

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ПРЯМЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛАХ НЕИОННЫХ ПАВ

© 2021 г. А. К. Щёкин^{1, *}, Н. А. Волков¹, И. Н. Кольцов²,
Н. Ю. Третьяков³, С. С. Волкова³, Е. А. Турнаева³

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²ООО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – Технологические Партнерства»,
ул. 50 лет Октября, 14, Тюмень, 625048 Россия

³Тюменский государственный университет,
ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 20.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Построена термодинамическая модель работы образования молекулярного агрегата из молекул неионного ПАВ и солюбилизата в растворе углеводород–ПАВ–вода как функции температуры, концентраций ПАВ и углеводорода в растворе, чисел агрегации ПАВ и углеводорода в агрегате. Модель зависит от структурных параметров и физических характеристик молекул ПАВ и солюбилизата. Исследованы предсказания модели относительно минимума и седловой точки работы агрегации, построены распределения относительных концентраций агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата при разных концентрациях мономеров ПАВ и углеводорода в растворе. Сделаны численные оценки долей ПАВ и солюбилизата в агрегатах по отношению к равновесным концентрациям мономеров ПАВ и солюбилизата, найдены средние числа агрегации ПАВ и солюбилизата в агрегатах. Показана возможность колоссального накопления молекул солюбилизата в молекулярных агрегатах. Рассмотрены агрегация и солюбилизация при равновесных концентрациях ПАВ существенно меньших, чем критическая концентрация мицеллообразования в чистом растворе ПАВ. Установлено, что предельные концентрации неионного ПАВ и солюбилизата, соответствующие формированию устойчивых наноэмульсий, лежат в достаточно узких интервалах, попасть в которые при их случайном поиске в лабораторных экспериментах маловероятно.

DOI: 10.31857/S0023291221040133

ВВЕДЕНИЕ

Накапливание малорастворимых в водных средах углеводородов при их добавлении в водные растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) в мицеллах из молекул ПАВ (явление солюбилизации в мицеллярном растворе) может приводить к формированию устойчивых или неустойчивых прямых микроэмульсий [1–6]. Установление связи между структурой и физико-химическими свойствами молекул ПАВ и углеводородов и их агрегационным поведением по-прежнему остается актуальной проблемой коллоидной науки и построенных на ней технологий создания микроэмульсий [2, 6]. Несмотря на активное развитие исследований в этом направлении за последние десятилетия, разработка аналитической прогностической молекулярно-термодинамической

модели для дисперсных систем из самоорганизующихся мицелл в присутствии захваченных молекул гидрофобного солюбилизата остается первоочередной задачей, без решения которой нельзя построить термодинамику и кинетику прямых нано- и микроэмульсий. Известные термодинамические модели мицеллярных систем исходят из модели Танфорда [7]. Главная задача такой модели [5–16] состоит в нахождении минимальной работы образования неионных мицелл в зависимости от чисел агрегации молекул ПАВ в мицелле и молекул солюбилизата в мицеллярном ядре. Эта минимальная работа определяет совокупное равновесное распределение агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата.

Конкретной задачей нашей работы является расширение капельной модели для сферических мицелл [5, 15–17] таким образом, чтобы включить

в нее зависимость минимальной работы агрегации и других термодинамических характеристик агрегации ПАВ в присутствии солюбилизата от количества молекул солюбилизата в сферическом мицеллярном ядре. Эта зависимость должна присутствовать через размер мицеллярного ядра, гидрофобный вклад за счет включенных молекул солюбилизата, влияния концентраций ПАВ и углеводорода, через поверхностное натяжение на границе ядро мицеллы—раствор и вклад свободной энергии двойного электрического слоя мицеллярной короны. В зависимости от физических параметров ПАВ и солюбилизата, их концентраций в растворе модель должна описывать стабильные и квазистабильные состояния соответствующей наноэмульсии и кинетику установления ее равновесия или распада.

1. ВКЛАДЫ В РАБОТУ АГРЕГАЦИИ ПРИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ В ПРЯМЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛАХ

Рассмотрим мицеллярный раствор неионного ПАВ в полярном растворителе (воде) при брутто-концентрации ПАВ ниже и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Нас будут интересовать равновесные состояния такой системы в присутствии некоторого количества молекул такого неполярного углеводорода как гептан или декан. Будем считать, что добавляемый неполярный углеводород плохо растворим в воде, но может солюбилизироваться в молекулярных агрегатах рассматриваемого ПАВ. В дальнейшем для краткости будем называть неполярный углеводород солюбилизатом.

Обозначим через n_C число атомов углерода в углеводородной цепи молекулы ПАВ. Концевая метильная группа CH_3 имеет характерный объем v_0 , а метиленовые группы CH_2 — характерный объем v . При абсолютной температуре $T = 293 \text{ K}$ раствора имеем: $v_0 = 54.3 \text{ \AA}^3$ и $v = 26.9 \text{ \AA}^3$ [8]. Будем ниже приближенно полагать $v_0/v \approx 2$.

В капельной модели сферического молекулярного агрегата считается, что полное число углеводородных сегментов всех молекул ПАВ и солюбилизата, вошедших в молекулярный агрегат, упаковывается компактно (без пустот) внутри сферического ядра агрегата (ядра мицеллы). Через n_1 обозначим число молекул ПАВ в агрегате, а через n_2 — число молекул солюбилизата в ядре агрегата. Эти числа будем в дальнейшем называть числами агрегации.

Объем ядра молекулярного агрегата радиуса r положим равным

$$\frac{4\pi r^3}{3} = v(n_C + 1)n_1 + v_2 n_2, \quad (1)$$

где учтено приближенное равенство

$$v_0 + v(n_C - 1) \approx v(n_C + 1) \quad (2)$$

(справедливое ввиду $v_0/v \approx 2$). При $n_1 \gg 1$ выражение (1) остается справедливым даже при $n_2 = 0$.

Вводя обозначения

$$\lambda \equiv \left[\frac{3v(n_C + 1)}{4\pi} \right]^{1/3}, \quad \alpha \equiv \frac{v_2}{v(n_C + 1)}, \quad (3)$$

из (1) получаем

$$r = \lambda(n_1 + \alpha n_2)^{1/3}, \quad (4)$$

где параметр λ , не зависящий от чисел агрегации n_1 и n_2 , представляет собой радиус воображаемой сферы, эквивалентной по объему одной углеводородной цепи молекулы ПАВ. Подчеркнем, что углеводородное ядро молекулярного агрегата не включает в себя выступающих из него гидрофильных частей молекул ПАВ.

Ключевой величиной, описывающей термодинамику и кинетику агрегации, а также различные квазиравновесные состояния дисперсных систем, служит минимальная работа образования молекулярного агрегата. Для краткости в дальнейшем будем называть ее работой агрегации. При фиксированной температуре в растворе, содержащем ПАВ и солюбилизат, работа агрегации будет функцией чисел агрегации n_1 и n_2 , а также химических потенциалов ПАВ и солюбилизата в растворе.

