

УДК 541.18:661.158.2

В. С. Кузнецов¹, А. П. Блинов¹, В. Г. Баделин², Л. Н. Жукова¹, Н. В. Жарникова¹, Е. Ю. Тюнина²

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ОБЛАСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМЫ МИЦЕЛЛ

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru
²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail : vgb@isc-ras.ru

Термодинамические свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в области трансформации формы мицелл изучены очень слабо. В данной работе из проведенного денсиметрического эксперимента определены объемные свойства водных растворов мезогенного ПАВ децилсульфата натрия в области молярных концентраций 0,28–0,42 м и температур 10–45 °С. Методом парциальных молярных величин идентифицирован межмицеллярный переход, соответствующий трансформации формы мицелл из цилиндрической в пластинчатую (ККМ₃). Установлены равновесные параметры: ККМ₃ ≈ 0,35 м и $t_{рав.} \approx 20$ °С. Оценены также концентрационные константы равновесия и числа агрегации.

Ключевые слова: децилсульфат натрия, метод парциальных молярных величин, межмицеллярный переход, ККМ₃, константы равновесия.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.20

V. S. Kuznetsov¹, A. P. Blinov¹, V. G. Badelin², L.N. Zhukova¹, N. V. Zharnikova¹, E. Yu. Tyunina²

VOLUMETRIC PROPERTIES OF SODIUM DECYLSULFATE SOLUTIONS AT THE MICELLES SHAPE TRANSFORMATIONS REGION

¹ Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru
² G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences
1 Akademicheskaya St., Ivanovo, 153045, Russia. E-mail : vgb@isc-ras.ru

Thermodynamic properties of solutions of surface active substances (SAS) in the region of transformation of the micelles shape have been studied quite poorly before. In the given study, the volumetric properties of aqueous solutions of sodium decylsulfate in the molal concentration range of 0,28–0,42 m and at the temperatures from 10 to 45 °C were determined from the densimetric experiment. With the method of partial molar values the intermicellar transition that is connected with the third critical micelle concentration has been determined. The equilibrium properties have been established as following: $cmc_3 \approx 0,35$ m and $t_{eq} \approx 20$ °C. Concentration constants of equilibrium and the numbers of aggregation have been measured.

Key words: sodium decylsulfate, method of partial molar values, intermicellar transition, cmc_3 , constants of equilibrium.

Введение

Главное направление теоретических исследований молекулярных наноразмерных структур, в том числе и мицелл в растворах ПАВ, в последние десятилетия ассоциируется с молекулярной механикой [1, 2]. Для мицеллярных систем актуальной остается и структурно-термодинамическое моделирование, особенно на базе экспериментальных исследований [3]. В области первой критической концентрации мицеллообразования (KKM_1) многие свойства растворов ионных ПАВ (вязкость, электропроводность, оптические и термодинамические свойства, солюбилизация и пр.), а также и структура сферических мицелл изучены достаточно хорошо [3, 4, 5]. Однако этого нельзя сказать об ионных мицеллярных растворах относительно высоких концентраций. Особенно мало изучены термодинамические свойства этих растворов в области третьей критической мицеллярной концентрации (KKM_3), где, согласно принятым моделям, осуществляется полиморфный переход цилиндрических мицелл в пластинчатые [6]. Изучение таких систем при концентрациях, близких к их мицеллярной растворимости, является в настоящее время актуальным для биологии и медицины в связи с поисками новых антибиотиков на основе пептидов, модифицированных ионными ПАВ [7].

Для растворов наиболее известных и используемых практически гомологов гомологического ряда (ГР) алкилсульфатов натрия (AlcSNa) – децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфата натрия известна вторая критическая концентрация мицеллообразования (KKM_2): 0,22; 0,07; 0,017 и 0,0045 моль/дм³ соответственно [6]. Для последних трех гомологов – ДДСNa, ТДСNa и ГДСNa – в литературе приведены и значения KKM_3 : 0,15; 0,038 и 0,0095 моль/дм³ [6, 8]. При этом для данных гомологов соблюдается постоянство (KKM_2/KKM_3) = 0,466 ± 0,005. Если использовать это отношение для децилсульфата натрия, то окажется, что KKM_3 (ДСNa) ≈ 0,47 моль/дм³. Для оценки возможного KKM_3 (ДСNa) может быть использовано также известное уравнение [9]:

$$\ln KKM_i = a_i - b_i \cdot n_c, \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3$ – условный номер межмицеллярного перехода, n_c – число атомов углерода в радикале молекулы ПАВ, a_i и b_i – постоянные для данного ГР. Используя приведенные выше данные нетрудно получить для ГР AlcSNa:

$$\ln KKM_3 = 6,383 - 0,690 \cdot n_c, \quad (2)$$

тогда окажется, что KKM_3 (ДСNa) ≈ 0,59 моль/дм³. Обе эти оценки для KKM_3 (ДСNa) оказываются на грани или выше мицеллярной растворимости ДСNa, составляющей при комнатной температуре (20–25 °С) около 0,45÷0,47 моль/дм³ [10].

Таким образом, мицеллярная растворимость ДСNa оказывается примерно в 2,1 раза больше, чем KKM_2 . Известное эмпирическое правило гласит, что если мицеллярная растворимость в 2÷3 раза больше, чем KKM_2 , то для этого ПАВ возможна и KKM_3 [11]. И так как свойства растворов ДСNa при высоких концентрациях не изучались, вопрос о возможности полиморфного перехода соответствующего KKM_3 (ДСNa), оставался открытым.

Однако в работах [12, 13] на основе экспериментально изученных объемных и теплоемкостных свойств растворов ДСNa в районе KKM_2 было сделано предположение, что при $m \approx 0,35$ в растворе могут происходить структурные изменения мицелл, которые, возможно, отвечают трансформации их формы из цилиндрической в пластинчатую. В литературе эту трансформацию обозначают как KKM_3 .

Таким образом, целями представляемого здесь исследования являются следующие:

1. Экспериментально денсиметрическим методом определить объемные и термические свойства мицеллярных растворов ДСNa в области концентраций $m = 0,28 \div 0,42$ и температур $t = 10 \div 45$ °С (m – моляльность).
2. Выявить возможные корреляции известных структурных параметров мицелл с объемными свойствами растворов в указанных концентрационной и температурной областях.
3. Выяснить вопрос о достаточности объемных свойств для идентификации KKM_3 (ДСNa) и создания модели межмицеллярного перехода.

Экспериментально-расчетная часть

Химические препараты ДSNa и необходимые для тестирования денсиметра NaCl и H₂O очищали и хранили так же, как описано в [14]. Плотность растворов определяли на вибрационном измерителе плотности жидкостей ВИП-2М, обеспечивающим точность $\pm 0,0002$ г/см³, что проверено по водным растворам NaCl во всем интервале изучаемых температур и концентраций.

Формулы для вычислений объемных и термических свойств растворов взяты из литературных источников [12, 15, 16] и приводятся ниже.

Кажущийся молярный объем (КМО) растворенного вещества:

$$\Phi_v = \frac{10^3}{m\rho_0} (\rho_0 - \rho) + \frac{\mu_2}{\rho}, \quad (3)$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г/см³) соответственно, m – молярная концентрация, μ_2 – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

Парциальный молярный объем (ПМО) растворенного вещества:

$$\bar{V}_2 = \Phi_v + m \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial m} \right)_{p,T}. \quad (4)$$

Кажущаяся молярная расширяемость (КМР):

$$\Phi_E = \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial T} \right)_p = \frac{10^3}{m\rho_0} (\alpha - \alpha_0) + \alpha \Phi_v, \quad (5)$$

где α и α_0 – коэффициенты термического расширения раствора и растворителя (К⁻¹) соответственно.

