

УДК 531.31+541.18

В. С. Кузнецов¹, Н. В. Усольцева¹, В. П. Жердев², А. И. Смирнова¹, Н. В. Жарникова¹, В. Г. Баделин³

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ
СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ В РАСТВОРАХ *n*-АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ**

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

²Ивановский государственный политехнический университет,
Шереметевский пр., 21, 153000 Иваново, Россия

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия

*Предлагается полуэмпирический метод определения межфазного натяжения в сферических мицеллах в растворах поверхностноактивных веществ гомологического ряда мезогенных *n*-алкилсульфатов натрия. На основании полученных составляющих межфазного натяжения вычислены параметр Толмена, электростатическая энергия отталкивания ионов и статическая диэлектрическая проницаемость в поверхностном слое мицелл гомологов *n*-алкилсульфатов натрия с числом углеродных атомов в молекуле, равном 8, 10, 12 и 14.*

Ключевые слова: *поверхностноактивные вещества, мицеллы, искривленные поверхности, межфазное натяжение, параметр Толмена, диэлектрическая проницаемость, *n*-алкилсульфаты натрия.*

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.3.19

V. S. Kuznetsov¹, N. V. Usol'tseva¹, V. P. Zherdev², A. I. Smirnova¹, N. V. Zharnikova¹, V. G. Badelin³

**THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE SURFACE
OF SPHERICAL MICELLES IN SODIUM *n*-ALKYLSULPHATES SOLUTION**

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

²Ivanovo State Polytechnic University,
21 Sheremetevsky pr., Ivanovo, 153000, Russia.

³G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
1 Akademicheskaja St., Ivanovo, 153045, Russia

*A semi-empirical method for determining the interfacial tension in spherical micelles in solutions of mesogenic sodium *n*-alkylsulfates surfactants is proposed. On the basis of obtained interfacial tension components, Tolmen parameter, electrostatic ion repulsion energy and static permittivity in the surface layer of the micelles of sodium *n*-alkylsulfate homologues (where the number of carbon atoms in the molecule is equal to 8, 10, 12 and 14) were calculated.*

Key words: *surfactants, micelles, curved surfaces, interfacial tension, Tolmen parameter, dielectric constant, sodium *n*-alkylsulphates.*

Введение

Исследование термодинамических характеристик искривленных поверхностей наночастиц, прежде всего поверхностного и межфазного натяжений, является традиционно актуальной задачей термодинамики, статистической физики и молекулярной механики [1]. В последние десятилетия эти исследования приобретают новое звучание в связи с успехами моделирования биологических объектов (липидов, протеинов, клеточных мембран и др.), в том числе и с помощью мицеллярных и везикулярных моделей [2]. В ряде публикаций [3–8] рассмотрены условия термодинамического и механического равновесия на искривленных поверхностях, а также применимости к нанобъектам уравнений, связывающих кривизну поверхности с поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение и межфазное натяжение нанобъектов, в том числе и мицелл в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), являются величинами «ненаблюдаемыми». Теоретический расчет этих величин с учетом кривизны поверхности фактически связан с вычислением параметра Толмена [1, 3–6], что невозможно без ряда допущений, связанных с применимостью термодинамического описания к наночастицам [1, 3, 6–8]. При этом эффект кривизны их поверхности может быть значителен и специфичен [4].

В наиболее простых моделях мицеллярных форм, описываемых уравнением упаковки [9], сферической, цилиндрической и плоской (соответственно, мицеллы Хартли, Дебая и Мак-Бена), межфазное натяжение считается изотропным. В глобулярных моделях, чаще всего в модели двухосного эллипсоида, межфазное натяжение становится тензором [8].

В термодинамических расчетах для сферических мицелл в растворах коллоидных ПАВ межфазное натяжение обычно вычисляется в соответствии с известным правилом [10] как разность поверхностного натяжения соответствующих фаз. При этом не акцентируется внимание на различии межфазного натяжения для мицелл – членов гомологических рядов ПАВ. Тем самым не учитывается влияние размеров мицелл на их межфазное натяжение.

Оцененные подобным образом и приведенные в литературе значения межфазного натяжения, например для сферических мицелл в растворе додецилсульфата натрия, колеблются от 30 до

50 мДж/м² [8, 11, 12], для децилсульфата натрия – 43,6 мДж/м² (разность поверхностного натяжения воды и децилового спирта) [13]. Таким образом, использование подобных оценок, например для вычисления свободной энергии мицеллообразования, является слишком грубым приближением, тем более, что эти оценки не различают межфазное натяжение мицелл в последовательности гомологов.

Для мицелл в модели эллипсоида вращения с помощью уравнения Лапласа для поверхностного натяжения или его более общего варианта [4, 7, 8] и дифференциальной геометрии определяется лишь отношение межфазного натяжения в главных сечениях эллипсоида в зависимости от его фактора формы, а сами значения межфазного натяжения не получены [13, 14].

В данном исследовании на базе фазовых представлений предлагается полуэмпирический метод определения межфазного натяжения в сферических мицеллах в растворах гомологических рядов ПАВ, в частности *n*-алкилсульфатов натрия. Метод основан на сопоставлении изменения размеров мицелл с переходом от одного члена гомологического ряда к другому, а также использовании экспериментальных изотерм поверхностного натяжения соответствующих растворов и уравнения Лапласа для поверхностного натяжения в растворах *n*-алкилсульфатов натрия с числом углеродных атомов в молекуле $n_C = 8, 10, 12$ и 14 при их ККМ и $T = 303$ К. Вычислены также гидрофобная и электростатическая составляющие межфазного натяжения, электростатическая энергия отталкивания ионов и статическая диэлектрическая проницаемость в поверхностном слое мицелл в указанных растворах.

