

УДК 531.31+541.18

В. С. Кузнецов¹, Н. В. Усольцева¹, В. П. Жердев², Л. Н. Жукова¹, Н. В. Жарникова¹, А. И. Смирнова¹

**СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ НЕИОННЫХ МИЦЕЛЛ В РАСТВОРАХ
ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛПОЛИЭФИРОВ**

¹Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

²Ивановский государственный политехнический университет
ул. 8 Марта, 20, 153037 Иваново, Россия

Для сферических мицелл в растворах неионных поверхностно-активных веществ предлагается полуэмпирический метод вычисления межфазного натяжения. Метод основан на сопоставлении изменения размеров ядер мицелл при переходе от одного гомолога к другому, использовании экспериментальных изотерм поверхностного натяжения растворов и соответствующего уравнения Лапласа. Размеры ядер мицелл, межфазного слоя и других структурных параметров вычисляются исходя из концепции гидрофильно-липофильного баланса. Метод применен к мицеллам двух гомологических рядов этоксилированных полиэфиров – алкилэфиров тетраэтиленгликоля C_mE_4H и гексильных эфиров полиэтиленгликоля C_6E_mH . Показано, что два изучаемых гомологических ряда C_mE_4H и C_6E_mH различно аранжированы относительно размеров ядер мицелл, критических концентраций мицеллообразования, чисел агрегации и межфазных натяжений. Размерные зависимости последних в гомологических рядах имеют асимптотический характер.

Ключевые слова: полуэмпирический метод, сферические мицеллы, этоксилированные полиэфиры, межфазное натяжение, уравнение Лапласа, гидрофильно-липофильный баланс, числа агрегации.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.29

V. S. Kuznetsov¹, N. V. Usol'tseva¹, V. P. Zherdev², L. N. Zhukova¹, N. V. Zharnikova¹, A. I. Smirnova¹

**STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE INTERFACIAL AREA
OF NON-IONIC MICELLES IN SOLUTIONS OF ETHOXYLATED ALKYL POLYETHERS**

¹Ivanovo State University, Nanomaterials Research Institute,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

²Ivanovo State Polytechnic University
8 March St., 20, Ivanovo, 153037, Russia

For spherical micelles in solutions of nonionic surface-active substances, a semiempirical method for calculating interfacial tension is proposed. The method is based on the comparison of the change in the size of micelle nuclei to a transition from one homologue to another, the use of the experimental isotherms of the surface tension of solutions and the corresponding Laplace equation. Dimensions of micelles nuclei, interphase layer and other structural parameters are calculated based on the concept of hydrophilic-lipophilic balance. The method is applied to micelles of two homologous series of ethoxylated polyethers – alkyl ethers of tetraethylene glycol C_mE_4H and hexyl esters of polyethylene glycol C_6E_mH . It is shown that the studied homologous series C_mE_4H and C_6E_mH are differently arranged with respect to the sizes of the micelles nuclei, critical micellar concentrations, aggregation numbers and interfacial tension. The dimensional dependences of the last in homological series have an asymptotic character.

Key words: semiempirical method, spherical micelles, ethoxylated polyethers, interfacial tension, Laplace equation, hydrophilic-lipophilic balance, numbers of aggregation.

Введение

Этокселированные алкилполиэферы (ЭОП) являются типичными неионными поверхностно-активными веществами (НПАВ). Оксипропилированные (ЭО) цепи определяют гидрофильные свойства их дифильных молекул, а углеводородные – гидрофобные. Изменяя длины этих цепей, можно регулировать коллоиднохимические свойства соответствующих мицеллярных растворов. В чистом виде и в смесях с другими ионными и НПАВ растворы ЭОП широко применяются в качестве промышленных моющих средств, а также при добыче нефти из частично опорожненных скважин [1, 2].

Интерес к мицеллярным растворам, а также структуре и поверхностным свойствам самих мицелл ЭОП возрастает в связи с термодинамическим и молекулярно-механическим моделированием с их помощью биологических и физиологических нанообъектов [3, 4]. Кроме того, поверхностные свойства мицелл в растворах, в частности межфазное натяжение (МН), в значительной степени определяет сценарий развития лиотропного мезоморфизма при повышении концентрации ПАВ [5].

Характерные особенности НПАВ с ЭО-цепями – их растворов и мицелл – в отличие от ионных ПАВ заключаются в следующем [1]:

1. Доминирующая роль в физико-химических свойствах принадлежит гидрофильным взаимодействиям ЭО-групп в водной фазе.
2. Сильная температурная зависимость этих свойств, что хорошо коррелирует с растворимостью НПАВ в воде. Например, монотонное снижение критической мицеллярной концентрации (ККМ) и увеличение размеров мицелл с возрастанием температуры.
3. Относительно большая толщина межфазного слоя. Часто полярная (гидрофильная) часть молекулы длиннее неполярной, особенно для НПАВ с большим числом ЭО-групп.
4. Значительная полидисперсность мицелл (в растворе индивидуального вещества), что в значительной степени объясняется недостаточной очисткой исходного сырья вследствие большой дороговизны процесса. Результатом этого является широкое статистическое распределение мицелл по числам агрегации, что затрудняет

использование этого важнейшего параметра в модельных расчетах.

5. Для гомологических рядов (ГР) различных НПАВ возможны разные зависимости ККМ и поверхностного натяжения (ПН) растворов от длин липофильной и гидрофильной частей молекулы. Так, в ГР C_mE_nH с увеличением m ККМ и ПН растворов членов ряда уменьшается, а в ГР C_6E_mH – и ККМ и ПН возрастают.

Эти особенности структуры и свойств НПАВ с ЭО-фрагментами должны быть учтены при изучении физики межфазных поверхностей, в частности МН плоской границы и сферических мицелл в растворах, что и составляет предмет настоящего исследования.

В термодинамических расчетах мицеллообразования и поверхностных свойств сферических мицелл коллоидных ПАВ МН обычно оценивают, имея в виду известное правило Антонова [6–8], как разность ПН соответствующих фаз с плоской границей – водной и органической [1, 7]. Очевидно, что при этом не учитываются размерные эффекты МН мицелл, которые могут быть и значительными и специфическими [7–9].

Приводимые в литературе оценки МН для сферических мицелл, как ионных, так и НПАВ мало различаются и колеблются от 30 до 50 мДж/м² [6, 7, 10–13]; при этом не прослеживаются какие-либо закономерности изменения МН в ГР. Теоретические модельные вычисления размерных эффектов МН и других термодинамических свойств наночастиц с искривленными поверхностями приводят к неоднозначным результатам даже для простейших систем [14]. Эти вычисления связаны с моделированием и нахождением профилей плотности межфазной границы и параметра Толмена [8, 14, 15], что остается актуальной задачей статистической термодинамики, молекулярной механики и вариационного принципа [16–18].

