

УДК: 532.74

А. Ю. Власов, К. Р. Савчук, А. А. Старикова, Н. А. Смирнова

ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧНОСТИ ПРОТИВОИОНОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

EFFECTS OF COUNTER-ION SPECIFICITY IN SALT-AQUEOUS SOLUTIONS OF DODECYLSULFATES OF ALCALI METALS

Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, кафедра физической химии,
198504 Санкт-Петербург, Университетский пр-т, д. 26.

E-mail: n-a-smirnova@yandex.ru

Для водных растворов додецилсульфатов натрия, калия и цезия с добавками хлоридных солей, имеющих одноименные с ПАВ катионы, при концентрации соли до 30 ммоль/л получены изотермические (40 °С, 45 °С) данные о критической концентрации мицеллообразования, числах агрегации, концентрации перехода от сферических мицелл к цилиндрическим, степенях связывания противоионов мицеллами, термодинамических функциях агрегирования; определена граница Крафта. Проведен анализ специфического влияния противоионов на названные характеристики с использованием представлений о различной тенденции ионов к структурированию воды в своем микроокружении. В предложенном варианте квазихимической модели специфический вклад в энергию Гиббса агрегации учтен через параметры адсорбции противоионов на поверхности мицеллы. Результаты модельных оценок удовлетворительно согласуются с экспериментом и с концепцией хаотропии и космоетропии ионов.

Ключевые слова: *ионные поверхностно-активные вещества, мицеллообразование, эффекты солевых добавок, специфика противоионов, молекулярно-термодинамическое моделирование.*

New experimental data are presented for aqueous solutions of sodium, potassium and cesium dodecylsulfates containing salt additives; the latter are chlorides having the same cations as the surfactants, the salt concentration spans 0 – 30 mmol/l. The information obtained includes the critical micelle concentrations, the aggregation numbers, concentrations of sphere-to-rod transitions, degrees of counter-ion binding, thermodynamic functions of aggregation (at 40 °C and 45 °C); data on the Krafft boundary. Counter-ion effects are analyzed from the standpoint of ions specificity towards water structuring in their micro-environment. In the proposed version of the quasi-chemical model the specific contribution to the Gibbs aggregation energy is described through parameters of the counter-ions adsorption on the micelle surface. The results of model estimations are in a satisfactory agreement with the experiment and conform to the concept of ions chaotropy or cosmotropy.

Key words: *ionic surfactants, micellization, effects of salt additives, counter-ion specificity, molecular-thermodynamic modeling.*

Введение

Влияние солевых добавок на мицеллообразование в растворах ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является предметом многих экспериментальных исследований и молекулярно-термодинамического моделирования. Интерес к вопросу стимулируется практическими задачами регулирования структурного, фазового и реологического поведения композиций, содержащих ионные ПАВ, путем добавления солей. Как в фундаментальных, так и в прикладных работах встает вопрос о влиянии специфики ионов, роли концентрации солевой добавки.

Зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионного ПАВ от содержания соли приближенно передается корреляцией Коррина-Харкинса [1, 2]:

$$kT \ln(CMC) = -A \cdot \ln(C_{salt} + CMC) + B, \quad (1)$$

где CMC – значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ), C_{salt} – концентрация солевой добавки (обе величины в $моль \cdot л^{-1}$), A и B – константы, характеризующие данную пару ПАВ – соль и зависящие от природы ионов. Показано, что коэффициент A/kT близок к величине степени связывания противоионов поверхностью мицелл [3]. При значительных концентрациях соли обнаруживаются заметные отклонения от линейной зависимости (1); интервал концентраций, где она выполняется, различен для разных противоионов. Специфика противоионов проявляется также в таких характеристиках самоорганизации в растворах, как форма и размер агрегатов, ККМ2 (концентрация перехода от сферических мицелл к цилиндрическим), концентрация перехода от изотропного раствора к жидкокристаллическому. Важной задачей является объяснение и описание наблюдаемых эффектов методами термодинамического моделирования с учетом молекулярных характеристик ПАВ и солей [4 – 8]. В квазихимических моделях мицеллообразования прежде всего встает вопрос о влиянии специфики противоионов на свободную энергию агрегирования (СЭА), ключевую величину при расчетах агрегативных характеристик системы. Задача оценки СЭА для солевых растворов ионных ПАВ весьма сложна, поскольку специфика влияния противоионов на процессы мицеллообразования является результатом наложения ряда сложных и недостаточно изученных явлений [9]. При описании отклика системы на содержание соли рассматривают прежде всего электростатический вклад в СЭА, где играет роль размер противоионов. Размер противоионов присутствовал уже в первых вариантах квазихимических моделей Нагараджана-Рукенштайна, Бланкштайна и соавторов [4, 7]. Однако с учетом только размера влияние специфики ионов удовлетворительно описать не удается. В частности, это относится к противоионам Br^- и Cl^- , степень связывания которых мицеллами катионных ПАВ различна, что неоднократно обсуждалось в литературе. С точки зрения чисто электростатического подхода разница между ионами Br^- и Cl^- , имеющими близкие значения радиусов гидратированных форм [10], практически отсутствует. Большую степень связывания бромид-ионов объясняют обычно их меньшей гидратацией и более интенсивным дисперсионным взаимодействием с полярной группой ПАВ [10-13].

