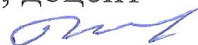


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой

к.т.н., доцент



Г. Н. Шигабаева

15.06.2022 2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К УГЛЕВОДОРОДАМ В
ВОДНОЙ СРЕДЕ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
студент 2 курса
очной
формы обучения



Антипина Ирина
Владимировна

Научный руководитель
к.х.н.



Волкова Светлана
Станиславовна

Рецензент
к.х.н., доцент кафедры неорганической и
физической химии



Монина Людмила
Николаевна

Тюмень
2022 г.

РЕФЕРАТ

с. 113, рис. 62, таб. 19, библи. 70, прил. 20.

Поверхностно-активные вещества различных классов являются объектами интенсивных исследований по всему миру. Солюбилизирующие действия их мицеллярных растворов активно оцениваются по всему миру, однако несмотря на разнообразие веществ всё еще слабо изучено. В данной работе объектами исследования были выбраны поверхностно-активные вещества: неионогенные (Стенор Р15Е25, Стенор Р8Е24 и Неонол 10), анионные (глицидилсульфонат) и амфотерные (Нороксид 100). Солюбилизационная ёмкость мицелл выбранных ПАВ была оценена с помощью рефрактометрического метода, ультрафиолетовой спектроскопии и метода динамического рассеивания света, а также определена устойчивость полученных коллоидных систем, путем измерения дзета-потенциала растворов.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, солюбилизационная ёмкость мицелл, устойчивость коллоидных систем, мицеллярный раствор.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- АС – АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество
- SDS – sodium dodecyl sulfate – додецилсульфат лития
- LABS – linear alkyl benzene sulphonates – линейный алкилбензолсульфонат
- КС – КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество
- С.м.с. – ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
- НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество
- ГС – глицидилсульфонат
- ТП – точка помутнения
- ЕО – этиленоксид
- РО – пропиленоксид
- АПП – алкилполиглюкозиды
- КПУ – критический параметр упаковки
- СЕМ – солубилизационная емкость мицелл
- DLS – dynamic light scattering – динамическое рассеивание света

ОГЛАВЛЕНИЕ

РЕФЕРАТ	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ОГЛАВЛЕНИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	7
1.1.1. АНИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	9
1.1.2. КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	15
1.1.3. АМФОТЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	17
1.1.4. НЕИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	20
1.2. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ	30
1.2.1. ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ.....	39
1.3. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ.....	48
1.3.1. ПРОЦЕСС СОЛЮБИЛИЗАЦИИ.....	51
1.3.2. СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ.....	52
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	56
2.2. ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ	57
2.3. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	58
2.3.1. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД	58
2.3.2. УФ-СПЕКТРОСОКПИЯ	65
2.3.3. МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕИВАНИЯ СВЕТА.....	69
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	74
3.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МИЦЕЛЛ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДОБАВЛЕНИЕМ ТОЛУОЛА ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.	
3.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МИЦЕЛЛ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДЕКАНА ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.	
3.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МИЦЕЛЛ УФ-СПЕКТРОСКОПИЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ТОЛУОЛА	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
3.1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАДИУСА И ДЗЕТА- ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ DLS.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.

ВЫВОДЫ.....	75
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	76
ПРИЛОЖЕНИЕ	83

ВВЕДЕНИЕ

Изучение солюбилизации поверхностно-активных веществ к различным углеводородам является актуальной задачей. В литературе описывается большое количество применений для очистки сточных вод, отмывании грунтов, удаления жидких гидрофобных загрязнений из объектов окружающей среды (Liu, 2016).

В настоящее время существует большое количество альтернативных источников энергии, основанных на аспектах зеленой химии. Однако, экономика не готова отказаться от использования нефтепродуктов.

При разработке скважины нефть в первую очередь выходит за счет пластового давления, после скважину нагнетают водой, но около 50% нефти остается в ловушке из-за её гидрофобности. Поэтому используют ПАВ-полимерное заводнение, чтобы использовать коллоидное растворение нефти в воде и увеличить коэффициент нефтеотдачи пласта.

Так же в последнее время стала актуальной проблема разливов нефти на грунт и водные покровы. Однако если же с грунта нефть можно собрать, а также использовать различных бактерии, то с водных покровов удалить нефть очень проблематично. При разливе нефть образует тонкую пленку на воде, что препятствует поступлению кислорода в воду, препятствуя дыханию водной флоры и фауны.

Все эти проблемы могут быть решены правильным подбором поверхностно-активных веществ, поэтому важно оценивать эффективность солюбилизующего действия ПАВ разных типов и классов. В последнее время появилось много новых данных о перспективных ПАВ, так называемых ПАВ нового поколения или «extended surfactants», то есть ПАВ, структура которых «удлинена» за счет включения цепочек из оксипропильных и оксиэтильных групп. В работе планируется исследовать именно такие поверхностно-активные вещества.

В связи с этим, целью работы стало определение солюбилизационной емкости мицелл поверхностно-активных веществ разных классов с

оксиэтильными группами по отношению к ароматическим и алифатическим углеводородам в водной среде.

Задачи:

1. Определить солюбилизирующие способности водных растворов поверхностно-активных веществ с помощью рефрактометрического метода и ультрафиолетовой спектроскопии по отношению к толуолу и декану.

2. Определить гидродинамический радиус мицелл и средний дзета-потенциал до солюбилизации и после с помощью метода DLS.

3. Сравнить солюбилизацию углеводородов различных видов ПАВ и выявить наиболее эффективный.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно-активные вещества представляют собой амфифильные молекулы, которые состоят из неполярной гидрофобной части, обычно прямой или разветвленной углеводородной или фторуглеродной цепи, содержащей 8–18 атомов углерода, которая присоединена к полярной или ионной части (гидрофильной). Следовательно, гидрофильная часть может быть неионной, ионной или цвиттерионной и сопровождаться противоионами в последних двух случаях. Углеводородная цепь слабо взаимодействует с молекулами воды в водной среде, тогда как полярная или ионная головная группа сильно взаимодействует с молекулами воды посредством дипольных или ион-дипольных взаимодействий. Именно это сильное взаимодействие с молекулами воды делает поверхностно-активное вещество растворимым в воде. Однако совместное действие дисперсии и водородных связей между молекулами воды имеет тенденцию вытеснять углеводородную цепь из воды, и, следовательно, эти цепи называются гидрофобными. Баланс между гидрофобной и гидрофильной частями молекулы придает этим системам их особые свойства, например, накопление на различных границах раздела и объединение в растворе с образованием мицелл (Рис. 1.).

Движущей силой адсорбции поверхностно-активных веществ является снижение свободной энергии границы раздела фаз. Объем работы, который необходим для увеличения площади границы раздела, называется свободной энергией поверхности раздела. Эта межфазная свободная энергия (поверхностное или межфазное натяжение), σ , выражается в кДж/м² или Н/м. Адсорбция молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела снижает σ , и чем выше адсорбция поверхностно-активного вещества (т. е. чем плотнее слой), тем больше уменьшение σ . Степень адсорбции зависит от структуры поверхностно-активного вещества и природы двух фаз, которые встречаются на границе раздела. (Tadros, 2006)

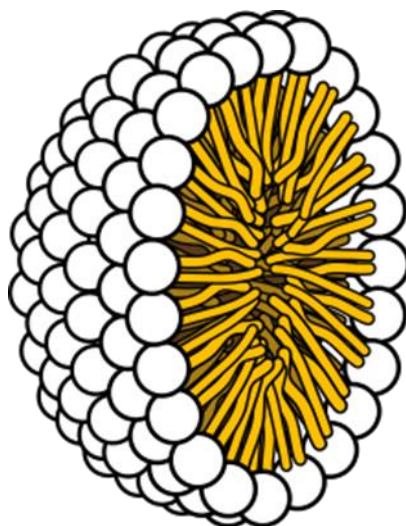


Рисунок 1. Строение мицеллы в полярной среде.

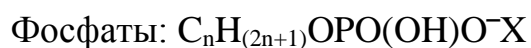
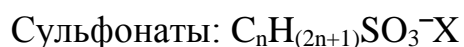
Поверхностно-активные вещества находят применение практически во всех отраслях химической промышленности, включая моющие средства, краски, красители, косметику, фармацевтику, агрохимикаты, волокна, пластмассы.

Кроме того, поверхностно-активные вещества играют важную роль в нефтяной промышленности, например, в повышении и третичной добыче нефти. Они также иногда используются для защиты окружающей среды, например, в диспергаторах нефтяных пятен. Поэтому фундаментальное понимание физической химии поверхностно-активных веществ, их необычных свойств и фазового поведения имеет важное значение для большинства химиков. Кроме того, понимание основных явлений, связанных с применением поверхностно-активных веществ, таких как приготовление эмульсий и суспензий и их последующая стабилизация в микроэмульсиях, при смачивании, растекании и адгезии и т. д., имеет жизненно важное значение для достижения правильного состава и управления задействованной системой. Это особенно относится ко многим составам в химической промышленности.

Обычно используется простая классификация поверхностно-активных веществ, основанная на природе гидрофильной группы. Можно выделить три основных класса, а именно анионные, катионные и амфотерные.

1.1.1. АНИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Это наиболее широко используемый класс поверхностно-активных веществ в промышленности (Lindblom, 1979)) из-за их относительно низкой стоимости производства. Чаще всего они используются в каждом моющем средстве (Larsson, 1980). Для оптимальной моющей способности гидрофобная цепь представляет собой линейную алкильную группу с длиной цепи в 12–16 атомов углерода. Линейные цепи предпочтительнее, поскольку они более эффективны и более разлагаемы, чем разветвленные. Наиболее часто используемыми гидрофильными группами являются карбоксилаты, сульфаты, сульфонаты и фосфаты. Общая формула может быть приписана анионным поверхностно-активным веществам следующим образом:



где $n = 8-16$, а противоионом (X) обычно является Na^+ .

Карбоксилаты - поверхностно-активные вещества, в число которых входит, например, стеарат натрия или калия, $C_{17}H_{35}COONa$, мирилат натрия, $C_{14}H_{29}COONa$.

Мыла, соли жирных кислот, по-прежнему играют важную роль среди поверхностно-активных веществ. Мыло получают в основном путем омыления натуральных жиров. Окисление парафинов, олефинов, альдегидов или спиртов (стрессовая реакция) больше не имеет значения для производства жирных кислот. Соли карбоновых кислот, встречающиеся в нефти (нафтеновые кислоты), которые также являются поверхностно-активными веществами, обрабатываются оксидами или гидроксидами металлов для получения металлического мыла. (Kosswing, 2000)

Алкильная группа поверхностно-активного вещества может содержать ненасыщенные части, например, олеат натрия (Рис. 2), который содержит одну двойную связь в алкильной цепи C₁₇. Большинство коммерческих мыл представляют собой смесь жирных кислот, полученных из жира, кокосового масла, пальмового масла и т. д.

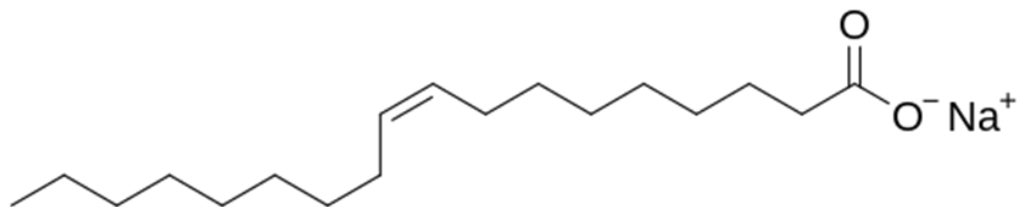


Рисунок 2. Структурная формула олеата натрия.

Основными достоинствами таких соединений являются: низкая стоимость, способность к биологическому разложению и низкая токсичность. А к основным недостаткам можно отнести их быстрое осаждение в воде, содержащей двухвалентные ионы, такие как Ca²⁺ и Mg²⁺. Чтобы избежать осаждения, карбоксилаты модифицируют путем введения некоторых гидрофильных цепей, например, этоксикарбоксилаты с общей структурой RO(CH₂CH₂O)_nCH₂COO⁻, сложноэфирные карбоксилаты, содержащие гидроксильные или COOH-группы, а также саркозинаты, которые содержат амидную группу с общей структурой RCON(R')COO⁻.

Добавление этоксилированных групп увеличивает растворимость в воде и повышает химическую устойчивость. Модифицированные эфирные карбоксилаты совместимы как с электролитами, так и с другими неионными, амфотерными, а иногда даже катионными поверхностно-активными веществами. Сложноэфирные карбоксилаты хорошо растворимы в воде, но подвергаются гидролизу. Саркозинаты не очень хорошо растворимы в кислых или нейтральных растворах, но вполне растворимы в щелочных средах. Они совместимы с другими анионными, неионными и катионными веществами. Фосфатные эфиры обладают очень интересными свойствами, являясь промежуточными между этоксилированными неионными соединениями и

сульфатированными производными. Они обладают хорошей совместимостью с неорганическими наполнителями и могут быть хорошими эмульгаторами. Специфической солью жирной кислоты является 12-гидроксистеариновая кислота лития, которая образует основной компонент смазок.