В данной статье на базе фазовых представлений термодинамики предлагается полуэмпирический метод определения МН в сферических мицеллах в растворах НПАВ двух ГР ЭОП, в частности C_mE_nH и C_6E_mH . При этом структурные характеристики межфазного слоя вычисляются с помощью концепции гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

Теоретическая часть

Модель и структура неионной мицеллы с ЭО-фрагментами в молекуле

Основой принятой здесь модели равновесной сферической мицеллы НП АВ в водном растворе является так называемая квазикапельная модель [19]. Последняя допускает максимально возможное проникновение молекул воды в пространство между плотно упакованным углеводородным ядром мицеллы и вытянутыми в водную фазу гидрофильными фрагментами молекулы, образующими межфазный слой. Квазикапельная модель является предельным вариантом структуры мицеллы [19], тогда как другим её предельным вариантом является чисто капельная модель [7, 20], исключающая проникновение воды в прямую мицеллу. Варианты этой последней модели наиболее продуктивно используются для исследования ионных мицелл [21].

Размеры ядра и межфазного слоя в мицеллах НП АВ определяются соотношением сил ГЛБ [7]. Для НП АВ с ЭО-цепями в молекуле радиус ℓ ядра мицеллы может быть и меньше, и больше развернутой длины ℓ_c углеводородного радикала. При этом большое значение имеет конформация гидрофильных фрагментов молекулы, большую часть которых образуют в данном случае ЭО-цепи. Их структурная самоорганизация влияет на дипольный момент и, как следствие, на энергию дипольных взаимодействий этих фрагментов с водой и между собой. Результаты спектроскопических исследований, измерений самодиффузии молекул воды, расчеты методом МД показывают, что при относительно высокой температуре ($T \geq 300$ К) с большой вероятностью реализуется конформация ЭО групп с малым дипольным моментом, обусловленным антисимметричным расположением связей С–О относительно центральной связи С–С (рис. 1) [1].

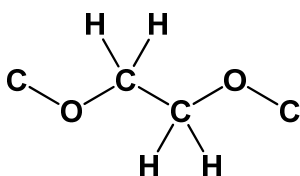


Рис. 1. Анти-конформация оксиэтилированных групп в молекуле НП АВ [1]

Fig. 1. Anti-conformation of oxyethylated groups in the NPAW molecule [1]

Для такой конформации характерны слабые дипольные взаимодействия, ослабление гидратации полярных фрагментов, увеличение размеров мицеллы и толщины межфазного слоя [1]. Приведенные данные указывают на то, что при температурах, используемых в данном исследовании (298 К для ГР C_mE_4H и 293 К для ГР C_6E_mH), максимальный радиус сферической мицеллы для каждого гомолога определяется развернутой длиной ℓ_0 его молекул, в среднем равномерно распределенных по объему мицеллы и образующих ее, так сказать, «корону». Поверхность же МН определяется радиусом ℓ ядра мицеллы.

Определяющие параметры модели мицеллы – число агрегации (ЧА) n и радиус сферического ядра ℓ – связаны очевидным геометрическим соотношением:

$$(4\pi / n) = (\alpha_o / \ell^2), \quad (1)$$

где α_o – площадь на сферической поверхности ядра, приходящаяся на один углеводородный радикал («посадочная» площадь). Согласно уравнению упаковки [7, 22] для сферической мицеллы $\alpha_o \approx 3 \cdot \alpha_c$, где α_c – средняя площадь сечения углеводородной цепи, $\alpha_c = 21,24 \text{ \AA}^2$, $\alpha_o = 63,72 \text{ \AA}^2$ [10].

В работе [19] при расчетах геометрических параметров сферической неионной мицеллы получено уравнение для радиуса ядра мицеллы (аутентичное обозначение радиуса r_a заменено здесь на ℓ):

$$\ell = \frac{d_c + d_{H_2O}}{2\pi^{1/2}} \cdot n^{1/2}, \quad (2)$$

где d_{H_2O} – эффективный диаметр молекулы воды, d_c – диаметр средней площади сечения углеводородного радикала, $d_c = \sqrt{4\alpha_c / \pi} = 5,20 \text{ \AA}$.

Сравнение уравнений (1) и (2) дает:

$$\sqrt{\alpha_o} = d_c + d_{H_2O}. \quad (3)$$

И тогда $d_{H_2O} = 2,78 \text{ \AA}$, что практически совпадает с величиной $2,8 \text{ \AA}$, рекомендуемой в [23]. Однако в отсутствие однозначных данных по ЧА для определения радиусов ядер мицелл в данной работе используется концепция ГЛБ [7], в основе которой лежит гидрофобный эффект [24]. ГЛБ, определяя сбалансированность «плеч» гидрофильных и липофильных групп молекул ПАВ и, соответственно, склонность последних

к мицеллообразованию, в межфазной области устанавливает границы сочленения указанных групп.

Для практических расчетов используются групповые числа g_i ГЛБ, представляющие собой парциальные работы переноса ω_i отдельных i -групп молекулы из полярной фазы в неполярную:

$$g_i = 0,36 \cdot \omega_i / kT. \quad (4)$$

Работы ω_i определяются экспериментально из опытов по экстракции. Для гидрофильных групп $g_i > 0$, для липофильных $g_i < 0$. Зная эти числа и химическую формулу ПАВ, можно вычислить полные числа (HLB) согласно формуле [7]:

$$HLB = 7 + \sum_i g_i. \quad (5)$$

При этом условились считать, что при $HLB > 7$ молекулы ПАВ преимущественно растворимы в воде, если же $HLB < 7$, то в неполярной фазе. Если же гидрофильная и липофильная части молекулы идеально сбалансированы, то

$$\sum_i g_i = 0, \quad HLB = 7. \quad (6)$$

Числа HLB обладают важнейшим свойством аддитивности, отражающим аддитивность соответствующих работ переноса; это и дает возможность расчета степени смещения ГЛБ от идеальной уравниваемости. Приводим значения групповых чисел, необходимые для изучаемых ГР C_mE_4H и C_6E_mH [7]:

$$\begin{aligned} g(-CH_2-) &= -0,475; & g(-CH_2-CH_2-O-) &= 0,33; \\ g(-O-) &= 1,3. \end{aligned} \quad (7)$$

Групповые числа g_i отражают парциальные работы переноса фрагментов молекул ПАВ из раствора в раствор, т.е. через плоскую поверхность, однако они же могут быть использованы и для расчетов при переносе метиленовых и других фрагментов через сферическую поверхность ядра мицеллы. Во-первых, площадь сечения переносимых групп (площадь переноса) в десятки раз меньше площади ядра. Во-вторых, настоящее исследование для гомологов в ГР носит сравнительный характер и небольшие, почти одинаковые, погрешности не нарушают общей картины. Это, конечно, не относится к вычислению МН сферических мицелл.

Относительно мицелл в растворах НПАВ ГР ЭОП будем считать, что при идеальной сбалансированности ГЛБ липофильные фрагменты

молекул будут находиться полностью в собственной фазе (все метиленовые группы алкильного радикала – в ядре мицеллы), а гидрофильные (эфирный кислород и ЭО цепи) – вне ядра, растворенные в воде, образуя межфазный слой. В этом случае $HLB = 7$ и $\sum g_i = 0$. Длина развернутого углеводородного радикала определяется по известной формуле [1, 7, 10]:

$$\ell_c = 1,5 + 1,265 \cdot n_c (\text{Å}), \quad (8)$$

где n_c – число углеродных атомов в углеводородном радикале молекулы, $1,265 \text{ Å}$ – длина метиленовой группы.