Обозначим безразмерную работу агрегации, выраженную в тепловых единицах $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, как W . Рассмотрим различные термодинамические вклады в работу агрегации W . В общем случае можно представить $W(n_1, n_2)$ в виде

$$W = W_h + W_s + W_{el} + W_{\text{conc}}, \quad (5)$$

где W_h — гидрофобный вклад, учитывающий выигрыш свободной энергии при переносе углеводородного хвоста молекулы ПАВ и молекулы солюбилизата из водного раствора в ядро агрегата, W_s — поверхностный вклад, учитывающий наличие поверхностного натяжения агрегата, W_{el} — электрический вклад, который учитывает электрические взаимодействия полярных головных групп молекул ПАВ на поверхности агрегата, W_{conc} — концентрационный вклад, обусловленный различием концентраций ПАВ и солюбилизата в агрегате и в растворе.

Найдем явные термодинамические выражения для указанных вкладов. Начнем с гидрофобного вклада W_h в работу W , даваемого первым слагаемым в правой части (5). Для выраженной в единицах $k_B T$ работы w_1 переноса (через плоскую

поверхность) из раствора в объемную углеводородную фазу всей гидрофобной части отдельной молекулы ПАВ, содержащей n_C углеводородных групп, имеем эмпирическое выражение

$$w_1 = -B_1 n_C, \quad (6)$$

где B_1 – положительная и безразмерная величина. Аналогично, для выраженной в единицах $k_B T$ работы w_2 переноса (через плоскую поверхность) из раствора в объемную углеводородную фазу одной молекулы солибилизатора, запишем

$$w_2 = -B_2. \quad (7)$$

Положительность величин B_1 и B_2 (т.е. отрицательность правых частей (6) и (7)) означает гидрофобность углеводородных групп молекул ПАВ и солибилизатора. Для разбавленного раствора величины B_1 и B_2 не зависят от концентраций ПАВ и солибилизатора в растворе, но, строго говоря, могут зависеть от концентраций углеводородных частей молекул ПАВ и солибилизатора в ядре агрегата. Если молекула солибилизатора также состоит из метильных групп CH_3 и метиленовых групп CH_2 , то величины B_1 и B_2 можно считать постоянными. Известно [8], что константа B_1 равна примерно 1.4 при 20°C. Отличие работы переноса одного-двух ближайших к полярной группе сегментов углеводородной цепи и работы переноса концевой метильной группы от работы $-B_1$ практически не сказывается при $n_C \gg 1$ на применимости линейного по n_C выражения (6). То, что в принятой нами модели молекулярного агрегата углеводородное ядро не является в действительности бесконечной объемной фазой, а окружено поверхностью радиуса r , будет учтено несколько ниже.

Полный вклад W_h в безразмерную работу W определяется суммированием и интегрированием по n_1 и n_2 выражений (5) и (7). В итоге получаем

$$W_h = -B_1 n_C n_1 - B_2 n_2. \quad (8)$$

Отрицательность величины W_h способствует образованию молекулярных агрегатов в растворе.

При упаковке в сферическое углеводородное ядро молекулярного агрегата гидрофобная часть молекулы ПАВ и молекула солибилизатора претерпевают определенную деформацию, и их конформация в среднем будет отличаться от конформации в растворе. Отличие конформаций порождает положительный вклад в работу образования молекулярного агрегата. Назовем его деформационным и обозначим через W_{def} . Вклад W_{def} для молекулы ПАВ описан в литературе [6, 8, 11–13] и обычно выступает как небольшая поправка к гидрофобному вкладу W_h . В присутствии солибилизатора роль вклада W_{def} с ростом числа агрегации n_2

должна уменьшаться. На этом основании вклад W_{def} далее учитывать не будем.

Как уже отмечалось выше, углеводородное ядро не является в действительности бесконечной объемной фазой с плоской межфазной поверхностью. Сферическое искривление последней приводит к появлению лапласовой разности давлений и соответствующему поверхностному вкладу W_s , представленному вторым слагаемым в правой части (5). Этот вклад, выраженный в единицах $k_B T$, можно записать в виде

$$W_s = \frac{4\pi\gamma_0 r^2}{k_B T}, \quad (9)$$

где γ_0 – поверхностное натяжение на границе между углеводородным ядром и раствором, которое будем считать постоянным и равным своему значению для плоской поверхности. То, что поверхностное натяжение ядра агрегата в присутствии полярных групп молекул ПАВ отличается от γ_0 и зависит от чисел агрегации, в дальнейшем автоматически учитывается через электрический вклад W_{el} от взаимодействия полярных групп.

С учетом (4) перепишем (9) как

$$W_s = \frac{4\pi\gamma_0 \lambda^2}{k_B T} (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}. \quad (10)$$

Это соотношение полностью определяет поверхностный вклад W_s как функцию чисел агрегации n_1 и n_2 и температуры T . Из (10) следует, что $W_s > 0$. Положительность поверхностного вклада W_s в работу $W(n_1, n_2)$ препятствует образованию молекулярных агрегатов в мицеллярном растворе.

Найдем теперь явное выражение для электрического вклада W_{el} от взаимодействия полярных групп молекул ПАВ. Насильственное сближение этих групп для малых агрегатов в процессе перехода углеводородных хвостов внутрь ядра молекулярного агрегата приводит к их взаимодействию, наиболее типичным видом которого является взаимное электростатическое отталкивание диполей. Рассмотрим случай, когда электростатическая компонента достаточно хорошо характеризует все взаимодействие полярных групп. Поскольку образование молекулярных агрегатов в растворе происходит при постоянстве температуры и внешнего давления, то W_{el} представляет собой электрическую энергию Гиббса конденсатора, образуемого гидрофильными частями молекул ПАВ в молекулярном агрегате. При предполагаемой в капельной модели молекулярного агрегата сферической симметрии конденсатора (обкладки этого конденсатора формируются зарядами в диполях молекул ПАВ, выступающими радиально из ядра агрегата) имеем (в единицах $k_B T$ измере-

ния энергии) следующее электростатическое выражение для W_{el} [5, 15, 16]:

$$W_{el} = \frac{(ze n_1)^2 \delta}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon (r + \Delta l)(r + \Delta l + \delta)}. \quad (11)$$

Здесь ze – электрический заряд в диполе отдельной гидрофильной части молекулы ПАВ (e – элементарный заряд), δ – длина диполя гидрофильной части, т.е. толщина конденсатора, ϵ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится конденсатор, ϵ_0 – электрическая постоянная, Δl – длина связи, соединяющей гидрофобную часть молекулы ПАВ с ее полярной гидрофильной частью.

Предполагая, что при $n_C \gg 1$, $n_1 \gg 1$ и $n_2 \gg 1$ справедливы неравенства $r \gg \delta$ и $r \gg \Delta l$, получим из (11):

$$W_{el} \approx \frac{(ze n_1)^2 \delta}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon r^2}. \quad (12)$$

Подставляя (4) в (12), приходим к соотношению

$$W_{el} = \frac{(ze)^2 \delta n_1^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что $W_{el} > 0$. Положительность электрического вклада W_{el} в работу $W(n_1, n_2)$ препятствует образованию молекулярных агрегатов в растворе. Заметим, что мы рассчитали полный вклад полярных взаимодействий в работу W , происходящий как от химических потенциалов молекул ПАВ и солюбилизата в агрегате, так и от поверхностного натяжения. Таким образом, мы оправдываем использование поверхностного натяжения γ_0 в (9) и (10).