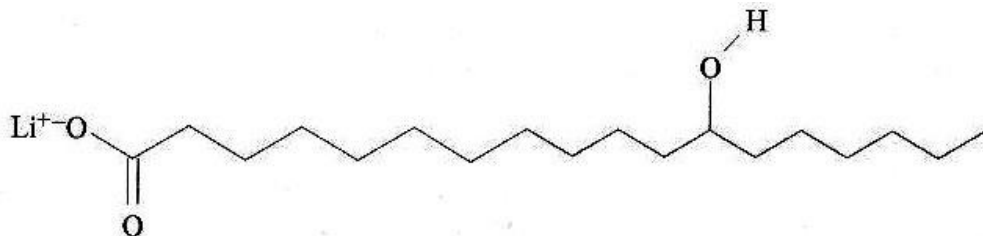


Рисунок 3. 12-гидроксистеариновая кислота лития.

Сульфаты - самый большой и важный класс синтетических поверхностно-активных веществ, которые представляют собой сложные эфиры серной кислоты. Их получают в результате реакции спирта с серной кислотой. На практике серная кислота используется редко, наиболее распространенными методами сульфирования спирта являются реакции спирта с хлорсульфоновой кислотой или смесью диоксида серы с воздухом. Однако из-за их химической нестабильности (гидролиз до спирта, особенно в кислых растворах) их вытесняют химически стабильные сульфонаты.

Свойства сульфатных поверхностно-активных веществ зависят от природы алкильной цепи и сульфатной группы. Наиболее распространенным сульфатным поверхностно-активным веществом является додецилсульфат натрия (сокращенно SDS и иногда называемый лаурилсульфатом натрия), который широко используется как для фундаментальных исследований, так и во многих промышленных применениях (Рис. 4).

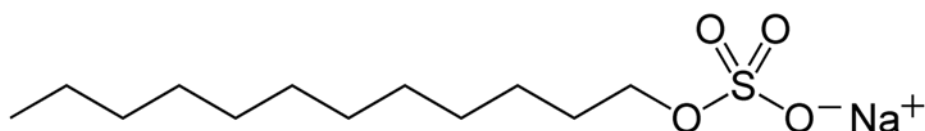


Рисунок 4. Додецил сульфат натрия (лаурилсульфат натрия).

Как и в случае с карбоксилатами, сульфатные поверхностно-активные вещества также подвергаются химической модификации для изменения их свойств. Наиболее распространенной модификацией является введение в цепь некоторых звеньев окиси этилена, обычно называемых сульфатами эфира спирта, например, додецилового эфира сульфата натрия, который по существу представляет собой додециловый спирт, реагирующий с 3 молями окиси этилена, затем сульфатированный и нейтрализованный NaOH. Присутствие окиси этилена обеспечивает улучшенную растворимость, чем для сульфатов прямого спирта. Кроме того, поверхностно-активное вещество становится более совместимым с электролитами в водном растворе. Сульфаты эфира также более химически стабильны, чем сульфаты спирта. Концентрация мицеллообразования сульфатов эфира также ниже, чем у соответствующего поверхностно-активного вещества без единиц окиси этилена.

В сульфонатах атом серы непосредственно присоединен к атому углерода алкильной группы, что придает молекуле устойчивость к гидролизу по сравнению с сульфатами (при этом атом серы косвенно связан с углеродом гидрофоба через атом кислорода). Алкиларилсульфонаты являются наиболее распространенным типом этих поверхностно-активных веществ (например, алкилбензолсульфонат натрия), и их обычно получают реакцией серной кислоты с алкиларилowymi углеводородами, например, додецилбензолом. Особым классом сульфонатных поверхностно-активных веществ являются сульфонаты нафталина и алкилнафталина, которые обычно используются в качестве диспергаторов.

Линейный алкилбензолсульфонат (LABS) изготавливается из алкилбензола, и длина алкильной цепи может варьироваться от C₈ до C₁₅; на их свойства в основном влияют средняя молекулярная масса и распределение углеродного числа боковой цепи алкила. Критическая концентрация мицеллообразования додецилбензолсульфоната натрия составляет $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (0,18%). Основными недостатками LABS являются их воздействие

на кожу, и, следовательно, они не могут быть использованы в составах средств личной гигиены.

Хотя линейный алкилбензолсульфонат (LABS) обычно встречается в свободной форме в окружающей среде, часть LABS окружающей среды существует в виде комплексов с катионными поверхностно-активными веществами (LAS-CS) и различными белками, происходящими из сточных вод (Huber, 1984; Boethling, 1984; Utsunomiya, 1986). В некоторых исследованиях было обнаружено, что комплексы существуют в речных отложениях, а не в приточной воде системы очистки сточных вод или в речной воде (Utsunomiya, 1986; Utsunomiya, 1989). Сообщалось о токсическом воздействии поверхностно-активных веществ на водные экосистемы, включая воздействие на водоросли, зоопланктон и рыбу (Yamane, 1984; Nyberg, 1988; Kimerle, 1989). Однако существует мало сообщений о токсическом воздействии комплексов LABS-CS на окружающую среду (Moore, 1987; Waters, 1982; Lewis, 1983).

Токсичность линейных алкилбензолсульфонатов зависит от положения бензольного кольца (при терминальном положении токсичность веществ выше) и длины алкильной цепи (чем она больше, тем выше токсичность, при условии, что вещество остается водорастворимым). Эти вещества опасны для растений, микроорганизмов, водных и почвенных беспозвоночных, а также для ракообразных, рыб и водных животных, в основном, из-за того, что они, как и другие ПАВ, повреждают клеточные мембраны. Некоторые почвенные бактерии проявляют большую чувствительность к этим веществам, чем водные. Линейные алкилбензолы воздействуют на физиологические процессы растений, в том числе на фотосинтез. (Gong, 2016)

Как и в случае с сульфатами, используется некоторая химическая модификация путем введения звеньев окиси этилена, например, нонилфенола натрия 2-моль этоксилата этансульфоната, $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_2SO_3Na^+$.

Сульфонаты парафина получают путем сульфокисления обычных линейных парафинов диоксидом серы и кислородом и катализируют ультрафиолетовым или гамма-излучением. Полученную алкансульфоновую

кислоту нейтрализуют NaOH. Эти поверхностно-активные вещества обладают превосходной растворимостью в воде и способностью к биологическому разложению. Они также совместимы со многими водными ионами.

Другим классом сульфонатов являются сульфонаты α -олефина, которые получают взаимодействием линейного α -олефина с триоксидом серы, обычно с получением смеси алкенсульфонатов (60-70%), 3- и 4-гидроксиалкановых сульфонатов (~30%) и некоторых дисульфонатов и других соединений. Двумя основными фракциями α -олефинов, используемыми в качестве исходного материала, являются C_{12} - C_{16} и C_{16} - C_{18} .

Особым классом сульфонатов являются сульфосукцинаты, которые представляют собой сложные эфиры сульфосукциновой кислоты (Рис. 5).

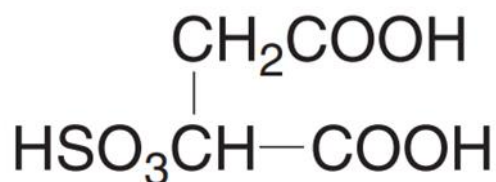


Рисунок 5. Сложный эфир сульфосукциновой кислоты.

Производятся как моно-, так и диэфиры. Широко используемым диэфиром во многих рецептурах является ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Диэфиры растворимы как в воде, так и во многих органических растворителях. Они особенно полезны для приготовления микроэмульсий "вода в масле" (без масла).

Фосфаты. В этих поверхностно-активных веществах гидрофобная цепь непосредственно связана с атомом фосфора через P-C-связь. Как алкилфосфаты, так и алкилэфирфосфаты получают обработкой жирного спирта или этоксилатов спирта фосфорилирующим агентом, обычно пятиокисью фосфора, P_4O_{10} . В результате реакции получается смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты. Соотношение двух сложных эфиров определяется соотношением реагентов и количеством воды, присутствующей в реакционной смеси.

Физико-химические свойства алкилфосфатных поверхностно-активных веществ зависят от соотношения сложных эфиров. Фосфатные поверхностно-активные вещества используются в металлообрабатывающей промышленности благодаря их антикоррозионным свойствам.

1.1.2. КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наиболее распространенными катионными поверхностно-активными веществами являются четвертичные аммониевые соединения (Utsunomiya, 1989; Yamane, 1984) с общей формулой $R'R''R'''R''''N^+X^-$, где X обычно представляет собой хлорид-ион, а R представляет собой алкильные группы. Распространенным классом катионных соединений является алкилтриметиламмонийхлорид, где R содержит 8–18 атомов C, например, додецилтриметиламмонийхлорид, $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$. Другим широко используемым классом катионных поверхностно-активных веществ является класс, содержащий две длинноцепочечные алкильные группы, т. е. диалкилдиметиламмонийхлорид, причем алкильные группы имеют длину цепи 8–18 атомов C. Эти диалкильные поверхностно-активные вещества менее растворимы в воде, чем моноалкильные четвертичные соединения, но они обычно используются в моющих средствах в качестве смягчителей тканей. Широко используемым катионным поверхностно-активным веществом является хлорид алкилдиметилбензиламмония (иногда называемый хлоридом бензалкония и широко используемый в качестве бактерицида) (Рис. 6.).

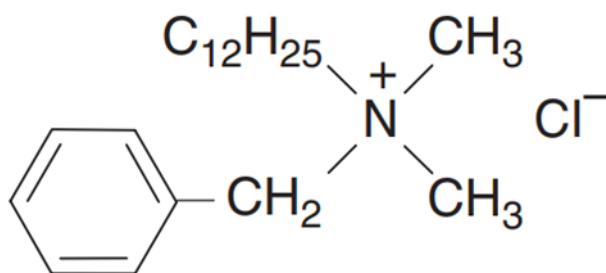


Рисунок 6. Хлорид алкилдиметилбензиламмония (хлорид бензалкония).

поверхностно-активные вещества нерастворимы в углеводородных маслах. Напротив, катионные соединения с двумя или более длинными алкильными цепями растворимы в углеводородных растворителях, но они становятся диспергируемыми только в воде (иногда образуя двухслойные структуры типа пузырьков). Они, как правило, химически стабильны и могут переносить электролиты. Критическая концентрация мицеллообразования катионных поверхностно-активных веществ близка к анионным с той же длиной алкильной цепи.

Основным применением катионных поверхностно-активных веществ является их склонность к адсорбции на отрицательно заряженных поверхностях, например, антикоррозионные средства для стали, собиратели флотации для минеральных руд, диспергаторы для неорганических пигментов, антистатики для пластмасс, смягчители тканей, кондиционеры для волос, средство против слёживания для удобрений и в качестве бактерицидов.

1.1.3. АМФОТЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Это поверхностно-активные вещества, содержащие как катионные, так и анионные группы (Tanford, 1970). Наиболее распространенными амфотерными веществами являются N-алкилбетаины, которые являются производными триметилглицина $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ (описываемого как бетаин).

Основной характеристикой амфотерных поверхностно-активных веществ является их зависимость от состава раствора, в котором они растворены. В растворах с кислым pH молекула приобретает положительный заряд и ведет себя как катионное поверхностно-активное вещество, тогда как в растворах со щелочным pH они становятся отрицательно заряженными и ведут себя как анионные. Может быть определен конкретный pH, при котором обе ионные группы демонстрируют равную ионизацию (изоэлектрическая точка молекулы) (Рис. 9).

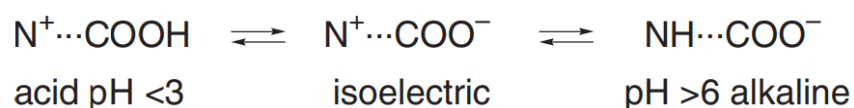


Рисунок 9. Зависимость заряда поверхностно-активного вещества от pH раствора.

Амфотерные поверхностно-активные вещества иногда называют цвиттерионными молекулами. Они растворимы в воде, но растворимость минимальна в изоэлектрической точке. Амфотерные проявляют отличную совместимость с другими поверхностно-активными веществами, образуя смешанные мицеллы. Они химически стабильны как в кислотах, так и в щелочах. Поверхностная активность таких соединений колеблется в широких пределах и зависит от расстояния между заряженными группами, проявляя максимальную активность в изоэлектрической точке.

Амфотерные аминосульфаты обладают устойчивостью к жесткой воде или электролиту (Ren, 2013). Они могут быть использованы в пластовой воде на некоторых нефтяных месторождениях (Ren, 2013; Ren 2015). Амфотерные поверхностно-активные вещества, имеющие несколько аминогрупп и сульфоновую группу, успешно применялись для повышения нефтеотдачи пластов (Moran, 2004).

Другой класс амфотерных ПАВ – это аминоксиды. Структурная формула (Рис. 10) их описывается, как $R_1R_2R_3N\rightarrow O$, где R – дополнительные боковые цепи. Они являются неионогенными соединениями, пока не попадут в нейтральную или щелочную среду. При таких значениях pH они становятся катионными ПАВ. (Liu, 2016). Поверхностно-активные вещества на основе аминоксидов обладают такими свойствами как: низкой ТП, хорошим пенообразованием, устойчивостью к жесткой воде и хорошей совместимостью с другими ПАВ. (Liu, 2016)

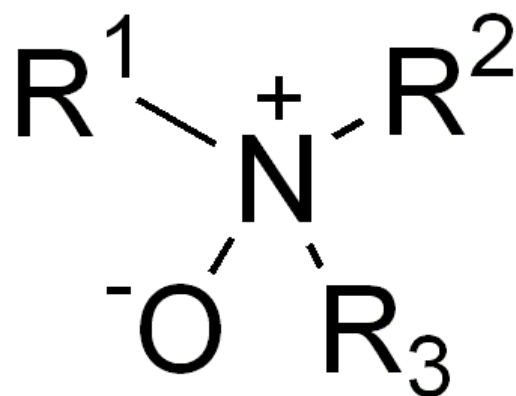


Рисунок 10. Структурная формула аминоксидов.