Коэффициент термического расширения (КТР) раствора α и растворителя α_0 :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad (6)$$

$$\alpha_0 = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right)_p. \quad (7)$$

Термический коэффициент кажущейся молярной расширяемости (ТК КМР) Φ_α :

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{\Phi_v} \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial T} \right)_p. \quad (8)$$

Парциальная молярная расширяемость растворенного вещества (ПМР) \bar{E}_2 и ее термический коэффициент (ТК ПМР) $\bar{\alpha}_2$

$$\bar{E}_2 = \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial T} \right)_p, \quad (9)$$

$$\bar{\alpha}_2 = \frac{1}{\bar{V}_2} \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial T} \right)_p. \quad (10)$$

Парциальный молярный объем растворителя в растворе (ПМОР):

$$\bar{V}_1 = V_1^0 - \frac{\mu_1 m^2}{10^3} \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial m} \right)_{p,T}, \quad (11)$$

где V_1^0 – ПМО чистого растворителя (см³/моль), μ_1 – молярная масса растворителя (г/моль).

ПМОР \bar{V}_1 и ПМО \bar{V}_2 связаны уравнением Гиббса – Дюгема, которое, как известно, для бинарного раствора имеет вид:

$$V_\mu = 55,509 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2, \quad (12)$$

где V_μ – молярный объем раствора данной концентрации m .

Избыточный парциальный молярный объем компонентов бинарного раствора (ИПМО):

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - \bar{V}_i^0, \quad (13)$$

где $i = 1$ (растворитель), 2 (растворенное вещество), \bar{V}_i^0 – ПМО i -компонента в идеальном растворе, что в данном случае совпадает с ПМО в бесконечно разбавленном растворе.

В табл. 1 представлены результаты экспериментального определения плотности растворов ДSNa при указанных концентрациях (моль/10³ г·H₂O) и температурах (°C), а также плотности воды. Указанные молярности являются брутто-концентрациями ДSNa.

Заметим, что иллюстрируются наиболее важные из расчетных результатов, вследствие ограничений, связанных с разрешающей способностью графиков и объемом статей.

Таблица 1. Плотности растворов ДСNa (г/см³) при различных брутто-концентрациях (m) и температурах (°C)

Table 1. Density of DSNa solutions (g / cm³) for various gross concentrations (m) and temperatures (°C)

m \ t°C	10	20	30	40	45
0	0,99965	0,99814	0,99575	0,99236	0,99031
0,28	1,01323	1,01111	1,007797	1,004091	1,001650
0,30	1,01474	1,01192	1,008813	1,004916	1,002482
0,32	1,01595	1,01267	1,009652	1,005637	1,003175
0,33	1,01644	1,01301	1,010005	1,005958	1,003471
0,34	1,01686	1,01335	1,010314	1,006254	1,003733
0,35	1,01720	1,01366	1,010579	1,006525	1,003961
0,36	1,01746	1,01396	1,01080	1,006769	1,004155
0,37	1,01765	1,01424	1,010976	1,006988	1,004315
0,38	1,01777	1,01450	1,011108	1,007180	1,004440
0,40	1,01777	1,01498	1,011840	1,007489	1,004592
0,42	1,01745	1,01539	1,011195	1,007694	1,004607

Результаты и обсуждения

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости плотности растворов ДСNa от концентрации и температуры. Все функции прекрасно аппроксимируются полиномиальными рядами второй степени:

$$\rho = A + B_1 \cdot x + B_2 \cdot x^2,$$

где $x \equiv m$ или t °C. Средние отклонения от экспериментальных точек не превышают для ρ 0,2 %. Коэффициенты рядов в данном случае и в дальнейшем не приводятся по указанным соображениям, однако могут быть легко найдены с помощью любой математической программы, в которой приводится решение интерполяционного полинома Лагранжа. В данной работе использовался пакет программ *Mathcard* и *Maple-7*.

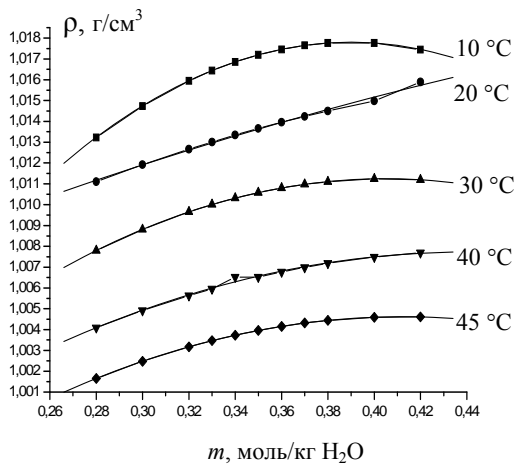


Рис. 1. Изотермы плотности растворов ДСNa
Fig. 1. Density isotherms of the DSNa solutions

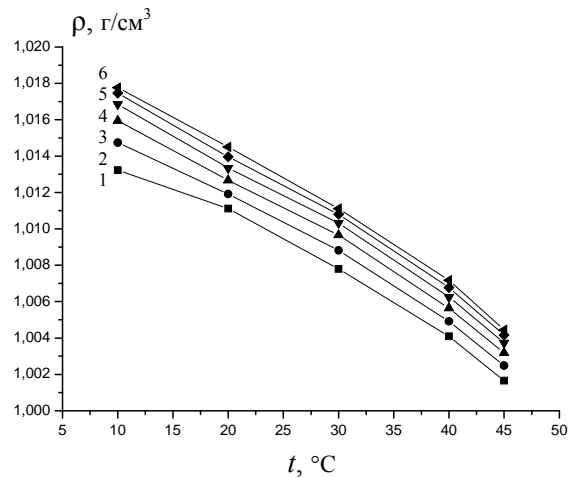


Рис. 2. Изоконцентраты плотности растворов ДСNa:
Fig. 2. Density isoconcentrates of the DSNa solutions:
1 – 0,28 m, 2 – 0,30 ; 3 – 0,32 ; 4 – 0,34 ; 5 – 0,36 ; 6 – 0,38

Обращает на себя внимание зависимость $\rho(m)$, (рис. 1). Плотность раствора ρ и моляльность m связаны следующим образом:

$$\rho = \frac{10^3 + m\mu_2}{V}, \quad (14)$$

где V – общий объем раствора.

Очевидно, что зависимость $V(m)$ нелинейна, что и объясняет нелинейность функции $\rho(m)$ до некоторой концентрации, соответствующей насыщению. Парабола $\rho(m)$ выходит на насыщение при тех значениях брутто-концентрации, которые, по видимому, соответствуют мицеллярной растворимости ДСNa: при 10 °С это $m \approx 0,38$, при 30 и 40 °С это 0,40 и 0,42 m . Но при $t = 20$ °С такого насыщения в пределах экспериментальных m не наблюдается. Уже указывалось, что по литературным данным мицеллярная растворимость ДСNa при $t = 20$ °С равна $\approx 0,46 \cdot C = 0,50 m$. Эта аномалия может быть связана с особенностями структурных явлений в мицеллах, происходящих при температуре около 20 °С, что будет обсуждаться в дальнейшем.

