

На правах рукописи
УДК 541.183

Андреев Василий Алексеевич

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, РОСТА И ВЕТВЛЕНИЯ
МИЦЕЛЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ ИОННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Андреев

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2006

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Викторов Алексей Исмаилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Усьяров Олег Георгиевич

доктор физико-математических наук,
профессор
Кузьмин Владимир Леонидович

Ведущая организация: Институт высокомолекулярных
соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится "12" сентября 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004 Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д.41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького СПбГУ.

Автореферат разослан "7" сентября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Белкустин А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение образования и полиморфных превращений мицеллярных агрегатов в растворах поверхностно-активных веществ представляет важную фундаментальную задачу физической химии, решение которой имеет большое практическое значение для производства моющих, лекарственных и косметических средств, пищевых продуктов и красителей, технологии нефтедобычи, химического и биохимического производства и др. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) образуют в водных растворах разнообразные структуры: сферические и цилиндрические мицеллы, сетки разветвленных мицелл, пластинчатые агрегаты, везикулы и др. Переходы между этими структурами могут вызываться небольшими изменениями термодинамических параметров или вариациями химической структуры ПАВ, однако такие переходы способны приводить к существенным изменениям макроскопических свойств раствора: вязкости, фазового поведения и др. В частности, образование мицеллярных ветвлений в растворах, содержащих червеобразные агрегаты ПАВ, заметно сказывается на релогическом поведении и фазовой диаграмме системы. Растворы ионных ПАВ, в которых образуются пространственные мицеллярные сетки, стали исследоваться особенно интенсивно в последнее время. Тем не менее, к настоящему времени не было предложено модели, описывающей образование мицеллярных ветвлений в зависимости от химической природы ПАВ и концентрации электролита.

Значительный интерес представляют растворы двух и более ПАВ, т.к. благодаря эффектам синергизма такие смеси могут проявлять свойства качественно и количественно отличные от свойств индивидуальных ПАВ. Важность изучения смесей ПАВ дополнительно определяется их более широким практическим использованием по сравнению с растворами индивидуальных ПАВ.

Установление связи между молекулярными характеристиками ПАВ и образующимися в растворе агрегированными структурами в зависимости от термодинамических условий, является ключевым для понимания закономерностей физико-химического поведения растворов ПАВ. Поэтому весьма важно разработать модели, позволяющие описывать и предсказывать влияние химической природы ПАВ и термодинамических условий на агрегативное поведение раствора.

В растворах ионных ПАВ одним из первостепенных факторов являются электростатические взаимодействия. Их корректный учет - необходимое условие при описании таких систем. Модели агрегации ионных ПАВ, предлагаемые в настоящей работе, охватывают широкий круг агрегатов, который в частности включает ветвящиеся мицеллы и мицеллы смешанных ПАВ; при этом особое внимание уделено рассмотрению электростатической составляющей мицеллообразования.

Работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре физической химии Химического факультета СПбГУ; она поддержана персональным грантом федерального агентства по образованию РФ № А04-

2.11-418, стипендией Скандинавского Совета по Энергетическим Исследованиям (Norgic Energy Research); входит в программы работ по грантам РФФИ № 05-03-33267, НШ № 676.2003.3.

Цель работы заключалась в развитии молекулярно-термодинамической модели для описания образования и полиморфных превращений мицелл в растворах индивидуальных и смешанных ионных ПАВ. Представляло интерес распространить существующие модели на двухкомпонентные червеобразные мицеллы, уточнить вклады электростатических взаимодействий в работу мицеллообразования, а также сформулировать модель ветвлений червеобразных агрегатов в водно-солевых растворах ионных ПАВ. Разработанные подходы использованы для моделирования влияния химической природы ПАВ и внешних условий (температура, концентрация ПАВ, солевой фон) на агрегативное поведение раствора.

Научная новизна. Сформулирована аналитическая модель ветвлений червеобразных мицелл в водно-солевых растворах ионных ПАВ. Впервые получено приближенное аналитическое решение линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана для заряженных поверхностей седловой геометрии в растворе симметричного электролита. Это решение позволило аналитически описать влияние концентрации электролита, радиусов кривизны и плотности заряда на поведение агрегатов весьма сложной формы в растворах ионных ПАВ. Впервые получены аналитические выражения для электростатического вклада в персистентную длину ионной мицеллы конечной толщины. На основе предложенной модели предсказано, что добавление соли к раствору способствует смене морфологии агрегатов в такой последовательности: сферические агрегаты, червеобразные мицеллы, разветвленные черви, пространственные сетки мицелл, биконтинуальная фаза, ламеллы. Модель позволяет предсказать предполагаемое положение максимума на кривых вязкость-концентрация соли. Разработана аналитическая модель двухкомпонентных червеобразных мицелл.

Практическая значимость работы определяется необходимостью прогнозирования агрегативного поведения растворов ПАВ для разнообразных технических приложений. Предложенные модели позволяют предсказывать влияние химической структуры ПАВ и состава раствора на его агрегативное поведение. Эти модели и разработанное программное обеспечение применимы для направленного поиска систем с заданными свойствами, в частности, в нефтехимической технологии, при производстве моющих, косметических, лекарственных средств и др.

Положения, выносимые на защиту:

- аналитическая модель двухкомпонентных червеобразных мицелл
- аналитическая модель ветвлений червеобразных мицелл в водно-солевых растворах ионных ПАВ
- приближенное аналитическое решение линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана для элемента тора

- аналитические выражения для электростатического вклада в персистентную длину ионной червеобразной мицеллы конечной толщины
- результаты моделирования мицеллярных растворов (критическая концентрация мицеллообразования, средние числа агрегации, переходы сфера-цилиндр, образование пространственных сеток, фазовое поведение и др.) индивидуальных ионных ПАВ, а также смесей двух ПАВ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 9 международных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Она изложена на 168 страницах, содержит 8 таблиц, 44 рисунка, 258 наименований цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлены и систематизированы имеющиеся в литературе подходы к моделированию мицеллярных систем, при этом особое внимание уделено водным растворам ионных ПАВ. Рассмотрены методы описания электростатических взаимодействий и моделирования образования и роста червеобразных агрегатов. Систематизированы экспериментальные работы, подтверждающие образование мицеллярных ветвлений червеобразных агрегатов. Обсуждаются методы моделирования мицеллярных ветвлений. Рассматриваются теории электростатических взаимодействий в системах сложной геометрии, в частности содержащих седловидные поверхности.