Для ГР C_mE_4H ($m = 5, 6, 7, 8, 10$) имеем в соответствии с (7) и (6) $\sum g = 0,33 \cdot 4 + 1,3 - 0,475(m - 1) = 0$. Отсюда $m = \bar{m} = 6,52$ и $\ell = \bar{\ell} = 1,5 + 1,265 \cdot \bar{m} = 9,74 \text{ Å}$.

Здесь \bar{m} и $\bar{\ell}$ – соответствующие структурные характеристики для идеально сбалансированной системы ГЛБ мицеллы ГР C_mE_4H . В случае неидеального баланса радиус ℓ ядра мицеллы

$$\ell = \ell_c - \Delta\ell_c. \quad (9)$$

Если характеристика $\bar{\ell}$ соответствует $HLB = 7$, то отклонение $\Delta\ell_c$ будет определяться числом $HLB = 7 + \sum_i g_i$. Имея в виду аддитивность HLB,

получим

$$\Delta\ell_c = \bar{\ell} \cdot \frac{\sum g_i}{7}; \quad \ell = \ell_c - \frac{\bar{\ell}}{7} \cdot \sum g_i, \quad (10)$$

где $\sum g_i$ и $\Delta\ell_c$ могут быть и положительными, и отрицательными. Таким образом, в ГР C_mE_4H при $m < \bar{m} = 6,52$ $\sum g_i > 0$, $\ell < \bar{\ell} = 9,74 \text{ Å}$ и $\ell < \ell_c$, но при $m > \bar{m}$ $\sum g_i < 0$, $\ell > \bar{\ell}$ и $\ell > \ell_c$ за счет втянутых в ядро мицеллы неуглеводородных фрагментов молекулы (в данном случае части или целого атома эфирного кислорода). В данном ГР коллоидные свойства растворов начинают заметно проявляться с бутилового эфира. При $m = 1, 2, 3$ $\ell < \ell$ ($-CH_2-$). И лишь при $m = 4$ $\ell = 4,90 \text{ Å}$ образуется устойчивое ядро мицеллы.

Зная радиус плотноупакованного ядра мицеллы, можно вычислить ЧА:

$$n = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\ell^3}{V_{1,\ell}}, \quad (11)$$

где $V_{1,\ell}$ – объем одного фрагмента молекулы, входящего в ядро мицеллы.

Для ГР C_6E_mH ($m = 3,62; 5,58; 7,43; 8,57; 11,20$ – средние значения по полидисперсности) согласно (8) $\bar{\ell} = \ell_c = 9,09 \text{ \AA} = \text{const}$ для всех гомологов и тогда, согласно (10) радиус ядра определяется формулой

$$\ell = \ell_c \cdot \left(1 - \frac{\sum g_i}{7} \right) \quad (12)$$

и будет убывать с возрастанием числа m ЭО-групп. Идеальная сбалансированность «плеч» ГЛБ (HLB = 7) должна быть при $\sum g_i = m \cdot 0,33 + 1,3 - 0,475 \cdot 5 = 0$, отсюда $m = \bar{m} = 3,26$, что меньше, чем значения для первого рассматриваемого здесь гомолога ГР: $\bar{m} < m_1 = 3,62$. При этом соответственно $\ell_1 < \ell_c = \bar{\ell} = 9,09 \text{ \AA}$. Однако при минимальном значении $m = 1$ гипотетически максимально возможное значение $\ell_{\max} = 10,08 \text{ \AA} > \ell_c = 9,09 \text{ \AA} = \bar{\ell}$. Эта возможность будет обсуждаться в дальнейшем.

Межфазное натяжение сферических мицелл в растворах НПАВ гомологических рядов ЭОП

Ранее кратко сообщалось о разработке на базе фазовых представлений полуэмпирического метода вычисления МН в сферических мицеллах ионных ПАВ гомологического ряда алкилсульфатов натрия [25]. В настоящей работе указанный метод развивается и применяется для вычисления МН сферических мицелл в растворах НПАВ – ЭОП двух гомологических рядов – алкилэфиров тетраэтиленгликоля C_mE_4H ($m = 5, 6, 7, 8, 10$) и гексилэфиров полиэтиленгликоля C_6E_mH ($m = 3,62; 5,58; 7,43; 8,57; 11,20$). Метод основан на сопоставлении изменения кривизны поверхности ядра мицеллы переходу от одного гомолога ГР к другому, использовании экспериментальных изотерм ПН соответствующих растворов, а также уравнения Лапласа для МН.

Основное уравнение термодинамики ($-\Delta F = W$, где W – полезная работа, F – свободная энергия системы) на единицу площади поверхности частицы (в данном случае сферического ядра мицеллы) записывается в виде:

$$\gamma_\infty - \gamma_r = \omega, \quad (13)$$

где γ_r – МН в сферической мицелле при ККМ и определенной температуре; γ_∞ – то же для плоской разделяющей поверхности в растворе ПАВ; ω – удельная работа по преодолению потенциального барьера, обусловленного кривизной поверхности (работа по преодолению лапласова давления [19]).

МН $\gamma_\infty = \gamma_\infty(\ell)$ для плоской поверхности, разделяющей плотноупакованную (конденсированную) пленку толщиной ℓ углеводородных фрагментов молекул НПАВ и водную фазу раствора, определяется из изотерм ПН в области ККМ и известного приближенного правила аддитивности МН. Согласно этому правилу МН приближенно равно разности ПН соответствующих фаз (правило Антонова) [1, 6, 8]. Конденсированный плоский монослой ПАВ на поверхности раствора и сферический монослой тех же молекул в мицелле при одинаковых внешних условиях равны по толщине. Поэтому равенство толщины ℓ углеводородного плоского слоя и радиуса соответствующего ядра мицеллы вполне обоснованно [1, 6] при малых концентрациях ПАВ в водном растворе, что и имеет место при ККМ,

$$\gamma_\infty \approx \gamma^0 - \gamma^{\text{ККМ}}, \quad (14)$$

где γ^0 – ПН воды при данной температуре, $\gamma^{\text{ККМ}}$ – ПН растворов гомологов НПАВ при их ККМ, взятых из изотерм ПН.

Полученные таким образом зависимости $\gamma_\infty(\ell)$ для гомологов определенного ГР аппроксимируются и используются для вычисления МН $\gamma_r(\ell)$.

Если работа самоорганизации мицеллярного агрегата отрицательна, то работа W преодоления лапласова давления и ее удельный вариант ω – положительные величины [11]. Связь между параметрами γ_r и ω в формуле (13) может быть найдена из уравнения Лапласа для сферической частицы:

$$(2\gamma_r / r) = \Delta P, \quad (15)$$

где r – радиус поверхности с натяжением γ_r , P – гидростатическое давление, ΔP – лапласова разность давлений в соответствующих фазах. В настоящей работе $r \equiv \ell$, а ΔP – разность давлений в углеводородном ядре мицеллы и водной фазе раствора.