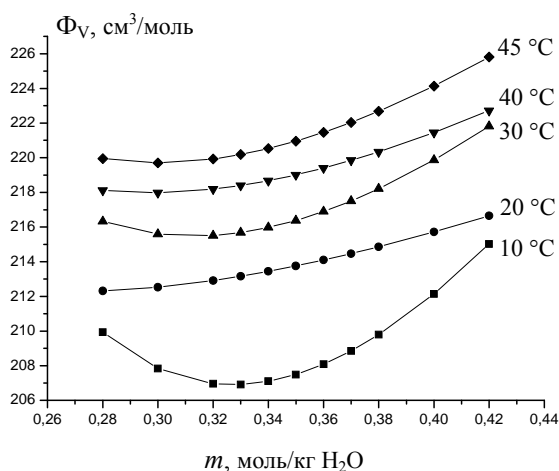


Рис. 3. Изотермы кажущегося молярного объема мицеллярных растворов ДСNa

Fig. 3. Isotherms of the apparent molar volume of micellar solutions of DSNa

В данном случае интерес представляют изотермы КМО $\Phi_v(m)$, приведенные на рис. 3. Очевидно, что с увеличением температуры КМО возрастает. Глубокий минимум Φ_v существующий при $m \approx 0,33$ и $t = 10$ °С при переходе к температурам

Иногда для мицеллярных растворов некоторые особенные точки на изотермах свойство-состав проявляются в комбинации этих свойств или в их приведенных вариантах [12]. Так, отношение плотностей растворов ДСNa $\rho_t(m)$ к плотности наиболее крутой изотермы $\rho_{10}(m)$, (рис. 1), т. е. изотермы $(\rho_t / \rho_{10})(m)$, здесь не представленные, имеют минимум при $m = 0,35 \pm 0,02$. Если иметь в виду, что при низких температурах в мицеллярных растворах ПАВ преобладают мицеллы несферических форм [6, 11, 17], а граница Крафта для мицеллярных растворов AlcSNa $5 \div 7$ °С [13, 18], то можно предположить, что минимум этих приведенных изотерм при указанной концентрации 0,35 m связан с некоторой структурной перестройкой мицелл, а именно с их уплотнением, соответствующей, вероятно, ККМ₃ с трансформацией в пластинчатую мицеллу.

Кажущиеся молярные свойства определяются проще и точнее, чем парциальные, и часто применяются для разбавленных растворов, ибо при $m \rightarrow 0$ кажущееся свойство стремится к парциальному.

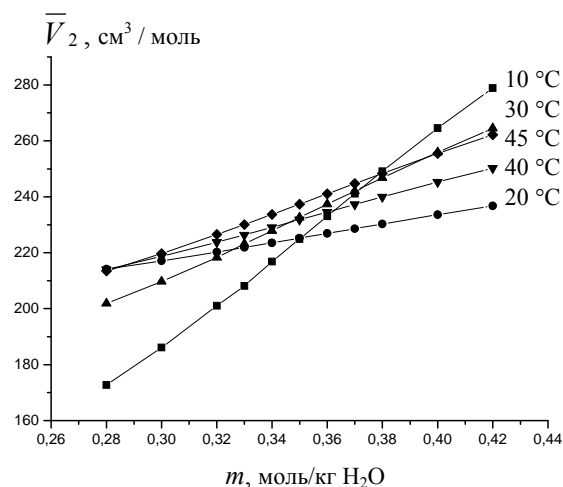


Рис. 4. Изотермы парциального молярного объема ДСNa в мицеллярных растворах

Fig. 4. Isotherms of the partial molar volume of DSNa in micellar solutions

30, 40 и 45 °С сглаживается. В точках минимума $(\partial \Phi_v / \partial m)_{P,T} = 0$ и, согласно (4), $\Phi_v = \bar{V}_2$. Минимумы изотерм $\Phi_v(m)$, свидетельствуют о процессах уплотнения ионов в поверхностном слое мицелл.

Исключением является опять же, как и в случае $\rho(m)$, изотерма Φ_v ($t = 20$ °С), возрастающая слабо и почти линейно. По-видимому, при этой температуре процессы перехода ионов ДСNa в более плотные и менее плотные агрегаты взаимоскомпенсированы, а $t = 20$ °С близка к равновесной.

Все изотермы с $\Phi_v(m)$ с высокой точностью аппроксимируются полиномами второй степени: $\Phi_v(m) = A + B_1 \cdot m + B_2 \cdot m^2$.

При относительно высоких концентрациях, рассматриваемых в этой работе, необходимо учитывать производные $(\partial\Phi_v / \partial m)_{p,T}$, что осуществляется при вычислении ПМО \bar{V}_2 . На рис. 4 представлены изотермы ПМО ДСNa в растворе $\bar{V}_2(m)$. Все изотермы – прямые линии, отвечающие уравнению $\bar{V}_2(m) = A + B_1 \cdot m$. Наибольший наклон имеет изотерма при 10 °С, а наименьший – при 20 °С. Наклон изотермы при 40 °С меньше, чем для изотерм при 30 и 45 °С, что вполне соответствует кривизне изотерм $\Phi_v(m)$ (рис. 3). Таким образом, при 10 °С в более плотноупакованные мицеллы (например, пластинчатые) агрегировано наибольшее число ионов ДСNa, а при 45 °С – наибольшее число этих ионов агрегировано в менее плотноупакованные мицеллы (цилиндрические). При $t = 20$ °С \bar{V}_2 почти не

зависит от m и количество ионов, агрегированных в ту и другую геометрические формы мицелл, скомпенсировано. Следует подчеркнуть, что речь идет об ионах в поверхностном слое мицелл – противоионах Na^+ и частях углеводородных радикалов, выступающих из абсолютно плотно упакованного ядра.

Отметим некоторое соответствие изотерм $\Phi_v(m)$ и $\bar{V}_2(m)$, рис. 3 и 4. Хотя КМО и ПМО – это разные величины, но все-таки область наименьшей зависимости ПМО от температуры (область стягивания изотерм $\bar{V}_2(m)$), приходящая на $m = 0,35$ (рис. 4), близка к концентрации минимумов ($m \approx 0,33$) КМО.

На рис. 5 представлены изоконцентраты ПМО $\bar{V}_2(t)$ ДСNa в растворах указанных концентраций. Из этого рисунка следуют выводы, согласующиеся с предыдущими. При $m = 0,35$ ПМО \bar{V}_2 изменяется с увеличением температуры минимально; одновременно протекающие процессы контракции и деконтракции ионов в поверхностном слое мицелл при изменении их геометрической формы уравновешиваются, а доли ионов, агрегированных в ту и другую форму, приблизительно равны. Эта концентрация является равновесной.

