

УДК 541.18:661.185.2

В. С. Кузнецов, А. П. Блинов, Н. В. Усольцева

ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ИОННОЙ МИЦЕЛЛЫ В МОДЕЛИ ЭЛЛИпсоИДА ВРАЩЕНИЯ

HYDROPHOBIC SURFACE PROPERTIES IN IONIC MICELLE USING ELLIPSOID OF REVOLUTION MODEL

Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

В настоящей работе развивается модель мицеллы ПАВ в форме эллипсоида вращения с малым фактором формы. При условиях плотной упаковки молекул в ядре мицеллы и равномерного распределения заряда на ее поверхности вычислены гидрофобные свойства такой мицеллы: величина и доля незэкранированной (гидрофобной) поверхности, степень ионизации, поверхностное натяжение и соответствующая поверхностная энергия. Для вычисления поверхностного натяжения используются два уравнения Лапласа – классическое уравнение и обобщенное. Обобщенное (дифференциальное) уравнение Лапласа интегрируется в квадратурах. Все результаты представлены в приведенном виде как функции фактора формы (и числа агрегации) эллипсоидальной мицеллы. В условиях равновесного состояния мицеллярного перехода «сфера – эллипсоид» при малых факторах формы эллипсоида обнаружены минимумы поверхностной энергии мицеллы. Верификация результатов проводится на примере мицеллярного водного раствора децилсульфата натрия.

Ключевые слова: ионная мицелла, гидрофобные свойства, поверхностное натяжение, эллипсоид вращения, уравнения Лапласа.

Today the micelle model of surfactant in ellipsoid of revolution form with small aspect ratio is developed. On condition that the molecule in micelle nucleus is packed densely and the charge on its surface is arranged evenly, the hydrophobic properties of this micelle, such as magnitude and fraction of free hydrophobic surface, ionicity, surface tension and corresponding surface energy were determined. There are two Laplace's equations (fundamental and generalized) were used for surface tension calculation. Laplace's generalized (differential) equation is integrated in quadratures. All the results are represented in the reduced form as the function of aspect ratio and aggregation number of ellipsoidal micelle. At the equilibrium state of the micellar transition "sphere – ellipsoid" with small aspect ratio of the ellipsoid the minimum of the micelle surface energy were determined. Verification of the results is carried out by the example of the micellar aqueous solution of sodium decyl sulfate.

Key words: ionic micelle, hydrophobic properties, surface tension, ellipsoid of revolution, Laplace's equations.

Введение

Несмотря на развитие новых экспериментальных методов научных исследований, часто их средств бывает недостаточно, особенно если речь идет об интерпретации нано- и мезоявлений. И здесь не обойтись без системы тех или иных теоретических моделей [1, 2]. Это в полной мере относится к исследованиям молекулярных агрегатов, в первую очередь мицелл ПАВ, растворы которых имеют широчайший круг технологических приложений [3].

Не касаясь здесь методов численного и компьютерного моделирования растворов ПАВ [4], отметим, что процесс мицеллообразования в рамках молекулярно-термодинамического моделирования рассматривается на основе квазихимического подхода [3], направленного на установление связи между молекулярной структурой мицелл и их агрегативным поведением [1]. В классической капельной модели мицелл, предложенной Тэнфордом [5], развитой в работах Руkenштейна, Нагараджана [6] и Русанова [3, 7] предполагается полное погружение углеводородных цепей дифильных молекул ПАВ в ядро мицеллы и их плотная несжимаемая упаковка. В квазикапельной модели допускается частичное проникновение молекул воды в ядро мицеллы [8], что в некоторых случаях подтверждается модельными молекулярно-динамическими расчетами [9], однако не для анионных ПАВ [10].

В случае крупных молекулярных агрегатов (порядка 100 нм) современные методы исследования структуры позволяют непосредственно оценивать форму и размеры объекта, например, метод малоуглового рассеяния нейтронов [11]. Классические же ионные мицеллы ПАВ, как известно, имеют размеры порядка единиц нанометров. В этом случае актуальна разработка структурно-геометрических моделей [3]. При этом постулирование формы мицеллы (на тех или иных основаниях), соответствие их упаковочным критериям и дальнейшее использование является прямой задачей при изучении полиморфизма мицелл [3].

Известно, что между классическими геометрическими формами мицелл – сферической и стержнеобразной (соответственно, мицеллы Хартли и Дебая) существуют мицеллы промежуточных сфероидальных форм, моделируемых, как правило, эллипсоидами [3, 12]. Преимущество описания указанных промежуточных форм прямых мицелл с помощью геометрического образа двухосного эллипсоида было показано на основании известного уравнения упаковки [13], а также на основании этого уравнения и дифференциальной геометрии [14]. Термодинамический эксперимент по определению термодинамических функций асимметризации сферических мицелл в водном растворе децилсульфата натрия (ДСН) показал существование в растворе сфероидальных мицелл с малым фактором формы и был интерпретирован согласно модели эллипсоида вращения [15]. Модель использовалась также для исследования анизотропии поверхностного натяжения (ПН) в анионных мицеллах промежуточных форм [14]. Таким образом, постулирование эллипсоидальной модели в данном случае является обоснованным экспериментально и теоретически. Однако всю совокупность свойств мицеллы как молекулярного агрегата нельзя рассматривать в отрыве от его ближайшего ионного окружения (мицеллярная ячейка). Вместе с тем гидрофобные свойства поверхности ионной мицеллы могут быть изучены относительно независимо от диффузной части ДЭС. Последнее возможно при рассмотрении равновесных состояний при полиморфных переходах, когда термодинамические параметры электролита (концентрация, температура, диэлектрическая проницаемость) в почти равной степени оказывают влияние на свойства поверхности как сферических, так и близких к ним сфероидальных мицелл. При

этом расчет гидрофобных свойств поверхности ионных мицелл производится в настоящей работе в относительных единицах, т.е. соответствующие параметры для эллипсоидальных мицелл делятся на таковые для нормирующей сферической мицеллы.