Дифференциал работы, затраченной на преодоление бесконечно малого лапласова давления в изохорноизотермических условиях, равен $dW = V \cdot d\Delta P$, полная работа в расчете на объем V ядра $W = V \cdot \Delta P$, работа на единицу поверхности сферического ядра:

$$\omega = (1/3) \cdot r \cdot \Delta P. \quad (16)$$

Система уравнений (13), (15) и (16) приводит к искомым связям:

$$(\omega / \gamma_r) = 2/3; \quad (\omega / \gamma_\infty) = 2/5; \quad (\gamma_r / \gamma_\infty) = 3/5. \quad (17)$$

На рисунках 2 и 3 приведены экспериментальные изотермы ПН растворов $\gamma(\lg C)$, где C – обезразмеренная молярная концентрация; для гомологов C_mE_4H ($m = 5, 6, 7, 8$ [26] и $m = 10$ [27]) при 298 К и для гомологов C_6E_mH ($m = 3,62; 5,58; 7,43; 8,57; 11,20$ [28]) при 293 К. В точках, соответствующих ККМ, где наблюдается перегиб на изотермах, для ГР C_mE_4H с увеличением числа m углеродных атомов в радикале значения и ККМ и ПН $\gamma^{ККМ}$ убывают, а для гомологов ГР C_6E_mH с увеличением числа m ЭО-групп – возрастают.

На рис. 4 представлены зависимости $\gamma_\infty(\ell)$, полученные, как было указано, из изотерм ПН

растворов при ККМ и правила аддитивности МН для ГР C_mE_4H и C_6E_mH . Обе кривые аппроксимируются кубической параболой вида:

$$\gamma_\infty(\ell) = a(1 + \epsilon/\ell + c/\ell^3), \quad (18)$$

где a, ϵ, c – константы, имеющие размерность МН, длины и объемы соответственно. В пределе $\ell \rightarrow \infty$ $\gamma_\infty = a = \gamma_\infty^{\max}$ – асимптота кривой (18), тогда

$$(\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}) = 1 + \epsilon/\ell + c/\ell^3. \quad (19)$$

Из уравнений (17) и (19) следует:

$$(\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}) = (3/5) \cdot (1 + \epsilon/\ell + c/\ell^3);$$

$$(\omega / \gamma_\infty^{\max}) = (2/5) \cdot (1 + \epsilon/\ell + c/\ell^3). \quad (20)$$

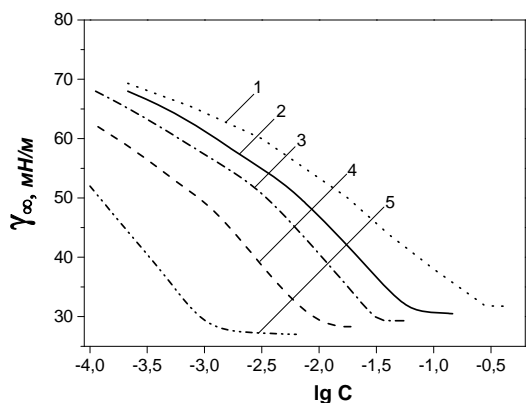


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов гомологов C_mE_4H при 298 К: 1 – $m = 5$, 2 – $m = 6$, 3 – $m = 7$, 4 – $m = 8$, 5 – $m = 10$

Fig. 2. Isotherms of surface tension of solutions of C_mE_4H homologs at 298 K: 1 – $m = 5$, 2 – $m = 6$, 3 – $m = 7$, 4 – $m = 8$, 5 – $m = 10$

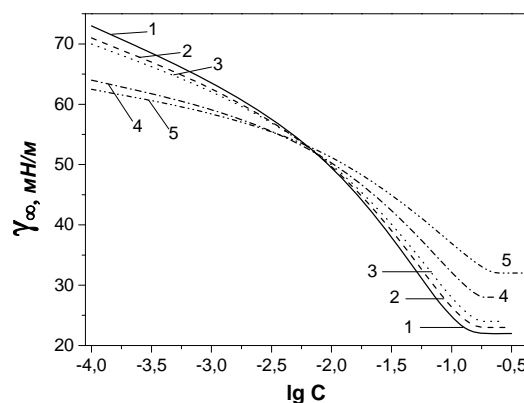


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов гомологов C_6E_mH при 293 К: 1 – $m = 3,62$; 2 – $m = 5,58$; 3 – $m = 7,43$; 4 – $m = 8,57$; 5 – $m = 11,20$

Fig. 3. Isotherms of surface tension of solutions of C_6E_mH homologs at 293 K: 1 – $m = 3,62$; 2 – $m = 5,58$; 3 – $m = 7,43$; 4 – $m = 8,57$; 5 – $m = 11,20$

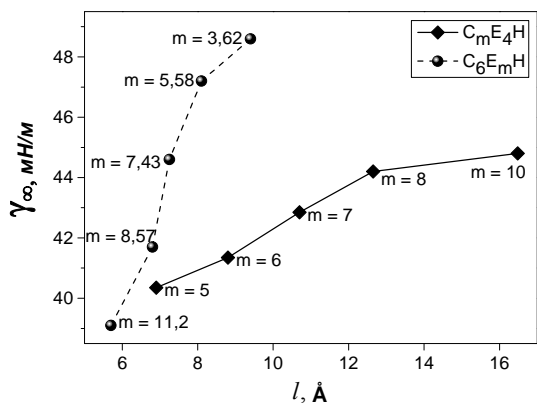


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения в растворах (плоская поверхность) гомологических рядов этоксилированных полиэфиров от толщины монослоя молекул при ККМ гомологов: 298 К для C_mE_4H и 293 К для C_6E_mH

Fig. 4. Dependence of interfacial tension in the solutions (flat surface) of the homologous series of ethoxylated polyethers from the thickness of the monolayer of molecules at the CMC homologues: 298 K for C_mE_4H and 293 K for C_6E_mH

Обсуждение результатов

Гомологический ряд C_mE_4H

Для этого ГР константы уравнения (18):

$$a = 45,29 \text{ мН/м}, \quad \epsilon = 0,015 \text{ \AA}, \quad c = -46,24 \text{ \AA}^3, \quad (21)$$

при этом среднее отклонение от значений МН γ_∞ , полученных из экспериментальных данных, составляет 1,5 %.

Как отмечалось ранее, младшие гомологи ГР C_mE_4H с $m = 1, 2, 3$ не дают коллоидов. И действительно, для них γ_∞ и $\gamma_r < 0$. Коллоидные свойства начинают проявляться с бутилового эфира тетраэтиленгликоля, для которого

$$m = m_{\min} = 4, \quad \ell_C^{\min} = 6,56 \text{ \AA}, \\ \ell^{\min} = 4,90 \text{ \AA}, \quad \ell_0^{\min} = 24,46 \text{ \AA}. \quad (23)$$

При расчетах ℓ_0 – развернутой длины линейной молекулы C_mE_4H использовался пакет программ HyperChem 8.0.