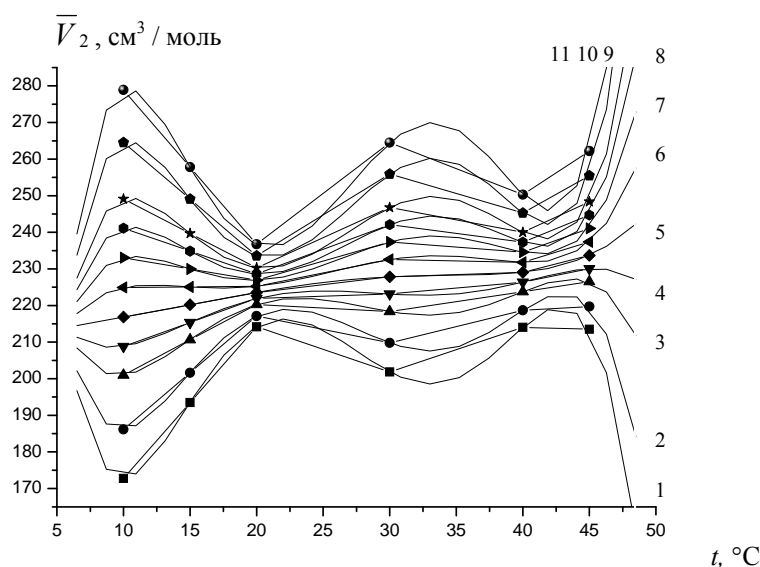


Рис. 5. Изоконцентраты парциальных мольных объемов ДСNa в растворах:

Fig. 5. Isoconcentrates of partial molar volumes of DSNa in aqueous solutions:

- | | | | |
|-------------|--------------|-------------|-------------|
| 1 – 0,28 m; | 2 – 0,30 m; | 3 – 0,32 m; | 4 – 0,33 m |
| 5 – 0,34 m; | 6 – 0,35 m; | 7 – 0,36 m; | 8 – 0,37 m; |
| 9 – 0,38 m; | 10 – 0,40 m; | 11 – 0,42 m | |

Влияние температуры на ПМО \bar{V}_2 для растворов ниже равновесной концентрации $m_{\text{рав.}} = 0,35$ и выше этой концентрации прямо противоположно. Фактически $(\partial\bar{V}_2 / \partial T)_p \equiv \bar{E}_2 -$ это ПМР (ф. 9). При $t = 10$ °С первая группа растворов ($m = 0,36 \div 0,42$) имеет большую долю ионов ДSNa, агрегированных в более плотноупакованные мицеллы (пластинчатые). Вторая группа ($m = 0,28 \div 0,34$), наоборот, меньшую долю таких ионов. Для второй группы растворов при увеличении температуры от 10 до 20 °С $\bar{E}_2 > 0$ и происходит уменьшение указанной доли ионов и увеличение доли ионов, агрегированных в менее плотноупакованные мицеллы (в цилиндрические). Для первой группы растворов $(\partial\bar{V}_2 / \partial T)_p \equiv \bar{E}_2 < 0$, процессы при переходе от 10 до 20 °С прямо противоположны. В точке $t = 20$ °С $(\partial\bar{V}_2 / \partial T)_p = 0$ и соответствующие доли ионов, агрегированных в «плотные» и «рыхлые» мицеллы сравниваются, при $t = t_{\text{рав.}} = 20$ °С наступает равновесие между этими формами мицелл.

Неожиданно наличие состояния системы, близкого к равновесному при $t \approx 42$ °С (сжатие изоконцентрат $\bar{V}_2(t)$), которому предшествуют максимумы ($m > 0,35$) и минимумы ($m < 0,35$) изоконцентрат при 30 °С (рис. 5). При этой температуре ПМР \bar{E}_2 изменяют знаки для низких и высоких концентраций противоположным образом. По-видимому, это связано с изменением свойств растворителя в растворе и будет обсуждаться в дальнейшем.

На рис. 5 представлены экспериментальные точки и аппроксимация зависимости $\bar{V}_2(t)$ полиномом пятой степени $\bar{V}_2(t) = A + B_1t + B_2t^2 + B_3t^3 + B_4t^4 + B_5t^5$ с числом значащих цифр после запятой в коэффициентах, равном пяти. Здесь экстремумы функций приходятся на температуры 21, 33 и 42 °С. Аппроксимация этих функций полиномом 4-й степени с тем же числом значащих цифр несколько смещает соответствующие экстремумы: 17, 30 и 41 °С. Впрочем, эти различия несущественны для эксперимента с шагом по температуре в 10°.

На рис. 6 и 7 представлены изотермы и, соответственно, изоконцентраты ПМО растворителя $\bar{V}_1(m)$ и $\bar{V}_1(t)$. Естественно, что «пове-

дение» функций \bar{V}_1 противоположно «поведению» функций \bar{V}_2 (рис. 4 и 5): $\bar{V}_2(m)$ – возрастающие функции, $\bar{V}_1(m)$ – убывающие, но для различных температур обе группы функций стягиваются при $m \approx 0,35$, т. е. при этой концентрации \bar{V}_1 и \bar{V}_2 почти не зависят от температуры. Это видно также и на соответствующих изоконцентрахах (рис. 5 и 7).

Концентрация $m = m_{\text{рав.}} = 0,35$ является равновесной концентрацией полиморфного перехода, физический смысл которого объяснялся ранее. В геометрическом смысле это переход «цилиндрическая» (или «сфероцилиндрическая») мицелла – «пластинчатая» мицелла, и он соответствует ККМ₃. При тех температурах, для которых функции $\bar{V}_2(t)$ имеют минимум (для функций с $m > 0,35$), изоконцентраты $\bar{V}_1(t)$ имеют соответствующие минимумы и наоборот (рис. 5 и 7).

Для расчетов термических свойств водных растворов важным является достаточно точные значения плотности $\rho_0(t)$ и коэффициента термического расширения $\alpha_0(t)$ воды. Обычно приводимые в литературе экспериментальные данные по этим величинам незначительно различаются не только за счет экспериментальных погрешностей, но и за счет чистоты воды.

Так, плотность воды при соответствующей температуре [19] и наши экспериментальные данные, указанные в скобках (см. табл. 1), следующие: $\rho_0(10$ °С) = 0,99973 (0,99965); $\rho_0(20$ °С) = 0,99823 (0,99814); $\rho_0(30$ °С) = 0,99567 (0,99575); $\rho_0(40$ °С) = 0,99224 (0,99236); $\rho_0(45$ °С) = 0,99026 (0,99031). Наши экспериментальные данные в диапазоне $10 \leq t \leq 45$ °С со средним отклонением от экспериментальных точек, равным 0,001 %, описываются уравнением:

$$\rho_0(t) = 1,0001075 - 4,84 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad (15)$$

Рассчитанные по этим данным коэффициенты термического расширения воды в указанном диапазоне аппроксимируются уравнением

$$\alpha_0(t) = 9,4842 \cdot 10^{-6} \cdot t^{1,004176} \quad (16)$$

со средним отклонением от величин в точках, рассчитанных по эксперименту, равным 1,1 %.

На рис. 8 и 9 представлены изоконцентраты (выборочно) и изотермы коэффициента термического расширения растворов ДSNa.