Аминоксиды являются веществами с высокими объемами производства (Guelfo, 2021). Их используют в качестве добавок в средства личной гигиены, чистящим средствам (Modler, 2002), а также служат хорошими стабилизаторами, эмульгаторами и загустителями.

Кроме того, добавление неорганической соли может эффективно влиять на мицеллообразование и агрегатное состояние поверхностно-активных веществ в водном растворе (Rosen, 2012; Ren, 2010; Sarac, 2009).

В целом, предполагается, что для ионных поверхностно-активных веществ, включая катионные и анионные, неорганическая соль (особенно противоион) может сжимать ионную атмосферу, окружающую головную группу поверхностно-активного вещества. Также неорганическая соль способна уменьшать электростатическое отталкивание между ионными головными группами, следовательно, способствуя образованию мицелл и уменьшению критической концентрации мицеллообразования (ККМ), в то время как для неионных или цвиттерионных поверхностно-активных веществ при добавлении неорганической соли критическая концентрация мицеллообразования может быть уменьшена за счет эффекта засаливания или высаливания. (Rosen, 2012; Ren, 2010; Zhang, 1996). Как описывалось авторами статей (Kroflc, 2012; Qin, 2011) с увеличением концентрации неорганических солей значения критической концентрации мицеллообразования цвиттерионных поверхностно-активных веществ были слегка уменьшены. Так

как такие вещества (например алкилбетаин) имеют нулевой заряд на их головных группах в пределах изоэлектрической точки, вследствие этого, изменение критической концентрации мицеллообразования при добавлении неорганической соли может быть связано главным образом с эффектом засаливания или высаливания гидрофобных групп.

1.1.4. НЕИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наиболее распространенными неионными поверхностно-активными веществами являются поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, называемые этоксилированными поверхностно-активными веществами (Miller, 2001; De Gennes, 1979). Можно выделить несколько классов: этоксилаты спирта, этоксилаты алкилфенола, этоксилаты жирных кислот, этоксилаты моноалканоламида, этоксилаты эфира сорбитана, этоксилаты жирных аминов и сополимеры оксида этилена и оксида пропилена (иногда называемые полимерными поверхностно-активными веществами). Другим важным классом неионных соединений являются мультигидроксипродукты, такие как сложные эфиры гликоля, сложные эфиры глицерина (и полиглицерина), глюкозиды (и полиглюкозиды) и сложные эфиры сахарозы. Оксиды аминов и сульфониловые поверхностно-активные вещества представляют собой неионные соединения с небольшой головной группой.

Этоксилаты спирта обычно образуются путем этоксилирования спирта с жирной цепью, такой как додеканол. Этому классу поверхностно-активных веществ дано несколько общих названий: как этоксилированные жирные спирты, алкилполиоксиэтиленгликоль, моноалкилполиэтиленоксид, гликолевые эфиры и т. д. Типичным примером является моноэфир додецилгексаоксиэтиленгликоля (Рис. 11) с химической формулой $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ (иногда сокращенно $C_{12}E_6$). На практике исходный спирт будет иметь распределение длин алкильных цепей, а полученный

этоксилат будет иметь распределение длин цепей окиси этилена. Таким образом, цифры, приведенные в литературе, относятся к средним числам.

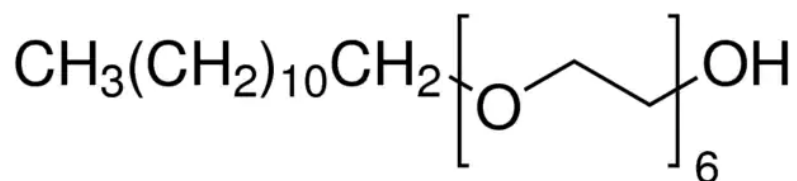


Рисунок 11. Моноэфир додецилгексаоксиэтиленгликоля (C_{12}E_6).

Критическая концентрация мицеллообразования неионных поверхностно-активных веществ примерно на два порядка ниже, чем у соответствующих анионных соединений с той же длиной алкильной цепи. Растворимость этоксилатов спирта зависит как от длины алкильной цепи, так и от количества звеньев окиси этилена в молекуле. Молекулы со средней длиной алкильной цепи 12 атомов С и содержащие более 5 единиц оксида этилена обычно растворимы в воде при комнатной температуре. Однако по мере постепенного увеличения температуры раствор становится мутным (из-за дегидратации цепи полиэтиленоксида). Температура, при которой это происходит, называется точкой помутнения (ТП) поверхностно-активного вещества. При заданной длине алкильной цепи точка помутнения увеличивается с увеличением этиленоксидной цепи молекулы. ТП изменяется с изменением концентрации раствора поверхностно-активного вещества, и в коммерческой литературе обычно указывается ТП 1% раствора. На ККМ также влияет присутствие электролита в водном растворе. Большинство электролитов понижают ТП из неионного раствора поверхностно-активного вещества. Неионные вещества, как правило, обладают максимальной поверхностной активностью вблизи точки помутнения. ККМ большинства неионогенных веществ заметно возрастает при добавлении небольших количеств анионных поверхностно-активных веществ. Поверхностное натяжение растворов этоксилата спирта уменьшается с уменьшением единиц этиленоксида в цепи. Вязкость раствора неионного поверхностно-активного

вещества постепенно увеличивается с увеличением его концентрации, но при критической концентрации (которая зависит от длины алкильной и этиленоксидной-цепей) вязкость быстро возрастает и, в конечном счете, появляется гелеобразная структура вследствие образования жидкокристаллической структуры гексагонального типа. Во многих случаях вязкость достигает максимума, после чего она уменьшается из-за образования других структур (например, пластинчатых фаз).

Алкилфенолэтоксилаты уже давно широко используются в промышленной переработке, а также в бытовых и институциональных чистящих средствах. Наиболее распространенными такими поверхностно-активными веществами являются поверхностно-активные вещества на основе нонилфенола. Эти поверхностно-активные вещества дешевы в производстве, но страдают от способности к биологическому разложению и потенциальной токсичности (побочным продуктом разложения является нонилфенол, который обладает значительной токсичностью). Во многих исследованиях было показано, что сильно разветвленная нонильная группа и фенольное кольцо нонилфенола, которые составляют гидрофобную часть NPS, обладают лишь низкой или умеренной способностью к биологическому разложению (Swisher, 1986). В ряде исследований сообщалось об увеличении количества короткоцепочечных этоксилатов, которые явно более токсичны для водных организмов, чем этоксилаты с более длинной цепью. Обнаружение нонилфенола и его низших этоксилатов в очищенных сточных водах, речных водах и отложениях в Европе привело к их удалению из чистящих средств (Marcomini, 1988; Thoumelin, 1991).

Несмотря на эти проблемы, нонилфенолэтоксилаты все еще используются во многих промышленных объектах благодаря их выгодным свойствам, таким как их растворимость как в водных, так и в неводных средах, хорошие эмульгирующие и диспергирующие свойства и т. д.

Этоксилаты жирных кислот получают реакцией окиси этилена с жирной кислотой или полигликолем и имеют общую формулу $\text{RCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$.

При использовании полигликоля образуется смесь моно- и диэфиров ($\text{RCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{OCOR}$). Эти поверхностно-активные вещества обычно растворимы в воде при условии, что в них достаточно единиц этиленоксида, а длина алкильной цепи кислоты не слишком велика. Моноэфиры гораздо лучше растворимы в воде, чем диэфиры. В последнем случае требуется более длинная цепь этиленоксида, чтобы сделать молекулу растворимой. Поверхностно-активные вещества совместимы с водными ионами при условии, что в них не так много непрореагировавшей кислоты. Однако эти поверхностно-активные вещества подвергаются гидролизу в сильнощелочных растворах.

Сложные эфиры жирных кислот сорбитана (обычно называемые Spans, коммерческое торговое название Atlas) и их этоксилированные производные (обычно называемые Tweens), возможно, являются одними из наиболее часто используемых неионных. Сложные эфиры сорбитана получают путем взаимодействия сорбита с жирной кислотой при высокой температуре ($>200^\circ\text{C}$). Сначала образуется моноэфир сорбитана со структурой (Рис. 12).

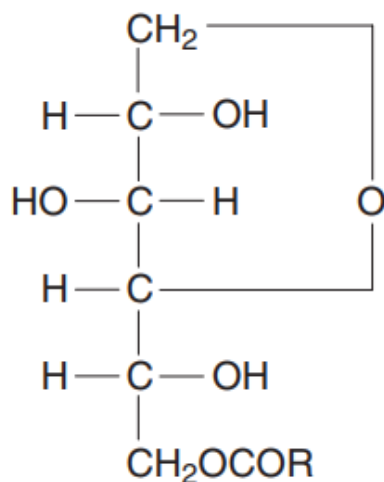


Рисунок 12. Моноэфир сорбитана.

Свободные OH -группы в молекуле могут быть этерифицированы, образуя ди- и триэфиры. Доступно несколько продуктов в зависимости от природы алкильной группы кислоты и от того, является ли продукт моно-, ди- или триэфиром. Ниже приведены некоторые примеры:

Монолаурат сорбитана - Span 20
Монопальмитат сорбитана - Span 40
Моностеарат сорбитана - Span 60
Моноолеат сорбитана - Span 80
Тристеарат сорбитана - Span 65
Триолеат сорбитана - Span 85

Этокселированные производные Spans (Tweens) получают в результате реакции этиленоксида с любой гидроксильной группой, оставшейся на сложноэфирной группе сорбитана. Однако конечный продукт обладает свойствами поверхностно-активного вещества, отличными от свойств Tweens. Ниже приведены некоторые примеры промежуточных поверхностно-активных веществ.

Полиэтиленоксид (20) монолаурата сорбитана – Tween 20
Полиэтиленоксид (20) монопальмитата сорбитана – Tween 40
Полиэтиленоксид (20) моностеарата сорбитана – Tween 60
Полиэтиленоксид (20) моноолеата сорбитана – Tween 80
Полиэтиленоксид (20) тристеарата сорбитана – Tween 65
Полиэтиленоксид (20) триолеата сорбитана – Tween 85

Сложные эфиры сорбитана нерастворимы в воде, но растворимы в большинстве органических растворителей (поверхностно-активные вещества с низким содержанием гидрофильно-липофильного баланса). Этокселированные продукты, как правило, растворимы в воде и имеют относительно высокие числа гидрофильно-липофильного баланса. Одним из главных преимуществ сложных эфиров сорбитана и их этокселированных производных является их одобрение в качестве пищевых добавок. Они также широко используются в косметике и некоторых фармацевтических препаратах.

Этоксилаты аминов получают добавлением окиси этилена к первичным или вторичным жирным аминам. С первичными аминами оба атома водорода

на аминогруппе реагируют с оксидом этилена, и, следовательно, полученное поверхностно-активное вещество имеет определенную (Рис. 13) структуру.

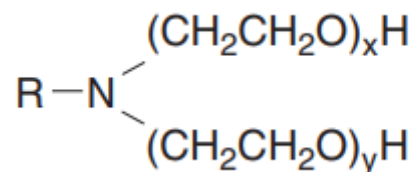


Рисунок 13. Этоксилаты аминов.

Вышеуказанные поверхностно-активные вещества приобретают катионный характер, если в них мало единиц этиленоксида, а также низкий рН. Однако при высоких уровнях этиленоксида и нейтральном рН они ведут себя очень похоже на неионные. При низком содержании этиленоксида поверхностно-активные вещества не растворяются в воде, но становятся растворимыми в растворе кислоты. При высоком рН этоксилаты амина растворимы в воде при условии, что длина алкильной цепи соединения невелика (обычно цепи C_{12} достаточно для разумной растворимости при достаточном содержании этиленоксида).

Сополимеры окиси этилена и окиси пропилена (ЕО/РО) можно рассматривать как полимерные поверхностно-активные вещества. Можно выделить два типа: те, которые получают реакцией полиоксипропиленгликоля с этиленоксидом или смешанным ЕО/РО с получением блок-сополимеров (Рис. 14). Сокращенно $(\text{EO})_n(\text{PO})_m(\text{EO})_n$.

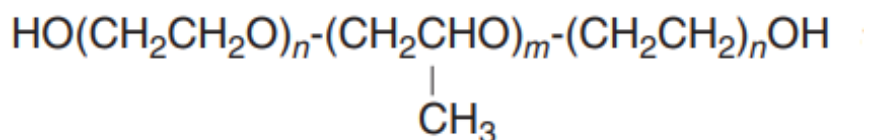


Рисунок 14. Блок сополимеры ЕО/РО.

Доступны различные молекулы, где n и m систематически варьируются.

Второй тип сополимеров ЕО/РО получают реакцией полиэтиленгликоля со смесью ЕО/РО. Они будут иметь структуру $(PO)_n(EO)_m(PO)_n$ и называются обратными полксамерами.