Развиваемые в последние годы теоретические подходы к учету специфики противоионов в процессах мицеллообразования ПАВ, помимо чисто электростатического, включают в рассмотрение и другие факторы, обуславливающие специфическое взаимодействие ионов с мицеллой [14]. Среди них можно назвать поляризацию ядра мицеллы под действием зарядов противоиона и заряженной головки ПАВ [15]; дисперсион-

ные взаимодействия иона с различными молекулярными фрагментами, находящимися близ границы раздела, и поляризацию противоиона в поле заряженной мицеллы [16]; гидратацию противоиона и устойчивость его гидратной оболочки [17], изменение диэлектрической проницаемости (вблизи поверхности мицеллы, в мицеллярной короне и внутри мицеллы по сравнению с объемом раствора) [18]. Существенным фактором, влияющим на гидрофобную составляющую СЭА, являются эффекты высаливания углеводородных фрагментов молекулы ПАВ из водно-солевой среды в ядро мицеллы, что было учтено в работах Мукерджи [19, 20] и ряде последующих исследований. Зависимость этих эффектов от специфики ионов соли может быть связана с константами уравнения Сеченова, описывающего влияние солей на растворимость углеводов в воде [21]. В работе [8] эффекты высаливания учтены на основании теории Мак-Дьюита – Лонга [22]. В области выполнения линейной зависимости Коррина-Харкинса эффекты высаливания обычно незначительны, но с возрастанием концентрации соли их роль становится все более существенной, что приводит к отклонениям от линейности.

Модификация модели Нагараджана-Рукенштайна, учитывающая ряд вкладов в специфические ионные эффекты, предложена в работе [8]. Здесь более детально сравнительно с подходами [6, 7] рассмотрены вклады в СЭА, связанные с эффектами высаливания и с созданием поверхности раздела между ядром мицеллы и водно-солевым окружением (учтена зависимость поверхностного натяжения на границе раздела углеводородной фазы и раствора электролита от содержания в нем соли [23 – 26]). Также в [8] учтен вклад в СЭА от смешения полярных голов ПАВ и адсорбированных противоионов в мицеллярной короне. Оценка названных вкладов требует, однако, введения дополнительных параметров модели.

Представляет интерес подход, в известной степени качественный, связывающий различное влияние противоионов на ККМ и числа агрегации мицелл с разным характером влияния ионов на структуру воды – с тем, что некоторые ионы (хаотропы) разрушают водородные связи в воде, тогда как другие (космотропы) структурируют воду [27]. Понятия хаотропии и космотропии помогают, в частности, объяснить зависимость эффективности влияния противоионов на агрегативные свойства от природы полярной группы ПАВ. Так, в случае додецилсульфатов щелочных металлов наблюдается следующая последовательность для абсолютной величины снижения ККМ: $Li^+ > K^+ > Na^+ > Rb^+$ [20], тогда как в случае додеканоатов щелочных металлов последовательность обращается: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ [28]. Обращение ряда эффективности катионов наблюдалось для додецилсульфатов и додеканоатов щелочных металлов и при рассмотрении влияния катионов на индуцированный солью переход от мицелл к везикулам [29, 30]. Предложено не только противоионы, но и полярные группы ПАВ классифицировать как хаотропы или космотропы, полагая при этом, что связывание противоионов с полярными головками ПАВ приводит к образованию более компактной ионной пары, если и противоион, и головка являются оба хаотропами (например, пара Cs^+ – додецилсульфат) или оба – космотропами (например, пара Li^+ – додеканоат) [9]. Такая закономерность подтверждается работой [31], где методами ЯМР исследовались гидратные оболочки галидных противоионов в окрестности мицелл алкилтриметиламмония.

В настоящем сообщении вопросы специфического влияния противоионов на характеристики мицеллообразования и фазового поведения агрегированных растворов ряда ионных ПАВ рассмотрены с использованием литературного экспериментального материала и полученных авторами новых данных. Последние включают значения ККМ и чисел агрегации в водных растворах додецилсульфатов натрия, калия и цезия с до-

бавками хлоридов соответствующих металлов, термодинамические функции мицеллообразования, величины ККМ2, результаты определения границы Крафта растворов. Качественное обсуждение результатов опирается на представления о хаотропии или космотропии исследуемых ионов. Модельное описание проводится с помощью модифицированной модели Нагараджана-Руценштайна, где специфические эффекты связывания противоионов в мицеллярной короне учтены полуэмпирически через изотерму адсорбции.

Влияние солевых добавок на фазовое и агрегативное поведение водных растворов додецилсульфатов щелочных металлов

Свойства водных растворов додецилсульфатов щелочных металлов изучены весьма широко. Значительное внимание уделялось зависимости от природы противоионов и содержания добавленной соли таких характеристик как ККМ, средних чисел агрегации, термодинамических функций мицеллообразования, ККМ2 [20, 32, 33]. Как уже отмечалось, ККМ растворов индивидуальных додецилсульфатов уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. В данных о степени связывания и числах агрегации, полученных разными методами, имеются некоторые расхождения; для рассматриваемого ряда катионов в случае индивидуальных додецилсульфатов наблюдается небольшой рост или приблизительное постоянство этих характеристик. Для растворов NaDS изучено влияние добавок NaCl и других галидов натрия, а также LiCl, KCl, CsCl на ККМ и числа агрегации [34, 35]. Установлено, что природа коиона в случае разных галидов натрия практически не влияет на характеристики мицеллообразования [35, 36].

