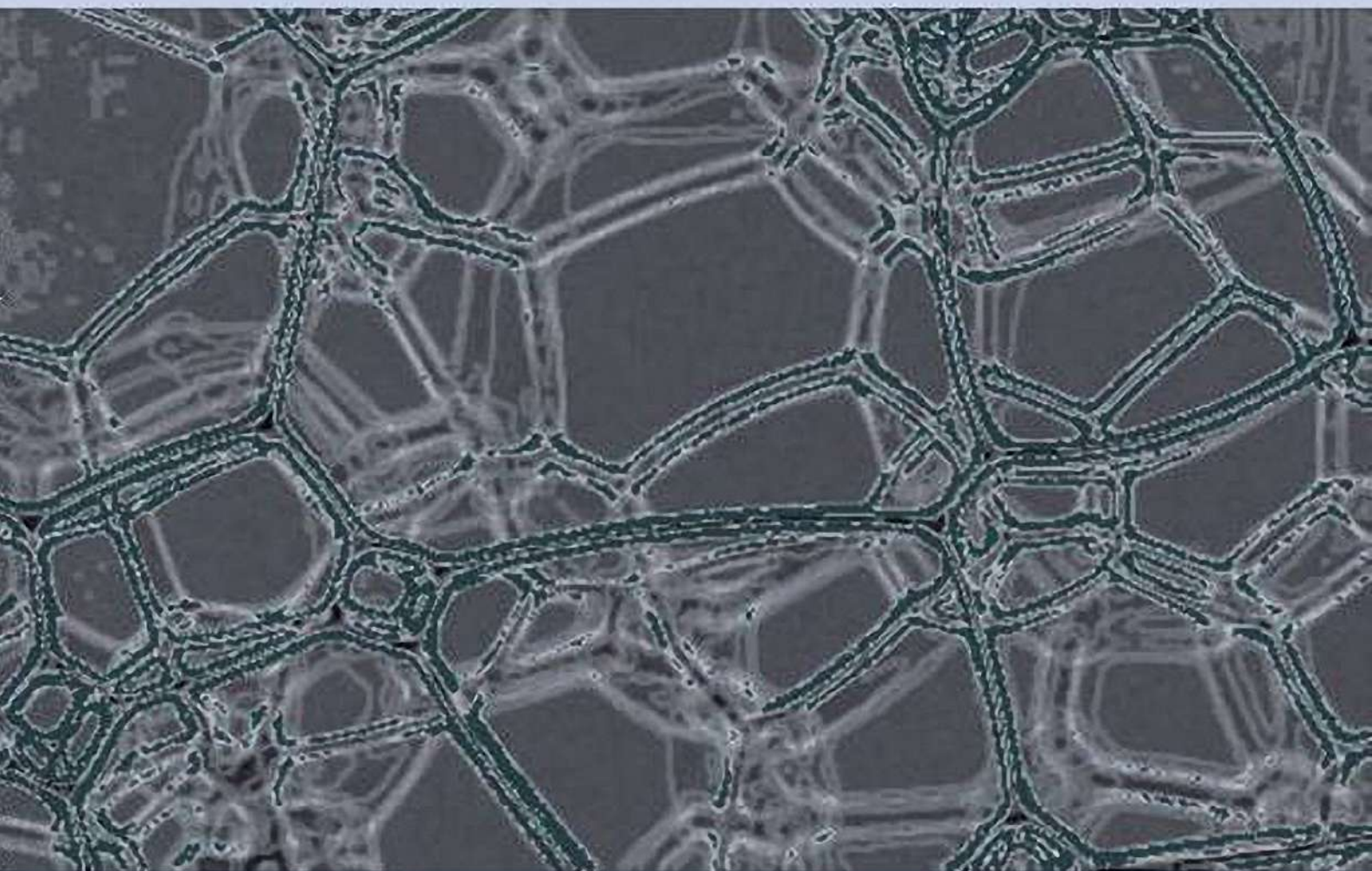


Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

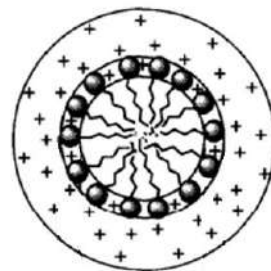
**Волков В.А.**

**Агеев А.А.**

**САМООРГАНИЗОВАННЫЕ  
НАНОДИСПЕРСНЫЕ  
СТРУКТУРЫ В РАСТВОРАХ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**



**Волков В.А., Агеев А.А.**



**САМООРГАНИЗОВАННЫЕ  
НАНОДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ  
В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ  
ВЕЩЕСТВ**

**Москва**

**2017**

УДК648.181.151.16:648.28  
В 67

Волков В.А., Агеев А.А. Самоорганизованные нанодисперсные структуры в растворах поверхностно-активных веществ: монография. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н.Косыгина», 2017. – 238 с.

В монографии излагаются теоретические основы формирования самоорганизованных структур в объеме растворов и в межфазовых слоях поверхностно-активных веществ и возможность их использования при синтезе полимеров и поверхностной модификации полимерных волокнистых материалов.

Книга предназначена для студентов, для углубленного изучения курса «коллоидной химии» и курса «Свойства и применение поверхностно-активных веществ», а также раздела «Кинетика и катализ» курса «Физической химии», будет полезна магистрантам и аспирантам, углубляющих свои знания по применению поверхностно-активных веществ в технологиях производства полимерных материалов, текстильных материалов и химических волокон, а также для научных работников и практиков, использующих в своей трудовой деятельности ПАВ.

#### Рецензенты:

Ханчич О.А., д.х.н., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин Московского технологического института;

Кобраков К.И., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина

ISBN 978-5-87055-570-6

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина», 2017  
© Волков В.А., Агеев А.А., 2017  
© Обложка. Дизайн. Николаева Н.А., 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью поведения ПАВ в растворах является стремление к самоорганизации. Это стремление реализуется в самопроизвольном образовании структур в двух случаях: на поверхности раствора ПАВ и в глубине жидкой фазы.

В первом случае структуры представляют собой поверхностные адсорбционные слои, в которых молекулы (ионы) ПАВ ориентированы определенным образом по отношению друг к другу и к поверхности раздела фаз. В этом случае ПАВ проявляют свою поверхностную активность.

Во втором случае образовавшиеся в глубине жидкой фазы структуры, которые называют мицеллами, не обладают поверхностной активностью в той степени, которая присуща отдельным молекулам (ионам) ПАВ в растворе. **Мицелла представляет собой устойчивый ансамбль сольватированных молекул ПАВ, характеризующийся определенным размером, строением, порядком расположения молекул и составом.**

**Состав мицелл определяется числом агрегации – количеством молекул ПАВ, образовавших мицеллу.** Исторически сложилось так, что мицеллы называют агрегатами, хотя такое определение некорректно, поскольку под агрегатом в химии принято понимать сложное образование, составленное в результате фазовых контактов. Правильнее определить мицеллу как молекулярный или ионный ассоциат или ансамбль. В последнем случае подчеркивается вхождение молекул растворителя в мицеллу.

Мицеллы всегда имеют смешанный состав, поскольку образованы сольватируемыми молекулами (ионами) ПАВ. Число сольватации может достигать нескольких десятков. Однако в литературе под смешанными мицеллами понимают обычно образования, составленные двумя или более типами молекул ПАВ.

Устойчивость структур ПАВ в растворах носит динамический характер. «Время жизни» молекул ПАВ в поверхностных слоях и мицеллах, определенное методом ядерного магнитного резонанса, составляет  $10^{-7}$  сек, а время полураспада мицеллы – от  $10^{-3}$  до 1 сек. Однако состояние молекул ПАВ по упорядоченности как в поверхностных слоях, так и в мицеллах может быть газообразным, жидким и твердообразным.

Мицеллообразование обычно наступает после завершения структурообразования на поверхности раствора – вслед за формированием насыщенного адсорбционного слоя. Поэтому мицеллообразование в какой-то мере можно считать альтернативой адсорбции ПАВ. Строение простейших сферических мицелл таково, что их можно рассматривать как свернутый поверхностный адсорбционный слой. Мицеллообразование поэтому часто характеризуют как своеобразную автоадсорбцию молекул ПАВ.

Поверхностные адсорбционные слои ПАВ, особенно в случае адсорбции на твердой поверхности, могут иметь многослойное строение, а молекулы ПАВ образовывать структуры, схожие с мицеллами. Еще большее разнообразие проявляется при объемном структурообразовании. Для мицеллообразования характерны **полидисперсность** и **полиморфизм** мицелл, а также образование **надмицеллярных структур**. Полидисперсность мицелл подразумевает способность ПАВ образовывать мицеллы одной формы, например сферические, но отличающиеся размером и числом агрегации. Под полиморфизмом понимается образование мицелл различной формы (сферические, цилиндрические и т.д.) при изменении концентрации раствора. Наконец, сами мицеллы могут располагаться в растворе в определенном порядке, образуя пространственные мицеллярные структуры вплоть до гелей и жидких кристаллов.

Растворы ПАВ, в которых наряду с молекулярной или ионной формой присутствуют мицеллы, называются **мицеллярными растворами** или **мицеллярными системами**.

Мицеллярные растворы характеризуются уникальным свойством – солюбилизацией. **Солюбилизацией называется растворение в мицеллярных растворах веществ, труднорастворимых в отсутствие мицелл ПАВ.**

Изучение структурообразования в растворах ПАВ чрезвычайно интересно с мировоззренческой точки зрения, поскольку моделирует первичный акт зарождения жизни. Действительно, самоорганизация материи есть необходимое условие развития любого организма. Самопроизвольность этого процесса поддерживается положительным балансом энтропии. Уменьшение энтропии в одной части системы при самообразовании структуры, с избытком компенсируется увеличением энтропии в ближайшем окружении. Это дало возможность Шредингеру афористически определить жизнь как производство отрицательной энтропии. Структурообразование в растворах ПАВ и мицеллярные системы играют огромную роль в биологических процессах, обеспечивая достаточность жизненных процессов – обмен веществ на клеточном уровне. Главное технологическое применение мицеллярных систем основано на солюбилизации. В этом случае мицеллы представляют собой химический реактор наноразмеров, внутри которого в среде солюбилизата протекают реакции, которые в обычных условиях проходят с малым выходом или очень медленно.

Сейчас бурно развиваются нанотехнологии. Следует отметить, что в подавляющем большинстве методов самоорганизующиеся структуры ПАВ используются либо как матрицы, в которых синтезируются наночастицы, либо как стабилизаторы наносистем.

Между поверхностными и объемными свойствами растворов ПАВ существует самая теснейшая связь. Например, как показал П.А. Ребиндер, поверхностную активность можно рассматривать как предельное понижение поверхностного натяжения, отнесенное к критической концентрации мицеллообразования

$$g = (\sigma_0 - \sigma_k) / c_k, \quad (1)$$

где  $\sigma_k$  – наименьшее значение поверхностного натяжения, наблюдаемое, как правило, после достижения критической концентрации мицеллообразования  $c_k$ .

Предельное понижение поверхностного натяжения  $(\sigma_0 - \sigma_k)$  для различных ПАВ имеет примерно постоянную величину, так как  $\sigma_k \sim (25...30)$  мДж/м<sup>2</sup>, поэтому

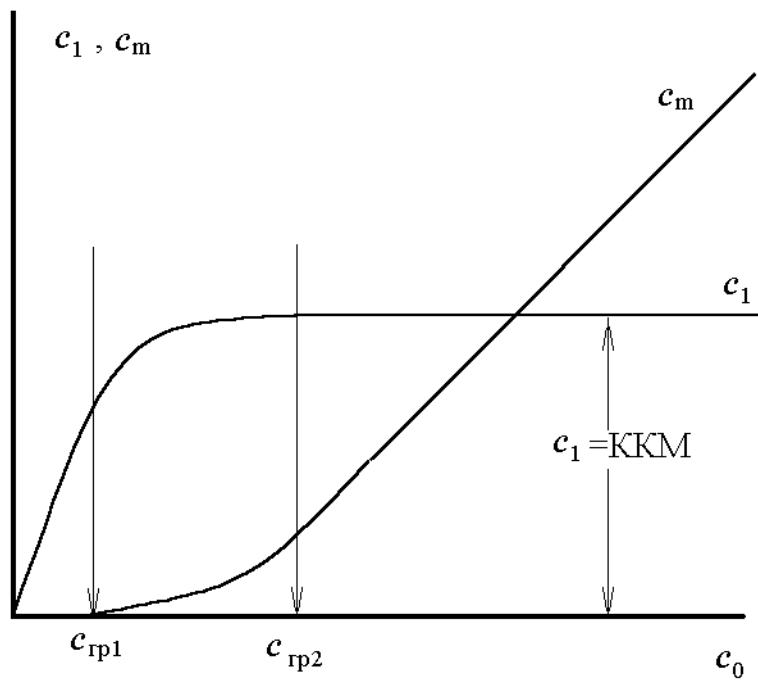
$$\Delta\sigma = (\sigma_0 - \sigma_k) \sim (73 - 28) = 45 \text{ мДж/м}^2. \quad (2)$$

Такое понижение связано с образованием адсорбционного слоя ПАВ, ориентированного углеводородными радикалами в газовую фазу с образованием двумерной углеводородной пленки, для которой  $\sigma_k \sim (25...30)$  мДж/м<sup>2</sup>.

Но значения ККМ для различных ПАВ могут иметь величины, отличающиеся на 2...3 порядка. Таким образом, очевидно, что поверхностная активность, рассчитанная по уравнению (2), целиком определяется объемными свойствами растворов ПАВ.

Оценка поверхностной активности по критической концентрации мицеллообразования имеет огромное экономическое значение, определяя минимальный расход ПАВ, необходимый для наиболее эффективного их действия в различных технологических процессах.

Как правило, найденная каким-либо методом ККМ – это некоторая средняя концентрация той концентрационной области, в которой происходит переход из молекулярного состояния растворенного вещества к мицеллярному. При этом образуется высокодисперсная система, состоящая из двух фаз. Переход из одного состояния системы в другое происходит в достаточно узкой концентрационной области, причем многие свойства растворов претерпевают явно выраженные, подчас скачкообразные, изменения.



**Рис. 1. Зависимость концентрации неассоциированных молекул ( $c_1$ ) и мицелл ( $c_m$ ) от общей концентрации ПАВ**

нейно вплоть до первой граничной концентрации  $c_{гр1}$ , при которой начинается образование мелких предассоциатов, содержащих 3...5 молекул (ионов) ПАВ. Затем в достаточно узкой области концентраций происходит рост предассоциатов и при второй граничной концентрации  $c_{гр2}$  формирование мицелл завершается.

Считается, что после завершения формирования мицелл концентрация единичных (неассоциированных) молекул остается примерно постоянной, а все введенное сверх ККМ вещество переходит в мицеллы. Концентрацию мицелл  $c_m$  можем рассчитать как

$$c_m = (c_0 - c_k) / m, \quad (3)$$

где  $m$  – среднее число агрегации мицелл, т.е. количество молекул ассоциированных.

Изменение концентрации единичных (неассоциированных)  $c_1$  и ассоциированных  $c_m$  молекул в зависимости от общей концентрации раствора  $c_0$  приведена на **рис. 1**. Концентрация единичных (неассоциированных) молекул в зависимости от общей концентрации раствора увеличивается ли-

# ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В РАСТВОРАХ ПАВ

## Элементарные основы термодинамики растворов

### 1. Гомогенные системы

Дифференциал энергии Гиббса для бинарного раствора (открытая система):

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 . \quad (1.1)$$

При постоянных  $T$  и  $P$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 . \quad (1.2)$$

С другой стороны, энергия Гиббса есть однородная функция первой степени однородности от экстенсивных переменных (числа молей компонентов –  $n_1$  и  $n_2$ ). По теореме Эйлера

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 . \quad (1.3)$$

Продифференцируем (1.3):

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 . \quad (1.4)$$

Вычтем (1.2) из (1.4)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.5)$$

$$(dT = 0; dP = 0) .$$

Уравнение (1.5) называется **уравнением Гиббса-Дюгема**.

Разделим уравнение (1.5) на  $(n_1 + n_2)$  и, принимая во внимание определение мольной доли ( $N$ ), получим для одного моля раствора

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.6)$$

$$(dT = 0; dP = 0) .$$

Разделим (1.6) на  $dN_2 \neq 0$  и преобразуем к виду:

$$\frac{d\mu_1 / dN_2}{d\mu_2 / dN_2} = -\frac{N_2}{N_1} . \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) справедливо не только для химического потенциала, который является парциальной мольной величиной энергии Гиббса, но и

для любой **парциальной мольной величины**  $(\bar{x}_i)$ , определенной Льюисом в 1907 г следующим выражением:

$$\bar{x}_i = \left( \frac{\partial x_{общ}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_i}, \quad (1.8)$$

где  $x_{общ}$  – какое-либо экстенсивное свойство раствора ( $V, S, U, H, F, G, C_p, C_v$ ).

Из (1.7) следует:

1) Значения парциальных мольных величин различных компонентов раствора не являются независимыми;

2)  $\frac{\partial \bar{x}_1}{\partial N_2}$  и  $\frac{\partial \bar{x}_2}{\partial N_1}$  всегда имеют противоположные знаки;

3) при  $N_1 = N_2 = 0,5$   $\frac{\partial \bar{x}_1}{\partial N_2} = -\frac{\partial \bar{x}_2}{\partial N_1}$ ,

т.е. углы наклона функций  $\bar{x}_1 = \varphi(N_2)$  и  $\bar{x}_2 = \varphi(N_1)$  отличаются только по знаку;

4) если функция  $\bar{x}_1 = \varphi(N_2)$  при некотором составе раствора имеет максимум, то функция  $\bar{x}_2 = \varphi(N_1)$  будет иметь минимум при том же составе.

Значения экстенсивных свойств системы зависят от общего количества вещества в системе. Если число молей каждого из компонентов данной системы изменить в  $m$  раз без изменения состава системы, то значение экстенсивного свойства  $x_{общ}$  изменится во столько же ( $m$ ) раз

$$[x_{общ}(T, P, mn_1, mn_2, \dots, mn_i)]_{TP} = m[x_{общ}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)]_{TP}. \quad (1.9)$$

С математической точки зрения выражение (1.9) означает, что экстенсивные величины представляют собой однородные функции первого порядка. Дифференцируя (1.9) по  $m$  и полагая  $m=1$ , получим

$$x_{общ}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i n_i \left( \frac{\partial x_{общ}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1.10)$$

Интенсивные свойства (напр.  $T$ ,  $P$ ,  $N_i$ ,  $\mu_i$ ) имеют определенное значение в каждой точке системы и не зависят от общего количества вещества, следовательно:

$$R(T, P, mn_1, mn_2, \dots mn_i) = R(T, P, n_1, n_2, \dots n_i), \quad (1.11)$$

где  $R$  – интенсивное свойство системы.

Равенство (1.11) определяет интенсивные свойства как однородные функции нулевого порядка.

Дифференцируя (1.11) по  $m$  и полагая в полученном соотношении  $m=1$ , находим:

$$\sum_i n_i \left( \frac{\partial R}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = 0. \quad (1.12)$$

Введение понятия о парциальной мольной величине позволило изменить общее изменение любой энтальпийной величины (при протекании процесса в закрытой системе) на отдельные изменения этой функции, связанные с каждым компонентом, если это изменение при постоянных температуре и давлении.

Парциальные мольные величины в общем случае зависят от химической природы всех компонентов и состава раствора (при  $T$  и  $P = \text{const}$ ). **Парциальная мольная величина есть приращение соответствующей экстенсивной величины, пересчитанное на моль компонента, введенного в бесконечно малом количестве.** Поэтому парциальная мольная величина может принимать значения принципиально исключенные для самих мольных величин. Например, парциальная мольная теплоемкость может принимать отрицательные значения, а парциальный мольный объем может увеличиваться с ростом давления.

Для двухфазных двухкомпонентных систем (например, насыщенный раствор ПАВ) несложно вывести систему уравнений, охватывающих всю термодинамику растворов:

$$(\bar{S}'_1 - \bar{S}''_1)dT + (\bar{V}''_1 - \bar{V}'_1)dP - N''_2 \left( \frac{\partial^2 G''}{\partial N_2'^2} \right) dN''_2 + N'_2 \left( \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2'^2} \right) dN'_2 = 0 \quad (1.13)$$

$$(\bar{S}'_2 - \bar{S}''_2)dT + (\bar{V}''_2 - \bar{V}'_2)dP + N''_1 \left( \frac{\partial^2 G''}{\partial N_2'^2} \right) dN''_2 - N'_1 \left( \frac{\partial^2 G'}{\partial N_2'^2} \right) dN'_2 = 0.$$

Верхние индексы в (1.13) относятся к сосуществующим фазам.

В общем случае (1.13) неприменимо для решения задач, поскольку содержит параметры, зависимость которых от состава растворов неизвестна.

В трех случаях соотношения, входящие в (1.13) имеют простую форму и легко могут быть использованы:

- 1) Идеальные растворы;
- 2) Бесконечно разбавленные растворы;
- 3) Правильные или регулярные растворы.

## 1.1. Газовые растворы

Химический потенциал  $i$ -го компонента вещества в многокомпонентной системе представляет собой в общем случае функцию всех параметров системы

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (1.14)$$

методы термодинамики не позволяют найти выражение (1.14) в явном виде. Решение этой задачи возможно только с помощью химического эксперимента или методами статистической механики.

Как всякая потенциальная (энергетическая) функция, химический потенциал не может быть определен в абсолютном значении. Возможно определить только лишь изменение химического потенциала в каком-либо процессе. Обычно какое-либо состояние системы определяют за стандартное, и изменение химического потенциала определяют по отношению к этому выбранному стандартному состоянию.

Рассмотрим самую простую термодинамическую задачу – идеальный газ, уравнение состояния которого

$$PV = RT. \quad (1.15)$$

Для одного моля однокомпонентной системы

$$G_m = \mu.$$

При  $T = \text{const}$  для закрытой системы из (1.1) и (1.15)

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = \left(\frac{d\mu}{dP}\right)_T = V = \frac{RT}{P}. \quad (1.16)$$

Интегрируем (1.16)

$$\int_{P_{cm}}^P d\mu_T = \int_{P_{cm}}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu_T(P) - \mu_T(P_{cm}) = RT \ln \frac{P}{P_{cm}}$$

или

$$\mu_T(P) = \mu_T(P_{cm}) + RT \ln \frac{P}{P_{cm}}. \quad (1.17)$$

Более употребительной бывает следующая запись

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln P, \quad (1.18)$$

где

$$\mu^0(T) = \mu_T^{cm} + RT \ln P_{cm},$$

если за стандартное состояние при данной температуре принять давление  $P_{cm} = 1$ , то

$$\mu^0(T) = \mu_T^{cm}. \quad (1.19)$$

Реальные газы в той или иной степени проявляют отклонения от свойств идеальных. Имеются сотни эмпирических уравнений, описывающих свойства реальных газов. Льюис пошел другим путем. Он ввел понятие термодинамической летучести  $f$ , функции температуры и давления и постулировал зависимости химического потенциала следующим образом:

$$\mu(TP) = \mu^{cm}(TP_{cm}) + RT \ln \frac{f}{f_{cm}} . \quad (1.20)$$

За стандартное состояние реального газа при каждой температуре выбирается такое гипотетическое состояние идеального газа, летучесть которого при этой температуре  $f_{cm} = P_{cm}^{-1}$ .

Если за стандартное состояние взять состояние идеального газа при  $f_{cm} = P_{cm} = 1 \text{ атм}$ , то

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln f . \quad (1.21)$$

К определению летучести добавляют условие нормировки, по которому при понижении давления отклонения от идеальности уменьшаются

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f(T, P)}{P} = 1 . \quad (1.22)$$

Летучесть можно определить как давление, которое должна иметь реальная система, чтобы оказывать такое же действие (иметь такие же свойства), как и идеальная система.

Отношение летучести к давлению называется коэффициентом летучести

$$\gamma(T, P) = \frac{f(T, P)}{P} . \quad (1.23)$$

Естественно, что

$$\lim_{P \rightarrow 0} \gamma(T, P) = 1 \quad (T = \text{const}) . \quad (1.24)$$

Для газового идеального раствора

$$PV = nRT , \quad (1.25)$$

где  $n = \sum_i n_i$ .

Парциальное давление  $i$ -го компонента

$$P_i = N_i P = \frac{n_i}{n} = n_i \frac{RT}{V} . \quad (1.26)$$

Химический потенциал  $i$ -го компонента

$$\mu_i = \mu_i^{cm}(T, P_i = P_i^{cm}) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{cm}} = \mu_i^{cm} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{cm}} . \quad (1.27)$$

Химический потенциал компонента в стандартном состоянии равен химическому потенциалу чистого компонента при температуре  $T$  и давлении  $P_i^{cm}$  и является функцией только температуры.

Если в качестве стандартного состояния при данной температуре выбрать давление  $P_i^{cm} = 1 \text{ атм}$ , то

$$\mu_i = \mu_i^{\tilde{\delta}}(T, P_i^{\tilde{\delta}} = 1 \text{ атм}) + RT \ln P_i . \quad (1.28)$$

Иногда удобнее выбирать в качестве стандартного состояние чистого компонента при том же давлении  $P$ , которым обладает газовая смесь

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{cm}(T, P_i^{cm} = 1 \text{ атм}) + RT \ln N_i P = \mu_i^{cm}(T, P_i^{cm} = 1 \text{ атм}) + RT \ln N_i + RT \ln P = \\ &= \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i . \end{aligned} \quad (1.29)$$

Следует подчеркнуть, что в (1.29)  $\mu_i^0$  есть функция и температуры и давления.

Отметим, что выбор стандартного состояния и, следовательно, уравнений (1.28) или (1.29) определяется только удобством их применения, поскольку дальнейшие формулы можно получить из любого из этих уравнений.

Для неидеальных газовых законов постулируется, что химический потенциал  $i$ -го компонента имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^{cm}(T) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{cm}} ; \quad (1.30)$$

$$\mu_i = \mu_i^{cm}(T, P = 1 \text{ атм}) + RT \ln f_i ,$$

где  $f_i$  — парциальная мольная летучесть  $i$ -го компонента, причем

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1 . \quad (1.31)$$

## 1.2. Термодинамическая активность

В теории конденсированных растворов по предложению Льюиса вводится понятие о термодинамической активности (или просто активности) компонента  $i$  в растворе –  $a_i$ , определяемой соотношением

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{cm} = RT \ln a_i \quad . \quad (1.32)$$

Активность, так же как и химический потенциал позволяет охарактеризовать термодинамические свойства вещества. Активность является функцией концентрации, температуры и давления. Метод активностей в термодинамике является формальным приемом и заключается во введении новой функции состояния, которая упрощает вид термодинамических соотношений в теории растворов. Можно, конечно, вместо  $RT \ln a_i$  пользоваться разностью  $\mu_i - \mu_i^{cm}$ , но практика показывает, что это приводит к более громоздким математическим выражениям.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (1.33)$$

и, следовательно,

$$a_i^1 = a_i^2 \quad (1.34)$$

при условии, что  $a_i^1$  и  $a_i^2$  отнесены к одному и тому же стандартному состоянию.

Отсюда следует, что активность компонента в растворе можно определить по давлению пара или летучести равновесного с раствором насыщенного пара.

Если насыщенный пар представляет собой идеальный газ, то

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}} \quad . \quad (1.35)$$

Если наблюдается неподчинение законам идеального газа, то

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{cm}} \quad . \quad (1.36)$$

В стандартном состоянии  $P_i = P_i^{cm}$ ,  $\mu_i = \mu_i^{cm}$ ,  $a_i = 1$ .

С понятием активности тесно связано представление о коэффициенте активности, определяемым отношением активности компонента  $i$  к концентрации этого компонента

$$\gamma_{N_i} = \frac{a_i}{N_i} . \quad (1.37)$$

В уравнении (1.37) концентрация выражена в мольных долях. Часто пользуются другими выражениями концентрации, например, моляльностями и молярностями. Разумеется, числовые значения коэффициента активности (но не активности!) в каждом случае получаются разные.

Подставим (1.37) в (1.32)

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_{N_i} . \quad (1.38)$$

Из (1.35), (1.36) и (1.38) следует для идеальной паровой фазы

$$\gamma_{N_i} = \frac{P_i}{P_i^{cm} N_i} \quad (1.39)$$

для идеальной паровой фазы

$$\gamma_{N_i} = \frac{f_i}{f_i^{cm} N_i} . \quad (1.40)$$

Значения активности, а следовательно, и коэффициента активности зависит от выбора стандартного состояния. Хотя в качестве стандартного состояния может быть выбрано любое состояние раствора или компонентов, входящих в состав раствора, на практике наиболее часто используют два следующих способа выбора стандартного состояния.

1) В качестве стандартного состояния выбираются чистые компоненты при температуре раствора. В этом случае все компоненты равноправны и такой выбор называют симметричной системой сравнения

В этом случае

$$\text{при} \quad x_i = 1; a_i = 1; \gamma_{N_i} = 1 \quad (1.41)$$

$$\mu_i = \mu_{i0}(T, P) + RT \ln a_i, \quad (1.42)$$

где  $\mu_{i0}(T, P)$  – химический потенциал чистого компонента  $i$  при температуре  $T$  и давлении  $P$ .

2) В качестве стандартного состояния выбирается бесконечно разбавленный раствор. В этом случае компоненты неравноправны и такой способ называют несимметричной системой сравнения. В стандартном состоянии растворитель практически не отличается от чистой жидкости. Состояние растворенных компонентов в бесконечно разбавленном растворе сильно отличается от их состояния в чистом виде.

Если обозначить растворитель индексом 1, то

$$\mu_1 = \mu_{01}(T, P) + RT \ln \gamma_1^* N_1, \quad (1.43)$$

где  $\mu_{01}(T, P)$  – химический потенциал чистого растворителя при данных  $T$  и  $P$ .

$$\text{при } N_1 = 1, a_1^* = 1, \gamma_1^* = 1. \quad (1.44)$$

Для растворенного вещества при несимметричном выборе

$$\gamma_2 \rightarrow 1 \text{ при } N_2 \rightarrow 0$$

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1^* N_1, \quad (1.45)$$

где  $\mu_2^*$  определяется с помощью следующего соотношения, справедливого для бесконечно разбавленных растворов (см. раздел.)

$$\mu_2^* = \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\mu_2 - RT \ln N_2). \quad (1.46)$$

Обычно первый способ выбора стандартного состояния более удобен, когда компоненты смешиваются друг с другом во всех соотношениях. Второй способ более употребителен в тех случаях, когда растворимость ограничена.

### 1.3. Идеальные растворы

С термодинамической точки зрения раствор является идеальным, если для каждого компонента выполняются три следующих независимых условия

1) Парциальная внутренняя энергия  $i$ -го компонента  $\bar{U}_i$  не зависит от концентрации:

$$\bar{U}_i(T, P, N_j) = U_{i0}(T, P); \quad \Delta U_i = \bar{U}_i - U_{i0} = 0, \quad (1.47)$$

где  $U_{i0}(T, P)$  – внутренняя энергия моля чистого компонента  $i$  при температуре  $T$  и давлении  $P$ ;  $\bar{U}_i(T, P, N_j)$  – парциальная внутренняя энергия компонента  $i$  в растворе состава  $N_j$  при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Выражение (1.47) показывает, что парциальная внутренняя энергия каждого компонента при переходе его из чистого состояния в раствор при постоянных температуре и давлении не изменяется.

2) В аналогичных обозначениях

$$\bar{V}_i(T, P, N_j) = V_{i0}(T, P); \quad \Delta V_i = \bar{V}_i - V_{i0} = 0 \quad (1.48)$$

$$3) \quad \bar{S}_i(T, P, N_j) - S_{i0}(T, P) = -R \ln N_i. \quad (1.49)$$

Для идеальных растворов выражения (1.47– 1.49) по определению верны для всех концентраций, при которых существует раствор. Поэтому стандартное состояние удобно выбрать в виде чистых компонентов при тех же  $T$  и  $P$  как и раствор.

Химический потенциал каждого компонента в этом случае будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \mu_{i(T, P, N_j)} &= \mu_{i0(T, P)} + \Delta\mu_i = \mu_{i0(T, P)} + \Delta\bar{U}_i + P\Delta\bar{V}_i - T\Delta\bar{S}_i = \\ &= \mu_{i0} + RT \ln N_i. \end{aligned} \quad (1.50)$$

В соотношении (1.50)  $\Delta\mu_i = RT \ln N_i$  – изменение химического потенциала компонента  $i$  при переходе его из чистого состояния в раствор при постоянных  $P$  и  $T$ .

Интересно заметить, что для вывода (1.50) не обязательно соблюдение условий (1.47) и (1.48) каждого по отдельности. Достаточно, чтобы  $\Delta\bar{U}_i + P\Delta\bar{V}_i = \Delta\bar{H}_i = 0$ . Несложно, однако, показать, что если справедливо (1.50), то неизбежно выполняются (1.47) и (1.49).

Из (1.50) также следует, что для идеальных растворов при всех значениях  $P, T$  и  $N_i$

$$\gamma_i^{\bar{a}\bar{a}}(T, P, N_i) = 1; \quad a_i^{\bar{a}\bar{a}}(T, P, N_i) = N_i. \quad (1.51)$$

Из (1.50) для бинарных идеальных растворов следует:

1) Мольный объем идеального раствора

$$V_m = N_1\bar{V}_1 + N_2\bar{V}_2 = N_1V_{10} + N_2V_{20} = V_{10} + N_2(V_{20} - V_{10}). \quad (1.52)$$

Изменение объема при образовании идеального раствора равно нулю

$$\Delta V = V_m^M = V_m^E = V_m - (N_1V_{10} + N_2V_{20}) = 0, \quad (1.53)$$

где индексы  $M$  и  $E$  часто употребляются для обозначения изменения объема при образовании раствора (объем смешения или избыточный объем).

$$2) \quad H_m = N_1\bar{H}_1 + N_2\bar{H}_2 = N_1H_{10} + N_2H_{20} \quad (1.54)$$

$$\Delta H = H_m^M = H_m^E = H_m - (N_1\bar{H}_{10} + N_2\bar{H}_{20}) = 0.$$

Изменение энтальпии при образовании идеального раствора равно нулю.

$$3) \quad S_m = N_1\bar{S}_1 + N_2\bar{S}_2 = (N_1S_{10} + N_2S_{20}) - R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (1.55)$$

$$\Delta S = S_m^M = S_m^E = S_m - (N_1S_{10} + N_2S_{20}) = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

$$4) \quad G_m = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 = (N_1\mu_{10} + N_2\mu_{20}) + RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \quad (1.56)$$

$$\Delta G = G_m^M = G_m^E = G_m - (N_1\mu_{10} + N_2\mu_{20}) = RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Согласно (1.55) и (1.56) энтропия смешения и энергия Гиббса смешения не зависят от химической природы компонентов и представляют собой универсальную функцию состава.

### 1.4. Бесконечно разбавленные растворы

Может показаться, что изучение бесконечно разбавленных растворов представляет собой чисто теоретический интерес. Однако это не так. Свойства, принципиально присущие только бесконечно разбавленным растворам, в большей мере сохраняются и при конечных концентрациях.

До каких именно концентраций и с какой степенью точности поведение реального раствора отвечает законам бесконечно разбавленных растворов, термодинамика предсказать не может, это решает опыт. Анализ экспериментального материала показывает, что для растворов неэлектролитов предел концентраций может быть равным  $N_2 \approx 0,01$ , но во многих случаях этот предел значительно выше. Сложнее обстоит дело в растворах электролитов. Для них предел подчинения законам бесконечно разбавленных растворов снижается до  $N_2 \approx 10^{-6}$ .

Уравнение (1.7) в применении к бесконечно разбавленным растворам переходит в:

$$\frac{\partial \bar{x}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{x}_2 / \partial N_2} = 0. \quad (1.57)$$

Существует пять ситуаций, которые приводят к выполнению (1.57).

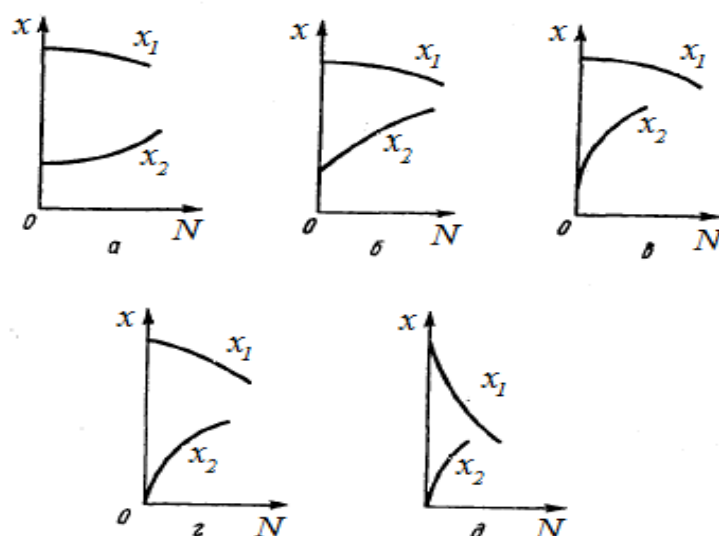


Рис. 1.1. Зависимость парциальных молярных величин компонентов от состава раствора

В бесконечно разбавленном растворе парциальный мольный объем, энергия, энтальпия, теплоемкость имеют постоянную величину и равны мольному объему, энергии, энтальпии, теплоемкости растворителя (**рис. 1.1, а**) при тех же давлениях, температурах и агрегатном состоянии ( $\lim_{N \rightarrow 0} \bar{x}_1 = x_1^0$ ).

Иными словами, бесконечно разбавленные растворы характеризуются тем, что прибавление к ним растворителя не сопровождается изменением объема, энергии, энтальпии и теплоемкости. Эти величины вполне аддитивны, т.е. **бесконечно разбавленные растворы в отношении растворителя являются идеальными.**

К парциальным мольным величинам второго типа (**рис. 1.1, б**) относятся парциальные мольные энтропии и парциальные мольные энергии Гиббса (они же – химические потенциалы).

Гиббс, анализируя уравнения для химических потенциалов компонентов бесконечно разбавленных растворов, пришел к чрезвычайно важному выводу [2]:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \right)_{T,P} = -RT. \quad (1.58)$$

Перепишем (1.7) с учетом (1.58):

$$-N_1 RT + N_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T,P} = 0. \quad (1.59)$$

Принимая во внимание, что при  $N_2 \rightarrow 0$   $N_1 \rightarrow I$

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T,P} = \frac{RT}{N_2}. \quad (1.60)$$

Уравнение (1.60) легко интегрируется

$$\mu_2(T, P, N_2) = RT \ln N_2 + \text{const} \quad (1.61)$$

Из уравнения Гиббса-Дюгема в форме (1.7) и предельного значения (1.60) следует:

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} \right)_{T,P} = - \frac{RT}{N_1} . \quad (1.62)$$

Противоречий между (1.62) и (1.58) нет, надо только помнить, что (1.58) наблюдается в бесконечно разбавленном растворе, в этом случае  $N_1 \rightarrow 1$  и оба уравнения совпадают. При конечных значениях  $N_2$  следует пользоваться (1.62), а не (1.58).

В бинарных системах дифференцирование по  $N_2$  тождественно дифференцированию по минус  $N_1$ . Поэтому вместо уравнения (1.58) можно записать:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,P} = \frac{RT}{N_1} . \quad (1.63)$$

Интегрирование (1.63) дает:

$$\mu_1(TPN_2) = RT \ln N_1 + \text{const } 1 . \quad (1.64)$$

Термодинамика дает возможность вычисления химического потенциала только с точностью до произвольной константы. Найдем значения  $\text{const } 1$  и  $\text{const } 2$  в уравнениях (1.61) и (1.64) исходя из граничных условий, когда мольные доли соответствующих компонентов равны единице.

$$\mu_1(TPN_2) = \mu_1^0(TP) + RT \ln N_1 \quad (1.65)$$

$$N_2 \rightarrow 0$$

$$\mu_2(TPN_2) = \mu_2^\ominus(TP) + RT \ln N_2 \quad (1.66)$$

$$N_2 \rightarrow 0$$

$\mu_1^0$  имеет ясный физический смысл:  **$\mu_1^0$  – химический потенциал чистого жидкого растворителя при температуре и давлении раствора.**

$\mu_2^\ominus$  – не является химическим потенциалом чистого растворенного вещества при температуре и давлении раствора, поскольку уравнение (1.66) и предшествующее ему уравнение (1.60) и (1.61) справедливы в предельном случае при  $N_2$  стремящемся к нулю. Химический потенциал растворенного вещества тогда превращается в минус бесконечность. Значения

$\mu_2^\circ(T,P)$  находят, экстраполируя по уравнению (1.66)  $\mu_2$  от бесконечно разбавленного раствора на значение  $N_2$  равное единице. Такая экстраполяция ни в коем случае не означает справедливости уравнения (1.66) вплоть до  $N_2$  равного единице. Таким образом  $\mu_2^\circ(T,P)$  – **гипотетическое состояние растворенного вещества в виде чистой жидкости, термодинамические свойства которой определяются поведением вещества в его бесконечно разбавленном состоянии.**

Уравнения (1.65) и (1.66) по справедливости следовало бы назвать уравнениями Гиббса [2]. Уравнения Гиббса позволили понять физический смысл законов Генри и Рауля, а также других экспериментально найденных закономерностей.

Уравнения Гиббса точно списывают поведение бесконечно разбавленных растворов. В реальных растворах даже при самых малых, но конечных концентрациях наблюдаются отклонения от (1.65) и (1.66), обусловленные неидеальностью систем.

Для описания свойств реальных систем Льюис [3] предложил, как оказалось в дальнейшем, чрезвычайно плодотворный формализм. Было предложено описывать свойства реальных систем уравнениями (1.65) и (1.66), но вместо концентраций ввести новую функцию  $a$  – термодинамическую активность, определяемую следующим образом для растворенного вещества

$$\mu_2(PTN_2) - \mu_2^\circ(T,P) \equiv RT \ln a_2(PTN_2) \quad (1.67)$$

$$a_2 \equiv \gamma_2 N_2(PTN_2) \quad , \quad (1.68)$$

где  $\gamma_2$  – коэффициент активности.

#### Выводы

1) Молекулярная растворимость большинства изученных ПАВ составляет  $\square 10^{-2} - 10^{-4}$  моль/л.

2) В этих концентрационных пределах к ним приложима термодинамика бесконечно разбавленных растворов.

3) Уравнения (1.65), (1.66) и (1.67) предполагают монотонное увеличение химического потенциала при увеличении концентрации растворов, что в свою очередь должно обеспечивать

4) Монотонное изменение объемных свойств растворов ПАВ в однофазных системах.

## ГЛАВА 2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

### 2.1. Устойчивость термодинамических систем

При возможности пренебречь влиянием гравитационного поля стабильность любой системы обеспечивается четырьмя условиями:

1) Условие термического равновесия: равенство температуры во всех частях системы,

$$T_1 = T_2 = \dots T_n = T. \quad (2.1)$$

2) Условие механического равновесия: равенство давления во всех частях системы,

$$P_1 = P_2 = \dots P_n = P. \quad (2.2)$$

3) Условие фазового равновесия: равенство химического потенциала компонента (любого) во всех частях системы,

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots \mu_i^n = \mu_i. \quad (2.3)$$

4) Условие химического равновесия: если в системе протекают химические реакции, то в состоянии равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (2.4)$$

где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции, взятые с соответствующими знаками (минус – для исчезающих веществ и плюс – для образующихся).

В случае нарушения фазового равновесия без нарушения термического и механического, процесс будет состоять в перераспределении компонента  $i$  между частями системы. Для простоты примем, что система состоит из 2-х частей, тогда

$$dn_i^1 = - dn_i^2. \quad (2.5)$$

Условия самопроизвольного необратимого процесса в изобарно – изотермических условиях

$$dG = \mu_i^1 dn_i^1 + \mu_i^2 dn_i^2 < 0. \quad (2.6)$$

Принимая во внимание (2.5)

$$(\mu_i^2 - \mu_i^1) dn_i^2 < 0. \quad (2.7)$$

Неравенство (2.7) выполняется только при условии разности знаков у сомножителей. Это означает, что, если компонент  $i$  переходит из части 1 в часть 2 ( $dn_2 > 0$ ), то  $\mu_i^2 < \mu_i^1$ .

Следовательно, компонент самопроизвольно переходит из той части системы, в которой значение его химического потенциала больше, в ту часть системы, где значение химического потенциала меньше. Химическое равновесие наступает при  $\mu_i^1 = \mu_i^2$ .

Насколько устойчиво такое равновесие?

Перенесем бесконечно малое количество компонента из одной части в другую  $dn_i$ . Это вызовет изменение химического потенциала –  $d\mu_i$ . Если изменение потенциала отрицательное, т.е. он уменьшается, тогда пойдет самопроизвольный процесс перекачки компонента  $i$  в эту часть системы. Равновесие в этом случае будет неустойчивым. Устойчивость системы задается следующим неравенством:

$$\frac{d\mu}{dn_i} > 0. \quad (2.8)$$

## 2.2. Правило фаз Гиббса

Напомним, что мы рассматриваем объемные свойства растворов ПАВ, исключая из внимания поведение растворенного вещества в приповерхностном слое.

Поведение гетерогенной системы подчиняется **правилу фаз Гиббса**.

**Совокупность частей гетерогенной системы, разделенных поверхностями раздела и характеризующихся в отсутствии внешнего силового поля одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках, называется фазой.**

Данное определение фазы в некоторых, правда весьма немногочисленных случаях оказывается недостаточным. Более строгим будет отнести

указанное определение к телесным комплексам и считать фазами совокупность тех комплексов, которые обладают одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами. Например, смесь право- и левовращающей винной кислоты является двухфазной системой, поскольку оптические свойства ее не утрачиваются и в растворе. В то же время лево- и правовращающие кристаллы (именно кристаллы)  $\text{NaClO}_3$  представляют собой одну фазу: различие в оптических свойствах вызвано не различием в строении молекул (а значит и различием химических свойств), а расположением атомов в кристаллической решетке. Раствор  $\text{NaClO}_3$  оптически уже не активен.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и может существовать вне ее, называется **составляющим веществом системы**. Так, например, в водном растворе ионогенного ПАВ составляющими веществами будут вода и ПАВ в молекулярной форме, поскольку ионы ПАВ не существуют вне раствора.

При равновесии гетерогенных систем наблюдаются два принципиальных случая. Первый – система состоит только из индивидуальных веществ в конденсированном состоянии. В этом случае состав фаз не изменяется, происходят переходы веществ из одной фазы в другую вплоть до исчезновения одной фазы. Пример такой системы – «вода в жидком состоянии - лед».

Другой случай, когда в систему входит фаза, состав которой изменяется в процессе приближения к равновесию. Растворы ПАВ, находящиеся в контакте с фазой чистого ПАВ относятся к этому случаю. Количество каждого из составляющих веществ, входящих в систему, в которой отсутствуют химические реакции, не зависит от количества других веществ. Состав фаз равновесной системы в этом случае определяется концентрациями всех составляющих веществ. Если же в системе протекают химические реакции, то количества составляющих веществ зависят друг от друга и опре-

деляются константами равновесия протекающих реакций. Константы равновесия есть уравнения связи между концентрациями составляющих веществ.

Составляющие систему вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются **независимыми компонентами или просто компонентами**.

Свойства системы определяются не тем какие составляющие вещества выбраны в качестве компонентов, а **числом компонентов**. В качестве компонентов могут быть выбраны любые составляющие систему вещества.

Число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Число компонентов равняется числу составляющих систему веществ минус число уравнений связи между концентрациями этих веществ.

Число переменных параметров равновесной системы, которые могут принимать произвольные значения (в определенной области существования системы) без изменения числа фаз называется **числом термодинамических степеней свободы или числом степеней свободы или вариантноностью системы**.

В 1878 году Гиббс [1] сформулировал правило фаз:

Число степеней свободы ( $f$ ) равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура (2), равно числу компонентов ( $n$ ) минус число фаз ( $\Phi$ ), плюс 2.

$$f = n - \Phi + 2. \quad (2.9)$$

Если температура или давление поддерживаются постоянными, то говорят, что условная вариантность этой системы равна

$$f = n - \Phi + 1.$$

Напротив, если условия существования системы определяются кроме давления и температуры, еще каким-нибудь переменным фактором, например электрическим потенциалом, то:

$$f = n - \Phi + 3.$$

Правило фаз Гиббса справедливо, когда любое составляющее вещество может переходить из одной фазы в другую (хотя может и отсутствовать в некоторых фазах). Правило фаз не выполняется при наличии в системе полупроницаемых перегородок.

По справедливости следовало бы назвать (2.9) законом, а не правилом, поскольку этот закон является термодинамически точным и всеобщим.

Поскольку число степеней свободы целое и неотрицательное число, постольку число фаз равновесной системы

$$\Phi \leq n + i, \text{ где } i = 0, 1, 2. \quad (2.10)$$

Если число внешних факторов равно 2, то  $i = 2$ .

### 2.3. Однокомпонентные системы

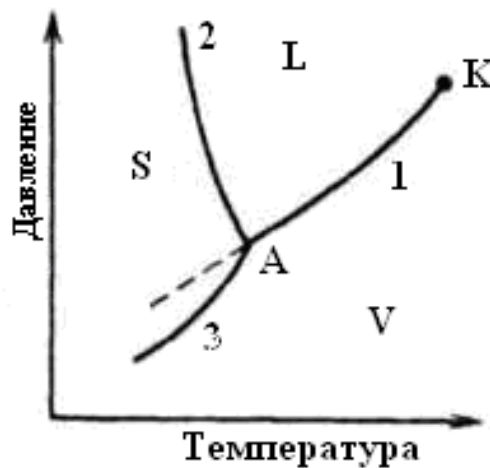
В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из модификаций является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда. Каждая из модификаций является устойчивой в определенных интервалах температуры и давления. Максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе согласно правилу фаз в виде (2.10), равно 3

$$\Phi \leq 1 + 2 \leq 3.$$

Нам неизвестен вид уравнений состояния различных фаз как однокомпонентных, так и многокомпонентных систем. Единственным исключением является **идеальный газ**, состояние которого описывается **уравнением Клапейрона – Менделеева**. Для описания состояния реальных систем необходимы экспериментальные данные по непосредственному измерению переменных величин, определяющих состояние системы: температуры, давления и состава или объема.

Графическое отображение состояния системы дается в виде **диаграмм состояния**. Обычно используется не многомерное пространство, а двумерное с координатами  $P - T$ ;  $P - C$  или  $T - C$ , где  $C$  – концентрация.

На **рис. 2.1** изображена типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы



**Рис. 2.1.** Диаграмма состояния однокомпонентной системы. S, L, V – соответственно области существования твердой, жидкой и паровой фаз; 1, 2, 3 – соответственно кривые кипения (испарения), плавления и возгонки (сублимации); К – критическая точка; А – тройная точка

В случае, когда однокомпонентная система существует в виде одной фазы, число степеней свободы равно 2 согласно (2.9)

$$f = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Это означает, что можно изменить одновременно и температуру и давление без изменения однофазности системы. Математически это соответствует геометрическому листу точек на плоскости  $P - T$ . На диаграмме состояния **бивариантная** однофазная система соответствует областям существования (фазовым полям) – V – газообразная фаза, L – жидкая фаза и T – твердая фаза. Эти области определены пограничными линиями 1, 2 и 3.

Любая линия в двухмерном пространстве с точки зрения математики отражает функциональную зависимость между координатами. В нашем случае это зависимости  $P = \varphi(T)$  или  $T = \varphi(P)$ . В случае функциональной и однозначной зависимости, только одна переменная является независимой

переменной, а другая однозначно определяется видом функциональной зависимости. На диаграмме состояния (**рис. 2.1**) пограничные линии изображают **моновариантное** состояние системы. По правилу фаз Гиббса однокомпонентная моновариантная система образует две равновесные фазы (2.9):

$$\Phi = n - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Функциональная зависимость между  $P$  и  $T$  на диаграмме состояния однокомпонентной двухфазной системы задается дифференциальным **уравнением Клапейрона – Клаузиуса**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (2.11)$$

где  $\Delta H$  – мольная теплота фазового превращения (плавления, парообразования, сублимации, переходов из одной кристаллической модификации в другую и соответствующих обратных переходов),  $\Delta V$  – мольное изменение объема при данном превращении.

$\Delta H$  является характеристикой необратимого процесса. В нашем случае равновесного фазового перехода  $\Delta G = 0$ , а следовательно  $T\Delta S$  (теплота обратимого процесса) равна  $\Delta H$ .

Пограничные линии на диаграмме состояния **рис. 2.1**, например 1, принадлежат одновременно областям  $L$  и  $V$ , т.е. отображают систему в процессе равновесного и обратимого перехода. В начале этого процесса и в конце, когда он завершен, система может быть однофазной и соответственно бивариантной, хотя и ограниченно, потому что одновременное изменение давления и температуры при неизменности фазового состава возможно только вглубь соответствующей фазы.

Пограничные линии описываются одним (по виду) уравнением Клапейрона – Клаузиуса, но с разными параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta V$ .

Кривая (2) – кривая плавления. Энтальпия жидкой фазы всегда больше энтальпии твердой. Поэтому  $\Delta H_{пл} = H_{жс} - H_{тв}$  всегда положительна.

Обратный переход – кристаллизация сопровождается выделением теплоты, но поскольку эти переходы проходят равновесно и обратимо, то  $\Delta H_{nl} = -\Delta H_{кр}$ .

В уравнении, выведенным Клапейроном в 1834 г., фигурировала неизвестная функция температуры. В окончательном виде уравнение дано Клаузиусом и независимо Кельвином в 1850 г.

Аналогично  $\Delta V_{nl} = -\Delta V_{кр}$ . Поскольку температура прямого и обратного перехода всегда равны, то кристаллизация и плавление отображаются одной кривой 2 на диаграмме состояния. При этом две фазы существуют в однокомпонентной системе, когда общая энтальпия системы выше энтальпии твердой фазы, но ниже жидкой. Проходит процесс плавления, если общая энтальпия повышается или кристаллизация, если энтальпия уменьшается. Начинается или завершается процесс в однофазной системе. В этом заключается смысл выражения, что пограничная кривая принадлежит двум сосуществующим фазам. Наклон кривой 2 определяется знаком и величиной отношения  $\Delta H_{nl} / \Delta V_{nl}$ . Мы уже отметили, что  $\Delta H_{nl}$  - величина положительная всегда. Подавляющее большинство веществ при плавлении проявляют увеличение мольного объема:  $\Delta V_{nl} > 0$ . Поэтому отношение  $dP/dT$  в (2.11) положительно. На диаграмме это выражается наклоном кривой 2 вправо от вертикали. Исключение из этого правила составляют вода, висмут, галлий и некоторые сорта чугуна, объем которых при плавлении увеличивается  $\Delta V_{nl} < 0$ . Эта аномалия отображается наклоном кривой плавления влево, поскольку в этом случае  $dP/dT < 0$ . Аномалия изменения объема при плавлении в случае воды имеет огромное значение для развития жизни на Земле. Если бы лед имел плотность большую, чем вода, то лед опускался бы на дно водоемов и они промерзали бы в холодное время года до дна. Имея плотность меньшую, чем жидкая вода, лед образует теплоизоляционное покрытие водоемов, которые благодаря этому не успевают промерзнуть. Особые свойства чугуна используются при литье.

Изменение объема при плавлении невелико  $\Delta V \rightarrow 0$ ;  $\frac{dP}{dT} \rightarrow \infty$ . Этим объясняется ход кривой плавления. Если  $\Delta V = 0$ , то кривая идет вертикально вверх и температура плавления не зависит от температуры.

При плавлении, возгонке и кипении  $\Delta H$  всегда положительна. Мольный объем газообразной фазы всегда больше твердой и жидкой. Поэтому кривые возгонки и кипения всегда наклонены вправо.

Полезно отметить, что вблизи тройной точки кривая возгонки всегда круче, чем кривая кипения, поскольку теплота возгонки в этой области всегда больше теплоты кипения.

Однокомпонентная система максимально может образовать три фазы, но при этом будет **нонвариантной**. Согласно правилу фаз Гиббса

$$f = n - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Нонвариантная система в двумерном пространстве изображается точкой. На **рис. 2.1** это так называемая тройная точка А. Любое изменение давления или температуры выводит систему в двух- или однофазную область. Для воды тройная точка имеет координаты  $P = 4,579$  мм Нг и  $t = 0,0076$  °С. Температура плавления 0°С для воды существует при давлении 1 атм. Поскольку кривая плавления для воды наклонена влево, температура плавления при низком давлении, соответствующем тройной точке, выше 0°С. Естественно, что в тройной точке  $\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{пл.}} + \Delta H_{\text{кип.}}$  (это непосредственно следует из закона Гесса).

Выше температуры критической точки  $T_{\text{кр}}$  пар не существует в равновесии с жидкостью. Любое понижение давления не вызывает при температурах выше критической конденсации пара в жидкость.

Жидкость можно охладить без ее перехода в кристаллическое состояние. Это явление связано с тем, что при кристаллизации возникновение поверхности при зародышеобразовании требует затраты энергии. Появляется своеобразный потенциальный барьер, высота которого равна

энергии активации процесса кристаллизации. При кристаллизации теплота выделяется и температура системы повышается до равновесной. Это состояние термодинамически неустойчивое, поскольку давление паров над переохлажденной жидкостью выше, чем над твердой фазой при той же температуре. Это состояние метастабильно и обозначено пунктирной линией как продолжение кривой кипения.