При очень близком расположении гидрофильных частей молекул ПАВ возможны, помимо электрических сил, еще и более мощные силы непосредственного отталкивания полярных групп при их контакте. Такая картина типична для случая, когда упаковка молекул в мицеллах диктуется размером полярных групп [8, 11]. Мы же концентрируем внимание на случае, когда упаковка определяется углеводородными цепями, а полярные группы участвуют в образовании мицелл лишь дальнедействующими электрическими силами отталкивания.

Рассмотрим теперь концентрационный вклад W_{conc} , который происходит от различия концентраций молекул ПАВ и солюбилизата в ядре агрегата и растворе. Поскольку искривление поверхности агрегата уже учтено во вкладе W_s , а взаимодействие полярных групп на поверхности ядра – во вкладе W_{el} , то для определения вклада W_{conc} рассмотрим только разности химических

потенциалов гидрофобных частей молекул ПАВ и молекул солюбилизата в углеводородной фазе и растворе.

Для разности химических потенциалов $\mu_{1n} - \mu_1$ углеводородных частей молекул ПАВ в углеводородной фазе (соответствующей ядру агрегата, но без учета искривления его поверхности) с концентрацией c_{1n} и в растворе с концентрацией c_1 можем написать

$$\mu_{1n} - \mu_1 = k_B T w_1 + k_B T \ln(c_{1n}/c_1). \quad (14)$$

Аналогично для разности химического потенциала $\mu_{2n} - \mu_2$ молекул солюбилизата в углеводородной фазе (соответствующей ядру агрегата, но без учета искривления его поверхности) с концентрацией c_{2n} и в растворе с концентрацией c_2 имеем

$$\mu_{2n} - \mu_2 = k_B T w_2 + k_B T \ln(c_{2n}/c_2). \quad (15)$$

Так как учет первых слагаемых в правых частях (14) и (15) уже был сделан в гидрофобном вкладе W_h , то концентрационный вклад W_{conc} в работу агрегации W равен

$$W_{conc} = -n_1 \ln \frac{c_{1n}}{c_1} - n_2 \ln \frac{c_{2n}}{c_2}. \quad (16)$$

При $n_C \gg 1$, $n_1 \gg 1$ и $n_2 \gg 1$ радиус r согласно (1) настолько велик, что намного превышает толщину гидрофильного слоя агрегата и расстояние до него от поверхности углеводородного ядра. Тогда среднее число гидрофобных частей молекул ПАВ и молекул солюбилизата внутри ядра агрегата на единицу объема равны

$$c_{1n} \approx 3n_1/4\pi r^3, \quad c_{2n} \approx 3n_2/4\pi r^3. \quad (17)$$

Используя (4), представим концентрации c_{1n} и c_{2n} в (17) как функции чисел агрегации в виде

$$c_{1n} \approx \frac{3n_1}{4\pi\lambda^3} (n_1 + \alpha n_2)^{-1}, \quad c_{2n} \approx \frac{3}{4\pi\lambda^3} \frac{n_2}{n_1 + \alpha n_2}. \quad (18)$$

Подставляя (17) и (18) в (16), находим окончательное выражение для концентрационного вклада W_{conc} в работу агрегации W :

$$W_{conc} = -n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_1} \right) - n_2 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_2} \right). \quad (19)$$

Из (19) следует, что при $\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_1} > 1$ и $\frac{4\pi\lambda^3 c_2}{3} \frac{n_1 + \alpha n_2}{n_2} > 1$ имеем $W_{conc} > 0$, а в остальных случаях знак W_{conc} может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, кон-

центрационный вклад W_{conc} может как способствовать, так и препятствовать образованию молекулярных агрегатов в растворе.

Подведем промежуточный итог. С учетом соотношений (5), (8), (10), (13) и (19) выражение для безразмерной работы агрегации W при сольюбилизации растворенного углеводорода в молекулярных агрегатах ПАВ как функции числа агрегации n_1 ПАВ и числа агрегации n_2 сольюбилизата, концентрации c_1 мономеров ПАВ и концентрации c_2 мономеров углеводорода в растворе может быть представлено в виде

$$W \equiv W(n_1, n_2, c_1, c_2) = -n_c B_1 n_1 - B_2 n_2 + \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T} \times \\ \times (n_1 + \alpha n_2)^{2/3} - n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1 n_1 + \alpha n_2}{3 n_1} \right) - \\ - n_2 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2 n_1 + \alpha n_2}{3 n_2} \right) + \frac{\delta(ze)^2 n_1^2}{8\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{2/3}}. \quad (20)$$

При $n_2 = 0$ формула (20) переходит в известное выражение

$$W_M(n_1, c_1) = -n_c B_1 n_1 + \frac{4\pi\gamma_0\lambda^2}{k_B T} n_1^{2/3} - \\ - n_1 \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) + \frac{\delta(ze)^2 n_1^{4/3}}{8\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2} \quad (21)$$

для работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$ неионной сферической мицеллы [5, 15, 16]. При $n_1 = 0$ формула (20) с учетом вытекающего из определений (3) равенства $\lambda^3 \alpha = 3v_2/4\pi$ сводится к классическому выражению

$$W_D(n_2, c_2) = -[B_2 + \ln(v_2 c_2)] n_2 + \\ + \frac{4\pi\gamma_0}{k_B T} \left(\frac{3v_2}{4\pi} \right)^{2/3} n_2^{2/3} \quad (22)$$

для работы $W_D(n_2, c_2)$ образования капли углеводорода в растворе.

2. ПРОИЗВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА РАБОТЫ АГРЕГАЦИИ

Работа агрегации W молекулярного агрегата с сольюбилизатом связана с химическими потенциалами ПАВ $\mu_{1\{n\}}$ и сольюбилизата $\mu_{2\{n\}}$ в ядре агрегата соотношениями

$$k_B T \partial W / \partial n_1 = \mu_{1\{n\}} - \mu_1, \\ k_B T \partial W / \partial n_2 = \mu_{2\{n\}} - \mu_2. \quad (23)$$

Очевидно, что $\mu_{1\{n\}}$ совпадает с химическим потенциалом $\tilde{\mu}_1$ мономеров ПАВ, а $\mu_{2\{n\}}$ совпадает с

химическим потенциалом $\tilde{\mu}_2$ углеводорода в вообразимом водном растворе, который при тех же температуре и давлении, что и рассматриваемый раствор, находится в химическом равновесии с молекулярным агрегатом с числами агрегации $\{n\} = \{n_1, n_2\}$. Для агрегата, который находится в химическом равновесии с раствором при значениях $\mu_1 = \mu_{1\{n\}}$ и $\mu_2 = \mu_{2\{n\}}$, в правых частях в (23) должны стоять нули. Дифференцируя (20) по числам агрегации и подставляя в левые части (23), мы получаем систему из двух уравнений для нахождения равновесных чисел агрегации n_{1e} и n_{2e} (при $\mu_1 = \mu_{1\{n\}}$ и $\mu_2 = \mu_{2\{n\}}$):

$$-n_c B_1 + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2}{3k_B T (n_1 + \alpha n_2)^{1/3}} - \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1 n_1 + \alpha n_2}{3 n_1} \right) + \\ + \frac{(\alpha - 1) n_1 n_2}{n_1 (n_1 + \alpha n_2)} + \frac{\delta(ze)^2 n_1}{12\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{5/3}} \Bigg|_{n_{1e}, n_{2e}} = 0, \quad (24)$$

$$-B_2 + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2 \alpha}{3k_B T (n_1 + \alpha n_2)^{1/3}} - \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_2 n_1 + \alpha n_2}{3 n_2} \right) - \\ - \frac{(\alpha - 1) n_1}{n_1 + \alpha n_2} - \frac{\delta(ze)^2 \alpha n_1^2}{12\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon \lambda^2 (n_1 + \alpha n_2)^{5/3}} \Bigg|_{n_{1e}, n_{2e}}. \quad (25)$$

Считая в этих уравнениях заданными концентрации c_1 , c_2 и температуру раствора T , можем из них определить равновесные числа агрегации n_{1e} и n_{2e} как функции концентраций c_1 и c_2 .