Строго говоря, функция (19) для ГР C_mE_4H с константами (21) имеет максимум при

$$\ell = \sqrt{-3c/\epsilon} = 96,17 \text{ \AA}.$$

Однако никакого практического значения этот факт не имеет. Функция $(\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max})$ в этой точке лишь на $1 \cdot 10^{-4}$ больше 1. Да и растворов таких со значениями структурных параметров молекул $\ell \approx 100$, $m \approx 75$ быть не может по соображениям ККМ и ГЛБ. Если эта формула все-таки экстраполяционная, то оказывается, что при $\ell = \sqrt{-c/\epsilon} = 55,52 \text{ \AA} = \ell^{\max}$

$$(\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}) = 1,00 \text{ и } (\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}) = (3/5).$$

Это значение ℓ можно считать таким, выше которого эффект кривизны поверхности не сказывается на МН. Расчеты дают:

$$\ell^{\max} = 55,52 \text{ \AA}; \quad \ell_C^{\max} = 40,8 \text{ \AA}; \\ m^{\max} = 31,0; \quad \ell_0^{\max} = 58,6 \text{ \AA}. \quad (24)$$

Структурным характеристикам (23) и (24) соответствуют МН:

$$(\gamma_\infty^{\min} / \gamma_\infty^{\max}) = 0,61; \quad (\gamma_r^{\min} / \gamma_\infty^{\max}) = 0,366; \\ \gamma_\infty^{\min} = 27,62 \text{ мН/м}; \quad \gamma_r^{\min} = 16,57 \text{ мН/м} \quad (25)$$

$$\gamma_r^{\max} = \frac{3}{5} \cdot \gamma_\infty^{\max} = 27,74 \text{ мН/м}. \quad (26)$$

Интересно отметить, что $\gamma_\infty^{\min} \approx \gamma_r^{\max}$ и $\gamma_\infty^{\min} / \gamma_\infty^{\max} \approx \gamma_r^{\min} / \gamma_\infty^{\min}$.

На основании рассчитанных для МН результатов можно оценить параметр δ Толмена – важную величину в термодинамике поверхностей. Параметр δ представляет собой разность радиусов эквивалентной разделяющей поверхности и поверхности натяжения наночастицы [8, 9, 14–16]. В известном уравнении Толмена [14, 16] $(\gamma_r / \gamma_\infty) \approx r / (r + 2\delta)$ при $\delta \ll r \equiv \ell$ можно считать $\delta \approx \delta_\infty$ и тогда

$$(\gamma_r / \gamma_\infty) \approx 1 - \frac{2\delta_\infty}{\ell}. \quad (27)$$

Используя соотношение (17), получим

$$\delta_\infty = (1/5) \cdot \ell. \quad (28)$$

Параметр δ зависит от кривизны поверхности. Если δ того же порядка, что и ℓ , то $\delta \approx \delta_r$ и $\ell / (\ell + 2\delta_r) = 3/5$, тогда

$$\delta_r = (1/3) \cdot \ell; \quad (\delta_r / \delta_\infty) = 5/3. \quad (29)$$

Для ГР C_mE_4H $\delta_\infty^{\max} = (1/5) \cdot \ell^{\max} = 11,1 \text{ \AA}$, $\delta_\infty^{\min} = (1/5) \cdot \ell^{\min} = 0,98 \text{ \AA}$, $\delta_r^{\max} = 18,5 \text{ \AA}$, $\delta_r^{\min} = 1,6 \text{ \AA}$, $(\delta_\infty / \delta_\infty^{\max}) = \ell / 55,52$, $(\delta_r / \delta_\infty^{\max}) = \ell / 33,3$. Радиус R^0 эквивалентной поверхности – для плоского монослоя в растворе – $R_\infty^0 = \delta_\infty + \ell = (6/5) \cdot \ell$, для сферической поверхности ядра мицелл $R_r^0 = \delta_r + \ell = (4/3) \cdot \ell$. Максимальные и минимальные значения для гомологов ГР $R_\infty^0 = 19,8$ и $8,2 \text{ \AA}$, соответственно $R_r^0 = 22,0$ и $9,1 \text{ \AA}$.

В таблице 1 представлены структурные параметры молекул и мицелл, числа агрегации и ККМ для гомологов ГР C_mE_4H , и из неё следует, что при $m > 6$ $\ell > \ell_c$, ГЛБ смещается в сторону липофильного ядра и неуглеводородная часть молекулы втягивается в ядро мицеллы. Так, для амиллового эфира $(\ell_c - \ell) = -2,33 \text{ \AA}$, т. е. в ядро полностью переходит эфирный кислород $(\ell(-O-)) = 2 \cdot r$ $(-O-) = 2,0 \text{ \AA}$ и даже очень небольшая часть ЭО цепи $(\ell(\text{ЭО})) = 3,79 \text{ \AA}$. Исходя из этого, а также объемов $V(-CH_3) = 54,3 \text{ \AA}^3$; $V(-CH_2-) = 26,9 \text{ \AA}^3$, рассчитываются значения $V_{1,\ell}$ и n по формуле (11).

Таблица 1. Развернутые длины ℓ_0 молекул, углеводородных радикалов ℓ_c , радиусы ℓ ядер мицелл, межфазные натяжения γ_∞ и γ_r , параметры Толмена δ_∞ и δ_r , удельные работы ω , числа агрегации n мицелл и ККМ растворов для ГР C_mE_4H

Table 1. Expanded lengths ℓ_0 of molecules, hydrocarbon radicals ℓ_c , radius ℓ of micelle nuclear, interfacial tension γ_∞ and γ_r , Tolman parameters δ_∞ and δ_r , specific works ω , aggregation numbers of n micelles and CMC solutions for GR C_mE_4H

m	5	6	7	8	10
$\ell_0, \text{Å}$	25,72	26,99	28,25	29,52	32,05
$\ell_c, \text{Å}$	7,83	9,09	10,35	11,62	14,15
$\ell, \text{Å}$	6,85	8,78	10,70	12,63	16,48
$\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}$	0,858	0,933	0,963	0,978	0,991
$\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}$	0,515	0,560	0,578	0,587	0,595
$\omega / \gamma_\infty^{\max}$	0,343	0,373	0,385	0,391	0,395
$\delta_\infty / \delta_\infty^{\max}$	0,123	0,158	0,193	0,228	0,297
$\delta_r / \delta_\infty^{\max}$	0,206	0,264	0,321	0,379	0,495
n	9,25	15,20	23,79	34,77	61,69
ККМ, моль/дм ³	0,200	0,063	0,032	0,011	0,002

Взаимосвязь основных структурных и термодинамических характеристик поверхности сферических мицелл НПАВ ГР C_mE_4H – радиуса кривизны ℓ ядра, МН γ_r и параметра Толмена δ_r можно получить, используя уравнения (23), (28), (29) и (20):

$$(\ell / \ell^{\max}) = (3|5) \cdot (\delta_r / \delta_\infty^{\max}), \quad (30)$$

и при $(\ell / \ell) \ll |c| / \ell^3$, т. е. в пределах $4,9 < \ell < 30$

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_\infty^{\max}} \approx \frac{3}{5} + \frac{25}{9} \cdot \frac{c}{\ell_{\max}^3 \cdot (\delta_r / \delta_\infty^{\max})^3}. \quad (31)$$

Очевидно, что при $\delta_r \rightarrow \delta_\infty^{\max}$ $(\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}) \rightarrow 3/5$.