Аналогичные явления для кривых плавления и возгонки не обнаружены.

Состояние однокомпонентной гетерофазной системы описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса (2.11). Графически на диаграмме состояния свойства системы описываются тремя кривыми, соответствующие уравнению Клапейрона – Клаузиуса с различными параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta V$ . Три кривые пересекаются в тройной точке, где испытывают **излом**.

При фазовых переходах молярные величины (например, внутренняя энергия или энтропия одного моля) изменяются **скачкообразно**. Однако внутренняя энергия системы в целом изменяется непрерывно, поскольку непрерывно растет количество одной фазы за счет непрерывного уменьшения количества молей другой.

При фазовых переходах первого рода первые производные энергии Гиббса

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (2.12)$$

изменяются скачкообразно. Исходя из этого, можно утверждать, что объемные свойства системы при изменении фазового состояния (исчезновение или образование новой фазы) будут претерпевать скачок или излом.

## 2.4. Двухкомпонентные системы

Рассмотрим вопросы фазообразования в двухкомпонентной системе на примере диаграмм растворимости.

Обратимся к системе уравнений (1.13). Для нашего случая вторая фаза – чистое кристаллическое вещество ( $N_2'' = 0, N_1'' = 1$ ). Для равновесного перехода  $dP = 0$  и система уравнений примет вид (верхние индексы опускаем)

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}_1 - S_1)dT + N_2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} \right) dN_2 &= 0 \\ (\bar{S}_2 - S_2)dT - N_2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} \right) dN_2 &= 0 \end{aligned} \right\} . \quad (2.13)$$

Из определения  $\bar{G}_i$  как парциальной мольной величины ( $\bar{G}_i = \mu_i$ ) (1.8) следует:

$$dG_{PT} = \bar{G}_1 dN_1 + \bar{G}_2 dN_2 . \quad (2.14)$$

Продифференцируем (2.14) дважды по  $N_2$ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} = - \left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right) + \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right) . \quad (2.15)$$

Из (2.15) и (1.7) следует:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{PT} &= -N_2 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} \right)_{PT} \\ \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{PT} &= -N_1 \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_2^2} \right)_{PT} \end{aligned} \right\} . \quad (2.16)$$

Подставим (2.16) в (2.13):

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}_1 - S_1)dT - \left( \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{PT} dN_2 &= 0 \\ (\bar{S}_2 - S_2)dT - \left( \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{PT} dN_2 &= 0 \end{aligned} \right\} . \quad (2.17)$$

Считая первый компонент растворенным веществом (1) и условия равновесности процесса ( $\Delta G = 0$ ;  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ) окончательно получаем:

$$\left( \frac{\partial N_1}{\partial T} \right)_{P_{\text{равн}}} = \frac{\bar{H}_1 - H_1}{T \left( \partial \bar{G}_1 / \partial N_1 \right)_{P,T}}, \quad (2.18)$$

где  $\bar{H}_1 - H_1$  – дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном 1-ым компонентом.

Уравнение (2.18) – термодинамически верно всегда, но использовать на практике его затруднительно, поскольку зависимость  $\bar{G}_1 = \varphi(N_1)$  без эксперимента неизвестна.

Подставляя в (2.18) (1.60) ( $\mu_i = \bar{G}_i$ ) и памятуя, что  $\frac{\partial N_i}{N_i} = \partial \ln N_i$ , получим для идеального раствора известное как логарифмика Шредера уравнение:

$$\left( \frac{\partial \ln N_i}{\partial T} \right)_{P_{\text{равн}}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{RT^2}. \quad (2.19)$$

Анализируя (2.18) можно, в общем случае сказать, что дифференциальная теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной. Действительно,  $\partial \bar{G}_i / dN_i > 0$  (30), тогда как  $\frac{\partial N_i}{dT}$  определяется разностью  $\bar{H}_i - H_i$ .

Условно расчленив ее на теплоту плавления чистого компонента и дифференциальную теплоту разбавления, получим

$$\bar{H}_i - H_i = (H_i^L - H_i^S) + (\bar{H}_i - H_i^L) = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{разб}}. \quad (2.20)$$

$\Delta H_{\text{пл}}$  всегда имеет положительное значение, второе слагаемое, характеризующее взаимодействие в растворе, отрицательно. Если последнее велико, например, в случае растворения веществ, образующих кристалло-сolvаты<sup>1</sup>, теплота растворения в (2.18) и растворимость с повышением температуры падает.

Для идеального раствора изменение объема при его образовании не происходит ( $\Delta V = 0$ ) и не наблюдается теплового эффекта ( $\bar{H}_i = H_i^0$ ;  $\Delta H_{\text{разб}} = 0$ ), если растворяемый компонент находится в одинаковом агрегатном состоянии с раствором.

Интегрируя (2.19) с учетом (2.20) в пределах от температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  растворенного вещества до некоторой температуры  $T < T_{\text{пл}}$  получаем:

$$\ln N = -\frac{\Delta H_{nl}}{RT} + \frac{\Delta H_{nl}}{RT_{nl}} = -\frac{A}{T} + B. \quad (2.21)$$

Т.е. должна проявляться линейная зависимость  $\ln N$  от  $1/T$ . следует отметить, что в данных случаях растворимость не зависит от растворителя. Если бы растворяемое вещество было при данной температуре жидким, то растворимость его в идеальном растворе не зависела бы от температуры. Следовательно, ограниченная растворимость в идеальном растворе будет только при  $t < (t_{nl})$ , т.е. при ином агрегатном состоянии чистого компонента. Так как

$\Delta H_{\text{пл}} > 0$  всегда, то растворимость всегда (для идеальных растворов) будет увеличиваться с ростом температуры.

Если рассматривать раствор в интервале от  $N_1 = 1$  до  $N_2 = 1$ , необходимо иметь в виду, что при одних концентрациях он оказывается насыщенным первым компонентом, а при других – вторым. Для того, чтобы построить кривые равновесия раствор – чистый компонент для обоих веществ (исходя из (2.21) эти кривые можно назвать диаграммой плавкости), следует написать систему уравнений для каждого вещества:

$$\begin{aligned} \ln(N_1)_T &= (\Delta H_{nl})_1 \left( \frac{1}{(T_{nl})_1} - \frac{1}{T} \right); \\ \ln(N_2)_T &= (\Delta H_{nl})_2 \left( \frac{1}{(T_{nl})_2} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Кривые кристаллизации пересекаются в эвтектической<sup>1</sup> точке.

В общем случае, для идеальных растворов кривые кристаллизации (растворимости) не будут строго логарифмическими, но их характер не изменится. Обе ветви кривых кристаллизации должны быть направлены выпуклостью вверх, поскольку вторая производная функции отрицательна,  $\left(\frac{\partial^2 T}{\partial N_i^2}\right) < 0$  по (2.22). Однако, имеются исключения из этого правила.

Для бесконечно разбавленных растворов запишем уравнение (2.22) для растворителя (бесконечно разбавленный раствор идеален по отношению к растворителю), заменяя мольную долю растворителя  $N_2$  на мольную долю растворенного вещества  $(1 - N_1)$ . Разложим в ряд и отбросим высшие члены разложения и считая, что при  $N_1 \rightarrow 0$   $T(T_{пл}) \approx (T_{пл})^2$ , получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right)_{P_{равн}} = -\frac{R(T_{пл2})^2}{\Delta H_{пл2}}. \quad (2.23)$$

Из (2.23) следует, что в бесконечно разбавленном растворе между концентрацией и температурой существует линейная зависимость. На диаграмме растворимости (плавкости) любой системы участки кривых, примыкающие к  $N_i = 0$  и  $N_i = 1$  всегда прямолинейны, по углу наклона этих кривых можно вычислить  $\Delta H_{пл}$  соответствующего компонента.

Поскольку правая часть уравнения (2.23) определяется только свойствами растворителя, то коэффициент пропорциональности в линейной зависимости будет **криоскопической константой**.

Переменными величинами в двухкомпонентной системе являются температура, давление и концентрация растворов. Поскольку  $\Delta H_{пл}$  и  $T_{пл}$  заметно изменяются только при очень больших изменениях давления, то наиболее часто используют изобарный разрез диаграммы (**рис. 2.2**).

На **рис. 2.2** линия, изображающая зависимость от состава температуры выделения из жидкой фазы твердого компонента (начало равновесной кристаллизации), называется **линией ликвидуса**. Она состоит из двух ветвей  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$ , ограничивающих фазовое поле жидкости L от от полей



$$f = n - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1.$$

В точках  $T_A$  и  $T_B$  система одновариантна в момент входа и выхода, поскольку однофазна в эти моменты. В процессе кристаллизации, когда присутствуют две фазы система невариантна

$$f = n - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 1.$$

Аналогично и для точки  $E$  (эвтектика). В момент входа в нее (по вертикали) система однофазна и двухкомпонентна, поэтому бивариантна

$$f = 2 - 1 + 1 = 2.$$

В момент выхода – двухфазна (кристаллы  $A$  и кристаллы  $B$ ), двухкомпонентна и моновариантна

$$f = 2 - 2 + 1 = 1.$$

В процессе кристаллизации эвтектика трехфазна (жидкое, твердое  $A$  и твердое  $B$ ) двухкомпонентна и поэтому невариантна

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

При охлаждении системы состава  $C$  до пересечения с линией ликвидуса раствор окажется насыщенным относительно растворенного вещества  $B$  и система при двух компонентах и одной фазе будет бивариантна

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Отвод тепла вызовет появление первого кристаллика вещества  $B$ . Система стала двухкомпонентна и двухфазна и, следовательно, моновариантна

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

При дальнейшем отводе тепла температура будет падать. В твердой фазе будет увеличиваться количество осадка состава  $B$ , т.е. чистого растворенного вещества, состав раствора становится более разбавленным, изменяясь от  $C$  в сторону  $E$ .

Фигуративная точка системы перемещается по линии ликвидуса.

В точке  $E$  раствор становится насыщенным и относительно вещества  $A$ . с этого момента оставшийся раствор будет кристаллизоваться целиком без изменения состава.

Если бы эвтектика (криогидрат) представляла бы собой химическое соединение, то тогда в точке  $C$  было бы четыре фазы (раствор, твердые чистые вещества и химическое соединение), то

$$f = n - \Phi + I = 2 - 4 + 1 = -1,$$

что является абсурдом.

Ниже температуры эвтектики (линия солидуса) система вновь становится моновариантной, т.к. исчезает жидкая фаза

$$f = n - \Phi + I = 2 - 2 + 1 = 1.$$

На практике раствор может оказаться и пересыщенным. Фигуративная точка в этом случае будет располагаться ниже прямых ликвидуса (например  $D$ ). Но в результате встряхивания или введения затравки происходит частичная кристаллизация и фигуративная точка «выплывает» на линию кристаллизации  $ec$ , в результате выделения теплоты кристаллизации.

При нагревании твердого осадка рассматриваемые явления происходят в обратной последовательности. Нагревая смесь льда и растворенного вещества (если растворитель - вода) состава  $G$  фигуративная точка поднимается по вертикали до температуры ( $T_E$ ) (точка  $F$ ), получим первую каплю раствора состава  $E$ . Система становится безвариантной (температура не изменяется, теплота расходуется на плавление)

$$f = n - \Phi + I = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Точка  $E$  лежит левее  $F$ , поэтому из исходной смеси выплавляется больше льда, чем компонента  $B$ . твердая фаза обогащается  $B$  по линии  $FN$ . После исчезновения последнего кристаллика льда система становится одновариантной

$$f = n - \Phi + I = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Температура повышается, компонент В растворяется, состав насыщенного раствора изменяется по линии ликвидуса.

Как только температура достигнет значения, соответствующего пересечению  $CG_e$  с ликвидусом, исчезает последний кристаллик вещества В. Система (насыщенный раствор без твердой фазы) становится бивариантной

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

Дальнейшее нагревание раствора происходит без изменения состава.

Для солевых процессов практический интерес представляет процесс изотермического испарения (рис. 2.3)

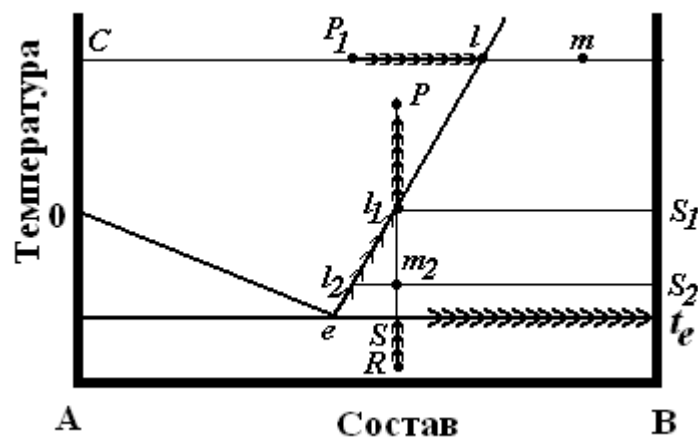


Рис. 2.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы при изотермическом испарении

При изотермическом испарении раствора состава  $P_1$  фигуративная точка, характеризующая состояние и условия существования системы будет передвигаться по горизонтальной ( $T = \text{const}$ ) прямой  $P_1l$ . Как только система достигнет точки  $l$ , раствор станет насыщенным по компоненту В. при последующем нагревании, когда подводимое тепло расходуется только на испарение растворителя (компонент А), а температура системы остается постоянной, состав раствора остается постоянным (жидкая фаза характеризуется точкой  $l$ ), состав твердой фазы также остается постоянным и

состояние твердой фазы характеризуется точкой  $S$ . Общий состав системы будет обогащаться компонентом  $B$  (растворитель испаряется) и отображаться точкой  $m$ , движущейся в результате испарения по прямой  $lS$ . Точка  $l$ , отражающая состояние жидкой фазы, и точка  $S$ , отражающая состояние твердой фазы, остаются постоянными, пока в системе остается компонент  $A$  (растворитель). Точки  $l$  и  $S$  называются фазовыми точками, а  $m$  – точкой системы.

Соотношение между количествами фаз определяется по **правилу рычага**. Так, для системы общим составом  $m$

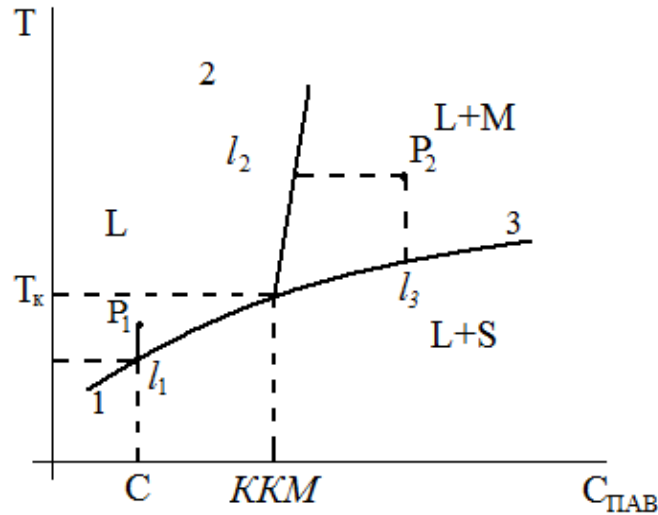
$$\text{Количество испарившегося компонента} \quad A = \frac{P_m}{S_l P} . \quad (2.24)$$

Количество раствора и твердой фазы можно рассчитать по отношению отрезков на ноде.

## ГЛАВА 3. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПАВ В РАСТВОРЕ

### 3.1. Диаграмма растворимости ПАВ

На **рис. 3.1** представлен фрагмент диаграммы растворимости типичного мицеллообразующего ПАВ [1]. Ввиду малой растворимости ПАВ выделен фрагмент диаграммы при концентрациях вблизи начала мицеллообразования. Концентрация, при которой начинается мицеллообразование, называется **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.



**Рис. 3.1.** Диаграмма растворимости ПАВ. *L* – область молекулярного раствора ПАВ, *L+S* – насыщенный раствор ПАВ в равновесии с кристаллическим ПАВ, *L+M* – молекулярный раствор ПАВ плюс мицеллы

Для двухкомпонентной системы ( $n = 2$ ) при  $P = const$  условная вариантность в области *L* запишется

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Система будет бивариантной, т.е. мы можем менять одновременно концентрацию и температуру без изменения фазового состава раствора.

В области *L + S* насыщенного молекулярного раствора в равновесии с твердой фазой ПАВ система будет двухфазной и моновариантной

$$f = n - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Мы можем изменить, скажем, температуру, но состав жидкой фазы будет определяться абсциссой точки пересечения температуры с линией ликвидуса 1.

При изотермическом испарении или при добавлении в систему твердой фазы  $S$ , будет изменяться только соотношение между количеством твердой и жидкой фазы, но состав жидкой фазы определяется температурой системы ( $T < T_k$  и  $T = const$ ).

При охлаждении системы с концентрацией ПАВ меньше ККМ ( $C_1 < KKM$ ) при пересечении изоконцентраты с ликвидусом в точке  $C_1$  выпадает первый кристалл  $S$ . Система становится двухфазной и одновариантной. При дальнейшем охлаждении количество твердой фазы будет увеличиваться без изменения состава, а жидкая фаза обогащаться растворителем. Состав жидкой фазы будет определяться абсциссой фигуративной точки системы, которая движется по линии ликвидуса 1 в сторону разбавления раствора.

На линии ликвидуса 1 система двухкомпонентна, двухфазна и монотариантна.

Согласно правилу соприкасающихся пространств  $\Delta\varphi = 1$  (исчезает твердая фаза  $S$ ).  $R' = R - \Delta\varphi = 2 - 1 = 1$ , чему соответствует геометрический образ (элемент), изображаемый линией. Эта линия – кривая ликвидуса 1.

Предположим, что мицеллы представляют собой дисперсную, но все же фазу. Тогда система в области  $L + M$  будет двухфазна двухкомпонентна и монотариантна. Это означает, что при выбранной температуре состав жидкой фазы  $L$  определяется абсциссой точки пересечения линии 2, бинодали, если  $M$  – жидкое или ликвидуса, если  $M$  – твердое и изотерм. В точке пересечения  $l_2$  при двух фазах «на входе» система также будет монотариантна.

Мы имеем не точку ККМ, а линию ККМ. Согласно правилу соприкасающихся пространств  $\Delta\varphi=1$  (исчезает фаза  $M$ )  $R' = R - \Delta\varphi = 2 - 1 = 1$ , что соответствует размерности линии наблюдаемой бинодали. Каноническое правило фаз для ККМ  $f = 2 - 2 + 1 = 1$ .

Согласно (2.23) слабая зависимость растворимости от температуры свидетельствует о малой величине энтальпии плавления мицелл  $\Delta H_{\text{миц}} \approx 0$ , но так как всегда  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ , то ККМ слабо, но возрастает при увеличении температуры.

Рассмотрим поведение системы при охлаждении системы, исходное состояние которой характеризуется температурой, большей  $T_k$  и концентрацией, большей ККМ (точка  $P_2$ ). При охлаждении системы из области  $L + M$  (двухфазная двухкомпонентная моновариантная система) в точке пересечения  $l_3$  с линией 3 появляются первые кристаллы  $S$ . Система становится двухкомпонентной трехфазной ( $L, M$  и  $S$ ) и невариантной. Это означает, что температура остановится в своем падении настолько, насколько это необходимо для перехода мицелл в кристаллы. Выделяющаяся теплота кристаллизации на какое-то время компенсирует отвод теплоты при охлаждении системы.

При этом необходимо отметить два важных аспекта этого явления.

1) В нашем рассмотрении мицеллы не могут рассматриваться как это часто делается в литературе в качестве зародышей твердой фазы. Во-первых, это делает область  $L + M$  нестабильной, аналогично метастабильному состоянию переохлажденного сверхнасыщенного раствора. Возможно равновесное существование зародышей и макрофазы. Мицеллы должны изотермически перегоняться в кристаллы.

2) Нельзя получить твердую фазу  $S$  просто «заморозив» мицеллы. Твердая и мицеллярная форма ПАВ отличаются составом (мицеллы более сольватированы) и агрегатным состоянием.

Поскольку мицеллы более сольватированы, то переплавка их в твердое  $S$  разбавляет жидкую фазу, состав которой на выходе из линии 3 сместится по линии ликвидуса в сторону разбавленных растворов.

В точке, соответствующей температуре  $T_k$  все мицеллы переходят в твердообразное состояние, система становится двухфазной и моновариантной.

Точка на диаграмме, имеющая координаты (ККМ;  $T_k$ ), называется температурой Крафта. Более правильно ее назвать точкой Крафта.

С легкой руки Шиноды точка Крафта названа тройной точкой по аналогии с диаграммой состояния однокомпонентной системы. На наш взгляд, аналогия чисто внешняя. Шинода ошибается, говоря, что двухкомпонентная система ПАВ – растворитель невариантна только в точке Крафта. Система невариантна по всей линии 3, а на выходе из точки Крафта выходит в моновариантное состояние.

Однако подобное построение противоречит правилу соприкасающихся пространств.  $\Delta\varphi = 2$  (исчезает  $M$  и появляется  $S$  или наоборот в зависимости от направления перехода)  $R' = R - \Delta\varphi = 2 - 2 = 0$ . Однако нуль – размерность точки. В нашем случае фазовый переход при равновесии трех фаз изображается линией.

Возможное объяснение этому противоречию следует искать в выводе правила фаз Гиббса. Уравнения (2.1 – 2.3) представляют собой систему уравнений, совместное решение которой дает формулу правила фаз. При выводе этой формулы не учитывались поверхностные явления. Если считать мицеллы фазой, то это – прежде всего высокодисперсная фаза. Условия механического равновесия на границе макрофазы и искривленной поверхности микрофазы таковы, что давления по разные стороны этой границы отличаются. Тогда мы должны дополнить условия фазового равновесия условием равенства давления (отличного от давления в макрофазе) в

различных частях (для нашего случая в мицеллах) дисперсной фазы. Естественно, что из этого условия тотчас следует равенство размеров и форм мицелл, которые определяют кривизну поверхности.

Добавление еще одной строки в систему уравнений, описывающих равновесие в гетерогенной системе, равносильно добавлению еще одной степени свободы.

Исходя из этих рассуждений линия 3, описывающая равновесие двухкомпонентной системы с одной жидкой  $L$ , одной твердой  $S$  и одной дисперсной фазой  $M$  будет именно линией, поскольку система на ней будет моновариантной

$$f = n - \Phi + 1 + 1 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Правило сосуществующих пространств также следует дополнить тем, что в число превратившихся фаз высокодисперсные фазы не входят.

Точно также можно трактовать и точку Крафта не как отображение нонвариантной системы (тройной точки), а как моновариантное состояние с одной дисперсной фазой.

Таким образом, если применить каноническое правило фаз, то высокодисперсные фазы можно не учитывать.

Высказанный выше формализм имеет очень важное и тонкое значение. Действительно, если мицеллы не учитывать как полноценную фазу в каноническом правиле фаз Гиббса, то линией 2 – бинодалью или ликвидусом можно пренебречь.

Тогда точка Крафта становится не особенно «особой» точкой, характерной для фазовых переходов 1-го рода. Появляется обоснованная возможность описания мицеллообразования как фазовый переход 2-го рода или как диссоциирующее инкогруэнтно плавящееся соединение.

### 3.2. Диаграмма растворимости ПАВ при трактовке мицелл как химического соединения

Рассмотрим более обширную диаграмму состояния бинарного раствора ПАВ, приведенную в [2].

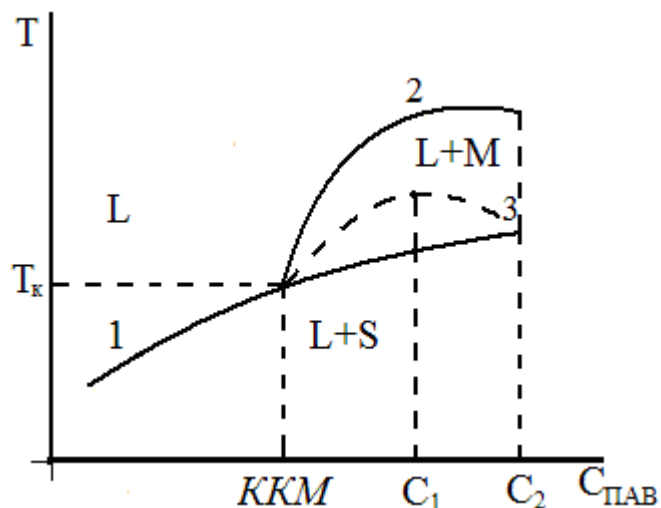


Рис. 3.2. Диаграмма состояния раствора ПАВ в приближении рассмотрения мицелл как химического соединения

Чисто зрительно диаграмма напоминает диаграмму инкогруэнтной системы. Конечно, аналогия очень грубая, поскольку для этого надо признать кривую 3 за солидус – ноду, т.е. прямую линию, горизонталь. Но даже если пренебречь столь явным несоответствием, все равно отождествление мицелл и химического соединения идет вразрез с принципами гетерогенного равновесия. В этом случае ниже линии солидуса мы должны идентифицировать две твердые фазы: одна состава  $C_1$ , другая –  $C_2$ . Обе фазы – кристаллогидраты ПАВ, причем содержание воды в  $C_2$  меньше чем в  $C_1$ .

Справа от изоконцентраты  $C_1$  должна быть только твердая фаза, представляющая собой смесь кристаллогидратов состава  $C_1$  и  $C_2$ . Слева от изоконцентраты  $C_1$  в поле  $L + S$  раствор ПАВ состава ККМ и кристаллогидрат  $C_1$  с большим содержанием воды, чем М. Мицеллы в поле  $L + M$  представляют собой твердую фазу состава  $C_2$ , т.е. мицеллы гидратированы меньше, чем твердая фаза  $C_1$  в поле  $L + S$  левее изоконцентраты  $C_1$ . подобная картина представляется маловероятной.

### ***3.2.1. Растворимость поверхностно - активных веществ (экспериментальные данные)***

Прежде чем перейти непосредственно к обсуждению поверхностно-активных свойств и формирования наноразмерных мицелл в их растворах, необходимо хотя бы кратко рассмотреть влияние температуры на растворимость различных ПАВ.

Современные тенденции использования тканей из смесей волокон и необходимость создания энергосберегающей технологии облагораживания тканей и стирки изделий заставляют разрабатывать такие композиции моющих средств, которые были бы эффективными при низких температурах моющей ванны. Это приводит к тому, что в качестве активных компонентов СМС могут быть использованы лишь те ПАВ, которые хорошо растворяются при сравнительно низких температурах.

Разумно выбрать для последующего использования в составе текстильно-вспомогательных веществ и СМС такие ПАВ, которые образуют растворы с достаточной концентрацией в области температур 20...100° С. Эту область температур можно разбить на интервалы: 20...40; 40...60; 60...80°; 80...100° С. Первый интервал предполагает использование специальных моющих средств, активным компонентом которых служат ПАВ, хорошо растворимые при низких температурах и обладающие высоким моющим действием в холодной воде. Такие СМС могут использоваться там, где ощущается дефицит энергии. СМС второго интервала температур в настоящее время приобретают наиболее широкое распространение в быту, что связано с изменением ассортимента тканей для белья, главным образом постельного. Ткани, содержащие 65...70% синтетических волокон и 30...35% натуральных, обладают высокой прочностью в носке, удобствами при стирке и сушке, несминаемостью и достаточной влагосорбцией. Классическое хлопчатобумажное белье, стирку которого необходимо проводить при высокой температуре (90...95° С), которое дольше сушится и

сильнее удерживает влагу при отжиме центрифугированием, постепенно вытесняется бельем из смесей волокон. Однако синтетические волокна, являясь термопластическими, деформируются при высоких температурах, обладают низкой устойчивостью к отбеливающим средствам, поэтому распространенный ранее способ стирки при 90...95° С необходимо было изменить и применить для новых видов волокон. Для изделий, содержащих до 65% синтетических волокон, с целью предотвращения заломов и сминаемости температура стирки не должна превышать 60° С. При температурах ниже 40° С возникают затруднения с отбеливанием. Традиционная стирка при температурах 80° С и выше в настоящее время считается энергетически расточительной. Учитывая, что обработка при высоких температурах была необходима прежде всего для уничтожения вредных микроорганизмов, а современные моющие средства могут содержать компоненты, способствующие этому процессу, высокотемпературная стирка используется для белья специального назначения.

В процессах облагораживания тканей из хлопка в технологических процессах на текстильных предприятиях обычно проводят нагревание пропитанных технологическими растворами тканей до температуры ~100° С. Существует ряд неионогенных ПАВ, которые при этой температуре выделяются из раствора, так как этот класс ПАВ обладает способностью к снижению растворимости при нагревании в результате дегидратации оксиэтиленовых цепочек. Поэтому нас будет интересовать влияние температуры на растворимость ПАВ как в холодной, так и в горячей воде.

Многие ПАВ, как ионные, так и неионогенные, имеют кривые растворимости с верхней критической температурой смешения. Растворимость неионогенных ПАВ, кроме того, ограничена также кривой с нижней критической температурой смешения. Область температур, в которой ПАВ растворяются в концентрациях, достаточных для использования их в составе моющих композиций, зависит от длины углеводородного радикала,

природы полярных групп анионактивных веществ и степени оксиэтилирования неионогенных. Растворимость ионогенных веществ обычно характеризуют точкой Крафта ( $T_{кр}$ ), т.е. такой температурой, выше которой ПАВ начинает растворяться практически неограниченно. Такая же характеристика может быть использована и для неионогенных ПАВ с невысокой степенью оксиэтиэтилирования. Повышение температуры растворов, приводящее к дегидратации молекул неионогенных ПАВ, вызывает выделение растворенных молекул в виде отдельной макрофазы. Температуру, выше которой неионогенные ПАВ выделяются из растворов, можно характеризовать точкой (температурой) помутнения ( $T_n$ ). Обычно температуру помутнения с достаточной точностью можно определить визуально по резкому возрастанию мутности растворов при постепенном нагревании. Следует помнить, что процесс разделения фаз в растворах ПАВ носит релаксационный характер и экспериментальные значения  $T_n$  зависят от скорости нагревания.

### ***3.2.1.1. Растворимость ионогенных ПАВ. Точка Крафта***

Еще в конце 19 столетия (1896г.) Крафт [3] при изучении растворения мыл в воде установил необычную температурную зависимость их растворимости.

Последующие многочисленные исследования показали, что такая зависимость характерна для многих коллоидных поверхностно-активных веществ. В частности, Мэррей и Гартли [3] показали, что растворимость длинноцепочечных коллоидных анионактивных ПАВ, например цетилсульфоната натрия, также изменяется с повышением температуры необычным образом.

Незначительная при низких температурах растворимость их с повышением температуры увеличивается слабо и монотонно, а затем в доволь-

но узком "критическом" интервале температур возрастает очень резко, скачкообразно.

Аналогичные исследования были проведены на ряде других катион- и анионактивных ПАВ.

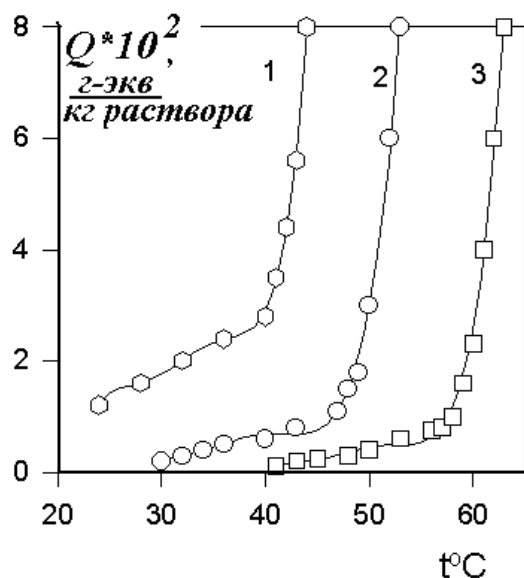


Рис. 3.3. Зависимость растворимости ( $Q$ ) ПАВ от температуры.

Алкилсульфаты: 1—тетрадецил, 2—гексадецил, 3—октадецил

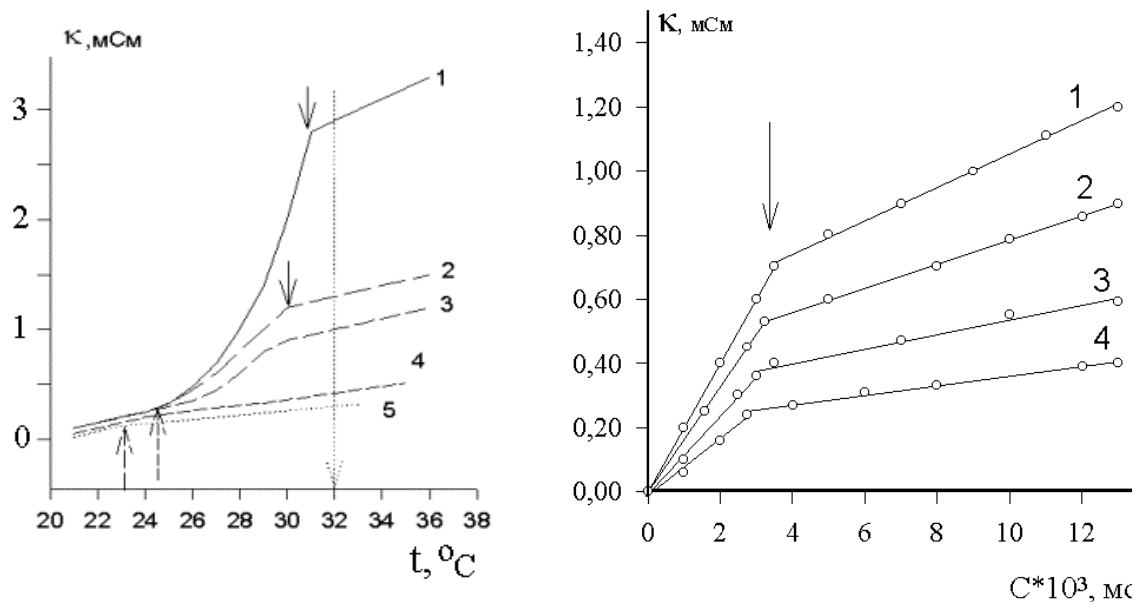
Некоторые результаты исследований Гартли представлены графически на **рис. 3.3**. Быстрое увеличение растворимости, сказывающееся в резком перегибе кривых, проявляется в том интервале температур и концентраций, где начинается образование мицелл, т.е. соответствует критической области мицеллообразования.

Это указывает на относительно малую растворимость ионов ПАВ

в сравнении с «растворимостью» мицелл. Следует, однако, отметить, что, так как мицелла является частицей коллоидных размеров, подобное сопоставление «растворимости» с растворимостью отдельных ионов или молекул не имеет строгого характера. Однако если не вдаваться в существо процесса, резкое увеличение растворимости твердой фазы указывает на то, что переход последней в раствор происходит независимо от степени агрегирования.

Растворимость типичных ионогенных ПАВ, состоящих из углеводородного радикала и гидрофильной ионной группы, зависит от числа углеводородных атомов в гидрофобной части молекулы. Некоторое влияние оказывает природа ионной группы, а также сопутствующий катион—противоион.

Обычно эти вещества плохо растворимы в холодной воде и выделяются из раствора при охлаждении до определенной температуры.



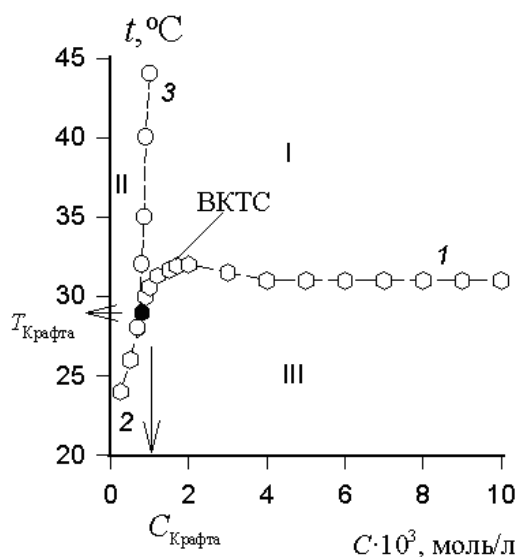
**Рис. 3.4. Зависимость удельной электрической проводимости растворов цетилпиридиний бромида от температуры. Концентрация растворов  $C \cdot 10^3$ , моль/л: 1-27; 2-13; 3-7; 4-3,5; 5-1,6**

**Рис. 3.5. Зависимость электропроводности растворов цетилпиридиний бромида от температуры и концентрации. Температура (°C): 1-32, 2-30, 3-25, 4-22**

Для многих ионных ПАВ, имеющих практическое значение, такая температура находится в пределах 30...50 °C. Снизить ее можно, либо смешивая анионактивные вещества с неионогенными, либо вводя оксиэтиленовые группы в молекулы анионактивных веществ.

Результаты определения зависимости удельной электрической проводимости растворов ПАВ от температуры используют для построения графика, пример которого по данным И.И. Гермашевой [4] приведен на **рис. 3.4**. Стрелкой  $\uparrow$  показано значение температуры, при которой начинается резкое увеличение растворимости ПАВ и поэтому наблюдается резкое увеличение электрической проводимости. Именно такая температура и считается соответствующей точке Крафта. Эта температура практически

не зависит от концентрации растворов. Стрелкой  $\downarrow$  показаны значения температур полного растворения ПАВ.



**Рис. 3.6.** Диаграмма состояния раствора ПАВ –цетилпиридинийбромида. ВКТС - это верхняя критическая температура смешения. Линии равновесия: 1 - мицеллы  $\Leftrightarrow$  кристаллы; 2 - молекулы  $\Leftrightarrow$  кристаллы; 3 - молекулы  $\Leftrightarrow$  мицеллы. Области на диаграмме: I - мицеллярное состояние раствора; II - молекулярные растворы; III - кристаллы ПАВ в воде

Если исходная концентрация раствора выше ККМ, то выше этой температуры уже нет кристаллов и в растворе находятся только мицеллы и молекулы ПАВ. Если же концентрация раствора ниже ККМ, то в растворе находятся только молекулы.

Для построения полной диаграммы растворимости ионогенного ПАВ необходимо знать температурную зависимость ККМ. Такую зависимость находят либо независимым методом, либо определяют ее из данных, приведенных на **рис. 3.4**. Для этого проводят секущие линии при постоянных температурах, после температур полного растворения. Пример такого определения показан штриховой стрелкой.

По результатам определения строят график, характерный вид которого приведен на **рис. 3.5**. Эти зависимости позволяют по излому на графиках определить ККМ при различных температурах.

Таким образом находят три линии равновесия: равновесие молекулы  $\Leftrightarrow$  кристаллы; молекулы  $\Leftrightarrow$  мицеллы и мицеллы  $\Leftrightarrow$  кристаллы. Строят эти зависимости на графике и по пересечению их находят координаты (температуру и концентрацию) точки Крафта. Такой метод, предложенный И.И.

Гермашевой, занимает минимальное время для выявления зависимостей растворимости и ККМ от температуры и построения полной диаграммы растворимости ПАВ. Пример диаграммы состояния водного раствора ионогенного ПАВ, построенной по данным **рис. 3.4 и 3.5**, приведен на **рис. 3.6**.

Как установила И.И. Гермашева [4], зависимость температурной ординаты точки Крафта  $T_{кр}$  от количества метиленовых групп в молекулах ионных ПАВ линейна и выражается уравнением

$$T_{кр} = T_{кр}^{(0)} + \frac{dT_{кр}}{dn_{CH_2}} n_{CH_2}, \quad (3.1)$$

где  $T_{кр}^{(0)}$  – температурная ордината точки Крафта гипотетического первого члена гомологического ряда ПАВ – ионной группы;  $dT_{кр}/dn_{CH_2}$  – инкремент метиленовой группы в изменение точки Крафта

Концентрационная ордината точки Крафта имеет зависимость от строения молекул (количества атомов углерода в гидрофобной цепочке), аналогичную зависимости ККМ, которую обсудим позднее.

Пользуясь константами можно рассчитать параметры точки Крафта для различных ионных ПАВ и таким образом выявить возможность использования этого вещества в заданной области температур.

### ***3.2.2. Растворимость неионогенных ПАВ***

#### ***3.2.2.1. Температура помутнения растворов неионогенных ПАВ***

Неионогенные ПАВ растворяются в воде в результате гидратации эфирных атомов кислорода оксиэтиленовых групп. Их растворимость определяется балансом энергий взаимодействия

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} - E_{22} > 0, \quad (3.2)$$

где  $E_{11}$  – энергия взаимодействия молекул воды,  $E_{12}$  – энергия взаимодействия молекул воды с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовой цепи ПАВ,  $E_{22}$  – энергия взаимодействия молекул ПАВ.



**Рис. 3.7. Микрофотография кристаллов неионогенного ПАВ ДС-8**

творяться ограниченно и в равновесии с кристаллами ПАВ будет разбавленный молекулярный раствор.

На **рис. 3.7** показана микрофотография кристаллов неионогенного ПАВ ДС-8, очищенного от присутствующих всегда в образцах неионогенных ПАВ полиэтиленгликолей (ПЭГ). Присутствие ПЭГ в образцах ПАВ исключает образование кристаллов.

Таким образом, снижение растворимости неионогенных ПАВ при понижении температуры раствора ниже некоторой критической приводит к выделению растворенного вещества.

При этом система разделяется на две несмешивающиеся фазы, одна из которых представляет водный раствор неионогенного ПАВ, а другая – кристаллогидрат этого вещества.

Из приведенных на **рис. 3.7** данных видно, что кристаллы неионогенного ПАВ (ДС–8) имеют типичную для кристаллов мыл игольчатую форму.

Можно предполагать, что кристаллы неионогенного ПАВ образуются вследствие уменьшения интенсивности теплового движения и неспособности молекул преодолеть потенциальный барьер растворения, связан-

При повышении температуры все три вида энергии уменьшаются, но интенсивность их изменения такова, что при низких температурах будет преобладать энергия взаимодействия  $E_{22}$ , в результате чего неионогенное ПАВ будет рас-

ный в данном случае с разрушением достаточно плотной структуры воды и межмолекулярного притяжения углеводородных радикалов в кристаллах.

Если повышать температуру раствора, то кристаллогидраты начинают растворяться и система из гетерогенной переходит в гомогенную. Эта температура, подобно температурной границе точки Крафта будет характеризовать фазовое превращение – растворение кристаллов ПАВ.

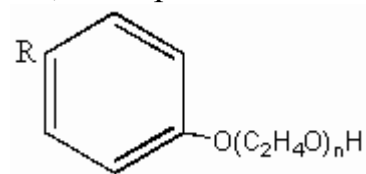
Дальнейшее нагревание раствора приводит к тому, что система вновь разделяется на две несмешивающиеся фазы – раствор неионогенного ПАВ и выделившееся дегидрагированное вещество. Начало этого фазового разделения характеризуется резким возрастанием мутности раствора. При последующем увеличении температуры мутность увеличивается и после достижения некоторого максимального значения происходит уменьшение мутности вследствие выделения капелек нПАВ и образования макрофазы. Температура этого фазового разделения может определяться визуально.

Следовательно, растворимость неионогенных веществ в воде имеет две ярко выраженные температурные границы: нижнюю границу растворения, связанную с недостаточной кинетической энергией молекул ПАВ, и верхнюю границу растворения, связанную с уменьшением гидратации эфирного кислорода оксиэтиленовых групп.

Увеличение концентрации растворенного вещества смещает нижнюю температуру растворения в сторону более высоких значений температуры. При этом фазовый переход проявляется более четко в растворах с высокой концентрацией. Температура помутнения имеет экстремальную зависимость от концентрации растворенного вещества, что должно быть связано с изменением в мицеллярной структуре раствора при изменении концентрации.

На **рис. 3.8** показана типичная диаграмма состояния раствора неионогенного ПАВ (на примере ДС-7).

Неионогенные ПАВ — в большинстве своем продукты конденсации окиси этилена с полярными органическими веществами, содержащими подвижный атом водорода. Так, выпускаемые отечественной промышленностью неионогенные ПАВ типа ОП являются продуктами оксиэтилирования алкил- или диалкилфенолов, например:



В зависимости от среднего числа оксиэтиленовых групп в молекуле различают ОП-4, ОП-7, ОП-10 и т.д. ( $n = 4, 7, 10$ , соответственно).

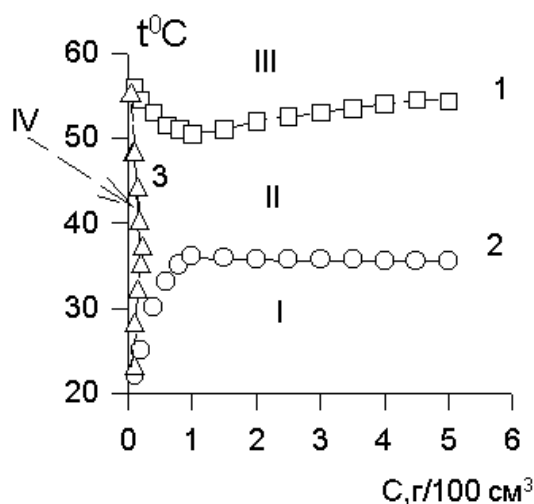
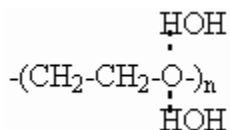


Рис. 3.8. Фазовая диаграмма раствора неионогенного ПАВ ДС-7:

1 – зависимость температуры помутнения растворов от концентрации, 2 – зависимость температуры растворения от концентрации, 3 – зависимость ККМ от температуры. Области диаграммы: I – кристаллы  $\leftrightarrow$  молекулы, II – мицеллы  $\leftrightarrow$  молекулы, III – эмульсия ПАВ  $\leftrightarrow$  молекулы, IV – молекулярный раствор

Существует ряд неионогенных ПАВ типа «неонол – АФ– $m$ – $n$ », (где цифра  $m$  обозначает число атомов углерода в радикале, а  $n$  – степень оксиэтилирования) – оксиэтилированных алкилфенолов с линейной структурой углеводородного радикала и поэтому более биоразлагаемых, чем ОП. Еще менее экологически опасны оксиэтилированные спирты, например ПАВ типа ДС или «неонол– $m$ – $n$ ».

Растворимость этих веществ в воде обусловлена гидратацией полиоксиэтиленовых цепей благодаря возникновению водородных связей между молекулами воды и эфирными атомами кислорода:



Таким образом, полиоксиэтиленовая цепь оказывается как бы «обшитой» молекулами воды по всей ее длине. Чем больше этиленгликолевых остатков в цепи, тем больше молекул воды связано с цепью водородной связью и тем выше гидрофильность соединения.

Гидратация молекул оксиэтилированных ПАВ сильно повышается в кислой среде. В такой среде молекулы воды, связанные с этиленгликолевыми остатками, принимают протон из окружающей среды и образуют ион гидроксония. Благодаря этому молекула ПАВ приобретает положительный электрический заряд, локализованный на оксонированных

группах окиси этилена:  $\left\{ \overset{\text{H}_3\text{O}}{\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-}} \right\}^+ \text{Cl}^-$ .

Энергия водородной связи мала ( $\sim 30$  кДж/моль). Поэтому с повышением температуры происходит дегидратация оксиэтиленовой цепи, и растворимость неионогенного вещества уменьшается. В растворе может произойти фазовое разделение: при достаточно высокой температуре растворы неионогенных ПАВ внезапно мутнеют, а при дальнейшем небольшом повышении температуры расслаиваются на две фазы. Температура помутнения зависит от степени оксиэтилирования продукта и является важной физико-химической характеристикой неионогенных ПАВ. Чем длиннее оксиэтиленовая цепь, тем выше температура дегидратации молекул НПАВ. Поэтому с увеличением степени оксиэтилирования температура помутнения повышается.

Электролиты, разрушая водородные связи, вызывают дегидратацию. Поэтому в присутствии электролитов растворимость и температура помутнения НПАВ обычно понижаются. Понижение растворимости определяется главным образом природой анионов. Природа же катионов не играет существенной роли. Так, способность солей одновалентных катионов снижать температуру помутнения возрастает с переходом от хлоридов к сульфатам и карбонатам в соответствии с повышением дегидратирующего дей-

ствия ионов в ряду  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ .

Некоторые кислоты (например,  $\text{HCl}$ ) заметно повышают температуру помутнения ПАВ в связи с повышением гидратации их молекул за счет оксонирования оксиэтиленовых групп. Однако этот эффект может компенсироваться и перекрываться дегидратирующим действием аниона кислоты, и тогда температура помутнения понижается (например, в случае  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Основания всегда сильно понижают растворимость и температуру помутнения из-за разрушения водородных связей.

### ***3.2.2.2. Влияние строения неионогенных ПАВ на температуру помутнения их водных растворов***

#### **Гидратация молекул неионогенных ПАВ**

Водные растворы дифильных веществ, содержащих гидрофобные радикалы и гидрофильные оксиэтиленовые группы, можно представить как совокупность областей, в которых молекулы растворителя – воды могут находиться в одном из следующих состояний:

- 1) невозмущенные молекулы, образующие структуру, типичную для воды при данной температуре;
- 2) молекулы воды, связанные с эфирными атомами кислорода оксиэтиленовых групп, т.е. сольватная часть растворителя;
- 3) молекулы структурных образований вокруг гидрофобных углеводородных радикалов.

В соответствии с моделью водных растворов О.Я.Самойлова [5] можно считать, что растворение неионогенных ПАВ идет по механизму внедрения–замещения, когда углеводородный радикал располагается в больших готовых пустотах структуры воды, частично занимая вакантные места, частично вытесняя «гидрофобные» полостные молекулы воды, а возникновение водородных связей между эфирными кислородными атомами оксиэтиленовых групп и молекулами воды приводит к образованию

новых структурных образований, по своим свойствам лишь незначительно отличающихся от льдоподобной структуры.

Способность углеводов стабилизировать структуру воды, впервые была предположена в работе Фрэнка и Эванса [6] и в последующем доказана различными учеными, в частности в работах Шераги и в настоящее время является общепризнанной. По результатам спектроскопических исследований было установлено, что введение дифильных веществ, имеющих достаточно развитый углеводородный радикал, приводит к более резкому проявлению полосы поглощения, характерной для льда. По спектроскопическим данным эффект добавок таких веществ аналогичен понижению температуры и исчезает при переходе системы из молекулярного раствора в ассоциированное–мицеллярное, т.е. когда исчезает контакт между углеводородными радикалами и водой.

Исследование взаимодействия молекул ПАВ с растворителем–водой проводят обычно ультразвуковым или вискозиметрическим методами.

Исходя из предпосылки, что стабилизированная углеводородными радикалами и связанная оксиэтиленовыми группами вода имеет льдоподобную структуру В.А.Волков провел расчет количества связанных и стабилизированных молекул воды, приходящихся на одну молекулу растворенного вещества. Расчет проводится по уравнению, предложенному в работе [7]

$$d\beta/dc = h_1 V_1 \Delta\beta_1 \cdot 10^{-3} + V_2 \Delta\beta_2 \cdot 10^{-3}, \quad (3.3)$$

где  $d\beta/dc$  угловой коэффициент концентрационной зависимости сжимаемости растворов;  $h_1$  – количество молекул воды, связанных и стабилизированных одной молекулой растворенного вещества;  $V_1$  – молярный объем связанной воды, равный  $18,094 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $\Delta\beta_1 = \beta_1 - \beta_o$  – разность сжимаемости связанной ( $11 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ ) и свободной воды;  $V_2$  – парциальный молярный объем растворенного вещества ( $\text{см}^3/\text{моль}$ )

$$V_2 = (M / \rho_o) [1 - (d\rho / dc)]; \quad (3.4.)$$

$\rho_o$ - плотность растворителя;  $d\rho / dc$  - концентрационный коэффициент плотности растворов;  $\Delta\beta_2 = \beta_2 - \beta_o$  - разность сжимаемости растворенного вещества и растворителя. До образования ассоциатов считается, что  $\beta_2 = 0$ ; после образования мицелл  $\beta_2 = 70,1 * 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ , а  $\beta_o = \beta_k$ , т.е. сжимаемости раствора при критической концентрации мицеллообразования.

Определение гидратации оксиэтиленовых групп в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ можно проводить также по измерениям вязкости растворов и парциального удельного объема. Расчет гидратации по этому методу проводят с помощью уравнения, основанного на концепции сольватированной частицы

$$[\eta] = \alpha(\bar{v}_2 + h_1 v_1^0), \quad (3.5)$$

где  $[\eta]$ - характеристическая вязкость мицеллярных растворов ПАВ, которую находят экстраполяцией линейной зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов к оси ординат,  $\alpha$  – фактор формы мицелл Симха – Эйнштейна (для сферических мицелл равный 2,5),  $\bar{v}_2$ - парциальный удельный объем растворенного вещества, определяемый по зависимости объема или плотности растворов от концентрации,  $v_1^0$  – удельный объем воды,  $h_1$ – удельная гидратация.

При отклонении формы мицелл от сферической следует определять фактор формы прежде, чем рассчитывать гидратацию. Одним из возможных путей доказательства сферичности служит нахождение константы в уравнении Хаггинса [8]

$$\eta_{sp} / (c - c_k) = [\eta] + K' [\eta]^2 (c - c_k). \quad (3.6)$$

Для сферических частиц константа  $K'$  должна быть равной 2,0. В том случае, если численное значение константы  $K'$  значительно отличается от 2, следует определять форму мицелл каким-либо другим методом, например, измерением углового рассеяния света при 45 и 135° и вводить

поправку на асимметрию мицелл, определяя фактор формы по таблицам Мейла–Онсли–Симха [8].

Парциальный удельный объем растворенного вещества экспериментально определяется дилатометрическим или пикнометрическим методами. В первом случае  $\bar{v}_2$  находят графическим методом дифференцирования зависимости объема раствора от концентрации. Во втором –  $\bar{v}_2$  рассчитывают по зависимости плотности растворов известного состава [9].

Так как

$$\rho = \rho_0 + (1 - \bar{v}_2 \rho_0) c, \quad (3.7)$$

то

$$\bar{v}_2 = \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \frac{d\rho}{dc} \right). \quad (3.8)$$

Другой способ определения гидратации оксиэтиленовых групп неионогенных ПАВ основан на измерении средневесовой мицеллярной молекулярной массы, которую можно найти методами светорассеяния, седиментации в поле ультрацентрифуги или по солюбилизации красителя оранжевого–ОТ. Эти методы будут обсуждаться позднее.

Совокупность этих экспериментальных методов совместно с данными вискозиметрии позволяет определить разность объемов гидратированной и негидратированной мицелл, в результате чего можно рассчитать объем связанной воды. Объем связанной воды находят из данных вискозиметрии по уравнению Симха–Эйнштейна [8]

$$[\eta] = \frac{N_a \alpha v_h}{100 M_w}, \quad (3.9)$$

где  $v_h$  – объем гидратированной мицеллы,  $N_a$  – число Авогадро,  $M_w$  – средневесовая мицеллярная молекулярная масса, рассчитанная по данным седиментации и диффузии или светорассеяния.

Особенно привлекательны результаты определения мицеллярной молекулярной массы по совокупности измерения диффузии и седимента-

ции в поле ультрацентрифуги, так как найденные значения не зависят от гидратации и формы мицелл. При определении мицеллярной молекулярной массы по светорассеянию с использованием уравнения Дебая необходимо вводить поправку на отклонение формы мицелл от сферической. Найденные методом солюбилизации красителя значения мицеллярной молекулярной массы также не зависят от формы мицелл.

Объем гидратированной мицеллы находят из уравнения 3.9 и вычитают из него объем негидратированной мицеллы, найденный как

$$v_d = \frac{M_w v_2}{N_a} . \quad (3.10)$$

Разность  $v_h - v_d = v_s$  представляет собой объем связанной воды, связанный одной мицеллой.

$$v_s = \frac{M_w v_2}{N_a} \left[ \frac{100[\eta]}{\alpha \bar{v}_2} - 1 \right] . \quad (3.11)$$

Уравнение 3.11. можно использовать непосредственно для нахождения объема связанной воды и затем её массы, или после дальнейших преобразований получить выражение для непосредственного расчета гидратации.

Масса связанной воды для одного моля мицелл составит

$$h_m = v_s \rho_h N_a , \quad (3.12)$$

а если выразить гидратацию в граммах воды на 1 грамм ПАВ, то

$$h_1 = v_s \rho_h \frac{N_a}{M_w} = \bar{v}_2 \rho_h \left[ \frac{100[\eta]}{\alpha \bar{v}_2} - 1 \right] . \quad (3.13)$$

Методы определения гидратации, связанные с определением мицеллярной массы по седиментации в поле ультрацентрифуги и светорассеяния требуют такого оборудования, которое не всегда позволяет проводить измерение при различных температурах. Поэтому часто ограничиваются измерениями сжимаемости растворов или вискозиметрией, привлекая для ис-

следований такие неионогенные ПАВ, которые не изменяют форму мицелл при нагревании.

Исследование сжимаемости растворов ионогенных и неионогенных ПАВ позволяет проследить ряд интересных закономерностей.

1) Линейность зависимости сжимаемости от концентрации в разбавленных растворах указывает на отсутствие взаимодействия между молекулами растворенного вещества и образования предассоциатов. Это можно объяснить экранированием углеводородных радикалов льдоподобными образованиями структуры воды. Возникновение предассоциатов, содержащих даже несколько молекул растворенного вещества, несомненно, отразилось бы на характере концентрационной зависимости сжимаемости растворов, так как должна изменяться структура воды вблизи растворенных молекул. При концентрациях растворов, равных примерно половине ККМ наблюдается отклонение этой зависимости от линейности, что указывает на возникновение предассоциатов.