Для понимания полной картины агрегации в присутствии ПАВ и сольюбилизата в растворе полезно сначала рассмотреть, что показывает предложенная модель работы агрегации W в предельных случаях. В частности, в пределе при $n_2 \rightarrow 0$ мы переходим к растворам ПАВ, в которых выше ККМ должно происходить образование мицелл. Соотношение (25) при $n_2 \rightarrow 0$ исчезает, а соотношение (24) становится квадратным уравнением на точки максимума $n_{1c}^{1/3}$ и минимума $n_{1s}^{1/3}$ работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$:

$$\frac{\delta(ze)^2}{6\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2} n_1^{2/3} - \left[n_c B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right] n_1^{1/3} + \\ + \frac{8\pi\gamma_0\lambda^2}{3k_B T} \Bigg|_{n_{1c}, n_{1s}} = 0. \quad (26)$$

Решения этого уравнения имеют вид

$$n_{1s}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left\{ n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) + \sqrt{\left(n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right)^2 - \frac{16\delta(ze)^2 \gamma_0}{9\epsilon_0\epsilon (k_B T)^2}} \right\}, \quad (27)$$

$$n_{1c}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left\{ n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) - \sqrt{\left(n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_1}{3} \right) \right)^2 - \frac{16\delta(ze)^2 \gamma_0}{9\epsilon_0\epsilon (k_B T)^2}} \right\}, \quad (28)$$

и существуют при концентрации мономеров ПАВ $c_1 > c_{10}$, где

$$c_{10} = \frac{1}{\nu(n_C + 1)} e^{-n_C B_1 + \frac{4ze}{3k_B T} \sqrt{\frac{\delta\gamma_0}{\epsilon_0\epsilon}}} \quad (29)$$

— корень выражения, стоящего под знаком радикала в (27) и (28). Таким образом, рассматриваемая модель в отсутствие солюбилизатора в растворе неионного ПАВ предсказывает существование потенциального горба при $n_1 = n_{1c}$ и потенциальной ямы при $n_1 = n_{1s}$ у работы $W_M(n_1, c_1)$ при некоторой концентрации $c_1 > c_{10}$ мономеров в растворе ПАВ. При концентрации $c_1 = c_{10}$ точки максимума $n_{1c}^{1/3}$ и минимума $n_{1s}^{1/3}$ работы агрегации сливаются в точку перегиба

$$n_{10}^{1/3} = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon k_B T \lambda^2}{\delta(ze)^2} \left[n_C B_1 + \ln \left(\frac{4\pi\lambda^3 c_{10}}{3} \right) \right], \quad (30)$$

в которой $(\partial^2 W_M(n_1, c_1) / \partial n_1^2)_{n_1=n_{10}} = 0$. Видим из (30), что точка n_{10} перегиба работы агрегации $W_M(n_1, c_1)$ одинакова при всех концентрациях c_1 мономеров в растворе ПАВ.

Так как из (27) и (28) имеем $\partial n_{1s}^{1/3} / \partial c_1 > 0$, $\partial n_{1c}^{1/3} / \partial c_1 < 0$, то с ростом концентрации c_1 мономеров ПАВ максимум работы сдвигается влево, а минимум работы — вправо относительно точки n_0 на оси чисел агрегации. Благодаря вытекающему из (21) неравенству $\partial W_M(n_1, c_1) / \partial c_1 = -n_1 / c_1 < 0$, максимум и минимум работы становятся меньше с ростом концентрации c_1 , но минимум углубляется быстрее. Очевидно, что концентрация c_{10} играет роль предвестника ККМ. Так как при ККМ наблюдается заметная доля ПАВ в устойчивых агрегатах, числа агрегации которых должны соответствовать области достаточно глубокой потенциальной ямы работы $W_M(n_1, c_1)$, то c_{10} всегда несколько меньше концентрации мономеров при

ККМ. Описанная выше картина соответствует результатам [5, 15, 16].

Чтобы найти ККМ, учтем теперь, что работа агрегации $W_M(n_1, c_1)$ определяет вид кривой распределения агрегатов по числам агрегации при равновесии в мицеллярном растворе [5]. Обозначим равновесную концентрацию молекулярных агрегатов ПАВ в единице объема раствора как $c_{n_1}^{(e)}$. Эта концентрация связана с работой $W_M(n_1, c_1)$ соотношением [5]

$$c_{n_1}^{(e)} = c_1 e^{-W_M(n_1, c_1)} \quad (n_1 = 1, 2, \dots) \quad (31)$$

(мы учли в (31), что работа образования агрегата из одного мономера ПАВ равна нулю, так как он уже присутствует в растворе). Очевидно, что совокупность концентраций $c_{n_1}^{(e)}$ формирует функцию распределения $c^{(e)}(n_1)$ агрегатов по числам агрегации n_1 при агрегативном равновесии в мицеллярном растворе.

Доля ПАВ в молекулярных агрегатах (степень мицеллизации α_M) может быть определена как

$$\alpha_M(c_1) = \frac{\sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 c_{n_1}^{(e)}(c_1)}{\sum_{n_1=1}^{\infty} n_1 c_{n_1}^{(e)}(c_1)}, \quad (32)$$

соответственно концентрацию мономеров $c_{1\text{ККМ}}$ при ККМ найдем как концентрацию, при которой

$$\alpha_M(c_{1\text{ККМ}}) = 0.1. \quad (33)$$

В противоположном предельном случае, при $n_1 \rightarrow 0$, мы переходим к растворам, в которых отсутствует ПАВ и присутствует только солюбилизатор. Можно ожидать, что при смешивании солюбилизатора и растворителя будет наблюдаться расслоение раствора. В пределе $n_1 \rightarrow 0$ уравнение (24) исчезает, а уравнение (25) определяет точку максимума n_{2c} работы агрегации $W_D(n_2, c_2)$:

$$n_{2c}^{1/3} = \frac{8\pi\gamma_0}{3k_B T [B_2 + \ln(\nu_2 c_2)]} \left(\frac{3\nu_2}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (34)$$

Очевидно, что этот максимум существует (т.е. $0 < n_{2c}^{1/3} < \infty$), если выполнено условие $c_2 > c_{20}$, где

$$c_{20} = \frac{1}{\nu_2} e^{-B_2}. \quad (35)$$

Таким образом, рассматриваемая модель для работы агрегации солюбилизатора в полярном растворителе в отсутствие ПАВ предсказывает существование конечного активационного барьера у работы $W_D(n_2, c_2)$, необходимой для расслоения раствора при концентрации мономеров солюби-

лизата $c_2 > c_{20}$ в растворе ПАВ. Ниже концентрации $c_2 = c_{20}$ раствор устойчив.