В главе 2 сформулирована модель однокомпонентных и двухкомпонентных сферических и стержнеобразных мицелл. При этом использован квазихимический подход в приближении сильно разбавленного раствора. Мольная доля мицелл, содержащих n_A молекул вещества A и n_B молекул вещества B , равна

$$X_{n_A n_B} = X_{1A}^{n_A} X_{1B}^{n_B} \exp(-n g_{n_A n_B} / kT), \quad (1)$$

где X_{1A} и X_{1B} - мольные доли мономерных молекул A и B , соответственно, $n = n_A + n_B$ - общее число агрегации мицеллы, T - температура, k - постоянная Больцмана, $g_{n_A n_B}$ - энергия Гиббса мицеллообразования. Выражение (1) позволяет получить агрегативные свойства раствора, если известна зависимость энергии Гиббса мицеллообразования от термодинамических параметров системы, химической структуры ПАВ и от размера и формы мицеллы. Стержнеобразная мицелла состоит из цилиндрической центральной части и двух полусферических окончаний. Энергия Гиббса агрегации стержнеобразной мицеллы дается выражением

$$g_n^{rod} = g_{cyl} + \frac{n_{cap}}{n} [g_{cap} - g_{cyl}], \quad (2)$$

где g_{cap} и g_{cyl} - энергия Гиббса агрегации для сферической и цилиндрической частей мицеллы, соответственно; n_{cap} - число агрегации двух полусферических окончаний. Состав двухкомпонентной стержнеобразной мицеллы, $\alpha = n_A/n$, определяется соотношением

$$\alpha_n^{rad} = \alpha_{cyl} + \frac{n_{cap}}{n} [\alpha_{cap} - \alpha_{cyl}], \quad (3)$$

где α_{cap} и α_{cyl} - составы сферической и цилиндрической частей мицеллы.

Для стержнеобразных мицелл используется приближение оптимального размера и состава: в уравнениях материального баланса учитываются только агрегаты, концентрация которых максимальна по отношению к радиусам и составам сферической и цилиндрической частей мицеллы. В этом приближении получены аналитические выражения для концентрации ПАВ X_A^{rad} и X_B^{rad} , входящих в смешанные стержнеобразные мицеллы

$$\begin{cases} X_A^{rad} = \alpha_{cyl} S_1 + J S_0 \\ X_B^{rad} = (1 - \alpha_{cyl}) S_1 - J S_0 \end{cases}, \quad (4)$$

где $S_0 = \frac{Y^{n_{cap}}}{1-Y} \left[\frac{X_{1A}}{X_{1B}} \right]^J \exp \left[n_{cap} \frac{g_{cyl} - g_{cap}}{kT} \right]$, $S_1 = \left[n_{cap} + \frac{Y}{1-Y} \right] S_0$, $J = n_{cap} (\alpha_{cap} - \alpha_{cyl})$,

$$Y = X_{1A}^{\alpha_{cyl}} X_{1B}^{1-\alpha_{cyl}} \exp(-g_{cyl}/kT).$$

Энергия Гиббса мицеллообразования, g , для сферической и цилиндрической мицеллы оценивается с помощью модифицированной модели Нагаражана-Руценштайна и включает ряд вкладов

$$g = g_{tr} + g_{int} + g_{st} + g_{def} + g_{el} + g_{dip} + g_{mix}. \quad (5)$$

Энергия Гиббса переноса углеводородного радикала молекулы ПАВ, g_p , из водного окружения в мицеллярное ядро оценивается по данным о растворимости углеводов в воде. Энергия Гиббса, g_{def} , связана с деформацией углеводородных цепей ПАВ при образовании ядра мицеллы. Этот вклад описывается с помощью аналитической теории самосогласованного поля для растворов блоксополимеров в пределе сильной сегрегации гауссовых полимерных цепей. Этот вклад в свободную энергию определяется интегралом от плотности свободной энергии деформации по объему углеводородного ядра мицеллы

$$\frac{g_{def}}{kT} = \frac{3\pi^2}{8NL^2V_c} \int (b-r)^2 dF = B \frac{\pi^2}{80N} \left(\frac{b}{L} \right)^2, \quad (6)$$

где V_c - объем ядра мицеллы, L - длина сегмента Куна углеводородной цепи, $N = l/L$ - число сегментов в цепи длиной l , b - радиус ядра агрегата. $B=3$ для сферического, $B=5$ для цилиндрического и $B=10$ для пластинчатого агрегата. Обобщение уравнения (6) для смешанной мицеллы имеет вид

$$\frac{g_{def}}{kT} = B \frac{\pi^2}{80} \left(\frac{b}{L} \right)^2 \left(\frac{\alpha_A}{N_A} + \frac{\alpha_B}{N_B} \right). \quad (7)$$

Поверхностный вклад, $g_{\text{ин}}$, учитывает работу образования поверхности между углеводородным ядром мицеллы и окружающим водным раствором

$$g_{\text{ин}} = \gamma(a - a_0), \quad (8)$$

где γ - макроскопическое межфазное натяжение на границе воды и жидкого углеводорода, a - площадь поверхности мицеллярного ядра, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, a_0 - площадь, экранируемая полярной группой молекулы ПАВ.