2) Гидратация всех исследованных веществ в доассоциативной области концентраций значительно превышает гидратацию ПАВ в мицеллах, что непосредственно указывает на стабилизирующее структуру воды действие углеводородного радикала при растворении дифильных молекул.

Расчет гидратации неионогенных ПАВ в мицеллах (при выражении в количестве связанных молекул воды одной оксиэтиленовой группой) показывает, что, независимо от строения молекул – степени оксиэтилирования и размера углеводородного радикала, эта величина примерно постоянна. При 25°C она составляет около 4 молекул воды на каждую оксиэтиленовую группу. Такие результаты позволяют сделать заключение, что в мицеллах углеводородные цепи не стабилизируют структуру воды.

3) Гидратация молекул в разбавленных растворах зависит от строения углеводородного радикала. При увеличении числа метиленовых групп возрастает количество стабилизированных молекул воды. Молекулы с от-

носителем коротким углеводородным радикалом и низким значением степени окисления оказывают слабое воздействие на структуру окружающего растворителя, стабилизируя и связывая незначительное количество молекул воды. Это говорит о способности таких молекул в определенной мере приспосабливаться к окружающей структуре воды, что возможно при размещении метиленовых групп углеводородных радикалов в больших готовых пустотах квазикристаллической решетки растворителя. Увеличение длины углеводородного радикала и, особенно, переход от линейного к разветленно-циклическому, приводит к резкому возрастанию количества стабилизированных молекул воды. Следовательно, в растворах этих веществ происходит образование новой льдоподобной структуры воды вокруг углеводородных радикалов, не способных к размещению в уже имеющихся пустотах.

4) Повышение температуры в большей степени сказывается на гидратации молекул растворенного вещества в разбавленных растворах, чем в мицеллах. Это связано с кооперативностью водородных связей в разбавленных молекулярных растворах, когда отсутствует контакт и взаимодействие между молекулами растворенного вещества. В мицеллах, при непосредственном контакте ассоциированных молекул ПАВ, кооперативность водородных связей встречает стерические препятствия.

На основании результатов исследования гидратации и строения молекулярных растворов ПАВ можно предположить следующий механизм ассоциации молекул ПАВ. Дифильные молекулы, окруженные льдоподобной структурой растворителя вокруг углеводородных радикалов и гидратной оболочкой полярных групп, будут находиться преимущественно в некотором фиксированном положении, около которого смогут совершать лишь колебательное движение. Для выхода из этого положения потребуются разрушить экранирующую углеводородный радикал льдоподобную оболочку, т.е. затратить работу на разрыв определенного числа водород-

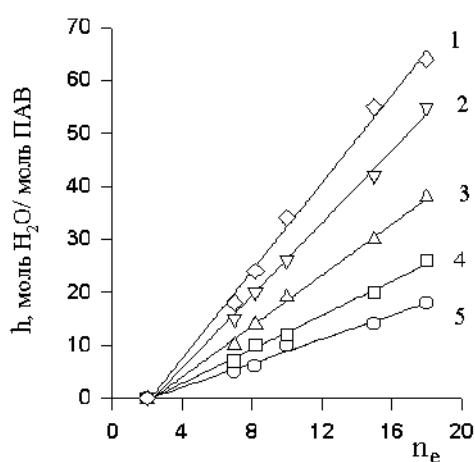
ных связей. В некоторые моменты экранирующая оболочка может быть ослаблена в результате процесса обмена молекулами между различными структурными образованиями воды. Тогда наиболее «активные» молекулы растворенного вещества окажутся способными к преодолению этого энергетического барьера и произойдет их переход в новое равновесное положение — мицеллы.

### **Влияние температуры на гидратацию молекул неионогенных ПАВ**

Прежде чем рассматривать влияние степени оксиэтилирования на температуру помутнения водных растворов неионогенных ПАВ, остановимся на изменении гидратации оксиэтиленовых групп при нагревании растворов НПАВ, так как именно изменение гидратации эфирных атомов кислорода оксиэтиленовых цепей является причиной выделения их из растворов.

При изучении влияния нагревания на гидратацию оксиэтилированных ПАВ обычно используется ультразвуковой и вискозиметрический методы, но для вискозиметрических измерений использовать следует только вещества с высокой степенью оксиэтилирования или с малым углеводородным радикалом. Как показывает определение константы Хаггинса, форма мицелл у этих веществ остается близкой к сферической в интервале температур 25–70 °С. В этом случае результаты акустических и вискозиметрических измерений гидратации хорошо согласуются. Корректировку значений гидратации можно осуществлять методом сравнительного расчета с использованием выявленных нами соотношений  $h_{t_1} = B_t h_{t_2}$  и  $h_{n_1} = B_n h_{n_2}$ , где  $h_{t_1}$  и  $h_{t_2}$  — значения мольной гидратации НПАВ одинаковой степени оксиэтилирования при температурах  $t_1$  и  $t_2$ , а  $h_{n_1}$  и  $h_{n_2}$  — значения гидратации при степени оксиэтилирования  $n_1$  и  $n_2$  при постоянстве температуры,  $B_t, B_n$  — эмпирические константы.

На **рис. 3.9** дана зависимость мольной гидратации (моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль ПАВ) в мицеллярных системах от числа атомов кислорода в гидрофильной цепочке молекул. Видно, что независимо от температуры два атома кислорода оксиэтиленовой цепочки не участвуют в процессе гидратации НПАВ, так как все прямые пересекают ось абсцисс при значении степени оксиэтилирования, равном двум. Наиболее вероятно, что пониженной способностью к гидратации обладают два кислородных атома, ближайшие к углеводородному радикалу.



**Рис. 3.9.** Зависимость гидратации НПАВ от степени оксиэтилирования при 25 (1), 30 (2), 40 (3), 50(4) и 60 (5) °С

единенному с симметричными радикалами ( $\text{R—O—R}$ ).

Зависимость мольной гидратации от степени оксиэтилирования НПАВ независимо от природы гидрофобного радикала может быть описана уравнением

$$h_m = B_1(n - n_0), \quad (3.14)$$

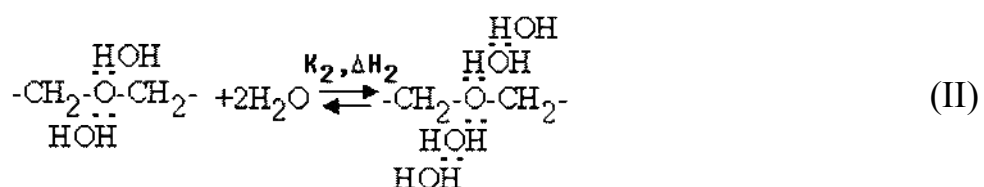
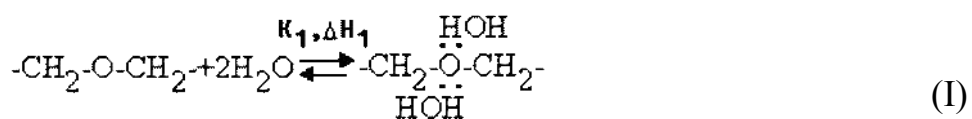
где  $h_m$  — гидратация, выраженная в моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль ПАВ;  $n$  — количество атомов кислорода в гидрофильной части молекул, учитывая гидроксильный кислород;  $n_0 = 2$  — количество атомов кислорода, не участвующих в процессе гидратации;  $B_1$  — эмпирическая константа, зависящая от температуры.

Такое предположение может быть подтверждено тем, что при определении дипольных моментов молекул НПАВ выявлено влияние углеводородного радикала лишь на два ближайших атома эфирного кислорода. Начиная с третьей этоксигруппы любой эфирный кислород оказывается подобным кислороду, соединенному с симметричными радикалами ( $\text{R—O—R}$ ).

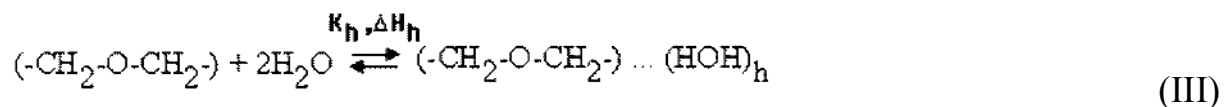
Константа равновесия донорно-акцепторного взаимодействия, к которому относится и водородная связь, для случая, когда один атом (молекула) — донор, может связать несколько молекул акцептора, например  $D + aA \rightleftharpoons D...A_a$ , выражается уравнением

$$K = \frac{[D...A_a]}{[D][A]^a}. \quad (3.15)$$

Процесс гидратации НПАВ идет путем последовательного заполнения молекулами воды вакансий — образования  $h_i$  — гидратных комплексов с эфирным атомом кислорода оксиэтиленовой цепочки, где  $i = 0, 1, 2, 3$  и т. д. При этом атом кислорода может связать не две молекулы воды, как это обычно предполагается, а значительно больше, что следует из результатов наших работ. Схематично процесс гидратации можно изобразить следующим образом:



и т. д., откуда, предполагая, что  $K_1 \cong K_2 \cong K_3$  и т. д., и  $\Delta H_1 \cong \Delta H_2 \cong \Delta H_3$  и т. д. получим



Для этого равновесия из ур.2.15. следует

$$K_h = \frac{[(-CH_2-O-CH_2-) \dots (H_2O)_h]}{[-CH_2-O-CH_2-][H_2O]^h}. \quad (3.16)$$

Учитывая, что гидратация НПАВ изучается обычно в сильноразбавленных растворах ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  моль/л) и поэтому пренебрегая изменением концентрации «свободной» воды, можем написать

$$K_h = \frac{[(-CH_2 - O - CH_2 -) \dots (HOH)_h]}{[-CH_2 - O - CH_2 -]}. \quad (3.17)$$

Константа равновесия гидратации должна подчиняться уравнению Вант-Гоффа

$$K_h = e^{-\Delta G_h / RT} = e^{-(\Delta H_h - T\Delta S_h) / RT} = e^{-\Delta H_h / RT} e^{T\Delta S_h / RT}, \quad (3.18)$$

где  $\Delta G_h$ ,  $\Delta H_h$ ,  $\Delta S_h$  — свободная энергия, энтальпия и энтропия гидратации соответственно.

Записывая для двух температур

$$\ln \frac{K_h^{t_1}}{K_h^{t_2}} = -\frac{\Delta H_h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.19)$$

и сопоставляя с (3.17), можно заключить, что энтальпия гидратации определяется количеством молекул воды  $h$ , связанных эфирным кислородом, так как число негидратированных атомов кислорода должно быть пренебрежимо мало, по крайней мере в изученной области температур, и, следовательно,  $[D]/dT \rightarrow 0$ . Поэтому

$$d \ln h / d(1/T) = -\Delta H_h / R, \quad (3.20)$$

$$RT \ln h = -\Delta G_h, \quad (3.21)$$

$$\ln h = -\frac{\Delta H_h}{RT} + \frac{\Delta S_h}{R}. \quad (3.22)$$

Учитывая количество атомов кислорода эфирной цепочки молекулы ПАВ, участвующих в гидратации, можем написать для мольной гидратации

$$h_m = K_0 (n - n_0) e^{-\Delta H_h^m / RT}. \quad (3.23)$$

Отсюда становится ясным смысл эмпирической константы  $B_1$  уравнения (3.14). Видно, что

$$B_1 = K_0 e^{-\Delta H_h / RT} \quad (3.24)$$

или

$$B_1 = e^{-\Delta G_h / RT}. \quad (3.25)$$

На **рис. 3.10** показана зависимость гидратации исследованных ПАВ от температуры, выраженная в виде

$$\lg h_m = A_2 + B_2 / T, \quad (3.26)$$

где

$$A_2 = \Delta S_h / 2,3R. \quad (3.27)$$

Угол наклона температурной зависимости гидратации позволяет определить энтальпию этого процесса, так как

$$B_2 = d \lg h_m / d(1/T) = -\Delta H_h / 2,3R. \quad (3.28)$$

Возможны два подхода к определению термодинамических параметров гидратации одного атома кислорода  $\Delta G_h$ ,  $\Delta H_h$ ,  $\Delta S_h$ . Первый состоит в нахождении инкремента одного атома кислорода в гидратацию гидрофильной цепочки путем дифференцирования зависимости (3.14), т.е.

$$dh_m / d(n - n_0) = K_0 e^{-\Delta H_h^{(1)} / RT}, \quad (3.29)$$

откуда по углу наклона прямой

$$\lg [dh_m / d(n - n_0)] = \frac{\Delta S_h^{(1)}}{2,3R} - \frac{\Delta H_h^{(1)}}{2,3RT} \quad (3.30)$$

можно определить  $\Delta H_h^{(1)}$ , затем  $\Delta S_h^{(1)}$  и  $\Delta G_h^{(1)}$ .

Второй способ заключается в нахождении термодинамических параметров гидратации всех исследованных ПАВ и затем в построении графиков

$$\Delta H_h^{(m)} = f[\lg(n - n_0)], \quad (3.31)$$

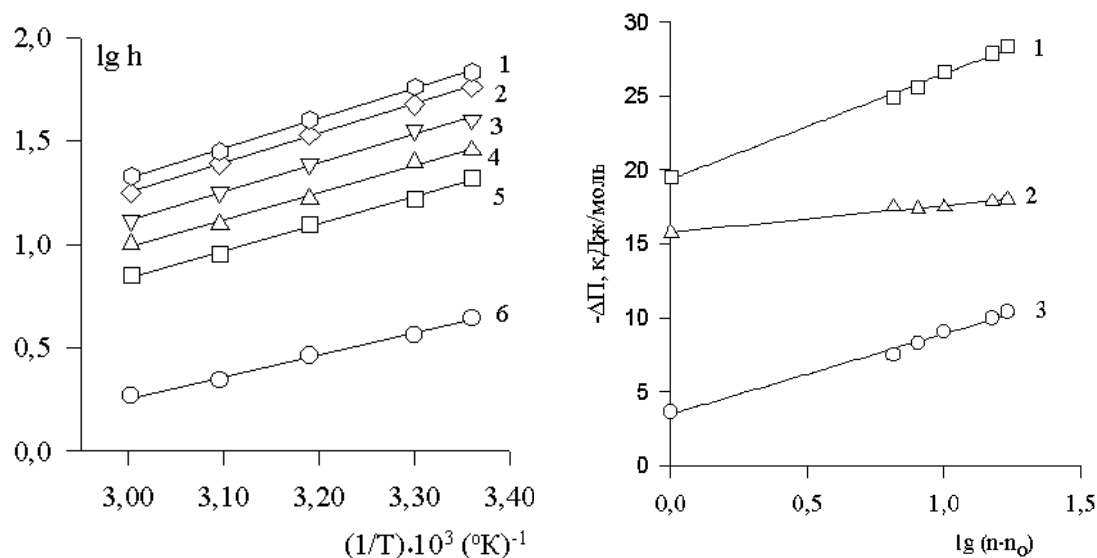
$$\Delta G_h^{(m)} = f[\lg(n - n_0)], \quad (3.32)$$

$$\Delta S_h^{(m)} = f[\lg(n - n_0)], \quad (3.33)$$

из которых находятся значения  $\Delta H_h^{(1)}$ ,  $\Delta S_h^{(1)}$  и  $\Delta G_h^{(1)}$  путем экстраполяции к  $\lg(n - n_0) = 0$ .

Оба способа дают одинаковые значения приведенных термодинамических параметров гидратации, однако второй позволяет получить большую ин-

формацию о термодинамике процесса. На **рис. 3.11** приведен пример зависимости термодинамических параметров гидратации от числа гидратированных атомов кислорода в гидрофильной цепочке ПАВ.



**Рис. 3.10.** Влияние температуры на гидратацию неионогенных ПАВ. 1- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{16}\text{OH}$ , 2-ОП-14, 3- ОП-9, 4-ОП-7, 5- $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$  и  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ , 6-  $dh_m/d(n-n_0)$

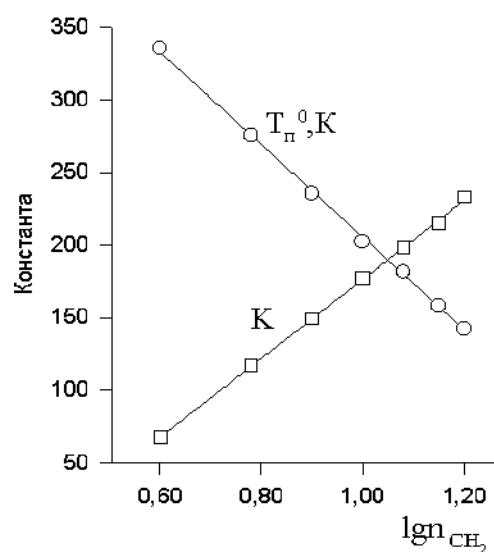
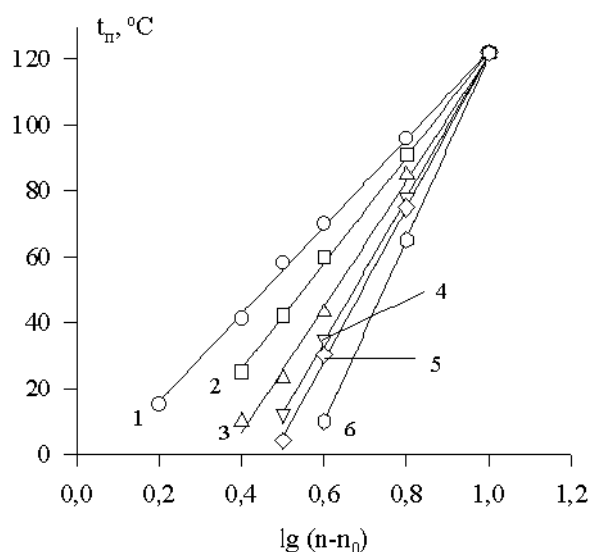
**Рис. 3.11.** Влияние количества атомов кислорода в гидрофильной цепочке на термодинамические параметры гидратации НПАВ ( $-\Delta P$ )

при  $25^\circ\text{C}$ . 1- $\Delta H_h$ , 2- $T\Delta S_h$ , 3- $\Delta G_h$

Приведенная энтальпия гидратации  $\Delta H_h^{(1)} = -19,5 \text{ кДж/моль}$ . Это значение близко к величине энтальпии водородной связи с участием молекул воды. Невысокие отрицательные значения энтропии указывают на некоторое упорядочивание системы при гидратации оксиэтиленовой цепочки НПАВ. Увеличение гидрофильности молекул, т. е. количества атомов кислорода в оксиэтиленовой цепочке, повышает энтальпию гидратации, что свидетельствует об упрочнении связи молекул воды с эфирным атомом кислорода у веществ с большей степенью оксиэтилирования. Энтропия гидратации при этом изменяется незначительно.

### Влияние строения молекул на температуру помутнения неионогенных ПАВ

Растворимость (температура растворения и температура помутнения) зависят от соотношения количества метиленовых групп в углеводородном радикале и числа оксиэтиленовых групп в гидрофильной цепочке. Увеличение длины углеводородного радикала понижает температуру помутнения, а увеличение степени оксиэтилирования – повышает её. На **рис. 3.12** показана зависимость температуры помутнения оксиэтилированных спиртов от степени оксиэтилирования. Можно отметить тот факт, что в отличие от линейной зависимости чисел гидратации от степени оксиэтилирования, температура помутнения водных растворов неионогенных ПАВ зависит экспоненциально от степени оксиэтилирования.



**Рис. 3.12.** Зависимость температуры помутнения водных растворов оксиэтилированных спиртов от числа атомов кислорода в оксиэтиленовой цепочке.

Оксиэтилированные спирты: 1-гексиловый, 2-октиловый, 3-дециловый, 4-додeciловый, 5-тетрадециловый, 6-гексадециловый

**Рис. 3.13.** Зависимость констант уравнения 2.34 от числа метиленовых групп в молекулах оксиэтилированных спиртов

Такая зависимость может быть описана уравнением

$$T_n = T_n^0 + K \lg(n_e - n_0), \quad (3.34)$$

где  $T_n^0$  – температура помутнения такого неионогенного ПАВ, у которого в

гидрофильной цепочке будет три оксиэтиленовых группы,  $K$  – инкремент оксиэтиленовой группы в температуру помутнения водных растворов, отражает изменение свободной энергии гидратации.

Из приведенных на **рис. 3.12** данных видно, что существует такое значение степени оксиэтилирования, при котором неионогенное ПАВ будет выделяться из раствора уже при низких температурах. Это значение степени оксиэтилирования зависит от длины углеводородного радикала.

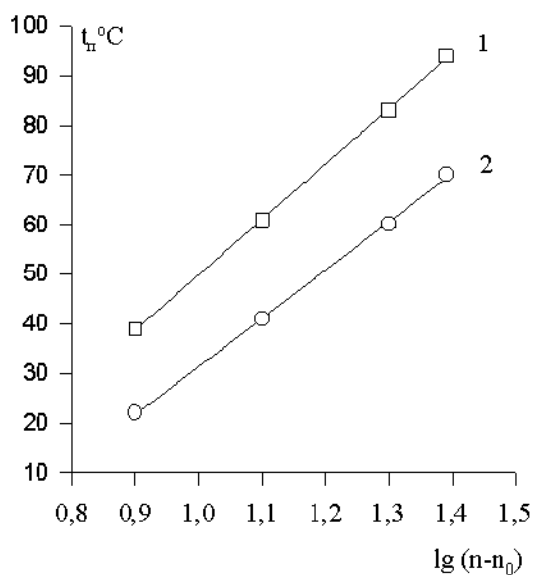
Можно отметить, что увеличение длины углеводородного радикала снижает приведенную температуру помутнения  $T_n^0$  и увеличивает инкремент оксиэтиленовой группы в изменение температуры помутнения. Построение зависимости этих констант от числа метиленовых групп показало типичную логарифмическую зависимость, пример которой показан на **рис. 3.13**.

Вероятно, такое влияние связано с работой перехода одного моля метиленовых групп из водного раствора в новую фазу, формируемую в результате выделения ПАВ из раствора при нагревании.

Введение электролитов в растворы неионогенных ПАВ может как снижать, так и повышать температуру помутнения. Одновалентные катионы снижают температуру помутнения, а двухвалентные и особенно поливалентные могут повышать температуру помутнения весьма значительно.

На **рис. 3.14** приведена зависимость температуры помутнения водных растворов оксиэтилированных октилфенолов от степени оксиэтилирования в водных растворах и в растворах NaCl 10 %-ной концентрации. Можно отметить, что в присутствии такого количества электролита температура снижается примерно на 20 градусов.

Таким явлением пользуются для выделения из растворов неионогенных веществ с высокой степенью оксиэтилирования при утилизации ПАВ в производстве вискозы.



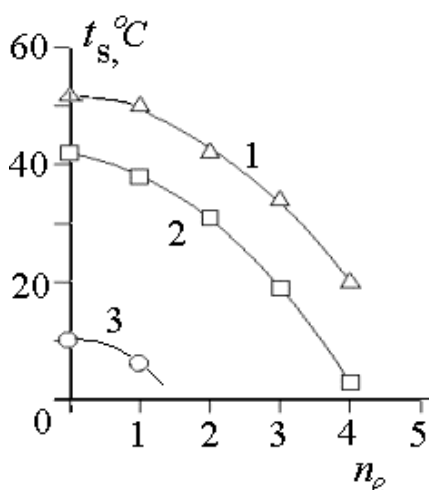
**Рис. 3.14.** Зависимость температуры помутнения водных растворов фракций ОП от степени оксиэтилирования и введения электролита.  
1- водный раствор, 2-раствор ПАВ в 10-% NaCl

### 3.2.3. Растворимость сульфатированных неионогенных ПАВ

Растворимость типичных анионных ПАВ, состоящих из углеводородного радикала и гидрофильной (сульфатной) группы, зависит от количества метиленовых групп в гидрофобной части молекулы. Некоторое влияние оказывает и сопутствующий катион. Обычно эти вещества плохо растворяются в холодной воде и выделяются из растворов при охлаждении. Их растворимость характеризуется точкой Крафта, т.е. температурой, при которой происходит разделение фаз и выделение ПАВ из раствора. Для многих анионных ПАВ, имеющих практическое значение эта температура лежит в пределах 30-50 °С, что ограничивает их применение в моющих композициях. Электролиты, входящие в состав моющей композиции, уменьшают растворимость таких ПАВ и ухудшают совместимость компонентов.

Неионогенные ПАВ типа этоксилатов растворяются в воде за счет образования водородной связи между эфирным кислородным атомом и молекулами воды. Их растворимость возрастает с увеличением оксиэтиленовой цепочки.

Поскольку способность неионогенных ПАВ растворяться в воде свя-



**Рис. 3.15.** Зависимость температуры растворения этоксиалкилсульфатов натрия от степени оксиэтилирования. Число атомов в углеводородном радикале: 1-18, 2-14, 3-12

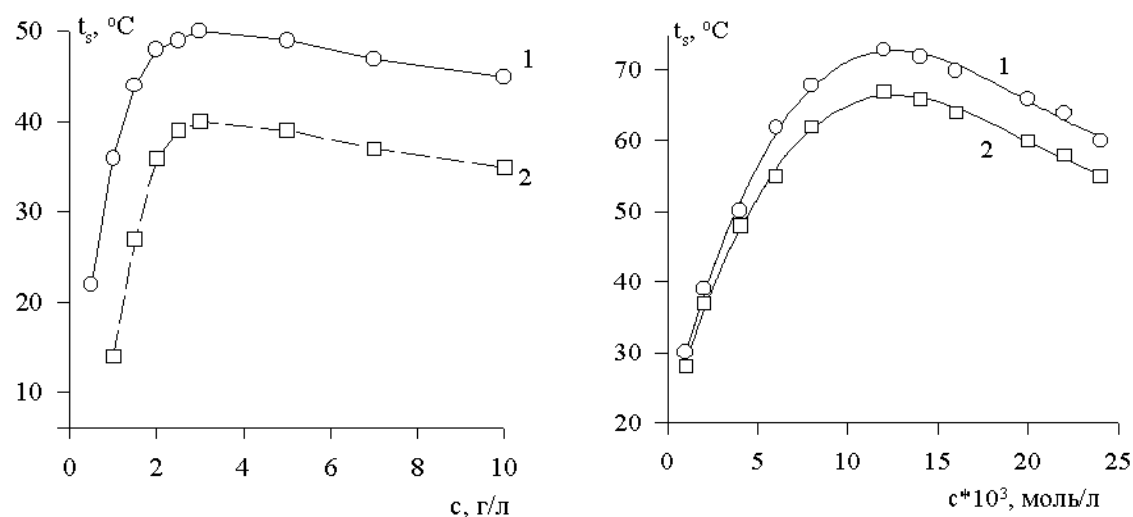
зана с образованием гидратных комплексов, они очень хорошо растворяются в холодной воде (при достаточной длине оксиэтиленовой цепочки), но выделяются из раствора при нагревании. Эти ПАВ менее чувствительны к присутствию электролитов и с успехом используются в жесткой воде. Однако применение их при повышенных температурах ограничено низкой растворимостью.

Сульфатирование неионогенных ПАВ позволило получить новый класс веществ с улучшенными свойствами. Наличие оксиэтиленовых групп обеспечивает повышение растворимости веществ при низких температурах и снижение точки Крафта, а введение ионной гидрофильной группы улучшает их растворимость при повышенных температурах. Эфирная цепочка делает эти ПАВ устойчивыми в жесткой воде.

Влияние степени оксиэтилирования на растворимость сульфатированных неионогенных ПАВ представлено на **рис. 3.15**. Как и следовало ожидать, увеличение степени оксиэтилирования при постоянной концентрации растворов снижает температуру разделения фаз, т.е. растворимость ПАВ повышается.

Сульфированные оксиэтилированные алкилфенолы хорошо растворяются в воде при комнатной температуре. Поэтому нами была исследована растворимость только этоксиалкилсульфатов натрия и аммония, полученных сульфатированием фракций ДС. Температуру растворения определяли на автоматической установке. На **рис. 3.16** показана зависимость гра-

нической температуры растворения двух алкилсульфатов натрия – сульфатированных тетрадеканола и очищенного промышленного образца ДС–3 от концентрации раствора. Полученные кривые подобны кривым растворимости двух ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической температурой смешения.



**Рис. 3.16. Кривые растворимости алкилсульфатов натрия:**  
1 – тетрадецилсульфат; 2–3–этокситетрадецилсульфат

**Рис. 3.17. Кривые растворимости алкилсульфатов аммония.**  
1–тетрадецилсульфат; 2– 2–этокситетрадецилсульфат

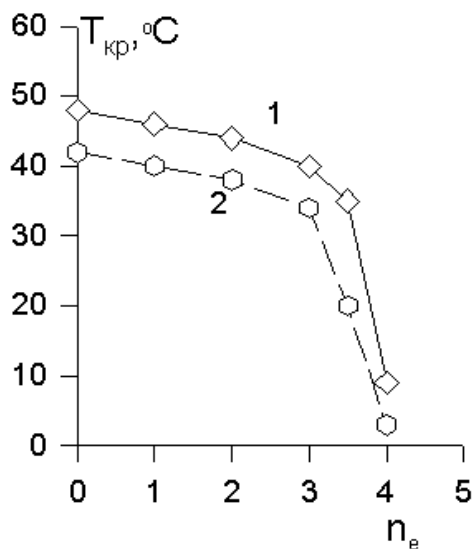
Аналогичные кривые представлены на **рис. 3.17** для тетрадецилсульфата аммония и гомогенного 2-этокситетрадецилсульфата аммония.

Введение 2 групп окиси этилена почти не изменяет температуры растворимости при низких концентрациях, но несколько смещает кривую растворимости в сторону больших концентраций, что свидетельствует лишь о незначительном росте гидрофильности при такой степени оксиэтилирования. Этот факт позволяет предположить, что образование водородной связи между молекулами воды и эфирными атомами кислорода, ближайшими к ионной группе, затруднено. Ионная группа, обладающая более мощным силовым полем, оказывает дегидратирующее влияние на оксиэтиленовые группы при конкурирующем взаимодействии с водой. Такое явление названо нами внутримолекулярным высаливанием.

Область температур, лежащая ниже кривых растворимости, соответствует гетерогенному состоянию системы, когда частицы гидратированного ПАВ распределяются в водном растворе этого вещества с концентрацией, соответствующей растворимости при данной температуре. Область выше этой кривой соответствует гомогенному состоянию системы, когда в растворе находятся молекулы и мицеллы ПАВ. Естественно, увеличение концентрации при постоянной температуре будет приводить к тому, что система из гомогенной (молекулярной) перейдет в ультрамикрогетерогенную (мицеллярную) и, наконец, при температуре ниже верхней критической температуры смешения, – в гетерогенную. Снижение температуры при постоянной концентрации должно оказывать аналогичное влияние.

Следовательно, критическую концентрацию мицеллообразования можно рассматривать как концентрацию, при которой начинается процесс зарождения новой фазы, а мицеллы – как зародыши новой фазы, т.е. флуктуации концентрации. Введение оксиэтиленовых групп в молекулы ионного ПАВ обуславливает снижение температурной границы растворения и смещение ее в область более высоких концентраций, что свидетельствует о возрастании термодинамического сродства компонентов. Смещение области гомогенного состояния при температурах ниже верхней критической температуры смешения в сторону более высоких концентраций позволяет предположить, что ККМ, т. е. концентрация зарождения новой фазы, при введении оксиэтиленовых групп должна возрастать. Аналогично из данных о растворимости можно предсказать температурную зависимость критической концентрации мицеллообразования: повышение температуры должно снижать ККМ ПАВ такого типа.

На **рис. 3.18** сопоставлена растворимость этоксиалкилсульфатов натрия и аммония. Увеличение степени оксиэтилирования снижает температуру растворения, причем наиболее резкое снижение наблюдается после введения 3 групп окиси этилена.



**Рис. 3.18. Зависимость температуры растворения этоксисалкилсульфатов от степени оксиэтилирования.  $C = 0,25\%$ . Алкилсульфаты: 1-аммония, 2-натрия**

Натриевые соли растворяются лучше, чем аммониевые. Очевидно, что в композиции, которые предполагается использовать при низких температурах, следует вводить соли натрия, содержащие 3–4 группы окиси этилена. Влияние катиона на растворимость связано, вероятно, с различной гидратацией.

Завершая эту главу, можно отметить, что определение критических температур растворения (точки Крафта ионогенных ПАВ и температуры помутнения - неионогенных) имеет не только

теоретическое, но и большое практическое значение. Хотя существует ряд теоретических работ [8], посвященных точке Крафта, до настоящего времени нет возможности предсказать теоретически параметры этой точки. Эмпирические зависимости параметров (температуры и концентрации) точки Крафта и температуры помутнения растворов неионогенных ПАВ от строения молекул, константы уравнений которых приведены в приложении, позволяют расчетным путем найти эти характеристики лишь для некоторых из бесконечно большого количества веществ. Поэтому без экспериментального их определения обойтись нельзя.

### 3.3. Мицеллообразование как фазовый переход второго рода

Выше мы уже говорили, что при фазовых переходах внутренняя энергия системы в целом изменяется непрерывно, поскольку непрерывно растет количество одной фазы за счет непрерывного уменьшения массы другой фазы.

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством энергии Гиббса двух сосуществующих равновесных фаз, но скачкообразным изменением объема и энтальпии (34), называются фазовыми переходами первого рода.

Это дало возможность Курнакову [10] сформулировать принцип непрерывности: «при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства системы изменяются непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые». Напротив, при изменении фазового состава системы, свойства систем меняются скачком.

Кроме фазовых переходов первого рода существуют также фазовые переходы второго рода. Для них характерно не только равенство энергий Гиббса, но и равенство энтропии и объемов сосуществующих в равновесии фаз, т.е. отсутствие теплового эффекта процесса и изменения объема при температуре превращения

$$\Delta G = 0; \Delta V = 0; \Delta S = 0. \quad (3.35)$$

Вторые производные энергии Гиббса при фазовых переходах второго рода изменяются скачкообразно (как и при переходах первого рода)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_p}{T} \neq 0 \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_P &= \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \alpha V \neq 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

Эренфест вывел уравнение:

$$\Delta C_p \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_P dP + T \left[ \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 = 0, \quad (3.37)$$

которое является аналогом уравнения Клапейрона – Клаузиуса, но для фазовых переходов второго рода.

$$\begin{aligned} -\left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT + \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP &= 0 \\ \Delta \left( \frac{\Delta V}{\partial T} \right)_P dT + \Delta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP &= 0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

Фазовые переходы первого рода в критической точке так же характеризуются признаками типичными для фазового превращения второго рода.

Напомним, двигаясь по кривой 1 (**рис. 3.18**) равновесия между жидкостью и паром в область высоких температур, различия в свойствах существующих фаз уменьшаются и в критической точке К исчезают.

Разрыв функции в критической точке непосредственно следует из анализа уравнения Клапейрона – Клаузиуса (33). Подставляя в него значения  $H_{\text{ж}} = H_{\text{г}}$ , что означает  $\Delta H = 0$  и  $V_{\text{ж}} = V_{\text{г}}$ , т.е.  $\Delta V = 0$ , мы превращаем его правую часть в неопределенность.

Состояние однокомпонентной двухфазной системы, изображенной на **рис. 3.18**, будет моновариантным на линии 1 и инвариантным в критической точке, поскольку на систему накладывается еще одно условие – тождественность газовой и жидкой фаз.

### 3.4. Природа фазовых переходов в растворах ПАВ

В общем виде условие фазового равновесия, согласно принципу равновесия Гиббса сводится к максимуму энтропии  $S$  системы при постоянных  $U$ ,  $V$  и числе молей каждого компонента  $n_i$  или минимуму энергии Гиббса  $G$  при постоянных  $P$ ,  $T$  и  $n_i$ .

Фазовые равновесия могут быть стабильными и метастабильными, причем и те и другие устойчивы к бесконечно малым возмущениям системы. Метастабильные равновесия неустойчивы к конечным изменениям параметров системы. Например, пересыщенный раствор или переохлажденный расплав неустойчив к появлению кристаллической фазы. Локальная устойчивость метастабильного фазового равновесия объясняется необходимостью преодоления потенциального барьера, затрат энергии активации в процессе возникновения поверхности раздела фаз (зародышеобразование).

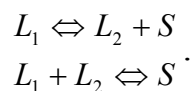
Следует отметить некоторые особенности состояния метастабильной фазы относительно стабильной:

- 1) давление пара над метастабильной фазой выше ( $T = \text{const}$ );
- 2) температура плавления метастабильной фазы ниже ( $P = \text{const}$ );
- 3) растворимость метастабильной фазы выше ( $P, T = \text{const}$ ).

В двойных системах (при наличии полиморфных превращений) возможны 4 вида двухфазных превращений:  $L - V$ ,  $S - V$ ,  $S - L$  и  $S - S$  и 26 видов трехфазных равновесий.

Трехфазные равновесия делятся на эвтектические, при которых одна фаза испытывает превращение, а две другие при этом образуются, и перитектическое, когда две фазы превращаются, а третья при этом образуется.

При наличии в некотором температурно-концентрационном интервале двух жидких фаз  $L_1$  и  $L_2$  и одной твердой  $S$  возможны трехфазные равновесия, называемые монотектические и ситектические



Следствием правила фаз является правило соприкасающихся пространств состояния, которое связано с размерностью  $R$  диаграммы состояния (для плоской диаграммы  $R = 2$ ) и размерностью  $R'$  геометрического элемента, по которому граничат между собой области существования или пространства состояния (для точки  $R' = 0$ , для линии  $R' = 1$ ). Палатником и Ландау [11] было выведено правило, связывающее  $\Delta y$  – количество меняющихся (исчезающих и появляющихся) фаз в соприкасающихся пространствах состояния с размерностями  $R$  и  $R'$ :

$R' = R - \Delta y$ . При этом инвариантные равновесия, например трехфазные горизонталы на диаграммах состояния двойных систем, нужно рассматривать как вырожденные пространства состояния. Следовательно, если два разных поля в случае плоской диаграммы соприкасаются по линии, то они различаются между собой на одну фазу; если поля соприкасаются в

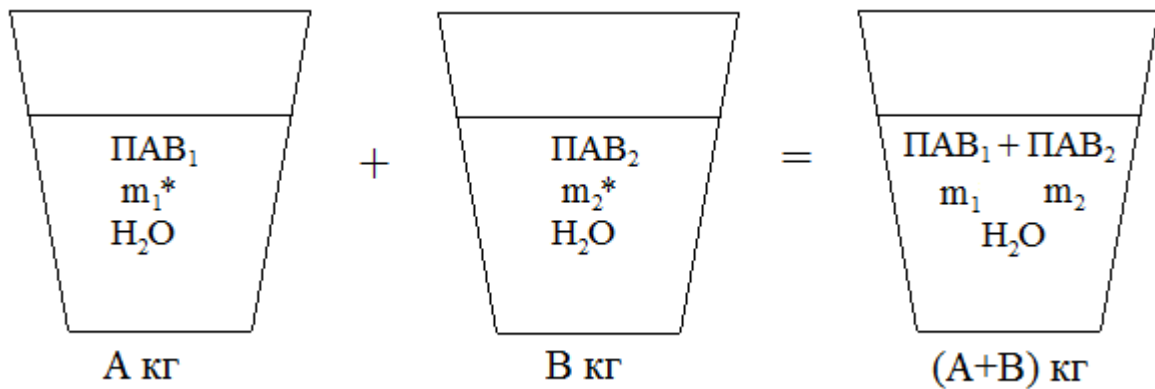
точке, то они отличаются на две фазы. Два однофазных пространства ( $\Delta y = 2$ ) могут соприкасаться только в точке (например, в максимуме на кривой ликвидуса фазы переменного состава).

## ГЛАВА 4. СМЕШАННЫЕ МИЦЕЛЛЫ. СТРУКТУРА МИЦЕЛЛ

Технологическая практика применения ПАВ в различных моющих средствах показывает, что в большинстве случаев используются не индивидуальные вещества, а смеси ПАВ [1].

### 4.1. Изотерма смешения

Процесс образования тройной системы, состоящей из двух ПАВ (ПАВ<sub>1</sub> и ПАВ<sub>2</sub>) и общего растворителя (H<sub>2</sub>O, рис. 3.15), можно представить как смешение (слияние) двух бинарных систем: ПАВ<sub>1</sub> + H<sub>2</sub>O и ПАВ<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.



**Рис. 4.1. Схема для пояснения формирования смешанных мицелл**

Пусть  $m_1^*$  и  $m_2^*$  – мольная концентрация бинарных растворов (число молей  $n_1$  и  $n_2$  в 1 кг растворителя соответственно ПАВ<sub>1</sub> и ПАВ<sub>2</sub>).

Смешаем А кг 1-го бинарного раствора и В кг 2-го бинарного раствора.

Число молей ПАВ<sub>1</sub> и ПАВ<sub>2</sub> в смешанном растворе

$$n_1 = \frac{A \cdot m_1^*}{1 + m_1^* M b_1} ; \quad n_2 = \frac{B \cdot m_2^*}{1 + m_2^* M b_2} . \quad (4.1)$$

Число молей растворителя в смешанном растворе

$$Z_A + Z_B = \frac{A}{1 + m_1^* M b_1} + \frac{B}{1 + m_2^* M b_2} . \quad (4.2)$$

Мольная концентрация смешанного раствора:

$$m_1 = \frac{n_1}{Z_A + Z_B}; \quad m_2 = \frac{n_2}{Z_A + Z_B}. \quad (4.3)$$

Используя (4.1 – 4.3) получим:

$$\frac{m_1}{m_1^*} + \frac{m_2}{m_2^*} = \frac{A(1 + m_2^* M b_2) + B(1 + m_1^* M b_1)}{A(1 + m_2^* M b_2) + B(1 + m_1^* M b_1)} \equiv 1. \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) верно в любом случае и при любых значениях А и В, поскольку представляет собой закон сохранения количества вещества в приложении к процессу образования тройной системы из двух двойных.

Разделим левую и правую часть (4) на  $m_1 + m_2$

$$\frac{1}{m_1^*} Y_1 + \frac{1}{m_2^*} (1 - Y_1) = \frac{1}{m}, \quad (4.5)$$

где  $m$  – суммарная моляльная концентрация смешанного раствора;  $Y_1$  – моляльная доля 1-го ПАВ в смешанном растворе без учета растворителя;  $Y_1 + Y_2 = 1$ .

Уравнения (4.4) и (4.5) являются одновременно изотермами смешения и изоконцентрами растворителя.

Если выразить ККМ в моляльных единицах и произвести смешение двух бинарных растворов при концентрации равной ККМ, то уравнение (4.5) запишется в следующем виде:

$$\frac{1}{KKM_1} Y_1 + \frac{1}{KKM_2} Y_2 = \frac{1}{m}. \quad (4.6)$$

Остается понять физический смысл моляльности смешанного раствора. Можно ли записать для уравнения (6)

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1 + m_2} = \frac{1}{KKM_{12}}, \quad (4.7)$$

где  $KKM_{12}$  – критическая концентрация образования смешанных мицелл?

Химический потенциал  $i$ -го ПАВ в смешанной мицелле можно выразить в следующем виде:

$$\mu_i^{мицсм} = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i, \quad (4.8)$$

где  $\mu_i^*$  - химический потенциал индивидуальной мицеллы  $i$ -го ПАВ ( $x_i = 1$ ), имеющей ту же моляльность, что и смешанная мицелла.

Следует подчеркнуть, что  $x_i$  (молярная доля  $i$ -го ПАВ в смешанной мицелле без учета воды) в общем случае не совпадает с составом смешанного раствора ( $x_i \neq y_i$  в (4.5)). Коэффициент распределения аналогичен константе Генри.

Химический потенциал  $i$ -го ПАВ в бинарном растворе (ПАВ<sub>*i*</sub> + H<sub>2</sub>O) записывается в следующем виде (бесконечно разбавленный раствор):

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln m_i^*, \quad (4.9)$$

где  $\mu_i^0$  - химический потенциал гипотетического одномолярного раствора со свойствами бесконечно разбавленного.

При  $m_i^* = KKM_i$

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln KKM_i \quad (4.10)$$

в состоянии термодинамического равновесия химический потенциал  $i$ -го ПАВ в бинарном растворе и в индивидуальной мицелле этого ПАВ будет одинаков.

$$\mu_i^* = \mu_i^* . \quad (4.11)$$

С учетом (11) запишем (8) в виде:

$$\mu_i^{мш.см} = \mu_i^0 + RT \ln KKM_i + RT \ln x_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i KKM_i . \quad (4.12)$$

Химический потенциал  $i$ -го ПАВ в смешанном (тройном) растворе:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln y_i , \quad (4.13)$$

где  $y_i$  – молярная доля  $i$ -го ПАВ без учета воды;  $\mu_i^*$  - гипотетический бинарный раствор  $i$ -го ПАВ со свойствами бесконечно разбавленного и имеющего ту же моляльность, что и смешанный.

С учетом (4.9) уравнение (4.13) можно записать

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i^* + RT \ln y_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i m_i^* = \mu_i + RT \ln y_i m , \quad (4.14)$$

где  $m$  – моляльность (общая) смешанного раствора.

Если при этой моляльности наблюдается образование смешанных мицелл, то  $m = KKM_{12}$

Откуда

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i KKM_{12} . \quad (4.15)$$

Но химический потенциал  $i$ -го ПАВ в растворе (4.15) и в смешанной мицелле (4.12) равны. Отсюда:

$$x_i KKM_i = y_i KKM_{12} \quad (4.16)$$

для тройного раствора (ПАВ<sub>1</sub> + ПАВ<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub>О)  $y_1 + y_2 \equiv 1$

$$x_1 KKM_1 = y_1 KKM_{12}; \quad x_1 = \frac{y_1 KKM_{12}}{KKM_1} \quad (4.17)$$

$$x_2 KKM_2 = y_2 KKM_{12}; \quad x_2 = \frac{y_2 KKM_{12}}{KKM_2} . \quad (4.18)$$

Сложим левую и правую часть уравнений (4.17) и (4.18)

$$x_1 KKM_1 + x_2 KKM_2 = KKM_{12} \quad (4.19)$$

$$y_1 \frac{KKM_{12}}{KKM_1} + y_2 \frac{KKM_{12}}{KKM_2} = 1 \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{KKM_1} y_1 + \frac{1}{KKM_2} y_2 = \frac{1}{KKM_{12}} . \quad (4.21)$$

Поскольку  $y_1 KKM_{12} = m_i$  - моляльность смешанного раствора, равновесного со смешанными мицеллами, то справедливо следующее уравнение

$$\frac{m_1}{KKM_1} + \frac{m_2}{KKM_2} = 1 . \quad (4.22)$$

Уравнение (4.19) имеет самостоятельную гносеологическую ценность.

Сравнивая уравнения (4.6) и (4.7) с (4.20 – 4.22) по-видимому, можно положительно ответить на поставленный после уравнения (4.7) вопрос. Однако с одной существенной оговоркой: выведенные уравнения справедливы только для бесконечно разбавленных растворов.

С другой стороны, растворы ПАВ в домицеллярной области, в первом приближении можно рассматривать как бесконечно разбавленные.

Более того, безотносительно к идеальности свойств бинарных растворов ПАВ и индивидуальных мицелл процесс образования смешанных растворов и смешанных мицелл может происходить идеальным образом.

Показателем отклонения от идеальности смешения и растворов и мицелл служит активность воды. Постоянство активности воды при образовании смешанных растворов служит доказательством идеальности образования и смешанных растворов и смешанных мицелл.

Особо стоит вопрос в случае растворов ионогенных ПАВ. Можно предположить, что в случае идеального смешения ионогенных ПАВ с одинаковыми противоионами изотерма смешения совпадет с изоактиватой воды. В случае разных противоионов процесс смешения будет осложнен энтропией взаимного разбавления противоионов.

В любом случае термодинамика смешанных растворов и мицелл ПАВ требует своей разработки.

## **4.2. Полиморфизм мицелл**

При рассмотрении фазовой диаграммы ПАВ для объяснения фазовых переходов на линии Крафта мы привлекли гипотезу о фазовой природе мицелл. Отметим также, что если рассматривать мицеллообразование как фазовый переход II-го рода, то мицелла должна быть изотропной средой, т.е. иметь жидкое строение. Это достаточно натянутое представление, поскольку при малых размерах сферическая мицелла должна обладать анизотропией в радиальном направлении. С другой стороны вода – жидкость, но обладает выраженной структурой в ближайшем окружении. Расстояние, на котором проявляется ближний порядок для воды, соизмерим с размерами сферических мицелл. Здесь же мы выясним, что если рассматривать мицеллы как микрофазовые образования, то в отличие от канонического пра-

вила фаз Гиббса [2,3] микрофаза обладает еще одной степенью свободы, обусловленной направленной поверхностью микрочастиц и еще одним выражением механического равновесия [4]. Равенство давлений во всех частях микрофазы задается формой и размером частиц. Тогда к одной микрофазе можно относить только образование одной формы с различиями в размерах, когда изменения в числах агрегации можно рассматривать в рамках флуктуаций плотности. **Частицы разной формы следует относить к разным фазам** тем более, что переход к другой форме сопровождается скачкообразным изменением числа агрегации [5].

На кривых состав – свойство, используемых для физико-химического анализа, можно заметить три типа особых точек.

1) Плавный монотонный «изгиб» без точек перегиба. Такой ход концентрационной зависимости характерен для короткоцепочечных ( $C = 8 - 12$ ) и потому хорошо растворимых ПАВ. Методами светорассеяния и спектроскопии ЯМР получены прямые доказательства сферического строения мицелл в таких растворах вплоть до образования жидкокристаллических структур [6].

2) Резкий «излом» как точка пересечения двух прямых, характерный для более длинноцепочечных ПАВ ( $C \geq 14$ ). Особая точка на этих диаграммах появляется в результате перехода от сферических или эллипсообразных мицелл к стержневидным (палочкообразным, сфероцилиндрическим, червеобразным и т.п.).

3) Сразу же за ККМ наблюдается рост «в длину» стержнеобразных мицелл, сохраняющих круглое сечение, соответствующее сферической мицелле. В данном случае рост мицелл (и чисел агрегации) не сопровождается изменением главных радиусов кривизны, поэтому такие структуры можно отнести к одной фазе. Однако в определенных условиях (например при изменении ионной силы растворов ионогенных ПАВ) стержнеобразные мицеллы проявляют такую жидкость, что их можно характеризовать

как и полимеры **персистентной длиной**. По-видимому описывать мицеллы, потерявшие жесткость как новую фазу ввиду появления новых радиусов кривизны нет смысла.

Изменение свойств таких систем происходит монотонно и объясняется не фазообразованием, а зацеплением гибких молекул и образованием пространственных структур.

Мицеллы растут преимущественно линейно, хотя могут образовывать дискообразные и пластинчатые структуры, но такие образования имеют обычно небольшой размер и существуют в узком интервале условий.

Линейный рост мицелл может приводить к настолько разветвленным структурам, что при достаточно больших концентрациях может вызывать переход к дисперсносвязным мицеллярным структурам ПАВ, для которых концентрация индивидуальных мицелл теряет смысл.

Для таких образований используется термин «биконтинуальная структура\*», поскольку система становится непрерывной не только относительно растворителя, но и относительно ПАВ.

К биконтинуальным структурам относят также так называемую «губчатую фазу». Здесь молекулы ПАВ структурируются в виде бислоев, которые могут замыкаться сами по себе с образованием закрытых полостей наподобие везикул, где располагается растворитель. Дисперсность внутренних полостей отличает губчатую фазу от по-настоящему сплошных фаз в биконтинуальных структурах. Такие образования характерны для неионогенных ПАВ, где впервые и были описаны. Однако последними исследованиями показано их существование и в растворах ионогенных ПАВ.

---

\*Континуум (лат. Continuum – непрерывный, сплошной) – сплошная материальная среда, свойства которой изменяются в пространстве непрерывно.

### 4.3. Надмицеллярные структуры

Молекулярные растворы ПАВ и мицеллярные системы пока они образованы дискретными частицами, представляют собой изотропные жидкие фазы.

При увеличении брутто-концентрации наблюдаются две тенденции. Первая – изменяется форма мицелл, всякий раз приобретая наиболее термодинамически устойчивую структуру для новых условий. Вторая – в концентрированных растворах, когда мицеллы начинают «чувствовать» друг друга. Взаимодействие мицелл (наибольшее значение здесь вероятно играет отталкивание) приводит к возможности системе «сбросить» излишнюю энергию путем ориентационного и конфигурационного эффекта, когда мицеллы располагаются в пространстве определенным образом, обеспечивая порядок и плотную упаковку. Если назвать подобное структурообразование **надмицеллярными** структурами, то следует различать их по наличию дальнего порядка.

Связные структуры, образующие пространственные сетки (гелеобразные фазы) за счет зацепления длинномерных мицелл или биконтинуальные структуры не обладают дальним порядком, поэтому проявляют изотропные свойства. Если связность образованной структуры обеспечивает симметрию в одном, двух и даже трех направлениях, то обусловленная этим анизотропия позволяет говорить о той или иной мере кристалличности в системе.

#### **Жидкокристаллическое состояние вещества**

Жидкое состояние вещества, однако обладающее свойствами, присущими как жидкости, так и кристаллу, называют **мезоморфным** состоянием. Наиболее упорядоченным среди жидкокристаллических состояний является **смектическое\*\*** состояние, в котором наблюдается дальний порядок в одном или двух направлениях.

Менее упорядоченной является **нематическая\*\*\*** структура. **Холестерическая** структура – видоизменение нематических, когда каждый слой ПАВ повернут относительно другого на некоторый угол.

В смектиках центры тяжести молекул ПАВ находятся в равноотстоящих друг от друга плоскостях и подвижны в двух направлениях (на смектической плоскости). Оси молекул могут располагаться перпендикулярно (ортогональные смектики, или наклонно (наклонные смектики, к смектической плоскости. По генезису образования жидкие кристаллы подразделяются на **термотропные**, образующиеся при изменении температуры системы, и **лиоетропные**, образующиеся при растворении в определенных (чаще полярных) растворителях.

Термотропные жидкие кристаллы, формирующиеся при температурах выше температуры плавления кристаллической фазы, называются **энантиотропными**, при температурах ниже температуры плавления – **монотропными**.

#### 4.4. Влияние геометрии ПАВ и их упаковки на структуру агрегатов

Замечено, что ПАВ, молекулы которых имеют один гидрофобный радикал, легко образуют прямые сферические мицеллы, в то время как ПАВ с двумя гидрофобными радикалами склонны к ламелярным структурам и обратным мицеллам. Это легко объяснить, если представить пространственные модели различных структур ПАВ. Очевидно, что из-за большого объема гидрофобных «хвостов» молекулы с двумя радикалами затруднительно упаковать в сферические мицеллы.

---

\*Мезо (гр. Mesos – средний, промежуточный); морф(а) (гр. Morphe - форма); мезоморфный – имеющий промежуточную форму. \*Смектический (гр. Smectos) – мылоподобный. \*Нематический (гр. Nematos) – нитеподобный

Сферические мицеллы можно представить как микроскопические капли углеводорода, окруженные полярными группами, взаимодействующими с водой. Структурообразование вызывается стремлением молекул ПАВ устранить контакт между алкильными цепями и водой.

Радиус мицеллы должен быть соразмерен с длиной алкильной цепи. Уменьшение радиуса сопряжено с риском возобновления контакта с водой. Увеличение размеров мицеллы сводит этот риск к минимуму, но, если длина молекулы ПАВ станет меньше радиуса мицеллы, возникает возможность, либо образования пустот в мицелле, либо втягивание полярной части молекулы ПАВ в углеводородное ядро дегидратации в результате потери контакта с водой. Энергетический оптимум состояния молекулы ПАВ в структуре раствора определяется природой и строением молекул ПАВ и растворителя.

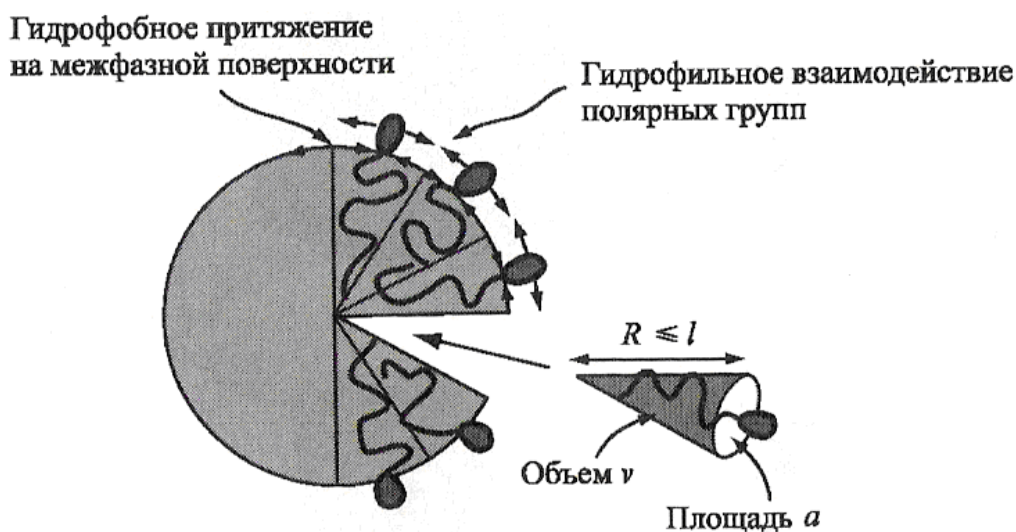


Рис. 4.2. Схема строения сферической мицеллы ПАВ Ребиндера-Хартли

Соображения относительно того, что радиус мицеллы должен быть не больше длины молекулы ПАВ вовсе не означает, что все молекулы ПАВ должны быть вытянуты, т.е. находиться в **транс-конформации**. Напротив, большинство молекул ПАВ в мицелле находят в **гош-состоянии**,

обеспечивая наиболее возможную разупорядоченность, близкую к состоянию молекул в жидком алкане.