Также доступны трифункциональные продукты (Рис. 15), в которых исходным материалом является глицерин.

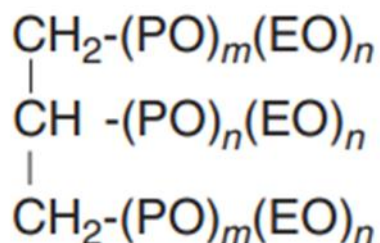


Рисунок 15. Трифункциональные продукты реакции ЕО/РО и глицерина.

Доступны тетрафункциональные продукты (Рис. 16), в которых исходным материалом является этилендиамин.

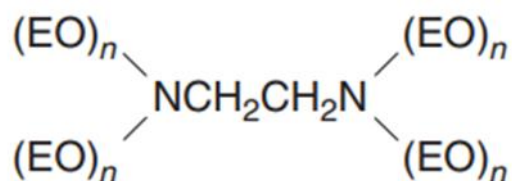


Рисунок 16. Тетрафункциональные продукты реакции ЕО/РО и этилендиамина.

ПАВ на основе моно- и полисахаридов. Этерификацией сахарозы жирными кислотами или жирными глицеридами получен сложный эфир сахарозы (Рис. 17).

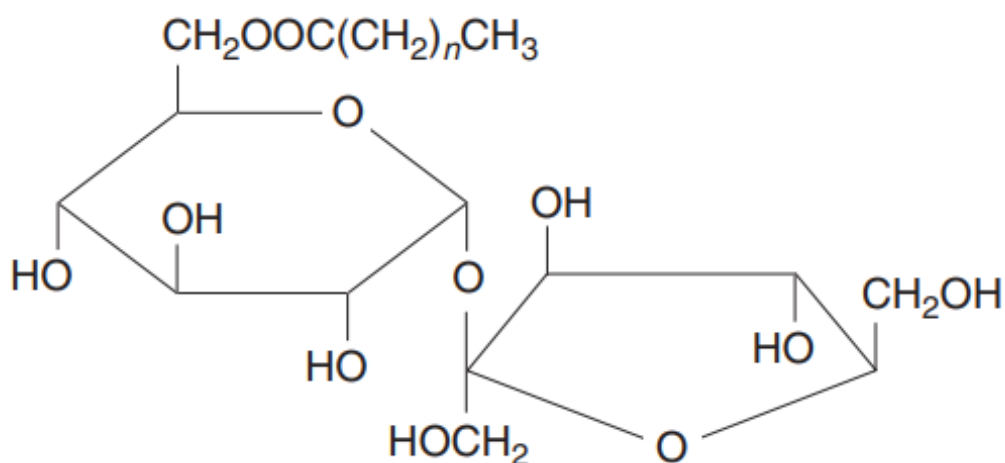


Рисунок 17. Сложный эфир сахарозы.

Наиболее интересными сахарными поверхностно-активными веществами являются алкилполиглюкозиды (АПГ) (Рис. 18).

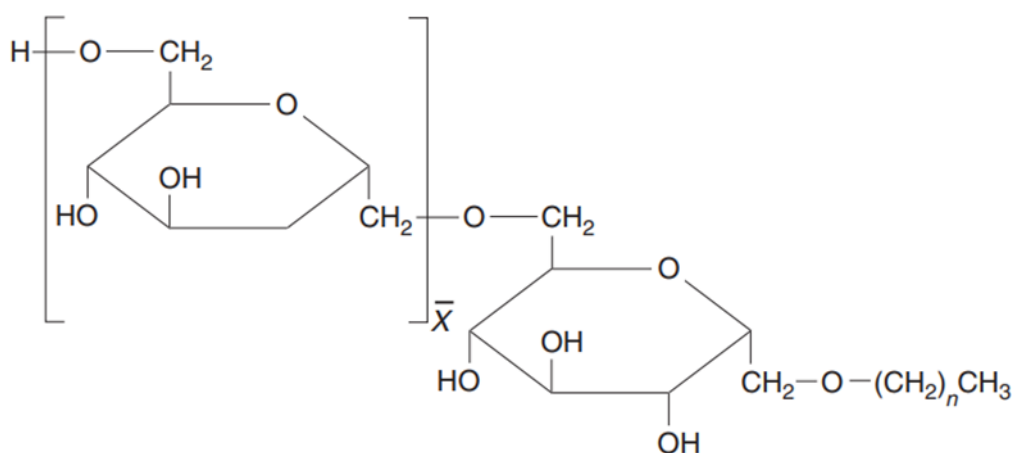


Рисунок 18. Алкилполиглюкозид.

Свойства алкилполиглюкозидов зависят от длины алкильной цепи и средней степени полимеризации. Поверхностно-активные вещества АПГ обладают хорошей растворимостью в воде и высокой температурой помутнения ($> 100^{\circ}\text{C}$). Они стабильны в нейтральных и щелочных растворах, но нестабильны в растворах сильных кислот. Поверхностно-активные вещества АПГ могут переносить высокие концентрации электролитов и совместимы с большинством типов поверхностно-активных веществ.

Фторуглеродные и силиконовые ПАВ. Эти поверхностно-активные вещества могут снизить поверхностное натяжение воды до уровня ниже 20 мН/м (большинство поверхностно-активных веществ, описанных выше, снижают поверхностное натяжение воды до значений выше 20 мН/м (обычно в области 25–27 мН/м). Фторуглеродные и силиконовые поверхностно-активные вещества иногда называют суперувлажнителями, поскольку они вызывают усиленное смачивание и растекание их водного раствора. Однако они намного дороже обычных поверхностно-активных веществ и применяются только для конкретных применений, где желательным свойством является низкое поверхностное натяжение.

Полимерные ПАВ. В последнее время наблюдается значительный интерес к полимерным поверхностно-активным веществам в связи с их широким применением в качестве стабилизаторов для суспензий и эмульсий. Примером является привитый сополимер основной цепи полиметилметакрилата с несколькими боковыми цепями пропилэтиленоксида, который обладает превосходными диспергирующими и стабилизирующими свойствами для концентрированных дисперсий гидрофобных частиц в воде. Используя такой диспергатор, можно получить высокостабильные концентрированные суспензии.

Другим важным классом полимерных поверхностно-активных веществ, используемых для эмульгирования, являются вещества на основе алкоксилированных алкилфенолформальдегидных конденсатов с общей структурой (Рис. 19).

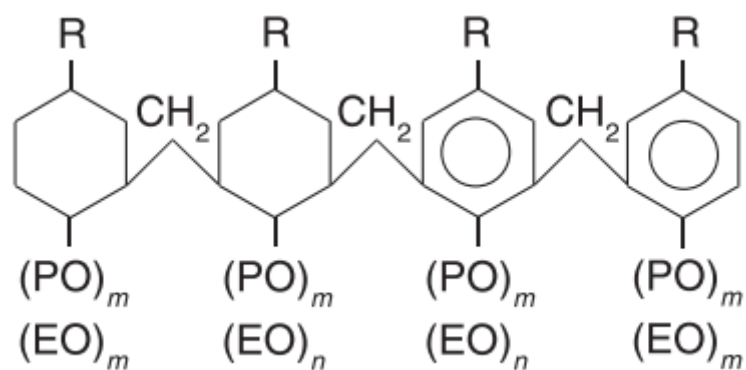


Рисунок 19. Алкоксилированные алкилфенолформальдегидные конденсаты.

Для применения в нефтяной промышленности изготавливаются несколько других сложных полимеров, например, модифицированный полиалкиленгликолем полиэфир с гидрофобами жирных кислот, полиэфиры, полученные полимеризацией полигидроксистеариновой кислоты и т. д.

1.2. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

Физические свойства поверхностно-активных веществ отличаются от свойств более мелких или не амфифильных молекул в одном важном аспекте, а именно в резких изменениях их свойств выше критической концентрации (Номберг, 2003). Рисунок 20 иллюстрирует графики нескольких физических свойств (осмотическое давление, мутность, солюбилизация, магнитный резонанс, поверхностное натяжение, эквивалентная проводимость и самодиффузия) в зависимости от концентрации ионного поверхностно-активного вещества (Номберг, 2003).

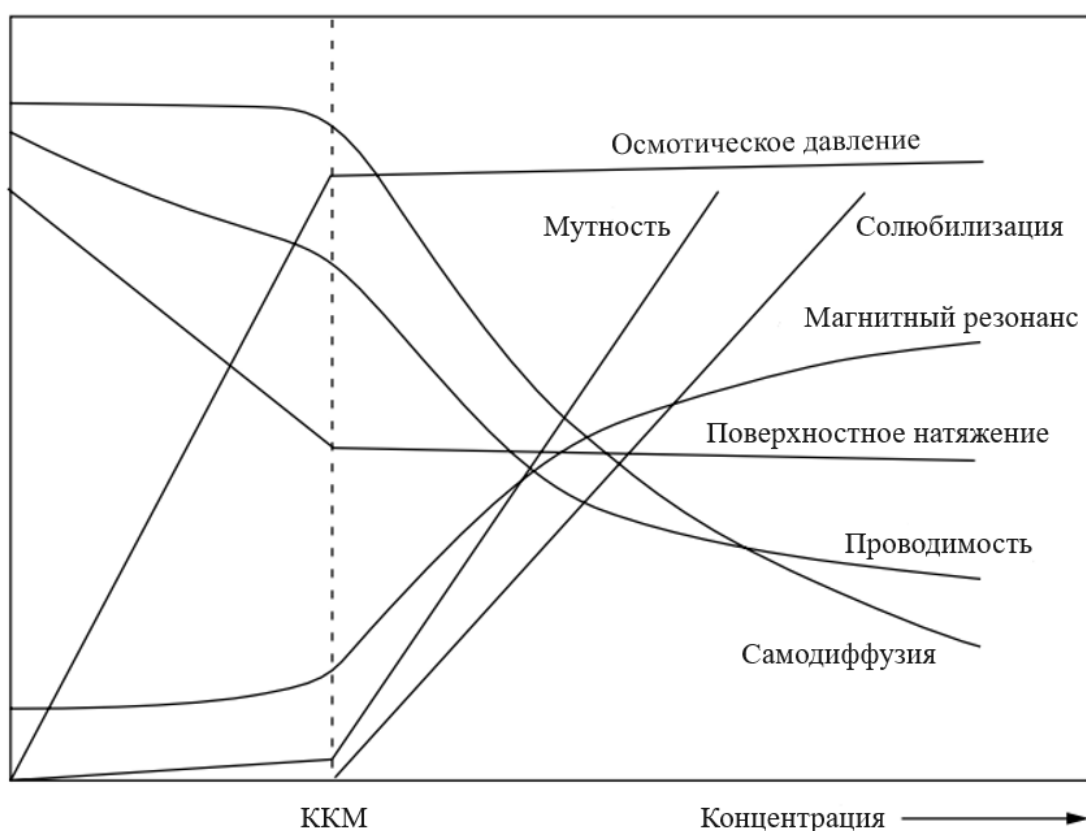


Рисунок 20. Изменения концентрационной зависимости широкого диапазона физико-химических свойств около критической концентрации мицелл (ККМ).

При низких концентрациях большинство свойств аналогичны свойствам простого электролита. Одним заметным исключением является поверхностное натяжение, которое быстро уменьшается с увеличением концентрации

поверхностно-активного вещества. Однако все свойства (межфазные и объемные) демонстрируют резкое изменение при определенной концентрации, что согласуется с тем фактом, что при этой концентрации и выше поверхностно-активные ионы или молекулы в растворе связываются с образованием более крупных единиц. Эти связанные единицы называются мицеллами (самособирающимися структурами), и первые образовавшиеся агрегаты обычно имеют приблизительно сферическую форму. Движущей силой образования мицелл является уменьшение контакта между углеводородной цепью и полярной средой, тем самым уменьшая свободную энергию системы. Если рассматривать систему с полярной средой (например, вода), то в мицелле гидрофобные группы будут направлены внутрь агрегата, а полярные головные группы направлены к растворителю. Эти мицеллы находятся в динамическом равновесии, и скорость обмена между молекулой поверхностно-активного вещества и мицеллой может варьироваться на порядки в зависимости от структуры (Tadros, 2006). Схематическое изображение сферической мицеллы приведено на рисунке 21.

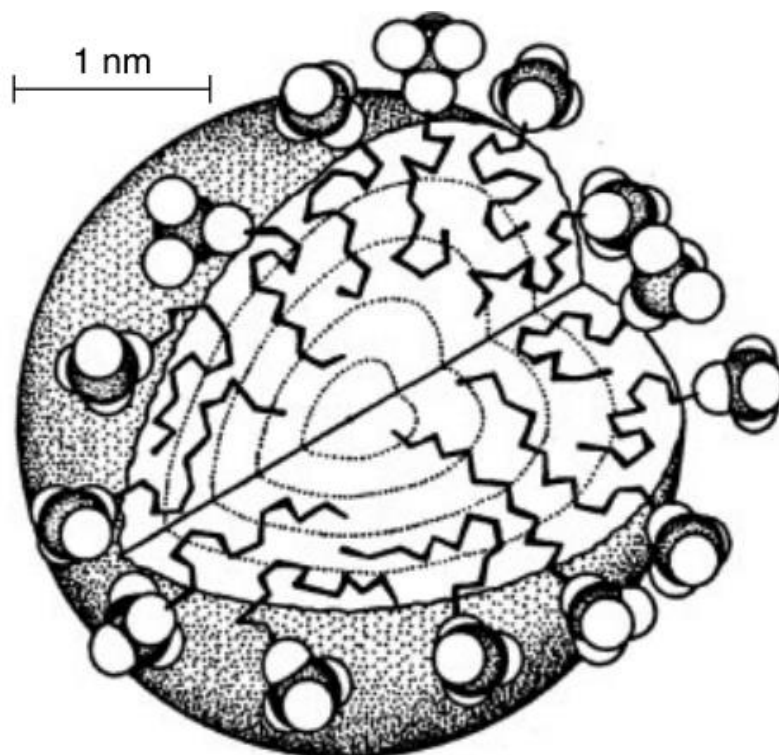


Рисунок 21. Сферическая мицелла додецилсульфата.