Вклад стерического отталкивания полярных групп на поверхности мицеллы, $g_{\text{ст}}$, описывается на основе двумерного уравнения ван дер Ваальса

$$g_{\text{ст}} = -kT \ln(1 - a^{\text{эф}}/a), \quad (9)$$

где $a^{\text{эф}}$ - эффективная площадь полярной группы молекулы ПАВ. В случае смешанной мицеллы $a^{\text{эф}} = \alpha_A a_A^{\text{эф}} + \alpha_B a_B^{\text{эф}}$.

Электростатический вклад, $g_{\text{эл}}$, связан с образованием двойного электрического слоя вокруг мицеллы. Предполагается что заряд полярных групп равномерно распределен по геометрической поверхности радиуса $b + \delta$, где δ - суммарный эффективный размер полярных голов ПАВ и противоионов. Эффективная плотность заряда на заряженной поверхности определяется условием упаковки углеводородных хвостов ПАВ в ядре мицеллы:

$$\sigma = \frac{qb}{(m+1)v_s} \left(\frac{b}{b+\delta} \right)^m, \quad (10)$$

где q - средний эффективный заряд поверхности, приходящийся на одну молекулу ПАВ, v_s - объем углеводородного хвоста молекулы ПАВ, $m = 2,1,0$ для сферической, цилиндрической и пластинчатой мицеллы, соответственно. Работа образования двойного электрического слоя вычисляется на основе приближенного решения уравнения Пуассона-Больцмана. В случае смешанной мицеллы $q = \alpha_A q_A + \alpha_B q_B$ и $\delta = \alpha_A \delta_A + \alpha_B \delta_B$.

В растворах, образованных смесью катионного и анионного ПАВ образуются ионные пары, которые обладают дипольным моментом. Диполь-дипольные взаимодействия, возникающие на поверхности мицеллы, оцениваются в предположении о том, что диполи ориентированы перпендикулярно мицеллярной поверхности и заряды диполей расположены на параллельных поверхностях, которые образуют обкладки электрического конденсатора.

Энтальпия смешения углеводородных хвостов в ядре мицеллы описывается с помощью теории Флори-Хаггинса, а энтальпия смешения с помощью теории регулярных растворов Гильдебранда

$$g_{\text{мкс}} = kT [\alpha_A \ln \eta_A + \alpha_B \ln \eta_B] + \alpha_A v_A (\delta_A^H - \delta_{\text{мкс}}^H)^2 + \alpha_B v_B (\delta_B^H - \delta_{\text{мкс}}^H)^2, \quad (11)$$

где $\delta_{\text{мкс}}^H = \eta_A \delta_A^H + \eta_B \delta_B^H$, δ_A^H и δ_B^H - параметры растворимости Гильдебранда для углеводородных хвостов молекул A и B , η_A и η_B - объемные доли хвостов молекул A и B в ядре мицеллы.

Сформулированная аналитическая модель смешанных мицелл распространяет подход, предложенный Нагаражаном и Рукенштайном для сфер, на стержнеобразные агрегаты. Она позволяет изучать влияние длины углеводородного хвоста, размеров полярной группы, концентрации соли и относительного состава раствора на ККМ, средние числа агрегации, концентрацию перехода между сферическими и стержнеобразными мицеллами, а также изучать рост двухкомпонентных стержнеобразных мицелл.

Глава 3. Электростатические взаимодействия являются ключевым фактором, определяющим свойства растворов ионных ПАВ. Правильный учет этих взаимодействий в растворах сферических и стержнеобразных мицелл важен для описания образования и роста мицелл. В работе рассмотрены наиболее распространенные приближения для электростатической свободной энергии, полученные на основе приближенного аналитического решения уравнения Пуассона-Больцмана для сферической и цилиндрической поверхностей. Указанные приближения сопоставлены с результатами, полученными на основе численного решения уравнения Пуассона-Больцмана. Охватывается диапазон радиусов, плотностей заряда и содержания электролита, характерный для растворов ионных ПАВ с длиной углеводородного радикала примерно от $n_c = 8$ до $n_c = 22$. Обнаружено, что приближением, сочетающим точность и простоту использования является подход Ошимы и соавторов.

В главе 4 представлены результаты моделирования для растворов индивидуальных ПАВ и смесей двух ПАВ. Изучены растворы додецилгексаэтиленоксида, додецилгекса(этиленоксид)сульфата натрия, алкилкарбоксилатов натрия, алкилсульфатов натрия, бромидных солей четвертичных аммониевых оснований и др.

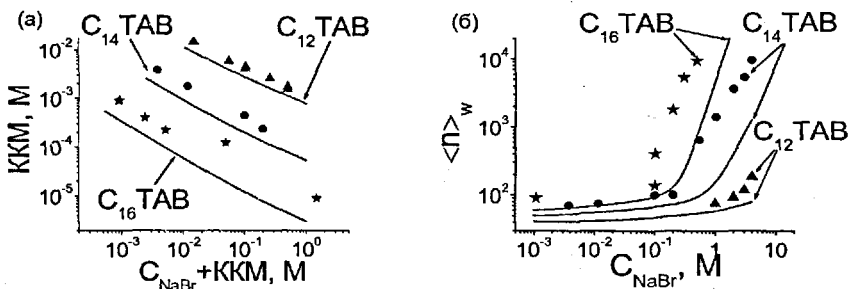


Рисунок 1. Предсказанная зависимость ККМ (а) и средневесового числа агрегации (б) от концентрации NaBr для растворов бромида гексадецил-, тетрадецил- и додецилтриметиламмония при 25°C. Линии – расчет, точки – эксперимент. Параметры модели $\delta = 0.345$ нм, $a^{\text{эф}} = 0.54$ нм² оценены на основе структурных данных (Nagarajan, Ruckenstein 2000).