Отмечено так же, что изомеризация углеводородных радикалов в мицеллярных ядрах происходит незначительно медленнее, чем в жидких углеводородах. Закрепление полярной части молекулы ПАВ на поверхности мицеллы приводит к проявлению некоторой (однако слабой) анизотропичности движения гидрофобных «хвостов» в ядре мицеллы. Все эти подробности получены из данных ИК-спектроскопии.

Число агрегации ( $n_a$ ) может быть получено как отношение объема ядра мицеллы ( $V_{mic}$ ) к объему одной цепи  $v_i$ :

$$n_a = \frac{V_{mic}}{v_i} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_{mic}^3}{v_i},$$

где  $R_{mic}$  – радиус мицеллы.

Число агрегации можно выразить и другим способом: отношением площади поверхности мицеллы  $S_{mic}$  к площади поперечного сечения  $S_i$  одной молекулы ПАВ:

$$n_a = \frac{S_{mic}}{S_i} = \frac{4\pi R_{mic}^2}{S_i}.$$

Приравнявая выражения (1) и (2), получим

$$\frac{v_i}{R S_i} = \frac{1}{3}.$$

Поскольку радиус мицеллы не может превышать длину развернутой гидрофобной цепи молекулы ПАВ ( $l_{max}$ ), то

$$\frac{v_i}{l_{max} S_i} \leq \frac{1}{3}.$$

Безразмерное выражение в левой части (5) называется **критическим параметром упаковки (КПУ)** или **числом ПАВ** или **параметром ПАВ**.

КПУ служит геометрической характеристикой молекулы ПАВ.

Длина насыщенных углеводородных радикалов в нанометрах может быть оценена следующим эмпирическим уравнением:

$$l_{\max} = 0,15 + 0,127n_c ,$$

где  $n_c$  – число атомов углерода в цепи.

В простой геометрической модели не учитываются два важных фактора, оказывающих большое влияние на структуру агрегата. Прежде всего, это взаимодействие полярных гидрофильных групп. Сильное отталкивание приводит к уменьшению величины КПУ. Так, для ионогенных ПАВ в водных растворах на взаимодействие полярных групп сильное влияние оказывает концентрация электролита, изменяя параметры ионной атмосферы, созданной противоионами. Для неионогенных ПАВ решающее значение оказывает температура, с увеличением которой полярные группы дегидратируются. Значение КПУ растет за счет уменьшения величины  $S_i$  в (5).

Впору говорить не о статических геометрических параметрах молекул ПАВ, а в частности, об эффективном сечении полярной части  $S_i$ .

Концентрация КПУ, дополненная понятием эффективного сечения позволяет наглядно объяснить вид и симметрию структур, образуемых различными по строению молекулами ПАВ. Таким образом, понятно, что при  $\text{КПУ} < 1/3$  образуются сферические мицеллы, характерные для ПАВ с одной гидрофобной цепью и сильнополярной «головой», например ионогенной группой в отсутствии постороннего электролита в растворе.

Фонтеллем (1990 г) на основании ЯМР-спектров растворов ПАВ была предложена симметрическая схема строения наноструктур молекул ПАВ в растворах, которая хорошо согласуется с точки зрения вышеизложенной концепции [6]. В область  $\text{КПУ} < 1/3$  и сферических мицелл попадают и неионогенные ПАВ с большими полярными группами.

Ионогенные одноцепочечные ПАВ в присутствии электролитов или ПАВ со свойствами слабых электролитов характеризуются величинами  $1/3$

$< \text{КПУ} < 1/2$ . Эти ПАВ склонны к образованию стержнеобразных (цилиндрических) мицелл.

При  $1/2 < \text{КПУ} < 1$ , которые характерны для ПАВ с двумя радикалами (лецитин, аэрозоль ОТ, диалкиламмониевые соли или неионогенные ПАВ с малым числом молей оксида этилена) образуют ламелярные фазы, главным структурным элементом которых являются бислои. Это – основа клеточных мембран и липосом. Структура бислоев характерна для везикул, которые выстраивают структуры с внутренними полостями и пузырьками.

Дальнейшее увеличение КПУ, например, увеличение ионной силы растворов ионогенных ПАВ приводит к возникновению обращенных структур. В эту же схему ложится уменьшение эффективного сечения полярной группы ионогенных ПАВ в случае растворителя с малой диэлектрической проницаемостью, исключаяющей электролитическую диссоциацию.

Если бислойные структуры являются плоскими в своих элементах, то для однослойных структур можно ввести понятие **спонтанной\* кривизны**.

Договоримся считать спонтанную кривизну (величину обратную радиусу) пленки положительной, если пленка искривляется вокруг неполярной части молекул ПАВ. Тогда прямые мицеллы будут иметь положительную кривизну, а обращенные – отрицательную. Многие биконтинуальные структуры характеризуются наличием точки перегиба между участками положительной и отрицательной кривизны.

Величина спонтанной кривизны варьируется от  $-1/l_{\max}$  до  $+1/l_{\max}$  и уменьшается при введении в молекулу ПАВ второй и следующих гидрофобных радикалов и при увеличении ионной силы водных растворов и уменьшении диссоциации ионных групп.

---

\*Спонтанный (лат. Spontaneus - самопроизвольный) – самопроизвольный; вызванный не внешними, а внутренними причинами.

## 4.5. Геометрическое приложение производной

### 4.5.1. Непрерывность функций. Точки разрыва

Функция  $f(x)$  **непрерывна** в точке  $x_0$  тогда и только тогда, когда в этой точке бесконечно малому приращению аргумента соответствует бесконечно малое приращение функции.



Рис. 4.3. Схема изменения структуры мицелл [6]

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0) \text{ или } \lim_{x \rightarrow 0} \Delta f(x) = 0 \text{ или } \lim_{\Delta x \rightarrow 0} [f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)] = 0 .$$

Если функция непрерывна в каждой точке некоторой области, то она называется непрерывной в этой области.

Функция  $f(x)$  терпит **разрыв непрерывности** в точке  $x_0$ , если в этой точке нарушается условие непрерывности функции.

Если для функции  $f(x)$  существуют конечные пределы:

$$\lim_{x \rightarrow x_0 - 0} f(x) = f(x_0 - 0), \text{ предел слева, когда } x < x_0$$

$$\lim_{x \rightarrow x_0 + 0} f(x) = f(x_0 + 0), \text{ предел справа, когда } x > x_0$$

причем не все три числа  $f(x_0), f(x_0 - 0), f(x_0 + 0)$  равны между собой, то  $x_0$  - **точка разрыва 1-ого рода**.

Если, в частности,

$$f(x_0 - 0) = f(x_0 + 0) \neq f(x_0),$$

то  $x_0$  - **устраняемая точка разрыва 1-ого рода** точки разрыва, не являющиеся точками разрыва 1-ого рода, называются точками разрыва 2-ого рода.

В частности, если хотя бы один из односторонних пределов  $f(x_0 - 0)$  или  $f(x_0 + 0)$  равен  $\infty$ , то  $x_0$  - **точка бесконечности разрыва 2-ого рода**.

#### 4.5.2. Монотонность функции. Критические точки

Во многих случаях область существования функции  $f(x)$  можно разбить на конечное число промежутков возрастания и убывания функции (**промежутки монотонности**).

Если функция  $f(x)$  непрерывна на отрезке  $[a, \hat{a}]$  и  $f'(x) > 0$  (или  $f'(x) < 0$ ) при  $\hat{a} < x < \hat{a}$ , то  $f(x)$  **возрастает** (или **убывает**) на отрезке  $[a, \hat{a}]$ .

Промежутки монотонности ограничены **критическими точками**, где  $f'(x) = 0$  или же  $f'(x)$  не существует (или терпит разрыв, что одно и то же).

### 4.5.3. Экстремумы функции

Если функция  $f(x)$

- 1) непрерывная в некотором интервале, содержащем критическую точку  $x_0$ ;
- 2) производная  $f'(x)$  при переходе через точку  $x_0$  слева направо меняет знак с плюса на минус, то в точке  $x_0$   $f(x)$  имеет **максимум**;
- 3) производная  $f'(x)$  меняет знак с минуса на плюс, то- **минимум**.

Если  $f'(x_0) = 0$ , то

- 1) при  $f''(x_0) < 0$   $f(x)$  имеет максимум в точке  $x_0$ ;
- 2) при  $f''(x_0) > 0$   $f(x)$  имеет минимум в точке  $x_0$ .

### 4.5.4. Вогнутость и выпуклость. Точка перегиба

Рассмотрим поведение однозначной дифференциальной функции. Кривая называется **выпуклой** на интервале  $(a, b)$ , если все точки кривой лежат ниже любой касательной на этом интервале.

Кривая называется **вогнутой** на интервале  $(b, c)$ , если все точки кривой лежат выше любой ее касательной на этом интервале.

Кривая является выпуклой (вогнутой) на некотором интервале, если во всех точках интервала  $f''(x) < 0$  ( $f''(x) > 0$ ).

Точка, отделяющая выпуклую часть непрерывной кривой от вогнутой, называется **точкой перегиба**.

В точке перегиба касательная **пересекает** кривую.

Если  $f''(x_0) = 0$  или не существует (терпит разрыв) и при переходе через  $x_0$   $f''(x)$  меняет знак, то  $x_0$  - абсцисса точки перегиба.

#### 4.5.5. Асимптоты

Если существует число  $x_0$  такое, что  $\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = \infty$ ,

то прямая  $x = x_0$  является **вертикальной асимптотой**.

Если существуют пределы:

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{f(x)}{x} = k_1$$

и

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} [f(x) - k_1 x] = \hat{a}_1,$$

то прямая  $y = k_1 x + \hat{a}_1$ , будет **правой наклонной асимптотой**.

Если  $k_1 = 0$ , то прямая  $y = \hat{a}_1$  - **правая горизонтальная асимптота**

Если существуют пределы

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \frac{f(x)}{x} = k_2$$

и

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} [f(x) - k_2 x] = \hat{a}_2,$$

то прямая  $y = k_2 x + \hat{a}_2$  - **левая наклонная асимптота**.

Если  $k_2 = 0$ , то прямая  $y = \hat{a}_2$  - **левая горизонтальная асимптота**.

Если  $f(x)$  однозначная функция, то она не может иметь более одной правой и более одной левой асимптоты.

## ГЛАВА 5. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

### 5.1. Общие представления

Прежде, чем перейти непосредственно к обсуждению мицеллярного катализа в растворах ПАВ, необходимо хотя бы кратко остановиться на рассмотрении явления солюбилизации, как одной из основных стадий, определяющих скорость процесса мицеллярного катализа.

По определению Мак-Бэна [1] *солюбилизация* - это процесс растворения нерастворимых в данной среде веществ в результате поглощения их мицеллами ассоциативных коллоидов. Таким образом, солюбилизация связана либо с проникновением вещества в уже существующие мицеллы ПАВ, либо это процесс, связанный с совместным образованием смешанных мицелл, состоящих из молекул ПАВ и молекул солюбилизата. Проявления солюбилизации многогранны: от эмульсионной полимеризации до процесса стирки, от растворения канцерогенных препаратов до приготовления растворимых масел, от утилизации красителей в текстильной промышленности до химической чистки и выведения пятен. Всюду мы встречаем явление солюбилизации.

Среди химико-технологических приложений следует перечислить следующие наиболее значимые приложения:

1) Реакции в солюбилизованных системах – так называемый мицеллярный катализ [2]. Каталитический эффект в солюбилизационных системах наблюдается в результате наиболее благоприятного расположения субстрата в мицеллах, уменьшающих стерические препятствия для протекания реакций. Кроме того, мицеллы можно рассматривать как нанореакторы, в которых концентрация реагирующих веществ достигает концентраций недостижимых в обычных условиях проведения таких реакций. Например, даже если в мицелле будет всего 2 молекулы, то это составит:

$$c = \frac{m}{V} = \frac{n}{N_a V} = \frac{2}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 10^{-27}} = 1,1 \cdot 10^3, \text{ молекул / л} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ / м}^3,$$

где  $n, m$ , – количество молекул и молей солюбилизатора в одной мицелле,  $V$  – объем одной мицеллы.

При использовании мицелл в качестве нанореакторов ускорение наблюдается во многих реакциях – например, гидролиза, нуклеофильного замещения, окислительно-восстановительных, радикально-цепных, фото- и радиационно-химических процессах [3].

Впервые на протекание процесса эмульсионной полимеризации трудно растворимых мономеров через стадию солюбилизации указал А.И.Юрженко [4] и, хотя, делались неоднократные попытки подвергнуть этот механизм сомнению, он до сих пор остается бесспорным.

2) Подготовка поверхностей перед крашением и отмывка емкостей от загрязнений, например, танкеров и железнодорожных цистерн от остатков нефтепродуктов, несомненно, связана с солюбилизацией как одной из определяющих стадий процесса очистки. Корреляция моющего действия и солюбилизации в этих процессах была достоверно установлена в работах П.А.Демченко [5].

3) Солюбилизационные процессы широко используются при переводе нерастворимых в воде, так называемых, дисперсных красителей в водный раствор коллоидного ПАВ. Имеется много примеров такого полезного применения явления солюбилизации [6].

4) Наконец, солюбилизация активно внедряется в аналитическую химию – для приготовления окрашенных препаратов, для хроматографирования и идентификации. Часто используется свойство мицелл изменять спектр поглощения солюбилизированного вещества, причем эти изменения строго индивидуальны и могут служить в качестве теста на данный продукт [7].

5) Ряд процессов целлюлозно-бумажной промышленности, например, проклейка, смоляные затруднения, активирование волокон целлюлозы перед химической переработкой, связанные с применением ПАВ - несомненно включают в себя как одну из стадий солюбилизацию некоторых веществ [8].

Среди других наиболее частых приложений солюбилизации следует отметить приготовление фармацевтических препаратов – таких как стероиды, антибиотики, барбитураты, масла и маслорастворимые витамины могут быть приготовлены путем солюбилизации соответствующих веществ или многокомпонентных смесей в растворах подходящего коллоидного раствора ассоциированного ПАВ. При этом, как правило, улучшается совместимость компонентов и усваиваемость (поглощение) лекарственного препарата организмом [9,10]. Процесс солюбилизации находит применение для изготовления косметических средств, гербицидов, пестицидов, фунгицидов и многих-многих иных препаратов [11,12]. В биологии (в живых организмах) солюбилизация позволяет изменять проницаемость клеточных мембран для веществ, в обычном состоянии неспособных к проникновению в организм. В том числе и в процессах загрязнения организма людей вредными веществами. Желчные кислоты и их соли, фосфолипиды, лецитин, холестерин образуют мицеллы, поглощают и переносят в организме вещества, нерастворимые в обычном понимании, в том числе жиры и им подобные продукты [9]. Есть все основания считать, что канцерогенные вещества попадают в организм в солюбилизированном состоянии и выделяются при неблагоприятных условиях в результате нарушения или смещения солюбилизационного равновесия [10]. Именно поэтому многие ПАВ, особенно неионогенные, оказываются соканцерогенными веществами.

Исследованиям солюбилизации были посвящены многочисленные работы, которые систематически обобщаются в обзорах. Начиная с обзора

Клевенса [13] , эта проблема обсуждалась в монографиях Мак Бена и Хатчинсона [1], Шиоды и др.[15],Элворси и др [9], и в обзорах [3, 10,16,17]. Однако, следует отметить, что проблема кинетики процесса солюбилизации была изучена очень слабо и в приведенных выше работах практически не освещена.

Объектом исследования чаще всего выбирается равновесный процесс распределения труднорастворимого соединения между непрерывной фазо-дисперсионной средой и дискретной ультрамикрофазой – мицеллами ассоциативных коллоидов. Немногочисленные работы по изучению солюбилизации в неравновесных условиях ограничиваются, как правило, определением времени насыщения мицелл солюбилизатором. Кинетическое уравнение солюбилизации, предложенное в одной из ранних работ [18], хотя и используется некоторыми исследователями [19] , не вполне корректно, так как в его основу заложены недостаточно обоснованные модельные представления. В настоящее время исследования кинетики солюбилизации становятся особенно актуальными в связи с повышенным интересом к проблеме мицеллярного катализа и синтеза наноразмерных систем в растворах ПАВ [2,3]. Кроме того именно кинетические исследования позволяют выявить механизм этого процесса.

Исследования кинетики солюбилизации некоторых веществ в растворах разнообразных ПАВ были описаны нами в работах [20, 21, 22-28], а равновесная солюбилизация и влияние на нее различных факторов изучалась нами в работах [29, 30]. В качестве солюбилизата изучались различные красители и канифоль, которые не образуют микроэмульсий, часто возникающих при изучении солюбилизации углеводородных жидкостей и значительно искажающих результаты количественного определения солюбилизированного вещества. Кроме того эти вещества легко определяются в солюбилизированном состоянии колориметрическим методом, а избыток их может быть отделен методом центрифугирования, что практически не-

возможно сделать при образовании ультрамикроэмульсий. Солюбилизация канифоли изучалась нами в связи с проблемой смоляных затруднений при варке целлюлозы и потерь канифоли при проклейке бумаги. Результаты этих исследований были описаны нами в работах [28, 29,30].

## 5.2. Изотерма солюбилизации и кинетическое уравнение

Рассмотрим ассоциативную коллоидную систему – мицеллярный раствор поверхностно-активного вещества, в единице объема которого, например,  $1000 \text{ см}^3$ , содержится некоторое количество мицелл, определяемое как

$$r = N_a (c - c_k) / \bar{m}, \quad (5.1)$$

где  $c$  – общая концентрация ПАВ, моль/дм<sup>3</sup>,  $c_k$  – концентрация неассоциированных молекул (соответствующая ККМ),  $\bar{m}$  – среднее число ассоциации мицелл,  $N_a$  – число Авогадро.

Положим, что каждая мицелла может поглотить  $i = 1, 2, 3 \dots n_i$  молекул солюбилизата, здесь  $n_i$  – максимальная солюбилизационная емкость мицелл. Общее количество молекул солюбилизированных в растворе ПАВ заданной концентрации

$$n_\infty = \sum_i n_i r_i = \bar{n} r, \quad (5.2)$$

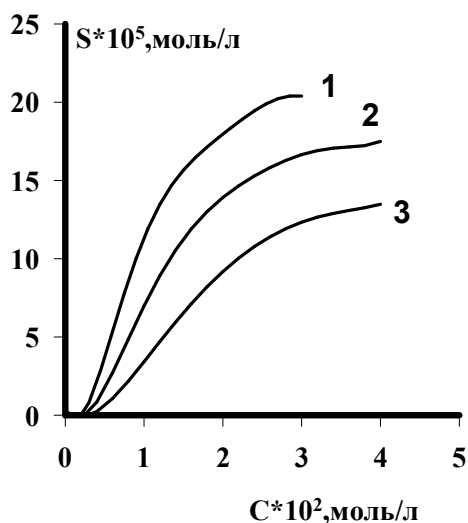
где  $\bar{n}$  – среднее количество молекул солюбилизата в мицелле при насыщении, т.е. средняя солюбилизационная емкость мицелл данного типа. С учетом уравнения (5.1) запишем

$$n_\infty = \bar{n} N_a (c - c_k) / \bar{m} \quad (5.3)$$

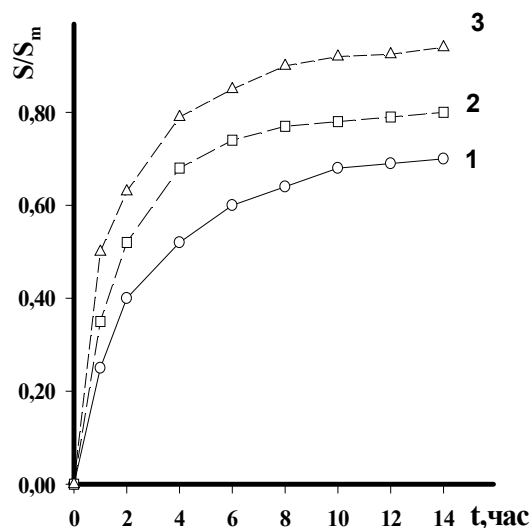
или

$$S_\infty = \frac{\bar{n}}{\bar{m}} (c - c_k), \quad (5.4)$$

где  $S_\infty$  – предельная солюбилизация, моль/л.



**Рис. 5.1. Изотермы солюбилизации красителя оранжевого-ОТ растворами неионогенных ПАВ:**  
 1- $C_{11}H_{23}(OC_2H_4)_7OH$ ;  
 2- $C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$   
 3- $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_5OH$



**Рис. 5.2. Влияние концентрации лаурилсульфата натрия на солюбилизацию канифоли. Концентрация растворов:**  
 1-1,5; 2-1,0; 3-0,5 г/100 см<sup>3</sup>

Процесс солюбилизации можно разделить на ряд стадий: 1) растворение солюбилизата в воде; 2) диффузия молекул солюбилизата от частиц (капелек) к мицеллам; 3) собственно солюбилизация (проникновение солюбилизата в мицеллы).

Вследствие, как правило, очень малой растворимости солюбилизата в воде система в начальной стадии процесса будет состоять из частиц (капелек) солюбилизата, насыщенного водного раствора и ненасыщенных мицелл, поэтому процесс можно считать односторонним. Кроме того, обратный переход молекул солюбилизата из мицелл в водный раствор связан не только с преодолением поверхностного сольватного (или ионсольватного) слоя, обычно с отличными от объемной фазы свойствами [31], но и с уменьшением энтропии системы; следовательно, при рассмотрении кинетики процесса, особенно вдали от насыщения мицелл, десолюбилизацию можно не учитывать. При условии перемешивания лимитирующей будет

третья стадия, а скорость солюбилизации определяется количеством вакантных мест в мицеллах и, соответственно, факторами, влияющими на на структуру сольватных оболочек. Предполагая, что в процессе солюбилизации свойства поверхностного слоя мицелл остаются неизменными, по крайней мере, вдали от насыщения, можно написать следующее формальное кинетическое уравнение солюбилизации

$$\frac{dn_x}{d\tau} = k(n_\infty - n_x)^2, \quad (5.5)$$

где  $n_x$  – количество солюбилизированных молекул в каждый данный момент времени  $\tau$ ;  $n_\infty$  - предельное количество солюбилизированных молекул, соответствующее общему количеству вакантных мест в мицеллах при определенной концентрации ПАВ;  $k$ - константа скорости солюбилизации, связанная с особенностями структуры мицелл и свойствами молекул солюбилизата. Переходя к мольным величинам, запишем

$$\frac{dS_x}{d\tau} = k(S_\infty - S_x)^2, \quad (5.6)$$

Откуда после интегрирования при граничном условии  $S=0$  при  $\tau=0$ , получим

$$S_x = S_\infty \frac{kS_\infty \tau}{1 + kS_\infty \tau} \quad (5.7)$$

или, обозначая  $kS_\infty = a$ , получим выражение

$$S_x = S_\infty \frac{a\tau}{1 + a\tau}, \quad (5.8)$$

полученное нами в работе [30].

Это выражение выгодно отличается от уравнения, предложенного в работе [18] тем, что оно позволяет определить предельную солюбилизационную емкость мицелл расчетным путем. При этом отпадает необходимость проводить процесс солюбилизации вплоть до полного насыщения

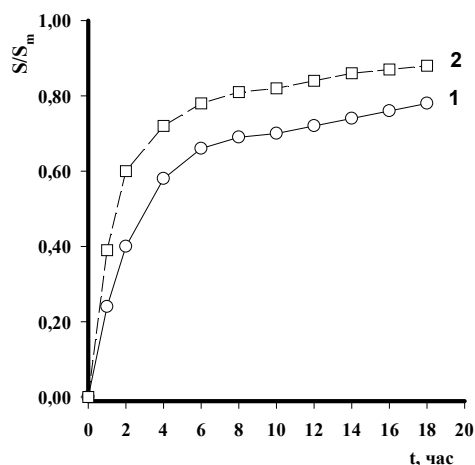
мицелл, что требует обычно длительного времени проведения эксперимента. В то время, как использование уравнения, предложенного в работе [18]  $S_x = S_\infty(1 - e^{-\alpha\tau})$  для обработки экспериментальных данных требует обязательного экспериментального определения мицеллярной константы  $S_\infty$ . А после приведения предложенного нами уравнения (5.8) к линейной форме обычным путем

$$\tau / S_x = 1/aS_x + \tau / S_x, \quad (5.9)$$

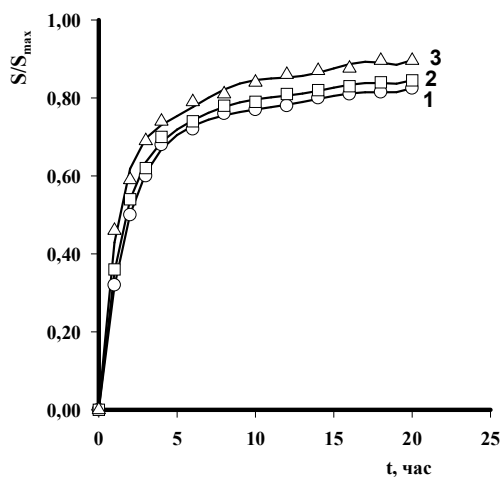
легко определяются как  $S_\infty$ , так и константа скорости  $k$ . Пример кинетической зависимости солюбилизации приведен на рис.

Время половинного насыщения мицелл определяется как  $\theta = 1/kS_\infty$ , что вытекает из уравнения (5.7) при условии  $S_\theta = S_\infty/2$ . Поскольку время половинного насыщения является характеристической величиной для данного ПАВ при соответствующих условиях, то кинетическое уравнение солюбилизации можно записать так

$$S_x = S_\infty \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}. \quad (5.10)$$



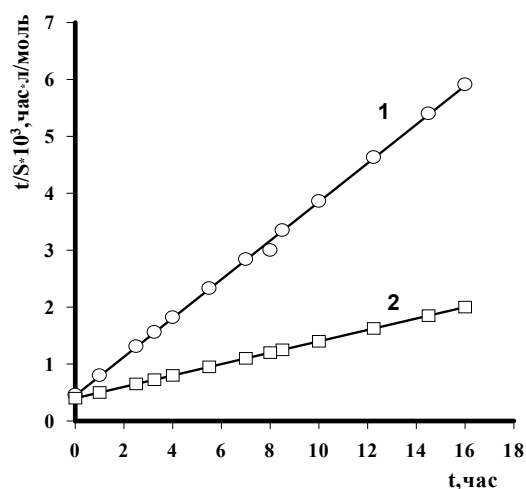
**Рис. 5.3.** Кинетические кривые солюбилизации канифоли в растворах ОП-7 при 25 °С.  
Концентрация раствора: 1-1,2-5 г/100 см<sup>3</sup>.



**Рис. 5.4.** Кинетические кривые солюбилизации канифоли в растворах НП-1. Температуры: 1-15,2-20,3-50 °С

Кинетика солюбилизации связана с механизмом проникновения молекул солюбилизата в мицеллы ПАВ, поэтому обсуждение кинетических данных следует проводить с точки зрения возможного механизма процесса.

Рассмотрим два принципиально различных подхода к этому процессу:

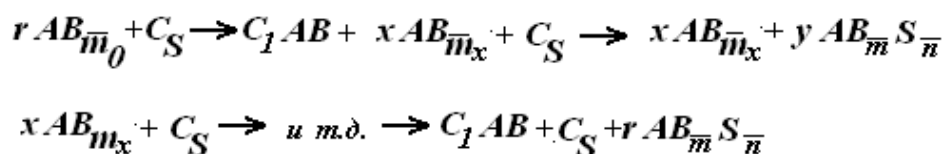


**Рис. 5.5.** Линейная форма кинетических кривых солюбилизации канифоли в растворах ОП-7 при 25 °С.

Концентрация раствора:  
1-1, 2-5 г/100 см³

энергия притяжения углеводородных радикалов молекул ПАВ в них должна быть меньше, чем в насыщенных солюбилизатом мицеллах, а сольватационное взаимодействие остается примерно постоянным.

Схематично этот процесс можно представить как



**Рис. 5.6.** Схема мицеллообразования и солюбилизации

Обозначения:

$rAB\bar{m}_0$  - начальная концентрация мицелл со средним числом ассоциации  $\bar{m}_0$ ;  
 $xAB\bar{m}_x$  - изменяющаяся в процессе солюбилизации концентрация пустых мицелл со средним числом ассоциации  $\bar{m}_x$ ;  $C_1AB$  - концентрация единичных молекул ПАВ (примерно соответствующая ККМ) в любой момент

1) диффузионный механизм- проникновение молекул солюбилизата через поверхностный слой мицелл; 2) диссоциационный механизм – ступенчатая диссоциация «пустых» мицелл и ассоциация молекул ПАВ совместно с молекулами солюбилизата. При этом мицеллы, не содержащие солюбилизат, будут диссоциировать с большей вероятностью, так как

времени ;  $C_S$  - концентрация молекул солюбилизата в насыщенном водном растворе;  $yAB_{\bar{m}}S_{\bar{n}}$  и  $rAB_{\bar{m}}S_{\bar{n}}$  - концентрация смешанных мицелл , содержащих  $\bar{n}$  молекул солюбилизата и  $\bar{m}$  молекул ПАВ в процессе солюбилизации и при насыщении мицелл соответственно.

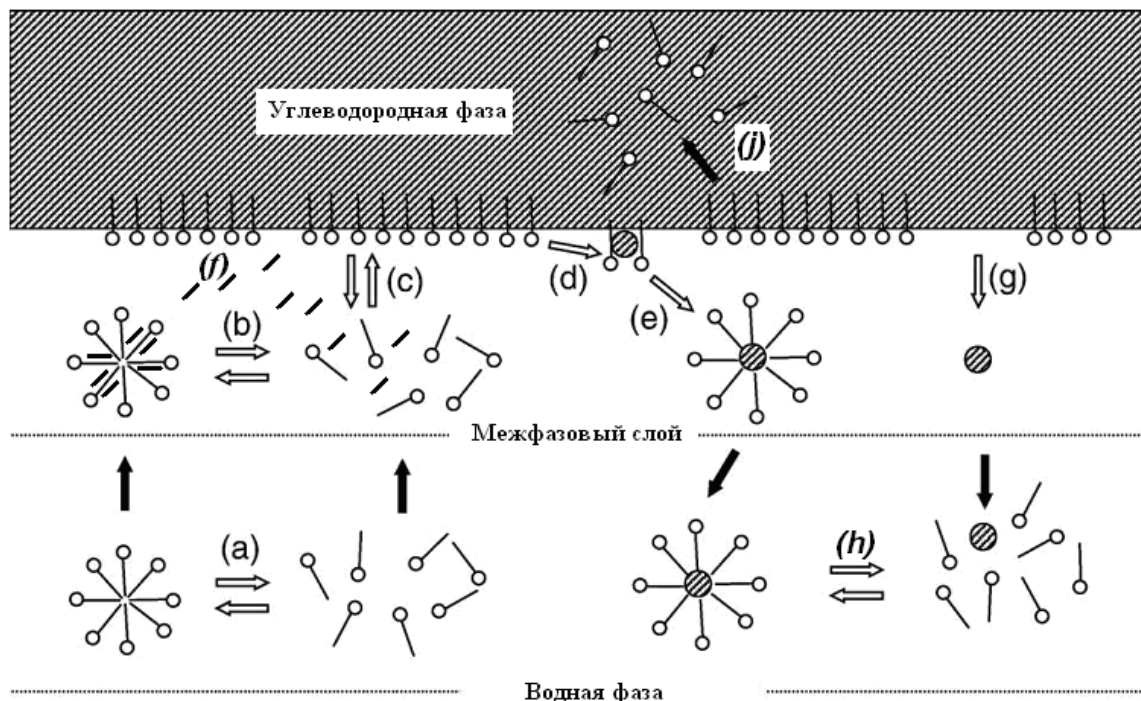


Рис. 5.7. Формирование мицелл и солюбилизация углеводорода

Обозначение: **a**-формирование мицелл в водном растворе, **b**- солюбилизация углеводорода в межфазовом слое, **c**- равновесие между адсорбционным слоем и водным раствором, **d**- формирование нанокapлей углеводорода при переходе молекул (ионов) ПАВ из адсорбционного слоя в водную фазу, **e**- стабилизация нанокapлей углеводорода, **f**- растворение молекул углеводорода в водной фазе, **g**-формирование нанокapлей углеводорода, **h**-промотирование образования мицелл нанокapлей мономера, **j**- формирование обратных мицелл в углеводородной среде.

### Влияние природы солюбилизата

Если считать справедливым диссоциационный механизм солюбилизации (**a**), то скорость насыщения мицелл должна зависеть от растворимости солюбилизата в воде. Чем выше растворимость солюбилизата в воде, тем больше образуется центров ассоциации и, следовательно, интенсивнее будет изменяться концентрация неассоциированных молекул ПАВ, что сильнее смещает ассоциативно-диссоциативное равновесие. Скорость со-

любилизации возрастает также и в том случае, если солюбилизатор растворяется в воде по эмульсоидному типу – например, бензол и подобные углеводороды [32,33]. В этом случае мицеллы ПАВ возникают с захватом ассоциатов солюбилизатора. Возможен также предельный случай – самопроизвольное образование ультрамикроэмульсий [34], что, несомненно, скажется на кинетике солюбилизации [22], так как приведет к перераспределению молекул ПАВ между мицеллами, водным раствором и границей раздела фаз в эмульсии. Мы этот случай в данном разделе не будем обсуждать.

Увеличение скорости насыщения мицелл при возрастании растворимости солюбилизатора в воде не противоречит и диффузионному механизму, так как приводит к росту градиента концентрации, что должно ускорить диффузию через поверхностный слой.

### **5.3. Влияние концентрации поверхностно-активных веществ**

Если рассматривать влияние концентрации растворов ПАВ, допуская постоянство размеров мицелл, что предполагается обычно при определении чисел ассоциации с помощью предельных методов, например, по светорассеянию, то диффузионная модель солюбилизации должна привести к независимости скорости насыщения мицелл от концентрации ПАВ, так как в этой модели предполагается диффузия солюбилизатора через сферическую поверхность с радиусом, соответствующим удвоенному размеру молекул ПАВ [18,19]. Из диссоциационного механизма вытекает увеличение скорости, так как с ростом концентрации поверхностно-активных веществ, при предполагаемом постоянстве чисел ассоциации и молекулярной растворимости их, увеличивается количество мицелл и, следовательно, быстрее должно восстанавливаться ассоциативное равновесие при его смещении в результате образования смешанных мицелл, содержащих солюбилизатор.

Экспериментальные данные, однако, свидетельствуют о более сложном влиянии концентрации растворов ПАВ на кинетику солюбилизации, что связано, вероятно, с проявлением вторичных эффектов. Как следует из рассмотрения фазовых диаграмм состояния водных растворов ПАВ [36, 37], а также из непосредственного определения чисел ассоциации, размер мицелл не остается постоянным при значительном изменении концентрации, причем влияние концентрации на этот процесс тем сильнее, чем ближе температура к критической температуре смешения.

На **рис. 5.2 и 5.3** показаны примеры влияния концентрации ПАВ на кинетику солюбилизации канифоли [38]. Солюбилизация выражена в относительных единицах. В **табл. 5.1** приведены результаты определения кинетических параметров солюбилизации, найденные после построения кинетических кривых солюбилизации в линейных координатах уравнения (5.9). Пример таких зависимостей приведен на **рис. 5.5**. Приведенные данные указывают на различный характер влияния концентрации растворов ионогенных и неионогенных ПАВ. Как видно, скорость солюбилизации в растворах лаурилсульфата натрия растет с повышением концентрации, а в растворах неионогенного ПАВ ОП-7 – снижается.

В наших работах [23,28] также отмечался различный характер изотерм солюбилизации в растворах ионогенных и неионогенных ПАВ. У ионогенных ПАВ изотермы были практически линейными в изученной области концентрации, а у неионогенных ПАВ они отклонялись от линейности при повышении концентрации. Это возможно, если в области изученных концентраций, происходит рост средних чисел ассоциации, что становится очевидным, если уравнение (5.4) выразить как

$$S_{\infty} = \bar{n}/\bar{m} C - \bar{n}/\bar{m} C_k, \quad (5.11)$$

где  $S_{\infty}$  -предел заполнения мицелл солюбилизатором.

Для молярной солюбилизации из уравнения (5.11) следует

$$S_{\infty} = \bar{n}/\bar{m} \left( 1 - \frac{C_k}{C} \right). \quad (5.12)$$

Интересно отметить также отклонение от линейности изотерм солюбилизации в растворах ионогенных ПАВ в присутствии электролитов [1] в точке нулевого заряда.

Таким образом, два фактора могут лежать в основе влияния концентрации раствор ПАВ на кинетику солюбилизации: а) возрастание общего числа мицелл в единице объема раствора; б) увеличение площади поверхности мицеллярной фазы пропорционально числам ассоциации. Согласно диффузионной модели солюбилизации, первый фактор не способен изменять скорость насыщения мицелл, а второй фактор должен привести к увеличению скорости. Факты, однако, показывают, что скорость солюбилизации растет в том случае, если при увеличении концентрации ПАВ размер мицелл остается постоянным ( или более строго – не изменяется соотношение количества молекул солюбилизата и чисел ассоциации  $\bar{n}/\bar{m} = constant$  ) и уменьшается при росте размера мицелл. Принимая диссоциационный механизм солюбилизации легко объяснить роль концентрации растворов ПАВ в изменении кинетических характеристик мицелл. Увеличение размера мицелл, затрудняющее выход молекул ПАВ из ассоциированного в молекулярное состояние, должно снижать скорость насыщения мицелл молекулами солюбилизата. Следовательно, чем легче происходит переход из ассоциированного состояния в молекулярное, т.е. чем выше гидрофильность ПАВ, тем больше должна быть скорость солюбилизации. Естественно, что это относится к полноценным поверхностно-активным веществам, обладающим полным комплексом объемных коллоидных свойств.

#### 5.4. Влияние природы ПАВ. Зависимость солюбилизации от степени оксиэтилирования

Выше было высказано предположение, что скорость солюбилизации должна расти при облегчении выхода молекул ПАВ из мицелл и увеличении количества неассоциированных молекул. Моделировать такой процесс можно либо постепенно меняя гидрофильность молекул при изменении степени оксиэтилирования неионогенных ПАВ, либо меняя температуру.

В последнем случае, однако, изменяется взаимодействие между молекулами ПАВ, но также изменяются свойства молекул солюбилизата и растворителя-воды, которая интенсивно изменяет свои структурные характеристики уже при температурах выше 50 °С. Поэтому следует отдавать предпочтение варьированию структуры молекул. Кинетические характеристики солюбилизации ПАВ приведены в **табл. 5.1** наряду с другими коллоидно-химическими свойствами.

Таблица 5.1. Кинетические и коллоидно-химические характеристики фракций ОП

$n_e$	$S_{\infty} \cdot 10^2$ $\frac{\text{г/л}}{\text{г/л}}$	$k \cdot 10^{-4}$ л/час*моль	$\bar{m}$	$C_k \cdot 10^4$ моль/л	$h^*$ , $\frac{\text{г/л}}{\text{г/л}}$
14,0	1,20	1,19	83	0,90	57,6
15,5	1,26	1,29	80	1,20	68,4
17,9	1,31	1,35	76	1,39	75,0
21,0	1,42	1,55	71	2,30	94,0
24,7	1,49	1,64	67	3,50	109,0
45,0	2,14	2,85	43	25,60	198,0

**Примечание:**  $n_e$ - степень оксиэтилирования;  $S_{\infty}$  - максимальная солюбилизация;  $k$ - константа скорости солюбилизации;  $\bar{m}$  - среднее число ассоциации мицелл;  $C_k$ -критическая концентрация мицеллообразования;  $h^*$ - число гидратации при температуре 25°С.

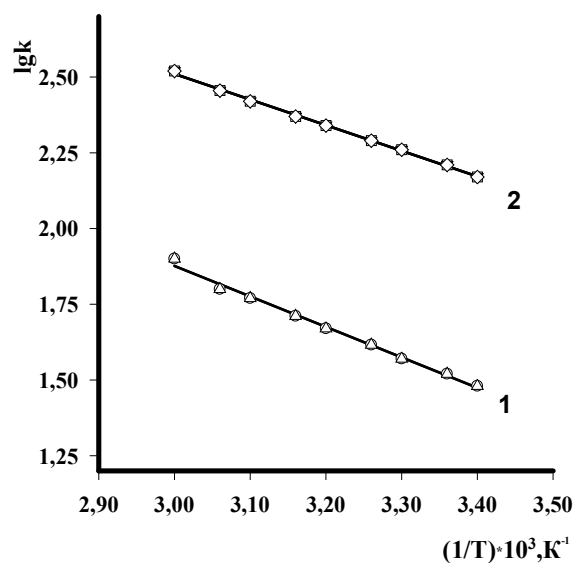


Рис. 5.8. Влияние температуры на константу скорости сольubilизации канифоли в растворах ионогенных ПАВ: 1-некаль; 2-НП-1

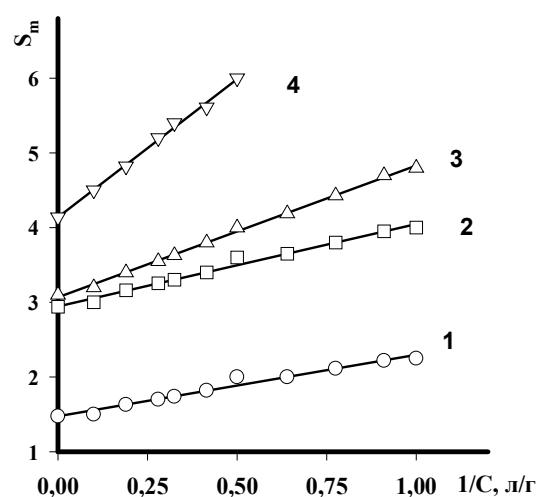


Рис. 5.9. Спрямоленные изотермы сольubilизации. ПАВ: 1- $C_{14}n_6$ ; 2-ОП-7; 3-ОП-14; 4- $C_{10}n_7$

Найденные в работе [39] зависимости константы скорости сольubilизации и предельной сольubilизационной емкости мицелл от степени оксизэтилирования можно описать уравнениями, соответственно

$$\lg k = a_1 + b_1 n_e, \quad (5.13)$$

$$\lg S_{\infty} = a_2 + b_2 n_e, \quad (5.14)$$

где  $a_1, a_2, b_1, b_2$  - эмпирические константы, зависящие от температуры и природы углеводородного радикала. Эти эмпирические уравнения непосредственно устанавливают связь между строением молекул ПАВ и кинетическими характеристиками мицелл при сольubilизации. Как следует из кинетического уравнения сольubilизации, скорость процесса тем выше, чем больше константа скорости и предельное количество вакантных мест в мицеллах. Поэтому ясно, что скорость сольubilизации должна возрастать также экспоненциально с ростом степени оксизэтилирования. Для гомологических рядов ПАВ, у которых изменяется углеводородный радикал при постоянстве полярной части (ионной или неионогенной), следует ожидать

снижения скорости солюбилизации и предельной емкости мицелл с увеличением количества метиленовых групп в молекуле. Это следует, например, непосредственно из изотермы солюбилизации

$$S_m = \frac{n}{\bar{m}} \left( 1 - \frac{c_e}{c} \right). \quad (5.15)$$

При  $c_e \ll c$  между молярным пределом солюбилизации и числом ассоциации мицелл существует обратная закономерность, которая при постоянной солюбилизационной емкости одной мицеллы может быть записана как

$$S_m = \frac{const}{\bar{m}}. \quad (5.16)$$

Учитывая, что при неизменной полярной части молекул ПАВ  $\bar{m} = Ae^{Bn_R}$  из уравнения (5.16) получаем

$$S_m = const \cdot e^{-Bn_R}, \quad (5.17)$$

откуда становится ясным, что молярная солюбилизация, также как и константа скорости солюбилизации, должна снижаться экспоненциально с увеличением длины углеводородного радикала. Следует подчеркнуть, что эта зависимость будет соблюдаться только при условии сохранения постоянства солюбилизационной емкости мицелл. При несоблюдении этого условия уравнение (5.17) становится некорректным.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 1, непосредственно подтверждают высказанные соображения о влиянии на скорость солюбилизации сольватационного взаимодействия, характеризующегося количественно числами гидратации, гидрофобного взаимодействия (здесь под этим термином подразумевается взаимодействие углеводородных радикалов), стремящегося удержать молекулы ПАВ в ассоциированном состоянии, которое может быть количественно охарактеризовано числом ассоциации, и, наконец, количества неассоциированных молекул ПАВ спо-

способных к образованию смешанных мицелл совместно с молекулами солюбилизатора. Полученные закономерности поддерживают предложенный нами диссоциационный механизм процесса солюбилизации [39]. Действительно, только в том случае, если солюбилизация происходит в результате диссоциации «пустых» мицелл и ассоциации молекул ПАВ на молекулах солюбилизатора, играющих роль центров мицеллообразования, скорость солюбилизации может расти с увеличением количества неассоциированных молекул ПАВ и облегчением их выхода из «пустых» мицелл, что соответствует усилению гидратации, увеличению ККМ и снижению чисел ассоциации.

### 5.5. Влияние температуры

На **рис. 5.8** показаны зависимости констант скоростей солюбилизации в растворах разных ПАВ от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Из приведенных данных следует, что с повышением температуры скорость солюбилизации увеличивается в растворах ионогенных и несколько снижается в растворах неионогенных ПАВ. Такое влияние легко объяснимо, поскольку эти ПАВ имеют различный температурный коэффициент растворимости, что мы показали в главе 3. Очевидно, что повышение температуры облегчает выход ионогенных ПАВ из мицелл и затрудняет его в растворах неионогенных веществ. Зависимости, приведенные на **рис. 5.8**, позволяют рассчитать энергию активации процесса солюбилизации. Результаты такого расчета приведены в **табл. 5.2**. Там же приведены результаты расчета изменения энтальпии в процессе солюбилизации.

Таблица 5.2. Энтальпия процесса солюбилизации канифоли в растворах анионактивных ПАВ

ПАВ	Е КДж/моль	$\Delta H_s^\infty$ КДж/моль	$\Delta H_s^-$ КДж/моль	$\Delta H_s^\ddagger$ КДж/моль
Некаль ВХ	18,774	17,808	22,68	16,25
Сульфанол НП-1	14,7	17,78	17,65	16,12
Алкилсульфат*	-	-	17,83	-

Обозначения:  $E$  - энергия активации солюбилизации;  $\Delta H_s^\infty$ ,  $\Delta H_s^\infty$  - энтальпия солюбилизации найденная по температурной зависимости предела солюбилизации; равновесной солюбилизации и  $\Delta H_s^\ddagger$  - энтальпия активации солюбилизации при 30°C; \*-алкилсульфат натрия из спиртов кашалотового жира.

Полученные значения энтальпии солюбилизации хорошо согласуются с литературными данными [1,9,15].

### 5.6. Влияние природы ПАВ на равновесную солюбилизацию

Природа молекул ПАВ способна оказать влияние на солюбилизацию путем изменения чисел ассоциации мицелл и концентрации неассоциированных молекул  $c_k$ . Скорость солюбилизации увеличивается с ростом  $c_k$ , т.е. при увеличении количества неассоциированных молекул, способных формировать смешанные мицеллы ПАВ+солюбилизат, но равновесная солюбилизация при этом только снижается в связи с уменьшением количества мицелл.

Если  $c_k \ll c$ , то единственной характеристикой ПАВ, способной определять равновесную характеристику солюбилизации, будет среднее число ассоциации. Ранее нами было показано, что изотерма чисел ассоциации подобна изотерме адсорбции Ленгмюра

$$\bar{m} = m_\infty \frac{K_p (c - c_e)}{1 + K_p (c - c_e)}, \quad (5.18)$$

где  $\bar{m}$  - среднее число ассоциации мицелл,  $m_\infty$  - максимальное число ассоциации мицелл,  $K_p$  - константа равновесия формирования мицелл. Сочетая уравнение (5.18) с изотермой молярной солюбилизации (5.15) после тривиальных преобразований получим

$$S_m = \frac{\bar{n}}{m_\infty} + \frac{\bar{n}}{cm_\infty} \frac{(1 - K_p c_e)}{K_p}, \quad (5.19)$$

откуда становится ясным, что молярная солюбилизация должна быть линейной в зависимости от обратной концентрации.

Так как все величины, входящие в это уравнение ( $m_\infty, K_p, c_e$ ) являются характеристичными для данного ПАВ, а следовательно, зависят от природы молекул и температуры, то уравнение (5.19) может быть использовано не только для нахождения предельной молярной солюбилизации  $S_m = \frac{\bar{n}}{m_\infty}$ . Но и при выявлении и обсуждении влияния природы ПАВ, температуры и добавок электролитов и неэлектролитов на солюбилизацию.

Пример изотерм солюбилизации, описываемых уравнением (5.19) приведен на **рис. 5.9**. Можно отметить, что это уравнение достаточно корректно описывает экспериментальные данные. Это возможно в том случае, если в исследованной области концентраций растворов размер мицелл остается неизменным.

### 5.7. Влияние степени оксиэтилирования на равновесную солюбилизацию

Влияние степени оксиэтилирования на равновесную солюбилизацию изучалось нами при солюбилизации красителей оранжевого-ОТ, судана и канифоли в растворах неионогенных ПАВ и сложных ПАВ. Результаты исследования были описаны нами в работах [40,41]. Из приведенных на **рис. 5.10** данных можно заключить, что способ выражения концентрации растворов влияет на вид изотермы солюбилизации.

При выражении концентрации растворов в весовых единицах может сложиться впечатление, что повышение степени оксиэтилирования приводит к снижению солюбилизирующей способности ПАВ. Это следует из данных, приведенных на **рис. 5.10,а**. При одинаковой весовой концентрации увеличение степени оксиэтилирования действительно приводит к снижению количества солюбилизированного вещества. Однако, это связано не с ухудшением солюбилизации, а со снижением количества молекул, способных к образованию мицелл. Выражение концентрации растворов в

молярных единицах показывает, что солюбилизирующая способность растёт при повышении степени оксиэтилирования.

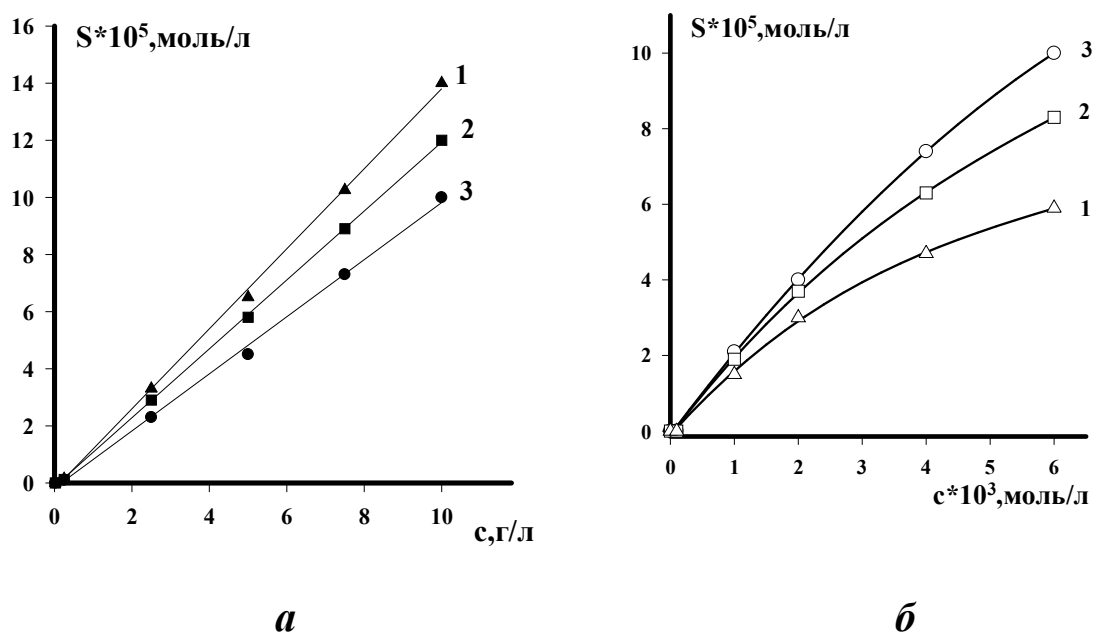


Рис. 5.10. Изотермы солюбилизации красителя оранжевого- ОТ в растворах неионогенных ПАВ (фракции ОП) при 25 °С. Степень оксиэтилирования: 1-15, 2-25, 3-45

Это является следствием уменьшения чисел ассоциации мицелл при постоянстве их солюбилизирующей емкости. Наклон изотерм солюбилизации определяется соотношением  $\frac{\bar{n}}{m_\infty}$ , поэтому снижение чисел ассоциации с ростом степени оксиэтилирования может только повышать количество солюбилизированного вещества. Естественно, что это способно проявляться только в том случае, если ПАВ сохраняют способность к образованию мицелл. В тех случаях, когда мицеллы образуются только в концентрированных растворах или вообще не образуются, говорить о солюбилизации было бы абсурдным.

Именно в таком случае рост степени оксиэтилирования будет оказывать отрицательное влияние на солюбилизацию. Пример такого двойственного влияния степени оксиэтилирования на солюбилизацию красителя оранжевого-ОТ показан на рис. 5.11.

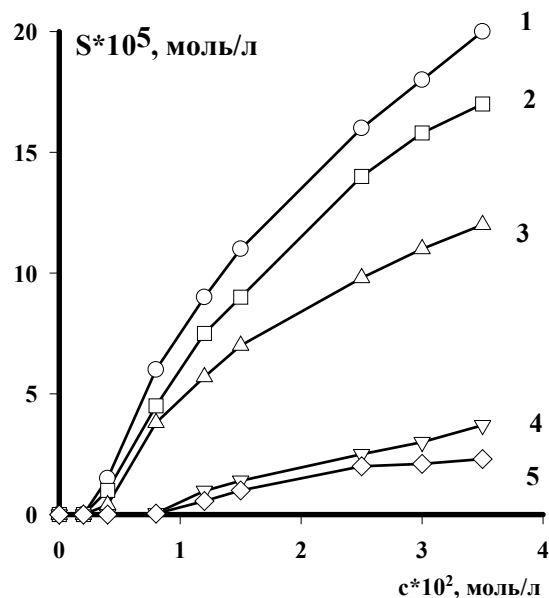


Рис. 5.11. Изотермы солюбилизации красителя оранжевого-ОТ в растворах неионогенных ПАВ. 1- $C_{11}n_7$ , 2- $C_{14}n_6$ , 3- $C_{10}n_5$ , 4- $C_6n_9$ , 5- $C_6n_{20}$

В растворах неионогенных ПАВ также возрастала солюбилизация канифоли при росте степени оксиэтилирования [41].

При исследовании влияния длины углеводородного радикала ПАВ было установлено, что величина солюбилизации растет при росте количества метиленовых групп. Установлено, что с увеличением концентрации растворов несколько снижается молярная солюбилизация, что является следствием образо-

вания в разбавленных растворах большого числа незавершенных мицелл и постепенным ростом чисел ассоциации при завершении их формирования, вплоть до постоянной величины. После завершения формирования структуры мицелл молярная солюбилизация становится независимой от концентрации раствора, что свидетельствует о постоянстве соотношения  $\frac{\bar{n}}{m}$ . Зависимость предельной молярной солюбилизации от степени оксиэтилирования выражается приведенным выше уравнением (5.14).

## ГЛАВА 6. АДсорбция ПАВ

**Адсорбция** – явление изменения концентрации вещества вблизи межфазной границы. Определение адсорбции подразумевает, что это явление возможно только в **гетерогенной системе**. Обычно при адсорбции рассматривают изменение концентрации компонентов многокомпонентных фаз. Однако и для фаз, образованных одним компонентом, свойственно изменение состояния вещества в поверхностном слое. Это изменение можно назвать **автоадсорбцией** и охарактеризовать изменением плотности вещества в поверхностном слое по сравнению с плотностью объемной фазы.

Концентрация компонента вблизи межфазной границы может увеличиваться или уменьшаться. В этом случае говорят о **положительной или отрицательной адсорбции**. Если специально не оговорено иного, то обычно под адсорбцией понимают положительную адсорбцию.

Из самых общих соображений, очевидно, что в многокомпонентных конденсированных фазах положительная адсорбция одного компонента должна сопровождаться отрицательной адсорбцией другого.

Если межфазная поверхность образована твердым веществом, то это вещество называют **адсорбентом**. Компонент смежной фазы, адсорбирующийся на адсорбенте – **адсорбатом** или, реже, **адсорбтивом**.