Вещества. Использованные нами в работе ПАВ, за исключением NaDS («Fluka», чистота > 99 %), были получены нами, их чистота составляла свыше 99 %. Хлориды щелочных металлов представляли собой коммерческие препараты с марками «ХЧ», либо «ЧДА».

Методики измерений. Температура кристаллизации ПАВ (граница Крафта) определялась визуальным политермическим методом при тщательном контроле достижения равновесия. Определения ККМ были проведены с применением трех экспериментальных методов: кондуктометрии (универсальный измеритель E7-11), изотермической калориметрии титрования (ТАМ III), флюориметрии (спектрофлюориметр «Флюорат-02-Панорама» («Люмекс», СПб); маркер – пирен); метод флюориметрии использовался также для определения чисел агрегации, маркером при этом служил *трис*-(2,2-бипиридин) дихлоррутений(II) гексагидрат, тушителем флюоресценции – 9-метилантрацен); ККМ2 определяли по данным о концентрационной зависимости кинематической вязкости (вискозиметр Убеллоде типа ВПЖ-1).

Результаты измерений. Задачей экспериментов, проведенных нами, было расширение базы данных о влиянии природы противоионов на характеристики агрегации и фазовое поведение растворов додецилсульфатов в присутствии солевых добавок. В частности, изучалось влияние природы катиона на температуру кристаллизации додецилсульфатов из их мицеллярных растворов (границу Крафта на диаграмме температура-состав раствора и точку Крафта $T_{кр}$, отвечающую пересечению границы Крафта с линией ККМ). В литературе были найдены только данные о точке Крафта для водных растворов индивидуальных додецилсульфатов [37].

Результаты определения границы Крафта представлены на рис. 1.

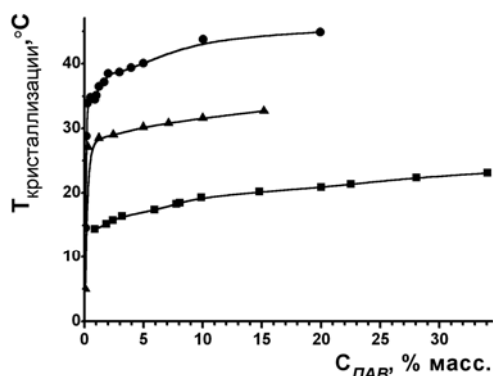


Рис. 1. Диаграмма температура кристаллизации – состав растворов NaDS – H₂O (квадраты), KDS – H₂O (кружки), CsDS – H₂O (треугольники)

Температура Крафта в изученных системах составляет: для раствора NaDS – 15,4 °С, KDS – 37,3 °С, CsDS – 28 °С. Она возрастает в ряду Na<Cs<K. Эта последовательность отражает сложный баланс ряда зависящих от температуры вкладов в свободную энергию растворения, обусловленных характеристиками кристалла и гидратированных ионов в растворе.

Влияние добавки соли на температуру и границу Крафта было исследовано нами для системы NaDS – NaCl – H₂O (рис. 2).

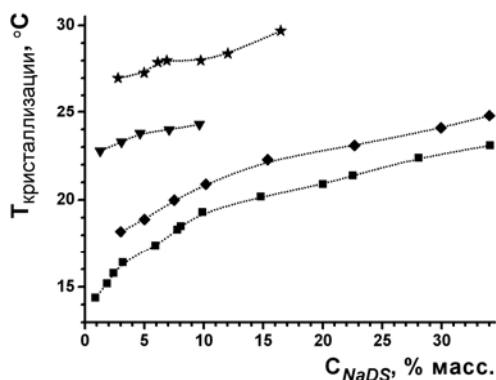


Рис. 2. Влияние добавки соли на точку и границу Крафта для системы NaDS – NaCl – H₂O. Содержание NaCl: 0 М – квадраты, 0,1 М – ромбы, 0,3 М – треугольники, 0,5 М – звездочки

Видно, что добавка соли увеличивает температуру растворения при заданном содержании NaDS в растворе. При одинаковой температуре насыщенным растворам с солевой добавкой отвечает меньшая концентрация NaDS, (результат того, что произведение растворимости в растворе с солью достигается при меньшем содержании ПАВ).

Характеристики мицеллообразования (ККМ, термодинамические функции мицеллообразования, числа агрегации, ККМ₂) измерены для водных растворов додецилсульфатов натрия, калия и цезия с добавками хлоридов, имеющих те же катионы, что и ПАВ. Как отмечалось, в литературе приводятся данные для растворов NaDS+XCl (X=Li, Na, K, Rb или Cs), т. е. растворов, содержащих два типа противоионов.

Температура, при которой исследовалась зависимость ККМ от концентрации фоновой соли, была 40 °С для систем на основе NaDS и CsDS и 45 °С для систем с KDS. Данные о ККМ, полученные различными методами, удовлетворительно согласуются между собой (см. табл. 1, где в качестве примера приведены экспериментальные

данные о ККМ водных растворов додецилсульфата цезия при различной концентрации хлорида цезия). Полученная экспериментальная информация представлена на рис. 3 в координатах Коррина – Харкинса.