На рис. 1 представлена предсказанная по модели зависимость ККМ и средних чисел агрегации от концентрации соли для раствора одного ПАВ. В согласии с экспериментом, эта зависимость, представленная в двойных логарифмических координатах, близка к линейной. ККМ уменьшается при увеличении концентрации соли и удлинении углеводородного радикала молекулы ПАВ. Средние числа агрегации в согласии с экспериментом увеличиваются с удлинением углеводородного радикала и увеличением концентрации соли; в двойных логарифмических координатах зависимость средних чисел агрегации от концентрации соли является линейной, с изломом, отмечающим начало интенсивного роста. Модель дает хорошее согласие с экспериментальными данными, хотя несколько занижает значения ККМ и среднего числа агрегации; для рассмотренной системы качество предсказаний ККМ улучшается при укорочении углеводородного хвоста.

Изучены смеси двух неионных, двух ионных, ионного-неионного, катионного-анионного ПАВ. На рис. 2 представлена зависимость ККМ и средних чисел агрегации от относительного состава раствора для системы $C_{12}E_6$ – SDS. В согласии с экспериментом, увеличение содержания ионного ПАВ в растворе приводит к увеличению ККМ, что связано с усилением электростатических взаимодействий. Добавка соли ослабляет зависимость ККМ от состава смеси. Для солевого раствора модель правильно предсказывает максимум на зависимости среднего числа агрегации от состава раствора. Положение максимума, $\alpha_{\text{opt}} = 0.1$, близко к экспериментальному, хотя числа агрегации заметно завышаются. В отсутствие соли среднее число агрегации монотонно изменяется с составом раствора.

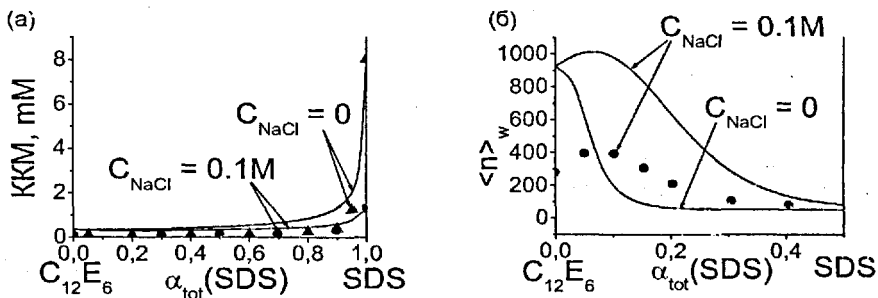


Рисунок 2. Предсказанная зависимость ККМ (а) и средневесовых чисел агрегации (б) от относительного состава раствора для системы додецилгекса(этиленоксид) ($C_{12}E_6$) - додецилсульфат натрия (SDS) при 25°C. Линии – расчет, точки – эксперимент. Молекулярные параметры для SDS: $\delta = 0.545 \text{ нм}$, $a^{\text{eff}} = 0.17 \text{ нм}^2$ (Nagarajan, Ruckenstein 1991); для $C_{12}E_6$ оценены на основе данных о ККМ раствора чистого $C_{12}E_6$: $\delta = 1 \text{ нм}$, $a^{\text{eff}} = 0.52 \text{ нм}^2$.

В целом модель отражает тенденции изменения ККМ и средних чисел агрегации в водно-солевых растворах одного и двух ПАВ при изменении их содержания в растворе, концентрации добавленной соли и молекулярной структуры ПАВ. Для большинства исследованных систем (алкилсульфаты натрия, алкилкарбоксилаты натрия, соли четвертичных аммониевых оснований, децилметилсульфоксид, децилдиметилфосфиноксид и др.) наблюдается количественное согласие предсказанных ККМ с экспериментом.

Глава 5 посвящена моделированию ветвлений червеобразных мицелл и пространственных мицеллярных сеток. Для моделирования ансамбля ветвящихся мицеллярных цепей использована статистико-термодинамическая теория Зилмана-Сафрана. В этой теории аналогия между раствором полимерных цепей и магнетиком, впервые замеченная де Женом, распространена на раствор червеобразных мицелл. Червеобразная мицелла рассматривается как цепь, состоящая из последовательности сегментов, расположенных на решетке с координационным числом z_c . Физически сегменты представляют собой минимальную мицеллу, существующую в растворе. Разветвленные цепи всех возможных длин и конфигураций находятся в агрегативном равновесии между собой и с минимальными мицеллами в растворе. Это позволяет получить следующие выражения для объемных долей концевых сегментов (концов) и сегментов в точках ветвления (ветвлений), соответственно

$$\phi_e = (2\phi/z_c)^{1/2} \exp(-n_{mon}(g_{sph} - g_{cyl})/kT), \quad (12)$$

$$\phi_j = \alpha(2\phi/z_c)^{3/2} \exp(-n_{mon}(g_{jun} - g_{cyl})/kT), \quad (13)$$

где ϕ - объемная доля ПАВ в растворе, n_{mon} - число агрегации минимальной мицеллы, α - параметр решетки, g_{sph} , g_{cyl} и g_{jun} - свободные энергии агрегации сферических концов, цилиндрических цепей и ветвлений. Средняя длина червеобразной мицеллы (между ветвлениями/концами агрегата) равна

$$l_{av} = \frac{2\phi}{3\phi_j + \phi_e}. \quad (14)$$

Перколяция, т.е. переход от системы несвязанных разветвленных цепей к сплошной сети, заполняющей все пространство системы, происходит при выполнении условия $3\phi_j = \phi_e$. При определенных значениях параметров теория Зилмана-Сафрана предсказывает фазовое разделение. Линия сосуществования определяется равенством химических потенциалов и осмотических давлений в обеих фазах.