Из определения понятия адсорбции следует, что размерность адсорбции совпадает с размерностью концентрации:

$$A_i = \Delta c_i, \quad (6.1)$$

$$[A_i] = [c_i]. \quad (6.2)$$

Существуют различные способы выражения концентрации в многокомпонентных системах (молярность, мольные доли, весовые проценты и т.д.). В общем случае концентрация представляет собой количество вещества (моль) в единице объема фазы ( $\text{м}^3$ )

$$[C_i] \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right]. \quad (6.3)$$

Если рассматривать поверхностный слой как микрофазу, то количество адсорбированного вещества в принципе достаточно просто определить по изменению концентрации компонента в объемной фазе. Принципиальные затруднения возникают при отнесении количества адсорбированного вещества к объему поверхностного слоя. Толщину этого слоя определить сложно, поскольку свойства вещества при приближении к межфазной границе изменяются плавно. Поэтому чаще адсорбцию измеряют, относя количество адсорбированного вещества к величине межфазной поверхности (если ее легко вычислить, например, для поверхности жидкость – газ):

$$[A_s] \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right]. \quad (6.4)$$

Для адсорбентов – твердых тел, определение площади поверхности в силу пористости и микрорельефа является задачей хотя и выполнимой, но достаточно сложной. Часто решение этой задачи упрощают, относя адсорбцию к массе адсорбента

$$[A_m] \left[ \frac{\text{моль}}{\text{г}} \right]. \quad (6.5)$$

Как количественно описать процесс адсорбции? Как описать количество адсорбированного вещества? Часто подобные вопросы объединяют термином: каково уравнение адсорбции?

Рассматривать адсорбцию следует как процесс установления гетерогенного равновесия между как минимум двумя фазами: объемной и поверхностной. В этом случае система подчиняется правилу фаз Гиббса, из которого следует, что процесс адсорбции представляет собой перераспределение вещества между двумя сосуществующими фазами. Вещество переходит из фазы с большим значением химического потенциала в фазу с

меньшим химическим потенциалом. Равновесие в системе наступает при равенстве химических потенциалов в объемной и поверхностной фазах.

$$\mu_{об} = \mu_{нов} . \quad (6.6)$$

Уравнение (6.6) есть основное уравнение адсорбции как, впрочем, и любого другого гетерогенного равновесия.

Однако для практических целей уравнение (6.6) малоприменимо, поскольку требует знания в явном (аналитическом) виде зависимости химического потенциала компонента от измеряемых параметров системы (температуры, давления, состава и др.). Подобная зависимость является синонимом уравнения состояния. Однако уравнение состояния известно только для идеальных систем. К идеальным системам относятся газы при небольших значениях температуры и давления. Именно поэтому исторически первыми гетерогенными системами, свойства которых были описаны простыми аналитическими уравнениями, стали двухфазные системы, одна из фаз которых газообразна. Это – уравнения Генри, Рауля и адсорбции Ленгмюра.

Для систем, где перераспределение вещества происходит из конденсированной фазы, уравнения состояния неизвестны. Для нас этот вывод очень важен, поскольку для ПАВ актуален вопрос адсорбции из растворов.

Таким образом, уравнение адсорбции в общем случае и в нашем, частном случае адсорбции из растворов ПАВ, есть эмпирическая (экспериментальная) зависимость между концентрацией компонента в поверхностном слое от концентрации этого компонента в объеме в равновесных условиях, т.е. при равенстве и неизменности температуры во всех фазах системы и при неизменности состава и давления во всех фазах системы.

Экспериментально изучить адсорбцию в какой-либо системе – значит опытным путем найти эту зависимость в табличном виде, а затем

представить в виде графической или аналитической аппроксимации:

$$A = f(c, P, T) .$$

Поскольку изменение давления (в известных пределах) незначительно влияет на свойства конденсированных систем, адсорбция из растворов обычно изучается в изобарных условиях.

В этом случае возможны три вида уравнений адсорбции (на примере двухкомпонентных фаз):

1) Изотерма адсорбции

$$A_1 = f_T(c_1) \quad T = const , \quad (6.7)$$

2) Изопикна адсорбции

$$A_1 = f_{c_1}(T) \quad c_1 = const , \quad (6.8)$$

3) Изостера адсорбции

$$c_1 = f_{A_1}(T) \quad A_1 = const . \quad (6.9)$$

На практике, в подавляющем большинстве случаев, экспериментальные данные представляются в виде изотерм адсорбции. Это – наиболее удобный, наглядный и информативный вид уравнения адсорбции. Ряд изотерм позволяет легко перейти к изопикнам и изостерам, если это необходимо.

Эксперимент по изучению адсорбции в изобарно-изотермических условиях ведут следующим образом:

1. Готовят исходный (начальный) раствор ПАВ. Количество раствора:

$V$  – объем раствора, м<sup>3</sup>

или

$n_{нач}$  – число молей раствора, моль

или

$Q_{нач}$  – масса раствора, кг.

Состав исходного раствора (бинарного):

$n_{нач} = n_{1нач} + n_{2нач}$ , где  $n_{1нач}, n_{2нач}$  – число молей растворенного ПАВ и растворителя соответственно; тогда молярная доля ПАВ в растворе

$$N_1 = \frac{n_{1нач}}{n_{нач}} \quad \text{или} \quad c_{нач1} = \frac{n_{1нач}}{V} - \text{молярная концентрация ПАВ в растворе,}$$

$$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

или 
$$m_{1нач} = \frac{n_{1нач}}{Q_{нач} - \frac{n_{1нач}}{M.в.1} \cdot 1000} - \text{моляльность исходного раствора,}$$

$$\frac{\text{моль}}{1000 \text{ г растворителя}}, \text{ где } M.в.1 - \text{молекулярная масса ПАВ, г/моль.}$$

2. Вводят адсорбент в количестве  $Q_{адс}$ , кг в исходный раствор. В результате предварительного эксперимента или, исходя из литературных данных, оценивают удельную поверхность адсорбента  $s_{уд} = \frac{s}{Q_{адс}}, \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ .

В изотермических и изобарных условиях при перемешивании жидкой фазы выдерживают систему в течение времени (найденного из другого предварительного эксперимента), необходимого для установления адсорбционного равновесия.

3. Измеряют концентрацию равновесного (конечного) раствора ПАВ

$$N_{кон1} = \frac{n_{кон1}}{n_{нач}}, \quad (6.10)$$

или

$$c_{кон1} = \frac{n_{кон1}}{V}$$

или

$$m_{1кон} = \frac{n_{1кон}}{Q_{нач} - \frac{n_{1нач}}{M.в.1} \cdot 1000}.$$

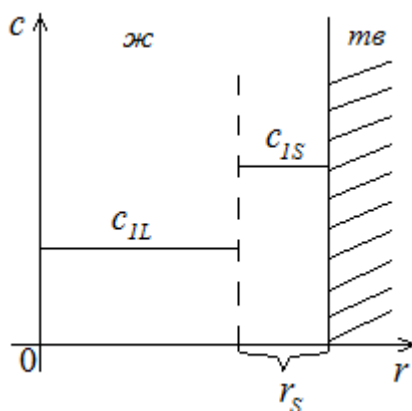
Легко заметить, что формулы (610) предполагают неизменность объема, массы раствора и количества растворителя в жидкой фазе.

4. Вычисляют величину адсорбции на единицу поверхности или массы адсорбента:

$$A_s = \frac{(N_{1\text{кон}} - N_{1\text{нач}})n_{\text{нач}}}{s_{\text{уд}} \cdot Q_{\text{адс}}} = \frac{(c_{1\text{кон}} - c_{1\text{нач}})V}{s_{\text{уд}} \cdot Q_{\text{адс}}} = \frac{(m_{1\text{кон}} - m_{1\text{нач}})}{s_{\text{уд}} \cdot Q_{\text{адс}}} \cdot (Q_{\text{нач}} - \frac{n_{1\text{нач}}}{M \cdot \text{в.1}} \cdot 1000), \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}. \quad (6.11)$$

Рассмотрим физический смысл полученных величин.

На **рис 6.1** представлен профиль концентраций в модельной системе, имитирующей адсорбционное равновесие в системе «бинарный раствор ПАВ – адсорбент»



**Рис. 6.1. Профиль концентраций в адсорбционной системе:  $c_{1P}$  – концентрация ПАВ в объемной фазе;  $c_{1S}$  – концентрация ПАВ в поверхностном слое;  $r_s$  – толщина адсорбционного слоя**

Из вида концентрационных профилей следует, что модельная система отвечает следующим условиям:

1) Адсорбент представляет собой абсолютно твердое тело с неизменным объемом и непроницаемой для компонентов жидкой фазы поверхностью,

2) Относительно ПАВ наблюдается положительная адсорбция, поскольку  $c_{1P} < c_{1S}$ .

3) Поверхностный (адсорбционный) слой представляет собой отдельную фазу, поскольку свойства системы на границе раздела объемной и поверхностной фазы меняются скачкообразно.

Последнее положение вызывает сомнение: учитывая большую подвижность молекул в жидкой фазе следовало бы ожидать плавный переход от  $c_{1P}$  к  $c_{1S}$ . Насколько адекватна рассматриваемая модель?

Действительно, любая межфазная граница представляет собой смесь молекул вещества обеих фаз (диффузионный перенос молекул наблюдается даже на границе двух металлов). Однако, если, следуя Гиббсу, мы говорим «поверхность раздела фаз», то имеем в виду математическую абстракцию, но очень полезную абстракцию, которая позволяет сколь угодно точно описывать свойства гетерогенных систем.

Необходимо отметить, что из условий рассматриваемой модели следует выполнение допущений, принятых при выводе уравнений (6.10, 6.11).

Баланс растворенного вещества в системе представляется суммой вещества в объемной ( $V_L$ ) и поверхностной фазе ( $V_S$ ). При этом

$$V_L + V_S = V, \quad (6.12)$$

где  $V$  – объем жидкой фазы (раствора).

$$n_1 = c_{1P}V_L + c_{1S}V_S = c_{1P}V + (c_{1S} - c_{1P})V_S = n_{1P} + n_{1S}^E, \quad (6.13)$$

где  $n_{1S}^E$  – **избыток количества растворенного вещества в поверхностном слое объема  $V_S$  по сравнению с количеством этого вещества в объемной фазе, имеющей тот же объем  $V_S$ .**

Величина

$$\Gamma_i = \frac{n_{iS}^E}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma_i = \frac{n_{iS}^E}{Q_{адс}}, \quad (6.14)$$

где  $S$  – площадь межфазной поверхности, (в нашем случае площадь поверхности адсорбента);  $Q_{адс}$  – масса адсорбента называется **избыточной** или **Гиббсовской адсорбцией**.

В уравнение (6.13) входит величина  $V_s$ , определить которую невозможно.

Однако,

$$n_{1S}^E = n_1 - n_{1P} = c_{10}V - c_{1P}V = (c_{10} - c_{1P})V, \quad (6.15)$$

тогда

$$\Gamma_1 = \frac{n_{1S}^E}{S} = \frac{(c_{10} - c_{1P})V}{S}. \quad (6.16)$$

Очевидно, что выражение (6.16) тождественно (6.11) и определяет экспериментальный путь нахождения величины Гиббсовской адсорбции.

Растворы ПАВ имеют характерную особенность – это разбавленные растворы. Поэтому наиболее удобны для описания их свойств объемные способы выражения концентраций или моляльности. В случае образования растворов неограниченно смешивающихся компонентов удобнее выражать концентрацию в мольных долях. Хотя этот случай не реализуется в растворах ПАВ, для более полного понимания будет любопытно рассмотреть адсорбцию в таких системах и в мольных долях как единицах концентраций.

Баланс первого компонента, аналогично (6.13) запишется в следующем виде:

$$n_1 = N_{1P}n_L + N_{1S}n_S = N_{10}(n_1 + n_2) = N_{10}n, \quad (6.17)$$

где  $n_L = n_{1L} + n_{2L}$  – число молей объемной фазы равновесного раствора;  $n_S = n_{1S} + n_{2S}$  – число молей поверхностной фазы равновесного раствора;  $N_{1P}, N_{1S}$  – мольная доля первого компонента соответственно в объемной и поверхностной фазах;  $N_{10}$  – аналитически определяемая концентрация начального раствора;  $n$  – общее количество молей вещества в системе.

Отметим, что  $N_{1P}$  – аналитически определяемая концентрация конечного равновесного раствора. Тогда баланс 1-го компонента в системе при выражении концентраций в мольных долях

$$N_{10}(n_1 + n_2) = N_{1P}n_L + N_{1S}n_S. \quad (6.18)$$

Откуда ,

$$\begin{aligned} N_{10}(n_1 + n_2) - N_{1P}(n_1 + n_2 - n_S) &= (N_{10} + N_{1P})(n_1 - n_2) + N_{10}n_S = N_{1S}n_S, \\ (N_{10} - N_{1P})(n_1 + n_2) &= n(N_{1S} - N_{1P})n_S = n_{1S}^E. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Тогда по определению гиббсовская адсорбция в мольных долях:

$$\Gamma_1 = \frac{n_{1S}^E}{s} = \frac{(N_{10} - N_{1P})(n_1 + n_2)}{s} = \frac{(N_{10} - N_{1P})n}{s} \quad (6.20)$$

и численно совпадает с величиной гиббсовской адсорбции, выраженной в объемных концентрациях (6.16).

Однако следует обратить внимание на важный, но, к сожалению, не очевидный нюанс.

Физический смысл гиббсовской адсорбции, выраженной в разных единицах, отличен.

Из (6.19) видно, что **гиббсовская адсорбция в мольных долях есть избыток адсорбированного вещества в поверхностном слое по сравнению с количеством этого вещества в объемной фазе раствора, содержащего такое же количество молей раствора как в поверхностном слое.**

Отсюда важен еще один нюанс. Количество вещества (число молей) не зависит от температуры и давления и является вполне аддитивной величиной. Объем и объемные единицы концентрации зависят от температуры и давления и аддитивны только для идеальных и бесконечно разбавленных растворов.

**Метод избыточных величин**, разработанный Гиббсом и рассмотренный выше для случая адсорбции позволяет: 1) вполне точно количественно охарактеризовать адсорбцию аналитически, определяя изменения концентрации раствора до и после достижения адсорбционного равновесия; 2) построить модель адсорбционной системы абстрагируясь от рассмотрения физической сущности межфазного слоя, относя все отклонения его

свойств на не имеющую толщины математическую «поверхность раздела фаз».

Подход Гиббса стал чрезвычайно плодотворной теоретической базой для изучения свойств гетерогенных систем и поверхностных явлений.

В некоторых случаях очень полезно оперировать понятием **«абсолютная адсорбция»**, под которой понимают **концентрацию компонента в межфазном слое**, рассматриваемом как отдельная физически существующая фаза.

В отличие от гиббсовской величину абсолютной адсорбции обозначают буквой  $A$ . В привычных для нас символах

$$A_1 = \frac{c_{1s}V_s}{s} = \frac{N_{1s}n_s}{s}. \quad (6.21)$$

Абсолютная адсорбция может так же относиться к единице массы или веса адсорбента.

Совершенно очевидно, что абсолютную адсорбцию можно определить только зная объем или толщину межфазного слоя. Величины эти экспериментально практически неопределимы. Однако в рамках тех или иных допущений оценить величину абсолютной адсорбции возможно.

Метод изучения поверхностных явлений, основанный на модели адсорбционной системы, где межфазный слой представляется отдельной фазой, впервые разработан в работах Гуггенгейма и называется **«методом слоя конечной толщины»** или **«методом Гуггенгейма»**. Впоследствии этот метод получил развитие в работах Русанова.

Следуя логике Гиббса, химические потенциалы фазы в гетерогенной системе можно представить как сумму значений потенциалов объемной фазы и избыточной величины потенциала, приписываемой поверхности раздела фаз. В частности энергия Гиббса и полный дифференциал энергии Гиббса запишутся в виде:

$$G = G^V + G^E, \quad (6.22)$$

$$dG^E = V^E dp - S^E dT + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E . \quad (6.23)$$

В изобарно-изотермических условиях

$$dG^E = \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E . \quad (6.24)$$

Вследствие однородности энергии Гиббса как функции по теореме Эйлера:

$$G^E = \sigma s + \sum_i \mu_i n_i^E \quad (6.25)$$

Продифференцируем (6.25)

$$dG^E = s d\sigma + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^E + \sum_i n_i^E d\mu_i . \quad (6.26)$$

Приравнивая правые части (6.26) и (6.24), получаем:

$$s d\sigma + \sum_i n_i^E d\mu_i = 0 \quad (6.27)$$

Разделим (6.27) на  $s \neq 0$

$$d\sigma = - \sum_i \frac{n_i^E}{s} d\mu_i \quad (6.28)$$

По определению гиббсовской адсорбции

$$\frac{n_i^E}{s} = \Gamma_i . \quad (6.29)$$

Тогда

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i .$$

Уравнение (6.29) носит название «фундаментального уравнения адсорбционного равновесия Гиббса». Для однокомпонентной системы

$$d\sigma = -\Gamma d\mu . \quad (6.30)$$

В состоянии равновесия химический потенциал индивидуального вещества не зависит от величины поверхности ( $d\mu = 0$ ), следовательно,  $\sigma = const$  при  $s = var$ .

Для бинарной системы (растворитель – ПАВ)

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) . \quad (6.31)$$

В общем случае анализ развития событий по (7.31) невозможен, поскольку имеется одно уравнение и, как минимум, два неизвестных слагаемых. Однако в двух частных случаях расчет по (6.31) возможен и чрезвычайно важен.

1-й случай:  $d\mu_1 = 0$ . Такая ситуация реализуется для бесконечно разбавленных растворов. Поскольку в большинстве случаев молекулярные растворы ПАВ представляют собой весьма разбавленные растворы, постольку для них справедливы следующие выкладки:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (6.32)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad (6.33)$$

где  $a_2$  – термодинамическая активность ПАВ, в случае бесконечно разбавленного раствора совпадающая с его концентрацией. Окончательно:

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \approx -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}. \quad (6.34)$$

При этом концентрационная функция стоит и в знаменателе и числителе (6.34). Следовательно, не важно, в каких единицах измеряется концентрация\*.

2-й случай: предложен Гиббсом. Принять положение границы раздела фаз таким образом, чтобы  $\Gamma_1 = 0$ , тогда

$$\Gamma_2^1 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \approx -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}. \quad (6.35)$$

Верхний индекс в (6.35) указывает на то, что гиббсовская адсорбция второго

Размерность Гиббсовской адсорбции в (6.34) зависит от единиц выражения газовой постоянной и межфазного натяжения. Так как  $R$  относится к молю вещества,  $\sigma$  к единице площади, то  $[\Gamma] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$ . Тогда

$$R = 8,3144 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Компонента рассчитана для случая, когда  $\Gamma_1 = 0$ .

Расчет адсорбционного равновесия по (6.35) возможен, когда известна концентрационная зависимость межфазного натяжения  $\sigma = f(c_2)$ . Наиболее просто использовать гиббсовский метод для систем «раствор ПАВ – газ». Использовать (6.35) для изучения адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах напрямую нельзя, поскольку невозможно напрямую измерить межфазное натяжение на границе твердого тела. Однако и для такой системы уравнение адсорбции Гиббса оказывается полезным.

Запишем уравнение Гиббса – Дюгема для бинарного раствора (6.6):

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

Откуда:

$$d\mu_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\mu_2. \quad (6.36)$$

Подставляем (7.36) в адсорбционное уравнение Гиббса (7.31)

$$d\sigma = -(-\Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} d\mu_2 + \Gamma_2 d\mu_2) = (\Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} - \Gamma_2) d\mu_2 \quad (6.37)$$

Выразим  $\frac{d\sigma}{d\mu_2}$  из (6.37) и подставим в (6.35), после чего разделим левую и правую часть полученного уравнения на  $N_2$

$$\Gamma_2^1 = N_2 \left( \frac{\Gamma_2}{N_2} - \frac{\Gamma_1}{N_1} \right). \quad (6.38)$$

Из (6.38) следует важный вывод: если состав раствора задан ( $N_1 = (1 - N_2) = \text{const}$ ), то величина адсорбции  $\Gamma_2^1$  определена однозначно.

Примем допущение, вполне приемлемое для изобарно-изотермических условий, а именно, что число молей компонентов в поверхностном слое неизменно  $n_s = n_{1s} + n_{2s}$ , из которого с неизменностью вытекает, что адсорбция одного компонента означает десорбцию другого:

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2. \quad (6.39)$$

Тогда уравнение (6.37) запишется в виде:

$$d\sigma = \left( \Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} - \Gamma_2 \right) d\mu_2 = -\frac{\Gamma_2}{N_1} d\mu_2,$$

Откуда

$$\Gamma_2 = -(1 - N_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2} = -(1 - N_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (6.40)$$

Уравнение (6.40) по структуре похоже на (6.34), но выполняется при любых концентрациях. Уравнение (6.40) при  $N_2 \rightarrow 0$  переходит в адсорбционное уравнение Гиббса (6.37) для адсорбции из бесконечно-разбавленных растворов. Хотя уравнение (6.40) справедливо для всего диапазона концентраций, применение его ограничивается знанием (или незнанием) функциональной зависимости  $\sigma = f(n_2)$ . Для случая адсорбции на твердых телах такая зависимость неизвестна. Однако (6.40) позволяет проанализировать форму изотерм гиббсовской адсорбции.

Следствия, вытекающие из (6.40):

- 1) Знак  $\Gamma_2$  определяется знаком  $\frac{d\sigma}{da_2}$ .

Если во всем диапазоне концентраций  $\frac{d\sigma}{da_2} < 0$ , т.е. межфазное натяжение при увеличении активности 2-го компонента падает, то адсорбция 2-го компонента положительна. Это означает, что второй компонент во всем диапазоне концентраций адсорбируется лучше, чем первый. Изотерма адсорбции имеет выпуклый вид.  $\Gamma_2 = 0$  при  $N_2 = 0$  и при  $N_2 = 1$ .

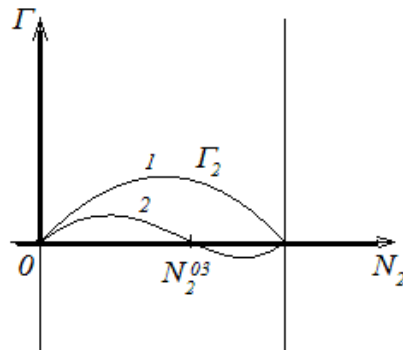


Рис. 6.2. Изотермы гиббсовской адсорбции из бинарного раствора на твердом адсорбенте

2) Производная  $\frac{d\sigma}{da_2}$  меняет знак при некотором составе раствора. Пусть, как это изображено на **рис. 6.2** сначала знак производной отрицательный, а затем становится положительным. Тогда изотерма адсорбции пересечет ось абсцисс. На первом участке лучше адсорбируется 2-й компонент. На втором – первый. Обычно такая ситуация возникает, когда оба компонента имеют близкие по величине адсорбционные способности.  $\Gamma_2 = 0$  не только при  $N_2 = 0$  и  $N_2 = 1$ ,  $\Gamma_2 = 0$  при некотором составе раствора  $N_2^{az}$ , когда оба компонента адсорбируются одинаково.

С другой стороны, согласно уравнению (6.19)

$$\Gamma_2 = \frac{n_{2S}^E}{s} = \frac{n_s(N_{2S} - N_{2P})}{s},$$

$\Gamma_2 = 0$  при  $N_{2S} = N_{2кон}$ , т.е. состав поверхностного слоя и раствора одинаковы. Это – явление адсорбционной азеотропии. Это значит, что при  $N_2^{az}$  нет разделения раствора, оба компонента адсорбируются одинаково.

3) Так как  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ , изотермы адсорбции компонентов бинарного раствора будут симметричны относительно оси абсцисс (оси состава). Говоря по-другому, изотерма адсорбции одного компонента является зеркальным отражением изотермы адсорбции другого компонента.

Запишем уравнение гиббсовской избыточной адсорбции, используя понятие абсолютной адсорбции.

Следуя ранее принятым обозначениям:

$n$  – число молей в бинарной системе

$$n = n_L + n_s; \quad (6.41)$$

где  $n_L$  – число молей в объеме раствора, без поверхностного слоя;  $n_s$  – число молей поверхностного слоя.

Из определения абсолютной адсорбции:

$$n_s = A_1 s + A_2 s, \quad (6.42)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – абсолютные адсорбции 1-го и 2-го компонента соответственно;  $s$  – величина поверхности раздела фаз.

Если  $n_{1L}$  и  $n_{2S}$  – аналитически определяемое количество молей компонентов бинарного раствора в его объемной части после адсорбции, то

$$n = n_L + n_S = n_{1L} + n_{2L} + A_1 s + A_2 s. \quad (6.43)$$

Обозначим мольные доли компонентов в исходном растворе в отсутствии адсорбента (границы раздела фаз) –  $N_{10}$  и  $N_{20}$ ; мольную долю первого компонента в объемной фазе равновесного с адсорбентом раствора  $N_{1P}$  и  $N_{2P}$ .

Тогда:

$$N_{10} = \frac{n_{1L} + A_1 s}{n}; \quad N_{1P} = \frac{n_{1L}}{n_{1L} + n_{2L}}. \quad (6.44)$$

По определению гиббсовской адсорбции

$$\Gamma_1 = \frac{n(N_{10} - N_{1P})}{s}. \quad (6.45)$$

Подставляя в (6.45) значения  $n$ ,  $N_{10}$  и  $N_{1P}$  из (9.43, 9.44) легко получить своеобразное уравнение изотермы адсорбции  $\Gamma = f(N)$ :

$$\Gamma_1 = A_1 \cdot N_{2P} - A_2 N_{1P} = A_1(1 - N_{1P}) - A_2 N_{1P} \quad (6.46)$$

или

$$\Gamma_1 = N_{1P} \cdot N_{2P} \left( \frac{A_1}{N_{1P}} - \frac{A_2}{N_{2P}} \right) = N_{1P}(1 - N_{1P}) \left( \frac{A_1}{N_{1P}} - \frac{A_2}{1 - N_{2P}} \right). \quad (6.47)$$

Уравнения (6.46) и (6.47) имеют две особенности:

1) Гиббсовская адсорбция в бинарном растворе аддитивна по составу из вкладов каждого компонента;

2) В уравнении (6.47) выражение в скобках есть разность коэффициентов распределения компонентов между объемной и поверхностной фазами.

Проанализируем ход изотермы адсорбции, выраженной уравнением (6.47)

1) Если коэффициент распределения 1-го компонента при всех составах раствора больше коэффициента распределения 2-го компонента, т.е. если

$$\frac{A_1}{N_{1P}} > \frac{A_2}{N_{2P}},$$

то  $\Gamma_1 > 0$  во всем диапазоне концентраций. Изотерма адсорбции – выпуклая кривая.

2) Сомножитель  $N_{1P} \cdot N_{2P}$  обращает изотерму адсорбции в нуль при  $N_{1P} = 0$  и  $N_{1P} = 1$  ( $N_{2P} = 0$ ). Если бы  $A_1 = const$  и  $A_2 = const$  при изменении состава, то можно было бы ожидать максимума на выпуклой кривой при  $N_1 = 0,5$ . Однако в реальности этого не происходит, поскольку  $A_1$  и  $A_2$  меняются при изменении состава раствора. Изменяются и коэффициенты активности.

3) Если  $\frac{A_1}{N_{1P}} < \frac{A_2}{N_{2P}}$ , т.е. коэффициент распределения 1-го компонента меньше, чем второго при всех составах, то кривая изотермы отрицательна и вогнута. Минимум в общем случае не приходящийся на  $N_{1P} = 0,5$ .

4) Когда коэффициенты распределения компонентов близки, их разность может поменять знак. В этом случае изотерма меняет знак и в точке пересечения с осью абсцисс, наблюдается **адсорбционная азеотропия**, определяемая равенством коэффициентов распределения и характеризующаяся невозможностью разделить компоненты такого состава адсорбционным способом (при данном адсорбенте и температуре).

### 6.1. Элементы термодинамики адсорбции, изложенной по методу Гуггенгейма

Согласно концепции Гуггенгейма, поверхностный слой рассматривается как полноценная фаза, характеризующаяся своими объемом, составом, термодинамическими потенциалами. Поверхностная фаза находится в термодинамическом равновесии с объемной фазой раствора.

Подход Гуттенгейма зачастую называют «методом поверхностного (адсорбционного) слоя конечной толщины».

Согласно методу Гиббса, вся жидкая фаза, включая поверхностный слой, однородна и обладает внутренней энергией  $U_L$ . Если имеется математическая поверхность, названная Гиббсом поверхностью раздела фаз, то она служит носителем избыточной (положительной или отрицательной) внутренней энергии

$$U = U_L + U^E. \quad (6.48)$$

Количество вещества, например количество молей первого компонента  $n_1$  также имеет одинаковую плотность во всем объеме жидкой фазы и составляет величину  $n_{1L}$ , но поверхность раздела фаз несет избыток (положительный или отрицательный, поскольку количество вещества как и энергия является величиной скалярной, но алгебраической, знак которой зависит от выбранного стандартного состояния (точки отсчета) вещества  $n_1^E$  таким образом, что

$$n_1 = n_L + n^E, \quad (6.49)$$

или иначе

$$n_1 = c_1 V + V_s (c_{1s} - c_{1p}), \quad (6.50)$$

где  $V$  – объем раствора, включая и поверхностный слой;  $c_{1p}$  – объемная концентрация (равновесная) во всем объеме фазы;  $V_s$  – объем поверхностного слоя (гипотетический);  $c_{1s}$  – объемная концентрация первого компонента в гипотетическом поверхностном слое.

Гиббсовская адсорбция также описывается в понятии избыточного количества вещества, приходящегося на единицу поверхности раздела фаз.

$$\Gamma_1 = \frac{n_1^E}{s} = \frac{n_{1L} - n_1^V}{s} = \frac{c_1 V + V_s (c_{1s} - c_1) - c_1 V}{s} = \frac{V_s (c_{1s} - c_1)}{s} = \frac{V (c_{01} - c_1)}{s}. \quad (6.51)$$

Гиббсовская адсорбция легко рассчитывается, но зависит от выбора единиц измерения концентрации, в том числе и по физическому смыслу.

Метод Гуггенгейма рассматривает поверхностный слой как реально существующую фазу. Адсорбция по Гуггенгейму это абсолютная (полная) адсорбция, имеющая однозначный физический смысл: количество адсорбируемого вещества в поверхностной фазе, приходящееся на единицу поверхности адсорбента.

$$A_1 = \frac{c_1^S V_S}{S} = \frac{n_1^S}{S}. \quad (6.52)$$

Понятие абсолютной адсорбции проще и необходимо для прикладных целей теории решения задач адсорбционных равновесий. Однако величину абсолютной адсорбции нельзя рассчитать. Методы Гуггенгейма и Гиббса дополняют друг друга. В растворах ПАВ в силу многотысячекратного превышения концентрации ПАВ в поверхностном слое по сравнению с объемом разница между абсолютной и избыточной адсорбцией нивелируется таким образом, что:

$$A \approx \Gamma.$$

Если, согласно концепции Гуггенгейма поверхностный (адсорбционный) слой представить как самостоятельную фазу, равновесную объемной фазе, то к системе можно применить принцип гетерогенного равновесия Гиббса, согласно которому химические потенциалы компонента  $i$ , распределенного в сосуществующих равновесных фазах, равны между собой:

$$\mu_{iS} = \mu_{iP},$$

где  $\mu_{iS}$  – химический потенциал  $i$ -го компонента (растворителя или растворенного вещества – ПАВ) в поверхностном (адсорбционном) слое,  $\mu_{iP}$  – химический потенциал  $i$ -го компонента в равновесной объемной фазе раствора.

Если концентрацию выразить через мольные доли, то:

$$\mu_{iS} = \mu_{iS}^0 + RT \ln a_i^S = \mu_{iS}^0 + RT \ln N_i^S \gamma_i^S, \quad (6.53)$$

$$\mu_{iP} = \mu_{iP}^0 + RT \ln a_i^P = \mu_{iP}^0 + RT \ln N_i^P \gamma_i^P; \quad (6.54)$$

где  $a_i^S, a_i^P$  – термодинамические активности  $i$ -го компонента соответственно в адсорбционном слое и в равновесном растворе,  $\gamma_i^S, \gamma_i^P$  – коэффициенты активности в соответствующих фазах.

Если в состоянии равновесия выполняется (?), то:

$$\mu_{iS}^0 - \mu_{iP}^0 = RT \ln a_i^P - RT \ln a_i^S = -RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^P} = -RT \ln \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P} \quad (6.55)$$

Разность в левой части уравнения (7.55) есть работа переноса моля  $i$ -го компонента из раствора в адсорбционный слой.

Обозначим:

$$\Delta G_i^0 = \mu_{iS}^0 - \mu_{iP}^0, \quad (6.56)$$

стандартная энергия Гиббса распределения  $i$ -го компонента.

Величина  $\Delta G_i^0$  определяется природой раствора и адсорбента и выбором стандартного состояния.

Разность в правой части:

$$-RT \ln \frac{a_i^S}{a_i^P} = \Delta G_i^0 \quad (6.57)$$

есть уравнение изотермы Вант-Гоффа.

Обозначим:  $K_i$  – константа распределения  $i$ -го компонента между равновесными объемной и поверхностной фазами

$$K_i = \frac{a_i^S}{a_i^P} = \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P}.$$

Тогда:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i. \quad (6.58)$$

Константа распределения определяется природой раствора и адсорбента; не зависит от концентрации раствора и, при неизменном способе задания стандартного состояния, зависит только от температуры и давления.

Иногда константу распределения записывают в виде:

$$K_i = \frac{N_i^S \gamma_i^S}{N_i^P \gamma_i^P} = \frac{N_i^S}{N_i^P} \cdot \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^P} = K_{Ni} \cdot \varphi_i \quad (6.59)$$

где  $K_{Ni}$  – коэффициент распределения, величина которого меняется в зависимости от состава раствора,  $\varphi_i$  – поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность раствора и поверхностного слоя.

В трех случаях  $\varphi_i = 1$  и  $K_i = K_{Ni}$

1) В идеальных системах, причем идеальными должны быть обе равновесные фазы;

2) В бесконечно-разбавленных по одному компоненту системах;

3) При случайном совпадении, когда  $\gamma_i^S = \gamma_i^P$ .

Если  $\varphi_i = 1$ , то

$$N_i^S = K_{Ni} \cdot N_i^P.$$

Это уравнение закона Генри, а  $K_{Ni}$  – играет роль константы Генри.

В бинарных растворах всегда присутствуют два компонента (растворитель и растворенное вещество – ПАВ).

Запишем уравнение (6.58) для 1-го и 2-го компонентов

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1, \quad (6.60)$$

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2$$

Вычтем второе уравнение из первого:

$$\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -RT \ln K_1 + RT \ln K_2 = RT \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (6.61)$$

или

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{\frac{\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0}{RT}} = K_p.$$

$K_p$  – термодинамическая константа, называемая термодинамической константой разделения или константой адсорбционного равновесия или просто константой адсорбции.

Константа адсорбции характеризует адсорбционную способность компонентов раствора; определяется природой раствора и адсорбента, выбором стандартных состояний компонентов во всех фазах.

При неизменности всех прочих условий  $K_p$  не зависит от состава раствора и зависит только от температуры и давления.

Константу адсорбционного равновесия можно выразить в следующем виде:

$$K_{21} = \frac{N_2^S N_1^P}{N_1^S N_2^P} \cdot \frac{\gamma_2^S \gamma_1^P}{\gamma_1^S \gamma_2^P} = \frac{N_2^S N_1^P}{N_1^S N_2^P} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = K_p \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \quad (6.62)$$

Величину  $K_p$  называют **концентрационной константой адсорбционного равновесия**, подчеркивая ее отличие от термодинамической константы. Из вида уравнения (7.62) ясно, что концентрационная константа зависит от состава раствора.

Выразим мольные доли первого компонента через концентрацию второго:

$$\begin{aligned} N_1^P &= (1 - N_2^P), \\ N_1^S &= (1 - N_2^S). \end{aligned}$$

Тогда:

$$K_p = \frac{N_2^S (1 - N_2^P)}{(1 - N_1^S) N_2^P}.$$

Отсюда следует:

$$N_2^S = \frac{K_p N_2^P}{1 + N_2^P (K_p - 1)}. \quad (6.63)$$

Уравнение (7.63) есть уравнение изотермы адсорбции  $N_2^S = f(N_2^P)$ , выведенное на основе концепции Гуттенгейма.

Вид изотермы адсорбции позволяет провести прямую аналогию с химической реакцией обмена. Такая реакция протекает по уравнению:



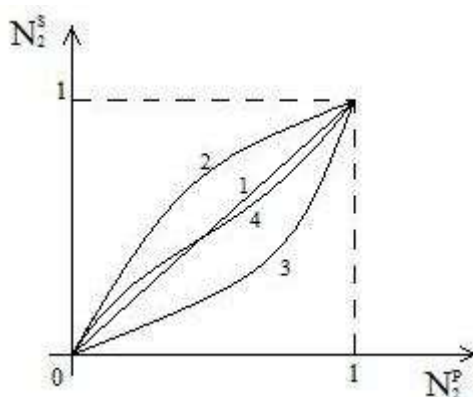
Концентрационная константа равновесия реакции (6.64) при выражении концентрации в мольных долях принимает вид:

$$K_p = \frac{N_{AP} \cdot N_{BS}}{N_{AS} \cdot N_{BP}}. \quad (6.65)$$

Если принять, что реагенты  $AS$  и  $BS$  есть адсорбированные компоненты 1 и 2, а  $AP$  и  $BP$  есть компоненты 1 и 2, но соответственно в растворе, то вид констант равновесия (6.65) и (6.62) полностью совпадут.

Отсюда следует, что закономерности обменной (вытеснительной) адсорбции моделируются обменной химической реакцией.

Проанализируем ход изотерм адсорбции, описываемых уравнением (6.63) при всех составах раствора (**рис. 6.3**).



**Рис. 6.3.** Изотермы адсорбции двухкомпонентной системы: 1)  $K_p = 1$ ; 2)  $K_p \gg 1$ ; 3)  $K_p \ll 1$ ; 4)  $K_p \approx 1$

1) Если  $K_p = 1$ , то  $N_2^S = N_2^P$ , изотерма представляет собой прямую-диагональ квадрата. В этом случае реализуется гипотетическая ситуация, когда адсорбционные способности компонентов одинаковы.

2)  $K_p \gg 1$ , то значения  $N_2^S$  будут всегда больше  $N_2^P$ . Кривая изотермы будет выпуклой. При малых концентрациях 2-го компонента в растворе  $N_2^S \approx K_p N_2^P$ , т.е. при малых концентрациях выполняется закон Генри и изотерма адсорбции представляет отрезок прямой. При  $N_2^P = 0$  и  $N_2^P = 1$   $N_2^S = 0$ .

3)  $K_p \ll 1$ , изотерма будет вогнутой. При малых концентрациях  $N_2^S \approx K_p N_2^P$ . Снова выполнение закона Генри и изотерма – отрезок прямой.

4)  $K_p \approx 1$ . В этом случае адсорбционные способности компонентов близки и возможно пересечение диагонали квадрата изотермой адсорбции. В точке пересечения реализуется явление адсорбционной азеотропии.

Фактически используя метод Гуггенгейма при анализе изотермы адсорбции, мы пришли к тем же выводам, что и в методе Гиббса.

Разница в том, что концентрацию компонентов в поверхностном слое ( $N_i^s$ ), рассматриваемого в методе Гуггенгейма, трудно рассчитать.

## 6.2. Метод расчета абсолютной адсорбции

По методу Гиббса на основании экспериментальных данных принципиально несложно получить уравнение изотермы адсорбции

$$\Gamma_2 = f(N_2) = \frac{n(N_{10} - N_{1P})}{S}.$$

Запишем уравнение изотермы адсорбции, выведенное по методу Гуггенгейма (6.63):

$$N_{2S} = \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)}; \quad (6.66)$$

Если в поверхностном слое находится  $n_s$  молей вещества, так, что.

$$n_{1S} + n_{2S} = n_s, \quad (6.67)$$

то, разделив (6.67) на  $S$ , получим

$$\frac{n_{1S}}{S} + \frac{n_{2S}}{S} = \frac{n_s}{S} = A_1 + A_2. \quad (6.68)$$

Учитывая, что

$$N_{2S} = \frac{n_{2S}}{n_s} = \frac{A_2 S}{n_s}, \quad (6.69)$$

перепишем (6.66)

$$A_2 = \frac{n_s}{S} \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \quad (6.70)$$

$$\begin{aligned} A_1 = \frac{n_s}{S} - A_2 &= \frac{n_s}{S} - \frac{n_s}{S} \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} = \frac{n_s}{S} \left( 1 - \frac{K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \right) = \\ &= \frac{n_s}{S} \frac{1 + N_{2P}K_P - N_{2P} - K_P N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} = \frac{n_s}{S} \left( \frac{1 - N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \right) = \frac{n_s}{S} \cdot \frac{N_{1P}}{1 + N_{2P}(K_P - 1)} \end{aligned} \quad (6.71)$$

Вспомним уравнение (6.46) в котором гиббсовская адсорбция представлена аддитивной функцией абсолютных адсорбций компонентов

$$\Gamma_2 = A_2 N_{1P} - A_1 N_{2P}.$$

Подставим значения  $A_1$  и  $A_2$  из (6.70) и (6.71) в это уравнение

$$\Gamma_2 = \frac{n_s}{S} \frac{K_p N_{2P} N_{1P}}{1 + N_{2P}(K_p - 1)} - \frac{n_s}{S} \frac{N_{1P} N_{2P}}{1 + N_{2P}(K_p - 1)} = \frac{n_s}{S} \frac{N_{1P} N_{2P} (K_p - 1)}{1 + N_{2P}(K_p - 1)}. \quad (6.72)$$

Однако, как это показано выше, по экспериментальным данным можно вычислить значение гиббсовской адсорбции по уравнению

$$\Gamma_2 = \frac{(N_{20} - N_{2P})n}{S}.$$

Приравняем правые части (6.71 и (6.72), и преобразуем полученное уравнение:

$$\frac{N_{1P} N_{2P}}{(N_{20} - N_{2P})n} = \frac{1}{n_s} N_{2P} + \frac{1}{n_s (K_p - 1)}. \quad (6.73)$$

В координатах  $\frac{N_{1P} N_{2P}}{(N_{20} - N_{2P})n} = f(N_{2P})$  уравнение (6.73) представляет собой линейную зависимость (рис. 6.4).

Коэффициенты линейного уравнения (6.73) позволяют рассчитать значения  $K_p$  и  $n_s$ .

Подставляя найденные величины  $n_s$  и  $K_p$  в (6.70) и (6.71) получим искомые значения  $A_1$  и  $A_2$ .

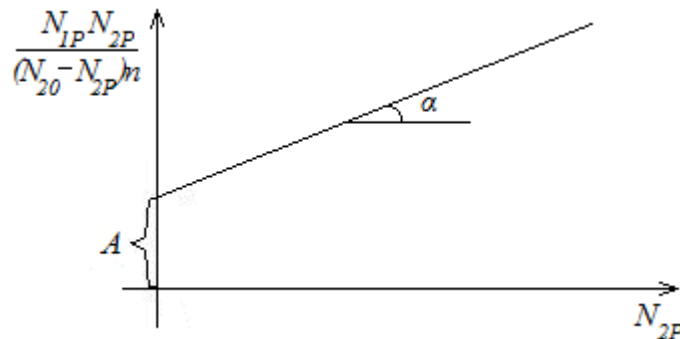


Рис. 6.4. Графическая обработка результатов эксперимента по адсорбции

из бинарного раствора  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n_s}, A = \frac{1}{n_s (K_p - 1)}.$

Абсолютная адсорбция компонента раствора называется **парциальной адсорбцией**. Соответственно, уравнения (6.70) и (6.71) – **изотермы парциальных адсорбций** компонентов бинарного раствора.

Приведенный выше метод расчета парциальных адсорбций должен быть сопровождается некоторыми положениями:

1) При выводе расчетных уравнений использовались только концентрации (мольные доли), а не термодинамические активности. Вместо термодинамической константы равновесия  $K_{12}$  в расчете использовалась концентрационная константа  $K_p$ . Поэтому строго говоря, приведенный метод справедлив только для идеальных систем, причем идеальным должен быть не только раствор, но и поверхностная фаза.

2) Приравнивая нулю дифференциал  $\Gamma_2$  или  $\Gamma_1$ , в виде функции (6.72) можно определить экстремум. Не приводя расчета, констатируем, что абсцисса экстремум приходится на  $N_{2P_{\max}} \approx \frac{1}{1 + \sqrt{K_p}}$ . Положение максимума тем ближе к началу координат, чем больше величина  $K_p$ , т.е. чем лучше адсорбируется 2-й компонент.

3) При нормальном давлении и умеренных температурах смеси газов наиболее близки к идеальным растворам. Экспериментальное определение парциальных адсорбций проводят из паровой фазы бинарного раствора (оба компонента летучи), контролируя изменение веса адсорбента и анализируя состав раствора, равновесного с паровой фазой. Однако и этот метод не абсолютно строгий, поскольку не исключает неидеальность поверхностной фазы.

### 6.3. Влияние температуры на адсорбцию из растворов

Рассматривая адсорбцию как процесс перераспределения вещества между объемной и поверхностной фазой или как обменную реакцию, мы

ранее вывели уравнение для стандартной энергии Гиббса адсорбции в виде изотермы Вант-Гоффа :

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i .$$

Зависимость константы распределения  $i$ -го компонента от температуры задается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_i}{dT} = \frac{\Delta H_i^0}{RT^2} , \quad (6.74)$$

где  $\Delta H_i^0$  – **стандартная энтальпия адсорбции**  $i$ -го компонента раствора.

Если пренебречь отклонениями системы от идеальности, то из вида уравнения (6,74) очевидно, что с выделением теплоты при адсорбции ( $\Delta H_i < 0$  , экзотермический процесс) повышение температуры ведет к уменьшению константы адсорбции, т.е. адсорбция  $i$  -го компонента уменьшается. Обратное также верно: при эндотермическом процессе увеличение температуры ведет к повышению адсорбции.

Интегрирование (6.74) при условии постоянства  $\Delta H_i$ , что приблизительно выполняется для небольшого интервала изменения температур, дает линейную зависимость

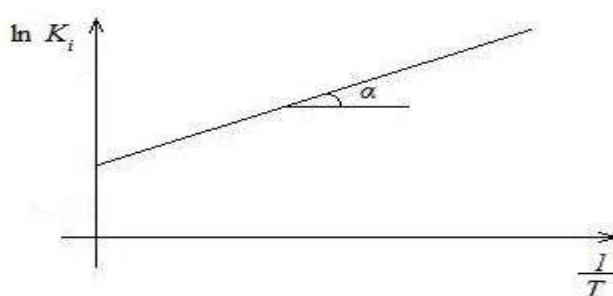
$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_i^0}{RT} + c , \quad (6.75)$$

где  $c$  – постоянная интегрирования.

Уравнение (6.75) дает принципиальную возможность вычисления величины  $\Delta H_i^0$  по значениям  $K_i$  при минимум двух температурах не прибегая к сложному калориметрическому эксперименту. Для этого строят график зависимости  $\ln K_i$  от обратной термодинамической температуры (рис. 6.5).

Если известны величины  $\Delta G_i^0$  и  $\Delta H_i^0$ , можно рассчитать **стандартное изменение энтропии** при адсорбции  $i$ -го компонента

$$\Delta S_i^0 = \frac{\Delta H_i^0 - \Delta G_i^0}{T} . \quad (6.76)$$



**Рис. 6.5.** Зависимость натурального логарифма константы адсорбции

*i*-го компонента от температуры.  $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_i^0}{R}$ .

Формулы (6.74 – 6.76) непосредственно можно использовать для анализа развития событий только в однокомпонентных системах, т.е. при рассмотрении адсорбции газов и паров. В отсутствии химического превращения адсорбированного вещества, можно из самых общих соображений предположить, что адсорбционный слой газообразного вещества на твердой поверхности представляет собой более структурированное состояние вещества, чем в газовой фазе. Изменение энтропии при адсорбции в таком случае должно быть отрицательным. Поскольку адсорбция – самопроизвольно протекающий процесс, уменьшение энтропии должно компенсироваться отрицательной величиной изменения энтальпии. Это означает, что адсорбция газообразных веществ, не отягощенная хемосорбцией, сопровождается выделением теплоты. В этом случае увеличение температуры должно приводить к уменьшению значения константы адсорбционного равновесия, т.е. к десорбции. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают адекватность предложенной модели, что нашло применение в различных областях химической технологии.

При адсорбции из растворов мы имеем как минимум двухкомпонентную систему, поэтому выкладки необходимо продолжить.

Для каждого компонента бинарного раствора ранее (?) нами были приведены формулы:

$$K_1 = \frac{N_{1S}\gamma_{1S}}{N_{1P}\gamma_{1P}}; \quad K_2 = \frac{N_{2S}\gamma_{2S}}{N_{2P}\gamma_{2P}}$$

$$K_{21} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{N_{2S} \cdot N_{1P}}{N_{2P} \cdot N_{1S}} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = K_P \frac{\varphi_2}{\varphi_1}.$$

Если значения  $K_{21}$  известны при нескольких температурах, то

$$\Delta G_{21}^0 = -RT \ln K_{21} = -RT \ln \frac{K_2}{K_1} = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 \quad (6.77)$$

**т.е. стандартная энергия Гиббса процесса адсорбции из раствора есть разность стандартных энергий Гиббса адсорбций компонентов.**

Уравнение изобары Вант-Гоффа для бинарного раствора запишется в виде:

$$\frac{d \ln K_{21}}{dT} = \frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2}. \quad (6.78)$$

Подставим в (7.78) значение  $K_{21}$  из (7.77) с учетом (7.74):

$$\frac{d \ln K_{21}}{dT} = \frac{d \ln K_2}{dT} - \frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta H_2^0}{RT^2} - \frac{\Delta H_1^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2} \quad (6.79)$$

Откуда следует

$$\Delta H_{21}^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \quad (6.80)$$

**т.е. изменение энтальпии процесса адсорбции есть разница изменения энтальпии компонентов раствора**, но тогда и характер зависимости константы равновесия определяется разностью теплот адсорбции компонентов.

Если адсорбция компонентов не сопровождается химическими превращениями, т.е.  $\Delta H_i^0 < 0$ , то возможны два случая:

1) При  $\Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$   $\frac{d \ln K_{21}}{dT} < 0$ , тогда повышение температуры ведет к десорбции.

2) При  $\Delta H_2^0 > \Delta H_1^0$   $\frac{d \ln K_{21}}{dT} > 0$ , тогда повышение температуры ведет к увеличению адсорбции.

Таким образом, при адсорбции из растворов изменение температуры может привести как к увеличению, так и к уменьшению адсорбции. Из этого следует, что изменение температуры может служить методом изменения селективности извлечения целевого компонента из раствора адсорбционным способом.

Действительно, при уменьшении величины  $K_p$  следует ожидать падения значений  $N_{2S}$ ,  $A_2$ , и  $\Gamma_2$ , но соответственно возрастут величины  $N_{1S}$ ,  $A_1$  и  $\Gamma_1$ , поскольку  $N_{1S} = 1 - N_{2S}$ ;  $A_1 = \frac{n_S N_{1P}}{1 + (K_p - 1)N_{2P}}$  а  $\Gamma_2 = -\Gamma_1$ .

Интегрирование уравнения изобары Вант-Гоффа (?) при допущении о неизменности величины  $\Delta H_{21}$  в изучаемом интервале температур дает возможность графического вычисления величины теплоты адсорбции:

$$\ln K_{21} = -\frac{\Delta H_{21}^0}{RT^2} + c_2, \quad (6.81)$$

где  $c_2$  – постоянная интегрирования.

Тангенс угла наклона прямой  $\ln K_{21} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 6.6) определяет величину  $\Delta H_{21}^0$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{21}^0}{R}. \quad (6.82)$$

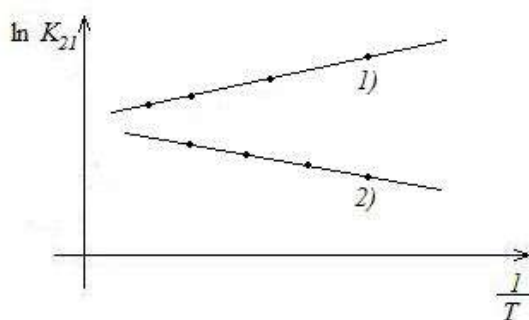


Рис. 6.6. Зависимость константы адсорбционного равновесия от температуры  
1)  $\Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$ , 2)  $\Delta H_2^0 > \Delta H_1^0$ .

Практическое применение изложенных выше методов определения термодинамических потенциалов адсорбции из растворов затруднено не-

обходимостью знания термодинамических активностей компонентов в растворе и в адсорбционном слое или коэффициентов активности. Поэтому на практике вместо  $K_{21}$  используют чаще  $K_p$ . В этом случае получают оценочные характеристики, которых зачастую бывает достаточно для инженерных расчетов.

Следует отметить, что понимание того факта, что состояние вещества отражается его термодинамической активностью, определяет понимание возможности управлять адсорбционным процессом целенаправленно воздействуя на активности компонентов. Однако это – тема отдельного исследования.

Термодинамический подход к изучению адсорбции – мощный метод познания этого явления. Однако, далеко не единственный. Существуют и многие другие подходы, которые можно очень грубо охарактеризовать как «модельные». Термодинамические методы абстрагируются от индивидуальных свойств вещества и механизмов процессов, приводящих к тому или иному состоянию адсорбционной системы. Модельные методы, напротив, описывают ход событий исходя из физических свойств частиц, образующих систему, и моделируя динамические процессы взаимодействия этих частиц. К сожалению, модели растворов и особенно водных растворов электролитов пока не настолько адекватны, чтобы количественно описать свойства таких систем.

#### **6.4. Влияние электролитической диссоциации молекул растворенного вещества на структуру растворов**

Электролитическая диссоциация представляет собой явление распада молекулы растворенного вещества на несколько частиц (как минимум на две), имеющих положительный и отрицательный заряд, кратный по величине заряду электрона. М. Фарадей назвал образующиеся положительно заряженные частицы катионами, а отрицательные анионами. По

способности проводить электрический ток такие растворы названы растворами электролитов. Понятие электролитической диссоциации ввел С. Аррениус в 1887 г. за создание теории электролитической диссоциации С. Аррениус удостоен в 1903 г. Нобелевской премии по химии.

Электролитической диссоциации при растворении и расплавлении подвержены ионные кристаллы, что дает повод рассматривать такие кристаллы как гигантскую полимерную молекулу. Частичной электролитической диссоциации подвержены некоторые растворители, в частности – вода.

Причины электролитической диссоциации обусловлены природой растворителя и растворенного вещества. С термодинамической точки зрения эти причины могут быть условно разделены на 2 вида: первый – энергетический (энтальпийный), второй – структурный (энтальпийный). Способность вещества ослаблять внешнее электростатическое поле определяется величиной диэлектрической проницаемости –  $\epsilon$ , которая в большей степени обусловлена полярностью молекул. Молекулы в целом электрически нейтральны, но несимметричное распределение электрических зарядов по ее объему, вызванное строением молекулы или индуцированием внешним электрическим полем приводит к поляризации молекул. Растворители с высокой диэлектрической проницаемостью ослабляют ионную химическую, провоцируя разрыв молекулы на ионы в результате теплового движения. Происходит **диссоциация** молекул в растворе. С другой стороны, молекулы растворителя реагируют с образовавшимися ионами. Происходит **сольватация** растворенного вещества. Баланс энтальпий сольватации и диссоциации способствует или препятствует электролитической диссоциации. Величина диэлектрической проницаемости для воды –  $\epsilon_{H_2O} = 78,3 (T = 298K)$ , перхлорэтилена –  $\epsilon_{C_2Cl_4} = 2,2 (T = 293K)$ .

Другими словами: вода ослабляет ионную химическую связь почти в 80 раз, а перхлорэтилен – только в 2 раза. Отсюда следует ожидать, что

электролитическая диссоциация в воде в несколько десятков раз вероятнее, чем в перхлорэтилене.

Структурный фактор электролитической диссоциации в растворах заключается в изменении энтропии всей системы при образовании раствора. Увеличение числа частиц в растворе за счет электролитической диссоциации, безусловно ведет к увеличению энтропии. Сольватация как процесс образования структур в растворе уменьшает энтропию системы. С другой стороны, растворитель, особенно если он полярный, например вода, обладает своей собственной жесткой структурой. Попадание в воду любых других молекул или ионов приводит к разрушению структуры растворителя, что сопровождается увеличением энтропии системы.

Итоговые результаты всех перечисленных факторов (и многих других) характеризует собственно процесс растворения и, возможно, сопровождающую его электролитическую диссоциацию.

Вода – полярная, сильно ассоциированная жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью. Поэтому в ней хорошо растворяются и диссоциируют многие соединения с ионной связью. Перхлорэтилен – неполярная, слабо ассоциированная жидкость с малой диэлектрической проницаемостью. Растворение в перхлорэтилене не сопровождается электролитической диссоциацией.

Проявление различных факторов как правило изменяется при изменении условий существования растворов. Так, например, в разбавленных водных растворах ПАВ превалирует энтальпийный фактор, при увеличении концентрации – энтропийный, причем таким образом, что в результате т.н. гидрофобного эффекта может произойти самоассоциация растворенных молекул ПАВ в мицеллы.

Многообразие различных взаимодействий в водных растворах электролитов сильно усложняет описание свойств таких систем. Поэтому ко-

личественной теории растворов электролитов, кроме случая предельно-разбавленных растворов, до настоящего времени не создано.

Способность вещества при растворении в данном растворителе диссоциировать на ионы характеризуется степенью электролитической диссоциации –  $\alpha$  (или просто степенью диссоциации).

$$\alpha = \frac{\text{количество диссоциировавших молекул}}{\text{исходное количество молекул}} . \quad (6.83)$$

По величине степени диссоциации растворы делятся на три группы:

- 1)  $\alpha = 0$  – растворы неэлектролитов;
- 2)  $0 < \alpha < 1$  – растворы слабых электролитов;
- 3)  $\alpha = 1$  – растворы сильных электролитов.