Вернемся теперь к анализу полной картины агрегации при совместном присутствии ПАВ и солюбилизата в растворе. Проведенное рассмотрение предельных одномерных случаев показывает, что в присутствии ПАВ и солюбилизата в растворе равновесные корни уравнений (24) и (25) могут соответствовать минимуму (устойчивому агрегату) и седловой точке (агрегату в неустойчивом критическом равновесии) на поверхности работы агрегации $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$. Условие минимума $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ записывается как

$$\begin{aligned} \partial^2 W / \partial n_1^2 \Big|_{n_{1s}, n_{2s}} &> 0, \\ \partial^2 W / \partial n_1^2 \partial^2 W / \partial n_2^2 - (\partial^2 W / \partial n_1 \partial n_2)^2 \Big|_{n_{1s}, n_{2s}} &> 0, \end{aligned} \quad (36)$$

а критерий седловой точки – как

$$\partial^2 W / \partial n_1^2 \partial^2 W / \partial n_2^2 - (\partial^2 W / \partial n_1 \partial n_2)^2 \Big|_{n_{1c}, n_{2c}} < 0, \quad (37)$$

где индексами s и c помечены величины, относящиеся к устойчивому и критическому агрегату и взятые соответственно в точке минимума и седловой точке. Изменяя концентрации c_1 и c_2 , с помощью соотношений (20) и (24), (25), (36) и (37) мы можем исследовать области существования устойчивых и неустойчивых дисперсий при солюбилизации аналогично тому, как это сделано в [18].

Если возможно состояние агрегативного (дисперсного) равновесия для раствора при заданных концентрациях c_1 и c_2 молекул ПАВ и углеводорода, то должно реализоваться термодинамически устойчивое распределение агрегатов по числам агрегации n_1 и n_2 . По аналогии с (31) обозначим равновесную концентрацию молекулярных агрегатов с числами агрегации n_1 и n_2 в единице объема раствора как $c_{n_1 n_2}^{(e)}$. Очевидно, что совокупность концентраций $c_{n_1 n_2}^{(e)}$ формирует функцию распределения агрегатов $c^{(e)}(n_1, n_2)$ по числам агрегации n_1 и n_2 при агрегативном равновесии в мицеллярном растворе.

Концентрация $c_{n_1 n_2}^{(e)}$ связана с работой $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ соотношением

$$c_{n_1 n_2}^{(e)} = A e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)} \quad (n_1 = 1, 2, \dots; n_2 = 1, 2, \dots), \quad (38)$$

где A – нормировочный множитель. Точного определения этого множителя на сегодняшний день нет [19–21]. В согласии с соотношением (31) при $c_1 \gg c_2$ будем считать, что агрегация начинается с формирования устойчивых агрегатов из

молекул ПАВ, к которым затем присоединяются молекулы солюбилизата. При этом работа образования агрегата из одного мономера ПАВ равна нулю, так как он уже присутствует в растворе, то есть $W(n_1 = 1, n_2 = 0, c_1, c_2) = 0$. Тогда, как и в [19], можем положить

$$A \approx c_1. \quad (39)$$

Заметим, что полное число N_{agg} устойчивых агрегатов в единице объема раствора равно

$$N_{\text{agg}} = \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} c_{n_1 n_2}^{(e)}. \quad (40)$$

Удобно определить относительную концентрацию агрегатов $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ как $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)} \equiv c_{n_1 n_2}^{(e)} / N_{\text{agg}}$. Из (38) и (40) тогда получаем

$$\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)} = \frac{e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}}{\sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}}. \quad (41)$$

Важными дополнительными характеристиками будут доля молекул ПАВ $\alpha_{\text{sur}} \equiv \frac{1}{c_1} \times \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 c_{n_1 n_2}^{(e)}(c_1, c_2)$ и доля молекул солюбилизата $\alpha_{\text{sol}} \equiv \frac{1}{c_2} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_2 c_{n_1 n_2}^{(e)}(c_1, c_2)$ в агрегатах по отношению к числу c_1 мономеров ПАВ и числу c_2 солюбилизата в единице объема раствора. С учетом (38) и (39) имеем

$$\alpha_{\text{sur}}(c_1, c_2) \approx \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_1 e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}, \quad (42)$$

$$\alpha_{\text{sol}}(c_1, c_2) \approx \frac{c_1}{c_2} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_{1c}}^{\infty} n_2 e^{-W(n_1, n_2, c_1, c_2)}. \quad (43)$$

3. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Для численных оценок возьмем следующие значения исходных параметров для раствора ПАВ и солюбилизата:

$$\begin{aligned} v &= 26.9 \times 10^{-30} \text{ м}^3, \quad B_1 = 1.4, \quad n_c = 12, \\ \lambda &= 5.0 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \gamma_0 = 40 \text{ мН/м}, \quad \varepsilon = 40, \\ \delta &= 3 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad z = 1, \quad T = 293 \text{ К}, \\ v_2 &= 3.2 \times 10^{-28} \text{ м}^3, \quad B_2 = 14. \end{aligned} \quad (44)$$

Эти оценки соответствуют водному раствору додецилсульфата натрия в присутствии соли (когда вследствие адсорбции ионов соли на поверхности агрегатов свойства соответствующего агрегата ПАВ приближаются к свойствам агрегата неионного ПАВ) и выбору декана в качестве солюбилизата.

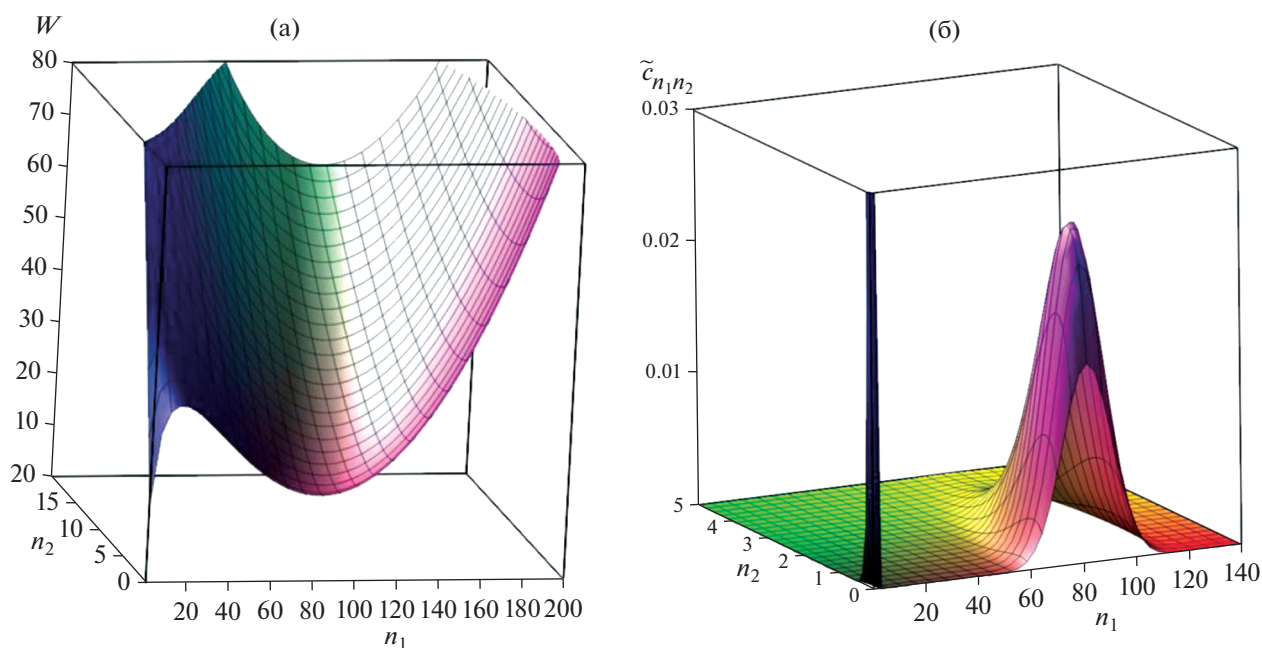


Рис. 1. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 10^{-5}c_{10} = 2.39 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.008$); (б) распределение относительных концентраций $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующее работе на рис. 1а.