В настоящей работе развивается модель двухосного эллипсоида (эллипсоида вращения) для ионных мицелл с небольшим фактором формы. В зависимости от фактора формы (и, соответственно, числа агрегации) вычисляются степень ионизации и доля поверхности, не экранированной от растворителя противоионами плотного слоя (гидрофобная поверхность). Рассматриваются аппроксимации для углового распределения ПН при использовании классического и обобщенного уравнений Лапласа. В соответствии с этими результатами вычисляется энергия, обусловленная ПН мицеллы (гидрофобная энергия (ГЭ)). Полученные результаты нормируются к таковым для сферической мицеллы, радиус которой равен малой полуоси эллипсоидальной (эллипсоидальная мицелла получается как бы вытягиванием из сферической). Степень связывания противоионов нормирующей сферической мицеллы соответствует концентрационной области совместного существования в растворе эллипсоидальных и сферических мицелл [15]. Верификация результатов проводится на примере мицелл ДСН.

Параметры модели

Основные положения модели ионной мицеллы в форме эллипсоида вращения сводятся к следующим допущениям:

1. плотная упаковка гидрофобных частей молекул ПАВ в ядре мицеллы согласно капельной модели;
2. равномерное распределение зарядов на поверхности мицеллы в случае малых факторов формы моделирующего эллипсоида;
3. постоянство малой полуоси соответствующего эллипсоида при увеличении объема мицеллы (и числа агрегации).

Геометрическая составляющая модели основана на следующем. Если a и b – большая и малая полуоси эллипсоида вращения, а l_c – развернутая длина неразветвленного углеводородного радикала молекулы ПАВ, то при рассмотрении гидрофобных взаимодействий в мицелле полагаем, что

$$b = l_c; \quad a = z l_c; \quad z = (a/b) > 1; \quad e = \sqrt{1 - b^2/a^2} = \sqrt{1 - 1/z^2}, \quad (1)$$

где z – фактор формы эллипсоида вращения, e – эксцентриситет эллипса в главном продольном сечении эллипсоида вращения.

Уравнение эллипса в главном продольном сечении эллипсоида, как известно, имеет вид:

$$R(t) = l_c \sqrt{1 - (1 - z^2) \cos^2 t}, \quad (2)$$

где t – параметрический (эксцентрический) угол, который связан с полярным углом θ между длинной осью вращения эллипсоида и радиусом – вектором $\vec{R}(t)$, характеризующим положение произвольной точки поверхности относительно центра эллипсоида, посредством следующего соотношения:

$$\operatorname{tg} t = z \cdot \operatorname{tg} \theta. \quad (3)$$

Равенство (3) отвечает тому очевидному обстоятельству, что $X = R \cos \theta$ и $Y = R \sin \theta$. В сферическом случае $z = 1$, $R = l_c$, при $z > 1$ и $t = 0$ $R = z l_c \equiv a$, при $t = \pi/2$ $R = l_c \equiv b$. Заметим также, что согласно (3) $t = 0$ при $\theta = 0$ и $t = \pi/2$ при $\theta = \pi/2$, т. е. параметрический угол t и реальный полярный угол θ совпадают лишь на полюсе

мицеллы (в точках наименьшей кривизны поверхности эллипсоида, $t = \theta = \pi/2$) и на экваторе (в точках наибольшей кривизны, $t = \theta = 0$).

Методом дифференциальной геометрии можно показать, что главное поперечное сечение эллипсоида, перпендикулярное касательной плоскости в данной точке поверхности, ограничивается эллипсом (в частном случае, на полюсе эллипсоида – окружностью). Это обстоятельство дает возможность найти радиусы кривизны R_1 и R_2 произвольного элемента эллипсоидальной поверхности в главных продольном и поперечном сечениях [16]:

$$R_1 = \frac{z^2 R_2^3}{b^2} = \frac{z^2 R_2^3}{l_c^2} = \frac{l_c}{z} v^{3/2};$$

$$R_2 = b \sqrt{1 - e^2 \cos^2 t} = \frac{l_c}{z} \sqrt{z^2 + (1 - z^2) \cos^2 t} = \frac{l_c}{z} v^{1/2}, \quad (4)$$

где
$$v \equiv v(z, t) = 1 - e^2 \cos^2 t = z^2 + (1 - z^2) \cos^2 t. \quad (5)$$

Отсюда следует, что на полюсе мицеллы ($t = \theta = \pi/2$) радиусы кривизны поверхности в главных сечениях (эллипс, круг) есть

$$R_1 = z^2 l_c \text{ и } R_2 = l_c, \text{ а на экваторе } R_1 = R_2 = l_c / z. \quad (6)$$

Формула для площади поверхности двухосного эллипсоида, выраженная через e (или z) и l_c имеет вид:

$$S(z) = 2\pi ab \left(\sqrt{1 - e^2} + (\arcsin e)/e \right) =$$

$$= 2\pi z l_c^2 \left[\frac{1}{z} + \frac{z}{\sqrt{z^2 - 1}} \left(\arcsin \frac{\sqrt{z^2 - 1}}{z} \right) \right] \equiv 2\pi z l_c^2 \varphi(z). \quad (7)$$

Зависимость $S(z)$ близка к прямолинейной. В пределе при $a \rightarrow b$, $z \rightarrow 1$ ($e \rightarrow 0$),

$\lim_{e \rightarrow 0} \frac{\arcsin e}{e} = 1$, и эллипсоидальная модель мицеллы трансформируется в сферическую с радиусом l_c и площадью поверхности $4\pi l_c^2$.