Растворы ПАВ в воде обычно относят к сильным электролитам. Однако не для всех ПАВ это справедливо, кроме того, в состоянии адсорбционных слоев или в составе мицелл создаются условия для неполной диссоциации молекул ПАВ. Необходимы тщательные эксперименты для окончательного решения этого вопроса.

Электролитическая диссоциация (1 – 1 электролитов)



как всякий процесс в равновесном состоянии подчиняется законам термодинамики.

Тогда константа равновесия электролитической диссоциации (или просто константа диссоциации) выразится соотношением:

$$K_{PD} = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{KA}} , \quad (6.85)$$

где  $a_i$  – термодинамические активности.

Если  $c$  – молярная концентрация электролита (слабого),  $\gamma_{\pm}$  – т.н. среднеионный коэффициент активности,  $\gamma_{KA}$  – коэффициент активности молекулярной формы электролита, то константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации

$$K_{PD} = \frac{c\alpha^2\gamma_{\pm}^2}{1 - \alpha\gamma_{KA}}. \quad (6.86)$$

Пренебрегая отклонениями от идеальности, что более или менее верно для разбавленных растворов, можно записать

$$\hat{E}_{DA} \approx \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \tilde{n}. \quad (6.87)$$

Формула (6.87) является математической записью **закона разбавления Оствальда** в соответствии с которым:

1) В бесконечно разбавленных растворах происходит полная диссоциация  $c \rightarrow 0; \alpha \rightarrow 1$ ;

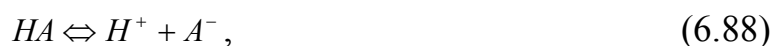
2) При увеличении концентрации степень диссоциации слабого электролита падает.

Электролитическая диссоциация в растворах ПАВ приводит к появлению нескольких ионов. Возникают вопросы: как это влияет на адсорбцию? Какие частицы адсорбируются лучше?

Если ПАВ – сильный электролит, то картина получается относительно простая. Молекулярная форма в растворе отсутствует. Для 1 – 1 электролитов в растворе имеются только 2 вида ионов, причем поверхностной активностью обладает только один ион, по знаку которого ПАВ относят к анионактивным или катионактивным. Второй ион – противоион поверхностно неактивен и имеет простейшее строение.

В случае ПАВ слабого электролита в растворе присутствуют как минимум 3 частицы: молекулярная форма, поверхностно-активный ион и противоион. Поверхностно-активными свойствами может обладать и молекулярная форма, причем очень часто ионная форма адсорбируется слабее. Помимо конкуренции этих двух форм ПАВ на адсорбционное равновесие может сильно влиять pH раствора.

Действительно, если диссоциирует слабый электролит – кислота



то концентрация поверхностно-активных форм:

$$c = c_{HA} + c_{A^-} . \quad (6.89)$$

Из выражения для константы диссоциации, заменяя активности концентрациями для разбавленного раствора, получаем:

$$c_{A^-} \approx \frac{K_{PD} \cdot c_{HA}}{c_{H^+}} . \quad (6.90)$$

Подставим в (6.89), откуда

$$c_{HA} = \frac{c}{1 + \frac{K_{PD}}{c_{H^+}}} . \quad (6.91)$$

Если превалирует адсорбция молекулярной формы, то увеличение рН раствора (уменьшение  $c_{H^+}$ ) приведет к уменьшению концентрации поверхностно-активной формы, т.е. к снижению адсорбции на фоне увеличения степени диссоциации и растворимости ПАВ.

Аналогично концентрация молекулярной формы поверхностно-активного основания



$$c_{ROH} = \frac{c}{1 + \frac{K_D}{c_{OH^-}}} . \quad (6.93)$$

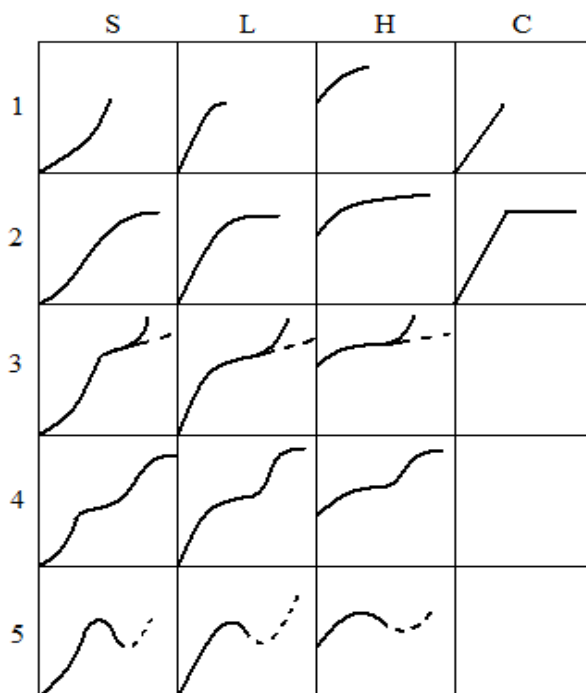
С увеличением рН (увеличением  $c_{OH^-}$ ) степень диссоциации и растворимость  $ROH$  снижается, но растет концентрация молекулярной формы  $c_{ROH}$ , а значит, растет и адсорбция.

### 6.5. Классификация по характеру изотерм адсорбции из растворов на поверхности твердых тел

Наиболее распространена классификация, предложенная Гильсом в 1960 г. Несколько позднее (в 1974 г.) под эту классификацию была подведена теоретическая база (рис. 6.7).

По характеру начального участка изотермы адсорбции объединены в четыре класса ( $S, L, H, C$ ). Внутри каждого класса выделены пять групп, отличающихся формой изотермы при более высоких концентрациях.

Класс  $L$  (ленгмюровские) характеризуется формой изотермы на начальном участке, которая выходит из начала координат. Класс  $L1$  не достигает насыщения, что чаще всего происходит из-за малой растворимости адсорбируемого вещества.  $L2$  – классическая ленгмюровская мономолекулярная адсорбция с насыщением. Изотермы  $L3$  и  $L4$  отображают формирование 2-го адсорбционного слоя, причем, во 2-м случае, в отличие от  $L3$ , наблюдается насыщение, что говорит о полном формировании 2-го слоя. Изотермы типа  $L5$  имеют максимум (или максимум и минимум), наличие которого по термодинамическим причинам невозможно.



**Рис. 6.7. Классификация изотерм адсорбции из растворов на твердых адсорбентах**

Неоднозначность изотермы означает, что одному состоянию компонента в поверхностной фазе отвечают несколько равновесных состояний этого же компонента в растворе, что противоречит гиббсовскому подходу к гетерогенному равновесию. Экстремумы на изотермах адсорбции из би-

нарных растворов могут быть вызваны неконтролируемыми другими компонентами (примеси, загрязнения) или изменением состояния растворенного вещества, например мицеллообразованием ПАВ.

Класс  $S$  ( $S$ -образный) имеет характерный признак – вогнутый начальный участок изотермы, обусловленный в основном взаимодействием «адсорбат – адсорбат». Ход кривых при увеличении концентрации аналогичен классу  $L$  и вызывается теми же причинами.

Более подробно процесс адсорбции ПАВ и её связь со структурой адсорбированных молекул и ионов описаны нами в работе [1].

## ГЛАВА 7. СТРУКТУРА МЕЖФАЗОВЫХ СЛОЕВ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Введение.** Неионогенные поверхностно-активные вещества — производные окиси этилена, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они являются хорошими моющими и стабилизирующими средствами, эмульгаторами и пенообразователями, не боящимися присутствия солей, регуляторами электрокинетических свойств поверхности волокон в водной среде и антиэлектростатиками, а также межфазовыми катализаторами и т.д.[1]

Все положительные свойства этих веществ основаны на формировании структурированных адсорбционных слоев гидратированных молекул на различных поверхностях раздела с водной средой.

В настоящей работе рассматриваются строение и свойства адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на двух границах раздела фаз: раствор ПАВ -воздух и растворов ПАВ в воде и углеводороде.

В первом случае межмолекулярное взаимодействие проявляется только между полярными группами ПАВ и водой, с одной стороны, и углеводородными радикалами ПАВ — с другой. Ранее в наших работах было установлено, что независимо от местонахождения молекул неионогенных ПАВ: в адсорбционных слоях или в мицеллах, числа гидратации (количество молекул воды связанных с оксиэтиленовыми группами) остается постоянным и составляет 4 молекулы воды на один атом кислорода оксиэтиленовой цепочки при 298 К.

Во втором случае проявляется также взаимодействие гидрофобных частей ПАВ с углеводородом. В результате этого на границе раздела фаз вода—углеводород формируются сложные, порой полимолекулярные слои, аналогичные по свойствам жидким кристаллам.

Исследовались неионогенные ПАВ — оксиэтилированные первичные спирты с различной средней степенью оксиэтилирования (от 4 до 15) и

различной длиной углеводородного радикала (от 10 до 16 атомов углерода). Эти образцы были синтезированы и очищены в лабораторных условиях.

Поверхностное натяжение измерялось на полуавтоматической установке измерения максимального давления в газовом пузырьке (ППНЛ-2). Погрешность измерения не более 0,1%. Межфазовое натяжение измеряли методом вращающейся капли на тензиометре SITE-02 М фирмы KRUSS, позволяющем измерять межфазовое натяжение в пределах от 30 до  $10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

### **7.1. Адсорбционный слой на поверхности водного раствора неионогенных ПАВ и конформация оксиэтиленовой цепочки**

Адсорбционные слои ПАВ на поверхности водного раствора, граничащего с воздухом, более просты по своей структуре, чем слои на границах водного раствора с жидкой или твердой фазой. При насыщении адсорбционных слоев на поверхности водных растворов они принимают вид мономолекулярной пленки, имеющей толщину, примерно равную длине молекулы ПАВ. Эта длина, также как и площадь молекулы в насыщенном адсорбционном слое, определяется конформацией молекул.

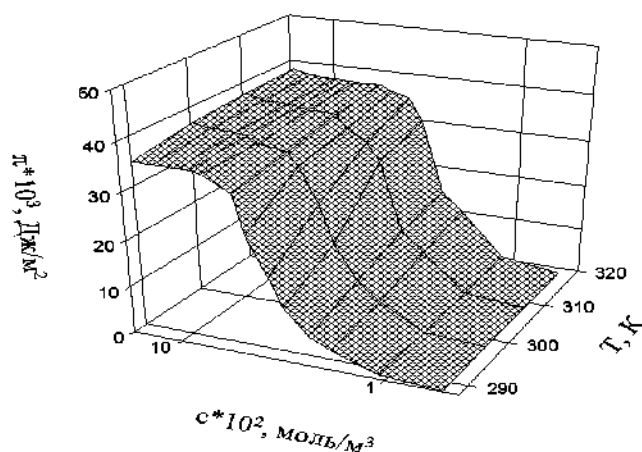
Исследование поверхностного давления (ПД) в полях концентраций и температур позволяет получить информацию о структуре адсорбционных слоев НПАВ на границе воздух - водный раствор, изменения конформации оксиэтиленовых цепей молекул при их дегидратации.

При малых общих концентрациях, меньших ККМ, практически вся масса ПАВ находится в молекулярно - растворенном состоянии. Для таких систем справедливо известное термодинамическое уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Можно воспользоваться также уравнением Шишковского для расчета предела адсорбции и константы равновесия адсорбции ПАВ на поверхности водного раствора.

На **рис. 7.1** показано влияние температуры и концентрации растворов 6-оксиэтилированного тридеканола на поверхностное давление ( $\pi$ ) в адсорбционном слое. Поверхностное давление рассчитывалось как

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\Gamma_m \lg(1 + KC), \quad (7.1)$$

где  $\sigma_0, \sigma$  - поверхностное натяжение воды и раствора с концентрацией  $c$ ,  $\Gamma_m$  - предел адсорбции,  $K$  - константа равновесия адсорбции.



**Рис.7.1. Влияние концентрации растворов и температуры на поверхностное давление в адсорбционных слоях ЭТС-6**

Из данных, приведенных на **рис.7.1**, видно, что по мере увеличения концентрации раствора поверхностное давление также растет и достигает предельной величины после того, как адсорбционный слой будет полностью сформирован. После этого в растворе образуются мицеллы. По данным этого рисунка были определены критические концентрации мицеллообразования. С повышением температуры происходит дегидратация оксиэтиленовой цепочки и растворимость ухудшается, что приводит к снижению ККМ.

Из приведенных в **табл. 7.1** данных следует, что для исследованного ПАВ в области температур 298...308 К возможно изменение конформации оксиэтиленовой цепочки в результате дегидратации эфирных атомов кислорода - переход от конформации цепи свернутой полностью или частично к извилистой конформации полностью вытянутой цепи.

Расчет на ПЭВМ конформации молекулы неионогенного ПАВ показал, что изолированная молекула имеет частично свернутую (меандровую) конформацию. Значения предела и константы равновесия адсорбции были

найлены после обработки экспериментальных данных на ПЭВМ с помощью программы "Sigma".

Таблица 7.1. Влияние температуры на свойства межфазовых слоев

T, К	$\pi_k \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	$C_k \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup>	$\Gamma_m \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$A_0 \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup> /молек.
288	37,0	6,2	4,9	34
298	37,5	5,1	6,7	25
308	37,7	4,4	7,0	24
318	38,7	3,6	7,2	23

Обозначения:  $\pi_k$  - предельное значение поверхностного давления после достижения ККМ ( $C_k$ ),  $\Gamma_m$  - предельное значение адсорбции в насыщенном адсорбционном слое,  $A_0$  - площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое.

Компьютерная модель приведена на **рис.7.2.**



Рис. 7.2. Компьютерная модель молекулы неионогенного ПАВ

На **рис. 7.3, 7.4** приведены изотермы адсорбции ЭТС-6 при различных температурах и зависимость площади, занимаемой молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

Видно, что повышение температуры увеличивает адсорбцию ПАВ на поверхности водного раствора. Это характерно для неионогенных ПАВ, в то время, как ионогенные вещества при повышении температуры адсорбируются хуже. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое, при повышении как концентрации, так и температуры уменьшается, в пределе достигая значения, приведенного в **табл. 7.1.**

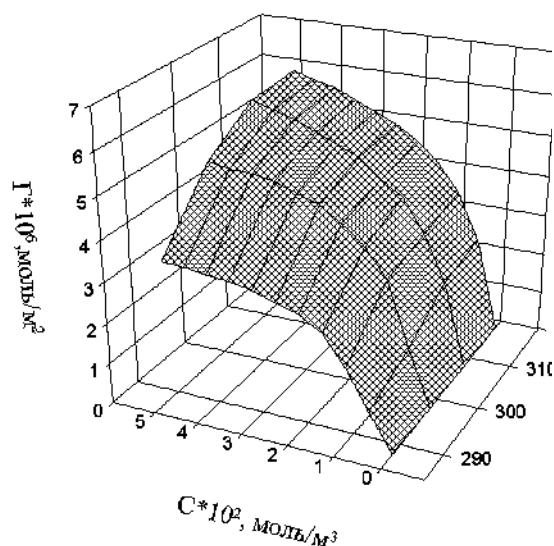


Рис.7.3. Влияние температуры на адсорбцию ЭТС-6

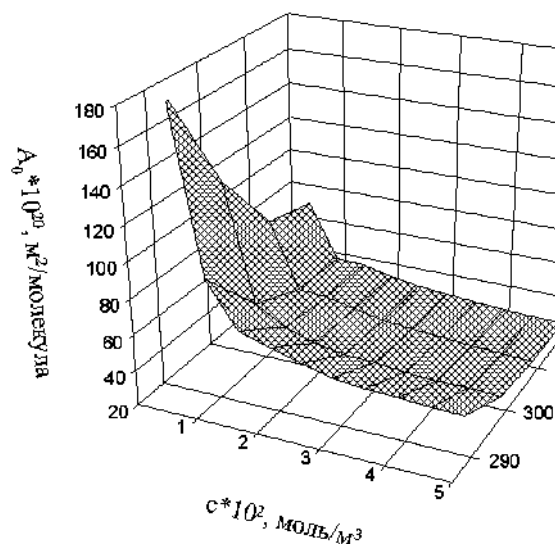


Рис.7.4. Влияние концентрации раствора и температуры на площадь молекул в адсорбционном слое

Интересно отметить, что при построении зависимости поверхностного давления от площади молекулы в адсорбционном слое оказалось, что для температур 298,308 и 318 все данные легли на одну зависимость, в то время, как данные для температуры 288 имеют значительное отличие.

Это ещё раз указывает на возможный конформационный переход.

## 7.2. Адсорбция ПАВ на поверхности водный раствор – органическая жидкость

Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей имеет большое значение в процессах получения, стабилизации и разрушения эмульсий. В большинстве практически важных случаев речь идет о системах вода-органическая жидкость. Адсорбция в системе жидкость - жидкость имеет свои особенности, связанные с тем, что ПАВ распределяется между адсорбционным слоем и обеими жидкими фазами. Состояние равновесия при распределении растворенного вещества между несмешивающимися жидкостями характеризуется константой распределения ( $K_p$ )

$$K_p = \frac{a_o}{a_s} = \exp\left(\frac{\mu_s^0 - \mu_o^0}{RT}\right), \quad (7.2)$$

где  $a_o$ ,  $a_s$  - активности растворенного вещества,  $\mu_s^0, \mu_o^0$  - химические потенциалы, в стандартном состоянии для углеводородной и водной фаз, соответственно. Кроме того, молекулы ПАВ, растворённые в объеме фаз, находятся в равновесии с адсорбционным слоем. Таким образом, в системе осуществляется тройное равновесие: ПАВ в углеводородной фазе  $\leftrightarrow$  адсорбционный слой  $\leftrightarrow$  ПАВ в водной фазе.

Характерной особенностью систем жидкость – жидкость является возможность адсорбции из обеих граничащих фаз. Так как адсорбционный слой находится в равновесии с обеими жидкостями, то расчет величины адсорбции по известному уравнению изотермы адсорбции Гиббса можно проводить по любой из фаз. Из этого следует важное заключение. Если величина  $\Gamma$  не зависит от природы фазы, из которой идет адсорбция, то

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc_o} \frac{c_o}{RT} = -\frac{d\sigma}{dc_s} \frac{c_s}{RT}. \quad (7.3)$$

Так как в общем случае растворимости ПАВ в обеих фазах неодинаковы, то  $c_o \neq c_s$  и  $-\frac{d\sigma}{dc_o} \neq -\frac{d\sigma}{dc_s}$ , т.е. поверхностная активность ПАВ зависит от того, из какой фазы происходит адсорбция. Таким образом, в случае систем вода – ПАВ – углеводород величина поверхностной активности перестает быть однозначной. Поэтому необходимо указывать, по отношению к какой из фаз она рассматривается. Различие может быть весьма существенным, достигая подчас нескольких порядков. Неоднозначность поверхностной активности ПАВ при адсорбции из водной и углеводородной фаз на границе раздела обусловлена различием в работах адсорбции ( $W$ ). Величина  $W$  складывается из работ адсорбции полярной группы ( $W_p$ ) и гидрофобного углеводородного радикала ( $W_c$ ). Для ПАВ с линейной насыщенной углеводородной цепью

$$W = W_p + n \Delta W_o, \quad (7.4)$$

где  $\Delta W_c$  - вклад одного звена  $-\text{CH}_2-$  в работу адсорбции (инкремент метиленовой группы адсорбционного потенциала),  $n$  – число метиленовых групп в алкильной цепи.

В случае адсорбции ПАВ из водной фазы работа адсорбции определяется выражением энергии при переходе углеводородного радикала из воды в неводную фазу. Так как полярная группа остается в воде и энергия межмолекулярного взаимодействия не изменяется, то можно принять, что для ПАВ с линейной углеводородной цепью  $W_p = 0$  и уравнение (7.4) примет вид

$$W_s = n \Delta W_o, \quad (7.5)$$

то есть работа адсорбции определяется числом атомов углерода в углеводородном радикале  $n$  и возрастает с его увеличением.

При адсорбции из углеводородной в водную фазу переходят лишь полярные группы молекул ПАВ. Работа адсорбции из органической фазы ( $W_o$ ) определяется только разностью энергий межмолекулярного взаимодействия полярных групп в углеводородной фазе и в воде. Поскольку углеводородные радикалы остаются в органической фазе, то  $n \Delta W_o \approx 0$ , и  $W_o = W_p$ . В таком случае работа адсорбции не должна зависеть от длины углеводородного радикала. Прежде, чем дальше рассматривать адсорбцию ПАВ из водного раствора на межфазовой границе необходимо обсудить их распределение между фазами.

### 7.3. Распределение неионогенных ПАВ между водой и углеводородом

При анализе результатов измерения межфазного натяжения необходимо учитывать, что этоксидеканолаы распределяются между водной и углеводородной фазами. Количественно экстракцию характеризуют коэффициентом распределения ( $D$ ), равным отношению аналитических концентраций в мольных долях растворенного в обеих жидкостях вещества в ор-

ганической ( $x_o$ ) и водной ( $x_e$ ) фазах. Для неассоциированных в обеих фазах веществ коэффициент распределения равен

$$D = \frac{x_o}{x_e} . \quad (7.6)$$

Формулу (7.6) можно применять, когда концентрация этоксидеканола в воде значительно ниже ККМ и коэффициент распределения подчиняется закону Бертло-Нернста. При концентрациях ЭДС в водном растворе выше чем ККМ, наблюдается отклонение от закона Бертло-Нернста. В этом случае необходимо учитывать степень ассоциации молекул в обеих фазах

$$D = \frac{x_o(1-n_o)}{x_e(1-n_e)} , \quad (7.7)$$

где  $n_o$ ,  $n_e$  - степень ассоциации вещества в углеводородной и водной фазах.

Для растворов исследованных в нашей работе этилированных деканолов с различной степенью этилирования в растворах, концентрация которых ниже ККМ можем использовать приведенное выше уравнение (2), предполагая, что для неионогенных ПАВ справедливо соотношение  $a_i = x_i \gamma_i$ , где  $a_i, \gamma_i, x_i$  - активность, коэффициент активности и молярная доля растворенного в обеих жидкостях ПАВ, можем записать

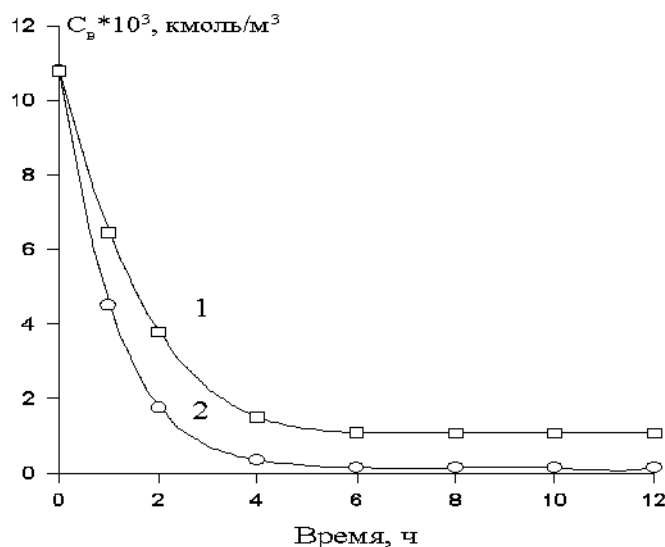
$$K = \frac{a_o}{a_e} = \frac{x_o \gamma_o}{x_e \gamma_e} = D \frac{\gamma_o}{\gamma_e} . \quad (7.8)$$

При концентрациях растворов в обеих жидкостях существенно ниже ККМ можем считать, что  $\gamma_i \rightarrow 1$ , поэтому  $K \approx D$ .

Поскольку между поверхностными и объемными свойствами существует самая тесная связь, определяемая структурой молекул ПАВ, и учитывая, что поверхностная активность ( $\tilde{j}$ ) связана с ККМ, можем записать для коэффициента распределения выражение, в соответствии с которым коэффициент распределения ПАВ между фазами может быть представлен в виде ряда приблизительно равноценных соотношений.

$$K = \frac{c_o}{c_e} = \frac{c_{\kappa o}}{c_{\kappa e}} = \frac{\tilde{j}_o}{\tilde{j}_e} \quad (7.9)$$

Мы исследовали распределение неионогенных ПАВ - оксиэтилированного деканола со степенью оксиэтилирования 3, 5 и 7 между водой и н-октаном. Концентрацию ПАВ в октане определяли по разности между исходной концентрацией в водной фазе и равновесной концентрацией в воде после установления равновесия. Экстракцию проводили при различных температурах. Кинетическая зависимость изменения концентрации ПАВ в водной фазе приведена на **рис. 7.5**. Процесс экстракции проводили таким образом, чтобы избежать эмульгирования.



ПАВ: ЭДС-7 при 313К, 2-ЭДС-3 при 293 К

**Рис.7.5. Зависимость концентрации нПАВ от времени контакта фаз. ПАВ: 1-ЭДС-7 при 313 К, 2-ЭДС-3 при 293 К**

При условии, что  $c_o \leq c_{\kappa o}$  и  $c_e \leq c_{\kappa e}$  уравнение (7.9) описывает взаимосвязь процессов распределения, адсорбции и мицеллообразования в граничащих жидких фазах.

В **табл. 7.2** приведены значения констант распределения, найденные экспериментально.

Таблица 7.2. Влияние температуры и степени оксиэтилирования на коэффициент распределения этоксидеканолов в системе вода - ОДС - октан

Т, К	D при степени оксиэтилирования				Константы уравнения (7.10)	
	3	5	7	12	A	B
293	73	26	9	0,6	5,92	0,533
298	85	31	10	0,7	6,03	0,535
303	100	38	12	0,8	6,20	0,535
308	134	48	15	1,1	6,53	0,536
313	165	56	18	1,2	6,72	0,543
323	239	71	22	1,5	7,12	0,560

Ограниченное число работ по изучению коэффициентов распределения (D) ПАВ между водной и углеводородной фазами связано с экспериментальными трудностями. До настоящего времени определение коэффициентов распределения чаще всего проводили следующим образом: в делительных воронках встряхивали водный раствор ПАВ с другой несмешивающейся жидкостью. Затем ждали, когда произойдет разделение фаз, и определяли концентрацию ПАВ в растворах. Этот метод непригоден для определения коэффициентов распределения в системах с низким межфазным натяжением, т.к. при встряхивании образуются эмульсии, которые практически, не разрушаются самопроизвольно. Применение для определения коэффициентов распределения термостатированной ячейки Льюиса позволило нам исследовать процесс экстракции этоксидеканолов в системах с низким межфазным натяжением.

На **рис. 7.6** показана зависимость  $\ln D$  от степени оксиэтилирования этоксидеканолов в системе, вода-октан, которая линейна. Тангенс угла наклона этой зависимости выражает вклад одной оксиэтиленовой группы в коэффициент распределения. Этот вклад отрицательный, что указывает на увеличение гидрофильности молекул неионогенных ПАВ по мере роста степени оксиэтилирования. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует значение  $\ln D$ , приходящееся на углеводородный радикал. Таким

образом, можно с уверенностью полагать, что  $\ln D$  является величиной аддитивной по входящим в молекулу ОДС группам, что позволяет записать уравнение, аналогичное зависимости ККМ от степени оксиэтилирования

$$\ln D = A - Bn_e, \quad (7.10)$$

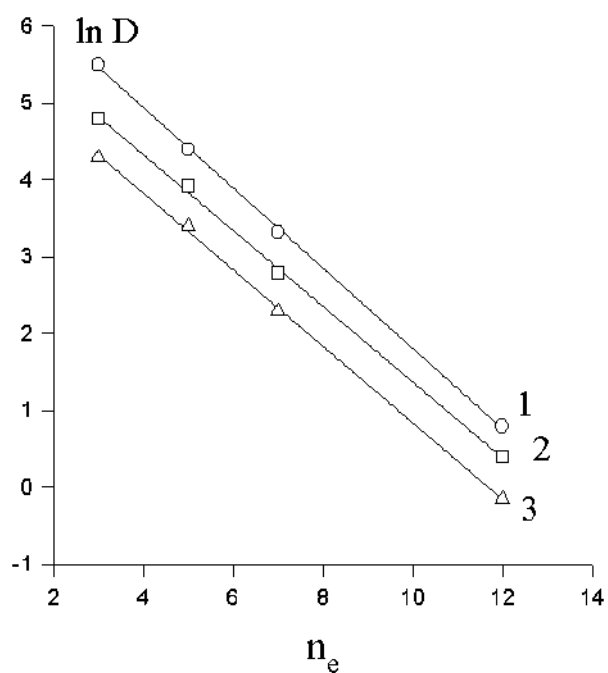
где  $A$  - константа, характеризующая разницу энергии взаимодействия углеводородного радикала в водной и углеводородной средах, а  $B$  - разницу, во взаимодействии одной оксиэтиленовой группы с органической и водной фазами. Экспериментально полученные значения коэффициентов распределения и рассчитанные по ним с помощью метода наименьших квадратов на ПЭВМ величины констант  $A$  и  $B$  в зависимости от температуры и степени оксиэтилирования ОДС, представлены в **табл. 7.2**. Как видно из данных этой таблицы и показано на **рис. 7.7**, коэффициент распределения зависит от температуры и степени оксиэтилирования этоксидеканола. С уменьшением длины оксиэтиленовой цепочки влияние температуры на коэффициент распределения резко увеличивается. Отметим, что коэффициент распределения  $D > 1$  указывает на преобладание олеофильности вещества, стремящегося перейти из водной фазы в углеводородную. При  $D < 1$  поверхностно-активное вещество имеет более выраженные гидрофильные свойства. Из **рис. 7.7** следует, что ОДС-3, 5 и 7 во всей исследованной области температур имеют гидрофильно-липофильный баланс, смещенный в область олеофильности. Для ОДС-12 существует температура инверсии, равная 307 К, при которой  $D = 1$ .

Термодинамические функции процесса распределения ОДС между водой и н-октаном определяли следующим образом. Изменение свободной энергии рассчитывали по формуле

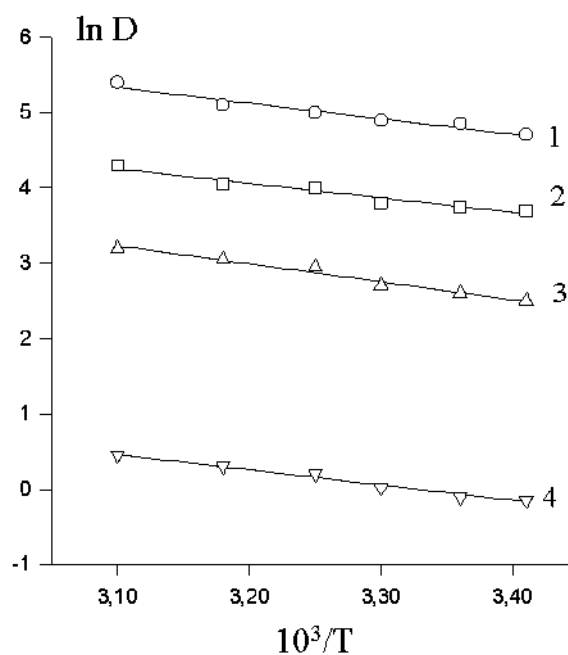
$$\Delta G_{e-o}^0 = RT \ln D. \quad (7.11)$$

Изменение энтальпии  $\Delta H_{g-o}^0$  находили, используя зависимость логарифма  $D$  от обратной температуры, пример которой показан на **рис. 7.6**, а изменение энтропии  $\Delta S_{g-o}^0$  процесса определяли обычным путем.

Найденные значения термодинамических функций перехода ОДС из водной фазы в н-октан представлены в табл. 7.2. Анализируя термодинамические параметры, следует отметить, что для ОДС-3, 5 и 7 процесс перехода в области температур 293-323 К протекает самопроизвольно  $\Delta G_{g-o}^0 < 0$  и со значительным тепловым эффектом  $\Delta H_{g-o}^0 < 0$ . Для ОДС-12 в области температур 293...303 К  $\Delta G_{g-o}^0 > 0$  и для того, чтобы это вещество заставить перейти из водной среды в н-октан, необходимо совершить работу или уменьшить гидрофильность этого вещества при нагревании и дегидратации оксиэтиленовой цепочки.



**Рис.7.6.** Влияние степени оксиэтилирования на коэффициент распределения ПАВ в системе вода-октан.  
Температура К: 1-293, 2-303; 3-313.



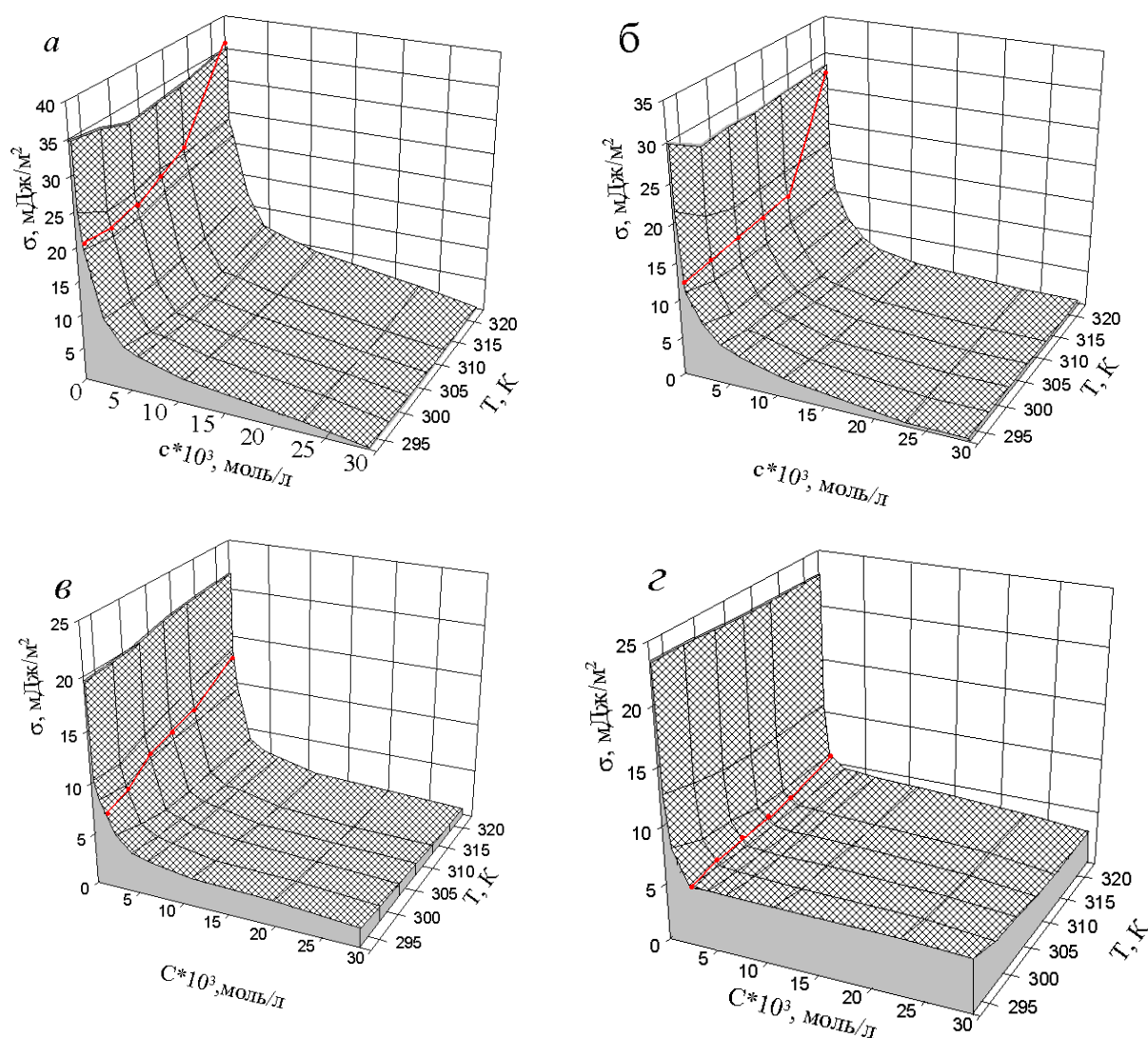
**Рис.7.7.** Зависимость коэффициента распределения ПАВ в системе вода-октан от обратной температуры. Степень оксиэтилирования  $n_e$ : 1-3; 2-5; 3-7; 4-12

#### 7.4. Межфазовое натяжение на границе водный раствор неионогенных ПАВ-углеводород

После определения коэффициента распределения исследованных ПАВ стало возможным выразить величину межфазового натяжения от равновесной концентрации водного раствора. Равновесную концентрацию рассчитывали с учетом количества ПАВ, перешедшего в углеводородную фазу. На **рис. 7.8.** представлены зависимости межфазового натяжения на границе вода-октан от равновесной концентрации водных растворов исследованных ПАВ. Там же отмечена критическая концентрация мицеллообразования в водных растворах, найденная независимым методом (интерферометрически).

Прежде всего, отметим что зависимость межфазового натяжения имеет вид аналогичный таковому для поверхностного натяжения на границе вода-воздух только для растворов 12-оксиэтилированного октанола. У растворов этого ПАВ межфазовый слой завершает формирование, достигая предельного значения при критической концентрации мицеллообразования. Предельное значение межфазового натяжения у растворов этого ПАВ составляет примерно  $5 \text{ мДж/м}^2$ . У растворов 7-оксиэтилированного деканола формирование межфазового слоя продолжается и в области концентраций, превышающих ККМ, но также достигается предельное межфазовое натяжение, составляющее примерно  $2,5 \text{ мДж/м}^2$ . В растворах 3 и 5 - оксиэтилированного деканола нет предела снижения межфазового натяжения. Межфазовый слой продолжает формироваться и изменять свою структуру по мере увеличения концентрации в растворах с концентрацией на 2-3 порядка больше ККМ. Это хорошо видно из данных, представленных на **рис. 7.8.** При концентрациях больших  $0,03 \text{ моль/л}$  измерение межфазового натяжения становится невозможным из-за спонтанного эмульгирования. Величина межфазового натяжения при этом достигает

значений  $0,001 \text{ мДж/м}^2$ .



**Рис. 7.8.** Влияние температуры, равновесной концентрации водного раствора и степени оксиэтилирования на межфазовое натяжение на границе водный раствор-октан. Степень оксиэтилирования: а-3; б -5; в - 7; г-12

## 7.5. Строение адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на границе двух жидкостей

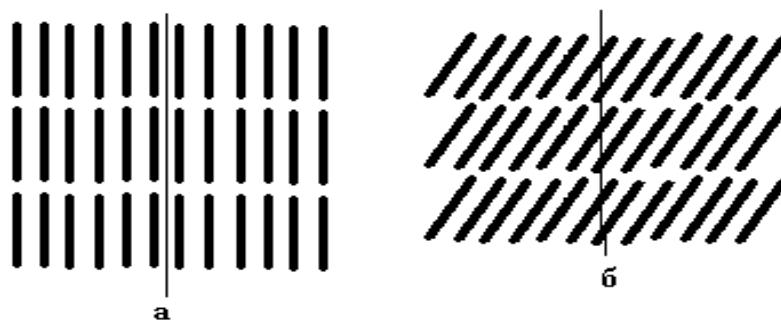
Молекулы неионогенных ПАВ с низкой степенью оксиэтилирования, адсорбируясь на границе между углеводородом и водой, предположительно образуют слоистую жидкокристаллическую структуру, то есть такую, которая наблюдается в смектических жидких кристаллах [1]. Жидкие кристаллы - это жидкости с устойчивой анизотропией некоторых физических

свойств. Упорядоченность расположения молекул жидких кристаллов не трехмерно - периодическая, как в твердом кристалле, но и не хаотическая как в жидкости, а имеет промежуточный (мезогенный) характер. Жидкие кристаллы обладают такими свойствами жидкости, как текучесть, способность к образованию капель, слияние капель, при их соприкосновении. Они имеют некоторые свойства кристалла - спонтанную оптическую анизотропию, высокую оптическую активность, двулучепреломление, электрическую и магнитную анизотропию и др.

Промежуточной является вязкость жидких кристаллов, которая может быть почти такой, как у жидкостей или почти такой, как у твердого тела. Обязательным свойством жидких кристаллов, сближающим их с обычными кристаллами, является упорядоченность пространственной ориентации молекул. Такой порядок в ориентации может проявляться, например, в том, что все длинные оси молекул в жидкокристаллическом состоянии ориентированы одинаково. В зависимости от вида упорядочения осей молекул жидкие кристаллы разделяются на три разновидности: нематические, смектические и холестерические. Смектические жидкие кристаллы, пример которых показан на **рис. 7.9**, характеризуются периодическим расположением слоев, которые могут легко скользить друг относительно друга. Это объясняется слабым взаимодействием между слоями, т.е. слабое взаимодействие молекул, принадлежащих к различным слоям, по сравнению с взаимодействием молекул одного слоя.

В настоящее время считается общепризнанным, что обычно мезогенные свойства веществ в первую очередь определяются геометрической анизотропией молекул. Такие молекулы при вращении вокруг длинной оси образуют цилиндр с достаточно большой величиной отношения высоты к диаметру [2]. Молекулы смектиков имеют удлиненную форму. Однако наряду с жесткой вытянутой частью у молекул смектика, как правило, имеются еще мягкие "хвосты", ориентация которых может легко изменяться

до отношению, к жесткому остову. Жесткие удлиненные остовы молекул стремятся сориентироваться одинаково, хвосты же остаются неориентированными. В результате молекулы объединяются в слой, жесткая часть которого задана остовами молекул, а хвосты как бы выполняют роль смазки между отдельными слоями. Вот почему движение одного слоя относительно другого оказывается сравнительно легким [3]. Образование смектических слоев означает, что боковое взаимодействие между молекулами достаточно сильно. Этому может содействовать отсутствие выступающих боковых группировок или разветвленности алкильной цепи, не позволяющих молекулам подойти близко друг к другу [4]. Неионогенные ПАВ, как показано в [5], могут образовать целый ряд различных мезофаз. Так например, они образуют ламеллярную фазу с чередующимися слоями - воды и молекул ПАВ (**рис.7.10**). Оптические характеристики смектических жидких кристаллов находятся в прямой зависимости от их строения. Так, смектик А (см. **рис.7.9,а**) является оптически одноосной средой, оптическая ось смектических кристаллов совпадает с направлением длинных осей молекул. Все плоскости, проходящие через оптическую ось кристалла, называются главными плоскостями, В смектических кристаллах плоскости, проходящие через длинные оси молекул являются главными. При прохождении естественного луча света через смектический кристалл происходит двойное лучепреломление.

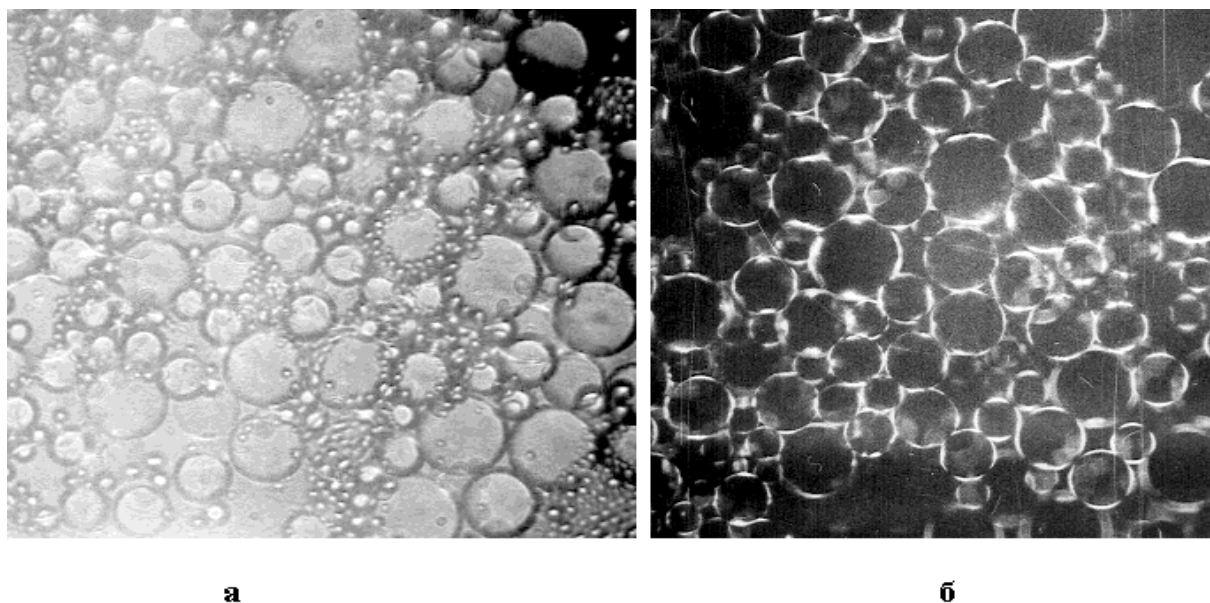


**Рис.7.9. Схема структуры смектических жидких кристаллов:**  
а-смектик А, б-смектик С

Если же через смектик проходит поляризованный пучок света, то поведение этого пучка зависит от ориентации плоскости поляризации падающего света по отношению к главной плоскости кристалла. Пусть плоскость поляризации пучка света, падающего на смектический кристалл, параллельна главной плоскости кристалла, тогда из кристалла выходит лишь один обыкновенный луч, т.е. свет проходит через оптический кристалл без преломления. Плоскость его поляризации сохраняется такой же, как до падения пучка на кристалл.

Допустим теперь, что плоскость поляризации падающего пучка света перпендикулярна плоскости поляризации смектического кристалла. Тогда в кристалле распространяется и из кристалла выходит лишь луч, плоскость поляризации которого перпендикулярна к главной плоскости кристалла. При промежуточных ориентациях плоскости поляризации падающего пучка света внутри кристалла распространяются оба луча - обыкновенный и необыкновенный.

Поэтому смектик С (рис. 7.9,б) является, в отличие от смектика А, двухосным жидким кристаллом.



**Рис. 7.11. Эмульсия в системе 0,01 мас.% водный раствор ОДС-5 - н-октан (Отношение фаз октан/вода=1/1) Увеличение в 200 раз.  
а - в естественном свете, б - в поляризованном свете**

Если капли эмульсии, стабилизированные неионогенным ПАВ, расположить на предметном стекле микроскопа, то отраженный каплями неполяризованный свет будет поступать в объектив от всей поверхности капель. Отражение света на закругленных границах капель слабее, чем от их плоской поверхности граничной с предметным стеклом. Поэтому капли выглядят как светлые пятна, окруженные темной каймой, отделяющей капли друг от друга, как это видно на рис. 7.11,а.

Теперь рассмотрим эту же эмульсию в поляризованном свете.

В соответствии с законом Малюса интенсивность обыкновенного и необыкновенного лучей пропорциональны  $\cos^2 \varphi$  и  $\sin^2 \varphi$ , соответственно, где  $\varphi$  - угол между плоскостью поляризации линейно-поляризованного света и главной плоскостью смектического кристалла, которая проходит через длинную ось молекул ПАВ [6]. Направление поляризации зависит только от ориентации кристалла и не зависит от того, поляризован ли падающий на него свет. или же он является естественным. Интенсивности обоих пучков будут, однако, в случае поляризованного падающего луча зависеть от угла  $\varphi$  между направлением колебаний в падающем поляризованном луче и главной плоскостью жидкого кристалла. Если амплитуда падающей на кристалл волны равна  $A$ , то амплитуды обеих волн, выходящих из кристалла, будут равны соответственно

$$a = A \sin \varphi \quad (\text{для обыкновенной волны}),$$

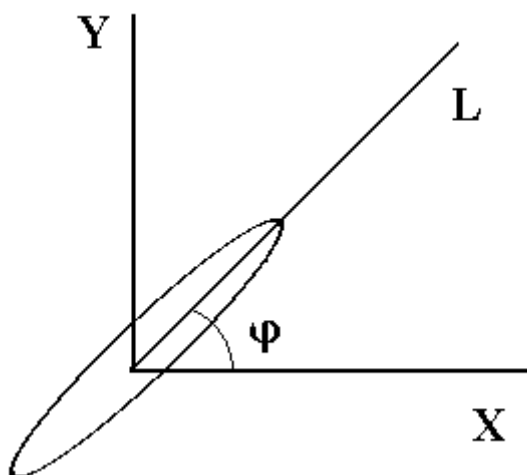
$$b = A \cos \varphi \quad (\text{для необыкновенной волны}),$$

а их интенсивности относятся как

$$\frac{I_0}{I_e} = \frac{a^2}{b^2} = \frac{\sin^2 \varphi}{\cos^2 \varphi} = \operatorname{tg}^2 \varphi.$$

Как видно из рис. 7.12, при  $\varphi = 0^\circ$  интенсивность обыкновенного, а при  $\varphi = 90^\circ$  интенсивность необыкновенного лучей равны нулю. То есть в тех случаях, когда направления колебаний в падающем поляризованном

луче параллельны или перпендикулярны главной плоскости кристалла, интенсивность выходящего света равна нулю и в этих областях будут наблюдаться темные полосы, которые в совокупности составят темный осевой крест.



**Рис.7.12. Стержнеобразная молекула этоксидеканола. L-оптическая ось молекулы,  $\varphi$ - угол между плоскостью поляризации линейно-поляризованного света и оптической осью молекулы**

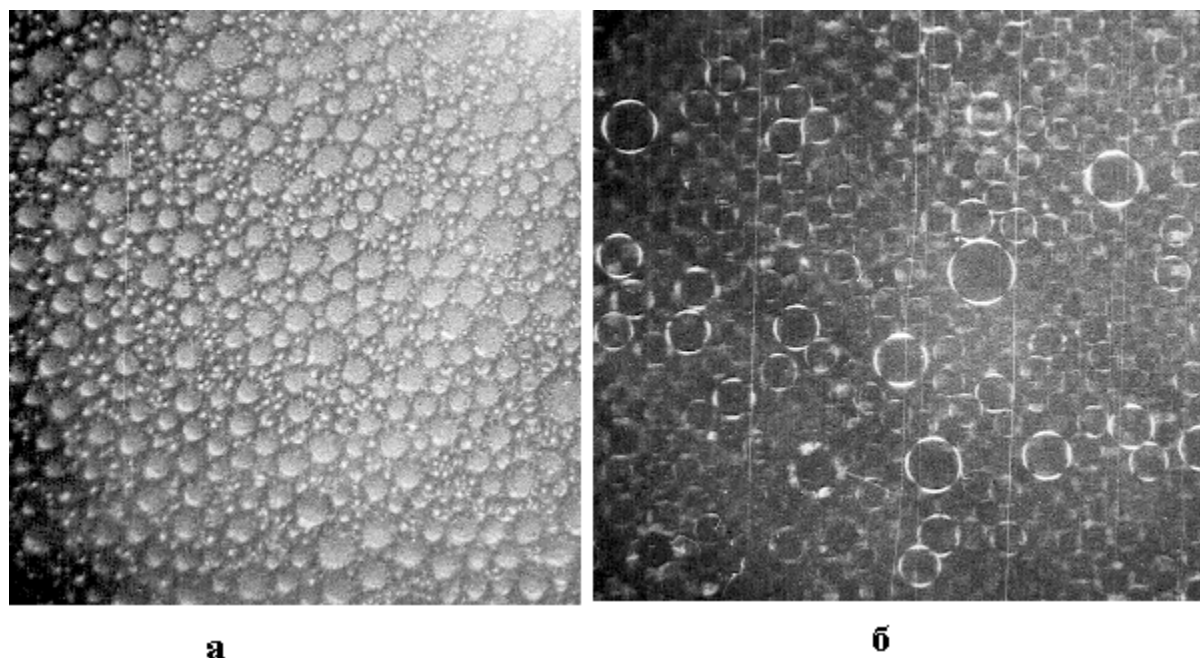
Если при рассмотрении эмульсии плоскость поляризации анализатора (А) параллельна плоскости поляризатора (П), то мы увидим ту же картину, что и на рис.7.11, а.



**Рис.7.13 Пузырек воздуха в системе раствор ОДС- н-октан. Увеличение в 200 раз**

Повернем теперь анализатор так, чтобы плоскость поляризации была перпендикулярна плоскости поляризации света, идущего от поляризатора. В этом случае на фотографиях капль наблюдается темный осевой, т.е. проходящий через центр капль, крест. Появление креста вызвано следующим. Если капля невелика, то ламеллярные жидкокристаллические слои на ее выпуклой поверхности искривляются так, что молекулы смектического кристалла располагаются под некоторым углом к горизонтальной плоскости. Оптическая ось слоев, как уже было сказано, совпадает с длинной осью молекул. В области темного креста плоскость поляризации отраженного света, в соответствии с положениями длинных осей молекул, совпадает с плоскостью поляризации света, прошедшего через поляризатор. Этот свет не проходит через анализатор, если его плоскость поляриза-

ции расположена перпендикулярно плоскости поляризации света, проходящего через поляризатор. В светлых областях длинные оси молекул в смектических слоях на поверхности капель наклонены по отношению к плоскости поляризации света, идущего от поляризатора. Поэтому свет, отраженный от этих областей капли имеет плоскость поляризации, отличную от плоскости поляризатора и анализатора. Такой свет частично проходит через анализатор и представляет на светлые серповидные полосы. Капли, на поверхности которых адсорбционный слой ПАВ не образует смектической жидкокристаллическую структуру, при скрещенных поляризаторах не имеют осевого креста. На **рис. 7.13** показан пузырек воздуха, сфотографированный в поляризованном свете, и хотя его поверхность обладает оптической активностью, но отсутствие темного креста говорит о том, что молекулы НПАВ на поверхности этого пузырька не образуют смектической жидкокристаллической структуры.



**Рис. 7.14.** Эмульсия в системе: 0,85 мас.% водный раствор ОДС-5 - н-октан.  
(соотношение октан/вода= 1/1). Увеличение в 200 раз.  
*а*- в естественном свете, *б*- в поляризованном свете

## 7.6. Строение эмульсий

Эмульсии получали встряхиванием водных растворов этоксидекано-лов с н-октаном. Эмульгирование проводили в пробирках с притертыми пробками в течение 5 мин. Изучалось влияние степени оксиэтилирования и концентрации этоксидекано-лов на структуру эмульсий при соотношении объемов  $V_b/V_0 = 1/1$ . Свежеприготовленные эмульсии исследовались с помощью поляризованного микроскопа в естественном и поляризованном свете при температуре 293 К. Каплю эмульсии помещали на предметное стекло микроскопа и фотографировали с увеличением в 200 раз. На **рис. 7.11, а** представлена фотография эмульсии в естественном свете. Как видно из этого рисунка, в системе образуется макроэмульсия с размерами, капелек 10...100 мкм. Как известно, все ПАВ до определенной пороговой концентрации проявляют слабые эмульгирующие свойства, а межфазное натяжение при этом остается достаточно высоким [7].

Капли, как это видно из фотографии (**рис. 7.11, а**), получаются полидисперсные, довольно большого размера, что уменьшает устойчивость эмульсии, т.к., чем больше размер капель, тем больше поверхность пленки между ними и выше тенденция к коалесценции. С увеличением степени оксиэтилирования ПАВ устойчивость эмульсии падает и, по-видимому, при больших степенях оксиэтилирования ОДС способность к образованию устойчивых эмульсий может исчезнуть. Наиболее устойчивые эмульсии получают для ОДС с низкой степенью оксиэтилирования.

С увеличением концентрации этоксидекано-лов в системе вода - ОДС - н-октан, размеры капелек эмульсии уменьшаются (**рис. 7.14, а**). Этокси-декано-лы при увеличении концентрации понижают межфазное натяжение, что обуславливает более интенсивное диспергирование. При дальнейшем увеличении концентрации дисперсность капель будет уменьшаться до тех пор пока система не станет представлять собой смектический жидкий кри-

сталл во всем своем объеме, при этом межфазное натяжение будет равно нулю.

Известно, что свойства как водных, так и углеводородных растворов неионогенных ПАВ (растворимость, мицеллярное состояние, солюбилизирующая способность растворов) зависят от температуры [8,9]. Эмульсии, стабилизированные ОДС - 5, 7 и 12, при повышении, температуры разрушаются с выделением водного слоя, слоя н-октана и новой третьей фазы, содержащей большое количество ПАВ. Третья фаза характеризуется большой вязкостью и, по-видимому, имеет жидкокристаллическую структуру.

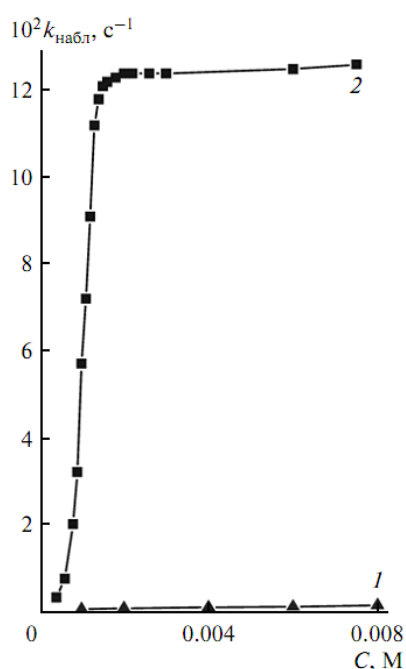
Образование жидкокристаллических мезофаз возможно только при повышенных концентрациях, большей частью при концентрациях ПАВ в водном растворе выше ККМ.