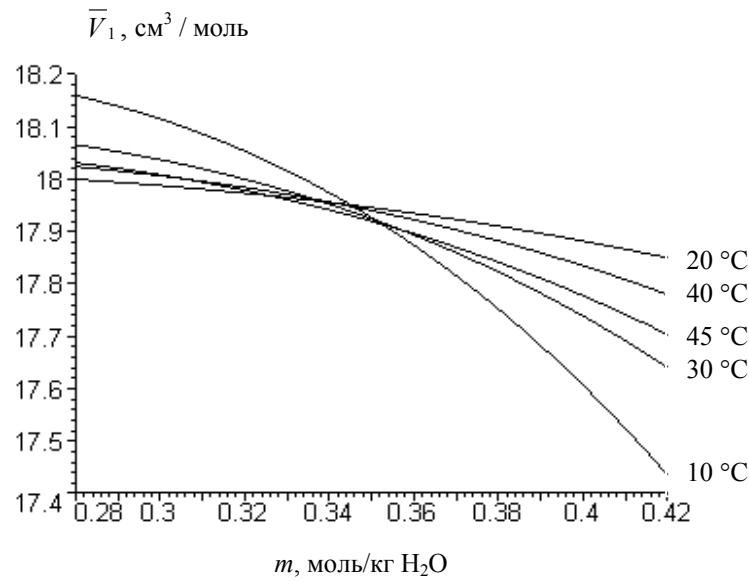


Рис. 6. Изотермы парциального мольного объема растворителя в растворах ДСNa

Fig. 6. Isotherms of the partial molar volume of solvent in DSNa solutions

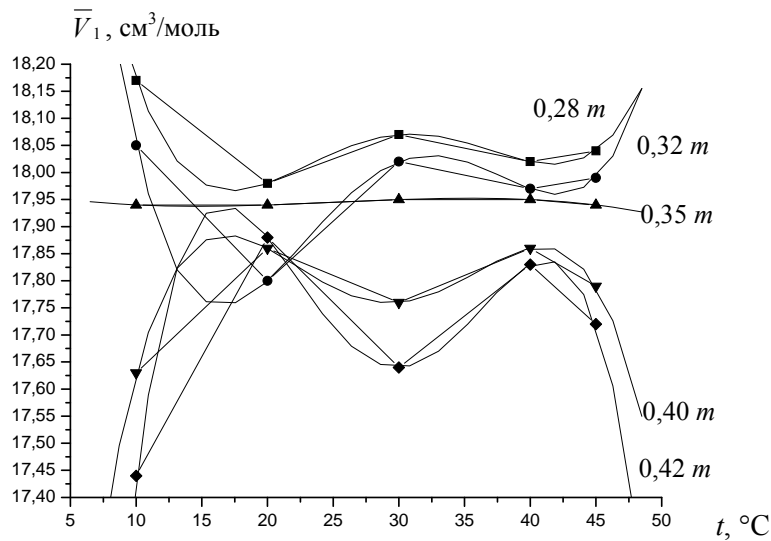


Рис. 7. Изоконцентраты парциального мольного объема растворителя в растворах ДСNa

Fig. 7. Isoconcentrates of the partial molar volume of solvent in DSNa solutions

Очевидно, что с температурой α линейно возрастает, лишь для чистого растворителя при 30 °C наблюдается небольшой излом, что можно связать с минимальной теплоемкостью воды при этой температуре. При $t \approx 36$ °C зависимость α от m минимальна, что можно видеть и на изотермах (рис. 9). Изотермы обнаруживают максимумы при

относительно низких температурах ($t < 36$ °C) и минимумы при более высоких ($t > 36$ °C), соответствующих равновесной концентрации $m_{\text{равн.}} \approx 0,35$. Изотермы $\alpha(m)$ аппроксимируются параболой $\alpha = A + B_1m + B_2m^2$. Приравнивая производную $(\partial\alpha / \partial m)_T$ нулю, можно найти концентрации экстремумов: $m_{\text{экстр.}} = -B_1 / B_2$ для

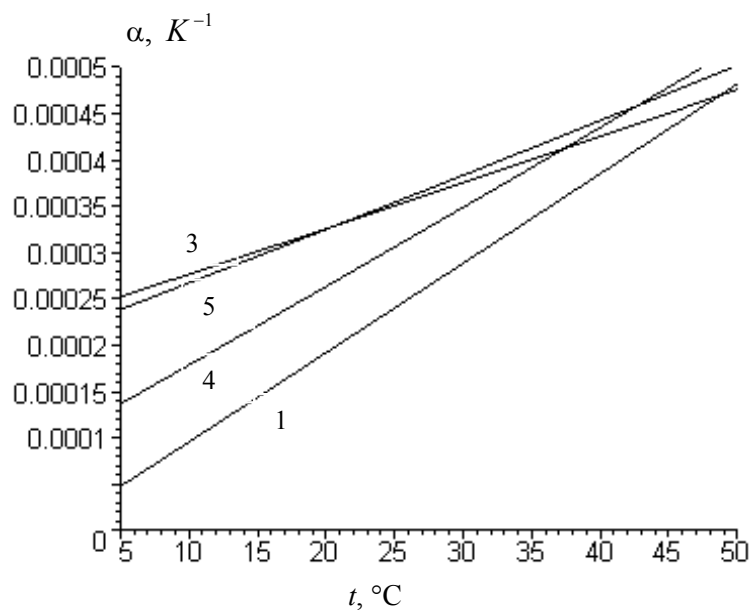


Рис. 8. Зависимость коэффициентов термического расширения воды (α_0) и раствора в воде ДСNa (α) от температуры:

Fig. 8. Dependence of thermal expansion coefficients of water (α_0) and aqueous solution of DSNa (α) as a function of temperature:
 1 – α_0 , 3 – 0,32 m, 4 – 0,36 m, 5 – 0,40 m

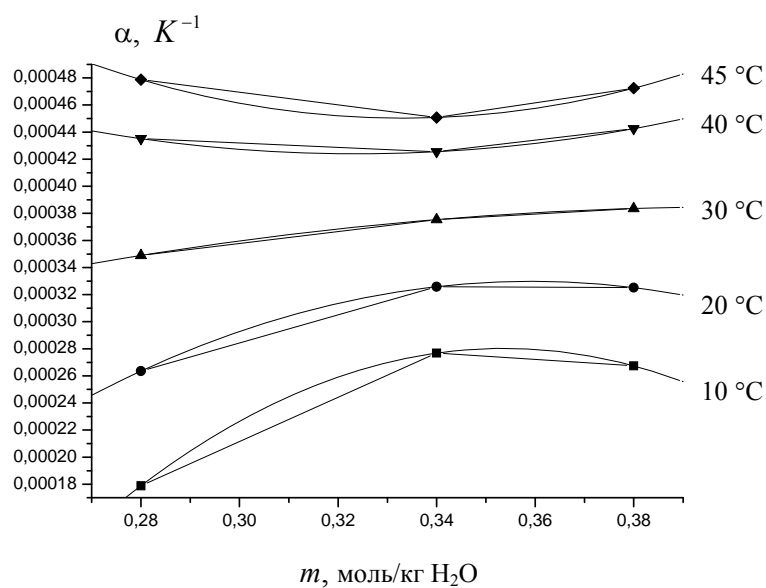


Рис. 9. Изотермы коэффициента термического расширения растворов ДСNa
 Fig. 9. Isotherms of the thermal expansion coefficient of DSNa in aqueous solutions

каждой температуры и оценить ошибку в определении этого равновесного значения. Так для $t = 10\text{ }^\circ\text{C}$ $A = -0,00206$; $B_1 = 0,01323$; $B_2 = -0,01870$ и, например, при $m = 0,28$; $\alpha = 1,783 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, $m_{\text{max}} = 0,354$. Среднее значение моляльности в экстремальных точках по всем рассматриваемым температурам составляет $m_{\text{экстр.}} \approx 0,35 \pm 0,04$.

Вычисление ПМР ДSNa $\bar{E}_2 = (\partial \bar{V}_2 / \partial T)_p$ дает следующие интересующие нас параметры (рис. 10 и 11): $m_{\text{равн.}} \approx 0,34$, температуры, при которых ПМР не зависит от концентрации, равны 17, 31 и 42 $^\circ\text{C}$ (узлы изоконцентрат ПМР). С учетом экспериментальных и аппроксимационных погрешностей эти величины вполне согласуются с ранее полученными и подтверждают их интерпретацию. Если ПМО \bar{V}_2 агрегированного в мицеллы вещества значительно возрастает с концентрацией при 10 $^\circ\text{C}$ (рис. 4), то возможности его увеличения при малом возрастании температуры, определяемые производной $(\partial \bar{V}_2 / \partial T)_p$ падают (рис. 10). В точках экстремумов изоконцентрат $\bar{V}_2(t)$ (рис. 5) ПМР $\bar{E}_2 \approx 0$ и не зависит от m , что и подтверждается на рис. 10.