Поверхностная плотность заряда и степень ионизации мицеллы

Согласно классической электростатике плотность заряда проводящей поверхности обратно пропорциональна ее кривизне в данной точке. Однако совокупные электростатические взаимодействия в первом координационном слое мицеллы и специфическая адсорбция [17] ограничивают свободу перемещения связанных ионов в пределах плотного слоя в соответствии с кривизной поверхности мицеллы; последнюю можно считать слабо проводящей, а заряд равномерно «размазанным» по поверхности, что предполагалось еще Тартаром [18]. Тогда зависимость поверхностной плотности заряда от параметрического угла соответствующего эллипса незначительна, что дает возможным считать плотности зарядов на поверхности эллипсоидальной $\sigma(z)$ и соответствующей нормирующей сферической мицеллы σ_0 приблизительно одинаковыми.

В пользу последнего говорят следующие соображения. Литературные данные, приведенные в [19], показывают, что поверхностная плотность заряда сферических мицелл ПАВ линейного строения для одного гомологического ряда слабо зависит от их объема (и числа агрегации), а, следовательно, от кривизны поверхности. Так, для алкилсульфатов натрия с числом углеродных атомов от 8 до 12 плотность заряда мицелл

одинакова с точностью около 5 %: $= (5.8 \pm 0.3) \cdot 10^{17} \text{ e}_0/\text{м}^2$ [19]. Это значит, что малая деформация сферической мицеллы с образованием сфероидальной фактически мало изменяет среднюю плотность поверхностного заряда [12, 19]. Плотность зарядов

$$\sigma_0 = \frac{e_0 n_0 (1 - \beta_0)}{4\pi l^2}; \quad \sigma(z) = \frac{e_0 n_0 z (1 - \beta(z))}{2\pi l^2 z \varphi(z)}, \quad (8)$$

где числители дробей (8) представляют собой заряды соответствующих мицелл, а $\varphi(z)$ определяется в (7); e_0 – элементарный заряд, $\beta_0 = N_0/n_0$ – степень связывания противоионов в сферической мицелле, N_0 и n_0 – числа агрегации гидрофильных и гидрофобных ионов для сферической мицеллы, $\beta(z)$ – то же для эллипсоидальной мицеллы, l – радиус сферической и малая полуось эллипсоидальной мицеллы при рассмотрении ее электростатических свойств, $l > l_c$ (заряд мицеллы сосредоточен в поверхностном слое, несколько отстоящем от углеводородной границы ядра, приблизительно на величину эффективного радиуса гидратированного противоиона). Из сравнения объемов эллипсоидальной мицеллы с числом агрегации n и нормирующей сферической мицеллы с числом агрегации n_0 несложно показать, что в рамках принятой модели n является функцией факторов формы эллипсоида: $n = z \cdot n_0$, что отражено в уравнении (8). Из приближенного равенства $\sigma_0 \approx \sigma(z)$ следует:

$$\frac{1 - \beta(z)}{1 - \beta_0} \approx \frac{\varphi(z)}{2}; \quad \beta(z) \approx 1 - \frac{\varphi(z)}{2} (1 - \beta_0), \quad (9)$$

где $\varphi(z) \equiv \frac{1}{z} + \frac{z}{\sqrt{z^2 - 1}} \arcsin \frac{\sqrt{z^2 - 1}}{z}$. При $z \rightarrow \infty$, $\frac{\varphi(z)}{2} \rightarrow \frac{\pi}{4}$; при $z = 1$, $\frac{1 - \beta(z)}{1 - \beta_0} = 1$.

Поверхностное натяжение неравновесной мицеллы и её гидрофобная энергия

Если I и II – внутренняя и внешняя флюидные изотропные фазы разделяющей поверхности мицеллы, то общие условия механического равновесия в поверхностном монослое записывается в виде дифференциального уравнения [20]:

$$\frac{\gamma_{11}}{R_{10}} + \frac{\gamma_{22}}{R_{20}} - \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial l_{10}} - \frac{\partial \gamma_{32}}{\partial l_{20}} = P^I - P^{II},$$

где P^I и P^{II} – давления в соответствующих фазах, γ_{ik} – компоненты тензора ПН, R_{10} , R_{20} , l_{10} , l_{20} – локальные радиусы кривизны и, соответственно, длины дуг элемента монослоя. Анализ этого уравнения показывает, что при исключении перекрестных компонент γ_{31} и γ_{32} в процессе диагонализации тензора ПН [20] можно вычислить лишь отношение ПН в направлениях главных осей эллипсоида вращения (γ_{11}/γ_{22}), что и было сделано в работе [14]. Следовательно, чтобы вычислить модуль ГЭ эллипсоидальной ионной мицеллы, необходимо искать подходы, связанные с некоторыми приближениями.

Мы используем одно из так называемых «обобщенных» уравнений Лапласа, которое определяет условие механического равновесия монослоя по нормали к разделяющей поверхности. Пусть малый элемент этой поверхности изотропен и ведет себя как двумерная жидкость. В этом случае механическое натяжение и термодинамическое

ПН совпадают [3]; для каждого элемента такой поверхности $\gamma_{11} = \gamma_{22} \equiv \gamma$ и обобщенное уравнение Лапласа имеет вид [3]:

$$\frac{\gamma}{R_1} + \frac{\gamma}{R_2} + \frac{\partial\gamma}{\partial R_1} + \frac{\partial\gamma}{\partial R_2} = P^I - P^{II} \equiv \Delta P = const. \quad (10)$$

Здесь ΔP – лапласово давление, R_1 и R_2 – локальные радиусы кривизны, а ПН γ становится зависимым не только от радиусов кривизны, но и от их дифференциалов. При дифференцировании ПН по R_1 и R_2 изменяется состояние системы: мицеллу можно считать квазистатической (неравновесной). В этом случае при дифференцировании по параметрическому углу t в главном продольном сечении эллипсоида вращения $\gamma = \gamma(e, t)$ или $\gamma = \gamma(z, t)$.