Теоретическая часть

В настоящей работе принята концепция ионной мицеллы, основанная, главным образом, на известной капельной модели, развитой в работах [8, 9, 15, 16]. Жидкоподобное углеводородное ядро мицеллы считается плотно упакованным. Ее водно-углеводородный поверхностный слой содержит частично выступающие из ядра углеводородные фрагменты дифильных молекул (ионов) ПАВ с гидратированными полярными головными частями, гидратированные противоионы, частью встроенные между полярными «головами», и свободную воду [8, 17, 18].

При этом радиус l_0 плотно упакованного ядра несколько меньше развернутой длины l_C углеводородного радикала и эту величину можно принять за средний радиус натяжения межфазной границы мицеллы [7, 8, 18].

Каждая сферическая мицелла в растворе коллоидного ПАВ данного гомологического ряда характеризуется размером, о котором можно судить по величине l_C . При концентрации, соответствующей ККМ, можно пренебречь полидисперсностью мицелл и при определенной температуре считать размер сферической мицеллы данного гомолога неизменным. Поэтому переход к каждому последующему гомологу следует понимать как увеличение размера мицелл, а следовательно, и радиуса натяжения, определяемого величиной l_C . Можно представить мицеллу с такой величиной l_C и числом атомов углерода n_C в радикале, для которой эффект кривизны поверхности не повлияет значительно на энергетические характеристики поверхностного слоя по сравнению с плоским монослоем, реализуемым на поверхности раствора. В дальнейшем будет показано, что для гомологического ряда алкилсульфата натрия это гомолог с $n_C \approx 22 - 23$.

Поверхностный слой сферической мицеллы в водном растворе имеет слоистое строение, и, в принципе, каждому слою можно приписать свое натяжение. Однако, согласно принятой модели, явно выделяются три таких сферических слоя, которым можно приписать определенный радиус [12]. Первые два – поверхность углеводородного ядра с радиусом $l_0 < l_C$ и поверхность с усредненным радиусом натяжения $r \approx l_C$, «разрезающая» углеводородные радикалы, выступающие из ядра (именно на этих сечениях и действуют максимальные силы межфазного натяжения). Силы межфазного натяжения на этих поверхностях имеют гидрофобный генезис. Третий слой – это слой головных частей поверхностно-активных ионов, несущих первичный заряд мицеллы, и плотно прилегающих к нему (частично встроенных) противоионов первой координационной сферы с радиусом $l > l_C$ (слой Штерна). Именно этот двойной электрический слой (ДЭС) определяет электростатическую энергию отталкивания ионов, «разрыхляющую» внешнюю часть поверхностного слоя мицеллы и вносящую отрицательный вклад в общее

натяжение поверхности [11]. Свободная поверхностная энергия мицеллы является частью свободной энергии ее образования, поэтому разделение межфазного натяжения на гидрофобные и электростатические составляющие вполне адекватно.

Основное уравнение термодинамики в расчете на единицу поверхности мицеллы записывается в виде:

$$\gamma_r + \omega_L = \gamma_\infty, \quad (1)$$

где γ_r – межфазное натяжение в сферической мицелле для данного гомолога при концентрации в растворе, соответствующей ККМ, и определенной температуре; γ_∞ – то же для плоской разделяющей поверхности в соответствующем растворе ПАВ; ω_L – удельная работа, затрачиваемая в процессе «распрямления» монослоя.

Межфазное натяжение γ_∞ вычисляется из изотерм поверхностного натяжения в области ККМ для каждого гомолога. Для членов гомологического ряда γ_r и γ_∞ зависят от l_C . Работа ω_L является положительной величиной (если работа мицеллообразования отрицательна), равна работе преодоления лапласовой разности давлений, т. е. потенциального барьера, возникающего при переносе поверхностно-активных молекул (ионов) в мицеллу и обусловленного кривизной ее поверхности [11, 12].

Из уравнения (1) следует

$$d\gamma_r = d\gamma_\infty - d\omega_L. \quad (2)$$

Очевидно, что постоянная интегрирования уравнения (2) равна нулю, что не дает связи между величинами ω_L и γ_r . Уравнением же, дающим такую связь, может послужить уравнение Лапласа для поверхностного натяжения сферической частицы:

$$2\gamma_r = r \cdot \Delta P_L, \quad (3)$$

где $\Delta P_L = (P^\alpha - P^\beta)$ – лапласова разность давлений, P – гидростатическое давление, α и β – символы фаз (углеводородной и водной, соответственно), разделенных сферической поверхностью радиуса r с натяжением γ_r [7]. При постоянстве давления P^β очевидно, что с увеличением r P^α и ΔP_L уменьшаются, а вот как будет вести себя межфазное натяжение γ_r , да и ω_L для нанобъектов, заранее неизвестно. Возможность применения уравнения (3) к сферическим мицеллам рассматри-

валась неоднократно [7, 8, 11] и будет обсуждаться в дальнейшем.