Ранее было показано, что процесс перестройки структуры и формы мицелл может моделироваться мономолекулярной обратимой реакцией [6, 13]. Использование квазихимического подхода в данном случае предполагает монодисперсность мицелл (в пределах данной концентрации), что в случае малых ионных мицелл вполне приемлемо [6, 17], а также равную единице степень мицеллизации. В качестве стандартного состояния необходимо выбрать одномолярный раствор, ибо моляльность не зависит от температуры. При этом с увеличением температуры из «плотных» мицелл образуются «рыхлые»: в данном случае из пластинчатых мицелл – цилиндрические. Константа равновесия определяется отношением соответствующих концентраций, а энергия Гиббса – ее стандартным значением [6, 13]:

$$K_c = C_{\text{ц}} / C_{\text{пл.}}; \Delta G_T = \Delta G_T^0 = -\frac{1}{n} \cdot RT \ln K_c, \quad (17)$$

где $C_{\text{ц}}$, $C_{\text{пл.}}$ – молярная концентрация ионов вещества, агрегированных в цилиндрические и пластинчатые мицеллы соответственно; n – число агрегации в цилиндрической мицелле. При этом

$$C_{\text{ц}} + C_{\text{пл.}} = \text{ККМ}_3. \quad (18)$$

Доли молекул (ионов), агрегированных в мицеллы той или другой геометрической формы, можно оценить, используя КМО или ПМО, конечно, только в рамках экспериментальных концентраций и температур. Известно, как связаны молярность C , плотность ρ , молярная масса растворенного вещества μ_2 и моляльность m раствора: $C = 10^3 \rho / \mu_2$; $C = \rho m / (\mu_2 m \cdot 10^{-3}) + 1$.

При μ_2 (ДСNa) = 260,31227 г/моль, $(\mu_2 m) / 10^3 \ll 1$ при $0,28 \leq m \leq 0,42$. Тогда $C \approx \rho m$. Используя уравнение (3) и приведенные выше соотношения связи, нетрудно найти, что $C \approx 10^3(2 - \rho/\rho_0) / \Phi_v$. При всех изучаемых концентрациях и температурах $1,002 \leq (\rho/\rho_0) \leq 1,027$, $(\rho/\rho_0) \approx 1$ и $C \approx 10^3 / \Phi_v$. Используя также уравнение (4), получим:

$$K_c = \frac{C_{\text{ц}}}{C_{\text{пл.}}} \approx \frac{\Phi_{v(\text{пл.})}}{\Phi_{v(\text{ц.})}} \approx \frac{\left[\bar{V}_2 - m \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial m} \right) \right]_{(\text{пл.})}}{\left[\bar{V}_2 - m \left(\frac{\partial \Phi_v}{\partial m} \right) \right]_{(\text{ц.})}}. \quad (19)$$

Для вычисления $K_c(t)$ можно использовать данные для изоконцентраты $\bar{V}_2(t)$ (рис. 5) и соответствующие аппроксимации $\Phi_v(m)$. Если на рис. 5 провести вертикальные сечения по температуре, в качестве данных для пластинчатой мицеллы использовать изоконцентрату $m = 0,42$ (для которой в пластинчатую мицеллу сгруппировано заведомо наибольшее количество ионов ДSNa), а для цилиндрической – изоконцентрату $m = 0,28$, то можно получить следующие результаты, имея в виду, что доля ионов, агрегированных в пластинчатые мицеллы $\alpha_{\text{пл.}} = 1 / (K_c + 1)$ (табл. 2).

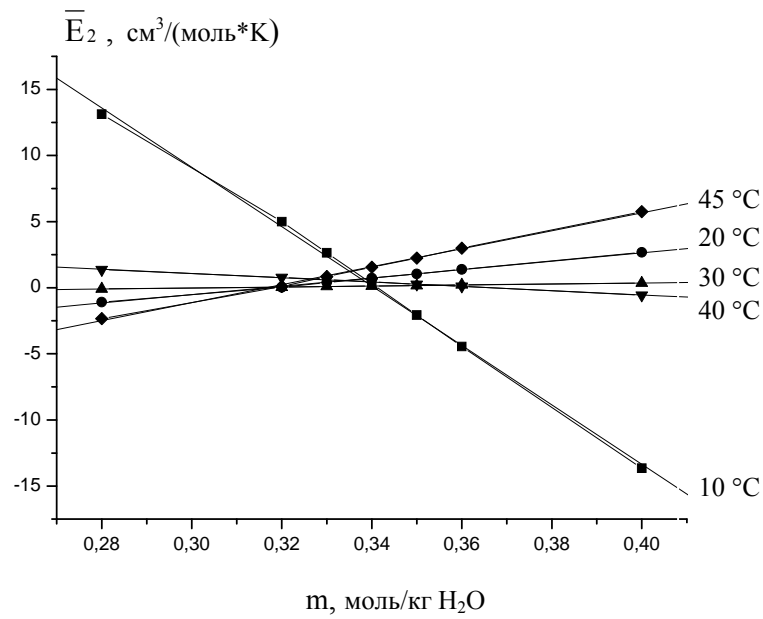


Рис. 10. Изотермы парциальной мольной расширяемости ДСNa в растворах
 Fig. 10. Isotherms of partial molar extensibility of DSNa in aqueous solutions

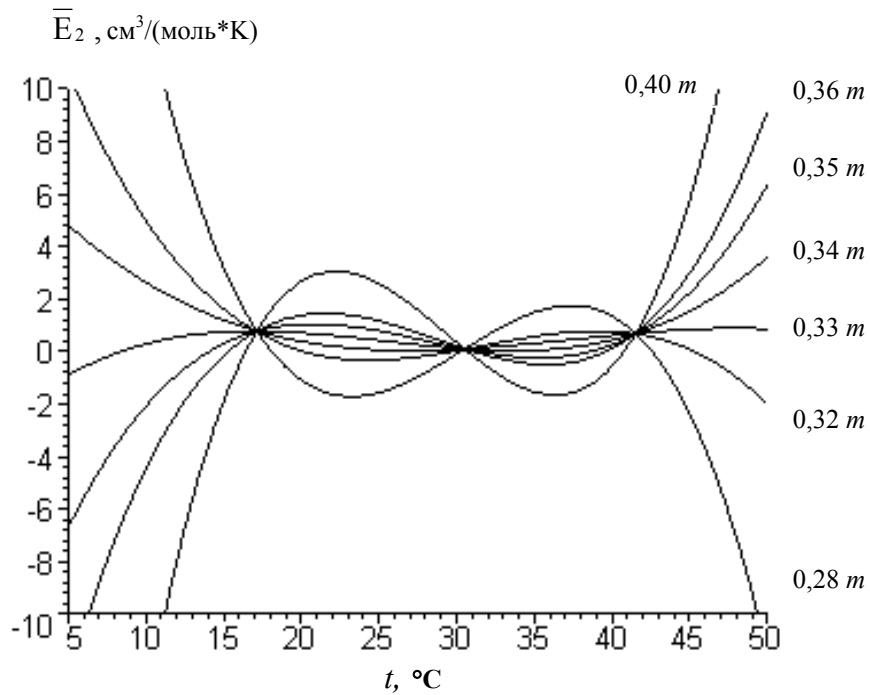


Рис. 11. Изоконцентраты парциальной мольной расширяемости ДСNa в растворах
 Fig. 11. Isoconcentrates of partial molar extensibility of DSNa in aqueous solutions

