

Отделение химии и наук о материалах РАН  
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Санкт-Петербургский государственный университет

# ПАВ 2015

III Всероссийский симпозиум с международным участием  
по поверхностно-активным веществам

Санкт-Петербург,  
29 июня—1 июля 2015 года

[пав2015.рф](http://пав2015.рф)



### Кинетическое моделирование релаксации в системе неионных сферических мицелл при слиянии и делении мицелл

А. К. Щёкин, А. И. Захаров, Л. Ц. Аджемян

Физический факультет

Санкт-Петербургского государственного университета

Кинетика агрегации и распада мицелл в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) регулируется двумя механизмами: молекулярным механизмом, в котором изменение числа агрегации в мицелле происходит с захватом или испусканием мономеров ПАВ, и механизмом слияния и деления самих мицелл. Роль первого механизма для сферических мицелл общепризнана, а его теоретическое описание было предметом ряда работ [1–4]. Роль второго механизма также активно обсуждается в последнее время [5, 6], но остается менее изученной и понятной. Принято считать, что механизм слияния-деления является более важным для мицелл с малым отталкиванием при сближении, что характерно для неионных мицеллярных систем.

Если обозначить концентрацию молекулярных агрегатов ПАВ (число агрегатов в единице объема раствора) с числом агрегации  $n$  как  $c_n$ , то кинетика агрегации и мицеллярной релаксации для неионных ПАВ при молекулярном механизме описываются разностными кинетическими уравнениями Беккера–Деринга [2–4]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -(J_n - J_{n-1})$$

где  $t$  — время, а  $J_n = a_n c_1(t) c_n(t) - b_{n+1} c_{n+1}(t)$  — поток агрегатов ПАВ вдоль оси чисел агрегации,  $a_n c_1$  — число мономеров, поглощаемых за единицу времени из раствора с концентрацией мономеров  $c_1$  агрегатом с числом агрегации  $n$ ;  $b_{n+1}$  — число мономеров, испускаемых в раствор за единицу времени агрегатом с числом агрегации  $n+1$ . При механизме слияния и деления мицелл кинетика агрегации описывается обобщенными кинетическими уравнениями Смолуховского [5, 6]

$$\frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} J_{n-m,m} - \sum_{m=1}^{\infty} J_{n,m}$$

Здесь величины  $J_{n,m} = a_{n,m} c_n(t) c_m(t) - b_{n+m} c_{n+m}(t)$  имеют смысл потоков агрегатов вдоль оси чисел агрегации,  $a_{n,m} c_n(t) c_m(t)$  и  $b_{n+m} c_{n+m}(t)$  — числа слияний агрегатов  $\{n\}$ ,  $\{m\}$  и распадов агрегатов  $\{n+m\}$  за единицу времени в единице объема системы. Очевидно, что молекулярный

механизм является частью механизма слияния и деления при  $a_{n,l} = a_{l,n} = a_n$  и  $b_{n,l} = b_{l,n} = b_{n+1}$ .

Мы провели прямые модельные расчеты кинетики релаксации по системе обобщенных разностных уравнений Смолуховского. При расчетах были использованы капельная модель для работы агрегации мицелл [7] и две модифицированные модели Смолуховского для коэффициентов захвата мицеллой мономера ПАВ и слияния двух мицелл при их броуновской диффузии в растворе ПАВ [8]. Эти модели включают параметр, контролирующий переход от чисто молекулярного механизма к механизму слияния и деления и отличаются способом, как они учитывают эффекты размера агрегатов и наличия гидрофобных пятен на поверхности агрегата. Анализ собственных значений и векторов матрицы кинетических коэффициентов линеаризованных кинетических уравнений для концентраций мицелл с разными числами агрегации позволил нам найти полный спектр времен мицеллярной релаксации и релаксационных мод для нестационарного распределения сферических мицелл по числам агрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00112).

#### Литература

1. Zana R. Dynamics in micellar solutions of surfactants. Boca Raton: CRC Press. 2005. Ch. 3, p. 75.
2. Куни Ф. М., Русанов А. И., Щёкин А. К., Гринин А. П. // Журн физ. химии. 2005. 79 (6). С. 967–990.
3. Griffiths I. M., Bain C. D., Breward C. J. W., Colegate D. M., Howell P. D., Waters S. L. // J. Coll. Int. Sci. 2011. 360(2). P.662–671.
4. Щёкин А. К., Киевецкий М. С., Пелевина О. С. // Коллоид. журн. 2011. 73(3). С. 404–416.
5. Babintsev I. A., Adzhemyan L. Ts., Shchekin A. K. // J. Chem. Phys. 2012. 137. P. 044902.
6. Griffiths I. M., Breward C. J. W., Colegate D. M., Dellar P. J., Howell P. D., Bain C. D. // Soft Matter. 2013. 9(3). P. 853–863.
7. Русанов А. И., Куни Ф. М., Гринин А. П., Щёкин А. К. // Коллоид. журн. 2002. 64(5). С. 670–680.
8. Zakharov A. I., Adzhemyan L. Ts., Shchekin A. K. PRE. 2015. Submitted.