На рис. 4б горизонтальной линией показано значение степени мицеллизации $\alpha_{ККМ} = 0.1$, при котором достигается ККМ в гептане.

На рис. 4а видно, что при выбранных значениях параметров работа агрегации $W_{in}(n, c_1)$ сухой обратной мицеллы как функция числа агрегации n так же, как и работа $W_d(n, c_1)$, имеет точку перегиба, отвечающую в данном случае корню уравнения $\partial^2 W_{in}(n, c_1) / \partial n^2 = 0$. Соответственно с ростом концентрации мономеров ПАВ c_1 в неполярном растворителе появляется максимум работы $W_{in}(n, c_1)$ левее и минимум работы $W_{in}(n, c_1)$ правее точки

перегиба на рис. 4а. Числа агрегации для максимума и минимума работы агрегации $W_{in}(n, c_1)$ отвечают корням уравнения (6) с учетом выражения (42). С ростом концентрации c_1 высота максимума работы агрегации $W_{in}(n, c_1)$ медленно убывает, а сам максимум сдвигается в сторону меньших чисел агрегации. При этом минимум работы агрегации $W_{in}(n, c_1)$ сдвигается в сторону больших чисел агрегации, а его глубина быстро растет. Как следствие накопления числа обратных мицелл в области минимума работы $W_{in}(n, c_1)$ (потенциальной ямы для образования обратных мицелл) на рис. 4б закономерно возникает ККМ для сухих обратных мицелл. При $c_1 > c_{1|ККМ}$ степень мицеллизации на рис. 4б демонстрирует характерный быстрый рост. Результаты расчета очень чувствительны к выбору параметров a_{0in} и v_p . Учет конформационного вклада слабо влияет на положение точки перегиба, но значительно влияет на значение ККМ в случае обратных мицелл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении обоснованы новые выражения для зависимости работы агрегации прямых

и обратных мицелл, определяемые формулами (33), (34) и (41), (42). Показано, что важную роль в стабилизации как прямых, так и обратных мицелл играет уравнение состояния молекулярных групп на поверхности ядра мицеллы. Учетные вклады в работу агрегации позволяют объяснить механизм агрегации ПАВ в неполярном растворителе в отсутствие воды, убедиться в существовании ККМ и оценить средние числа агрегации сухих обратных мицелл при разных брутто-концентрациях ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blankschtein D., Thurston G.M., Benedek G.B.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 7268.
2. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2934.
3. *Nagarajan R.* // Structure-Performance Relationships in Surfactants. Ed. by Esumi K., Ueno M. V. 112 of Surfactant Science. Boca Raton: CRC Press, 2003. P. 1.
4. *Nagarajan R.* // Surfactant Science and Technology. Retrospects and Prospects. Ed. by Romsted L.S. Boca Raton: CRC Press, 2014. P. 4.
5. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P., Pelan E.G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 1.
6. *Русанов А.И., Шёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
7. *Shchekin A.K., Kuni F.M., Grinin A.P., Rusanov A.I.* // Nucleation Theory and application. Ed. by Schmelzer J.W.P. New York: Wiley, 2005. Ch. 9. P. 31.
8. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Шёкин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 967.
9. *Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. Article 174105.
10. *Eroshkin Yu.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K.* // Colloid J. 2020. V. 82. P. 513.
11. *Adzhemyan L.Ts., Eroshkin Yu.A., Shchekin A.K.* // Physica A. 2021. V. 572. Article 125912.
12. *Шёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 115.
13. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 60. P. 221.
14. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 71. P. 580.
15. *Blankschtein D., Thurston G.M., Benedek G.B.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 955.
16. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Ed. by Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. V. 5 of Experimental Thermodynamics. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 589.
17. *Nagarajan R.* // New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Papers. Fort Myers: American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, 2001.
18. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Шёкин А.К.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 670.
19. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Шёкин А.К.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 651.
20. *Шёкин А.К., Волков Н.А., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 484.
21. *Ruckenstein E., Nagarajan R.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 1349.
22. *Eicke H.-F., Christen H.* // Helv. Chim. Acta. 1978. V. 61. P. 2258.
23. *Fathi H., Kelly J.P., Vasquez V.R., Graeve O.A.* // Langmuir. 2012. V. 28. P. 9267.
24. *Chowdhary J., Ladanyi B.M.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 15029.
25. *Eskici G., Axelsen P.H.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 11337.
26. *Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 3252.
27. *Bradley-Shaw J.L., Camp P.J., Dowding P.J., Lewtas K.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 4321.
28. *Smith G.N., Brown P., James C., Rogers S.E., Eastoe J.* // Colloids Surf. A. 2016. V. 494. P. 194.
29. *Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E.* // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 2546.
30. *Волков Н.А., Шёкин А.К., Посысов М.В., Ерошкин Ю.А., Аджемян Л.Ц.* // Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии. Отв. ред. Березин М.П. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. С. 418. ISBN 978-5-6044508-5-7.
31. *Khoshnood A., Firoozabadi A.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 5982.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. 5-е изд. М.: Физматлит, 2005.
33. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Шёкин А.К.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 309.
34. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Шёкин А.К., Русанов А.И.* // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений / Под ред. Щербакова П.М. Калинин: Изд-во КГУ, 1987. С. 25.
35. *Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., Shchekin A.K.* // Science SPbU – 2020. Materials of International Conference on Natural and Humanitarian Sciences on 25 December of 2020. St Petersburg: Skifia-Print, 2021. P. 439. ISBN 978-5-98620-509-0.

36. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1962.
37. *Semenov A.N.* // Sov. Phys. ЖЭТФ. 1985. V. 61. P. 733.
38. *Helfand E., Frisch H.L., Lebowitz J.L.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1037.
39. *Santos A., Haro M.L., Yuste S.B.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 4622.
40. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 149.
41. *Mulero A., Galán C.A., Parra M.I., Cuadros F.* // Theory and Simulation of Hard-sphere Fluids and Related Systems. The Lecture Notes in Physics 753. Ed. by *Mulero A.* Berlin: Springer, 2008. Ch. 3. P. 37.
42. *Николаев П.Н.* // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. № 5. Article 1850101.
43. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.71267.html>
44. *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* // J. Cheminformatics. 2012. V. 4. Article 17.
45. *Dill K.A., Flory P.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1980. V. 77. P. 3115.