Концентрация, при которой происходит образование агрегатов, известна как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Каждая молекула поверхностно-активного вещества имеет характерную ККМ при данной температуре и концентрации электролита. Наиболее распространенным методом измерения ККМ является определение поверхностного натяжения (γ), которое показывает разрыв при ККМ, после чего оно остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации. Однако могут быть применены и другие методы, такие как измерения самодиффузии, ЯМР и флуоресцентная спектроскопия. Мукерджи и Майселс составили различные ККМ в 1971 году (Mukerjee, 1971); хотя это явно не актуально, это чрезвычайно ценная ссылка. В качестве иллюстрации в таблице 1 приведены средние значения нескольких поверхностно-активных веществ, чтобы показать некоторые общие тенденции (Номберг, 2003).

Таблица 1. Средние значения нескольких поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активное вещество	КМК, моль/л
(А) Анионные	
Октил-1-сульфат натрия	$1,30 \cdot 10^{-1}$
Децил-1-сульфат натрия	$3,32 \cdot 10^{-2}$
Додецил-1-сульфат натрия	$8,39 \cdot 10^{-3}$
Тетрадецил-1-сульфат натрия	$2,05 \cdot 10^{-3}$
(В) Катионные	
Бромид цетилтриметиламмония	$1,30 \cdot 10^{-1}$
Децет-триметиламмония бромид	$6,46 \cdot 10^{-2}$
Додецилтриметиламмония бромид	$1,56 \cdot 10^{-2}$
Бромид гексадецилтриметиламмония	$9,20 \cdot 10^{-4}$
(С) Неионные	
Моноэфир октилгексаоксиэтиленгликоля C_8E_6	$9,80 \cdot 10^{-3}$
Моноэфир децилгексаоксиэтиленгликоля $C_{10}E_6$	$9,00 \cdot 10^{-4}$
Моноэфир децил нонаоксиэтиленгликоля $C_{10}E_9$	$1,30 \cdot 10^{-3}$
Моноэфир додецилгексаоксиэтиленгликоля $C_{12}E_6$	$8,70 \cdot 10^{-5}$
Моноэфир октилфенилгексаоксиэтиленгликоля C_8E_6	$2,05 \cdot 10^{-4}$

В пределах любого класса поверхностно-активных веществ ККМ уменьшается с увеличением длины цепи гидрофобной части (алкильной группы). Как правило, ККМ уменьшается в 2 раза для ионных (без добавления соли) и в 3 раза для неионных при добавлении одной метиленовой группы к алкильной цепи. С неионными поверхностно-активными веществами увеличение длины гидрофильной группы, полиэтиленоксида, вызывает увеличение ККМ. В целом, неионные поверхностно-активные вещества имеют меньшую концентрацию мицеллообразования, чем соответствующие им ионные поверхностно-активные вещества с той же длиной алкильной цепи. Включение фенильной группы в алкильную группу увеличивает ее гидрофобность в гораздо меньшей степени, чем увеличение длины ее цепи с тем же числом атомов углерода. Валентность противоиона в ионных поверхностно-активных веществах оказывает значительное влияние на ККМ. Например, увеличение валентности противоиона с 1 до 2 уменьшает ККМ примерно в 4 раза.

ККМ в первом приближении не зависит от температуры. Это показано на рисунке 22, который показывает, что температура лаурилсульфата натрия изменяется (примерно на 10–20%) немонотонно в широком диапазоне температур. Неглубокий минимум около 25°C можно сравнить с аналогичным минимумом растворимости углеводорода в воде (Elworthy, 1968). Однако неионные поверхностно-активные вещества этоксилатного типа демонстрируют монотонное уменьшение (Elworthy, 1968) ККМ с повышением температуры, как показано на рисунке 21 для C₁₀E₅.

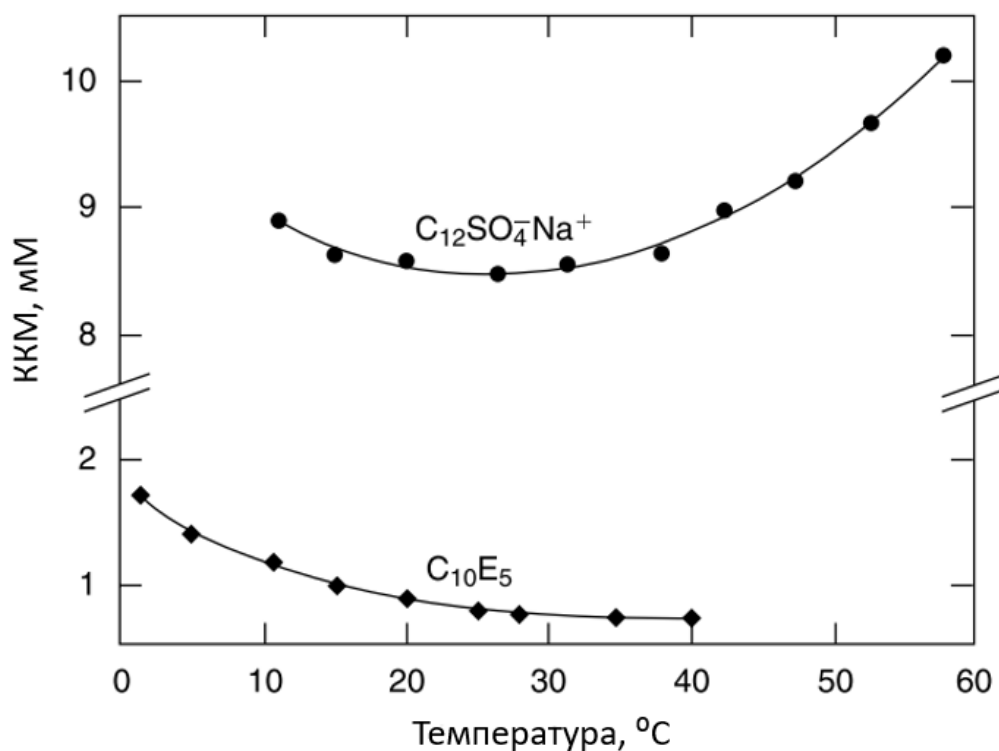


Рисунок 22. Температурная зависимость критической концентрации мицеллообразования лаурилсульфата натрия и $C_{10}E_5$.

Эффект добавления сопутствующих веществ, например электролитов и неэлектролитов, на ККМ может быть очень поразительным. Например, добавление электролита в соотношении 1:1 к раствору анионного поверхностно-активного вещества резко снижает ККМ на порядок. Эффект является умеренным для короткоцепочечных поверхностно-активных веществ, но намного больше для длинноцепочечных. При высоких концентрациях электролита снижение ККМ с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи намного сильнее, чем без добавления электролита. Эта скорость снижения при высоких концентрациях электролита сравнима с таковой у неионных. Эффект добавленного электролита также зависит от валентности добавленных противоионов. Напротив, для неионных соединений добавление электролитов вызывает лишь небольшое изменение ККМ. Неэлектролиты, такие как спирты, также могут вызывать уменьшение ККМ. Рисунок 23 иллюстрирует это для нескольких спиртов (Shinoda, 2016),

добавленных к анионному поверхностно-активному веществу, а именно додеканоату калия. Спирты менее полярны, чем вода, и распределяются между объемным раствором и мицеллами. Чем больше они отдают предпочтение мицеллам, тем больше они их стабилизируют. Более длинная алкильная цепь приводит к менее благоприятному расположению в воде и более благоприятному расположению в мицеллах.

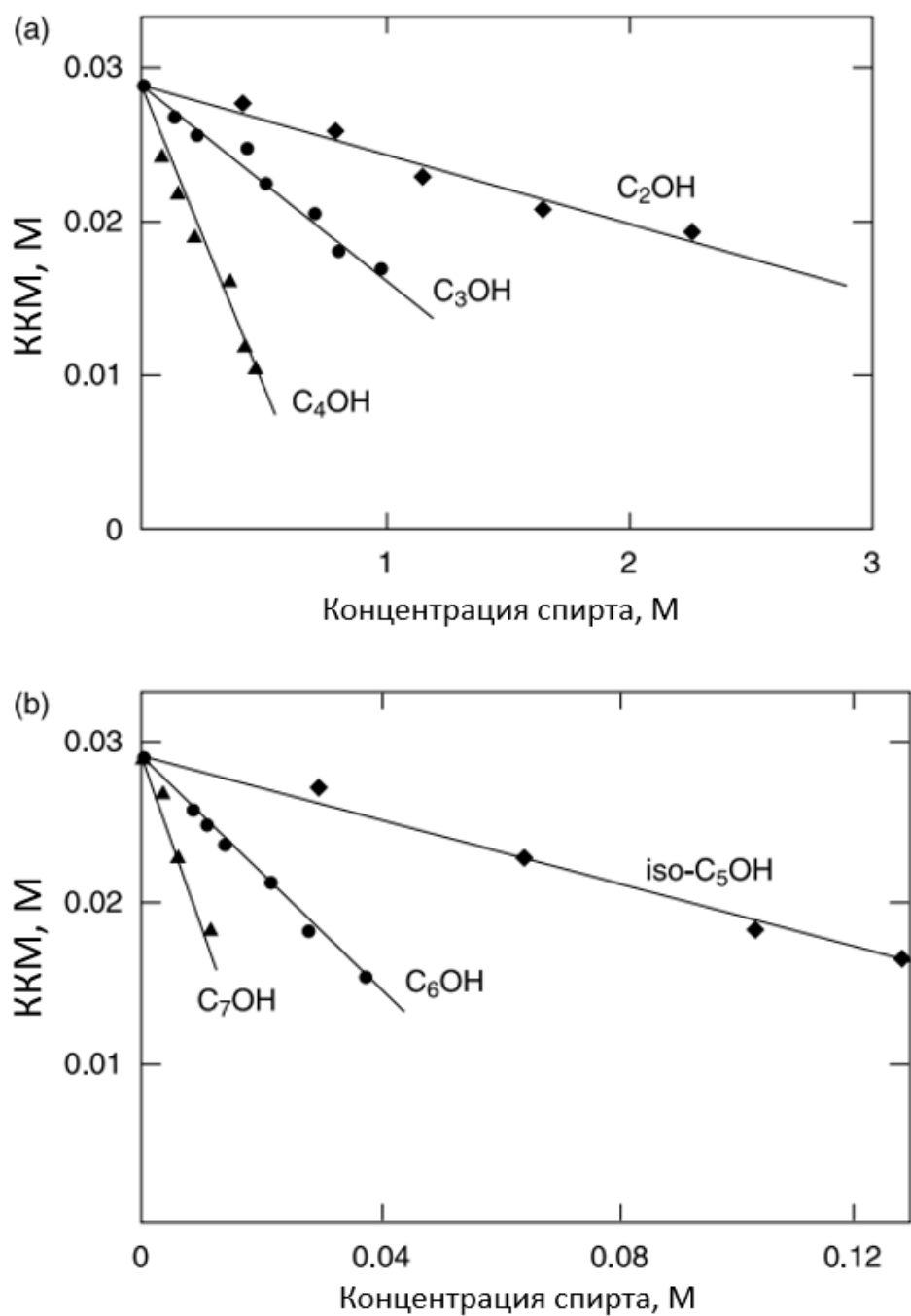


Рисунок 23. Влияние спиртов на ККМ ассоциации додеканоата калия.

Присутствие мицелл может объяснить многие необычные свойства растворов поверхностно-активных веществ. Например, это может объяснить почти постоянное поверхностное натяжение выше ККМ (Рис. 23). Это также объясняет снижение молярной проводимости раствора поверхностно-активного вещества выше ККМ, что согласуется со снижением подвижности мицелл в результате ассоциации противоионов. Присутствие мицелл также объясняет быстрое увеличение рассеяния света или мутности. Присутствие мицелл было первоначально предложено Макбейном (McBain, 1913), который предположил, что ниже ККМ большинство молекул поверхностно-активного вещества не связаны, тогда как в изотропных растворах непосредственно над ККМ мицеллы и ионы (молекулы) поверхностно-активного вещества, как полагают, сосуществуют, концентрация последнего меняется очень незначительно по мере растворения большего количества поверхностно-активного вещества. Однако самоассоциация амфифила происходит поэтапно с одновременным добавлением к агрегату одного мономера. Для длинноцепочечного амфифила ассоциация сильно взаимодействует до определенного размера мицеллы, где противодействующие факторы становятся все более важными. Как правило, мицеллы имеют близкую сферическую форму в довольно широком диапазоне концентраций. Действительно, Адам (Adam, 2002) и Хартли (Hartly, 1936) впервые предположили, что мицеллы имеют сферическую форму и обладают следующими свойствами:

1. Ассоциативная единица имеет сферическую форму с радиусом, приблизительно равным длине углеводородной цепочки;
2. Мицелла содержит около 50–100 мономерных звеньев – число агрегации обычно увеличивается с увеличением длины алкильной цепи;
3. С ионными поверхностно-активными веществами большинство противоионов связывается с поверхностью мицеллы, что

значительно снижает подвижность по сравнению со значением, ожидаемым от мицеллы с не противоионной связью.;

4. Мицеллизация происходит в узком диапазоне концентраций из-за высокого ассоциативного числа мицелл поверхностно-активного вещества;
5. Внутренняя часть мицеллы поверхностно-активного вещества, по существу, обладает свойствами жидкого углеводорода. Это подтверждается высокой подвижностью алкильных цепей и способностью мицелл солюбилизировать многие нерастворимые в воде органические молекулы, например красители и агрохимикаты.