Таблица 2. Процент молекул, агрегированных в пластинчатые ($\alpha_{пл.}$) и цилиндрические ($\alpha_{ц.}$) мицеллы и концентрационные константы равновесия K_c между ними при концентрации ПАВ 0,35 m Table 2. Percentage of molecules aggregated into plate-like (α_p) and cylindrical (α_c) micelles, and concentration equilibrium constants K_c between them at 0,35 m

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30	35	40	42	45
K_c	0,619	0,731	0,921	1,138	1,310	1,356	1,171	1,120	1,22
$\alpha_{пл.}, \%$	61,8	57,8	51,9	46,8	43,3	42,4	46,1	47,2	44,9
$\alpha_{ц.}, \%$	38,2	42,2	48,1	53,2	56,7	57,6	53,9	52,8	55,1

Приводимые значения K_c не являются термодинамическими константами равновесия. Это условные константы, ибо условно принято, что на концах концентрационного интервала все ионы ДСNa сосредоточены либо в цилиндрических мицеллах ($m = 0,28$), либо в пластинчатых ($m = 0,42$). Однако эти константы дают правильное представление о распределении ионов в мицеллах одной и другой геометрической формы, соответствующее распределению ПМО. Эти константы следует отнести к равновесной концентрации $m = (0,42 + 0,28) / 2 = 0,35 m$. Из таблицы следует, что $t = 20 ^\circ\text{C}$ является равновесной температурой трансформации формы мицелл: K_c близка к 1, а α – к 50 %. Второе, близкое к равновесному состояние при $t = 42 ^\circ\text{C}$ ($K_c \approx 1,12$, $\alpha_{пл.} \approx 47,2 \%$, $\alpha_{ц.} \approx 52,8 \%$), соответствует второму минимуму на изоконцентрате $\bar{V}_2(t)$, (рис. 5). Уже отмечено, что при $t \approx 20$ и $40 ^\circ\text{C}$ наблюдаются максимумы на изоконцентратах ПМО \bar{V}_1 растворителя для $m > 0,35$ и минимумы для $m < 0,35$ (рис. 7). Минимальные значения при этих температурах (20 и $40 ^\circ\text{C}$) принимают и ИПМО растворенного вещества \bar{V}_2^E (графики не приведены).

Появление второго экстремума температуры ($42 ^\circ\text{C}$), соответствующего преобразованию формы мицелл (рис. 5) связано, по-видимому, с изменением свойств растворителя: при $30 ^\circ\text{C}$ минимальна теплоемкость воды. Последняя, как было показано в [13] на примере межмицеллярного перехода, соответствующего ККМ₂ для растворов ДСNa, оказывает сильное влияние на термодинамику перехода. В частности, при $30 ^\circ\text{C}$ оказывается максимальной теплоемкость перехода $\Delta\bar{C}_{p2}$, что приводит к перемене знака ПМР $\bar{E}_2 = (\partial\bar{V}_2 / \partial T)_p$ с «-» на «+» при низких концентрациях, и наоборот.

Это вызывает смещение первоначального равновесия и приводит к появлению более высокой равновесной температуры. В данном случае этот процесс иллюстрирует рис. 11.

Вот предположения, которые в дальнейшем следует проверить экспериментально. Если равновесие смещается в сторону более высокой температуры, при которой более стабильны «рыхлые» мицеллы (в данном случае цилиндрические), то межмицеллярный переход (рассматриваемый в контексте повышения температуры) «диск–цилиндр» должен быть эндотермическим, согласно принципу Ле-Шателье. С повышением температуры эндотермичность ΔH должна уменьшаться, и, соответственно, повышаться стабильность цилиндрических мицелл.

Используя геометрические соображения, а также ПМО \bar{V}_2 , можно оценить важнейший мицеллярный параметр – числа агрегации, точнее, отношение этих чисел в сфероцилиндрических и пластинчатых мицеллах. Последние образуют плоский бислой молекул (ионов), ограниченный тороидальными краями (дискообразный).

Вообще геометрическая форма прямых мицелл зависит от условий упаковки и размеров полярных функциональных групп на поверхности углеводородного ядра, прежде всего от «посадочной» площади [11, 17].

В идеальном случае диаметр сфероцилиндрических мицелл и толщина дискообразных равны $2l_c$ (l_c – длина углеводородного радикала ДСNa, равная 14, 15 Å). Тогда [17]:

$$V_{ц} = \pi l_c^2 (L + 4l_c / 3); A_{1ц} = 2\pi l_c L; A_{2ц} = 4\pi l_c^2, \quad (20)$$

где L – длина цилиндрической части сфероцилиндрической мицеллы, $V_{ц}$ – ее объем, $A_{1ц}$ – боковая поверхность, $A_{2ц}$ – торцевая поверхность такой мицеллы. Для дискообразной мицеллы:

$$V_{пл.} = \pi l_c (2R^2 + \pi R l_c + 4l_c^2 / 3),$$

$$A_{1пл.} = 2\pi R^2, \quad A_{2пл.} = 2\pi l_c (\pi R + 2l_c), \quad (21)$$

где R – радиус плоской поверхности диска.

Очевидно, что

$$\frac{V_{\text{ц}}}{V_{\text{пл.}}} = \frac{n_{\text{ц}}}{n_{\text{пл.}}} = \frac{l_{\text{с}}L + (4/3) \cdot l_{\text{с}}^2}{2R^2 + \pi R l_{\text{с}} + (4/3) \cdot l_{\text{с}}^2}, \quad (22)$$

где $n_{\text{ц}}$ и $n_{\text{пл.}}$ – соответствующие числа агрегации. Сравнение этих параметров можно производить при $L = 2R$. Ранее при исследовании термодинамики межмицеллярного перехода в растворах ДСNa, соответствующего ККМ₂, было найдено, что $n_{\text{ц}} \approx 95$ [13]. Объем мицеллярного ядра $V_{\text{ц}} = n_{\text{ц}} \cdot V_{\text{с}}$, где $V_{\text{с}} = 296,4 \text{ \AA}^3$ – объем углеводородного радикала в молекуле ДСNa. Тогда $n_{\text{ц}} \cdot V_{\text{с}} = \pi l_{\text{с}}^2 (L + 4l_{\text{с}}/3)$, отсюда

$$L = \frac{n_{\text{ц}} \cdot V_{\text{с}}}{\pi \cdot l_{\text{с}}^2} - \frac{4}{3} \cdot l_{\text{с}}, \quad R = \frac{n_{\text{ц}} \cdot V_{\text{с}}}{2\pi \cdot l_{\text{с}}^2} - \frac{2}{3} \cdot l_{\text{с}}. \quad (23)$$

При $n_{\text{ц}} = 95$, получим $n_{\text{пл.}} \approx 115$.

Условимся считать, как и ранее при расчетах $K_{\text{с}}$ и α , что при самых низких температурах и самых высоких концентрациях (из экспериментального диапазона это $10 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0,42 \text{ м}$) почти все молекулы ДСNa агрегированы в плоские мицеллы, и наоборот, при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ и $0,28 \text{ м}$ – в цилиндрические. При этом $\bar{V}_2 \sim m$, и числа агрегации $n \sim m$. Первое следует из экспериментальных данных (рис. 4), а второе – из квазихимического подхода к межмицеллярным переходам [6]. Тогда очевидно, что $n \sim \bar{V}_2$ и

$$\frac{n_{\text{ц}}}{n_{\text{пл.}}} \approx \frac{\bar{V}_2(0,28 \text{ м}, 45 \text{ }^\circ\text{C})}{\bar{V}_2(0,42 \text{ м}, 10 \text{ }^\circ\text{C})}. \quad (24)$$

Из экспериментальных данных рассчитано, что $\bar{V}_2(0,28 \text{ м}, 45 \text{ }^\circ\text{C}) = 213,5105 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\bar{V}_2(0,42 \text{ м}, 10 \text{ }^\circ\text{C}) = 277,6239 \text{ см}^3/\text{моль}$, тогда при $n_{\text{ц}} = 95$ получим $n_{\text{пл.}} = 123$, что вполне согласуется с оценкой, полученной из геометрических соображений.