В первом приближении предлагаемой модели считается, что γ_r – среднее «эффективное» межфазное натяжение всего поверхностного слоя мицеллы, при этом не делается разделения на гидрофобную и электростатическую составляющие. Дифференциал работы, затрачиваемой на преодоление бесконечно малого лапласова давления dP_L в изохорноизотермических условиях, равен $dW_L = V \cdot dP_L$; полная работа в расчете на мицеллу с объемом $W_L = V \cdot \Delta P_L$. Поэтому работа на единицу поверхности равна:

$$\omega_L = (1/3) \cdot r \cdot \Delta P_L. \quad (4)$$

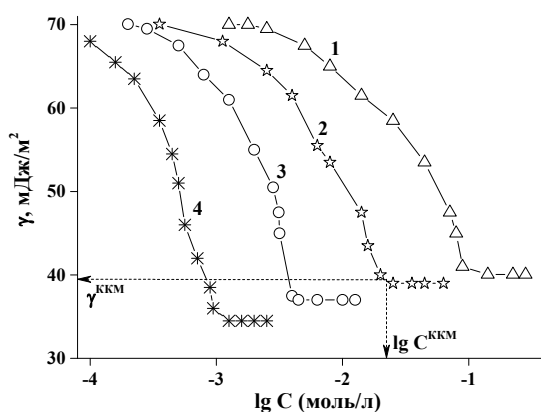


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов *n*-алкилсульфатов натрия: 1 – октил-, 2 – децил-, 3 – додецил-, 4 – тетрадецилсульфат натрия, $T = 303$ К [19]

На рис. 1 показано, что точкам перегиба по оси абсцисс $\lg C^{KKM}$ отвечают поверхностные натяжения γ^{KKM} . Каждой изотерме соответствует свое значение l_C . С учетом этих данных строится зависимость $\gamma^{KKM}(l_C)$ (рис. 2).

Поскольку изотермы поверхностного натяжения коллоидных растворов ПАВ при $C \geq C^{KKM}$ фактически определяют натяжения на границе

Система уравнений (1), (3) и (4) позволяет найти связь между ω_L и γ_r , а также их зависимость от γ_∞ :

$$(\gamma_r / \gamma_\infty) = 3/5, \quad (5)$$

$$(\omega_L / \gamma_\infty) = (2/3)(\gamma_r / \gamma_\infty) = 2/5. \quad (6)$$

Зависимость γ_r и ω_L от l_C для гомологического ряда определяется через функцию $\gamma_\infty(l_C)$.

На рис. 1 представлены экспериментальные изотермы поверхностного натяжения растворов для четырех четных гомологов гомологического ряда алкилсульфата натрия, в том числе и в области мицеллярных растворов при $T = 303$ К [19]. Объяснение хода изотермы поверхностного натяжения коллоидных ПАВ хорошо известно [8, 10, 19].

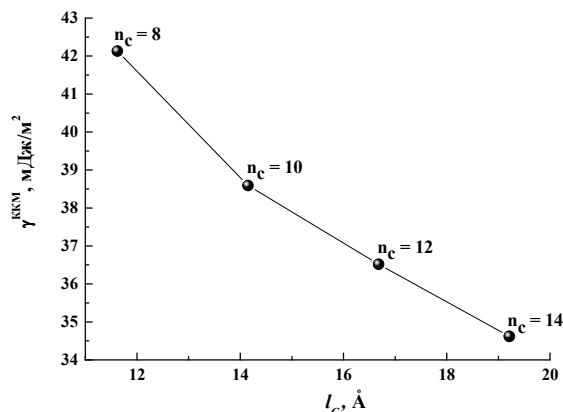


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-алкилсульфатов натрия при ККМ от длины углеводородного радикала молекул гомологов. $T = 303$ К. n_C – число атомов углерода в молекуле

конденсированного слоя углеводородных молекул (пленка толщиной $6 \div 10$ Å) и воздуха [8, 10, 18], то в соответствии с уже упомянутым правилом [10] межфазное натяжение γ_∞ на плоской границе «углеводородный слой – вода» может быть приближенно найдено по аддитивности:

$$\gamma_\infty \approx \gamma^0 - \gamma^{KKM}, \quad (7)$$

где γ^0 – поверхностное натяжение воды при данной температуре.

Зависимость $\gamma_\infty(l_C)$ отражена на рис. 3.

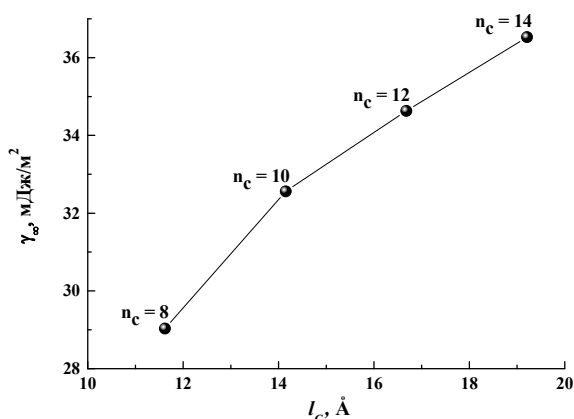


Рис. 3. Межфазное натяжение на плоской границе вода – *n*-алкилсульфат натрия в растворе в зависимости от длины углеводородного радикала молекул. $T = 303 \text{ К}$

Аппроксимация этой асимптотической зависимости приводит к формуле:

$$(\gamma_\infty / \tilde{\gamma}) = \exp(a - b/l_C), \quad (8)$$

где $\tilde{\gamma} = 1 \text{ мДж/м}^2$ – единичный обезразмеривающий множитель (в дальнейшем откажемся от его написания), постоянные $b = 6.77 \text{ Å}$ и $a = 3.59 \text{ Å}$. Аппроксимационная формула (8) отражает данные рис. 3 с отклонением, не превышающим 1,7 %.