Гомологический ряд C_6E_mH

Для этого ГР $\ell_c = 9,09 \text{ Å} = \text{const}$ и константы уравнения (18) следующие:

$$a = 71,95 \text{ мН/м}, \quad \epsilon = -3,055 \text{ Å}, \quad c = 9,98 \text{ Å}^3. \quad (32)$$

Соответствующая средняя погрешность аппроксимации составляет 1,9 %.

Увеличение номера m гомологов в ГР приводит к более резкому уменьшению МН γ_∞ и радиуса ℓ натяжения по сравнению с возрастанием таковых в ГР C_mE_4H (рис. 4). Иная ситуация и с асимптотикой. Величина a в пределах погрешности $a \approx \gamma^0(\text{H}_2\text{O}, 293 \text{ K}) = 72,75 \text{ мН/м}$. Граничные

условия в уравнении (18) $\ell \gg \epsilon$ и $\ell^3 \gg c$ не имеют физического смысла, так как ℓ практически ограничена величиной $\ell_c = \text{const}$. При уменьшении ℓ в уравнении (18) третье слагаемое в скобках возрастает значительно быстрее, чем убывает второе. Поэтому при $\ell \rightarrow 0$ $\gamma_\infty(\ell) \rightarrow \infty$ и функция (18) в данном случае имеет минимум. Отсюда

$$\ell \equiv \ell^{\min} = \sqrt{-3c/\epsilon} = 3,13 \text{ Å} \approx |\epsilon|. \quad (33)$$

Из уравнений (12) и (18) следует:

$$m^{\max} = 17,36; \quad \gamma_\infty^{\min} = 25,14 \text{ мН/м};$$

$$\gamma_r^{\min} = 15,08 \text{ мН/м}. \quad (34)$$

Если считать, что $\ell^{\max} = \ell_c = 9,09 \text{ Å}$, то

$$\gamma_\infty^{\max} = 48,72 \text{ мН/м}, \quad \gamma_r^{\max} = 29,23 \text{ мН/м},$$

$$m_{\min} = 3,26. \quad (35)$$

Остается выяснить, не будет ли втянут эфирный кислород в ядро мицеллы при ослаблении энергии гидрофильных взаимодействий, т. е. при малых, но допустимых значениях m . Пусть $9,09 \text{ Å} = \ell_{\max_1}$;

ℓ_{\max_2} – радиус ядра, если им поглощены атомы эфирного кислорода (–O–); $r(–O–)$ и $V(–O–)$ – радиус и объем этого атома, $V_{1,\ell}$ – объем одного углеводородного фрагмента молекулы, находящегося в ядре.

Из баланса объемов следует $\ell_{\max_2}^3 = \ell_{\max_1}^3 + n \cdot r^3(-O-)$, где число агрегации $n = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\ell_{\max_2}^3}{V_{1,\ell} + V(-O-)}$. После преобразований получим

$$\frac{\ell_{\max_2}^3}{\ell_{\max_1}^3} = 1 + \frac{V(-O-)}{V_{1,\ell}}, \quad (36)$$

$V(-O-) = 4,19 \text{ \AA}^3$; $V_{1,\ell} = V(-CH_3) + 5V(-CH_2-) = 188,8 \text{ \AA}^3$, тогда

$$\begin{aligned} \ell_{\max_2} &= 9,16 \text{ \AA}; \quad \gamma_{\infty_2}^{\max} = 48,86 \text{ мН/м}; \\ \gamma_{r_2}^{\max} &= 29,32 \text{ мН/м}; \quad m_{\min} = 3,02, \end{aligned} \quad (37)$$

что лишь на десятые доли процента отличается от значений без переноса (35).

Для поглощения ядром мицеллы одного атома $(-O-)$ необходимо преодоление потенциального барьера, равного парциальной работе переноса:

$$\omega_{tr.} = \gamma_r^{\max} \cdot \Delta S/n, \quad (38)$$

где ΔS – сечение эффективной сферы переносимого атома; $\Delta S = \pi \cdot r^2(-O-)$; $n = 16,68$ (при $m = 3,02$); $\gamma_{r_2}^{\max} = 29,32 \text{ мН/м} = 7,25 \cdot 10^{18} \text{ кТ/м}^2$. Тогда $\omega_{tr.} = 0,014 \text{ кТ}$, или в единицах НЛВ $\Delta g = 0,36 \cdot \omega_{tr.}/kT = 0,005$. Условием рассматриваемого транспорта является отрицательное значение суммы гидрофильных и гидрофобных пар-

циальных работ переноса фрагментов молекулы с учетом указанного барьера Δg ; в единицах НЛВ

$$\Sigma g = g(-CH_2-)(m-1) + g(-O-) + g(O) \cdot m_{\min} + \Delta g < 0 \quad (39)$$

Подстановка значений дает, что $\Sigma g = -0,073$, т. е. перенос возможен в узком коридоре значений m , а именно $3,24 > m > 3,02$. Изучаемым же здесь мицеллам гомологов C_6E_mH при значениях $11,2 \geq m \geq 3,62$ перенос эфирного кислорода в ядро «не грозит».

Почти не поступаясь точностью, можно упростить приведенные формулы (19) и (20) для МН. При $c \ll \ell^3$ и $c \ll |\epsilon| \cdot \ell^2$ получим

$$\frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_{\infty}^{\max}} \approx \frac{\ell_{\max}}{\ell} \cdot \frac{\ell + \epsilon}{\ell_{\max} + \epsilon}; \quad (40)$$

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_{\infty}^{\max}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\ell_{\max}}{\ell} \cdot \frac{\ell + \epsilon}{\ell_{\max} + \epsilon}.$$

Как и ранее, параметры Толмена можно оценить по формулам (28) и (29). Эквимолекулярные

радиусы мицелл $R_r^0 = \delta_r + \ell = \frac{4}{3} \cdot \ell$; для гомологов

$m = 3,62$ он равен $11,9 \text{ \AA}$, для гомолога $m = 11,2$ $R_r^0 = 7,58 \text{ \AA}$.

В таблице 2 приведены рассчитанные структурные характеристики молекул, МН, параметры Толмена, числа агрегации мицелл и ККМ для гомологов ГР C_6E_mH .

Таблица 2. Развернутые длины ℓ_0 молекул, радиусы ℓ ядер мицелл, межфазные натяжения γ_{∞} и γ_r , параметры Толмена δ_{∞} и δ_r , числа агрегации n и ККМ растворов для ГР C_6E_mH

Table 2. Expanded lengths ℓ_0 of molecules, radius ℓ of micelle nuclear, interfacial tension γ_{∞} and γ_r , Tolman parameters δ_{∞} and δ_r , aggregation numbers of n micelles and CMC solutions for GR C_6E_mH

M	3,62	5,58	7,43	8,57	11,20
$\ell_0, \text{ \AA}$	25,49	32,92	40,08	44,25	54,22
$\ell, \text{ \AA}$	8,935	8,095	7,285	6,813	5,686
$\gamma_{\infty} / \gamma_{\infty}^{\max}$	0,987	0,935	0,871	0,827	0,694
$\gamma_r / \gamma_{\infty}^{\max}$	0,592	0,561	0,523	0,496	0,416
$\delta_{\infty} / \delta_{\infty}^{\max}$	0,976	0,884	0,795	0,744	0,621
$\delta_r / \delta_{\infty}^{\max}$	1,626	1,473	1,325	1,240	1,035
n	14,07	11,42	8,58	7,86	5,37
ККМ, моль/дм ³	0,101	0,112	0,120	0,126	0,155

Из таблицы следует, что с увеличением числа m ЭО-групп в молекуле (и размера ℓ_0 мицелл) все изучаемые характеристики поверхности убывают, и лишь ККМ растворов возрастает.