С учетом (43) из (29), (30), (32)–(35) находим для чистых растворов ПАВ и солюбилизатора в воде:

$$\begin{aligned} c_{10} &= 3.393 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}, \quad n_{10} = 35.63, \\ c_{1\text{ККМ}} &= 1.28c_{10}, \quad c_{20} = 2.81 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}. \end{aligned} \quad (45)$$

Проведенные с помощью (20), (41) и (44), (45) результаты расчета работы агрегации $W(n_1, n_2, c_1, c_2)$ и $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ как функций чисел агрегации n_1 и n_2 при различных равновесных концентрациях мономеров ПАВ и мономеров солюбилизатора в водном растворе представлены ниже на рис. 1–4. К каждому рисунку по формулам (24), (25) и (42), (43) были найдены равновесные числа агрегации n_{1c} , n_{2c} (отвечающие особым точкам работы агрегации и распределения по числам агрегации) и относительные доли α_{sur} и α_{sol} молекул ПАВ и солюбилизатора в агрегатах. Прокомментируем рис. 1–4 последовательно.

Рисунки 1–3 относятся к фиксированной концентрации $c_1 = 1.5c_{10}$ мономеров ПАВ, которая немного ниже концентрации мономеров $c_{1\text{ККМ}} = 1.625c_{10}$ (найденной с помощью (33) и (32)) для чистого раствора ПАВ. При концентрации солюбилизатора $c_2 = 10^{-5}c_{10}$, взятой при построении рис. 1а и 1б, видим, что у работы агрегации W имеется седловая точка при $n_{1c} \approx 15$ и $n_{2c} = 0$ и минимум при $n_{1s} \approx 84$ и $n_{2s} \approx 1$ (находим из (24) и (25)).

На рис. 1б минимуму работы агрегации соответствует максимум распределения концентраций $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$. Заметно выражен еще один пик распределения, который лежит в окрестности мономеров ПАВ. Соответствующие доля ПАВ и доля солюбилизатора в устойчивых молекулярных агрегатах равны $\alpha_{\text{sur}} = 9 \times 10^{-5}$ и $\alpha_{\text{sol}} = 0.35$. Из вида распределения на рис. 1б следует, что сначала образуется достаточно много устойчивых мицелл с числами агрегации n_1 от 40 до 140, которые захватывают молекулы солюбилизатора. Число агрегации n_2 в этих мицеллах лежит в интервале от 0 до 5.

При концентрации солюбилизатора $c_2 = 7 \times 10^{-5}c_{10}$, взятой при построении рис. 2а и 2б, видим, что у работы агрегации W имеется седловая точка при $n_{1c} \approx 15$ и $n_{2c} = 0$ и минимум при $n_{1s} \approx 95$ и $n_{2s} \approx 5$. То, что седловая точка практически не сместилась по сравнению с рис. 1а, означает с учетом вида рис. 2б, что сначала образуется мицеллы чистого ПАВ. Минимуму работы агрегации соответствует заметный максимум распределения концентраций $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$, в то время как пик распределения в окрестности мономеров ПАВ становится менее выраженным. Соответствующие доли ПАВ и солюбилизатора в устойчивых молекулярных агрегатах равны $\alpha_{\text{sur}} = 0.05$ и $\alpha_{\text{sol}} = 68$ (т.е., число молекул солюбилизатора в агрегатах уже

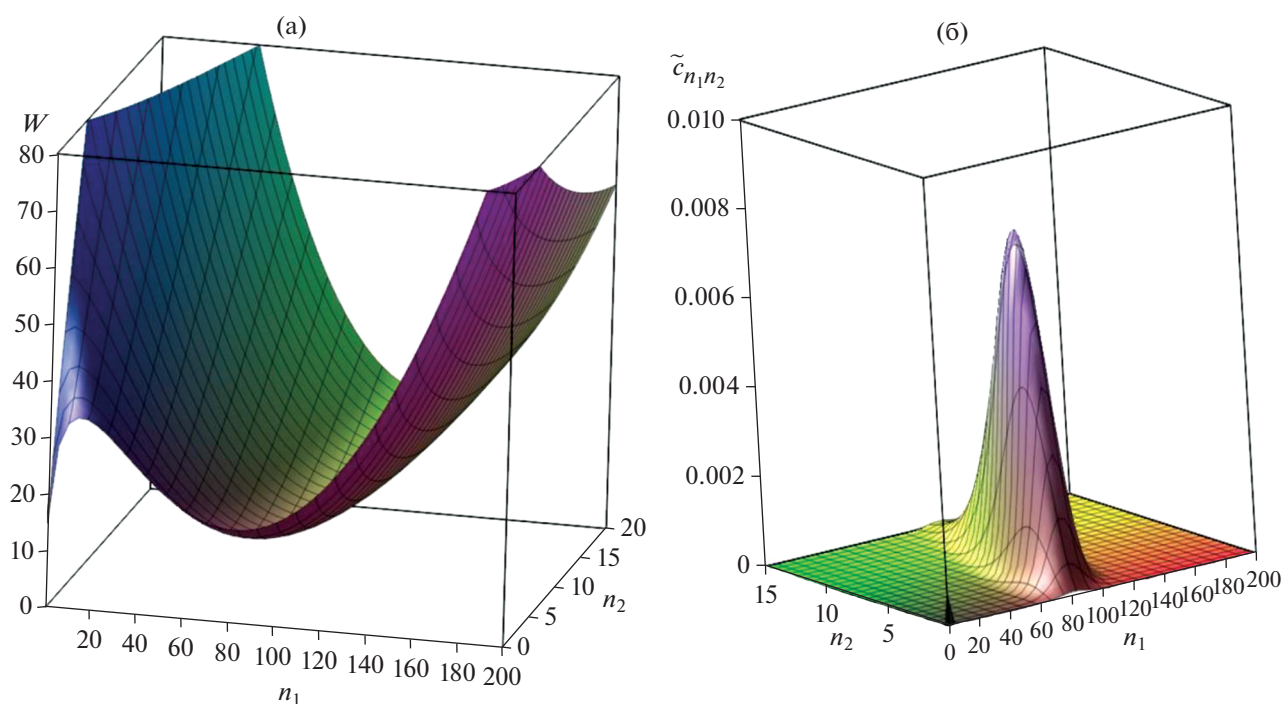


Рис. 2. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 7 \times 10^{-5}c_{10} = 1.7 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.06$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 2а.