Таблица 1

Сравнение значений ККМ, полученных разными методами.
Система CsDS – CsCl – H₂O при 40 °С

C _{CsCl} , ммоль/л	ККМ _{CsDS} , ммоль/л значение ККМ получено следующим методом:		
	кондуктометрия	флюоресцентная спектроскопия	изотермическая калориметрия титрования
0	6,7	-	6,1
5	5,1	-	5,3
10	3,9	-	4,2
12,5	3,5	-	-
20	2,7	-	2,8
30	2,3	-	1,9
50	-	1,8	-
70	-	1,4	-
100	-	1,2	-

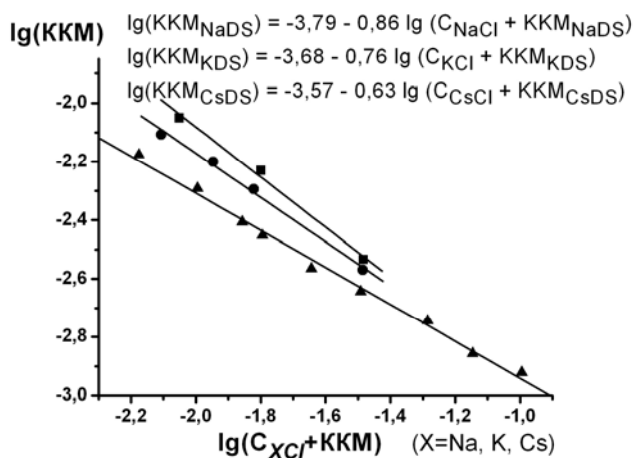


Рис. 3. Вид зависимостей Коррина-Харкинса для исследованных систем (концентрация молярная):
NaDS-NaCl-H₂O (40 °С) – квадраты; KDS-KCl-H₂O (45 °С) – кружки,
CsDS-CsCl-H₂O (40 °С) – треугольники

Отклонений от линейных зависимостей не наблюдается, и это говорит об отсутствии как заметного эффекта высаливания в данном интервале концентраций соли, так и существенного отклонения формы мицелл от сферической. Значения радиусов гидратированных катионов и их степени связывания во всем исследованном диапазоне концентраций добавленных солей очень близки. Ввиду этого можно предположить, что наибольшие значения ККМ в системах с Na⁺ (космотроп) связаны с хаотропностью по-

лярной головы алкилсульфатного фрагмента. Из-за этого ионная пара, образующаяся при связывании Na^+ мицеллами и составленная из ионов, по-разному структурирующих водное микроокружение, является наиболее объемной [27]. При всем том, что катионы Cs^+ и K^+ оба являются хаотропами и образуют более компактные ионные пары с алкилсульфатом сравнительно с катионами Na^+ , сама исходная гидратная оболочка у Cs^+ содержит в среднем вдвое меньше молекул воды, чем оболочка катиона Na^+ , и это приводит к большей устойчивости мицелл со связанными ими катионами Cs^+ за счет стерических и электростатических факторов в зоне мицеллярной короны. В результате при всех исследованных концентрациях добавленной соли ККМ располагается в ряд: $\text{NaDS} > \text{KDS} > \text{CsDS}$.

С помощью измерения кинематической вязкости в водных растворах додецилсульфатов щелочных металлов были определены ККМ2 (40 °С). Полученные значения (ммоль/л) следующие:

$\text{NaDS} - \text{H}_2\text{O}$	24,6
$\text{KDS} - \text{H}_2\text{O}$	31,9
$\text{CsDS} - \text{H}_2\text{O}$	35,7

Тенденция изменения ККМ2 с ростом массы катиона противоположна той, что наблюдается для ККМ, и это также можно связать с характером влияния катионов на микроструктуру воды в их кружении. Следствием увеличивающейся космотропии в ряду $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ должно быть увеличение толщины слоя локализации адсорбированных противоионов и растущая тенденция ионов переходить из объема растворителя в зону мицеллярной короны при увеличении концентрации ПАВ. Трансформация сферических агрегатов в цилиндрические способствует этому. Поэтому самое низкое значение ККМ2 должно наблюдаться для ПАВ с наиболее космотропным катионом, т. е. для додецилсульфата натрия, что и подтверждается опытом. Добавка галида с одноименным катионом снижает ККМ2; при содержании NaCl 0,05 моль/л ККМ2 додецилсульфата натрия уменьшается в 2 раза.

Определение чисел агрегации в изученных растворах ПАВ основывалось на измерении зависимости интенсивности флюоресцентного излучения флюорофора (*трис*-(2,2'-бипиридин) дихлоррутений (II) гексагидрат), солюбилизированного в мицелле, от количества добавленного в мицеллярный раствор тушителя флюоресценции (9-метилантрацен), также солюбилизирующегося в мицелле [38]. Измерения проводились для мицеллярных растворов, где агрегаты имеют сферическую форму. С учетом данных о ККМ и ККМ2 были выбраны растворы с концентрацией 2,5 ККМ.

Данные флюориметрии о числах агрегации сферических мицелл додецилсульфатов щелочных металлов в водно-солевых растворах представлены на рис. 4.

Для растворов индивидуальных ПАВ числа агрегации увеличиваются в ряду $\text{NaDS} < \text{KDS} < \text{CsDS}$ – в согласии с представлением, что объемность мицеллярной короны хаотропного алкил-сульфата при связывании противоионов увеличивается в ряду с убывающей хаотропностью (вплоть до космотропного Na^+).