Используя формулы (40), (28) и (29), получим связь между основными характеристиками поверхности мицелл для гомологов C_6E_mH :

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_\infty^{\max}} \approx \frac{1}{\delta_r / \delta_\infty^{\max}} \cdot \frac{\ell + \epsilon}{\ell_{\max} + \epsilon}; \quad \frac{\delta_r}{\delta_\infty^{\max}} = \frac{5}{3} \cdot \frac{\ell}{\ell_{\max}}. \quad (41)$$

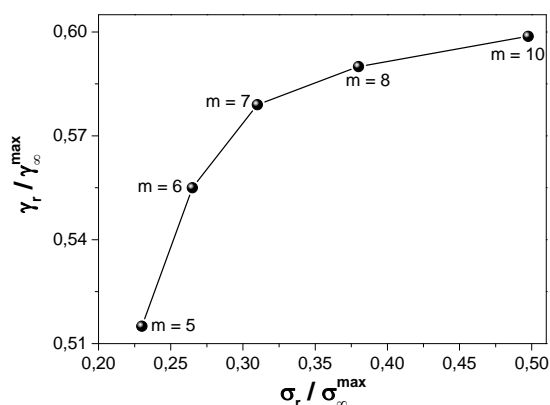


Рис. 5. Зависимость межфазного натяжения от параметра Толмена для сферических мицелл ГР C_mE_4H (в приведенном виде);

Fig. 5. Dependence of interfacial tension from the Tolman parameter for spherical micelles GR C_mE_4H (in the above form);

$$\gamma_\infty^{\max} = 45,29 \text{ мН/м}; \quad \delta_\infty^{\max} = 11,1 \text{ \AA}$$

Однако в пределах каждого ГР закономерности общие, по-видимому, для всех ГР ЭОП. Искривленные межфазные поверхности более поверхностно-активны, чем плоские при прочих равных условиях; с увеличением кривизны ядер мицелл уменьшаются МН и параметр Толмена. Размерные зависимости $\gamma_r(\ell)$ или симбайные им функции $\gamma_r(\delta_\infty)$ имеют асимптотический характер (рис. 5, 6), хотя в случае ГР C_mE_4H эта общая закономерность проявляется более выпукло.

Заключение

В заключение немного о применимости термодинамического описания к наноразмерным объектам. Дискуссии на эту тему не утихают с

Очевидно, что при $\ell = \ell_{\max}$ $(\delta_r / \delta_\infty^{\max}) = 5/3$, $(\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}) = 3/5$ и $m = m_{\min} = 3,02$. Зависимости МН γ_r от параметра Толмена δ_r (в приведенном виде) для мицелл ГР C_mE_4H и C_6E_mH представлены на рис. 5 и 6.

При сравнении результатов вычислений для двух ГР ЭОП еще раз отметим их различную аранжировку относительно всех изучаемых свойств – размеров ядер мицелл, ККМ, ЧА, МН и параметров Толмена.

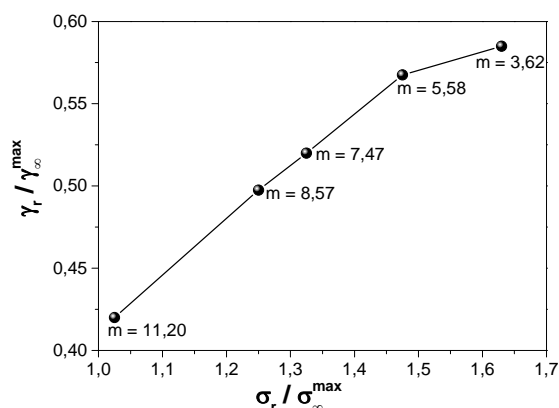


Рис. 6. Зависимость межфазного натяжения от параметра Толмена для сферических мицелл ГР C_6E_mH (в приведенном виде);

Fig. 6. Dependence of interfacial tension from the Tolman parameter for spherical micelles GR C_6E_mH (in the above form);

$$\gamma_\infty^{\max} = 48,72 \text{ мН/м}; \quad \delta_\infty^{\max} = 1,82 \text{ \AA}$$

середины прошлого века [14, 15]. Несмотря на это, нанотермодинамика успешно применяется, в том числе и к мицеллярным системам [29]. В статистической физике показано, что если для системы с определенным объемом и энтропией средняя флуктуация физической величины много меньше ее среднего значения, то эта величина приемлема для термодинамического описания [30]. При этом относительная роль флуктуаций обратно пропорциональна объему системы.

В работах [16, 31] показано, что для наночастицы квадрат средней флуктуации МН определяется как

$$(\langle \Delta \sigma \rangle)^2 = \frac{kT}{8\pi R} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right)_{V,S}. \quad (42)$$

Тогда, например для ГР C_6E_mH при $R \equiv \ell$, $\sigma \equiv \gamma_r$ и использовании уравнения (40), получим критерий применимости проведенных здесь расчетов:

$$\ell^3 \gg \frac{3kT}{40\pi} \cdot \frac{\gamma_\infty^{\max}}{\gamma_r^2} \cdot \frac{\ell^{\max} - \epsilon}{\ell^{\max} + \epsilon}. \quad (43)$$

Неравенство (43) надежно выполняется при всех значениях величин γ_r и ℓ , приведенных в табл. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 15-43-03003 (p_центр_a).