В первом приближении мицеллы в широком диапазоне концентраций выше ККМ можно рассматривать как микроскопические капли жидких углеводородов, покрытые полярными головными группами, которые сильно взаимодействуют с молекулами воды. Радиус ядра мицелл, состоящего из алкильных цепей, по-видимому, близок к удлинённой длине алкильной цепи, т. е. находится в диапазоне 1,5030 нм. Движущей силой образования мицелл является устранение контакта между алкильными цепями и водой. Чем больше сферическая мицелла, тем это эффективнее, поскольку отношение объема к площади увеличивается. Примечательно, что не все молекулы поверхностно-активного вещества в мицеллах вытянуты. Только одна молекула должна быть удлинена, чтобы удовлетворить критерию, согласно которому радиус ядра мицеллы близок к удлинённой длине алкильной цепи. Большинство молекул поверхностно-активных веществ находятся в неупорядоченном состоянии. Другими словами, внутренняя часть смеси близка к внутренней части соответствующего алкана в чистом жидком масле. Это объясняет большую способность мицеллы к солюбилизации по отношению к широкому спектру неполярных и слабополярных веществ.

На поверхности мицеллы присутствуют связанные противоионы (в районе 50–80% ионов поверхностно-активного вещества). Однако простые неорганические противоионы очень слабо связаны с молекулой. Противоионы

очень подвижны и не образуют специфического комплекса с определенным расстоянием между противоионами и головной группой. Другими словами, противоионы связаны дальнедействующими электростатическими взаимодействиями. Полезной концепцией для характеристики геометрии мицелл является критический параметр упаковки (КПУ). Число агрегации (N) представляет собой отношение между объемом мицеллярного ядра (V_{mic}), и объемом одной цепи (v),

$$N = \frac{V_{mic}}{v} = \frac{(4/3)\pi R_{mic}^3}{v} \quad (1)$$

Где R это радиус мицелл.

Число агрегации (N) также равно отношению площади мицеллы (A_{mic}) к площади поперечного сечения (a) одной молекулы поверхностно-активного вещества.

$$N = \frac{A_{mic}}{a} = \frac{4\pi R_{mic}^2}{a} \quad (2)$$

Суммируя два уравнения, получим:

$$\frac{v}{R_{mic}a} = \frac{1}{3} \quad (3)$$

Поскольку R_{mic} не может превышать увеличенную длину алкильной цепи поверхностно-активного вещества (l_{max})

$$l_{max} = 1,5 + 1,265n_c \quad (4)$$

А это значит, что сферические молекулы

$$\frac{v}{l_{max}a} \leq \frac{1}{3} \quad (5)$$

Отношение $v/(l_{max} \cdot a)$ обозначается как критический параметр упаковки (КПУ). Хотя модель сферических мицелл объясняет многие физические свойства растворов поверхностно-активных веществ, некоторые явления остаются необъясненными без учета других форм. Например, (McBain, 1913) предположил наличие двух типов мицелл, сферических и пластинчатых, для объяснения падения молярной проводимости растворов поверхностно-активных веществ. Пластинчатые мицеллы нейтральны, и, следовательно, они

объясняют уменьшение проводимости. Позже Харкинс и др. (Harkins, 1947) использовали модель пластинчатых мицелл Макбейна для интерпретации результатов их рентгенографии в мыльных растворах. Более того, многие современные методы, такие как рассеяние света и рассеяние нейтронов, указывают на то, что во многих системах мицеллы не являются сферическими. Например, Дебай и Анакер (Debye, 1951) предложили цилиндрическую мицеллу для объяснения результатов рассеяния света на гексадецилтриметил бромистом аммонии в воде. Доказательства наличия дискообразных мицелл также были получены при определенных условиях. Схематическое изображение сферических, пластинчатых и палочковидных мицелл, предложенных Макбейном, Хартли и Дебаем, приведено на рисунке 24.

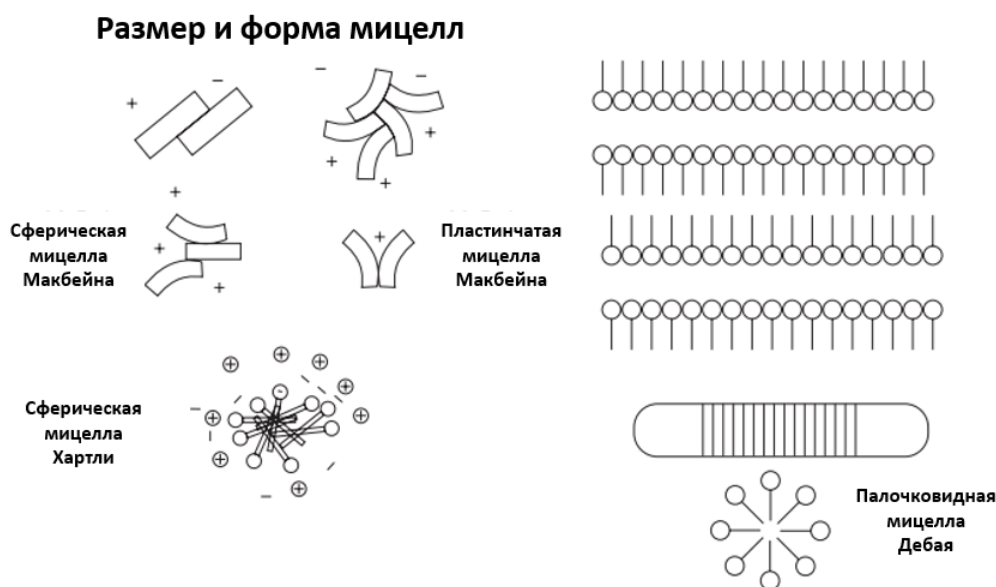


Рисунок 24. Различные формы мицелл (согласно Макбейну (McBain, 1913), Хартли (Hartly, 1936) и Дебаю (Debye, 1951)).

1.2.1. ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

Как упоминалось выше, процесс мицеллообразования является одной из наиболее важных характеристик раствора поверхностно-активного вещества, и, следовательно, важно понять его механизм (движущую силу образования мицелл). Это требует анализа динамики процесса (т. е. кинетических аспектов), а также аспектов равновесия, при которых законы термодинамики

могут быть применены для получения свободной энергии, энтальпии и энтропии мицеллообразования.

Мицеллообразование представляет собой динамическое явление, при котором n мономерных молекул поверхностно-активного вещества связываются с образованием мицеллы S_n .



Хартли (Hartly, 1936) предусмотрел динамическое равновесие, при котором молекулы поверхностно-активного вещества постоянно покидают и входят из раствора в мицеллы. То же самое относится и к противоионам с ионными поверхностно-активными веществами, которые могут обмениваться между поверхностью мицеллы и объемным раствором.

Экспериментальные исследования с использованием быстрых кинетических методов, таких как остановка потока, скачки температуры и давления, а также измерения ультразвуковой релаксации показали, что для мицеллярного равновесия существуют два процесса релаксации (Aniansson, 1976; Rassing, 1974; Phillips, 1955; Kahlweit, 1980), характеризующиеся временами релаксации t_1 и t_2 . Первый, t_1 , имеет порядок 10^{-7} с (от 10^{-8} до 10^{-3} с) и представляет время жизни поверхностно-активной молекулы в мицелле, т. е. он представляет скорость ассоциации и диссоциации для одной молекулы, входящей и выходящей из мицеллы.



где k^+ и k^- представляют скорость ассоциации и диссоциации соответственно для одной молекулы, входящей в систему или выходящей из нее.

Более медленное время релаксации t_2 соответствует относительно медленному процессу, а именно мицеллообразованию-растворению. t_2 составляет порядка миллисекунд ($10^{-3} - 1$ с) и, следовательно, может быть удобно измерено методами с остановленным потоком. Время быстрой

релаксации t_1 может быть измерено с использованием различных методов в зависимости от его диапазона. Например, t_1 в диапазоне 10^{-8} - 10^{-7} с доступен для методов ультразвукового поглощения, в диапазоне 10^{-5} - 10^{-3} с он может быть измерен методами скачка давления. τ_1 зависит от концентрации поверхностно-активного вещества, длины цепи и температуры и увеличивается с увеличением длины цепи поверхностно-активных веществ, т. е. время пребывания увеличивается с увеличением длины цепи.

Важно понимать, что эти молекулы находятся в непрерывном движении и что между мицеллами и раствором происходит постоянный обмен. Динамическая природа также применима и к противоионам, которые быстро обмениваются со временем жизни в диапазоне 10^{-9} - 10^{-8} с. Кроме того, противоионы, по-видимому, подвижны в боковом направлении и не связаны с (единичными) специфическими группами на поверхностях мицелл (Istraelachvili, 1985).

Для решения проблемы образования мицелл были использованы два общих подхода. Первый и самый простой подход рассматривает мицеллы как единую фазу и называется моделью разделения фаз. Здесь образование мицелл рассматривается как явление разделения фаз, и ККМ тогда представляет собой концентрацию насыщения амфифила в мономерном состоянии, тогда как мицеллы составляют разделенную псевдофазу. Выше ККМ существует фазовое равновесие с постоянной активностью поверхностно-активного вещества в мицеллярной фазе. Точка Краффта рассматривается как температура, при которой твердое гидратированное поверхностно-активное вещество, мицеллы и раствор, насыщенный недиссоциированными молекулами поверхностно-активного вещества, находятся в равновесии при заданном давлении.

Модель разделения фаз была поставлена под сомнение по двум основным причинам. Во-первых, в соответствии с этой моделью при ККМ должен наблюдаться четкий разрыв в физических свойствах раствора поверхностно-активного вещества, таких как поверхностное натяжение,

мутность и т. д. Это не всегда обнаруживается экспериментально, и ККМ не является резкой точкой разрыва. Во-вторых, если две фазы действительно существуют при ККМ, то приравнивание химического потенциала молекулы поверхностно-активного вещества в двух фазах будет означать, что активность поверхностно-активного вещества в водной фазе будет постоянной выше ККМ. Если бы это было так, поверхностное натяжение раствора поверхностно-активного вещества должно было оставаться постоянным выше ККМ. Однако тщательные измерения показали, что поверхностное натяжение раствора поверхностно-активного вещества медленно уменьшается выше ККМ, особенно при использовании очищенных поверхностно-активных веществ.

При втором подходе считается, что мицеллы и отдельные молекулы или ионы поверхностно-активного вещества находятся в равновесии ассоциации-диссоциации. В своей простейшей форме для обработки процесса используется одна константа равновесия. ККМ – просто диапазон концентраций, выше которого любое добавленное поверхностно-активное вещество появляется в растворе в мицеллярной форме. Поскольку растворимость связанного поверхностно-активного вещества намного выше, чем у мономерного поверхностно-активного вещества, растворимость поверхностно-активного вещества в целом не будет заметно увеличиваться с температурой, пока она не достигнет области ККМ. Таким образом, в подходе массового действия точка Краффта представляет температуру, при которой растворимость поверхностно-активного вещества равна ККМ.

Хотя подход массового действия мог бы объяснить ряд экспериментальных результатов, таких как небольшое изменение свойств вокруг ККМ, он не избежал критики. Например, предположение о том, что поверхностно-активные вещества существуют в растворе только в двух формах, а именно в виде отдельных ионов и мицелл одинакового размера, является спорным. Анализ различных экспериментальных результатов показал, что мицеллы имеют узкое распределение по размерам и зависят от

концентрации. Таким образом, предположение об одном агрегационном числе является чрезмерным упрощением, и в действительности существует распределение мицелл по размерам. Это может быть проанализировано с использованием модели множественного равновесия, которую лучше всего сформулировать как пошаговое агрегирование (Istraelachvili, 1985),



Как отмечалось, в частности, при анализе кинетических данных (Aniansson, 1976; Rassing, 1974; Phillips, 1955; Kahlweit, 1980), существуют агрегаты в широком диапазоне чисел агрегации, от димеров и далеко за пределами наиболее стабильных мицелл. Однако для поверхностно-активных веществ с не слишком высоким ККМ кривая распределения по размерам имеет очень глубокий минимум, причем наименее стабильные агрегаты присутствуют в концентрациях на много порядков ниже концентраций наиболее распространенных мицелл. Для поверхностно-активных веществ с преимущественно сферическими мицеллами полидисперсность низкая, и тогда особенно предпочтителен размер мицелл.