При анализе зависимости размеров агрегатов от содержания фоновой соли следует иметь в виду, что ККМ всех изучаемых солей с ростом ионной силы падает, т.е. заданное условие равенства концентрации ПАВ 2,5 ККМ отнюдь не означает постоянства концентрации. Для системы $\text{NaDS} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ наблюдается увеличение среднего числа агрегации при добавлении соли, что хорошо согласуется с литературными данными [39]. А для систем $\text{KDS} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsDS} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ с увеличением кон-

центрации соли сначала наблюдается небольшой спад чисел агрегации. Общий тренд роста мицелл с увеличением солевого фона связан в первую очередь с уменьшением кулоновского отталкивания гидрофильных голов в короне. Наибольшая проявленность этой тенденции у Na^+ связана в его космотропией: водная фаза наиболее интенсивно вытесняет его в зоны мицеллярных корон. Близкий ход зависимостей чисел агрегации для Cs^+ и K^+ , связан как с их хаотропностью, так и близкими значениями гидродинамических радиусов.

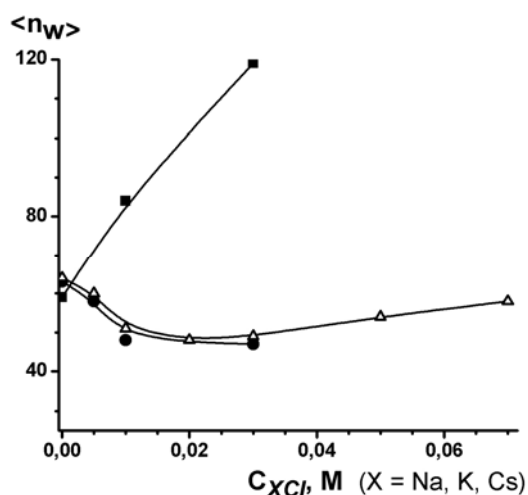


Рис. 4. Зависимость чисел агрегации от концентрации соли для систем NaDS-NaCl-H₂O при 40 °С (квадраты), KDS-KCl-H₂O при 45 °С (кружки) и CsDS-CsCl-H₂O при 40 °С (треугольники)

Методом изотермической калориметрии титрования была определена энтальпия мицеллообразования в системах NaDS – NaCl – H₂O и CsDS – CsCl – H₂O при 40 °С. Влияние добавленной соли на значение энтальпии мицеллообразования представлено на рис. 5. Энтальпия мицеллообразования в исследуемых системах уменьшается при увеличении концентрации соли с одноименным катионом. Это можно объяснить растущим связыванием противоионов при увеличении содержания соли, причем в случае Cs^+ эффект выражен сильнее из-за меньших размеров его гидратной оболочки и более компактной мицеллярной короны мицелл при связывании противоионов.

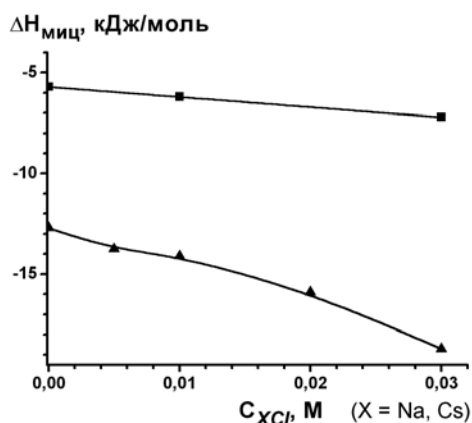


Рис. 5. Влияние добавленной соли на значение энтальпии мицеллообразования для систем NaDS-NaCl-H₂O (квадраты) и CsDS-CsCl-H₂O (треугольники) при 40 °С

Оценка степени связывания противоионов мицеллами, β , проводилась нами на основании модифицированного уравнения Эванса [40]:

$$\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)_{C > KKM} \cdot 10^3 = \langle n_w \rangle^{2/3} \alpha^2 \left[\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)_{C < KKM} \cdot 10^3 - \lambda \right] + \alpha \lambda,$$

где $\alpha=1-\beta$ – степень ионизации мицелл, λ – предельная эквивалентная электропроводность противоионов, $\text{Ом}^{-1}\text{г-экв}^{-1}\text{см}^2$ (ее значения были заимствованы из [41]), $\langle n_w \rangle$ – средне-весовое число агрегации, $\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)_{C>KCM}$ и $\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)_{C<KCM}$ – наклоны участков зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ после ККМ и до ККМ соответственно (наклоны были получены нами из экспериментальных данных). Зависимости $\beta(C_{salt})$ в исследованных системах представлены на рис. 6. Степень связывания практически совпадает для всех исследованных противоионов и не меняется при добавлении соли в диапазоне концентраций 0 – 0,03 моль/л.

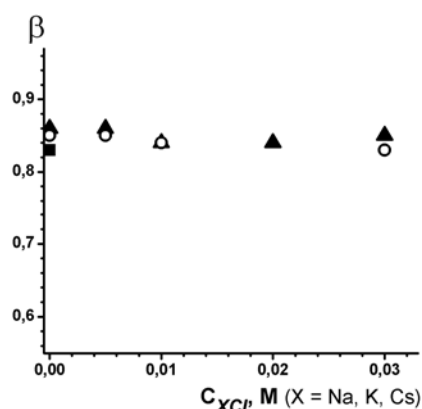


Рис. 6. Степень связывания противоионов β в зависимости от концентрации соли для систем NaDS-NaCl-H₂O при 40 °С (квадраты), KDS-KCl-H₂O при 45 °С (кружки) и CsDS-CsCl-H₂O при 40 °С (треугольники)

Расчет СЭА и энтропии мицеллообразования [40] проводился согласно соотношениям: $\Delta G_{mic} = RT(1 + \beta)\ln KCM$; $\Delta S = (\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic})/T$, где величина ККМ выражена в мольных долях, R – газовая постоянная. На рис. 7 представлены зависимости СЭА и энтропии мицеллообразования от концентрации добавленной соли для изучаемых систем. СЭА уменьшается в ряду NaDS>KDS>CsDS, причем добавка соли приводит к ее уменьшению. Названные тенденции совпадают с закономерностями поведения зависимостей ККМ от солевого фона.