Для изучения влияния термодинамических условий и молекулярной структуры ПАВ на свойства растворов разветвленных мицелл теория Зилмана-Сафрана должна быть дополнена молекулярно-термодинамической моделью, которая позволяла бы учитывать влияние этих факторов на свободные энергии агрегации, g_{sph} , g_{cyl} и g_{jun} . К настоящему времени такие модели разработаны для сферических, цилиндрических и пластинчатых агрегатов. Модель свободной энергии для мицеллярного ветвления, в явном виде позволяющая учитывать влияние концентрации электролита, впервые

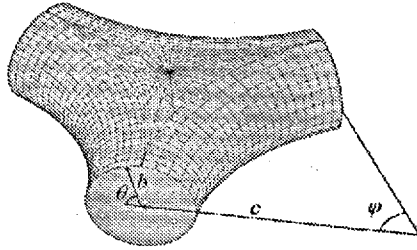
предложена в данной работе. Геометрическая модель ветвления показана на рис. 3. Свободная энергия ветвления оценивается как

$$g_{\text{jun}} = \eta_{\text{tor}} g_{\text{tor}} + \eta_{\text{pl}} g_{\text{pl}}, \quad (15)$$

где η_{tor} и η_{pl} - объемные доли тороидальной и плоской частей ветвления, соответственно, g_{tor} и g_{pl} - свободные энергии агрегации этих частей ветвления.

Основную сложность при оценке свободной энергии тороидной части представляет электростатический вклад, поскольку уравнение Пуассона-Больцмана для этой геометрии решается только численно. В данной работе для вычисления электростатического вклада использовано линейризованное уравнение Пуассона-Больцмана,

Рисунок 3. Модель мицеллярного ветвления, соединяющего три цилиндрические мицеллы. Ветвление состоит из фрагмента плоского бислоя (в центре) и трех боковых тороидальных частей.



которое записывается в приближенном виде

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{m}{x} \frac{du}{dx} = u, \quad (16)$$

где $m = \frac{c + 2b \cos \theta^*}{c + b \cos \theta^*}$, θ^* - эффективный угол, $u = e\psi/kT$ - приведенный электрический потенциал, e - элементарный положительный заряд, $x = r\kappa$ - приведенная радиальная координата, κ - обратная длина Дебая. Решение уравнения (16) для граничных условий $du/dx|_{x=x_0} = -t$ и $du/dx|_{x=\infty} = 0$ имеет вид

$$u(x) = t \left(\frac{x_0}{x} \right)^p \frac{K_p(x)}{K_{p+1}(x_0)}, \quad (17)$$

где $p = (m-1)/2$ параметр, определяемый геометрией агрегата, $t = 4\pi l_B \sigma / e\kappa$, l_B - длина Бьеррума, $\sigma = q/a$ - плотность заряда на поверхности тора, $x_0 = b\kappa$ - приведенный радиус тора, $K_\nu(x)$ - модифицированная функция Бесселя второго рода порядка ν .

Уравнение (17) - решение приближенного линейризованного уравнения Пуассона-Больцмана для тороидной поверхности. При $c \rightarrow 0$ и $c \rightarrow \infty$ уравнение (17) переходит в точные решения линейризованного уравнения Пуассона-Больцмана для цилиндра, $m=1$, и для сферы, $m=2$; при $m=0$ воспроизводится точный результат для плоскости. Аналитическое выражение для электростатической свободной энергии в расчете на одну молекулу в тороидной части ветвления имеет вид

$$\frac{g_{el}}{kT} = \frac{1}{kT} \int_0^q (b) dq = \frac{a\kappa}{4\pi l_B} \int u(x_0) dt = \frac{a\kappa}{8\pi l_B} \frac{K_p(x_0)}{K_{p+1}(x_0)} t^2, \quad (18)$$

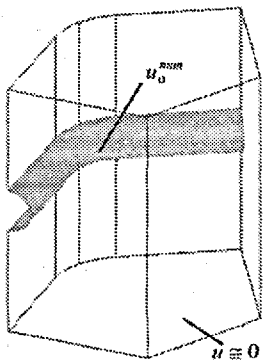


Рисунок 4. Мицеллярная ячейка, используемая для численного решения линейризованного уравнения Пуассона-Больцмана. Два полубесконечных цилиндра соединяются поверхностью тора.

Таблица 1. Ошибки аналитических оценок поверхностного потенциала и свободной энергии для тороидной части мицеллярного ветвления.

$b\kappa$	$C_{\text{соли}}, \text{mM}$	c/b	$\delta u_0, \%$	$\delta g_d, \%$
		10	0.2	0.2
3	369	5	-0.5	0.2
		3	-0.8	0.0
		10	-0.2	0.0
2	164	5	-0.6	-0.3
		3	-0.7	-0.7
		10	-0.6	-0.6
1	41.0	5	-0.9	-1.7
		3	1.6	-3.6
		10	-1.2	-2.3
0.5	10.2	5	0.0	-5.6
		3	8.6	-10

втором столбце таблицы указаны концентрации 1:1 соли, отвечающие заданным $b\kappa$. Для больших радиусов те же ошибки отвечают более низким концентрациям соли. Согласно модельным расчетам отношение c/b

где эффективный средний угол θ' выбран равным $3\pi/4$.

Прочие вклады в свободную энергию (уравнение (5)) вычисляются по модели, описанной в главе 2.

Для проверки приближенных выражений (17) и (18) трехмерное линейризованное уравнение Пуассона-Больцмана было решено численно (рис. 4). Граничные условия: $\nabla u \cdot \bar{n} = -t$ на заряженной поверхности и $\nabla u \cdot \bar{n} = 0$ на остальных границах, \bar{n} - внешняя нормаль к поверхности. Приведенный электрический потенциал в системе, u , определяется тремя безразмерными параметрами: $x_0 = b\kappa$, c/b и t . Определенный набор этих параметров может соответствовать множеству комбинаций концентрации электролита, плотности заряда и радиусов тора. Численные и аналитические результаты сопоставлены в интервале параметров, типичном для растворов

ветвящихся мицелл ионных ПАВ: концентрация соли в диапазоне 1mM-1M; малый радиус тора, b , от 1nm до 2.5nm; плотность заряда вплоть до $2e \text{ Кл/нм}^2$; отношение c/b от 3 до 10.