Если правую часть (10) рассматривать как величину, не зависящую от положения точки на поверхности эллипсоида с заданным фактором формы, а соответствующее ПН рассматривать на полюсе мицеллы (где кривизна минимальна) $\gamma_0 = \gamma_0\left(t = \theta = \frac{\pi}{2}\right)$, то

правая часть (10) может быть записана так:

$$\Delta p = \frac{\gamma_0}{l_c} \left(1 + \frac{1}{z^2}\right) = const, \quad (11)$$

где, согласно (6) l_c и $z^2 \cdot l_c$ – радиусы кривизны на полюсе мицеллы. Тогда уравнение представляется в виде:

$$\frac{\gamma}{R_1} + \frac{\gamma}{R_2} + \frac{\partial\gamma}{\partial R_1} + \frac{\partial\gamma}{\partial R_2} = \Delta P \equiv \frac{\gamma_0}{l_c} \left(1 + \frac{1}{z^2}\right) = const. \quad (12)$$

Тогда с учетом равенств (1), (4) и (5) уравнение (14) приводится к виду:

$$\frac{dG}{dt} + p(e, t)G = q(e, t), \quad (13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} p(e, t) &= \frac{3e^2(v(e, t) + 1 - e^2)\sin 2t}{2(3v(e, t) + 1 - e^2) \cdot v(e, t)}, \\ q(e, t) &= \frac{3e^2(2 - e^2) \cdot v^{1/2}(e, t)\sin 2t}{2(3v(e, t) + 1 - e^2)}, \\ G &\equiv G(e, t) = \gamma(e, t)/\gamma_0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Дифференциальное линейное уравнение первого порядка (13) разрешимо в квадратурах [21]. Опуская промежуточные этапы решения, приводим лишь конечный результат:

$$G(e, t) \equiv \frac{\gamma(e, t)}{\gamma_0} = \frac{1}{4} \cdot \frac{(1 - e^2)^{1/2} (3 \cdot v(e, t) + 1 - e^2)}{v^{3/2}(e, t)} \left[\frac{1}{2} (2 - e^2) (1 - e^2)^{1/2} + H(e, t) \right], \quad (15)$$

где $H(e, t) \equiv \int_0^t q(e, x) \exp\left(\int_0^x p(e, y) dy\right) dx =$

$$= \frac{2}{3} \cdot \frac{(2 - e^2) \left[e^2(1 - \cos^2 t) + \frac{2}{3}(1 - e^2) \ln\left(\frac{4(1 - e^2)}{4 - e^2(1 + 3\cos^2 t)} + \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2(1 - e^2)(1 - \cos^2 t)}{4 - e^2(1 + 3\cos^2 t)}\right) \right]}{(1 - e^2)^{1/2}}, \quad (16)$$

что находится непосредственным интегрированием. Если ввести обозначение для поверхностной энергии нормирующей сферической мицеллы радиуса l_c через W_0 , имея в виду, что $\nu = 1 - e^2 \cos^2 t$ (5), то величина поверхностной энергии эллипсоидальной мицеллы равна:

$$W_S = \iint_{(S-S_0)} \gamma(e,t) dS = W_0 k(e) \int_0^1 \left(\frac{1 - e^2 \cos^2 t}{1 - e^2} \right)^{1/2} \cdot G(e, \cos t) d(\cos t), \quad (17)$$

где интегрирование проводится по свободной гидрофобной поверхности, т. е. по полной поверхности S мицеллы за вычетом поверхности S_0 , экранируемой противоионами плотного слоя и как бы выключенной из гидрофобного взаимодействия. Тогда для нахождения W_S естественным образом вводится коэффициент $k(e)$:

$$k(e) = 1 - \frac{S_0}{S} \equiv 1 - \alpha(z), \quad (18)$$

где $S_0/S \equiv \alpha$ – доля поверхности мицеллы, не участвующей в гидрофобном взаимодействии, а $k(e) = (1 - \alpha(z))$ – степень гидрофобности (гидрофобной диссоциации) поверхности мицеллы; $\alpha < 1$.

Переходим к вычислению $k(e)$ и W_0 .

Доля незэкранированной поверхности мицеллы и поверхностная энергия нормирующей сферической мицеллы

Для сферической мицеллы: $W_0 = \gamma_0(S - S_0)$, $S = 4\pi l_c^2$, $S_0 = a_0 N_0$, a_0 – площадь поверхности, экранированная одним полярным ионом. Этот важный параметр a_0 следует отличать от величины площади a^* , приходящейся на одну полярную группу на поверхности мицеллы. Известно, что фактор упаковки $\left(\frac{V_c}{l_c} \cdot \frac{1}{a^*} \right)$ номинально равен для сферической мицеллы $1/3$ [1, 3, 13], т. е. $a^* = 3 \cdot V_c / l_c$; однако ясно, что $a_0 < a^*$. Если ориентироваться на ион натрия в качестве противоиона в плотном поверхностном слое мицеллы (практически важный случай), то, как показано в [22] $a_0 \approx 2 \cdot V_c / l_c$, где V_c – объем линейного углеводородного радикала молекулы ПАВ. При плотной упаковке молекул в ядре $V_c = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi l_c^3}{n_0}$, тогда $a_0 = \frac{8}{3} \cdot \frac{\pi l_c^3}{n_0}$ и

$$S_0 = \frac{8\pi l_c^2}{3} \beta_0, \quad (19)$$

а $(S - S_0) = 4\pi l_c^2 \left(1 - \frac{2}{3} \beta_0 \right)$. Тогда

$$W_0 = 4\pi l_c^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{2}{3} \beta_0 \right) = 4\pi l_c^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{S_0}{S} \right) \equiv 4\pi l_c^2 \gamma_0 k_0, \quad (20)$$