Список литературы / References

1. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностноактивные вещества и полимеры в водных растворах: Пер. с англ. М.: БИНОМ, 2007. 532 с. [Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. J. Wiley & Sons, LTD, 2002, 562 p. DOI: 10.1002/0470856424].
2. Большая энциклопедия нефти и газа. [A Large Encyclopedia of Oil and Gas (in Russ.)]. URL: <http://www.ngpedia.ru/id622324p3.html>
3. Carlton R.J., Hunter J.T., Miller D.S., Abbasi R., Mushenheim P.C., Lie Na Tan, Abbott N.L. Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*. 2013, **1** (1), 29–51. DOI: 10.1080/21680396.2013.769310.
4. Бродская Е. Н. Компьютерное моделирование мицеллярных систем // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74, № 2. С. 167–186. [Brodskaia E.M. Computer simulations of micellar systems. *Colloid Journal*, 2012, **74** (2), 154–171. DOI: 10.1134/S1061933X12020020].
5. Усольцева Н. В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново : Иван. гос. ун-т, 1994. 219 с. [Usol'tseva N.V. Lyotropic liquid crystals: Chemical and Supramolecular Structure. Ivanovo : IvSU, 1994, 219 p. (in Russ.)].
6. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л. : Химия, 1981. 304 с. [Abramzon A.A. Surface Active Substances. Properties and application. L. : Chemistry, 1981, 304 p. (in Russ.)].
7. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб. : Химия, 1992. 279 с. [Rusanov A.I. Micelle formation in solutions of surfactants. St. Petersburg : Chemistry, 1992, 279 p. (in Russ.)].
8. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М. : Мир, 1986. 376 с. [Rawlinson J., Widom B. Molecular theory of capillarity Oxford : Clarendon Press, 1982. 327 p. DOI: 10.1002/bbpc.19840880621].
9. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited. *Surf. Sci. Rep.*, 2005, **58** (5), P. 111–239. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.002.
10. Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щёкин А. К. Наноструктурные модели мицелл и домицеллярных агрегатов // *Журн. общ. химии*. 2002. Т. 72, № 4. С. 651–666. [Rusanov A.I., Grinin A.P., Kuni F.M., Shchekin A.K. Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, **72** (4), 607–621. DOI: 10.1023/A:1016348617547].
11. Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щёкин А. К. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной модели сферического молекулярного агрегата ПАВ // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64, № 5. С. 670–680. [Rusanov A.I., Kuni F.M., Grinin A.P., Shchekin A.K. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate. *Colloid Journal*, 2002, **64** (5), 605–615. DOI: 10.1023/A:1020670228275].
12. Кузнецов В. С., Блинов А. П., Усольцева Н. В. Гидрофобные свойства поверхности ионной мицеллы в модели эллипсоида вращения // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 2. С. 32–45. [Kuznetsov V.S., Blinov A.P., Usol'tseva N.V. Hydrophobic surface properties in ionic micelle using ellipsoid of revolution model. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst and their Appl.*, 2010, **2**, 32–45 (in Russ.)].
13. Кузнецов В. С., Блинов А. П., Усольцева Н. В., Ананьева Г. А. Анизотропия поверхностного натяжения в механике эллипсоидальных мицелл // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69, № 5. С. 668–672. [Kuznetsov V.S., Blinov A.P., Usol'tseva N.V., Anan'eva G.A. Surface tension anisotropy in the mechanics of ellipsoidal micelles. *Colloid Journal*, 2007, **69** (5), 627–631. DOI: 10.1134/S1061933X07050134].
14. Жуховицкий Д. И. Энергетические характеристики поверхности малых кластеров // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75, № 7. С. 1159–1168. [Zhukhovitskii D.I. The energy characteristics of the surface of small clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2001, **75** (7), 1043–1051].
15. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. СПб. : Наука, 2006. 221 с. [Rusanov A.I. Thermodynamic fundamentals mechanochemistry. St. Petersburg : Science, 2006, 221 p. (in Russ.)].
16. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., Розенберг Б. А. Модель наночастицы в теории неоднородной среды // *Журн. технич. физики*. 2009. Т. 79, № 12. С. 10–13. [Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Rozenberg B.A. Model of a nanoparticle in the theory of inhomogeneous medium. *Technical*

- Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2009, **54** (12), 1731–1735.
DOI: 10.1134/S1063784209120020].
17. Barrett J.C. Some estimates of the surface tension of curved surfaces using density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 144705-1–144705-6.
DOI: 10.1063/1.2179425.
 18. Baidakov V.G., Baltachev G.Sh. Extended version of the van der Waals capillarity theory. *J. Chem. Phys.*, 2004, **121** (17), 8594–8601. DOI: 10.1063/1.1789920.
 19. Гринин А. П., Русанов А. И., Куни Ф. М., Щёкин А. К. Термодинамические характеристики сферического агрегата ПАВ в квазихимической модели // *Коллоид. журн.* 2003. Т. 65, № 2. С. 168–177. [Grinin A.P., Rusanov A.I., Kuni F.M., Shchekin A.K. Thermodynamic characteristics of a spherical molecular surfactant aggregate in a quasi-droplet model. *Colloid Journal*, 2003, **65** (2), 145–154. DOI: 10.1023/A:1023356806418].
 20. Nagarajan R., Ruckenstein E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 1991, **7** (12), 2934–2969.
DOI: 10.1021/la00060a012.
 21. Усъяров О. Г. Двойной электрический слой мицелл ионных ПАВ в присутствии фонового электролита. 1. Низкоконцентрированные мицеллярные растворы додецилсульфата натрия // *Коллоидн. журн.* 2007. Т. 69, № 1. С. 102–110. [Us'yarov O.G. The electrical double layer of micelles in ionic surfactant solutions in the presence of a background electrolyte: 1. Diluted micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *Colloid Journal*, 2007, **69** (1), 95–102.
DOI: 10.1134/S1061933X07010139].
 22. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1976, **72** (9), 1525–1568.
DOI: 10.1039/F29767201525.
 23. Israelachvili J.N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press Limited, London, 1992, 446 p.
 24. Кесслер Ю. М., Зайцев А. Л. Сольвофобные эффекты : теория, эксперимент, практика. Л. : Химия, 1989. 309 с. [Kessler Yu. M., Zaitsev A.L. Solvophobic effects : Theory, Experiment, Practice. L.: Chemistry, 1989, 309 p. (in Russ.)].
 25. Kuznetsov V.S., Usol'tseva N.V., Zherdev V.P. Surface tension of micelles in solutions of surface active substances of homologous series of sodium alkyl sulfates. *XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. Moscow, 24–28 June 2013. Abstract book. P. 350.
 26. Kucharski S., Sokolowski A., Burczyk B. Properties of alkyl ethers of low-molecular-weight polyethylene glycols. *Roczniki Chemii*, 1973, **47** (11), 2045–2054.
 27. Carless J.E., Challis R.A., Mulley B.A. Nonionic surface-active agents. Part V. The effect of the alkyl and the polyglycol chain length on the critical micelle concentration of some monoalkyl polyethers. *J. Coll. Sci.*, 1964, **19** (3), 201–212.
DOI: 10.1016/0095-8522(64)90014-5.
 28. Kucharski S., Sokolowski A., Burczyk B. // *Rocz. Chem.*, 1973, **47** (11), 2054–2062.
 29. Русанов А. И. Нанотермодинамика // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77, № 10. 1736–1741. [Rusanov A.I. Nanothermodynamics. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **77** (10), 1558–1563].
 30. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. М. : Наука, 1973. 424 с. [Anselm A.I. Fundamentals of statistical physics and thermodynamics. M. : Science, 1973, 424 p. (in Russ.)].
 31. Рехвиашвили С. Ш., Киштикova Е. В., Кармонова Р. Ю., Кармонов А. М. К расчету постоянной Толмена // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33, № 2. С. 1–7. [Rekhiashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Karmokova R.Yu., Karmokov A.M. Calculating the Tolman constant. *Technical Physics Letters*, 2007, **33** (1), 48–50.
DOI: 10.1134/S1063785007010130].

Поступила в редакцию 30.06.2017 г.
Received 30 June 2017