В таблице 1 приведены ошибки аналитических оценок поверхностного потенциала u_0 (в точке указанной на рис. 3) и свободной энергии g_d для ряда значений x_0 и c/b при $t=5$. Для линейризованного уравнения Пуассона-Больцмана относительные ошибки u_0 и g_d не зависят от t , поэтому результаты таблицы 1 справедливы для любого t . Видно, что ошибка падает при увеличении содержания соли и увеличении отношения c/b . Для типичного значения радиуса червеобразных мицелл, ок. 1.5nm, в

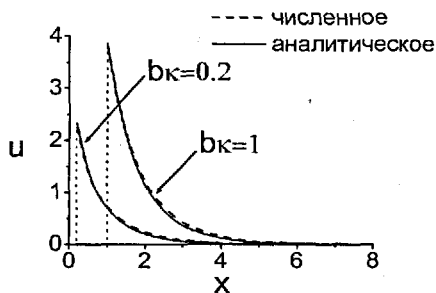


Рисунок 5. Зависимость приведенного электрического потенциала от приведенного расстояния до поверхности агрегата. Вертикальные пунктирные линии показывают положение заряженной поверхности. Результаты даны для $c/b=5$, $t=5$.

сферические мицеллы. При увеличении концентрации соли свободная энергия цилиндрических агрегатов становится наименьшей, и в растворе образуются стержнеобразные мицеллы. При дальнейшем увеличении

составляет порядка 5-6, а мицеллярные ветвления начинают играть роль при $C_{\text{соль}} > 100 \text{ mM}$. При этих условиях, как видно из таблицы 1, уравнения (17) и (18) позволяют весьма точно описывать вклад для мицеллярных ветвлений. Из рисунка 5 видно, что уравнение (17) весьма точно описывает распределение потенциала в растворе.

На рис. 6а представлена зависимость свободной энергии агрегации от концентрации электролита для мицелл различной геометрии. Эта зависимость позволяет в псевдофазном приближении предсказать наиболее стабильную форму мицеллы. При низкой концентрации соли в растворе образуются

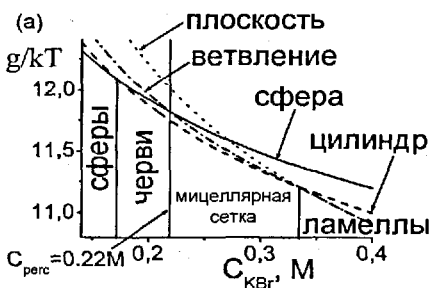


Рисунок 6. (а) Предсказанная по модели зависимость свободной энергии агрегации от концентрации соли для мицелл различной геометрии в растворе бромиде гексадецилтриметиламмония при 35°C . Вклад g_b не включен в свободную энергию. Молекулярные параметры: $n_c=16$, $a^{\sigma}=54 \text{ нм}^2$ (Nagarajan, Ruckenstein 1991). Концентрация перколяции рассчитана для 0.35M раствора ПАВ. (б) Увеличенное изображение области перехода между мицеллярной сеткой и пластинчатыми агрегатами.

содержания соли мицеллярные ветвления становятся выгоднее, чем сферические окончания червеобразных агрегатов, и мицеллы начинают ветвиться. В пределе высокой концентрации соли образуются пластинчатые агрегаты. Детали диаграммы в области между мицеллярной сеткой и пластинами показаны на рис. 6б. Модель предсказывает узкую концентрационную область, где наиболее стабильными являются мицеллярные ветвления. Эту область можно идентифицировать как бинепрерывную фазу, весьма характерную для растворов ПАВ и блоксополимеров.

Для целого ряда ПАВ, заметно различающихся по молекулярным характеристикам, модель предсказывает последовательность полиморфных превращений, изображенную на рис. 6. Увеличение параметра a^{eff} приводит к усилению стерических взаимодействий полярных голов на поверхности мицеллы и ведет к увеличению концентрации соли, соответствующей полиморфным переходам. Увеличение длины углеводородного радикала, n_c , сдвигает переходы в область более низкой концентрации соли. Предсказываемая моделью последовательность мицеллярных структур и влияние молекулярных параметров на концентрации полиморфных переходов находятся в качественном согласии с экспериментом для водно-солевых растворов ионных ПАВ. Наблюдаемые количественные различия объясняются приближениями модели. В частности, одним из наиболее важных факторов при количественном описании представляются специфические ионные эффекты; в предлагаемой простой версии модели природа противоионов не учитывается.

Предложенная модель свободной энергии агрегации в сочетании с теорией Зилмана-Сафрана дает возможность описать структуру и фазовое поведение растворов разветвленных мицелл ионных ПАВ, а также изучить влияние солевой добавки и молекулярной структуры на поведение системы.

На рис. 6а показана концентрация соли, C_{perc} , при которой происходит перколяция, т.е. образование сплошной пространственной сетки червеобразных мицелл. Эта концентрация приблизительно соответствует условию $g_{sph} = g_{jun}$. Предсказанное фазовое поведение растворов ионных червеобразных мицелл обсуждается ниже.

Мицеллярный рост сопровождается увеличением вязкости раствора. Ветвления снижают вязкость системы переплетающихся мицелл, поскольку цепи мицеллярного ветвления могут свободно скользить вдоль червеобразного агрегата. Таким образом, образование мицеллярной сети в водно-солевых растворах ПАВ приводит к появлению максимума на зависимости вязкости раствора от концентрации соли. Средняя длина мицеллы, l_w , также имеет максимум при образовании мицеллярной сетки. Поэтому, рассчитывая положение максимума на зависимости средней длины мицелл в сети от концентрации соли, можно предсказать положение ожидаемого максимума на кривой вязкости. На рис. 7 приведены результаты



Рисунок 7. Рассчитанная зависимость средней длины мицелл от концентрации NaCl для раствора хлорида зруцилбис(2-гидроксиэтил)метиламмония (ЕНАС) (40mM) и экспериментальная зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига (25°C).