При скрещенных под прямым углом поляризаторах во всех изученных нами эмульсиях на краях капель (рис. 7.11,б и 7.14,б) наблюдались серповидные полосы с темными промежутками между ними, которые характерны для тех случаев, когда на поверхности капель образуется смектические жидкие кристаллы. Как видно из рис. 7.11 и 7.14, с увеличением концентрации этоксидеканола в системе вода ОДС - н-октан увеличивается дисперсность эмульсии, а молекулы этоксидеканола во всех случаях образуют на поверхности капелек смектические жидкокристаллические структуры. Таким образом, нами впервые [2] было получено экспериментальное доказательство того, что неионогенные ПАВ, адсорбируясь на границе раздела вода/углеводород, образуют смектические жидкие кристаллы, что является необходимым условием для получения низкого межфазного натяжения и устойчивых эмульсий.

## ГЛАВА 8. МИЦЕЛЛЯРНЫЙ (МК) И МЕЖФАЗОВЫЙ (МФК) КАТАЛИЗ

**Введение.** *Катализ*-это ускорение химических реакций в присутствии некоторых веществ, которые участвуют в образовании промежуточных продуктов, снижающих энергию активации химического процесса, но не участвующих непосредственно в самом химическом преобразовании веществ, т.е. остающиеся неизменными после завершения химического процесса.

**Мицеллярный катализ** - это ускорение химических реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ. Практически любой тип химических преобразований можно осуществлять при помощи мицеллярного катализа [1,2]. В качестве примера на **рис. 8.1** приведен пример зависимости константы скорости от концентрации ПАВ [3].



**Рис. 8.1.** Влияние концентрации раствора катио-нактивного ПАВ на константу скорости щелочного гидролиза фосфоната в растворах с  $10^{-3}$  М NaOH при 25 °С. 1-низкомо-лекулярное ПАВ, 2-мицеллообразующее ПАВ, содержащее 16 метиленовых групп [3]

Можно отметить, что константа скорости интенсивно растет (кривая 2) по мере увеличения концентрации ПАВ, вплоть до той величины, которая соответствует завершению формирования мицелл. После этой концентрации константа скорости хотя и увеличивается, но уже не столь существенно. Если мицелл не образуется (кривая 1), то и константа скорости не увеличивается, оставаясь практически той же, что и в растворе без ПАВ.

Принцип мицеллярного катализа мы рассмотрим на примере синтеза полимеров методом эмульсионной полимеризации, но прежде рассмотрим основные закономерности мицеллярного катализа с привлечением модели катализа Моне-Михаэлиса [4]. Хотя модель кинетического процесса Моне-Михаэлиса была предложена именно для ферментативного катализа, эту модель можно применить практически для любого каталитического процесса, естественно с учетом индивидуальных особенностей каждого из этих процессов.

### 8.1. Элементарные основы мицеллярного катализа

В мицеллярных системах могут протекать различные типы реакций [1], например, мономолекулярные, в которых исходное вещество, находящееся в мицеллах преобразуется в продукт реакции, который может, как оставаться в мицеллах, так и выделяться из них; бимолекулярные реакции, реагирующие вещества в которых находятся в разных мицеллах и реагируют только при встрече этих мицелл; бимолекулярные реакции, в которых одно из реагирующих веществ находится в мицеллах, а другое растворено в водной фазе и должно быть перенесено в мицеллу при помощи какого-либо переносчика – этот случай можно также отнести и к межфазовому катализу, если мицеллу рассматривать как отдельную фазу. Именно такой процесс наблюдается при зарождении цепи в эмульсионной полимеризации, когда инициатор взаимодействует с мономером в водной фазе, а образовавшийся активный радикал приобретает растворимость в углеводородной среде и проникает в мицеллы ориентируясь в них таким образом, что полярная часть остается в водной фазе, а углеводородный радикал - в углеводородной части мицеллы, давая начало кинетической цепи полимеризации мономера, солюбилизированного в мицеллах.

Для мономолекулярной реакции можно записать схему



где  $k_{\text{в}}, k_{\text{м}}$  – константа скорости реакции в водной фазе и в мицеллах

Очевидно, что в такой системе будут проходить параллельные реакции как в водной среде, так и в мицеллах. Распределение вещества между водным раствором и мицеллами рассчитывается по уравнению Нернста, а в связи с тем, что активности растворенного вещества трудно определить даже для растворов, а в мицеллах тем более, а также учитывая, что солубилизация обычно применяется для трудно растворимых в воде веществ и их концентрация в водной фазе бесконечно мала, то активность растворенного вещества в водной фазе можно заменить концентрацией, выраженной в молярных долях. Расчет концентрации солубилизата был показан ранее, и для таких концентраций вряд ли можно исключить межмолекулярные взаимодействия, поэтому для практических целей эффективный (наблюдаемый) коэффициент распределения можно приближенно описать эмпирическим уравнением

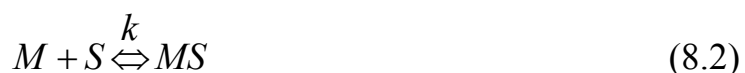
$$[A]_{\text{м}}/[A]_{\text{в}} = P_A.$$

Найденный по этому уравнению коэффициент распределения может служить показателем, характеризующим вероятность интенсивности параллельных реакций в водной среде и в мицеллах. Если коэффициент распределения будет близким к единице, то наряду с реакцией в мицеллах следует учитывать и реакцию в водной среде, т.е. процесс будет описываться схемой (8.1).

В случае эмульсионной полимеризации, когда используются мономеры трудно растворимые в воде и учитывая, что концентрация истинно растворенного вещества бесконечно мала, а концентрация в мицеллах велика, то  $P_A$  стремится к бесконечно большой величине, а

поэтому можно считать, что преимущественно идет реакция полимеризации именно в мицеллах и тогда весь полимер будет образовываться исключительно в мицеллах.

Рассмотрим протекание реакции в присутствии мицелл. Причем будем считать, что часть субстрата – мономера находится в свободном, а другая часть – в связанном – солюбилизированном состоянии. Рассматривая этот процесс по аналогии с ферментативным катализом и беря за основу модель Моне-Михаэлиса будем считать, что в системе протекают параллельные реакции преобразования субстрата в продукт реакции в растворе и в мицеллах



где  $M$ –мицеллы,  $S$ –субстрат,  $MS$ –мицеллы с субстратором,  $P$ –продукт реакции,  $k_m, k_0$ – константы скоростей образования продукта реакции в мицеллах и в растворе.

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{dP}{dt} \quad (8.5)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_0[S] + k_m[MS]. \quad (8.6)$$

Наблюдаемая константа скорости образования продукта реакции  $k_\varphi$

$$k_\varphi \frac{r}{[S]_r} = k_0\varphi_0 + k_m\varphi_m, \quad (8.7)$$

$$\text{где } [S]_r = [S] + [MS] \quad (8.8)$$

$\varphi_0, \varphi_m$  – доли свободного и солюбилизированного субстрата.

При  $[M] \gg [MS]$   $\varphi_m = \text{const}$ ,

Константа равновесия

$$K = \frac{[MS]}{([S]_r - [MS])[M]} = \frac{\varphi_m}{[M](1 - \varphi_m)}, \quad (8.9)$$

$$[M] = \frac{c_s - c_{\text{сд}}}{m}, \quad (8.10)$$

где  $m$  - число агрегации мицелл.

Из уравнений 8.7 и 8.8 получаем

$$k_\varphi = \frac{k_0 + k_m K [M]}{1 + K [M]}, \quad (8.11)$$

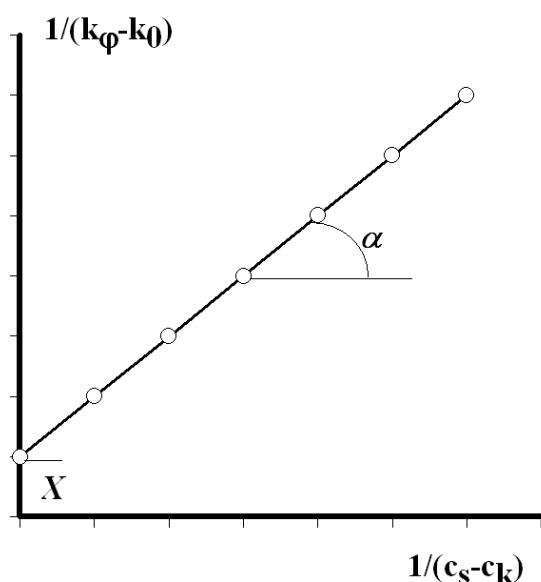
А из уравнений 8.10 и 8.11 получаем линейную форму уравнения зависимости константы скорости реакции в мицеллярной системе от концентрации ПАВ

$$\frac{1}{k_\varphi - k_0} = \frac{1}{(k_m - k_0)} + \frac{1}{(k_m - k_0)} \frac{m}{K(c_s - c_{\text{сд}})} \quad (8.12)$$

или

$$\frac{k_\varphi - k_0}{k_m - k_\varphi} = \frac{K(c_s - c_{\text{сд}})}{m}. \quad (8.13)$$

На **рис. 8.2** показан пример зависимости константы скорости реакции в мицеллярной системе в координатах уравнения (8.12).



**Рис. 8.2.** Зависимость константы скорости реакции в мицеллярной системе в координатах уравнения (8.12)

На этом рисунке

$$X = \frac{1}{(k_m - k_0)}, \text{ а тангенс угла наклона}$$

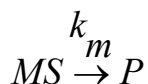
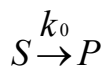
на линейной зависимости

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{m}{K} \left( \frac{1}{k_m - k_0} \right).$$

Очевидно, что из этой линейной зависимости можно определить константу скорости реакции в мицеллах и константу равновесия связывания субстрата мицеллами.

### Ингибирование мицеллярного катализа

Если в мицеллярной системе присутствуют такие вещества, которые способны к солюбилизации, то они будут занимать вакантные места в мицеллах, снижая солюбилизацию субстрата и тем самым уменьшая скорость реакции в мицеллах, ингибируя мицеллярный катализ. Этот процесс можно описать системой уравнений



$$k\varphi = \frac{k_0 + k_0 K[I] + k_m K[M]}{1 + K[M] + K_i[I]} \quad (8.15)$$

или

$$\frac{k_m - k_0}{k_\varphi - k_0} = 1 + \frac{m}{K(c_s - c_{\hat{e}\delta})} + \frac{K_i[I]}{K(c_s - c_{\hat{e}\delta})} \quad (8.16)$$

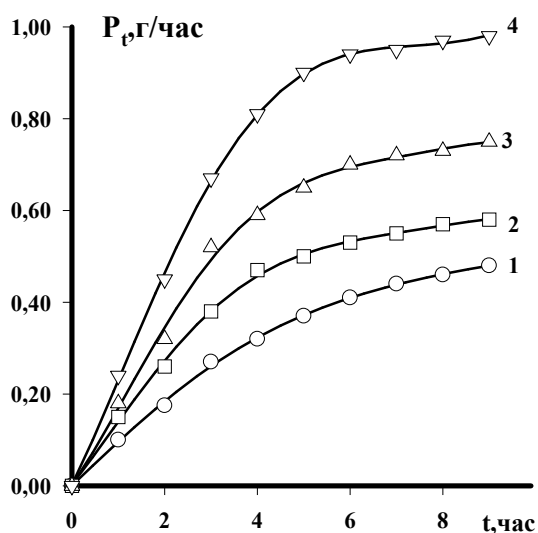
### 8.2. О роли солюбилизации в процессе эмульсионной полимеризации в системах, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами

Дисперсные системы, стабилизированные неионогенными ПАВ привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку они устойчивы в присутствии большого количества электролитов и в отличие от дисперсий, стабилизированных ионогенными ПАВ, не коагулируют, что позволяет использовать их в композициях с неорганическими пигментами в водно-эмульсионных красках и многих других композициях [1, 5–10].

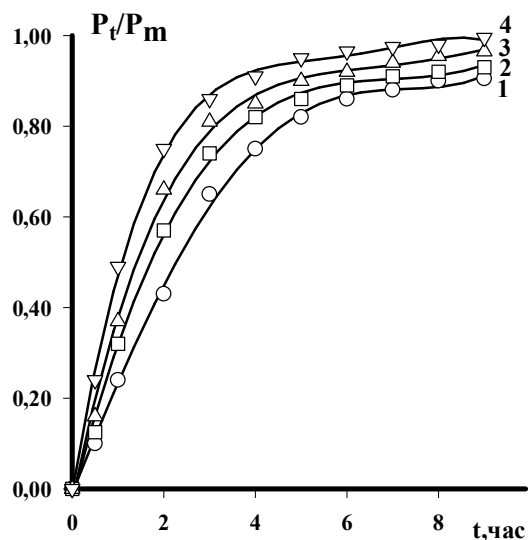
На **рис. 8.3 и 8.4** представлены типичные кинетические кривые синтеза полистирола в присутствии неионогенных ПАВ как эмульгаторов.

Аналогичные кривые были получены для многих других изученных нами неионогенных веществ. Можно отметить, что даже при значительном времени полимеризации процесс стремится к некоторому максимальному для выбранной концентрации ПАВ значению степени конверсии, которое подчас значительно меньше единицы. Для каждого НПАВ существуют оптимальные условия – температура полимеризации, концентрация эмульгатора, количество инициатора и т.д. при которых достигается максимальная степень конверсии. Эти данные непосредственно указывают на решающую роль коллоидно-химических свойств полимеризационной системы и коллоидно –химических процессов и явлений, происходящих в системе при эмульсионной полимеризации. В первую очередь следует отметить несомненную важность солюбилизации мономера в процессе полимеризации и, следовательно, тех факторов, которые оказывают влияние на это явление.

Как мы видели в главе 5, размер мицелл определяет максимальную солюбилизационную емкость данного типа ПАВ при выбранных условиях, а структура гидратного слоя – скорость солюбилизации.



**Рис. 8.3.** Влияние концентрации неионогенного ПАВ- $C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_{16}O$ ; на эмульсионную полимеризацию стирола при 85 °C. Концентрация: 1-1,76; 2-2,94; 3-4,12; 4-4,7 г/100 г. стирола

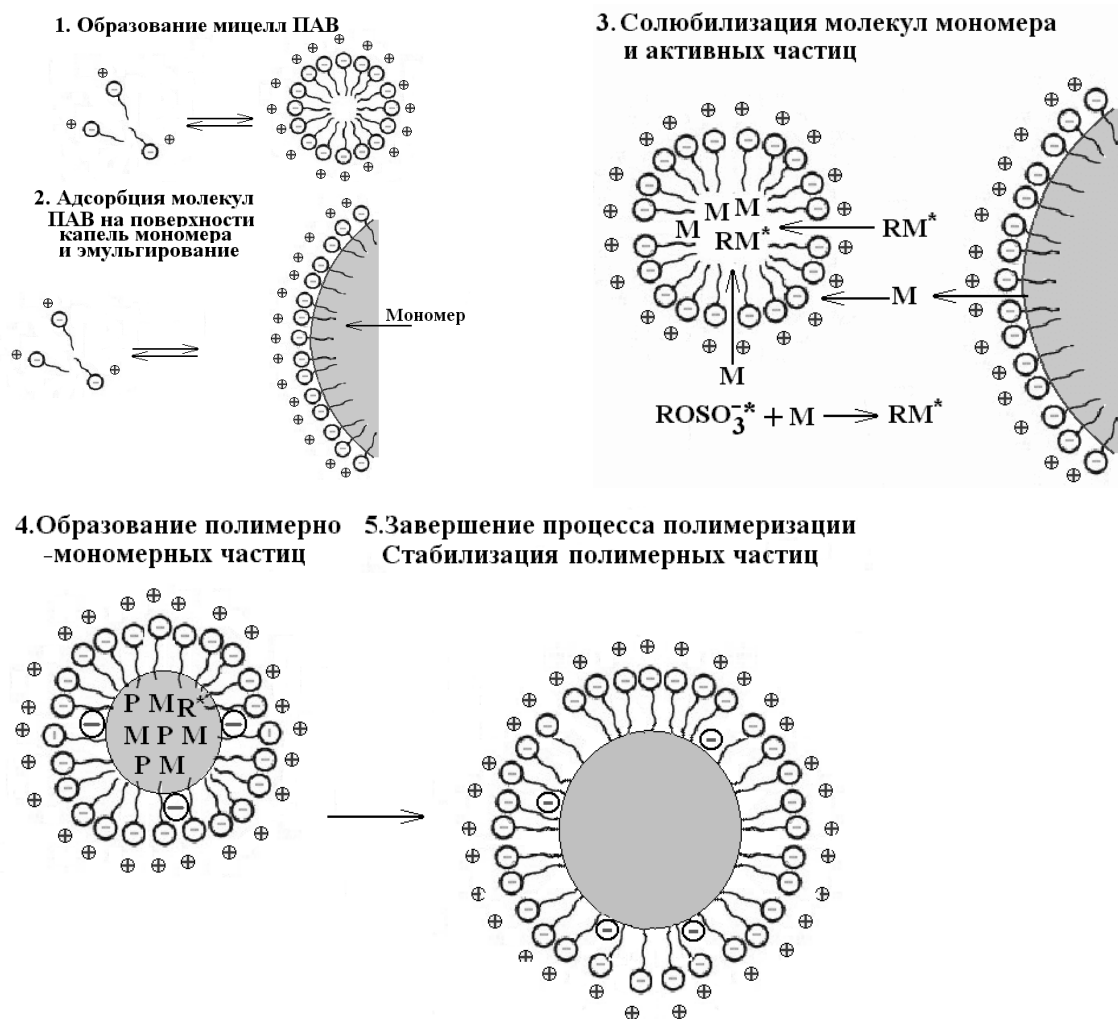


**Рис. 8.4.** Влияние температуры на эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии неионогенного ПАВ. ПАВ:  $C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_{16}O$ ; Температура °C: 1-70, 2-75, 3-85, 4-80. Концентрация эмульгатора 4,7 г/100 г. стирола

Экспериментальные данные, показанные в качестве примера на **рис. 8.3 и 8.4**, еще раз подтверждают и для систем с НПАВ справедливость утверждений, сделанных ранее в работах по эмульсионной полимеризации в присутствии ионогенных ПАВ [юрженко] о солюбилизационном механизме этого процесса, рассматриваемых в современных работах с позиций мицеллярного катализа. Но, кроме мицеллярного катализа, в этом процессе будет проявляться и межфазовый катализ, ибо мицеллы рассматриваются как отдельные фазы и переход активных радикалов из водной фазы в углеводородную -мицеллы совершается на стадии зарождения кинетической цепи.

Естественно, что здесь обсуждается вполне определенный процесс эмульсионной полимеризации типичного гидрофобного мономера в присутствии водорастворимого инициатора и способного к образованию развитой мицеллярной структуры эмульгатора. Мы не касаемся полимеризации водорастворимого мономера и полимеризации, инициированной органо-растворимым инициатором в присутствии эмульгатора не способного к образованию мицелл, например проксанолов, плюроники и др. Несомненно, это особые случаи, имеющие специфический механизм, в основе которого может быть и не заложен механизм солюбилизации, мицеллярного и межфазового катализа.

Известная схема эмульсионной полимеризации в присутствии ионогенных эмульгаторов следующая (см. схему на **рис. 8.5**): 1) эмульгирование и солюбилизация мономера в мицеллах ПАВ; 2) образование активных радикалов при взаимодействии инициатора с истинно растворимым в воде мономером; 3) солюбилизация (проникновение в мицеллы) активных радикалов (этот процесс можно отнести к проявлению межфазового катализа, поскольку без взаимодействия инициатора реакции полимеризации — персульфата с мономером он — персульфат не может преодолеть межфазовую границу и попасть в мицеллы).

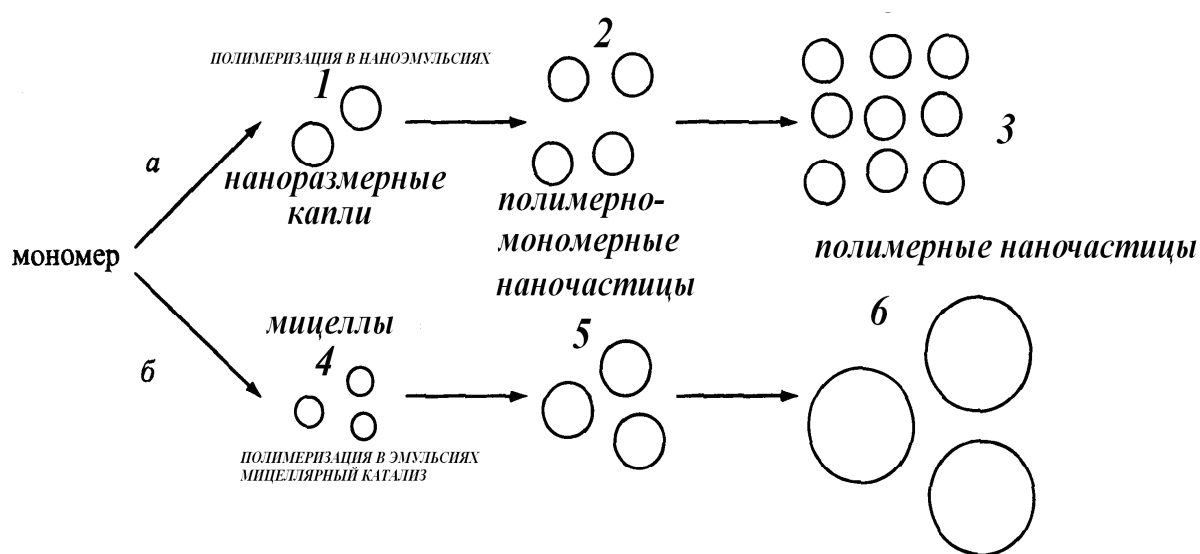


**Рис. 8.5. Схема образования полимерных частиц при эмульсионной полимеризации с анионактивным эмульгатором**

Иное дело – при использовании неионогенного ПАВ – типа продуктов оксиэтилирования, возможно формирование комплекса НПАВ – персульфат, способного преодолевать межфазовую границу и зарождать кинетическую цепочку в мицеллах; 4) зарождение, рост и обрыв кинетической цепной реакции в объеме мицелл, а затем в образовавшихся полимерно-мономерных частицах; 5) растворение и диффузия мономера от капелек эмульсии к мицеллам и полимерно-мономерным частицам. При этом полагается, что в каплях эмульсии полимеризация не происходит, а капли служат лишь резервуаром, снабжающим систему свободным мономером.

Другой вероятный механизм эмульсионной полимеризации – это полимеризация в наноэмульсиях, которые формируются на стадии эмульгирования с привлечением специальных методов эмульгирования, например при использовании ультразвука. При образовании наноэмульсий всё присутствующее в эмульсионной системе ПАВ расходуется на формирование адсорбционных стабилизирующих слоев на поверхности нанокapлей и поэтому в системе мицеллы не формируются. В этом случае проявляется межфазовый катализ в результате которого радикалы инициатора переносятся из водной фазы в нанокapли, в которых и происходит полимеризация.

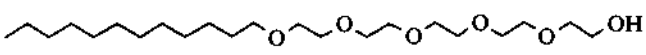
Поскольку в наноэмульсиях отсутствуют мицеллы и большие капли мономера, то частицы образующегося полимера получают того размера, какого были нанокapли. Этот процесс схематически представлен на **рис. 8.6.**



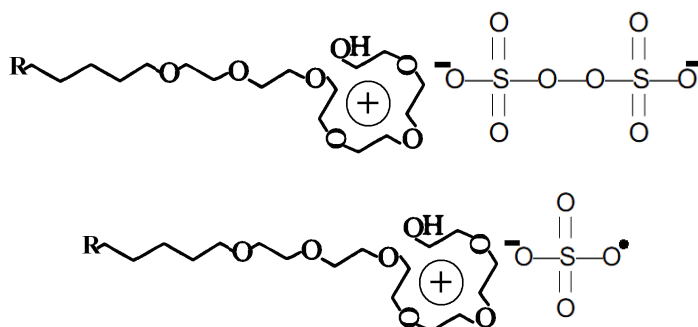
**Рис. 8.6.** Схема возможного протекания реакции полимеризации в наноэмульсиях трудно растворимых в воде мономеров и в мицеллах эмульгатора

Перенос радикальных частиц через межфазовую границу осуществляется в результате формирования комплекса неионогенного ПАВ с пер-

сульфатом (ПС). Вероятная схема формирования такого комплекса и распада инициатора показана на **рис. 8.7**.

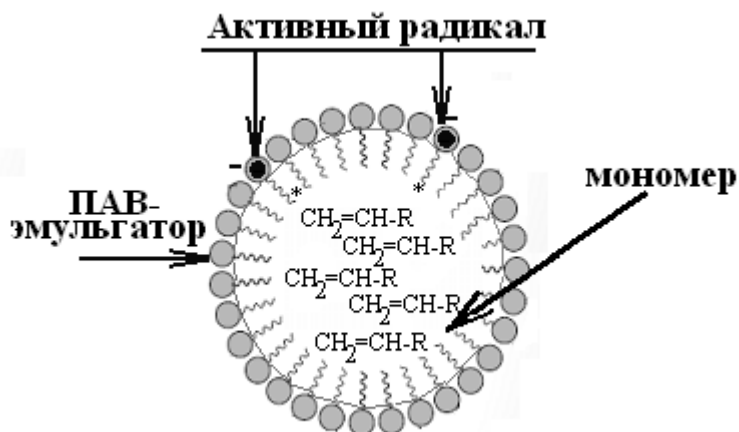
Молекула неионогенного ПАВ 

Комплекс НПАВ-персульфат



**Рис. 8.7.** Формирование комплекса НПАВ-ПС (I), ускоряющего распад инициатора и образование активного радикала (II)

В наших работах было установлено образование комплексов неионогенных ПАВ с катионами при изучении влияния различных солей на температуру помутнения водных растворов НПАВ и при изучении влияния НПАВ на скорость термоллиза пероксидных солей.



**Рис. 8.8.** Схема капли наноэмульсии мономера в процессе полимеризации с адсорбированным активным радикалом

Поскольку взаимодействие в мицеллах осуществляется между сольбализированными молекулами, то изучение процесса сольбализации, и,

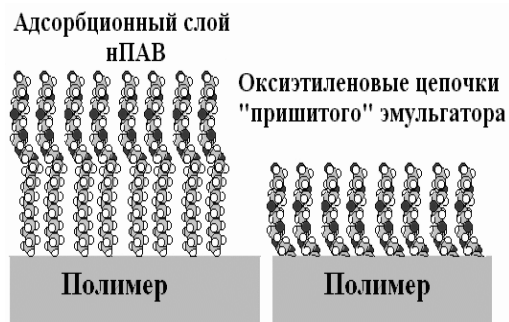
особенно, кинетики этого процесса [Статья ВАВ КЖ] приобретает необычайно важное значение. *Межфазовый катализ* это проведение химических реакций таким образом, что одно из реагирующих веществ находится в водной фазе, а другое в углеводородной, а поверхностно-активное вещество, растворимое в обеих фазах является переносчиком одного из реагирующих веществ через межфазовую границу в раствор другого вещества или в адсорбционные слои. Чаще всего это перенос водорастворимого компонента в углеводородную фазу или в поверхностный адсорбционный слой.

В результате эмульсионной полимеризации формируются нанодисперсные системы полимерных частиц, несущих на поверхности двойной электрический слой и неустойчивых в присутствии солей. Подавляющее большинство промышленных синтетических латексов имеет частицы, заряженные отрицательно, причем в образование двойного слоя одновременно вносят вклад адсорбция анионоактивного эмульгатора, присоединенные по концам макромолекул отрицательно заряженные остатки инициатора полимеризации и включенные в полимерную цепь фрагменты с карбоксильными группами. Большое значение для устойчивости латексов имеет адсорбционная насыщенность стабилизирующего слоя эмульгатора, которая может изменяться при изменении условий существования системы. В тех латексах, адсорбционный слой в которых закреплен в результате химического взаимодействия эмульгатора с мономерами, адсорбционная насыщенность не изменяется.

Повышенный интерес привлекают латексы, стабилизированные неионогенными эмульгаторами. Это связано в первую очередь с устойчивостью таких латексов к действию электролитов, совместимостью их с другими латексами и дисперсными системами, например органических и неорганических пигментов. В ряде случаев необходимый положительный заряд поверхности таких латексов придают полимерным частицам в резуль-

тате использования катионактивных ПАВ, вводимых после проведения реакции полимеризации.

Схема стабилизирующих слоев в латексах с неионогенными и полимерными эмульгаторами показана на **рис. 8.9 и 8.10**.



**Рис. 8.9.** Схема адсорбционного слоя неионогенного ПАВ и химически закрепленного эмульгатора



**Рис. 8.10.** Схема адсорбционного слоя полимерного эмульгатора на поверхности частиц полимера в латексе.

Адсорбционный слой сформирован: из разбавленного (1) и концентрированного (2) раствора полимера

Латексы с химически закрепленным слоем стабилизатора отличаются высокой устойчивостью в присутствии различных солей и наполнителей. В этой связи их можно использовать как основу наполненных композиций для отделки тканей и в водно-эмульсионных красках. Применение таких латексов оказывается более экологичным в связи с отсутствием загрязнения сточных вод эмульгатором, который остается в полимерной матрице после выделения полимера.

Получение нанодисперсий полимеров с закрепленным стабилизатором, повышает стабильность дисперсий в присутствии большого количества солей и наполнителей при использовании их в полимерных композициях для модификации текстильных материалов, печатных красках и при проклеивании волокон нетканых материалов.

### 8.3. Поверхностно-активные мономеры и инициаторы полимеризации

В последнее время все больший интерес привлекает исследование нового процесса эмульсионной полимеризации синтетических полимеров с использованием поверхностно-активных мономеров-эмульгаторов (ПАМ)

и инициаторов (ПАИ) полимеризации. Такие латексы стабилизированы полярными группами пришитых к полимерным молекулам поверхностно-активных мономеров - эмульгаторов или инициаторов. Как правило, такие полярные группы являются концевыми и располагаются непосредственно на поверхности частиц. Стабильность этих латексов в присутствии электролитов существенно повышается за счет того, что стабилизирующее ПАВ не может вытесняться с поверхности полимерных частиц латекса. Такой способ закрепления стабилизирующего ПАВ позволяет получать полимерные частицы, несущие положительный заряд, синтезированные при использовании катионактивных ПАМ, в то время, как полученные в присутствии обычных катионактивных ПАВ латексы нестабильны.

Нельзя сказать, что такие исследования стали проводиться только в последние 10-15 лет, хотя наибольший интерес к ним проявляется именно в этот период времени. Еще в 60-70 годы прошлого столетия при переходе от использования натриевого мыла олеиновой кислоты при эмульсионной полимеризации к мылам синтетических жирных кислот, в связи с постановлением правительства СССР о запрете использования пищевых продуктов для технических целей, было замечено существенное снижение стабильности латексов в процессе эмульсионной полимеризации и образование значительно возросшего количества коагулюма. Связано это было с тем, что значительная часть эмульгатора - олеата натрия, имеющего непредельное строение, была способна пришиваться к полимерным молекулам и повышать стабильность полимерной дисперсии. Участвуя в разрешении проблемы стабильности латексов при переходе на мыла синтетических жирных кислот на Узловском заводе пластмасс в конце шестидесятых - начале семидесятых годов прошлого столетия, мы пришли к выводу о целесообразности разработки непредельных эмульгаторов и использования их при эмульсионной полимеризации. Так нами был создан новый класс неионогенных ПАВ-эмульгаторов на основе моно- и диэфиров малеиновой

и янтарной кислот [10-12] типа  $R_1n_xMR_2$ ;  $R_1Mn_xR_2$ ,  $R_1n_xJR_2$ ;  $R_1Jn_xR_2$ , где  $R_1$ -  $C_8H_{17}- \div C_{16}H_{33}-$ ;  $R_2$ -  $H, CH_3-, C_2H_5-$ ;  $M$ - остаток малеиновой кислоты –  $O(O)C-CH=CH-C(O)O-$ ;  $J$ -остаток янтарной кислоты –  $O(O)C-CH_2-CH_2-C(O)O-$ ;  $n_x$ - степень оксиэтилирования,  $x = 2 \div 10$ . Эти ПАВ были исследованы нами в качестве ПАМ при полимеризации стирола и винилацетата.

В последующие годы исследования в этой новой области науки о синтезе полимеров методом эмульсионной полимеризации нами были расширены; синтезирован и исследован новый класс анионоактивных непредельных ПАВ – мыла этоксимоноалкилмалеинатов и насыщенный их аналог – мыла этоксимоноалкилсукцинатов  $R_1n_xMH$ ,  $R_1n_xMNa$ ,  $R_1n_xJH$ ,  $R_1n_xJNa$ ; был получен ряд интересных закономерностей при синтезе латексов с этими ПАМ, были исследованы области применения таких латексов.

Исследования в области эмульсионной полимеризации, а также поверхностной модификации якорными полимерами твердых наполнителей нанокомпозитов с использованием ПАВ-инициаторов полимеризации начали проводиться еще в середине пятидесятих годов и активно развивались учеными школы А.И.Юрженко и Р.В.Кучера. Поскольку роль этих ПАВ была подробно описана в монографиях и обзорах [обзор Сторожа в успехах кх], здесь мы остановимся только на обсуждении результатов исследований использования эмульгаторов-сомономеров в процессе эмульсионной полимеризации.

#### **8.4. Особенности реакции эмульсионной полимеризации в присутствии эмульгаторов-мономеров. Межфазовый катализ**

В качестве поверхностно-активных мономеров эмульгаторов могут применяться любые ПАВ, обладающие реакционной способностью. Это могут быть как непредельные соединения, типа растворимых в воде неионогенных моно- и диалкилэфиров малеиновой кислоты, широко исследовавшиеся в наших работах, анионоактивные вещества – мыла моноалкило-

вых эфиров малеиновой кислоты, принципиальная возможность применения которых для эмульсионной полимеризации была показана в работе Рыжова, можно использовать олигомерные ПАВ, имеющие в своем составе реакционноспособные группы.

В обычной эмульсионной полимеризационной системе, в которой в качестве эмульгатора используется мицеллообразующее нереакционноспособное поверхностно-активное вещество, процесс зарождения полимерной цепи происходит в водной среде, если инициатор реакции водорастворимый, или непосредственно в мицеллах, если инициатор растворим в углеводородной мономерной фазе. В первом случае, после гомолитического распада инициатора, активный радикал должен дать зарождение цепи при взаимодействии с молекулой мономера, находящейся в водной среде, затем мономер-радикал должен солубилизироваться в мицеллах эмульгатора, в которых в дальнейшем будет развиваться цепная реакция вплоть до обрыва цепи реакции. Наиболее медленная стадия такой реакции – это солубилизация мономер-радикалов в мицеллах, тормозящая зарождение кинетической цепи. Как показывают исследования процесса эмульсионной полимеризации в присутствии предельных эмульгаторов, после мицеллярной стадии происходит формирование полимерно-мономерных частиц, в которых протекает заключительная стадия реакции синтеза латекса. При использовании непредельных эмульгаторов реакция полимеризации до глубоких степеней конверсии (90% и более) протекает в мицеллах. Непредельный эмульгатор, после столкновения с активным радикалом в водной среде, вследствие своей дифильной структуры легко проникает в мицеллы, ускоряя весь процесс полимеризации. Например, процесс полимеризации стирола до степени конверсии 98-99 % в присутствии неионогенных эмульгаторов протекает в течение 3-5 часов, в зависимости от температуры реакционной системы, степени оксиэтилирования эмульгатора и его концентрации в реакционной системе. При тех же условиях, но с исполь-

зованием непредельных аналогов эмульгаторов реакция завершается за 1,5-2 часа.

Кроме того, в рецептах полимеризационных систем с ПАМ требуется существенно меньшее количество ненасыщенного эмульгатора по сравнению с обычным - насыщенным; эмульгатор-мономер полностью связывается в полимерных частицах и в водной фазе латекса практически отсутствует. Это исключает загрязнение сточных вод эмульгаторами после выделения полимерной фазы из латексов.

Рассмотрим в сжатой форме теоретические основы и практическое применение метода межфазного катализа (МФК) в синтезе полимеров и поверхностной модификации волокон. Особое внимание будем обращать на использование МФК- процессов при эмульсионной полимеризации с использованием реакционноспособного эмульгатора.

Термин «межфазный катализ» («phase transfer catalysis») был введен Старксом и впервые использован в патентах в 1968 г. Однако реакции, использующие межфазный перенос, несомненно, проводились намного ранее: значительное количество таких примеров содержится в многочисленных монографиях прошлого столетия и более «старой» литературе. Некоторые из первых авторов вступили в эту область случайно и, по-видимому, не интересовались механизмами таких каталитических реакций. И главное — никто из них не осознавал потенциальных возможностей и широты нового метода.

В общем виде концепция МФК была сформулирована лишь в середине 60-х — начале 70-х годов прошлого столетия в работах Старкса, Макоши, Брендстрёма. Несмотря на сравнительно короткую историю, благодаря своей универсальности, эффективности, простоте и экономичности, метод межфазного катализа стал общепризнанным инструментом органического синтеза. Применение этого метода позволило «открыть» заново многие классические реакции с участием анионов, интенсифицировать и

одновременно упростить самые разнообразные химические процессы. В настоящее время межфазный катализ широко распространен как в лабораторной практике, так и в промышленности, в том числе в производстве синтетических лекарственных веществ, витаминов и полимеров.

За пятьдесят лет существования метода опубликованы многочисленные статьи и патенты, десятки обзоров, несколько монографий, часть из которых переведена на русский язык. Однако малый тираж указанных изданий сделал их в настоящее время библиографической редкостью.

Основным условием протекания бимолекулярной реакции является, как известно, столкновение молекул. Если молекулы не сблизятся до необходимых пределов, то, несмотря на наличие у них достаточной кинетической энергии, реакции не произойдет. Так, например, твердый октилбромид можно безрезультатно нагревать с цианистым натрием в течение двух недель. Как правило, взаимодействие (после сближения) реагирующих веществ облегчается в растворах. Однако часто реагенты обладают различной растворимостью. Так, неорганические соли и соли органических кислот растворяются в воде, а неполярные органические субстраты — в органических растворителях. В этом случае в качестве растворителя или со-растворителя используются вещества, проявляющие одновременно липофильные и гидрофильные свойства, например метанол, ацетон, диоксан и др. Трудность при этом заключается в том, что соли менее растворимы в этих растворителях, чем в воде, а органические субстраты менее растворимы в них, чем в углеводородах. Если при этом используются протонсодержащие растворители, то реакции могут замедляться из-за сильной сольватации анионов. Побочные реакции с растворителем иногда снижают скорость процессов еще больше. В органическом синтезе эти проблемы частично решаются за счет применения диполярных апротонных растворителей: диметилформамида, диметилсульфоксида, ацетонитрила, гексаметилфосфотриамида. Использование указанных катион - сольватирующих

растворителей часто делает возможным совместное растворение солей и органических субстратов. Дополнительным преимуществом является то, что в них сольватируется в основном катион (в отличие от полярных протонных растворителей), при этом анион остается относительно свободным и, следовательно, весьма реакционноспособным. Недостатками апротонных полярных растворителей, препятствующими их широкому применению в промышленности, являются: высокая стоимость, трудности в очистке, сушке и хранении в абсолютированном состоянии, а также сложность регенерации после проведения реакции.

Альтернативным общим методом решения проблемы взаимной не растворимости неполярного и ионного реагентов является межфазный катализ (МФК). *Межфазным катализом* называют ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Суть метода заключается, таким образом, в искусственном создании двухфазной системы, в которой неполярные и ионные реагенты находятся в разных фазах. Обычно это органическая фаза, с одной стороны, и водная (или твердая) фаза — с другой. Для переноса реагентов из водной (или твердой) фазы в органическую служат межфазные катализаторы — источники липофильных катионов. Их роль заключается в образовании липофильных ионных пар «катион катализатора — реагирующий анион», способных к миграции внутрь органической фазы, где и происходит реакция. В применяемых для этой цели апротонных неполярных растворителях реагирующие анионы фактически не сольватированы и не экранированы (за исключением, может быть, их противоионов) и, следовательно, обладают высокой реакционной способностью.

В полной мере указанное выше определение МФК относится к реакциям, осуществляемым в нейтральных условиях с использованием водных растворов или твердых, заведомо ионных реагентов.

К МФК-реакциям относятся также процессы, в которых оба реагента находятся в органической фазе, но взаимодействуют лишь в присутствии основания (твердого или находящегося в водной фазе), генерирующего анион одного из реагентов на границе раздела фаз. В этом случае роль катализатора сводится к переносу генерируемого *in situ* аниона от поверхности раздела фаз в объем органической фазы.

К системам, в которых проявляется МФК можно отнести химические реакции облагораживания текстильных материалов в присутствии некоторых ПАВ, химической активации поверхности (поверхностного щелочного гидролиза) полиэфирных волокон, а также реакции эмульсионной полимеризации, инициированные водорастворимым инициатором – пероксидом или персульфатом. Сюда же можно отнести реакции окисления углеводов в эмульсиях. В силу направленности нашей работы на студентов, обучающихся по направлению химической технологии в легкой и текстильной промышленности, мы не будем рассматривать проблемы МФК в органическом синтезе, отослав желающих ознакомиться с этими проблемами к источнику [2.Некрасов, Конспект лекций]

Метод МФК часто дает следующие существенные преимущества по сравнению с традиционными путями проведения химических реакций в гомогенной среде при органическом синтезе:

- не требуются дорогостоящие безводные или апротонные растворители;

- обеспечиваются более высокие скорости реакций и (или) более низкие температуры их проведения;

- во многих случаях можно использовать более простое оборудование или при внедрении МФК не изменять существующие аппаратные схемы;

- вместо пожаро- взрывоопасных алкоголятов, амида натрия, гидрида натрия, металлического натрия можно использовать водные растворы гидроксидов щелочных металлов.

Кроме того, имеются и особые преимущества, например:

возможность осуществления реакций, которые не идут в традиционных условиях;

изменение селективности;

изменение соотношения продуктов (например, С- и О-алкилирования);

более высокие выходы в результате подавления побочных превращений.

При проведении химических реакций на границе раздела фаз в процессах облагораживания и модификации волокон текстильных материалов удается существенно повысить скорость химических реакции, а, следовательно, увеличить производительность химических реакторов.

В качестве межфазовых катализаторов в модификации полиэфирных волокон используются катионактивные ПАВ, способные связывать анионы гидроксила и доставлять их в результате адсорбции непосредственно на поверхность полиэфирного волокна. Чаще всего в практике химической модификации полиэфирных материалов используют такое ПАВ как катамин АБ. При этом требуется осуществлять химическую реакцию таким образом, чтобы не происходило формирования бимолекулярного адсорбционного слоя.

При осуществлении синтеза полимеров методом эмульсионной полимеризации в качестве межфазового катализатора используются неионогенных ПАВ, способные подобно краунэфирам связывать катионы (см. схему рис.8.7) и, как следствие, оказывать ускоряющее действие на распад пероксидов и персульфатов и скорость полимеризации. Особое место занимают реакционноспособные неионогенные ПАВ, которые наряду с ускорением распада инициаторов играют роль межфазового переносчика активных радикалов.

## **8.5. Влияние неионогенных ПАВ на распад пероксидов и отбеливание хлопчатобумажных материалов**

### ***8.5.1. Влияние поверхностно–активных веществ на распад пероксидных соединений***

При подготовке к крашению и заключительной отделке хлопковые текстильные материалы проходят стадии расшлихтовки, отварки и беления. Эти операции необходимы для удаления шлихтующих препаратов, загрязняющих примесей и обесцвечивания окрашенных компонентов.

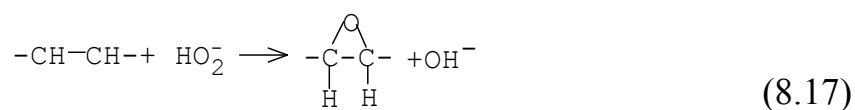
Качество расшлихтовки определяется по остаточному количеству шлихтующих препаратов (крахмала, поливинилового спирта, акрилатов и т.д.) на ткани. Расшлихтовка бывает окислительной и ферментативной. Окислительная расшлихтовка дешевле ферментативной, менее чувствительна к изменению условий проведения технологического процесса, т.е. более технологична. Для окислительной расшлихтовки могут использоваться окислители пероксидного типа: пероксид водорода (ПВ); пероксодисульфаты натрия (ПСН), калия (ПСК), аммония (ПСА); пероксодоборат натрия (ПБН), калия (ПБК). Окислительную деструкцию шлихты проводят обычно в щелочной среде. Расшлихтовку можно проводить и лишь в присутствии NaOH без других добавок, но это способно приводить к сильной деструкции целлюлозы. Эффективно деструктирует крахмал и другие шлихтующие препараты: пероксид водорода, еще более эффективны персульфаты, причем калиевые соли эффективнее натриевых. Пербораты менее эффективны, чем персульфаты.

Включение в состав расшлихтующей композиции поверхностно-активных веществ способно не только улучшать смачивание текстильных материалов щелочным раствором, но и изменять кинетические параметры термолиза пероксидов и, следовательно, оказывать влияние на сам процесс расшлихтовки, а снижение энергии активации термолиза способствует

проведению процесса при менее высоких температурах, что позволит экономить энергию.

Беление текстильных материалов основано на удалении в процессе окислительной деструкции окрашенных примесей из волокнистого материала. Одновременно с удалением примесей происходит нежелательная окислительная деструкция целлюлозных материалов. На стадии беления в текстильном производстве чаще всего используется пероксид водорода, но могут использоваться и другие пероксиды, например, пероксокарбонаты, обладающие мягким окислительным действием, что позволяет снизить окислительную деструкцию волокнообразующего полимера.

В щелочной среде пероксодобораты и пероксокарбонаты разлагаются с выделением пероксида водорода, при термоллизе которого образуются активные частицы  $\text{HO}_2^-$  и  $\text{O}_2^{--}$ , являющиеся эффективными при белении, протекающем по схеме разрушения непредельных соединений



Вместе с этими активными частицами возможно образование радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ , синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ , а также ион-радикальной формы  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Эти частицы обладают жестким окислительным деструктурирующим действием. Таким образом, в отбеливающей ванне при разложении пероксида водорода возможно образование пяти форм активных частиц: две ионные формы, две радикальные и один возбужденный агент – синглетный кислород. Наряду с этими частицами возможно образование и некоторого незначительного количества других частиц, в том числе газообразного кислорода. Синглетная форма кислорода, наряду с ионной частицей  $\text{HO}_2^-$  является эффективным белящим агентом. Радикальные и ион-радикальные частицы обладают высоким деструктурирующим действием и эффективны при расшлихтовке, полимеризации и поверхностном модифи-

цировании волокнообразующих полимеров. При термолизе персульфатов образуются радикальные частицы  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  и  $\text{HO}^{\bullet}$  активные при расшлихтовке, поверхностной модификации и как инициаторы радикальной полимеризации. В результате того, что ион  $\text{HCO}_3^-$ , образующийся при гидролизе и термолизе  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$  является активным акцептором радикалов, например  $\text{HO}^{\bullet}$ , в растворах пероксодикарбонатов образование радикалов подавлено практически целиком.

Поверхностно-активные вещества могут не только изменять кинетические параметры термолиза пероксидов, но, образуя комплексы с активными частицами, способствовать их доставке на поверхность волокон при совместной адсорбции, которая будет эффективней по сравнению с адсорбцией ионизированных активных частиц, не вошедших в комплекс, так как поверхность волокон в щелочной среде заряжена отрицательно.

Таким образом, введение поверхностно-активных веществ преследует две цели. Во-первых, подавление побочных реакций и увеличение доли использования активного кислорода по заданному направлению реакции – при окислительной деструкции – расшлихтовке или белении. Во-вторых, использование молекул (ионов) ПАВ для доставки активных частиц на поверхность волокна.

В качестве инструмента управления процессом термолиза (ускорения его или замедления) может служить образование соответствующих комплексов пероксидов и ПАВ. Зависимость константы скорости распада пероксидов в водной среде от температуры может быть записана в виде

$$k = \kappa_e \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}, \quad (8.18)$$

где  $\kappa_e$ , – вероятность распада активированного комплекса;  $k_b T / h$  – частота преодоления потенциального барьера;  $e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$  – вероятность возникнове-

ния активного комплекса;  $-\Delta G^\ddagger = 0$  – состояние системы без активных комплексов.

Разложение пероксидов до степени конверсии  $\cong 0,8$  как без ПАВ, так и в их присутствии описывается кинетическим уравнением первого порядка, а температурная зависимость константы скорости разложения подчиняется уравнению Аррениуса.

Действие поверхностно-активных веществ на термолиз пероксидов основано на образовании промежуточных соединений изменяющих не только энергию активации распада пероксидов, но и механизм термолиза. Поверхностно–активные вещества можно разделить на две группы: первая группа добавок катализирует разложение пероксидов, а вторая – играет роль ингибиторов. В обоих случаях термолиз протекает по механизму параллельных реакции разложения пероксида, связанного в комплекс с ПАВ и свободного.

Как было показано в наших работах, эффективная константа связывания пероксида в комплекс может быть определена по уравнению

$$K_e = \frac{[BS]}{([S_x] - [BS])[B]}, \quad (8.19)$$

где  $[BS]$  - концентрация комплексов ПАВ – пероксид,  $[S_x]$  – стехиометрическая концентрация субстрата (пероксида),  $[B]$  – концентрация комплексобразователя (ПАВ). Для наблюдаемой константы скорости разложения пероксида

$$k_\psi = k_0 + k_b K_e [B] \quad (8.20)$$

или в линейной форме

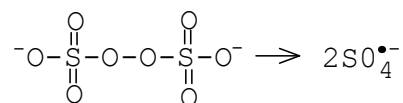
$$\frac{1}{k_\psi - k_0} = \frac{1}{k_b - k_0} + \frac{1}{(k_b - k_0) K_e [B]}, \quad (8.21)$$

где  $k_0, k_b$  – константа скорости распада пероксида без добавок и в комплексе с ПАВ.

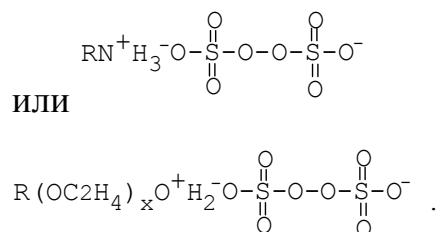
Если  $k_0 < k_b$ , то скорость распада пероксида в присутствии ПАВ выше, чем без ПАВ. При  $k_0 > k_b$ , введение ПАВ замедляет распад пероксида, выступая в роли ингибитора.

### 8.5.2. Влияние ПАВ на термолиз инициаторов эмульсионной полимеризации - персульфатов

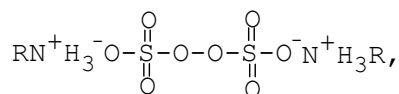
Распад персульфатов (ПС) происходит с образованием ион-радикала по схеме



В кислой среде персульфат может образовывать комплексы с аминами, катионактивными и неионогенными ПАВ, например:



Такие комплексы образуются при сравнительно низкой концентрации ПАВ. Если концентрация, например, катионного ПАВ увеличивается до молярного соотношения: ПАВ:ПС близкого к 2:1, то в присутствии этих веществ образуются нерастворимые комплексы типа



которые можно, выделить из раствора и использовать, например, в качестве инициаторов полимеризации в органической среде.

Установлено, что пероксодисульфаты и аминоксоединения способны образовывать промежуточные комплексы, значительно ускоряющие распад пероксидных соединений. При образовании промежуточных аминоксодисульфатных комплексов определяющую роль играет неподеленная

электронная пара атома азота, за счет которой происходит образование комплексов с переносом зарядов. Возникновение таких соединений подтверждается появлением новой полосы поглощения в длинноволновой области УФ–спектра.

Образование комплексов (солевых соединений) возможно и при взаимодействии катионных полимерных водорастворимых веществ, содержащих четвертичные атомы азота или другие положительно заряженные группировки. Константа скорости термолиза пероксодисульфата в комплексе выше, чем без добавок полимерных веществ, а эффективная энергия активации может в присутствии катионных полимеров снижаться более, чем в 2 раза (от 101,3 до 49,3 кДж/моль).

При введении в раствор персульфата цетилпиридиний хлорида при  $\text{pH}=7$  энергия активации распада персульфата калия снижалась до 29,7 кДж/моль.

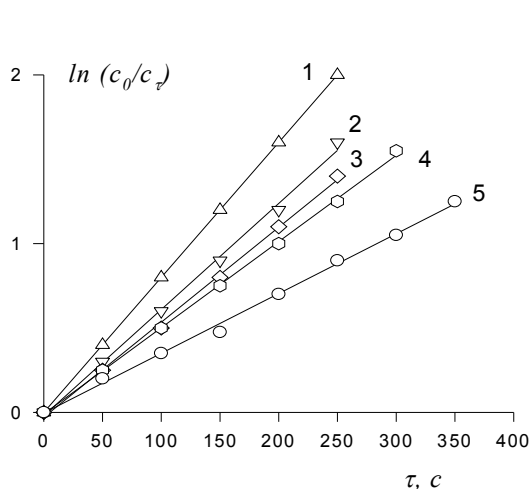
На **рис. 8.11** приведены данные по влиянию некоторых неионогенных ПАВ и водорастворимого полимера - поливинилового спирта на скорость распада персульфата калия в водном растворе с кислой средой.

До степени конверсии  $\approx 0,8$  реакция термолиза  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии ПАВ подчиняется уравнению первого порядка. Расчет констант скорости термолиза указывает на активирующее действие, как неионогенных ПАВ нормального строения, так и непредельных. Влияние концентрации ПАВ различного строения на константу скорости термолиза персульфата приведено на **рис. 8.12, 8.13**.

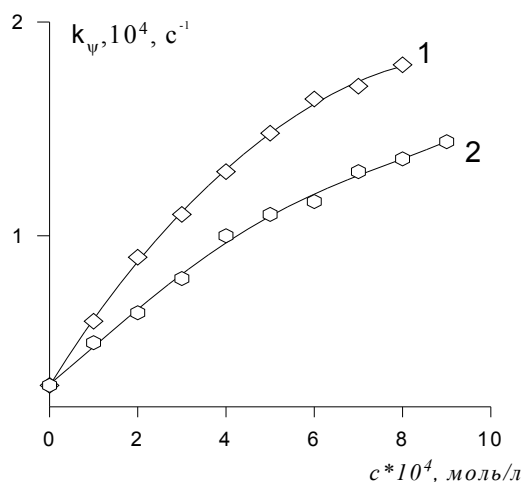
Особенно важное значение приобретают комплексы пероксодисульфата с аминными и амидными группами синтетических волокон при их поверхностной модификации методом радикальной привитой полимеризации.

Образование симметричного комплекса ПС в присутствии неионогенного ПАВ не приводит к его выделению из раствора, т.к. раствори-

мость будет определяться степенью оксиэтилирования, но скорость распада персульфата может как повышаться, так и понижаться.



**Рис. 8.11.** Влияние ПАВ на разложение персульфата калия  $C_0, C_\tau$  – исходная и текущая концентрации персульфата. ПАВ: 1 – ОП-10 ( $8 \cdot 10^4$  моль/л), 2 – ПВС (4%), 3 – ЭМ-12, 4 – ЭМ-14 ( $9,6 \cdot 10^4$  моль/л), 5 – без добавок

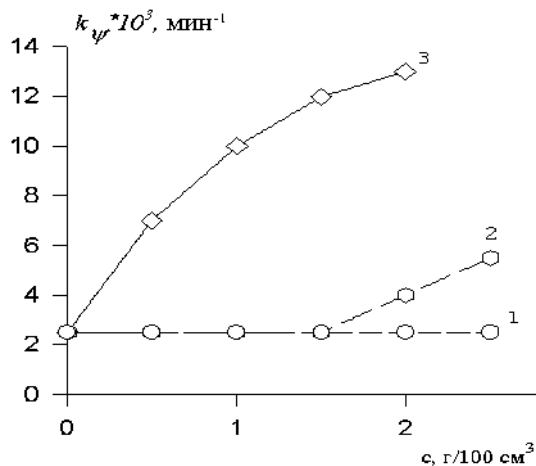


**Рис. 8.12.** Влияние концентрации ПАВ на эффективную константу скорости распада персульфата калия при  $70^\circ C$   
ПАВ: 1 – ОП-10, 2 – ЭМ-12

Следовательно, при изменении концентрации неионогенных ПАВ возможен переход от  $k_0 < k_b$ , (ускорение распада) до  $k_0 > k_b$ , (замедление распада) и зависимость эффективной константы скорости распада способна проходить через максимум. Поскольку в образовании комплексов с персульфатом может принимать участие не только кислород гидроксильной группы, но и любой эфирный атом кислорода, то вероятность образования симметричных комплексов возрастает пропорционально степени оксиэтилирования и, соответственно, будет снижаться концентрация ПАВ, отвечающая положению экстремума на зависимости эффективной константы скорости распада.

Из рассмотрения возможного механизма образования комплексов ПАВ:ПС можно сделать вывод, что катионные вещества будут ускорять распад вплоть до концентраций  $C_{\text{ПАВ}} \sim C_{\text{ПС}}$ , а неионогенные – в области

концентрации на порядок меньших концентраций персульфата. Предсказать эффективность неионогенных веществ в щелочной среде трудно, т.к. их взаимодействие с персульфатом в этих условиях, вероятнее всего, может протекать лишь за счет образования совместных сольватов.