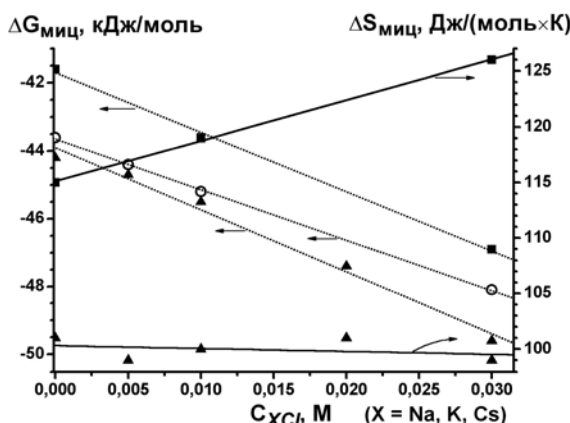


Рис. 7. Зависимость СЭА и энтропии мицеллообразования от концентрации добавленной соли для систем NaDS-NaCl-H₂O при 40 °С (квадраты), KDS-KCl-H₂O при 45 °С (полые кружки) и CsDS-CsCl-H₂O при 40 °С (треугольники)

Учет специфики ионов в модели свободной энергии мицеллообразования

В настоящей работе, обращаясь к модельному описанию мицеллообразования в растворах додецилсульфатов, мы не рассматриваем отдельно упомянутые в секции 1 эффекты, определяющие специфику ионов, а делаем попытку описать их суммарное проявление через понятие об адсорбции противоионов (высаливанием в экспериментально изученных интервалах концентраций добавленной соли можно пренебречь [42]). Использовалась модель СЭА, в рамках которой мицеллярный раствор рассматривается как идеально-ассоциированная смесь. Центральным параметром модели является g^0 – стандартная свободная энергия мицеллообразования в расчете на одну молекулу агрегированного ПАВ. Эта величина зависит от формы и размера агрегата и представляется как сумма вкладов, обусловленных различными физическими явлениями, сопровождающими мицеллообразование [4, 7, 43]. Расчет ККМ проводился на основании условия равенства числа молей ПАВ в мицеллах и мономерной популяции. Были учтены следующие вклады в СЭА: перенос молекулы ПАВ из водного (без добавки соли) раствора в мицеллу, отталкивательные взаимодействия полярных голов в мицеллярной короне, деформация алкильных хвостов в ядре мицеллы, создание границы раздела «мицеллярное ядро – раствор». Для оценки этих вкладов были использованы выражения из работ [7, 43]. Электростатический вклад в СЭА описывался формулой обобщенного приближения Ошимы-Бланкштайна-Шилоача, обоснование чему дано в нашем предыдущем сообщении [43]. Вклад специфического связывания противоионов определялся на основании уравнения адсорбции Лэнгмюра для определения степени связывания противоионов мицеллами, θ :

$$\theta = \frac{C_B \exp\{y_0\}}{K_{dis} + C_B \exp\{y_0\}}, \quad (2)$$

где K_{dis} – термодинамическая константа вывода противоиона из мицеллярной короны, C_B – концентрация противоионов на удалении от мицеллы (моль·л⁻¹), y_0 – приведенный поверхностный электрический потенциал на внешней поверхности мицеллярной короны. Последняя величина связана с приведенной поверхностной плотностью заряда $s^* = s \cdot (1 - \theta)$ уравнением Пуассона-Больцмана [43, 44], величина же s – зарядовая плотность при отсутствии связывания противоионов.

При таком допущении совместный вклад электростатических взаимодействий и частичного связывания противоионов в свободную энергию мицеллообразования принимает вид:

$$\frac{g_{el}(s) + g_{binding}}{kT} = \frac{g_{el}(s^*)}{kT} + \ln(1 - \theta) + y_0\theta, \quad (3)$$

где g_{el} – электростатическая свободная энергия, связанная с зарядением внешней поверхности мицеллярной короны до указанных значений приведенной зарядовой плотности. Величина $g_{el}(s^*)$ определяется по уравнению приближения Ошимы-Бланкштайна-Шилоача [43, 45, 46] для s^* , а не плотности s , определяемой числом агрегации и размерами агрегата.

Учет связывания, как следует из вышеизложенного, требует двух параметров: толщины короны, δ , и константы K_{dis} , которая учитывает специфические взаимодействия между противоионом и головными частями агрегированного ПАВ. Кроме этого, есть еще два молекулярных параметра: число атомов углерода в алкильном фрагменте

ПАВ (n_c) и эффективное сечение полярной головы (a^{eff}). Последняя величина задавалась для всех додецилсульфатов равной 17 \AA^2 [7].