Граничное условие $b \ll l_C$ дает асимптоту кривой (8): $\gamma_\infty \rightarrow \gamma_\infty^{\max} = \exp a = 51.98 \text{ мДж/м}^2 = \text{const}$. Тогда функция (8), будучи нормированной к этой асимптоте, имеет вид:

$$(\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}) = \exp(-b/l_C). \quad (9)$$

Таким образом, с учетом (5), (6) и (8):

$$(\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}) = (3/5) \exp(-b/l_C), \quad (10)$$

$$(\omega_L / \gamma_\infty^{\max}) = (2/5) \exp(-b/l_C). \quad (11)$$

Во втором приближении «эффективное» межфазное натяжение γ_r в мицелле разделяется на гидрофобную γ_h и электростатическую γ_e части. Тогда:

$$\gamma_r = \gamma_h + \gamma_e; \gamma_h + \gamma_e + \omega_L = \gamma_\infty; \omega_L = (2/3)(\gamma_h + \gamma_e), \quad (12)$$

$$(5/3)\gamma_h + (5/3)\gamma_e = \gamma_\infty. \quad (13)$$

Логично предположить (и далее это будет показано), что электростатическое слагаемое, будучи удельной поверхностной характеристикой,

при условии постоянства степени связывания противоионов β и толщины ДЭС почти не зависит от l_C : $\gamma_e \approx \text{const}$. Тогда $5/3$ этой величины можно рассматривать как постоянную C_1 интегрирования уравнения, полученного из (13): $(5/3)(d\gamma_h/dl_C) = (d\gamma_\infty/dl_C)$ и $C_1 + (5/3)\gamma_h = \gamma_\infty$. Граничное условие $b \ll l_C$ предполагает $\gamma_h \rightarrow \gamma_h^{\max} \rightarrow \gamma_\infty^{\max}$ и $\gamma_\infty \rightarrow \gamma_\infty^{\max}$, и это дает $C_1 = (-2/3)\gamma_\infty^{\max} = (5/3)\gamma_e$. Отсюда следует:

$$(\gamma_e / \gamma_\infty^{\max}) = -2/5. \quad (14)$$

Используя уравнения (13) и (14), получим:

$$(\gamma_h / \gamma_\infty^{\max}) = 2/5 + (3/5) \exp(-b/l_C). \quad (15)$$

В этом случае при $b \ll l_C$, $(\gamma_h / \gamma_\infty^{\max}) = 1$. Как и ранее, справедливы формулы (10) и (11).

Обсуждение результатов

В работах [6, 20] получен критерий применимости термодинамического описания к наночастицам, который вполне приемлем и к мицеллам в растворах ПАВ:

$$r \gg (kT\delta/\gamma_\infty)^{1/3}, \quad (16)$$

где r – радиус сферической наночастицы; kT – больцмановский фактор; δ – параметр Толмена, который при $r > \delta$ лежит в пределах $\sim 1 \div 10 \text{ Å}$ [4].

Даже в самом неблагоприятном случае максимальной δ и минимальной γ_∞ (см. далее табл. 1) радиус мицеллы, включающий в себя l_C и толщину Δl ДЭС (или даже при $r \approx l_C$), оказывается значительно большим, чем $(kT\delta/\gamma_\infty)^{1/3}$. При указанных в табл. 1 числах агрегации исследуемые мицеллы данного гомологического ряда содержат тысячи атомов, что условно позволяет считать такой агрегат микрофазой.

В табл. 1 приведены длины l_C развернутых линейных углеводородных радикалов молекул, экспериментальные значения $n_{ЭК}$ чисел агрегации мицелл при ККМ и $T = 303 \text{ К}$, а также межфазное натяжение γ_∞ для мицелл в растворах гомологов алкилсульфатов натрия с $n_C = 8, 10, 12, 14$.

Таблица 1. Длины углеводородных радикалов молекул (l_C), экспериментальные числа агрегации $n_{ЭК}$, ККМ и межфазные натяжения (γ_∞) для мицелл в растворах гомологов алкилсульфатов натрия

n_C	8	10	12	14
ККМ, моль/дм ³	0,133	0,030	0,008	0,002
$n_{ЭК}$	35	46	60	76
l_C , Å	11,62	14,15	16,68	19,21
γ_∞ , мДж/м ²	29,03	32,26	34,63	36,53

Значения l_C вычислены по формуле Тэнфорда [21]: $l_C = (1.5 + 1.265 \cdot n_C)$, Å. Значения ККМ и $n_{ЭК}$ взяты из литературных источников [18, 22–26]. Значения межфазных натяжений γ_∞ получены в настоящей работе (рис. 3).

Известно, что экспериментальные значения чисел агрегации $n_{ЭК}$ больше теоретических $n_T = 4\pi l_C^2 / 3a$ (где $a = (V_C / l_C) = 21,0 \text{ Å}^2$ – средняя площадь сечения углеводородного радикала), чем и объясняется существование «короны» мицеллы – выступающих из ядра фрагментов поверхностноактивных молекул (ионов) (подразумевается, что вещества в растворе должны быть достаточно чистыми, чтобы примеси не были сольбилизованы в ядро мицеллы). При этом чем больше l_C , тем меньше разности $(n_{ЭК} - n_T)$ и $(l_C - l_0)$.

Аппроксимационная формула (8) содержит две экспериментальные константы: $\exp a = \gamma_\infty^{\max} = 51.98 \text{ мДж/м}^2$ и $b = 6.77 \text{ Å}$; последняя имеет физический смысл минимальной толщины плоского углеводородного слоя в растворе алкилсульфата натрия (при ККМ) на границе с воздухом. Естественно, что $b \leq l_C$, и при $b = l_C^{\min} = 6.77 \text{ Å}$, как следует из формулы (9), межфазное натяжение γ_∞ уменьшается в e раз по сравнению с асимптотой γ_∞^{\max} , т. е.

$$\gamma_\infty^{\min} = \exp(a - 1) = 19.12 \text{ мДж/м}^2. \quad (17)$$

Этим значениям γ_∞^{\min} и l_C^{\min} соответствует гомолог с $n_C \approx 4$ – бутилсульфат натрия, с которого и начинают проявляться поверхностно-

активные свойства алкилсульфатов натрия в растворе. Но это отнюдь не означает, что уже этот гомолог способен к мицеллообразованию.