Энтальпию мицеллообразования можно рассчитать по изменению ККМ в зависимости от температуры. Это следует из формулы (11):

$$-\Delta H^{\circ} = RT^2 \frac{d \ln[\text{ККМ}]}{dT} \quad (11)$$

Энтропия мицеллообразования может быть посчитана из соотношения между ΔG° и ΔH° .

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

Следовательно, ΔH° может быть рассчитана на основе графиков поверхностного натяжения $-\log(C)$ при различных температурах. К сожалению, ошибки в определении местоположения ККМ (который во многих случаях не является острой точкой) приводят к большой ошибке в ΔH° . Более точным и прямым методом получения ΔH° является микрокалориметрия. В

качестве иллюстрации термодинамические параметры ΔG^o , ΔH^o и $T\Delta S^o$ для моноэфира октилгексаоксиэтиленгликоля (C_8E_6) приведены в таблице (2). Таблица (2) показывает, что ΔG^o является большим и отрицательным. Однако ΔH^o является положительным, что указывает на то, что процесс является эндотермическим. Кроме того, $T\Delta S^o$ является большим и положительным, что означает, что в процессе мицеллизации происходит чистое увеличение энтропии. Эта положительная энтальпия и энтропия указывают на иную движущую силу мицеллизации, отличную от той, которая встречается во многих процессах агрегации.

Влияние длины алкильной цепи поверхностно-активного вещества на свободную энергию, энтальпию и энтропию мицеллизации было продемонстрировано Розеном (Rosen, 2012), который перечислил эти параметры как функцию длины алкильной цепи для сульфоксидных поверхностно-активных веществ. Результаты, приведенные в таблице (3), показывают, что стандартная свободная энергия мицеллизации становится все более отрицательной по мере увеличения длины цепи. Этого и следовало ожидать, поскольку ККМ уменьшается с увеличением длины алкильной цепи. Однако ΔH^o становится менее положительным, а $T\Delta S^o$ становится более положительным с увеличением длины цепи поверхностно-активного вещества. Таким образом, большая отрицательная свободная энергия мицеллизации складывается из небольшой положительной энтальпии (которая немного уменьшается с увеличением длины цепи поверхностно-активного вещества) и большого положительного энтропийного члена $T\Delta S^o$, который становится более положительным по мере удлинения цепи.

Таблица 2. Термодинамические величины для мицеллизации моноэфира октилгексаоксиэтиленгликоля.

Температура (°C)	ΔG° (кДж/моль)	ΔH° (кДж/моль) по ККМ	ΔH° (кДж/моль) по калориметру	$T\Delta S^\circ$ (кДж/моль)
25	-21.3 + 2.1	8.0 + 4.2	20.1 + 0.8	41.8 + 1.0
40	-23.4 + 2.1		14.6 + 0.8	38.0 + 1.0

Таблица 3. Изменение термодинамических параметров мицеллизации алкилсульфоксида с увеличением длины цепи алкильной группы.

ПАВ	ΔG° (кДж/моль)	ΔH° (кДж/моль)	$T\Delta S^\circ$ (кДж/моль)
$C_6H_{13}S(CH_3)O$	-12.0	10.6	22.6
$C_7H_{15}S(CH_3)O$	-15.9	9.2	25.1
$C_8H_{17}S(CH_3)O$	-18.8	7.8	26.4
$C_9H_{19}S(CH_3)O$	-22.0	7.1	29.1
$C_{10}H_{21}S(CH_3)O$	-25.5	5.4	30.9
$C_{11}H_{23}S(CH_3)O$	-28.7	3.0	31.7

До недавнего времени образование мицелл рассматривалось в первую очередь как межфазный энергетический процесс, аналогичный процессу слияния капель масла в водной среде. Если бы это было так, образование мицелл было бы высокоэкзотермическим процессом, поскольку свободная энергия на границе раздела имеет большую энтальпийную составляющую. Как упоминалось выше, экспериментальные результаты ясно показали, что образование мицелл связано лишь с небольшим изменением энтальпии и, действительно, часто является эндотермическим. Отрицательная свободная энергия мицеллизации является результатом большой положительной энтропии. Это привело к выводу, что образование мицелл должно быть преимущественно энтропийным процессом. Были предложены два основных источника энтропии. Первый связан с так называемым "гидрофобным эффектом", который был впервые установлен из рассмотрения свободной энергии, энтальпии и энтропии переноса углеводорода из воды в жидкий

углеводород. Основным вкладом в ΔG° является большой положительный ΔS° , который увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи, тогда как ΔH° является положительным или малым и отрицательным. Чтобы объяснить эту большую положительную энтропию переноса, несколько авторов (Rosen, 2012; Tanford, 1980) предположили, что молекулы воды вокруг углеводородной цепи упорядочены, образуя "кластеры" или "айсберги". При переходе алкана из воды в жидкий углеводород эти кластеры разрушаются, высвобождая таким образом молекулы воды, которые теперь имеют более высокую энтропию. Это объясняет большую энтропию переноса алкана из воды в углеводородную среду. Этот эффект также отражается в гораздо более высоком изменении теплоемкости при переносе, ΔC_p , по сравнению с теплоемкостью в газовой фазе, ΔC_p° .

Вышеуказанный эффект также действует на перенос мономера поверхностно-активного вещества в мицеллу во время процесса мицеллообразования. Мономеры поверхностно-активных веществ также будут содержать "структурированную" воду вокруг своей углеводородной цепи. При переносе таких мономеров в мицеллу эти молекулы воды высвобождаются и имеют более высокую энтропию. Второй источник увеличения энтропии при мицеллообразовании может быть связан с увеличением гибкости углеводородных цепей при их переходе из водной среды в углеводородную (Stainsby, 1950; Aranow, 1960). Ориентации и изгибы органической цепи, вероятно, более ограничены в водной фазе, чем в органической. Примечательно, что при использовании ионных и цвиттерионных поверхностно-активных веществ необходимо учитывать дополнительный вклад энтропии, связанный с ионными головными группами. При частичной нейтрализации ионного заряда противоионами, когда происходит агрегация, высвобождаются молекулы воды. Это будет связано с увеличением энтропии, которое следует добавить к увеличению энтропии, возникающему в результате вышеупомянутого гидрофобного эффекта.

Однако относительный вклад этих двух эффектов трудно оценить количественно.

1.3. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Повышенная растворимость органических материалов в водных растворах поверхностно-активных веществ — это явление, которое нашло применение во многих научных и технологических областях. Только недавно в результате обширной экспериментальной и теоретической работы начало формироваться хорошее понимание структурных требований для оптимальной солюбилизации.

В литературе по поверхностно-активным веществам существуют некоторые разногласия относительно точного определения "солюбилизации", особенно по мере того, как соотношение поверхностно-активного вещества к добавке уменьшается, и приближается к туманной границе между набухшими мицеллярными системами и областями микро- и макроэмульсии. Для настоящих целей солюбилизация будет определяться как получение термодинамически стабильного изотропного раствора вещества ("добавки"), обычно нерастворимого или лишь слабо растворимого в данном растворителе, путем добавления одного или более амфифильных соединений при их критической концентрации мицелл или выше. Используя такое определение, можно охватить широкую область, которая включает как разбавленные, так и концентрированные растворы поверхностно-активных веществ, водные и неводные растворители, все классы поверхностно-активных веществ и добавок, а также эффекты сложных взаимодействий, таких как смешанное мицеллообразование и гидротропы. Однако это не ограничивает явление каким-либо одним механизмом действия. (Myers, 1999)

Чтобы лучше понять по какой причине происходит солюбилизация, полезно понять "географию" солюбилизации, то есть возможные положения или локусы мицеллы, которые могут предоставлять место молекулам добавки, и факторы, которые определяют, где будет происходить солюбилизация.

Хорошо известно, что расположение солюбилизированной молекулы в мицелле относительно различных структурных компонентов молекулы поверхностно-активного вещества будет определяться в первую очередь

химической структурой добавки (Рис. 25). В водных растворах неполярные добавки, такие как углеводороды, тесно связаны с сердцевиной мицеллы (Рис. 25 (а)), в то время как слабополярные материалы, такие как жирные кислоты, спирты и сложные эфиры, обычно располагаются в так называемом слое палисадов – переходной области между гидрофобным ядром и группы поверхностных головок (Рис. 25 (б)). Ориентация таких молекул, вероятно, более или менее радиальная, при этом углеводородный хвост остается тесно связанным с мицеллярным ядром. В некоторых случаях такая ориентация потенциально может оказать значительное влияние на энергию системы.

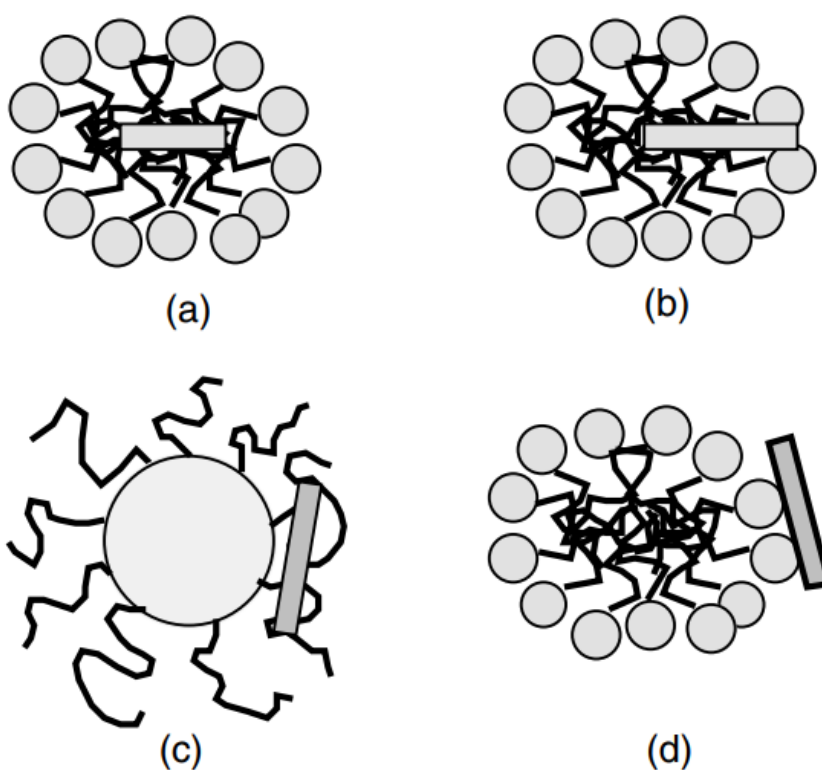


Рисунок 25. Различные расположения солюбилизированной добавки в мицелле.

В неионных системах полярные добавки могут быть солюбилизированы в области гидратированного слоя (Рис. 25 (с)). В особых случаях ионных поверхностно-активных веществ добавка может стать непосредственно связанной с двойным электрическим слоем (Рис. 25 (d)). (Elworthy, 1968)

Другие структурные факторы, такие как заряд головной группы поверхностно-активного вещества, могут существенно влиять на место солюбилизации. Материалы, содержащие ароматические кольца, например, могут быть солюбилизированы в ядре анионных систем или вблизи него, но в слое палисадов катионных поверхностно-активных веществ из-за электронных взаимодействий между кольцом и катионной головной группой.

В дополнение к солюбилизации добавок в мицеллярном ядре и пограничной области ядро-палисады, они также могут быть обнаружены полностью в области палисадов (Рис. 25 (с)) и на поверхности мицелл (Рис. 25 (d)). Природа полярной головной группы неионных поверхностно-активных веществ, особенно полиоксиэтиленовых материалов, такова, что относительно большая часть объема мицелл находится в области палисадов. Из-за громоздкой природы цепи полиэтиленоксида и сопутствующих ей молекул растворителя было высказано предположение, что гидрофильная цепь расположена по спирали от мицеллярного ядра наружу в раствор. В результате области частоколов вблизи ядра будут стерически переполнены цепями полиоксиэтилена, при этом останется относительно мало места для гидратации или случайных молекул воды. По мере увеличения расстояния от ядра слой палисадов становится более гидрофильным, приобретая больше характеристик водного раствора. Конечный эффект заключается в том, что глубоко в слое палисадов химическая среда может приближаться к среде полиэфира, так что материалы, растворимые в таких растворителях, будут предпочтительно располагаться в этой области. (Elworthy, 1968)

Несмотря на то, что химические структуры могут диктовать предпочтительное местоположение добавки, солюбилизированные системы являются динамичными, как и исходные мицеллы, и местоположение конкретных молекул быстро меняется со временем. Всегда будет важно помнить, что, хотя данная область мицеллы может быть предпочтительнее добавки по химическим соображениям, нет никакой гарантии, что все явления, связанные с системой (например, катализ), будут связаны с этой областью.