на 2 порядка превышает концентрацию этих молекул в растворе). В растворе присутствует много не очень крупных мицелл с числами агрегации n_1 от 50 до 140 и числами молекул солюбилизатора n_2 от 0 до 15.

При дальнейшем росте концентрации c_2 минимум работы агрегации становится глубже и смещается в область больших значений чисел агрегации n_1 и n_2 . Это хорошо видно на рис. 3а при $c_2 = 2 \times 10^{-4}c_{10}$. Корни системы уравнений (24) и (25) имеют следующие значения: для седловой точки $n_{1c} \approx 14$, $n_{2c} = 0$ и для минимума $n_{1s} \approx 136$, $n_{2s} \approx 29$. Происходит сильное накопление ПАВ и вещества солюбилизатора в мицеллах: $\alpha_{\text{sur}} = 1.1 \times 10^5$, $\alpha_{\text{sol}} = 1.8 \times 10^8$. Мицеллы будут заметно больше, с числами агрегации n_1 от 80 до 180 и числами агрегации n_2 от 5 до 55. При взятом масштабе на рис. 3б пик распределения видится изолированным при $n_2 > 10$, однако, согласно рис. 3а, сначала образуются мицеллы чистого ПАВ при $n_2 = 0$, которые затем “скатываются” к минимуму работы при $n_{1s} \approx 136$, $n_{2s} \approx 29$. При дальнейшем увеличении концентрации солюбилизатора c_2 минимум работы агрегации уходит в отрицательную область, хотя раствор остается равновесным.

Заметим, что при выбранном для расчетов, результаты которых были представлены на рис. 1–3 и в комментариях к этим рисункам, значения концентрации мономеров ПАВ $c_1 = 1.5c_{10}$ с ростом концентрации c_2 достаточно быстро возрастала и равновесная брутто-концентрация ПАВ. Можно ожидать, что при меньших равновесных концентрациях мономеров ПАВ указанная тенденция будет выражена слабее.

На рис. 4а и 4б представлено поведение работы агрегации W агрегатов из молекул ПАВ и солюбилизатора и распределения относительных концентраций агрегатов $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ как функций чисел агрегации n_1 и n_2 при концентрации мономеров ПАВ $c_1 = 0.8c_{10}$, что в 2 раза ниже концентрации $c_{1\text{ККМ}}$ в чистом водном растворе ПАВ. При концентрации $c_2 = 6.38 \times 10^{-4}c_{10}$ корни системы уравнений (24) и (25) имеют следующие значения: для седловой точки работы агрегации $n_{1c} \approx 36$, $n_{2c} \approx 3$ и для минимума работы $n_{1s} \approx 374$, $n_{2s} \approx 430$. Видим, что в среднем число молекул солюбилизатора уже превышает число молекул ПАВ в агрегате, и такие агрегаты становятся ближе к капле эмульсии. Агрегаты будут большими, с числами агрегации n_1 от 270 до 470 и числами агрегации n_2 от 200 до 700. Значения $\alpha_{\text{sur}} = 391$ и $\alpha_{\text{sol}} = 5.7 \times 10^5$ для рассмат-

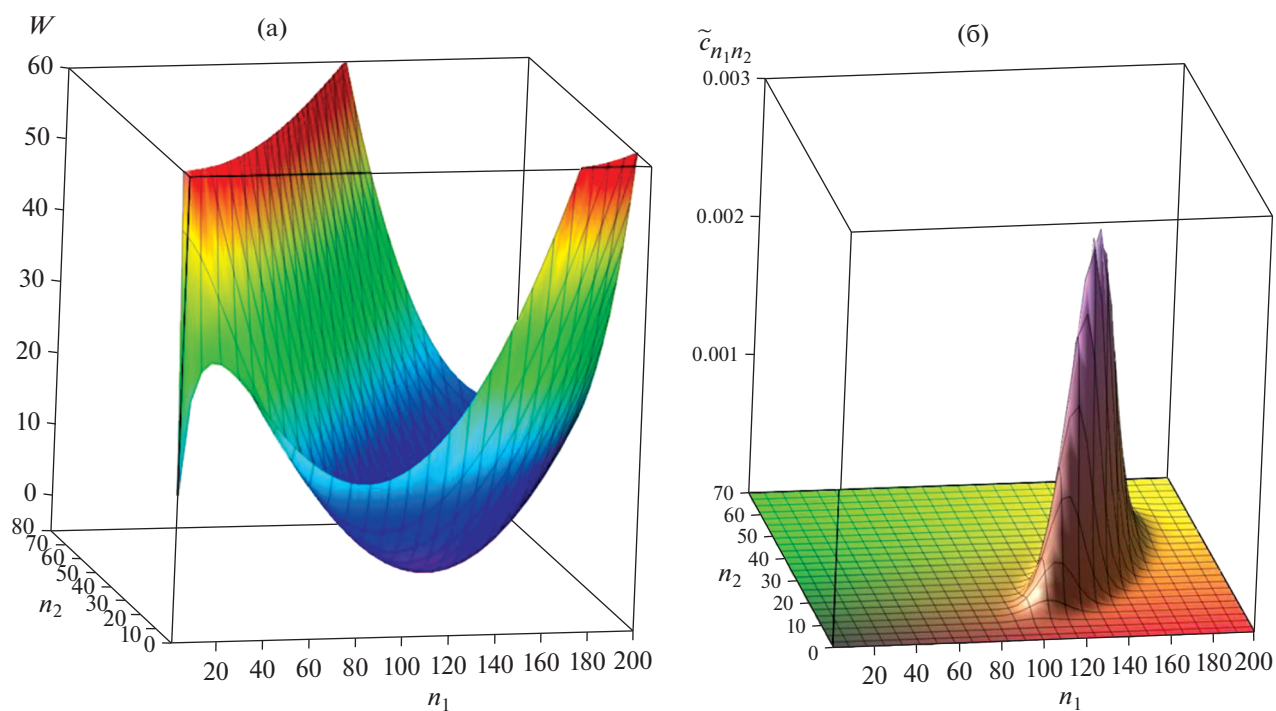


Рис. 3. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 1.5c_{10} = 3.59 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 2 \times 10^{-4} c_{10} = 4.8 \times 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.17$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 3а.