Параметры δ и K_{dis} должны зависеть от того, в какой мере каждый из исследованных противоионов щелочных металлов является хао- или космотропом. В частности, толщина мицеллярной короны учитывает компактность ионной пары, образуемой противоионом с заряженной полярной головкой ПАВ: наибольшее значение эта величина должна составить для пары космотропного Na^+ и додецилсульфата (хаотроп), далее эта величина должна убывать от K^+ к Cs^+ [8]. Параметр K_{dis} непосредственно передает склонность водного окружения вытеснять противоионы в зону мицеллярных корон по мере роста их космотропности. Наконец, параметр n_c следует понимать как эффективно отражающий проникновение воды во внешние области этого ядра: эта величина связана с числом молекул воды в гидратных оболочках противоионов, проникающих в мицеллярную корону.

Названные параметры модели оценивались из условия минимальности отклонения рассчитанных значений ККМ и размеров агрегатов от экспериментальных для растворов соответствующих ПАВ без добавок солей. Полученные нами значения параметров следующие:

	$\delta, \text{ \AA}$	K_{dis}	n_c
Na^+	7,2	3,52	11,2
K^+	6,7	8,04	11,6
Cs^+	6,5	9,02	11,8

Видно, что тенденции, характерные для перехода от космотропного Na^+ к хаотропным K^+ и Cs^+ , выполняются. Наиболее рыхлая ионная пара с полярной головкой ПАВа получается у иона натрия, наиболее компактная у – иона цезия. При этом натрий в среднем характеризуется гидратной оболочкой из 4 – 5 молекул воды, цезий же – 2 – 3, что отражается в соответствующих значениях n_c (стехиометрическое значение 12). Характер изменения константы отражает изменение способности противоионов к структурированию воды: наиболее связанным с мицеллярной короной оказывается космотропный ион натрия, его константа диссоциации минимальна.

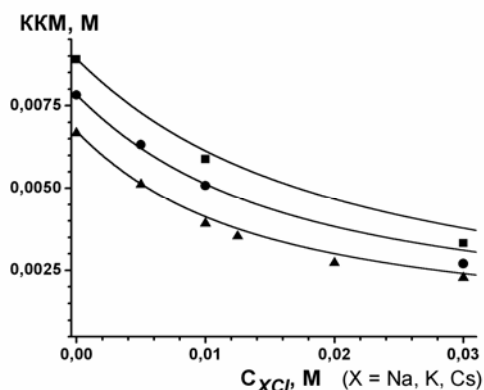


Рис. 8. Рассчитанные (сплошные линии) и экспериментальные (символы) значения ККМ для водных растворов NaDS-NaCl при 40 °C (квадраты), KDS-KCl при 45 °C (кружки) и CsDS-CsCl при 40 °C (треугольники)

С найденными параметрами модели были рассчитаны зависимости ККМ и среднего размера агрегатов от содержания соли в области сантимольярных концентраций. Сопоставление результатов модельного расчета с экспериментальными данными

(рис. 8 и 9) показывает, что предсказания агрегативных характеристик с помощью рассматриваемой термодинамической модели, учитывающей специфику противоионов, являются удовлетворительными.

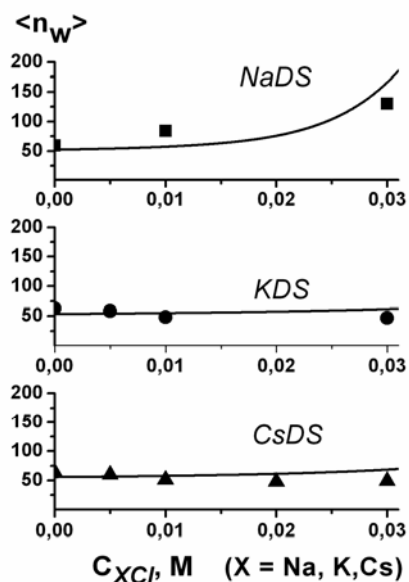


Рис. 9. Рассчитанные (сплошные линии) и экспериментально полученные (символы) значения средне-весовых чисел агрегации мицелл в водно-солевых растворах XDS, X = Na(40 °C), K(45 °C), Cs(40 °C)

Выводы

Представленные результаты измерений для водных растворов додецилсульфатов натрия, калия, цезия с добавками хлоридных солей, имеющих одноименные с ПАВ катионы, свидетельствуют о проявлении специфики ионов в таких свойствах, как температура кристаллизации, ККМ, ККМ2, размеры мицелл, термодинамические функции мицеллообразования. Качественная интерпретация наблюдаемого характера зависимости ККМ и размера агрегатов от концентрации добавленной соли дана в рамках концепции, учитывающей различное влияние ионов на энтропию воды в их микроокружении (явления космотропности и хаотропности). Выполнение зависимостей Коррина-Харкинса показывает, что в исследуемом интервале концентрации солей эффектами высаливания можно пренебречь, и в модельных расчетах эти эффекты не рассматривались. При модификации квазихимической модели агрегации Нагараджана-Рукенштайна было учтено неэлектростатическое специфическое связывание противоионов мицеллами, и его вклад в СЭА оценивался на основании изотермы адсорбции Лэнгмюра с использованием двух параметров – толщины мицеллярной короны, δ , и константы диссоциации K_{dis} , которая характеризует специфические взаимодействия между противоионом и головкой ПАВ. Результаты модельных оценок находятся в согласии с экспериментом и с качественными выводами, вытекающими из концепции космотропности и хаотропности ионов.

Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных исследований (гранты № 11-03-01106-а, № 11-03-00115-а и № 10-03-00419-а) и исследовательским грантом С.-Петербургского государственного университета (№ 12.37.127.2011).