где множитель в скобках есть доля незэкранированной поверхности сферической мицеллы (степень гидрофобности), а

$$k_0 \equiv 1 - \frac{S_0}{S} = 1 - \frac{2}{3} \beta_0. \quad (21)$$

Для эллипсоидальной мицеллы: объем эллипсоида вращения $V_{эл}(z) = \frac{4}{3}\pi ab^2 \equiv \frac{4}{3}\pi z l_c^3$;

$$V_C = \frac{V_{эл}}{n} = \frac{4\pi z l_c^3}{3n}; \quad n = n_0 z; \quad a_0 \approx 2 \frac{V_C}{l_c} = \frac{8\pi z l_c^2}{3n} \quad \text{и}$$

$$S_0(z) = \frac{8\pi z l_c^2}{3} \beta(z). \quad (22)$$

С учетом формул (7) и (9) получим:

$$1 - \alpha(z) \equiv k(z) = 1 - \frac{4\beta(z)}{3\varphi(z)} = 1 - \frac{4}{3} \left[\frac{1}{\varphi(z)} - \frac{1}{2}(1 - \beta_0) \right]. \quad (23)$$

Очевидно, что при $z = 1$, $k(z)$ переходит в k_0 . При переходе $\varphi(z) \rightarrow \rightarrow \varphi(e) = \sqrt{1 - e^2} + (\arcsin e)/e$ коэффициент

$$k(e) = 1 - \frac{4}{3} \left[\frac{e}{e\sqrt{1 - e^2} + \arcsin e} - \frac{1}{2}(1 - \beta_0) \right]. \quad (24)$$

Поверхностное натяжение равновесной мицеллы и средняя поверхностная энергия

Используя полученные ранее выражения для $S_0(z)$ (22), формулы для $S(z)$ (7) и $(1 - \beta(z))/(1 - \beta_0)$ (9) не трудно получить выражение для усредненной по углу t приведенной гидрофобной энергии эллипсоидальной мицеллы:

$$\frac{\bar{W}_{s,t}}{W_0} = \frac{\bar{\gamma}_t}{\gamma_0} \cdot \frac{2z \left[\frac{3}{4} \varphi(z) \left(1 + \frac{2}{3}(1 - \beta_0) \right) - 1 \right]}{3 \left(1 - \frac{2}{3} \beta_0 \right)}, \quad (25)$$

где $\bar{\gamma}_t$ – усредненное по параметрическому углу t ПН $\gamma(z, t)$ для эллипсоидальной мицеллы. Решая классическое уравнение Лапласа, которое в отличие от (12) описывает равновесную мицеллу, с такой же правой частью (11)

$$\gamma(z, t) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \approx \Delta p \approx \frac{\gamma_0}{l_c} \left(1 + \frac{1}{z^2} \right) = const \quad (26)$$

при подстановке радиусов кривизны (4) получим

$$\frac{\gamma(z, t)}{\gamma_0} = \frac{(z^2 + 1)v^{3/2}}{z^3(v + 1)}. \quad (27)$$

При $t = 0$ $v = 1$, при $t = \pi/2$ $v = z^2$. Поэтому среднее значение ПН, необходимое для вычисления ГЭ, усредненное по параметру v (при фиксированных значениях z) найдем интегрированием по v :

$$\frac{\bar{\gamma}_v}{\gamma_0} = \frac{1}{z^2 - 1} \int_1^{z^2} \frac{(z^2 + 1) \cdot v^{3/2}}{z^3(v + 1)} dv = \frac{z^2 + 1}{(z^2 - 1) \cdot z^3} \int_1^{z^2} \frac{v^{3/2}}{v + 1} dv, \quad (28)$$

а усреднение ПН по параметрическому углу t – интегрированием (27) по t :

$$\frac{\bar{\gamma}_t}{\gamma_0} = \frac{z^2 + 1}{z^3} \cdot \frac{1}{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{v(z,t)^{3/2}}{v(z,t)+1} dt. \quad (29)$$

Интегралы (28) и (29) находятся численно и приводят к очень близким результатам.

Более грубые способы усреднения ПН, например, по средней кривизне поверхности $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, взятой на полюсе мицеллы ($t = \pi/2$), экваторе ($t = 0$) и так сказать, в «средних широтах» ($t = \pi/4$) дают заниженные результаты, особенно при $z > 1,5$ по сравнению с полным (15) и усредненным (29) решениями и в дальнейшем не рассматриваются.

Результаты и обсуждение

Прежде всего, отметим, что при $z = 1$ эллипсоидальная модель мицеллы переходит в сферическую. Однако при неограниченном увеличении фактора формы эллипсоид вращения не переходит в сфероцилиндр, как могло бы показаться с первого взгляда. Главные радиусы кривизны сфероцилиндра на торцах постоянны и равны длине его малой полуоси, в отличие от двухосного эллипсоида, для которого соответствующие радиусы кривизны на экваторе стремятся к нулю по закону $1/z$ при $z \rightarrow \infty$. Да и центральная часть эллипсоида в окрестности полюса, строго говоря, не является цилиндрической [14].