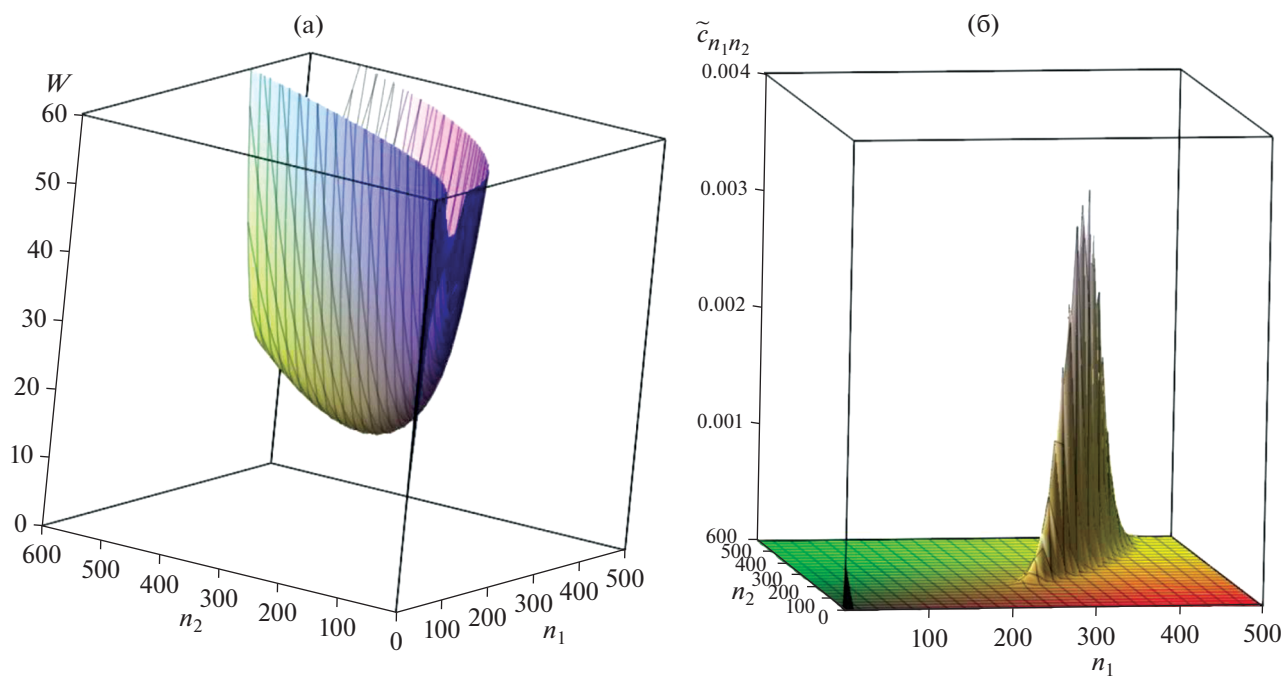


Рис. 4. (а) Работа агрегации W молекулярных агрегатов при $c_1 = 0.8c_{10} = 1.91 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$, $c_2 = 6.38 \times 10^{-4} c_{10} = 1.53 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ($c_2/c_{20} = 0.54$); (б) относительная концентрация $\tilde{c}_{n_1 n_2}^{(e)}$ молекулярных агрегатов, соответствующая работе на рис. 4а.

риваемых концентраций c_1 и c_2 означают, что происходит существенное накопление ПАВ и вещества солюбилизата в агрегатах, однако доля ПАВ в агрегатах становится меньше. Это подтверждает сделанное выше предположение, что при уменьшении равновесной концентрации мономеров ПАВ дальнейший рост равновесной брутто-концентрация ПАВ с ростом концентрации c_2 замедляется. Заметим, однако, что с уменьшением концентрации мономеров ПАВ возрастает активационный барьер для перехода от мономеров к устойчивым мицеллам. Этот барьер равен значению работы агрегации в седловой точке и определяет время установления мицеллярного равновесия и другие кинетические характеристики релаксации мицеллярных растворов [22–24]. Чем больше этот барьер, тем дольше устанавливается равновесие в дисперсных системах. При приближении равновесной концентрации молекул солюбилизата к значению c_{20} система теряет термодинамическую устойчивость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном сообщении обосновано новое термодинамическое соотношение (20) для работы образования молекулярного агрегата из молекул неионного ПАВ и молекул солюбилизата в тройном растворе углеводород–ПАВ–вода. Это соотношение учитывает гидрофобное взаимодействие углеводородных групп в ядре агрегата, сферическое искривление ядра и возникающую разницу давлений, электростатическое взаимодействие полярных групп молекул неионного ПАВ, разницу химических потенциалов молекул ПАВ и солюбилизата в водном растворе и в агрегате. Записанная для работы агрегации формула определяет ее как функцию температуры, концентраций ПАВ и углеводорода в растворе, чисел агрегации ПАВ и углеводорода в агрегате и параметрически зависит от строения и физических характеристик молекул ПАВ и углеводорода.

Найдены соотношения (24) и (25) для чисел агрегации в седловой точке и точке минимума работы агрегации, определяющих прямой и обратный активационный барьеры при образовании устойчивых агрегатов. Записано соотношение (41) для распределения относительных концентраций агрегатов по числам агрегации ПАВ и солюбилизата при разных концентрациях мономеров ПАВ и углеводорода в растворе.

На примере водного раствора неионного ПАВ с числом атомов S в углеводородном радикале равным 12 и декана как солюбилизата рассчитаны примеры двумерных поверхностей работы агрегации и распределения при разных равновесных концентрациях солюбилизата и равновесных концентрациях мономеров ПАВ существенно

меньших, чем концентрация, соответствующая ККМ в чистом растворе ПАВ (рис. 1–4). Сделанные с помощью формул (24) и (25) и формул (42) и (43) оценки чисел агрегации и долей ПАВ и солюбилизата в агрегатах по отношению к равновесным концентрациям мономеров ПАВ и солюбилизата показывают возможность колоссального накопления солюбилизата в молекулярных агрегатах и переход при относительно низких концентрациях ПАВ к прямым микроэмульсиям. При этом в рассмотренных примерах формирование микроэмульсии начинается с образования практически чистых мицелл ПАВ и последующего захвата мономеров солюбилизата.

Показано, что предельные концентрации неионного ПАВ и солюбилизата, соответствующие формированию устойчивых нано- и микроэмульсий, лежат в достаточно узких интервалах, попасть в которые при случайном поиске в лабораторных экспериментах маловероятно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. Surfactant Science Series. V. 125 / Ed. by Zana R. Boca Raton: CRC Press, 2005.
2. Schramm L.L. Emulsions, Foams, and Suspensions. Fundamentals and Applications. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
3. Surfactants and Interfacial Phenomena / Ed. by Rosen M.J., Kunjappu J.T. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2012.
4. Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage / Ed. by Bradburn D., Bittinger T. New York: Nova Science Publ., 2014.
5. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань, 2016.
6. Self-Assembly: From Surfactants to Nanoparticles / Ed. by Nagarajan R. Hoboken: Wiley, 2019.
7. Tanford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1980.
8. Nagarajan R., Ruckenstein E. // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Ed. by Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Experimental Thermodynamics. V. 5. P. 589. Amsterdam: Elsevier, 2000.
9. Puvvada S., Blankschtein D. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3710.

10. *Kralchevsky P.A., Danov K.D., Anachkov S.E.* // Colloid J. 2014. V. 76. P. 255.
11. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P., Pelan E.G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 256. P. 1.
12. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 547. P. 245.
13. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 551. P. 227.
14. *Danov K.D., Kralchevsky P.A., Stoyanov S.D., Cook J.L., Stott I.P.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 581. Part A. P. 262.
15. *Русанов А.И., Гринин А.П., Куни Ф.М., Щекин А.К.* // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. С. 651.
16. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 670.
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.
18. *Щёкин А.К., Шабает И.В.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 424.
19. *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 840.
20. *Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Куни Ф.М.* // Журн. техн. физики. 1991. Т. 61. № 1. С. 27.
21. *Wilemski G., Wyslouzil B.E.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 1127.
22. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Щекин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 967.
23. *Shchekin A.K., Kuni F.M., Grinin A.P., Rusanov A.I.* // Nucleation Theory and Application. Ed. by Schmelzer J.W.P. N.Y.: Wiley, 2005. Ch. 9. P. 312.
24. *Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 115.