на фазы с низкой и высокой вязкостью при добавлении соли (для рассматриваемой системы при 1.2M NaCl).

Образование длинных червеобразных мицелл в растворе приводит к необходимости учитывать их гибкость, которая количественно характеризуется персистентной длиной. Аналогичная задача возникает и для других коллоидных объектов (молекулы ДНК и др.). Электростатический вклад в персистентную длину мицеллы в растворе симметричного электролита можно рассчитать используя уравнение (17), которое описывает изменение электрического потенциала не только на внутренней, но и на внешней поверхности тора (рис. 8). Электростатическая персистентная длина заряженной цилиндрической мицеллы, образующей при изгибе сегмент тора, определяется соотношением



Рисунок 8. Зависимость электрического потенциала тороидной поверхности от угловой координаты θ , см. рис. 3. Численное решение получено для сегмента тора в растворе электролита. $b\kappa=1$, $c/b=5$, $l=5$.

для системы ЕНАС+NaCl. Положение предсказанного максимума средней длины близко к положению экспериментального максимума вязкости.

При увеличении концентрации соли (до 0.2M, см. рис.7) теория предсказывает разделение раствора на фазы с высоким и низким содержанием мицеллярных ветвлений. Предсказанное поведение качественно согласуется с экспериментом, где наблюдается разделение раствора ветвящихся мицелл при добавлении соли (для

рассматриваемой системы при 1.2M NaCl). Образование длинных червеобразных мицелл в растворе приводит к необходимости учитывать их гибкость, которая количественно характеризуется персистентной длиной. Аналогичная задача возникает и для других коллоидных объектов (молекулы ДНК и др.). Электростатический вклад в персистентную длину мицеллы в растворе симметричного электролита можно рассчитать используя уравнение (17), которое описывает изменение электрического потенциала не только на внутренней, но и на внешней поверхности тора (рис. 8). Электростатическая персистентная длина заряженной цилиндрической мицеллы, образующей при изгибе сегмент тора, определяется соотношением

$$\xi_{el} = \frac{1}{L\kappa} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial (c^{-1})^2} \right|_{c^{-1}=0} \quad (19)$$

где L - длина сегмента тора, F - электростатическая свободная энергия тора. Изгиб мицеллы может вызывать изменение плотности заряда σ и потенциала u на ее поверхности. Механизм изменения

плотности заряда при деформации мицеллы в настоящее время еще недостаточно изучен и, по-видимому, может изменяться в зависимости от строения мицеллы. В данной работе рассматриваются два механизма изменения плотности заряда при изгибе мицеллы: (1) поверхностный заряд перераспределяется, так что плотность заряда остается постоянной, $\sigma = \sigma_0$; (2) каждый элемент поверхности сохраняет свой заряд, так что плотность заряда изменяется по закону $\sigma(\theta) = \sigma_0(1 + b/c \cos \theta)^{-1}$, где σ_0 - плотность заряда недеформированного цилиндра. Для персистентной длины, соответствующей механизмам (1) и (2) получены следующие аналитические выражения

$$\xi_{el}^{(1)} = \frac{2\pi l_B b^3}{\kappa} \left(\frac{\sigma_0}{e} \right)^2 \left[\frac{S_1}{4K_1} - \frac{S_3 K_0}{4K_1^2} + \frac{K_0^3}{2x_0^2 K_1^3} \right], \quad (20)$$

$$\xi_{el}^{(2)} = \frac{2\pi l_B b^3}{\kappa} \left(\frac{\sigma_0}{e} \right)^2 \left[\frac{S_1}{4K_1} - \frac{S_3 K_0}{4K_1^2} + \frac{K_0^3}{2x_0^2 K_1^3} + \frac{2K_0^2}{x_0 K_1^2} + \frac{2K_0}{K_1} \right], \quad (21)$$

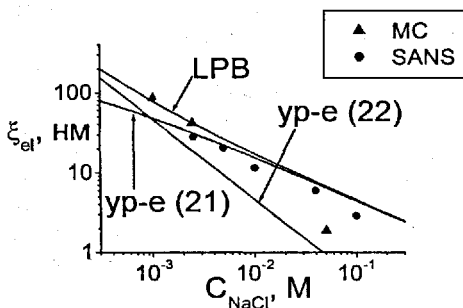


Рисунок 10. Рассчитанная и экспериментальная зависимости электростатической персистентной длины смешанной мицеллы ($C_{16}E_6 + 6\% C_{16}SO_4Na$) от концентрации NaCl при 35°C. Радиус мицеллы $b = 2$ нм, $\bar{\sigma} = 1.67e$ Кл/нм. SANS – эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов, MC – моделирование методом Монте-Карло (данные Sommer и сотр., 2002). LPB – расчет на основе численного решения линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана для тора.