Список использованной литературы

1. *Corrin M. L., Harkins W. D.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. P. 683 – 688.
2. *Imae T., Kamiya R., Ikeda S.* // Journal Colloid Interf. Sci. 1985. Vol. 108. P. 215 – 225.
3. *Tanford C.* Hydrophobic Effect. 1980. P. 67.
4. *Puvvada S., Blankschtein D.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 3710 – 3724.
5. *Srinivasan V., Blankschtein D.* // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 9932 – 9945.
6. *Srinivasan V., Blankschtein D.* // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 9946 – 9961.
7. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Langmuir. 1991. Vol. 7. P. 2934 – 2969.
8. *Moreira L., Firoozabadi A.* // Langmuir. 2010. Vol. 26. № 19. P. 15177 – 15191.
9. *Kunz W. (editor)* Specific Ion Effects. World Scientific, Singapore, 2010. 1st. ed.
10. *Heindl A., Kohler H.-H.* // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 2464 – 2477.
11. *Israelachvili J. N.* Intermolecular & Surface Forces. London : Academic Press, 1992. 2nd ed.
12. *Pau P. C. F., Berg J. O., McMillan W. G.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 2671 – 2679.
13. *Schuhmann D.* // Annal. NY Acad Sci. 1983. Vol. 404. P. 463 – 470.
14. *Ninham B. W., Bostrom M.* // Cell. Mol. Biol. 2005. Vol. 51. P. 803 – 813.
15. *Soderman O.* // Current Opinion in Coll. and Interf. Sci. 2004. Vol. 9. P. 154 – 157.
16. *Bostrom M., Kunz W., Ninham B. W.* // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 2619 – 2623.
17. *Manciu M., Ruckenstein E.* // Langmuir. 2005. Vol. 21. P. 11312 – 11319.
18. *Lima E. R. A., Horinek D., Netz R. R. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 1580 – 1585.
19. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 4038 – 4040.
20. *Mukerjee P.* // Adv. Coll. Interf. Sci. 1967. Vol. 1. P. 241 – 275.
21. *Setchenow J. Z.* // Z. Physic. Chem. 1889. № 4. P. 117 – 125.
22. *McDevit W. F., Long F. A.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 1773 – 1777.
23. *Carale T. R., Pham Q. T., Blankschtein D.* // Langmuir. 1994. Vol. 10. P. 109 – 121.
24. *Ikeda N., Aratono M., Motomura K. J.* // Colloid Interface Sci. 1992. Vol. 149. P. 208 – 215.
25. *Weissenborn P. K., Pugh R. J. J.* // Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 184. P. 550 – 563.
26. *Ali K., Shaha A. A., Bilal S., Shahb A. A.* // Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 337. P. 194 – 199.
27. *Collins K. D., Neilson G. W., Enderby J. E.* // Biophys. Chem. 2007. Vol. 128. P. 95 – 104.
28. *Kale K. M., Zana R. J.* // Colloid Interface Sci. 1977. Vol. 61. P. 312 – 322.
29. *Vlachy N., Drechsler M., Verbavatz J. -M., Touraud D., Kunz W. J.* // Colloid Interface Sci. 2008. Vol. 319. P. 542 – 548.
30. *Renoncourt A., Vlachy N., Bauduin P. et al.* // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 2376 – 2381.
31. *Hedin N., Fur O. I., Eriksson P. O.* // J. Phys. Chem. : B. 2000. Vol. 104. P. 8544 – 8547.
32. *Oh S. G., Shah D. O.* // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 284 – 286.
33. *Kim D. H., Oh S. G., Cho C. G.* // J. Colloid Polymer Sci. 2001. Vol. 279. P. 39 – 45.
34. *Maiti K., Mitra D., Guha S., Moulik S.P.* // J. Mol. Liq. 2009. Vol. 146. P. 44 – 51.
35. *De la Ossa E.M., Flores V.* // Tenside Surfact. Det. 1987. Vol. 24. P. 38 – 41.
36. *Huisman H. F.* // Koninkl. Ned. Akad. Wet. Proc. : Ser. B. 1964. Vol. 67. P. 388 – 406.
37. *Bales B. L.* // J. Phys. Chem. : B. 2002. Vol. 106. P. 9033 – 9035.
38. *Turro N. J., Yekta A.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. № 18. P. 5951 – 5952.
39. *Thevenot C., Grassl B., Bastiat G., Binana W.* // Colloids and Surfaces A : Physicochemical Eng. Aspects. 2005. Vol. 252. P. 105 – 111.
40. *Berraou M., Bales B. L., Zana R.* // J. Phys. Chem. : B. 2003. Vol. 107. P. 13432 – 13440.
41. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte Solutions. London : Butterworths, 1959. 2nd ed. (revised).
42. *Maeda H.* // Journal Colloid Interf. Sci. 2001. Vol. 241. P. 18 – 25.
43. *Андреев В. А., Власов А. Ю., Смирнова Н. А.* // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 1. С. 39 – 44.
44. *Bockris J. O'M., Reddy A. K. M.* Modern Electrochemistry. New York : Plenum Press, 1970.
45. *Ohshima H., Healy T. W., White L. R.* // Journ. of Coll. and Interface Sci. 1982. Vol. 90. P. 17 – 26.
46. *Shiloach A., Blankschtein D.* // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 1618 – 1636.

Поступила в редакцию 14.10.2011 г.