Конечно, для уверенной интерпретации структурных превращений в мицеллярных растворах, построения соответствующих моделей и выявления роли растворителя, знания лишь объемных свойств растворов и их зависимости от температуры недостаточно. Необходимо экспериментальное изучение температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости растворов, вычисления термодинамических потенциалов и особенно энтропии рассматриваемых процессов.

Заключение

Плотность растворов – удивительно информативная их характеристика. По концентрационной и температурной зависимости плотностей мицеллярных растворов ионного ПАВ – ДСNa – оказалось возможным идентифицировать изменение формы мицелл от цилиндрической в дискообразную, описанную ранее [20], а также, используя метод ПМВ, определить важнейшие характеристики этого процесса и оценить числа агрегации и константы равновесия.

В развитие этих исследований предполагается изучение теплоемкостей этих же растворов методом прецизионной сканирующей калориметрии и вычисление термодинамических функций полиморфного мицеллярного перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области РФ, грант № 15-43-03003 (p_центр_a) и частично в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ, НИР № 16.1037.2017/ПЧ.

Список литературы / References

1. Бродская Е. Н. Компьютерное моделирование мицеллярных систем // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74, № 2. С. 167–186. [Brodskaya E.N. Computer simulations of micellar systems. *Colloid. J.*, 2012, **74** (2), 154–171. DOI: 10.1134/S1061933X12020020].
2. Smit B., Frenkel D. Understanding molecular simulation: From algorithm to applications. New York: Academic Press, 2002.
3. Смирнова Н.А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // *Успехи химии.* 2005. Т. 74, № 2. С. 138–154. [Smirnova N.A. Phase behavior and form self surfactant blends solutions. *Russian chemical Reviews*, 2005, **74** (2), 138–154. (in Russ.)].
4. Усъяров О. Г. Двойной электрический слой мицелл ионных ПАВ в присутствии фонового электролита. 1. Низкоконцентрированные мицеллярные растворы додецилсульфата натрия // *Коллоид. 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. J.*, 2007, **69** (1), 95–102. DOI: 10.1134/S1061933X07010139].

5. Kim D.H., Oh S.G., Cho C.G. Effects of Cs and Na ions on the interfacial properties of dodecyl sulfate solutions. *J. Colloid Polym. Sci.* 2001, **279** (1), 39–45. DOI: 10.1007/s003960000393.
6. Сердюк А. И., Кучер Р. В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев : Наукова Думка, 1987. 205 с. [Serdyuk A.I., Kucher R.V. Micellar transitions in solutions of surfactant. Kiev : Naukova Dumka, 1987, 205 p. (in Russ.)].
7. Carlton R.J., Hunter J.T., Miller D.S., Abbasi Reza, Mushenheim P.C., Tan S.Na, Abbott N.L. Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*, 2013, **1** (1), 29–51. DOI: 10.1080/21680396.2013.769310.
8. Сердюк А. И., Наумов А. В., Червонцева Н. И. Влияние строения ионных ПАВ на перестройку мицелл из сферической формы в несферическую в их водных растворах // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47, № 2. С. 330–336. [Serdyuk A.I., Naumov A.V., Chervontseva N.I. Influence of the structure of ionic surfactants on the restructuring of micelles from spherical to non-spherical in their aqueous solutions. *Colloid. J.*, 1985, **47** (2), 330–336. (in Russ.)].
9. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М. : Мир, 1966. 320 с. [Shinoda K., Nakagawa T., Tamamusi V., Isemura T. Colloidal surfactants. Physicochemical properties. M. : Mir, 1966, 320 p. (in Russ.)].
10. Saito M., Moroi J., Matuura R. Dissolution and micellization of sodium *n*-alkylsulfonates in water. *J. Colloid Interface Sci.* 1982, **88** (2), 578–583. DOI: 10.1016/0021-9797(82)90286-7.
11. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. 2-е изд. М. : БИНОМ, 2007. 528 с. [Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. 2nd ed. Moscow : BINOM, 2007, 528 p. (in Russ.)].
12. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П., Быкова В.В. Термодинамическое исследование растворов децилсульфата натрия в области второй критической концентрации мицеллообразования. 1. Объемные и теплоемкостные свойства // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71, № 6. С. 766–774. [Kuznetsov V.S., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Zherdev V.P. Thermodynamic study of sodium decyl sulfate solutions in the region the second critical micellization concentration: 1. Volumetric and heat capacity properties. *Colloid Journal*, 2009, **71** (6), 784–792. DOI: 10.1134/S1061933X09060076].
13. Кузнецов В. С., Усольцева Н. В., Жердев В. П., Быкова В. В. Термодинамическое исследование растворов децилсульфата натрия в области второй критической концентрации мицеллообразования. 2. Термодинамические функции полиморфного мицеллярного перехода и составляющие его энергии Гиббса // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72, № 2. С. 211–218. [Kuznetsov V.S., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Zherdev V.P. Thermodynamic study of sodium decyl sulfate solutions in the region of second critical micelle concentration: 2. Thermodynamic functions of polymorphic micellar transition and components of its Gibbs energy. *Colloid Journal*, 2010, **72** (2), 216–223. DOI: 10.1134/S1061933X10020110].
14. Кузнецов В. С., Усольцева Н. В., Быкова В. В., Жердев В. П., Ананьева Г. А. Термодинамические характеристики истинных водных растворов децилсульфата натрия // *Журн. физич. химии.* 2002. Т. 76, № 6. С. 1077–1081. [Kuznetsov V.S., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Zherdev V.P., Anan'eva G.A. Heat capacities of true aqueous solutions of sodium decyl sulfate. *Russian Journal of Physical Chemistry, A*, 2002, **76** (6), 964–968].
15. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М. : Высшая школа, 1982. 319 с. [Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M. : High School, 1982, 319 p. (in Russ.)].
16. Абросимов В. К., Агафонов А. В., Чумакова Р. В. Биологические вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М. : Наука, 2001. 403 с. [Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Chumakova R.V. Biologically active substances in solutions: structure, thermodynamics, reactivity. M. : Science, 2001, 403 p. (in Russ.)].
17. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб. : Химия, 1992. 280 с. [Rusanov A.I. Micelle formation in surfactant solutions. St.-Petersburg : Chemistry, 1992, 280 p. (in Russ.)].
18. Rusanov A.I., Nekrasov A.G. One More Extreme near the Critical Micelle Concentration: Optical Activity. *Langmuir*, 2010, **26** (17), 13767–13769. DOI: 10.1021/la102514a.
19. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л. : Гидрометеиздат, 1975. 280 с. [Eisenberg D., Kautzman W. The Structure and Properties of Water. Oxford University Press, New York, 1969. 300 p.].
20. Dörfler H.-D. Grenzflächen und Kolloidchemie. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994, 598 s.

Поступила в редакцию 15.02.2017 г.
Received 15 February 2017