поведение аналитической персистентной длины согласуется результатами, полученными численно. При малых $b\kappa$ уравнения (20) и (21) занижают персистентную длину по сравнению с численным результатом. Полученное численно значение персистентной длины при низких $b\kappa$ перестает зависеть

где $S_3 = \int_0^\infty e^{-x_0 \cosh(w)} \cosh(w) w^2 dw$,

$S_1 = \int_0^\infty e^{-x_0 \cosh(w)} w^2 dw$, $K_0 = K_0(x_0)$,

$K_1 = K_1(x_0)$. Специальные функции S_1 и S_3 напоминают своим поведением функции Бесселя K_0 и K_1 , и могут быть легко вычислены. Уравнения (20) и (21) сопоставлены с результатами для

электростатической персистентной длины, вычисленной на основе численного решения линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана для концентрации соли в диапазоне $10^{-5} - 10$ М и радиусов мицеллы в диапазоне 0.1–10 нм. В пределе больших $b\kappa$ уравнения (20) и (21) дают $\xi_{el}^{(1)} \propto \bar{\sigma}^2 b^{-1} \kappa^{-3}$ и $\xi_{el}^{(2)} \propto \bar{\sigma}^2 b \kappa^{-1}$, соответственно, где $\bar{\sigma}$ - плотность заряда на единицу длины червеобразной мицеллы. Указанное предельное

от радиуса агрегата и механизма деформации и совпадает с предсказанием теории Одайка-Школьника-Фиксмана,

$$\xi_{dl}^{OSF} = \bar{\sigma}^2 \kappa^{-2} l_B / 4. \quad (22)$$

Из рис. 10 видно, что уравнение (21) позволяет количественно предсказать изменение персистентной длины смешанных мицелл $C_{16}E_6 + C_{16}SO_4Na$ с концентрацией соли. Результаты численного эксперимента дают иной наклон кривой, лучше согласующийся с уравнением (22). При высокой концентрации соли результаты аналитического расчета по уравнению (21) совпадают с полученными на основе численного решения линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модификация полуфеноменологической модели мицеллообразования Нагаражана-Рукенштайна, более адекватно учитывающая электростатические взаимодействия в мицеллярной ячейке. Модель распространена на двухкомпонентные стержнеобразные мицеллы; в приближении оптимального состава получены аналитические выражения для концентрации агрегированного ПАВ в смешанных мицеллах.
2. Модель хорошо описывает влияние длины углеводородного радикала молекулы ПАВ, состава раствора и концентрации соли на ККМ и правильно передает тенденции изменения чисел агрегации в растворах индивидуальных и смешанных ПАВ. На основании данных для чистых компонентов модель предсказывает синергетические эффекты в смешанных системах.
3. Сформулирована аналитическая модель, описывающая ветвление червеобразных агрегатов и образование мицеллярной сетки. Получено приближенное аналитическое решение уравнения Пуассона-Больцмана для седловидной поверхности в растворе симметричного электролита. Решение имеет хорошую точность в той области параметров (радиусы кривизны агрегатов, плотности заряда и концентрация соли), которая характерна для разветвленных мицелл в водно-солевых растворах ионных ПАВ. Модель верно отражает влияние концентрации электролита и молекулярных параметров ПАВ на образование мицеллярных ветвлений.
4. Получены аналитические выражения для электростатического вклада в персистентную длину ионной мицеллы конечного радиуса для различных механизмов перераспределения заряда при деформации. При высокой концентрации соли, полученные выражения дают зависимости персистентной длины от радиуса агрегата и от концентрации соли, которые совпадают с результатами численного решения линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Андреев В.А., Яковлев Д.С., Мокрушина Л.В., Савчук К.Р.// XIV Международная конференция по химической термодинамике. Тезисы

- докладов. – Санкт-Петербург: 2002 – стр. 455. “Молекулярно-термодинамическое моделирование агрегации в растворах ионных ПАВ”
2. Яковлев Д.С., Андреев В.А., Смирнова Н.А. Влияние молекулярной структуры поверхностно-активных веществ на их параметры агрегации: результаты термодинамического моделирования // Журн. Физ. Химии. - 2003.-Т.77,№10.-С.1797-1801.
 3. Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А.// IX Международная конференция: проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Тезисы докладов. – Плес: 2004 – стр. 304. “Учет электростатических взаимодействий в термодинамической модели мицеллообразования”
 4. Власов А.Ю., Андреев В.А., Смирнова Н.А.// IX Международная конференция: проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Тезисы докладов. – Плес: 2004 – стр. 56. “Термодинамическое моделирование ККМ и роста мицелл ионных ПАВ в солевых растворах”
 5. Andreev V.A., Victorov A.I.// 21st European Symposium on Applied Thermodynamics. Abstracts. – Jurata, Poland: 2005 – p. 21. “Molecular-Thermodynamic Modeling of Micellar Branching in Self-Assembled Networks of Ionic Surfactant Aggregates”
 6. Andreev V.A., Victorov A.I.// 15th Russian International Conference on Chemical Thermodynamics. Abstracts. – Moscow, Russia: 2005 – p. 307. “Molecular-Thermodynamics for Network Formation in Solutions of Ionic Surfactants”
 7. Vlasov A.Yu., Andreev V.A., Dryga A.Yu., Smirnova N.A.// 15th Russian International Conference on Chemical Thermodynamics. Abstracts. – Moscow, Russia: 2005 – p. 308. “Thermodynamic Modeling of Micellization in Salt-Aqueous Solutions of Ionic Surfactants”
 8. Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А.// Анализ приближений для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования. Журн. Физ. Химии. - 2006.-Т.80,№1.-С. 39-44.
 9. Victorov A.I., Andreev V.A.// 22st European Symposium on Applied Thermodynamics. Abstracts. – Elsinore, Denmark: 2006 – p. 466. “Molecular-Thermodynamic Modeling of Spatial Networks and Gels Formed by Aggregating Ionic Amphiphiles”
 10. Andreev V.A., Victorov A.I.// Foundations of Molecular Modeling and Simulation. Abstracts. – Blaine, USA: 2006 – p. 91. “A Simple Analytical Approach to Calculating Electrostatics for Charged Nanoparticles with Torus-Like Elements in 1:1 Electrolyte Solution”
 11. Andreev V.A., Victorov A.I.// THERMO International 2006. Abstracts. – Boulder, USA: 2006 – p. 50. “Analytical Theory for Charged Particles with Saddle-Shaped Elements in Solution of a Symmetric Electrolyte”

Подписано к печати 29.08.2006. Формат бумаги 60x84 1 / 16 . Бумага офсетная.
Печать ризографическая. Объем 1 усл. п. л. Тираж 100 экз. Заказ № 3835.
Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