Кривизной поверхности в «большой» мицелле можно пренебречь, когда межфазное натяжение γ_r^{\max} будет составлять довольно значительную часть Θ (наперед заданную) от асимптоты γ_∞^{\max} . В этом случае можно вычислить и l_C^{\max} . Действительно, тогда, согласно (9), $\gamma_r^{\max} = \Theta \cdot \gamma_\infty^{\max} \cdot \exp(-b/l_C)$, отсюда следует:

$$l_C = l_C^{\max} = -b / \ln \Theta. \quad (18)$$

При $\Theta = 80\%$, $l_C^{\max} \approx 30.35 \text{ Å}$ и $n_C \approx 23$, что согласуется с некоторыми предположениями [8, 18, 22].

Одной из важнейших величин в термодинамике поверхностей (в адсорбции, теории нуклеации, распределении плотностей и др.) является параметр (длина) Толмена δ , имеющий порядок нескольких межмолекулярных расстояний и представляющий собой разность радиусов эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности натяжения [1, 3–6]. Вообще, параметр δ зависит от кривизны поверхности. Согласно уравнению Толмена:

$$(\gamma_r / \gamma_\infty) \approx r / (r + 2\delta), \quad (19)$$

при $\delta \ll r$ параметр $\delta = \delta_\infty$ определяется природой и структурой плоского поверхностного слоя [1, 3, 4, 6]. Нетрудно показать, что уравнение (9), полученное из экспериментальных данных, является аналогом уравнения Толмена для плоского случая:

$$\begin{aligned} (\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}) &= \exp(-b/l_C) \approx 1 - (b/l_C) = \\ &= (l_C - b) / l_C \approx l_C / (l_C + b) \end{aligned} \quad (20)$$

в предположении $\delta \ll l_C$ и $r \approx l_C$. Тогда можно оценить параметр Толмена для плоского слоя молекул ПАВ в растворах алкилсульфатов натрия:

$$\delta_\infty \approx b/2 = 3.39 \text{ \AA}. \quad (21)$$

Если же считать, что при $\delta < r$ $\delta = \delta(r)$, то можно, используя (5) и (19), при $r \approx l_C$ получить:

$$\delta \approx (1/3) \cdot l_C, \quad (22)$$

$$\delta / \delta_\infty \approx (2/3) l_C / b. \quad (23)$$

В табл. 2 представлены межфазные натяжения $\gamma_r, \gamma_e, \gamma_h$, удельная работа ω_L и параметр δ для мицелл в растворах гомологов гомологического ряда алкилсульфатов натрия.

Таблица 2. Межфазные натяжения $\gamma_r, \gamma_e, \gamma_h$, удельная работа «распрямления» монослоя молекул ω_L и параметр Толмена δ для мицелл в растворах гомологов алкилсульфатов натрия

n_C	8	10	12	14
$\gamma_\infty / \gamma_\infty^{\max}$	0,56	0,62	0,67	0,70
$\gamma_r / \gamma_\infty^{\max}$	0,33	0,37	0,40	0,42
$\omega_L / \gamma_\infty^{\max}$	0,22	0,25	0,27	0,28
$-\gamma_e / \gamma_\infty^{\max}$	0,4			
$\gamma_h / \gamma_\infty^{\max}$	0,73	0,77	0,80	0,82
δ / δ_∞	1,14	1,39	1,64	1,89

Приведенные в табл. 2 данные в зависимости от номера гомолога, за исключением γ_e , являются возрастающими; при этом параметр δ возрастает линейно с увеличением номера гомолога (и длины l_C), а межфазные натяжения и работа ω_L – экспоненциально (рис. 4).

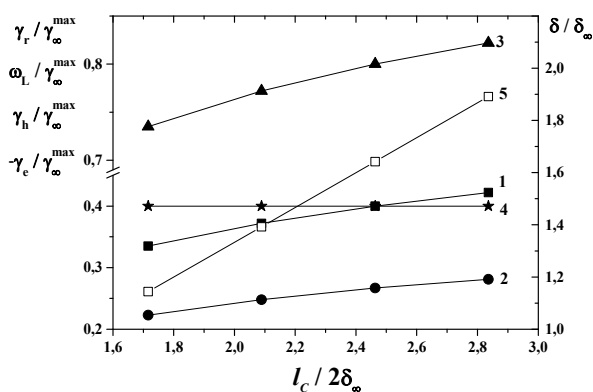


Рис. 4. Зависимость энергетических характеристик поверхности мицелл в растворах алкилсульфата натрия при ККМ и $T = 303 \text{ K}$ от длины углеводородного радикала молекулы.

$$1 - \gamma_r / \gamma_\infty^{\max}; \quad 2 - \omega_L / \gamma_\infty^{\max}; \quad 3 - \gamma_h / \gamma_\infty^{\max}; \\ 4 - (-\gamma_e / \gamma_\infty^{\max}); \quad 5 - \delta / \delta_\infty$$

Таким образом, чем младше гомолог, тем он более активен на межфазной границе «водный раствор – углеводород», в противоположность поверхностному натяжению на границе «водный раствор – воздух».