Все полученные в работе результаты представлены в приведенном виде, поэтому характеризуют относительные гидрофобные свойства ионной эллипсоидальной мицеллы. Эти результаты можно разделить на два типа – общие и индивидуальные. Первые не зависят от мицеллярных параметров данного ПАВ в растворе и являются имманентными свойствами самой рассматриваемой модели. К ним относятся ПН, а также степень ионизации мицеллы (функции (9), (15), (27), (29)) зависят только от $z = n/n_0$ и t , или только от z). Вторые зависят еще и от индивидуальных параметров ПАВ в мицеллярном растворе – молекулярного a_0 и мицеллярного β_0 . Экранирующий параметр a_0 определяется эффективным размером гидратированного противоиона. Степень связывания противоионов β_0 нормирующей сферической мицеллы определяется не только индивидуальностью ПАВ данного гомологического ряда [3], но также концентрацией и температурой раствора [17].

Выбор значения β_0 (или значений, в случае их варьирования) следует проводить, согласно данной модели, в области концентраций совместного существования сферических и сфероидальных мицелл. Так, для мицеллярного водного раствора ДСН, по экспериментальным данным [15] эта область лежит в пределах 0,08 – 0,15 М с равновесными параметрами $KKM_{1-2} = 0,12$ М и $T = 300$ К. По расчетам Усырова для сферических мицелл додецилсульфата натрия (ДСН) при суммарной концентрации ионов Na^+ ПАВ и фонового электролита, равной $\sim 0,1$ М, $\beta_0 = 0,93$. К такому же результату приводит и электростатическая оценка верхнего предела β_0 для раствора ДСН при 0,12 М и $T_0 = 300$ К: кулоновская энергия взаимодействия противоиона из диффузного слоя с ядром мицеллы должна быть не меньше больцмановского фактора kT_0 [3]. Необходимые для этого расчета равновесный состав раствора ДСН, степень димеризации и мицеллизации были определены ранее [23]. В дальнейших расчетах для мицелл ДСН будет принято указанное выше значение β_0 , другие случаи будут отмечены особо.

Что же касается абсолютных, размерных значений полученных результатов, то для их вычисления, согласно данной модели, требуются четыре индивидуальных параметра: l_c , a_0 , β_0 и γ_0 .

На рис. 1 представлены результаты расчетов степеней ионизации и гидрофобности поверхности эллипсоидальной мицеллы $(1 - \beta(z))/(1 - \beta_0)$ и $(1 - \alpha(z))/(1 - \alpha_0)$, соответственно), а также отношения $(1 - \alpha(z))/(1 - \beta(z))$. Последнее выражение получается при совместном решении уравнения (9) и (23):

$$\frac{1 - \alpha(z)}{1 - \beta(z)} = \frac{2}{3\varphi(z)(1 - \beta_0)} \cdot \left[3 + 2(1 - \beta_0) - \frac{4}{\varphi(z)} \right]. \quad (30)$$

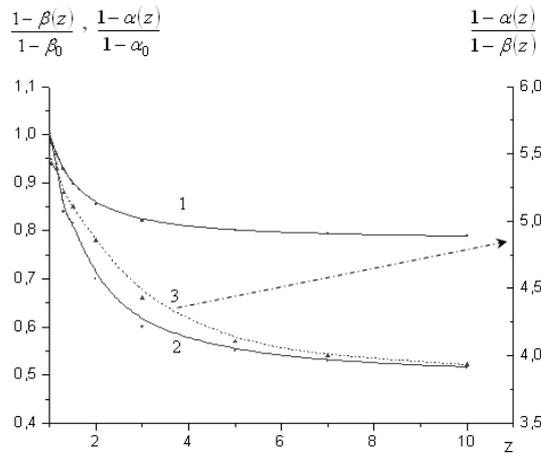


Рис. 1. Степень ионизации гидрофобности поверхности мицеллы как функции фактора формы $z = n/n_0$

1 – степень ионизации $\frac{1 - \beta(z)}{1 - \beta_0}$;

2 – степень гидрофобности поверхности $\frac{1 - \alpha(z)}{1 - \alpha_0}$, $\beta_0 = 0.93$;

3 – отношение $\frac{1 - \alpha(z)}{1 - \beta(z)}$, $\beta_0 = 0.93$.

Ход кривых, характеризующих степени ионизации как функции фактора формы мицеллы, очевиден. При возрастании z (и числа агрегации n) увеличивается плотность упаковки противоионов, и, соответственно, величины степеней ионизации уменьшаются, а степень связывания противоионов $\beta(z)$ и доля экранированной поверхности $\alpha(z)$ возрастают. Процесс увеличения степени асимметрии мицелл при возрастании z сопровождается не только уплотнением упаковки противоионов в мицелле, но и лиофибизацией поверхностного слоя и, возможно, верхнего слоя ядра мицеллы. В то же время возрастает степень диссоциации молекул ПАВ в межмицеллярном пространстве [12].

Отношение $(1 - \alpha(z))/(1 - \beta(z))$ характеризует доли гидрофобных и электростатических взаимодействий при образовании мицеллы (рис. 1, кривая 3), что, по-видимому, должно отражать и отношение составляющих энергий. Для сферической мицеллы ($z = 1$) это отношение, как видно из рис. 1, равно $\sim 5,4$, т. е. 84,5 % гидрофобной энер-

гии и 15,5 % электростатической составляют полную энергию мицеллы. Эта энергия в указанных условиях ($c = 0,12$ М, $T = 300$ К, $\beta_0 = 0,93$) не равна, конечно, работе мицеллообразования при KKM_1 . При вытягивании сферической мицеллы доля электростатических взаимодействий возрастает, при $z = 2$ указанное отношение составляет 81,6 и 18,4 %.