**Рис. 8.13.** Влияние концентрации ПАВ на эффективную константу скорости распада персульфата калия. Температура 70<sup>0</sup>С, рН=3,6. ПАВ: 1 – додецилсульфат натрия, 2–(3)оксидэтилендодecilсульфат натрия, 3 – ДС–10

Из представленных на **рис. 8.12, 8.13** данных можно отметить, что неионогенные ПАВ монотонно повышают константу скорости распада  $K_2S_2O_8$ , анионактивное вещество – додецилсульфат натрия практически не оказывает влияния, а сложное ПАВ – этоксидодecilсульфат обладает активирующим действием лишь при достижении определенной концентрации раствора.

Это можно объяснить тем, что количество атомов кислорода в оксиэтиленовой цепочке сложного ПАВ невелико, поэтому вероятность образования комплексных промежуточных соединений с персульфатом мала, особенно если учитывать, что ионная форма этих ПАВ и персульфатион имеют одинаковые знаки заряда.

Для неионогенного ПАВ ДС–10 зависимость аналогична той, что приведена на **рис. 8.12** для других неионогенных веществ. Увеличение степени оксиэтилирования повышает эффективность добавок неионогенных ПАВ. Это указывает на тот факт, что в образовании промежуточных соединений могут участвовать не только конечные гидроксильные атомы водорода, но и эфирный кислород оксиэтиленовых цепочек. Особенно это проявляется в том случае, если в систему вводится полиэтиленгликоли, представляющие собой гидрофильную оксиэтиленовую цепочку неио-

ногенных ПАВ. Как можно видеть из данных, приведенных на **рис. 8.14** ПЭГ–300 обладает меньшим активирующим действием, чем ПЭГ–600. Это наиболее четко проявляется при низкой температуре. Все неионогенные ПАВ снижают энергию активации термоллиза пероксодисульфата от величины  $E_a=119$  кДж/моль в растворе без добавок при  $pH=3,6$  до  $E_a=60...80$  кДж/моль.

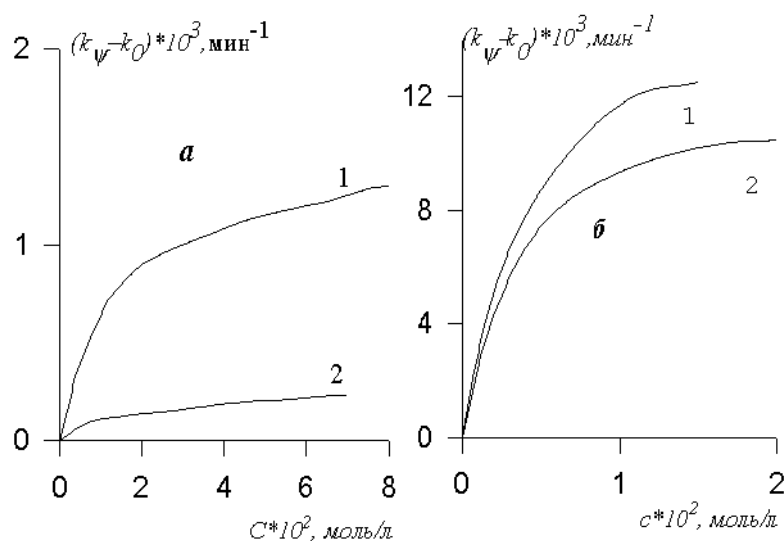
Это снижение не столь значительно по сравнению с тем, которое наблюдается для катионактивных ПАВ, но достаточно, чтобы говорить о каталитическом действии неионогенных ПАВ в результате образования активированного комплекса.

На **рис. 8.15, 8.16** приведены зависимости константы скорости термоллиза  $K_2S_2O_8$  от концентрации различных неионогенных ПАВ в координатах уравнения (8.12). Такие зависимости позволяют определять константу скорости термоллиза персульфата в комплексе с ПАВ  $k_b$ , которая для веществ, приведенных на этих рисунках оказывается в 2...5 раз выше, чем в водных растворах без добавок  $k_0$ .

Константа связывания  $K_e$  персульфата в комплекс с неионогенными ПАВ имеет порядок  $10^2...10^3$  и растет с повышением температуры и степени оксиэтилирования.

Это позволяет рекомендовать неионогенные ПАВ для применения в системах волокно – персульфат для активирования радикалообразования в кислой среде и локализации распада персульфата на поверхности волокна, так как в результате процесса адсорбции комплекс ПАВ –  $K_2S_2O_8$  будет концентрироваться на межфазной границе, что повысит вероятность зарождения кинетической цепи радикальной реакции непосредственно на поверхности волокон. Можно применять для этой цели и реакционно–способные ПАВ, например, непредельные этоксиалкилмалеинаты (ЭМ–12, ЭМ–14), которые, как показала Р.В. Родионова [], способны не

только активировать процесс радикалообразования, но и участвуют в реакции полимеризации.



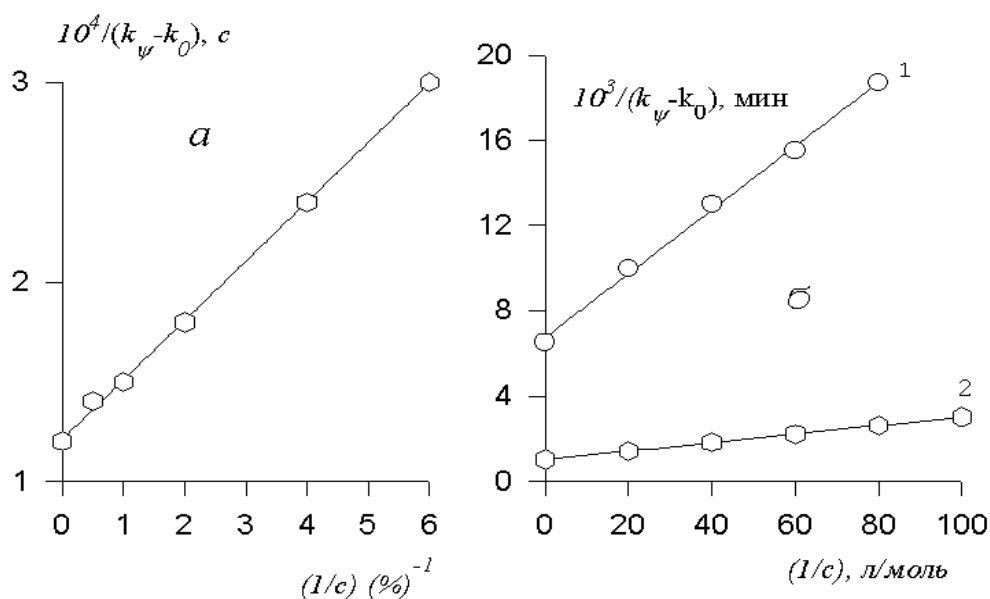
**Рис. 8.14.** Влияние концентрации полиэтиленгликолей на константу скорости распада персульфата калия. Температура: *а*  $-50^\circ\text{C}$ , *б*  $70^\circ\text{C}$ . ПАВ: 1 – ПЭГ–600, 2 – ПЭГ–300

Непредельные неионогенные ПАВ сильнее активируют разложение водорастворимого перекисного соединения – пероксодисульфата, чем идентичные по строению насыщенные неионогенные ПАВ – этоксиалкилсукцината.

Кроме того, увеличение длины углеводородного радикала в гомологическом ряду также увеличивает константу скорости термоллиза ПСК при постоянной температуре и массовой концентрации ПАВ.

Низкомолекулярные гомологи способны даже несколько повышать энергию активации термоллиза ПСК и в определенной области концентраций выступают как ингибиторы процесса термического распада.

Завершая этот раздел можно отметить, что описанные исследования по влиянию различных ПАВ на термоллиз пероксодисульфатов проводились в кислой среде, в которой осуществляют процесс эмульсионной полимеризации и привитой полимеризационной поверхностной модификации волокон. Данных по такому влиянию в щелочной среде практически нет.



**Рис. 8.15.** Линейная форма зависимости константы скорости распада персульфата калия от концентрации ПАВ. ПАВ: *a* – сагепаль, *б* – ПЭГ–300(1), ПЭГ–600(2) при 50 °С

Из рассмотрения возможного механизма образования комплексов ПАВ:ПС можно сделать вывод, что катионные вещества будут ускорять распад вплоть до концентраций  $C_{\text{ПАВ}} \sim C_{\text{ПС}}$ , а неионогенные в кислой среде – в области концентраций, на порядок меньших концентрации персульфата.

Анионактивные вещества практически не оказывают влияния на скорость распада персульфата, а сложные ПАВ (например этоксидодецилсульфат) обладают активирующим действием лишь при достижении определенной концентрации раствора.

Все неионогенные ПАВ в кислой среде снижают энергию активации термолитиза пероксодисульфата от величины  $E_a = 119$  кДж/моль в растворе без добавок при  $\text{pH} = 3,6$  до 60...80 кДж/моль.

Это снижение не столь значительно по сравнению с тем, которое наблюдается для катионактивных ПАВ, но достаточно, чтобы говорить о каталитическом действии неионогенных ПАВ в результате образования активированного комплекса.

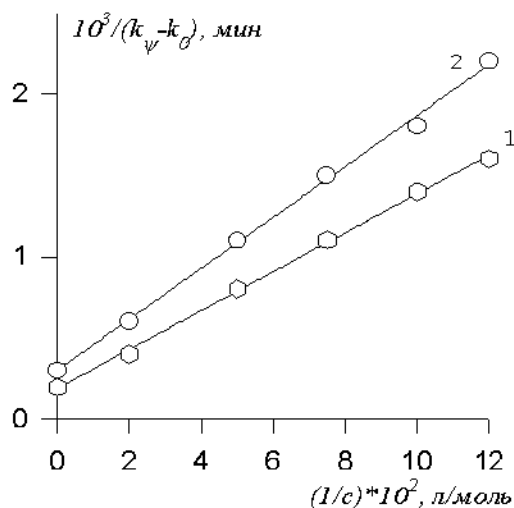
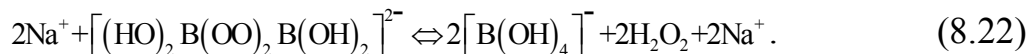


Рис. 8.16. Влияние концентрации ПАВ на константу скорости распада персульфата калия. ПАВ: 1—ОП-10, 2—ЭМ-12. Температура 70°C

### 8.5.3. Влияние ПАВ на термолиз пероксида водорода, пероксодоборатов и пероксокарбонатов

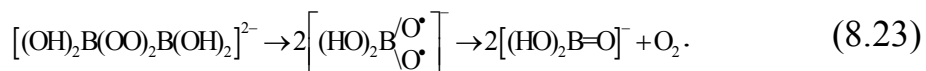
В отличие от пероксодисульфатов, термолиз которых достаточно однозначно описывается схемой распада с образованием радикалов, для механизма разложения пероксида водорода и пероксодоборатов предложены многочисленные модели, подробно рассмотренные в [4].

Предполагается, что в растворе пероксодобората (ПБ) существует равновесие



В соответствии с этой схемой термический распад пероксодобората не будет принципиально отличаться от распада пероксида водорода. Действительно, водный раствор пероксодобората натрия (ПБН) обладает такой же стабильностью, что и раствор пероксида водорода, к которому добавлен метабора́т натрия.

Возможен также гомолитический распад по схеме



Как промежуточная радикальная частица, так и образовавшийся кислород, способны приводить к деструкции целлюлозных материалов. Наи-

более мягким отбеливающим действием обладает пероксодикарбонат, распадающийся практически без образования радикальных частиц.

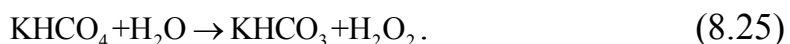
Исследованию реакции разложения пероксида водорода посвящено несколько тысяч работ и ее изучение является одним из главнейших источников для познания каталитических процессов.

Предложены тысячи систем, катализирующих распад пероксида водорода, охватить которые трудно не только в кратком обзоре, но и обширной монографии.

Поэтому здесь мы остановимся лишь на влиянии ПАВ на процесс термолиза пероксида водорода, перборатов и перкарбонатов в связи с использованием таких систем для пероксидного беления текстильных материалов.

Разложение пероксодикарбонатов (ПДК) протекает также через стадию выделения пероксида водорода.

Например, для пероксодикарбоната калия (ПДКК)



Образующиеся при распаде пероксида водорода радикалы  $\cdot\text{OH}$  поглощаются акцептором радикалов  $\text{HCO}_3^-$ ,



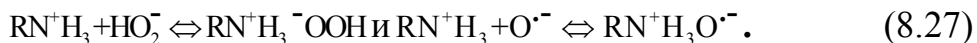
Максимальная устойчивость водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  наблюдается в интервале  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,5$ . Скорость распада увеличивается при подщелачивании и достигает максимума при  $\text{pH} 11,7 \dots 12$ . Поскольку процесс отбеливания проводится в щелочной среде, ограничимся рассмотрением термолиза пероксидов именно в таких растворах. Пероксид водорода, в том числе и выделившийся из пероксодоборатов и пероксокарбонатов при их разложении, в щелочной среде генерирует активные частицы, образование которых можно представить схемой [2]

1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  (pH>7)  $\text{pK}_a = 11,6$
2.  $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$
3.  $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{OH}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$
4.  $2\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{HO}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Предпочтительно  $k \approx 4,5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$
6.  $\text{HO}_2^{\bullet} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2 \uparrow$ . Предпочтительно  $k = 10^8 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$
7.  $2\text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \uparrow$ . Предпочтительно  $k = 8,6 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ .
8.  $\text{HO}_2^{\bullet} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^{\bullet-}$ . Предпочтительно  $\text{pK}_a = 4,6$ .
9.  $\text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ . Низкая вероятность  $k = 0,5 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ .
10.  $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{HO}^- + \text{O}_2 \uparrow$ . -"-  $k \leq 0,3 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ .
11.  $2\text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}^{2-} + {}^1\text{O}_2$ . -"-  $k \leq 0,4 \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

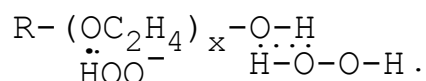
Возможны и другие реакции, особенно при введении катализаторов. Реакцию гомогенного разложения пероксида водорода можно рассматривать в соответствии с тремя вероятными механизмами: через образование промежуточных продуктов (1), через протекание окислительно-восстановительных процессов (2) или по радикально-цепному механизму (3). Соответствующий механизм процесса определяется условиями проведения термолиза. К настоящему времени выделено около 50 промежу-

точных соединений – продуктов взаимодействия катализаторов с пероксидом водорода.

Катионные ПАВ могут связывать ионы и ион–радикалы по схеме



Неионогенные вещества способны включать пероксид и продукты его распада в гидратные оболочки при вытеснении молекул воды как следствие проявления водородной связи



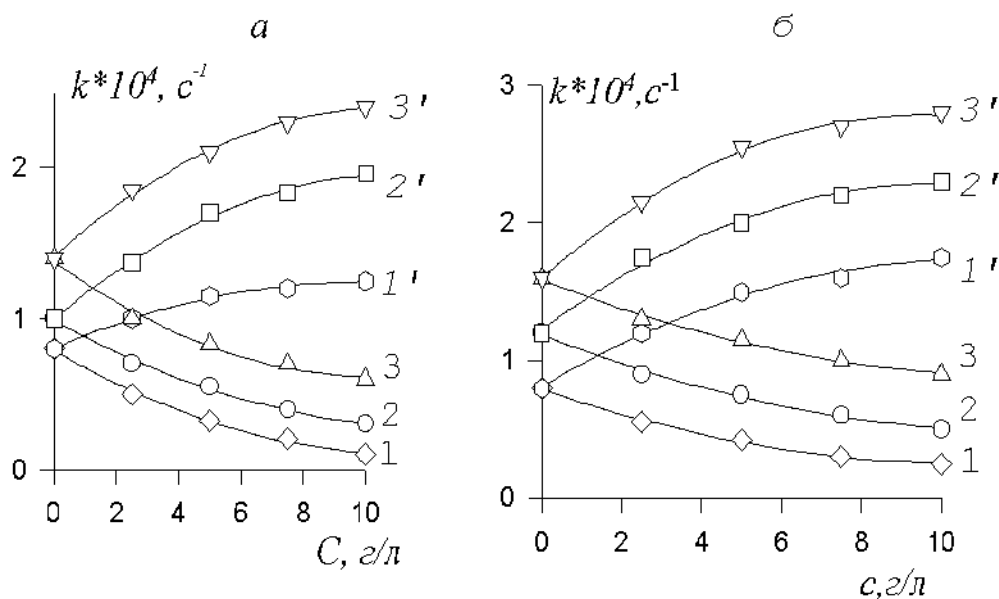
В результате такого связывания могут затрудняться реакции, в которых образуется синглетный кислород и в целом может тормозиться реакция термоллиза пероксида водорода.

Анионактивные ПАВ, по-видимому, включают пероксид водорода в гидратные оболочки отрицательно заряженной полярной части – аниона.

В одной из наших первых работ по исследованию влияния ПАВ на разложение пероксодобора, основные результаты которой показаны на **рис. 8.17 и 8.18**, исследовался термоллиз ПБН и ПБК в присутствии анионактивного ПАВ – додецилсульфата натрия (ДДСН), неионогенного ОП–10 и сложного ПАВ – натриевой соли сульфатированного ОП–10 (СОП–10). Было установлено, что в присутствии этих веществ, процесс распада описывается кинетическим уравнением первого порядка в исследованной области степеней конверсии и концентраций ПАВ.

Найдено, что в противоположность влиянию природы ПАВ на термоллиз персульфата, неионогенное ПАВ – ОП-10 стабилизировало пербораты, а сульфатированное неионогенное ПАВ – СОП-10 и додецилсульфат активировали распад перборатов. На **рис. 8.17** приведена зависимость константы скорости распада перборатов от концентрации некоторых ПАВ, а на **рис. 8.18** значения эффективной энергии активации, рассчитанной

обычным путем, так как было найдено, что температурная зависимость констант скорости подчиняется уравнению Аррениуса.



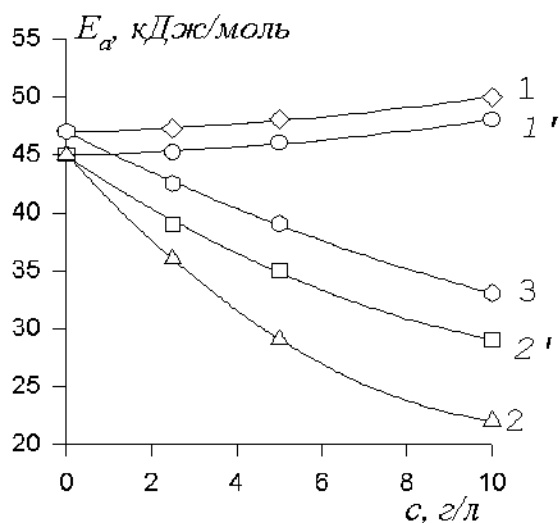
**Рис. 8.17. Влияние концентрации ПАВ на константу скорости распада пероксидов**

**Пербораты: а–ПКБ, б–ПБН. ПАВ: ОП–10 (1–3), СОП–10 (1'–3').**

**Температура: 1,1'–308; 2,2'–318; 3,3'–328 К**

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ответственной за активацию разложения является сульфогруппа, так как неионогенные ПАВ, являющиеся стабилизатором пероксидов, после сульфатирования приобретает свойства активатора. Аналогичным активирующим действием обладает и анионное ПАВ - додецилсульфат натрия, в молекулу которого не входит оксиэтиленовая цепочка и радикал не содержит цикла.

Таким образом, в исследованных ПАВ активирующим действием обладает сульфогруппа. Интересным является тот факт, что температурные зависимости констант скоростей распада пероксидов в растворах исследованных ПАВ пересекаются в одной точке, что видно, например, из данных рис. 8.19.



**Рис. 8.18.** Влияние ПАВ на энергию активации распада пероксоборатов.

Пербораты: (1–3) ПБН, (2,2')- ПБК. ПАВ: (1,1') – ОП–10, (2,2') – СОП–10, 3 – ДДСН

трия и калия в присутствии ОП-10, СОП-10 и ДДС эти температуры имели одинаковые значения  $371 \pm 2,0$  К.

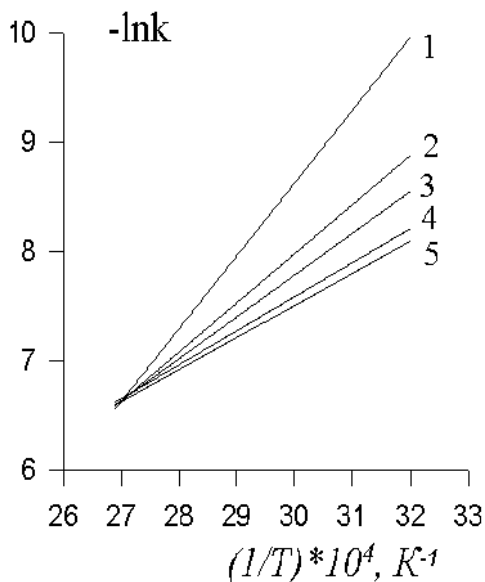
При исследовании влияния амфотерных ПАВ – циклимидов с различной длиной углеводородного радикала на термолиз пероксидов было установлено, что эти ПАВ обладают ингибирующим действием, так что в их присутствии растворы перборатов до концентрации  $\approx 1\%$  не выделяли кислорода в течение часа при температурах вплоть до 340 К.

Ингибирующее действие возрастало при увеличении длины углеводородного радикала. Было установлено, что кинетические зависимости в линейной форме уравнения первого порядка имеют два участка, отличающиеся константой скорости термолиза. Как мы видели ранее, аналогичные зависимости были найдены и для разложения перборатов в присутствии различных добавок, используемых обычно при белении текстильных материалов.

В связи с тем, что неорганические фосфаты ускоряют термолиз пероксидов, было исследовано влияние фосфорсодержащих ПАВ на термо-

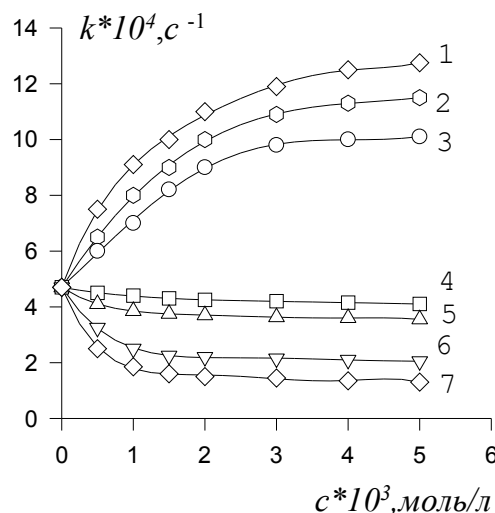
Точка пересечения соответствует изокинетической температуре, указывающей на наличие в исследованных системах кинетического компенсационного эффекта, связанного со стерическими затруднениями прохождения, элементарного акта – образования активированного состояния. Изокинетическая температура не зависит от природы перборатов и типа ПАВ. Так, для перборатов на-

лиз пероксидов. Результаты такого исследования, представленные на рис. 8.20, показали, что большое влияние на эффективность фосфорсодержащих ПАВ при термоллизе пероксоборатов и пероксодикарбонатов оказывает природа противоиона.



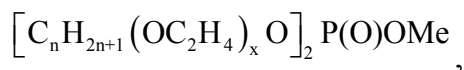
**Рис. 8.19.** Зависимость констант скорости распада ПБН от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Концентрация ПАВ (ОП-10), г/л:  
1 – 10; 2 – 5; 3 – 2,5; 4 0,1; 5 – 0



**Рис. 8.20.** Влияние концентрации ПАВ на константу скорости распада ПДКН  
ПАВ: 1 – КД-4, 2 – АМС, 3 – МЭАС, 4 – КД-6, 5 – ДС-10, 6 – ДЭАС, 7 – ТЭАС

Так, при исследовании влияния фосфорсодержащих ПАВ – оксифосов с различной длиной, оксиэтиленовой цепочки и различным противоионом, типа



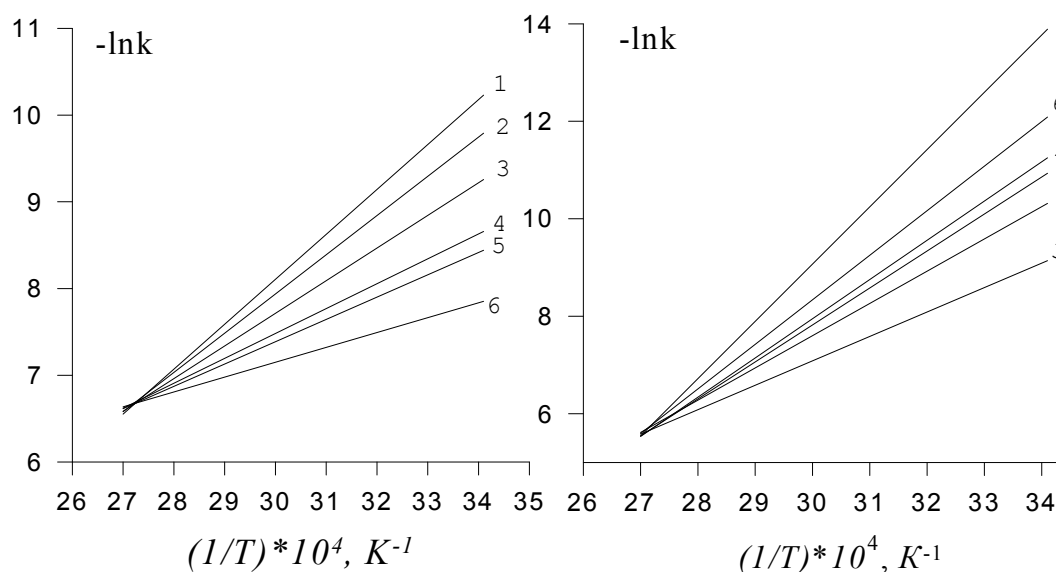
где  $n=8\ldots 10$ ;  $x=6$  (КД-6);  $x=4$  (КД-4); Me:  $K^+$  (КД-4, КД-6);  $NH_4^+$  (аммонийная соль – обозначение КД-6АМ); моно-, ди- и триэтаноламиновые соли КД-6 (обозначение МЭАС, ДЭАС, ТЭАС соответственно). Таким образом, можно проследить влияние длины оксиэтиленовой цепочки и сте-

пени замещения амина в противоионе на термолиз пероксоборатов и пероксокарбонатов.

Было установлено, что добавки КД-4, АМС, МЭАС значительно катализируют термолиз, а КД-6, ДАЭС, ТЭАС играют роль ингибиторов. Неионогенное ПАВ типа ДС-10 оказывает слабое тормозящее влияние на термолиз, как это видно из данных **рис. 8.20**.

Установлено, также, что устойчивость пероксокарбоната в несколько раз меньше, чем у пероксобората. Наиболее сильное каталитическое действие во всех системах наблюдается при введении аммониевой соли оксифоса КД-6АМ и КД-4.

Все исследованные ПАВ практически не изменяют рН растворов, поэтому связать их действие с изменением щелочности не представляется возможным.



**Рис. 8.21. Влияние температуры и ПАВ на константу скорости распада пероксоборатов.**

Перборат: ПБН (1–6), ПБК (1'–6'). ПАВ: 1,1'– без ПАВ; 2,2'– КД-6; 3,3' – ТЭАС; 4,4'– ДС-10; 5,5' – ДЭАС; 6,6'– МЭАС

Изменение константы скорости разложения персолей (как увеличение, так и уменьшение) можно объяснить образованием промежуточных

соединений ПАВ – персоль, причем у некоторых из поверхностно-активных веществ образуются комплексы с меньшей энергией активации, а у других энергия активации возрастает по сравнению с растворами перселей, не содержащих ПАВ. Отметим, что тормозящее (стабилизирующее) действие ПАВ на распад перселей усиливается в ряду: МЭАС, ДЭАС, ТЭАС. Для сравнения было проведено исследование влияния моноэтаноламина на термолиз различных пероксидов –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ПБН, ПДКК. Установлено, что введение моноэтаноламина тормозит термолиз всех изученных пероксидов. Найденные значения констант скоростей приведены в **табл. 8.1**. Как видно из приведенных в таблице данных, введение моноэтаноламина тормозит термолиз всех изученных пероксидов. Следовательно, нет принципиального отличия в механизме действия этих добавок к различным перекисным соединениям, поскольку их распад протекает через образование пероксида водорода.

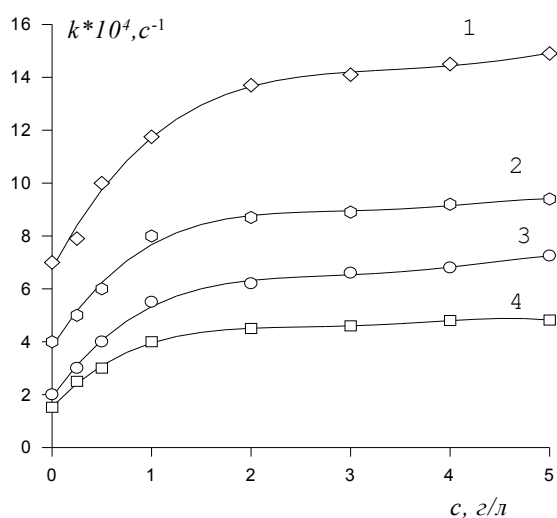
Таблица 8.1. Влияние моноэтаноламина на константы скорости распада пероксидов

Пероксид, условия	Концентрация МЭА, $\text{C} \cdot 10^2$ , моль/л	Константа скорости $k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ при температуре			
		289	298	323	348
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ $\text{pH}=10,3$	0	1,08	1,66	4,17	30,0
	1,0	0,99	1,36	3,85	20,0
	2,0	0,90	1,25	3,03	14,8
	4,0	0,53	0,85	2,00	13,0
ПБК	0	0,41	0,82	3,0	8,02
	1,0	0,34	0,64	2,60	7,88
	2,0	0,25	0,54	1,98	6,06
	4,0	0,19	0,40	1,64	5,60
ПДКК	0	0,90	1,66	6,05	16,04
	1,0	0,86	1,50	5,67	15,33
	2,0	0,71	1,48	5,00	14,77
	4,0	0,62	1,42	4,66	13,52

На **рис. 8.21** приведены зависимости констант скорости термолиза от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Можно отметить, что

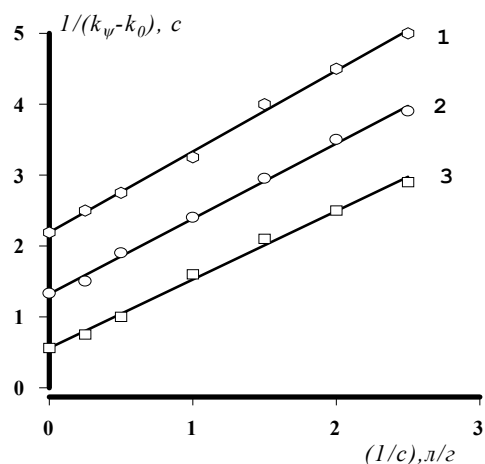
также как и в случае таких ПАВ, как ОП–10, СОП–10 и ДДС в этих системах существует изокINETическое состояние, т.к. все зависимости пересекаются в одной точке. ИЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ температура не зависит от природы ПАВ и типа пероксосоединения и составляет для этих систем, также как и найденная ранее величина,  $371 \pm 2 \text{ К}$ . Рассчитанное значение трансмиссионного коэффициента составляет  $k \approx 10^{11}$ . Этот коэффициент постоянный для всех исследованных систем. Истинные значения изменения энергии Гиббса и энтропии активации зависят и от природы перекисного соединения и вида ПАВ.

На рис. 8.22, 8.23 приведены данные по влиянию аммониевой соля (КД–6АМ) на константу скорости термоллиза пероксокарбонатов и пероксобоатов. Это ПАВ наиболее эффективно в увеличении скорости термоллиза.



**Рис. 8.22.** Влияние концентрации КД–6АМ на константу скорости распада пероксидов при 323 К.

Пероксиды: 1 – ПДКК, 2 – ПДКН, 3 – ПБК, 4 – ПБН



**Рис. 8.23.** Линейная форма зависимости константы скорости распада пероксидов от концентрации КД–6АМ при 323 К.

Пероксиды: 1– ПБН, 2 – ПБК, 3 –ПДКН

Линейный вид зависимости (рис. 8.21) подтверждает механизм активирующего действия этих ПАВ через образование промежуточных соединений.

Анализ термодинамических параметров процесса термолиза позволяет предположить, что рассмотренная серия однотипных реакций разложения перекисных отбеливателей в присутствии ПАВ имеет один и тот же механизм. Влияние на термолиз перселей сложных ПАВ – оксифосов имеет сложный бифункциональный характер. Каталитическое действие КД-4, АМС, МЭАС связано с расположением фосфорной группы в структуре ПАВ, где основную функцию в разложении перекисных соединений несет фосфорная группа. Введение в систему в качестве противоиона моноэтаноловых групп в ряду МЭАС, ДЭАС, ТЭАС приводит к усилению ингибирующего действия, преобладающего над активирующим действием фосфорной группы.

Сопоставление действия ПАВ на термолиз пероксидов и на беление х/б ткани показало, что процесс отбеливания имеет более сложный – экстремальный характер от концентрации добавок. В определенной области концентраций большинство ПАВ усиливают отбеливающее действие пероксидов, как это видно из данных **рис. 8.22**. Улучшение отбеливания происходило не только при введении ПАВ непосредственно в отбеливающую композицию, но и при предварительной обработке ткани в растворе поверхностно-активных веществ в течение 10 мин. при 323К.

Можно полагать, что зависимость белизны от концентрации растворов ПАВ связана с экстремальным характером адсорбции поверхностно-активных веществ из водных растворов на хлопковых волокнах в результате мицеллообразования. Именно при концентрациях растворов близких к величине ККМ и проявляется экстремум на зависимостях белизны. Более подробно влияние ПАВ на отбеливание хлопчатобумажной ткани рассмотрим позднее.

Завершая эту часть книги, следует отметить, что в противоположность влиянию природы ПАВ на термолиз персульфата, неионогенное ПАВ стабилизирует пербораты и пероксид водорода, сульфатированное

неионогенное ПАВ – СОП–10 и додецилсульфат активируют распад перборатов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ответственной за активацию разложения является сульфогруппа, так как неионогенные ПАВ, являющиеся стабилизатором пероксидов, после сульфатирования приобретают свойства активатора. Аналогичным активирующим действием обладает и анионактивное ПАВ - додецилсульфат натрия, в молекулу которого не входит оксиэтиленовая цепочка и радикал не содержит цикла.

При исследовании влияния амфотерных ПАВ – циклимидов с различной длиной углеводородного радикала на термолиз пероксидов было установлено, что эти ПАВ обладают ингибирующим действием, так как в их присутствии растворы перборатов до концентрации  $\approx 1\%$  не выделяли кислорода в течение часа при температурах вплоть до 340 К. Ингибирующее действие возрастало при увеличении длины углеводородного радикала. Результаты исследования по влиянию фосфорсодержащих ПАВ на термолиз пероксидов показали, что большое влияние на эффективность фосфорсодержащих ПАВ при термолизе пероксидов и пероксидкарбонатов оказывает природа противоиона. Тормозящее (стабилизирующее) действие ПАВ типа оксифосов на распад персолей усиливается в ряду: МЭАС, ДЭАС, ТЭАС. Введение в систему в качестве противоиона моноэтаноламиновых групп в ряду МЭАС, ДЭАС, ТЭАС приводит к усилению ингибирующего действия, преобладающего над активирующим действия фосфорной группы.

Таким образом, установлено, что неионогенные ПАВ, также как амфотерные обладают стабилизирующим действием при термолизе пероксидов, протекающем через стадию образования и последующего распада пероксида водорода. Анионактивные ПАВ активируют термолиз пероксосолей, а влияние сложных ПАВ зависит от природы противоионов.

### **8.6. Влияние поверхностно-активных веществ на расшлихтовку хлопчатобумажных тканей**

В качестве шлихты для хлопчатобумажных тканей чаще всего используют крахмалы, поливиниловый спирт, полиацетали, гидролизованный полиакрилат. При оценке факторов, влияющих на выбор технологии отдельных операций, необходимо учитывать, что процессы расшлихтовки, отварки, отбеливания необычайно тесно связаны между собой. Расшлихтовка – удаление шлихтующего препарата, необходимо для улучшения капиллярных свойств ткани. Отсутствие или некачественное проведение расшлихтовки в значительной степени предопределяет плохую подготовку и последующее колорирование тканей.

В настоящее время получили распространение два основных способа расшлихтовки: ферментативная (энзиматическая) и окислительная.

При ферментативной расшлихтовке используют ферменты (энзимы) наиболее активные при сравнительно низких температурах (40–50°C). В настоящее время разработаны термофильные ферменты, которые не требуют точного поддержания температуры. В результате повышения температуры пленка шлихты быстрее смачивается и набухает. Однако энзимы неустойчивы к действию различных веществ: тяжелых металлов (особенно меди), солей цинка, свинца, анионных и катионных ПАВ, кислот и щелочей. Кроме того, действие энзимов зависит от типа крахмала: картофельный крахмал разрушается легче, в то время как рисовый, маисовый и другие разрушаются ими гораздо труднее.

Процесс расшлихтовки с применением окислителей в последнее время приобрел большое значение, так как применение разнообразных шлихтующих веществ и их смесей требует интенсивного химического воздействия на шлихту, при этом наиболее часто используют персульфат калия, натрия или аммония и пероксид водорода. В технологической практике

расшлихтовку проводят при нагревании следующим образом. Ткань пропитывают раствором, содержащим едкий натр и окислитель, запаривают в течение 10 минут при температуре 100°C, а затем промывают. Для расшлихтовки наиболее желательным является использование минимального количества окислителя, достаточного для удаления шлихты, но не повреждающего ткань. В некоторых случаях смачивание и пропитка тканей расшлихтовочным раствором могут быть затруднены, поэтому в расшлихтовочный раствор вводят поверхностно-активное вещество. Считается, что ПАВ выполняет роль смачивателя, однако, как мы видели выше, эти вещества могут выполнять роль катализаторов или ингибиторов термического распада окислителей.

## ЛИТЕРАТУРА

### Литература к главе 1

1. Большой энциклопедический словарь . -2-е изд., доп. и перераб.- М.: Большой Энцикл. Словарь, 1997. 1456 с.
2. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. 792 с.
3. *Lewis G. N.*, *Z. phys. Chem.*, 61, 129, (1908).
4. *Холмберг К.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / *К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман*; Пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с., ил.
5. *Агеев А.А., Волков В.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон : Учебник для вузов.-М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2004. 464 с.
6. *Шредингер Э.* Что такое жизнь с точки зрения физики?/Пер. с англ. А.А. Малиновского. – М.: РИМИС, 2009. 176 с., ил.
7. *Льюис Г. и Рендалл М.*, Химическая термодинамика, ГОНТИ, 1936.
8. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика.-М.: Химия, 1975. 586 с., ил.

### Литература к главе 2 и главе 3

1. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур.-М.: Мир. 2002. 461 с., ил.
2. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. –СПб.: Химия. 1992. 280 с.
3. *Шварц А., Перри Дж.* Поверхностно-активные вещества. Их химия и технические применения. –М.: И.Л. 1953. с.302.
4. *Гермашева И.И.* Параметры точки Крафта: методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение. Успехи коллоидной химии.–Л.: Химия. С.82.
5. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.–Л.: Химия. 1976. 328 с.
6. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. –М.: изд-во АН СССР 1957.182 с.
7. *Волков В.А.* Применение ультразвукового метода для изучения мицеллообразования. // Коллоид. ж. 1970. Т.32. №1. С.141-145.
8. *Тенфорд Ч.* Физическая химия макромолекул. – М.: Химия. 1965.772 с.

9. Волков В.А., Кузнецова А.М., Александрова Е.М. Исследование разбавленных растворов неионогенных ПАВ. //Известия ВУЗ. Химия и хим. технология. 1974. Т.17. С.1098-1100.

10. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики.-М.: Химия, 1970. 440 с.

#### Литература к главе 4

1. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества. Их химия и технические применения. –М.: ИЛ. 1953. с.302.

2. Gibbs J. W., The Collected Works, vol. I. Thermodynamics, New York - London - Toronto, 1931.

3. Gibbs J. W. – Trans. Conn. Acad., 1878, v. 3, p. 343;

4. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии, т. 1. М.: «Химия», 1964 г. 624с.

5. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. –СПб.: Химия. 1992.280 с.

6. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; Пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.-528 с., ил.

7. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии. Воронеж, Изд-во ВГУ, 2011- 237 с.

8. Шинода и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. -М. : ИЛ, 1966.

9. Аносов В.Я., Озерова М.И. Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа.-М.: Наука,1976.-504 с.

10. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М: Металлургиздат. 1960. 376 с.

11. Палатник Л.С, Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд. Харьковского Г.У. 1961. 405 с.

12. Федоров П.И., Федоров П.П., Дробот Д.В., Самарцев А.М. Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем", М., МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005.

13. Антонов В.Е., УФН, 184 [4] 417–422 (2013).

14. Tolman R.C. J. Amer. Chem. Soc., 35, № 4, 307, 1913.

15. Defay R. Etude thermodynamique de la tension superficielle. Paris, 1934.

16. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. — Л.: Изд. ЛГУ, 1960.

### Литература к главе 5

1. *Mc Bain M.E., Hutchinson E.* Solubilization and related phenomena. N.Y. 1955.
2. *Гольдфельд М.Г., Давыдов Р.М.* Ж.физич.хим. Т.46. 1972. С.1 641.
3. *Фендлер Е., Фендлер Дж.* в сб. Методы и достижения в физико-органической химии. –М.: Мир.1973. С.222.
4. *Юрженко А.И.* Ж.общ.хим. Т.16, 1946. С.1171.
5. *Демченко П.А.* ЖВХО им.Д.И.Менделеева. Т.11.1966.С.381.
6. *Ковтун Л.Г., Корчагин М.В., Соловьева М.Н.* Коллоидн.ж.Т.37.1975. С.1171.
7. *Неудачина Л.К.* Применение поверхностно-активных веществ в анализе. / *Л.К.Неудачина, Ю.С.Петрова.* Екатеринбург. Урал. фдеральн. университет. 2017. 76 с.
8. *Волков В.А.* Коллоидная растворимость смолы из сульфитной целлюлозы и канифоли и ее роль в целлю-бумажном производстве. / *В.А.Волков, С. Л. Талмуд* Тр.ЛТИ ЦБП 1964 г. вып. 12.С.116-125.
9. *Ellworthy P.H., Florence A.T., Macfarlane C.B.* Solubilization by surface-active agents and its application. London. 1968
10. *Sjoblom L.* Finska kom.medd. V.72 .1963.P.167.
11. *Mc Whoter C.G.* Weeds. V.11. 1963.P.265.
12. *Russel K.L., Hoch S.G.* J.Soc.Cosmet. chemists. V.16.1965.P.169.
13. *Klevens H.B.* Solubilization. Chem,Rev.V.41.1950.P.1.
14. *Wolenhardt D.* Koll.Z-Z Polymere. V.229.1969.P.61.
15. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б. и др.* Коллоидные поверхностно-активные вещества. –М.:Мир. 1966. С.164 сл.
16. *Nakagawa T.* in Nonionic surfactants. N.Y.1967.P.558
17. *П.А.Ребиндер, К.А.Поспелова.* Вступительная статья к переводу книги В.Клейтона. «Эмульсии , их теория и технические применения» - М.:Ин.лит. 1959 г.
18. *Stearns R.S., Oppengheimer H., Simon E., Harkins W.D.* J.Chem.phys. V.15.1947.P.496.
19. *Schwuger M.J.* Kolloid Z-Z Polymere.V.250.1972.P.703.
20. *Волков В.А.* Влияние степени оксиэтилирования и длины углеводородного радикала на число агрегации мицелл. *В.А.Волков, В.Ф.Соломенников* Коллоидн. ж.1972. Т.34. С.514-
21. *Волков В.А.* Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых ПАВ Ч.2 *В.А.Волков, С. Л. Талмуд* Коллоидн.ж. 1966. т.28 С. 485- 488.
22. *Волков В.А.* Влияние различных факторов на солюбилизацию канифоли в водных растворах ионогенных эмульгаторов *В.А.Волков, С. Л. Талмуд* Тр.Ленингр. ин -та ЦБП –Л.: ЛТИЦБП. 1965 г.вып. 16. С.189-198.

23. Волков В.А. О коллоидном растворении канифоли В.А.Волков, С. Л. Талмуд, Ю.А.Мельцер Тр. Ленингр. ин -та ЦБП.-Л.: ЛТИЦБП.1965 г. вып. 16. С.199-203.

24. Волков В.А. Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых ПАВ. В.А.Волков, С. Л. Талмуд, В.Н. Романов. Тр.Ленингр. ин -та ЦБП. –Л.:ЛТИЦБП. 1969. вып. 22. С. 79-88.

25. Волков В.А. Расчет термодинамических параметров гидратации ПАВ и температура помутнения их водных растворов. Коллоидн. ж. 1975. Т.37. С. 129-

26. Волков В.А. Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых ПАВ В.А.Волков, С. Л. Талмуд Коллоидн.ж. 1966. т.28 С.343-349.

27. Волков В.А.Исследование солюбилизации смолы из сульфитной целлюлозы и канифоли. Автореф. дисс. к.х.н. Л.ЛИТЛП им. С.М.Кирова. 1965 г.

28. Волков В.А. О коллоидной растворимости смолы из сульфитной целлюлозы и канифоли. В.А.Волков, С.Л.Талмуд, А.Н.Туржецкая, Г.П.Ивашкин, Ю.М.Федотов. Коллоидн. журн. 1961. Т.22. С.477-481.

29. Волков В.А. О коллоидной растворимости смолы из сульфитной целлюлозы и канифоли. Ч.2 В.А.Волков, С.Л.Талмуд, А.Н.Туржецкая, Г.П.Ивашкин, Ю.М.Федотов Ж.прикл.хим 1961 г. Т.34. С.2306-2315.

30. Волков В.А. Кинетика солюбилизации. Коллоидн. ж. 1974 г. Т. 36. С. 219

31. Булушев Б.В. Строение поверхностных слоев неионогенных ПАВ на границе двух жидкостей./ Б.В.Булушев, А.А.Агеев, В.А.Волков, С.П.Штанько, В сб. науч. трудов «Структурообразование и межфазовые явления в системах жидкость-жидкость». РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001, С. 371-380.

32. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.Наука. 1975. 592 с.

33. Gordon M., Hope C., Loan L.. Ryong J.Roe, Proc.Roy.Soc. V. A258. 1960.P.215.

34. Никитина С.А. Исследование зависимостей и механизма стабилизации эмульсий и водных дисперсий полимеров в связи с квазиспонтантным эмульгированием. Докт. Диссерт. ИФХАН СССР. –М.:1970.

35. Вережников В.Н., Котляр Л.С., Нейман Р.Э.. Коллоидн. ж. Т.33.1971. С.161.

36. Волков В.А. О разделении фаз в растворах неионогенных ПАВ при повышении температуры В.А.Волков, Л.А.Сигунова. Коллоидн.ж.1971. Т.33.С. 817.

37. Волков В.А. Фазовые диаграммы состояния водных растворов ПАВ. В.А.Волков, В.А.Аверьянов, В.И.Коннова В сб.Тезисы докладов 5-го

Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу жидких систем. г.Каунас. 1973. С.242.

38. *Волков В.А.* Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых ПАВ. ч. 2. / *В.А.Волков, С. Л. Талмуд* Коллоидн.ж. 1966. т.28 С.485- 488.

39. *Волков В.А.* Исследование в области мицеллообразования и лиофилизующего действия некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ. Докт. Диссерт.–М.: МХТИ. 1977. Т.1. 364 с.

40. *Волков В.А.* Исследование коллоидно-химических свойств сульфотоксилатов./ *В.А.Волков, В.И.Коннова, Л.П.Козлова* Журнал прикладной химии. 1974. Т.47, С.843

41. *Волков В.А.* Исследование солюбилизации канифоли в водных растворах некоторых ПАВ./ *В.А.Волков, В.Н.Романов, С.Л.Талмуд.*-Л.: Тр.Ленингр. ин -та ЦБП. 1969. вып. 22. С. 79-88.

### Литература к главе 6

1.*Агеев А.А., Волков В.А.* Адсорбция поверхностно-активных веществ. - М.:ФГБОУ ВПО «МГУДТ», 2015. 222 С.

### Литература к главе 7

1. *Шахпаронов М.И.* Физико-химические основы повышения нефтеотдачи с помощью растворов мицеллообразующих ПАВ и CO<sub>2</sub>. - Нефт. пром. Серия: Нефтепромысловое дело и транспорт нефти, 1984, вып.1, С. 15-17.

2. *Усольцева В.А.* Жидкие кристаллы и их практическое применение. - ж. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1983, т.28, №2, С.2-11.

3. *Беляков В.А.* Жидкие, кристаллы. -М.: Знание, 1986. -160 с.

4. *Вайнштейн Б.К., Чистяков И.Г.* Текстура и структура термотропных жидких кристаллов. - ж. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1983, т.28, №2, С.11-20.

5. *П.де Жан.* Физика жидких кристаллов. —М.: Мир, 1977. 400 с..

6. *Ландсберг Г.С.* Оптика. - М.: Наука, 1976. 928 с.

7. *Шерман Ф.* Эмульсии. Пер. с англ. /Под.ред. А.А.Абрамзона - Х.: Химия, 1872. 448 с.

8. *Shick M. J.* -Nonionic surfactants. - N.Y.: Marcel Dekker, 1967. 495 p.

9. *Волков В.А.* Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. - М.: Легпромбытиздат, 1985. 200 с.

### Литература к главе 8

1. *Касаикина О.Т.* Мицеллярный катализ в окислении липидов. *О.Т.Касаикина, А.А.Голявин, Д.А.Круговов и др* Вестн. Моск.ун-та.сер.2. Химия. 2010. Т.51.№3. С.246-250.

2. *Волков В.А.* Влияние катионов щелочных металлов на фазовые превращения в растворах неионогенного ПАВ ДС-8/ *В.А.Волков, В.И. Ежов* Коллоидный журнал. 1972. Т.34. С.607-

### Литература

1. *Вережников В.Н., Гринфельд Е.А.* Синтез латексов. Воронеж, ВГУ. 2005. 47 с.
2. *Агеев А.А., Волков В.А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон.- М.:Совьяж Бево, Москва, 2004.
3. *Волков В.А., Сучков В.В., Кузнецова А.М.* Латексы. Физико-химические основы синтеза, стабилизация и применение. НИИТЭХим.-М.: 1978. 80 с.
4. *Волков В.А., Данюшин Г.В.* Взаимосвязь между агрегативной устойчивостью полистирольных латексов, стабилизированных неионогенными ПАВ, и их коллоидно-химическими свойствами. Коллоидн. ж. 1975. Т.37. С.240-
5. *Волков В.А., Кузнецова А.М., Александрова Е.М., Селиверстова Н.А.* Взаимосвязь устойчивости латексов, стабилизированных неионогенными ПАВ с гидратацией адсорбционного слоя. Коллоидн. журн. 1977. Т. 39, С. 783-786.
6. *Волков В.А., Кузнецова А.М., Александрова Е.М.* Взаимосвязь гидратации неионогенных ПАВ в растворах и адсорбционных слоях на поверхности латексных частиц. Коллоидн. жур. 1977. Т.39. С. 779-782.
7. *Волков В.А., Александрова Е.М., Данюшин Г.В., Кузнецова А.М., Малюкова В.А.* Получение и коллоидно-химические свойства полистирольных латексов на неионогенных стабилизаторах. Тезисы докл. 1У Все-союзн. конф. по латексам, ЦНИИТЭ - Нефтехим. 1978. С.60.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Основы термодинамики формирования наноструктур в растворах ПАВ.....</b>	<b>8</b>
Элементарные основы термодинамики растворов	8
1. Гомогенные системы.....	8
1.1. Газовые растворы.....	11
1.2. Термодинамическая активность.....	15
1.3. Идеальные растворы.....	18
1.4. Бесконечно разбавленные растворы.....	20
<b>Глава 2. Гетерогенные системы.....</b>	<b>25</b>
2.1. Устойчивость термодинамических систем.....	25
2.2. Правило фаз Гиббса.....	26
2.3. Однокомпонентные системы.....	29
2.4. Двухкомпонентные системы.....	35
<b>Глава 3. Фазовое состояние ПАВ в растворе.....</b>	<b>44</b>
3.1. Диаграмма растворимости ПАВ.....	44
3.2. Диаграмма растворимости ПАВ при трактовке мицелл как химического соединения.....	49
3.2.1. Растворимость поверхностно - активных веществ (экспериментальные данные) .....	50
3.2.1.1. Растворимость ионогенных ПАВ. Точка Крафта.....	52
3.2.2. Растворимость неионогенных ПАВ.....	56
3.2.2.1. Температура помутнения растворов неионогенных ПАВ .....	56
3.2.2.2. Влияние строения неионогенных ПАВ на температуру помутнения их водных растворов .....	61
3.2.3. Растворимость сульфатированных неионогенных ПАВ.....	76
3.3. Мицеллообразование как фазовый переход второго рода.....	80
3.4. Природа фазовых переходов в растворах ПАВ.....	82
<b>Глава 4. Смешанные мицеллы. Структура мицелл.....</b>	<b>85</b>
4.1. Изотерма смешения.....	85
4.2. Полиморфизм мицелл.....	89
4.3. Надмицеллярные структуры.....	92
4.4. Влияние геометрии ПАВ и их упаковки на структуру агрегатов...	93
4.5. Геометрическое приложение производной.....	98
4.5.1. Непрерывность функций. Точки разрыва.....	98
4.5.2. Монотонность функции. Критические точки.....	99
4.5.3. Экстремумы функции.....	100
4.5.4. Вогнутость и выпуклость. Точка перегиба.....	100
4.5.5. Асимптоты.....	101

<b>Глава 5. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ.....</b>	<b>102</b>
5.1. Общие представления.....	102
5.2. Изотерма солюбилизации и кинетическое уравнение.....	106
5.3. Влияние концентрации поверхностно-активных веществ.....	112
5.4. Влияние природы ПАВ. Зависимость солюбилизации от степени оксиэтилирования.....	115
5.5. Влияние температуры.....	118
5.6. Влияние природы ПАВ на равновесную солюбилизацию.....	119
5.7. Влияние степени оксиэтилирования на равновесную солюбилизацию.....	120
<b>Глава 6. Адсорбция ПАВ.....</b>	<b>123</b>
6.1. Элементы термодинамики адсорбции, изложенной по методу Гуггенгейма.....	139
6.2. Метод расчета абсолютной адсорбции.....	146
6.3. Влияние температуры на адсорбцию из растворов.....	148
6.4. Влияние электролитической диссоциации молекул растворенного вещества на структуру растворов.....	153
6.5. Классификация по характеру изотерм адсорбции из растворов на поверхности твердых тел.....	158
<b>Глава 7. Структура межфазовых слоев неионогенных поверхностно-активных веществ.....</b>	<b>161</b>
7.1. Адсорбционный слой на поверхности водного раствора неионогенных ПАВ и конформация оксиэтиленовой цепочки.....	162
7.2. Адсорбция ПАВ на поверхности водный раствор–органическая жидкость.....	165
7.3. Распределение неионогенных ПАВ между водой и углеводородом.....	167
7.4. Межфазовое натяжение на границе водный раствор неионогенных ПАВ- углеводород.....	173
7.5. Строение адсорбционных слоев неионогенных ПАВ на границе двух жидкостей.....	174
7.6. Строение эмульсий.....	181
<b>Глава 8. Мицеллярный (МК) и межфазовый (МФК) катализ.....</b>	<b>183</b>
8.1. Элементарные основы мицеллярного катализа.....	184
8.2. О роли солюбилизации в процессе эмульсионной полимеризации в системах, стабилизированных неионогенными поверхностно-активными веществами.....	188
8.3. Поверхностно-активные мономеры и инициаторы полимеризации.....	195
8.4. Особенности реакции эмульсионной полимеризации в присутствии эмульгаторов-мономеров. Межфазовый катализ.....	197
8.5. Влияние неионогенных ПАВ на распад пероксидов и отбеливание хлопчатобумажных материалов.....	204

8.5.1. Влияние поверхностно–активных веществ на распад пероксидных соединений.....	204
8.5.2. Влияние ПАВ на термолиз инициаторов эмульсионной полимеризации - персульфатов.....	208
8.5.3. Влияние ПАВ на термолиз пероксида водорода, пероксоборатов и пероксокарбонатов.....	215
8.6. Влияние поверхностно-активных веществ на расшлихтовку хлопчатобумажных тканей.....	227
<b>Литература.....</b>	<b>229</b>

**Волков Виктор Анатольевич  
Агеев Андрей Андреевич**

**САМООРГАНИЗОВАННЫЕ  
НАНОДИСПЕРСНЫЕ СТРУКТУРЫ  
В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Научное издание

Печатается в авторской редакции

Техническое редактирование и форматирование:  
Строганова Г.В., Николаева Н.А.

Подписано в печать 15.12.17 Формат бумаги 60х84/16  
Бумага множ. Усл.печ.л. 14,88 Заказ № 1257-Н Тираж 500

Редакционно-издательский отдел РГУ им. А.Н. Косыгина  
115035, Москва, ул. Садовническая, 33, стр.1  
e-mail: riomgudt@mail.ru

Отпечатано в РИО РГУ им. А.Н. Косыгина