Равновесные поверхностные свойства ионных мицелл определяются соотношением сил гидрофильно-липофильного баланса и электростатических взаимодействий в ДЭС [8].

Доля электростатической составляющей межфазного натяжения γ_e от гидрофобной составляющей γ_h слабо уменьшается при возрастании l_C : от 0,54 ($n_C = 8$) до 0,49 ($n_C = 14$), для додецилсульфата натрия ($|\gamma_e| / \gamma_h = 1/2$). Приравнявая выражения (14) и (15), можно найти условие, при котором $\gamma_e = \gamma_h$. Это условие $l_C = l_C^{\min} \approx b$, а соответствующий этому гомолог алкилсульфата натрия ($n_C \approx 4$), как уже отмечалось, едва ли дает мицеллы в растворе. Таким образом, гидрофобный эффект доминирует в процессе образования поверхностного слоя мицелл, в том числе и ионных.

Подобно тому, что константа b (уравнение 8) дает минимальное «поверхностноактивное» значение l_C , другая константа δ_∞ определяет минимальное значение параметра Толмена: $\delta_\infty \leq \delta$ и $\delta^{\min} = \delta_\infty$. Тогда из уравнения (23) следует: $(\delta/\delta_\infty) = (2/3)(l_C/b) = 1$, и $l_C = (3/2)b = 10.16 \text{ \AA}$, а соответствующий этой величине гомолог гептилсульфат натрия ($n_C = 7$), уже дает коллоидный раствор. Минимальное значение эквимолекулярного радиуса R_0 в мицеллах алкилсульфата натрия $R_0^{\min} = \delta_\infty + (3/2)b = 13.55 \text{ \AA}$.

Вычисление отталкивательной электростатической энергии в ДЭС поверхности мицелл позволило бы, сравнивая ее с величиной электростатической составляющей свободной энергии γ_e , оценить статическую диэлектрическую проницаемость в ДЭС изучаемых мицелл.

Электростатическая энергия здесь представляется в виде двух слагаемых: энергии всех ионов (поверхностно-активных «голов» и противоионов) с суммарным зарядом $q_1 = e_0 \cdot n_{\text{ЭК}} \cdot (1 - \beta)$, помещенных на сферу радиуса $l_{(-)}$, где изначально находились лишь отрицательно заряженные «головы» и работы переноса положительных (гидратированных) противоионов на сферу радиуса $l_{(+)}$, т. е. на расстояние $\Delta l = l_{(+)} - l_{(-)}$, после чего на сфере радиуса $l_{(-)}$ остается заряд $q_2 = e_0 \cdot n_{\text{ЭК}}$.

Эта работа равна:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{q_1}^{q_2} \int_{l_{(-)}}^{l_{(+)}} q dq \cdot \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2\epsilon} \int_{q_1}^{q_2} d(q)^2 \int_{l_{(-)}}^{l_{(+)}} \frac{dr}{r^2} =$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2\epsilon} (q_2^2 - q_1^2) \cdot \left(\frac{1}{l_{(-)}} - \frac{1}{l_{(+)}} \right).$$

При указанных значениях q_1 и q_2 :

$$A = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot e_0^2 n_{\text{ЭК}}^2 \beta(2-\beta) \left(\frac{1}{l_{(-)}} - \frac{1}{l_{(+)}} \right). \quad (24)$$

Полная энергия ионов в ДЭС:

$$W_e = W_{e1} + A = \frac{e_0^2 n_{\text{ЭК}}^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{(1-\beta)^2}{l_{(-)}} + \beta(2-\beta) \cdot \frac{\Delta l}{l_{(+)} \cdot l_{(-)}} \right], \quad (25)$$

где e_0 – элементарный заряд; ϵ_0 – электрическая постоянная; $\Delta l = (l_{(+)} - l_{(-)})$ – средняя толщина

ДЭС; ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость в ДЭС ионов; W_{e1} – первоначальная энергия ионов с зарядом q_1 на сфере радиуса $l_{(-)}$:

$$W_{e1} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{e_0^2 n_{\text{ЭК}}^2 (1-\beta)^2}{2\epsilon \cdot l_{(-)}} \right).$$

Очевидно, что при $\beta = 1$ получается часто применяемая в электростатических расчетах ионных мицелл формула энергии сферического конденсатора [8, 12, 13]. При $\beta = 0$ формула (25) переходит в соответствующее выражение для «голой» мицеллы [8, 12].

При достаточно больших l_C (значит, и больших $l_{(-)}$ и $l_{(+)}$) и β , близких к единице, $\beta(2-\beta) \approx \beta$, а $4\pi \cdot l_{(+)} \cdot l_{(-)} \approx 4\pi l^2 = S$ – средняя площадь поверхности сферического ДЭС. Тогда при той же площади плоского ДЭС его энергия, как следует из уравнения (25), будет переходить в энергию плоского ДЭС:

$$W_e \approx e_0^2 \cdot n_{\text{ЭК}}^2 \cdot \beta \cdot \Delta l / 2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S,$$

где заряды отрицательной и положительной обкладок равны $(e_0 \cdot n_{\text{ЭК}})$ и $(e_0 \cdot n_{\text{ЭК}} \cdot \beta)$, соответственно.

Поверхностная плотность электростатической энергии:

$$\omega_e = W_e / 4\pi l^2, \quad (26)$$

где $l \approx (l_{(+)} + l_{(-)})/2$ – средний радиус ДЭС.