На рис. 2 представлена угловая зависимость ПН $\gamma(z,t)/\gamma_0$, полученная для статической мицеллы (линии 1, 2, 3, формула (27)) и для квазистатической (линии 4, 5, 6, формула (15)). В последнем случае – это решение обобщенного уравнения Лапласа – функция $G(e,t)$ пересчитана в $G(z,t)$. За исключением прямой 1, все рассматриваемые функции при увеличении z в области их малых значений ($1 \leq z \leq 2$) резко убывают, при $z \approx 2$ испытывают перегиб и далее при $z > 3$ значения их практически не изменяются. Исключением из этого является функция ПН для угла $t = \theta = 0$, которая заметно убывает и при $z > 2$. Отметим также, что при $t = 0$ результаты разных описаний не различаются, кривые 3 и 6 совпадают, ибо в точке поверхности нулевого полярного угла радиусы кривизны $R_1 = R_2 = l_c/z$, анизотропия здесь просто отсутствует [14] и никак не может повлиять на результаты.

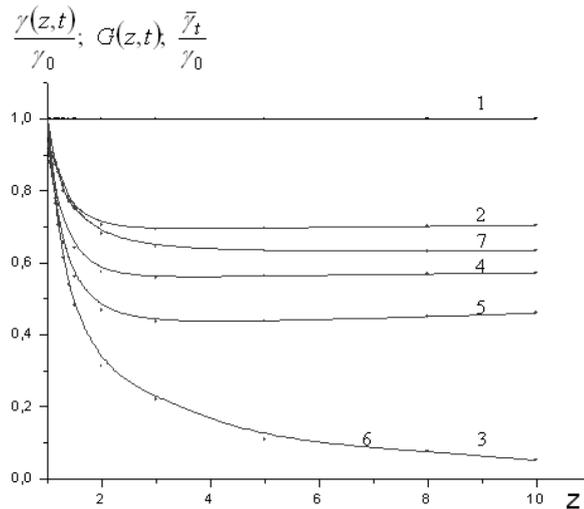


Рис. 2. Угловая зависимость и зависимость от фактора формы поверхностного натяжения эллипсоидальной мицеллы.

Среднее значение поверхностного натяжения

1, 2, 3 – поверхностное натяжение статической мицеллы:

$$1 - t = \frac{\pi}{2}; \quad 2 - t = \frac{\pi}{4}; \quad 3 - t = 0;$$

4, 5, 6 – поверхностное натяжение квазистатической мицеллы:

$$4 - t = \frac{\pi}{2}; \quad 5 - t = \frac{\pi}{4}; \quad 6 - t = 0;$$

7 – поверхностное натяжение, усредненное по параметрическому углу t

Расчет, выполненный согласно классическому уравнению (26), дает при $t = \pi/2$ $(\gamma(z, t = \pi/2)/\gamma_0) = 1$, что верно лишь при $z = 1$, но это уже издержки данного приближения, т. к. правая часть уравнения Лапласа (26) представлена в виде лапласова давления как раз на полюсе мицеллы, т. е. при $t = \pi/2$. По-видимому, при уменьшении параметрического угла от $\pi/2$ к 0 разница между результатами расчетов ПН по разным уравнениям уменьшается и исчезает при $t = \theta = 0$.

На этом же рис. 2 приведена также усредненная по углу t функция ПН $\bar{\gamma}_t/\gamma_0$ в зависимости от z (кривая 7, формула (29)). Это усреднение можно сравнивать с ПН в том же приближении для «среднего» параметрического угла $t = \pi/4$, кривая 2 (полярный угол в этом случае $\theta = \text{arctg}(1/z)$). При $z > 1,5$ средние значения ПН меньше значений для $t = \pi/4$, а именно на 4 % при $z = 1,5$, далее это расхождение увеличивается.

На рис. 3 представлены результаты расчетов ГЭ в 2-х вариантах: с использованием классического уравнения Лапласа, т. е. в приближении его среднего по углу t значения и с использованием обобщенного уравнения (соответственно, кривые 1 и 2, формулы (25) и (17)). И в этом и в другом случаях обнаруживается минимум ГЭ при значении $z = z_{\min} = 1.84$.

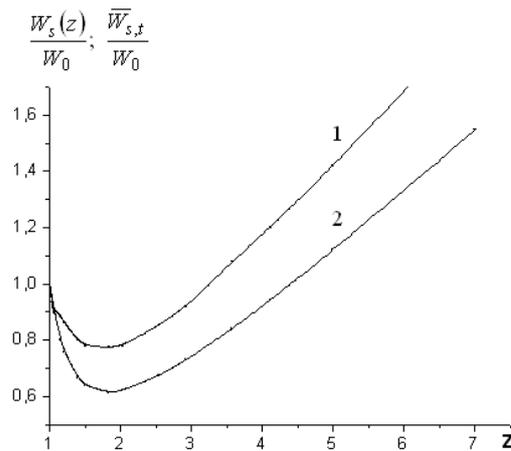


Рис. 3. Гидрофобная энергия мицеллы децилсульфата натрия как функция фактора формы:
 1 – усредненная по углу t $\bar{W}_{s,t}/W_0$;
 2 – для квазистатической мицеллы $W_s(z)/W_0$, $\beta_0 = 0.93$

Это, конечно, еще не означает, что мицеллы именно с таким фактором формы являются равновесными с термодинамической точки зрения: под влиянием электростатического вклада наблюдается небольшой сдвиг минимума полной энергии Гиббса мицеллы в область меньших z [22]. Сильное уменьшение ГЭ при возрастании z в области их малых значений объясняется резким спадом ПН в тех же условиях. Хотя доля неэкранированной (гидрофобной) поверхности мицеллы при $z > 1,84$ немного уменьшается (рис. 1), абсолютная ее величина $(S(z) - S_0(z))$ возрастает с увеличением z , что и определяет возраст

тание ГЭ при $z > 1,84$, хотя ПН фактически не изменяется. Действительно, из формул (7) и (22) следует, что гидрофобная площадь мицеллы

$$S(z) - S_0(z) = \frac{8}{3} \pi z \cdot l_c^2 \left[\frac{3}{4} \varphi(z) \left(1 + \frac{2}{3} (1 - \beta_0) - 1 \right) \right] \quad (31)$$

При $\beta_0 = \text{const}$, слабом уменьшении $\varphi(z)$ с увеличением аргумента, вся функция (31) возрастает, даже быстрее, чем z , что и приводит к указанному выше результату.

Рис. 2 и 3 обнаруживают заметное влияние способа описания на гидрофобные свойства поверхности эллипсоидальной мицеллы.

Способ описания с дифференцированием ПН по R (квазистатическая мицелла) по сравнению с классическим уравнением Лапласа, на наш взгляд чувствителен к анизотропии ПН, которая, как показали расчеты [14], стабилизирует мицеллу, снижает локальное ПН для всех углов t (за исключением $t = 0$). Как раз эти явления и отражены на рис. 2 и 3.

ГЭ нормирующей сферической мицеллы ДСН вычислена при следующих параметрах: $l_c = 1,413$ нм, $KKM_{1,2} = 0,12$ М, $T = 300$ К, $\beta_0 = 0,93$, $n_0 = 54$, $\gamma_0 = 43,6$ мН/м (плоская граница поверхности раздела «дециловый спирт – вода» [25]). Результат: $W_0 = 100,4$ кТ, где kT – больцмановский фактор. Равновесное значение ГЭ, рассчитанное по (25) дает $\bar{W}_{s,t}(z = 1.84) = 79.6$ кТ: обобщенное уравнение углубляет минимум ГЭ в 1,29 раза, т. е. $W_s(z = 1.84) = 61.6$ кТ.

При $z = 4,5$ ($W_s(z = 4.5)/W_0 = 1$ и $W_s(z = 4,5) - W_0 > 0$, т.е. гидрофобная энергия Гиббса процесса вытягивания сферической мицеллы $(\Delta G_s(z) - \Delta G_0) > 0$, значит такая асимметризация при значениях $z > 4,5$ термодинамически не выгодна. Однако эти выводы нуждаются в корректировке; оценка электростатической энергии по модели эллипсоидального конденсатора снижает возможные значения фактора формы до $z \leq 1,5$ [24].

В настоящей работе не ставилась конкретная задача определения влияния степени связывания противоионов на гидрофобные свойства поверхности мицеллы. Однако расчеты ГЭ по приближенной формуле (25) со значениями $\beta_0 < 0,93$ также обнаруживают минимумы, менее глубокие в соответствии с уменьшением значений β_0 и немного сдвинутые в сторону меньших z (по сравнению с $z_{\min} = 1,84$ при расчете с $\beta_0 = 0,93$). Так, расчет со значением β_0 , которое можно считать минимальным для алкилсульфатов натрия и равным $\sim 0,7$ [3], дает равновесное значение ГЭ $\bar{W}_{s,t} = 86.8$ кТ при $z = 1,5$. Поскольку степень связывания противоионов является функцией состояния мицеллярного раствора при независимых интенсивных переменных – концентрации и температуре – эти приближенные расчеты свидетельствуют о достаточно широкой области параметров, в пределах которых могут существовать мицеллы, описываемые моделью эллипсоида вращения.

Список литературы

1. Смирнова Н. А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 138.
2. Mixed Surfactant Systems. American Chem. Society, Symposium Series. Washington, 2005. Vol. 501.

3. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб. : Химия, 1992.
4. Larson R. G. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1997. № 2. P. 361.
5. Tanford C. The Hydrophobic Effect. New York: Willey, 1980.
6. Ruchenstein E., Nagarajan R. // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. P. 2622.
7. Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щекин А. К. // ЖОХ. 2002. Т. 62. С. 651.
8. Гринин А. П., Русанов А. И., Куни Ф. М., Щекин А. К. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. С. 168.
9. Yakovlev D. S., Boek E. S., Maitland G. C., Smirnova N. A. // Thermodynamics. Abstracts. Cambridge, 2003. P. 15.
10. Boek E. S., Yusufi A., Loewen H., Maitland G. C. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 9413.
11. Bergström M., Pedersen J. S. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. P. 8502.
12. Сердюк А. И., Кучер Р. В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев : Наукова Думка, 1987.
13. Jsraelashvili J. N., Mitchel D. J., Ninham B. W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1976. Vol. 72. P. 1525.
14. Kusnetsov V. S., Blinov A. P., Usol'tseva N. V., Anan'eva G. A. // Colloid Journal. 2007. Vol. 69. № 5. P. 627.
15. Кузнецов В. С., Усольцева Н. В., Быкова В. В. и др. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 5. С. 641.
16. Постников М. М. Дифференциальная геометрия. М. : Высшая школа, 1988.
17. Us'jarov O. G. // Colloid Journal. 2007. Vol. 69. № 1. P. 95.
18. Tartar M. V. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 39. № 12. P. 1195.
19. Курлянд Д. И. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 4. С. 705.
20. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. С-Пб. : Наука, 2006.
21. Краснов М. Л. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М. : Высшая школа, 1983.
22. Кузнецов В. С., Усольцева Н. В., Блинов А. П. и др. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 318.
23. Kusnetsov V. S., Blinov A. P., Usol'tseva N. V. // Russian J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 82. № 13. P. 2353.
24. Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007. С. 62.
25. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства неводных растворителей : справочник. Л. : Химия, 1988.

Поступила в редакцию 12.02.2010 г.