Геометрические расчеты показывают, что противоионы первой координационной сферы частично встраиваются между полярными «головами» поверхностно-активных ионов таким образом, что толщина ДЭС Δl оказывается независимой от l_C , но, как и следовало ожидать, убывает при уменьшении β . Так, при $\beta = 1.0, 0.9, 0.8$ и 0.7 средние значения $\Delta l = 4.06, 3.84, 3.55$ и 3.17 \AA , соответственно для гомологов с $n_C = 8, 10, 12$ и 14 .

Радиус гидратированного иона натрия $\Delta l_2 = 3,6 \text{ \AA}$, радиус полярной «головы» анионов алкилсульфатов натрия принят равным соответствующей величине гидратированного сульфат-иона: $\Delta l_1 = 3,2 \text{ \AA}$ [27]. Таким образом, $l_{(-)} = l_C + \Delta l_1$; $l_{(+)} = l_{(-)} + \Delta l$.

Экспериментальные числа агрегации $n_{ЭК} = 4\pi(l_C + \Delta l_C)^2 / 3a$, где $a = 21 \text{ \AA}$ (средняя площадь сечения углеводородного радикала), величина Δl_C для гомологов алкилсульфата натрия с $n_C = 8, 10, 12$ и 14 составляет $1,63, 1,04, 0,67$ и $0,31 \text{ \AA}$, соответственно. С учетом этого:

$$\omega_e \sim \frac{const}{\varepsilon} \cdot (l_C + \Delta l_C)^2 \left[\frac{(1-\beta)^2 l_{(+)} + \beta(2-\beta)\Delta l}{l_{(-)} \cdot l_{(+)}} \right]. \quad (27)$$

При том, что $(l_C + \Delta l_C)^2 / l_{(-)} \cdot l_{(+)}$ и $\Delta l \approx const$ для данного β , ω_e будет зависеть только от $l_{(+)}$, β и ε :

$$\omega_e \approx \omega_e(l_{(+)}, \beta, \varepsilon). \quad (28)$$

Известно, что поверхностная энергия равна свободной поверхностной энергии, строго говоря, при $T = 0$. Поэтому можно записать:

$$\omega_e - \alpha = \gamma_e, \quad (29)$$

где α – плотность энтропийной составляющей свободной энергии γ_e . Если при уменьшении кривизны поверхности $l_{(+)}$ и ω_e возрастают, а α уменьшается (ионный слой с меньшей кривизной имеет более упорядоченную структуру), то, согласно уравнениям (28) и (29), приближенное равенство $\gamma_e \approx const$ определяется зависимостью $\varepsilon(l_C)$. Следовательно,

$$\omega_e \leq |\gamma_e|, \quad (30)$$

и тогда, сравнивая уравнения (25) и (26) с (29), получим нижний предел статической диэлектрической проницаемости в ДЭС на поверхности мицелл:

$$\varepsilon \geq \frac{5 \cdot e_0^2 \cdot n_{ЭК}^2}{64\pi^2 \cdot \varepsilon_0 \cdot l^2 \cdot \gamma_\infty \cdot \exp(b/l_C)} \times \left[\frac{(1-\beta)^2 \cdot l_{(+)} + \beta(2-\beta)\Delta l}{l_{(-)} \cdot l_{(+)}} \right]. \quad (31)$$

Вычисления при $|\gamma_e| = (2/5)\gamma_e^{\max} = 20.79 \text{ мДж/м}^2$ и $\beta = 0.8$ дают $\varepsilon^{\min} = 29.89, 29.92, 31.63, 33.34$ для мицелл гомологов алкилсульфата натрия с $n_C = 8, 10, 12$ и 14 , соответственно. В литературе ε чаще всего считается подгоночным параметром; для ДЭС мицелл гомологического ряда алкилсульфата натрия обычно принимается значение $\varepsilon \approx 50$ [8, 12, 17, 28].

Выводы

Таким образом, предлагаемый полуэмпирический метод позволил вычислить основные термодинамические и энергетические свойства межфазной границы мицелл в растворах для четырех гомологов алкилсульфатов натрия с учетом размеров мицелл. Нет никаких препятствий и для использования этого метода в случае других ионных и неионных ПАВ, если имеются изотермы их поверхностного натяжения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-43-03003 р_центр а) и частично в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ (НИР № 4.106.2014К).

Список литературы / References

1. Zhukhovitskii D.I. The energy characteristics of the surface of small clusters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2001, **75** (7), 1043–1051.
2. Carlton R.J., Hunter J.T., Miller D.S., Abbasi R., Mushenheim P.S., Tan L.N., Abbott N.L. Chemical and biological sensing using liquid crystals. *Liquid Crystals Reviews*. 2013, **1** (1), 29–51. DOI: 10.1080/21680396.2013.769310
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности : пер. с англ. М. : Мир, 1986. 376 с. [Rowlinson J.S., Widom B. Molecular theory of capillarity : Trans. from Engl. Moscow: Mir, 1986, 376 p. (in Russ.)].
4. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. С.-Пб. : Наука, 2006. 222 с. [Rusanov A.I. Thermodynamic fundamentals mechanochemistry. St.- Petersburg : Science, 2006, 222 p. (in Russ.)].
5. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited. *Surface Science Reports*. 2005, **58** (5–8), 111–239. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.002.
6. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., Розенберг Б. А. Модель наночастицы в теории неоднородной среды // *Журн. техн. физики*. 2009. Т. 79, вып. 12. С. 10–13. [Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Rozenberg B.A. Model of a nanoparticle in the theory of inhomogeneous medium. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2009, **54** (12), 1731–1735. DOI: 10.1134/S1063784209120020]
7. Русанов А. И. Развитие фундаментальных положений термодинамики поверхностей // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74, № 2. С. 148–166. [Rusanov A.I. The development of the fundamental concepts of surface thermodynamics. *Colloid Journal*. 2012, **74** (2), 136–153. DOI: 10.1134/S1061933X1202010X].

8. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Пб. : Химия, 1992. 280 с. [Rusanov A.I. Micelle formation in surfactant solutions. St.-Petersburg : Chemistry, 1992, 280 p. (in Russ.)].
9. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1976, **72**, 1525–1568.
DOI: 10.1039/F29767201525.
10. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. 2-е изд. Л. : Химия, 1981. 304 с. [Abramzon A.A. Surfactants. Properties and application. 2nd ed. St.- Petersburg : Chemistry, 1981, 304 p. (in Russ.)].
11. Русанов А. И., Гринин А. П., Куни Ф. М., Щекин А. К. Наноструктурные модели мицелл и домицеллярных агрегатов. // *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72, № 4. С. 651–666. [Rusanov A.I., Grinin A.P., Kuni F.M., Shchekin A.K. Nanostructural models of micelles and primicellar aggregates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, **72** (4), 607–621.
DOI: 10.1023/A:1016348617547].
12. Rusanov A.I., Kuni F.M., Grinin A.P., Shchekin A.K. Thermodynamic characteristics of micellization in the droplet model of surfactant spherical molecular aggregate. *Colloid journal.* 2012, **64** (5), 605–615.
DOI: 10.1023/A:1020670228275.
13. Кузнецов В. С., Блинов А. П., Усольцева Н. В. Гидрофобные свойства поверхности ионной мицеллы в модели эллипсоида вращения // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2010. Вып. 2. С. 32–45. [Kuznetsov V.S., Blinov A.P., Usol'tseva N.V. Hydrophobic surface properties in ionic micelle using ellipsoid of revolution model. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2010, **2** (32), 32–45 (in Russ.)].
14. Кузнецов В. С., Блинов А. П., Усольцева Н. В., Ананьева Г. А. Анизотропия поверхностного натяжения в механике эллипсоидальных мицелл // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69, № 5. С. 668–672. [Kuznetsov V.S., Blinov A.P., Usol'tseva N.V., Anan'eva G.A. Surface tension anisotropy in the mechanics of ellipsoidal micelles. *Colloid Journal.* 2007, **69** (5), 627–631.
DOI: 10.1134/S1061933X07050134].
15. Nagarajan R., Ruckenstein E. Relation between the transition point in micellar size distribution, the CMC, and the cooperativity of micellization. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1983, **91** (2), 500–506.
DOI: 10.1016/0021-9797(83)90364-8.
16. Nagarajan R., Ruckenstein E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir.* 1991, **7** (12), 2934–2969.
DOI: 10.1021/la00060a012.
17. Кузнецов В. С., Усольцева Н. В., Быкова В. В. Электростатические взаимодействия в мицеллярных растворах *n*-алкилсульфатов натрия и применимость уравнения Пуассона-Больцмана для их вычисления // *ЖСХ.* 2012. Т. 53, № 1. С. 87–97. [Kuznetsov V.S., Usol'tseva N.V., Bykova V.V. Electrostatic interactions in micellar solutions of sodium *n*-alkyl sulfates and applicability of the poisson-boltzmann equation for their calculation. *Journal of Structural Chemistry.* 2012, **53** (1), 82–92.
DOI: 10.1134/S0022476612010106.]
18. 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.)].
19. Tajima K. The Saturated Adsorption of Sodium Alkyl Sulfates at the Air-Solution Interface. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973, **1973** (5), 883–886.
DOI: 10.1246/nikkashi.1973.883.
20. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В., Кармокова Р. Ю., Кармоков А. М. К расчету постоянной Толмана // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33, № 2. С. 1–7. [Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Karmokova R.Yu., Karmokov A.M. Calculating the Tolman constant. *Technical Physics Letters.* 2007, **33** (1), 48–50.
DOI: 10.1134/S1063785007010130
21. Tanford Ch. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. N.Y.: Wiley & Sons Inc., 1973, 200 p.
22. Сердюк А. И., Кучер Р. В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев : Наукова думка, 1987. 208 с. [Serdyuk A.I., Kucher R.V. Transitions in micellar surfactant solutions. Kiev : Naukova Dumka, 1987, 208 p. (in Russ.)].
23. Hartland G.V., Grieser F., White L.R. Surface potential measurements in pentanol-sodium dodecyl sulphate micelles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1987, **83**, 591–613. **DOI:** 10.1039/F19878300591.
24. Абрамзон А. А., Щукин Е. В. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: справочник. Л. : Химия, 1984. 392 с. [Abramson A.A., Shchukin E.V. Surface phenomena and surfactants: a handbook. Leningrad: Chemistry, 1984, 392 p. (in Russ.)].
25. Bockstahl F., Pachoud F., Duplâtre G., Billard I. Size of sodium dodecyl sulphate micelles in aqueous NaCl solutions as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Chemical Physics.* 2000, **256** (3), 307–313. **DOI:** 10.1016/S0301-0104(00)00126-9

-
-
26. Thévenot C., Grassl B., Bastiat G., Binana W. Aggregation number and critical micellar concentration of surfactant determined by time-dependent static light scattering (TDSLS) and conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005, **252** (2–3), 105–111. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.10.062.
27. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. New York : Academic Press, 1992, 450 p.
28. Us'yarov O.G. The electrical double layer of micelles in ionic surfactant solutions in the presence of a background electrolyte: 1. Diluted micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *Colloid Journal*. 2007. **69** (1), 95–102. DOI: 10.1134/S1061933X07010139.

Поступила в редакцию 24.06.2016 г.
Received 24 June, 2016