В системах поверхностно-активное вещество-неполярный растворитель, где "смысл" мицеллы противоположен, полярные взаимодействия головных групп обеспечивают не только движущую силу процесса агрегации, но и подходящее место для сольubilизации полярных добавок. Вода, конечно, является одной из наиболее важных потенциальных полярных добавок к неводным системам, и она находится в основном в ядре. Однако природа такой сольubilизированной воды не установлена. Первоначальная добавленная вода, вероятно, становится тесно связанной с полярной головной группой поверхностно-активного вещества (в виде гидратационных вод), в то время как последующие добавления, по-видимому, имеют характер свободной объемной воды. Другие полярные добавки, такие как карбоновые кислоты, которые могут обладать некоторой растворимостью в органической фазе, вероятно, связаны с мицеллой способом, аналогичным таковому для аналогичных материалов в водных системах. (Evans, 1994)

1.3.1. ПРОЦЕСС СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

Точно так же, как молекулярная структура важна для таких характеристик поверхностно-активного вещества, как критическая концентрация мицелл, число агрегации и форма мицелл, она также контролирует способность поверхностно-активного вещества растворять третий компонент. И наоборот, присутствие третьего компонента в растворе поверхностно-активного вещества часто может повлиять на его агрегационные характеристики. Вопрос о том, являются ли мицеллы, образующиеся в присутствии третьего компонента, такими же, как мицеллы, образующиеся в его отсутствие, является предметом некоторых споров. Было показано, что мицеллярная активность может индуцироваться в растворах поверхностно-активных веществ ниже "нормального" ККМ в присутствии небольших количеств сольubilизированных добавок. В некоторых случаях такие эффекты объясняются мицеллизацией, вызванной добавками. В других случаях эффекты наблюдались при концентрациях на несколько порядков

ниже ККМ, что указывает на присутствие в растворе субмицеллярных частиц, обладающих некоторыми свойствами полностью агрегированной системы. Было высказано предположение, что многие, если не большинство, поверхностно-активные вещества в разбавленном растворе подвергаются низкому уровню молекулярной агрегации при концентрациях, значительно ниже их ККМ, во время которых образуются димеры, тетрамеры и другие "премицеллярные" агрегаты. Это может быть особенно верно для поверхностно-активных веществ, имеющих необычно большие или объемные гидрофобные группы, такие как желчные кислоты и галогениды тетраалкиламмония.

Исследования мицеллообразования показывают, что свойства поверхностно-активных веществ, такие как ККМ и число агрегации, могут быть достаточно хорошо коррелированы с размером и природой гидрофобной группы. К сожалению, сравнительно удобные соотношения не всегда так очевидны с точки зрения структуры поверхностно-активного вещества и солюбилизующей способности, вероятно, потому что структура добавки может играть такую важную роль в общем процессе агрегации. Тем не менее, можно ожидать, что многие из рассмотренных ранее факторов, вызывающих увеличение размера мицелл, также увеличат солюбилизующую способность системы. (Pendler, 1975)

1.3.2. СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Солюбилизацию обычно выражают как количество вещества в единице объема (S , моль/л). Однако также можно выразить через молярную солюбилизацию, то есть количество вещества (добавки), приходящееся на один моль солюбилизата. Такую характеристику поверхностно-активного вещества описывают как солюбилизационную ёмкость мицелл (СЕМ) или солюбилизующая способность мицелл. Благодаря этому выражению можно проследить за мицеллярными переходами (Рис. 26).

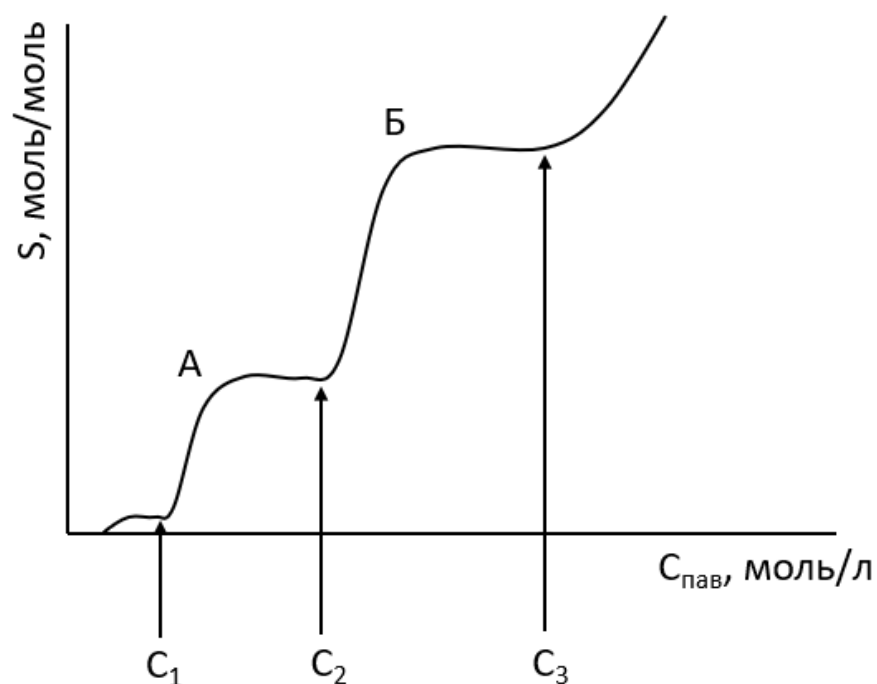


Рисунок 26. Мицеллярные переходы. Область сферических мицелл – А; область цилиндрических мицелл – Б.

При увеличении концентрации ПАВ в системе и достижении ККМ (C_1) начинают образовываться сферические мицеллы (Рис. 27 (а)). Их число и размеры начинают резко расти при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ и, соответственно, растет солубилизационная ёмкость мицелл. После достижения максимума количества мицелл солубилизирующая способность остается постоянной, пока концентрация поверхностно-активного вещества не достигнет второй ККМ (C_2). В это точке мицеллы начинают перестраиваться из сферической формы в цилиндрическую (Рис. 27 (б)). Солубилизационная ёмкость мицелл цилиндрической формы намного больше, чем у сферической, поэтому солубилизирующая способность начинает снова резко расти. После картина повторяется и мицеллы перестраиваются из цилиндрической формы в пластинчатую (Рис. 27 (в)).

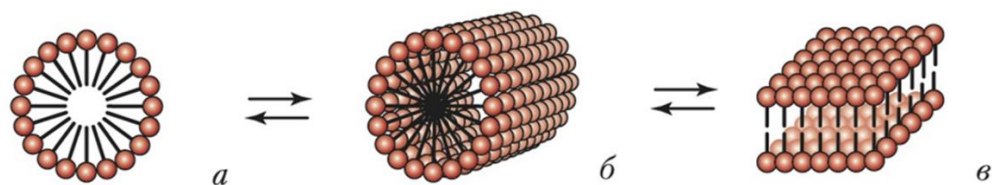


Рисунок 27. Формы мицелл.

Солубилизационная ёмкость мицелл также напрямую зависит от природы и строения поверхностно-активного вещества. Например, при увеличении гидрофобности углеводородного радикала, солубилизирующая способность возрастает. Следовательно, чем длиннее углеводородная цепочка, тем выше СЕМ. Однако слишком длинные углеводородные радикалы ($C > 8$) начинают «сворачиваться», что приводит к резкому уменьшению гидрофобности ПАВ. (Волков, 2001)

Есть несколько публикаций на тему изучения солубилизационной способности (Потешнова, 2002; Потешнова, 2004) ПАВ различных классов. С помощью различных способов насыщения растворов ПАВ углеводородом, были проанализированы солубилизационные ёмкости мицелл оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ: Твин-80 и Неолон АФ 9-12. Также было замечено, что при увеличении СЕМ (например, при увеличении концентрации ПАВ) увеличивается гидродинамический радиус, пока не достигает размеров микроэмульсии.

Также было выдвинуто предположение, что переходная и оксониевая структуры, образовавшиеся из-за гидратации оксиэтилированных групп, вступают во взаимодействие с π -электронами углеводородного кольца толуола и около 90% солубилизата находится в окружении оксиэтильных звеньев.

По величине СЕМ можно место солубилизации углеводорода в мицелле: при расположении солубилизата преимущественно в углеводородном ядре мицеллы, значения СЕМ, как правило, меньше единицы (Rosen, 1989). Такая зависимость наблюдается при солубилизации ароматических углеводородов в мицеллах анионных ПАВ.

При расположении солюбилизатора как в углеводородном ядре, так и в периферийной части мицеллы величина $SEM > 1$ (Rosen, 1989). Для мицелл катионных ПАВ, для которых наблюдается электростатическое взаимодействие между положительно заряженными группами ПАВ и π -электронами ароматических солюбилизаторов, значения SEM , как правило, больше 1.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны оксиэтилированные поверхностно-активные вещества разных классов:

1. Алкоксилированный спирт Стенор Р8Е24. Производитель: ООО «Норкем», г. Дзержинск
2. Алкоксилированный спирт Стенор Р15Е25. Производитель: ООО «Норкем», г. Дзержинск
3. Оксиэтилированный моноалкилфенол Неонол АФ-9-10. Производитель: ПАО «Нижекамскнефтехим»
4. Алкоксилированный алкилглицидилсульфонат ГС-Р15Е10. Производитель: ООО «Норкем», г. Дзержинск
5. С12С18-алкилдиметиламинооксид оксиэтилированный Нороксид 100. Производитель: ООО «Норкем», г. Дзержинск

Строение ПАВ изображено на рисунке 28: Стенор Р15Е25 (b), Стенор Р8Е24 (c) и Неонол 10 (e) являются неионогенными ПАВ; Глицидилсульфонат 10 (d) – анионным; Нороксид 100 (a) – амфотерным.

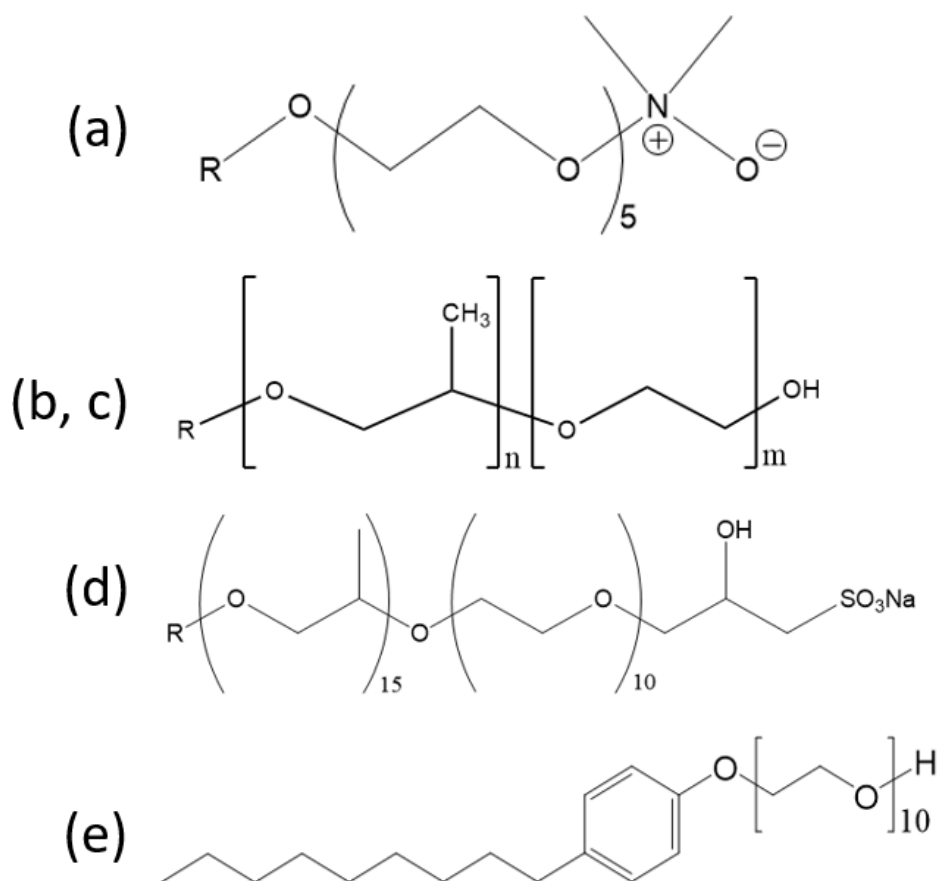


Рисунок 28. Структуры (a) Нороксида 100 ($\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$); (b) Стенора P15E25 ($n = 25$; $m = 15$; $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$); (c) Стенора P8E24 ($n = 24$; $m = 8$; $\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$); (d) глицидилсульфоната ($\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$); (e) Неонола 10.

Так же в качестве солюбилизированных углеводов были выбраны соединения различных классов: алифатические и ароматические. В качестве алифатических был выбран декан (х.ч.) и ароматических – толуол (х.ч.).

2.2. ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ

Для приготовления растворов объектов исследования с концентрациями 0,05М отбирались соответствующие навески (Таблица 4).

Таблица 4. Молярная масса и масса навесок для выбранных объектов исследования.

ПАВ	M_r , г/моль	$m_{\text{навески}}$, Г
Нороксид 100	479,01	7,996
Стенор P15E25	2185,12	10,925
Стенор P8E24	1728,38	8,640
Глицидилсульфонат	1538,23	12,297
Неонол	644,45	3,220

Навеску вещества растворяли в дистиллированной воде в колбе на 100 см³. ПАВ долго растворялись, набухали. Из исходного раствора (0,05М) отбирали 50 см³ и переносили в колбу на 100 см³, доводили до метки дистиллированной водой. В случае вспенивания раствора ждали оседания пены и только после этого доводили до метки.

После готовили по пять ёмкостей для каждой концентрации и переносили 10 см³ полученного раствора. Добавляли 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,030 см³ углеводорода соответственно. Плотно закрывали крышкой и парафильмом.

Полученные смеси плавно перемешивали в течение 30-40 минут и оставляли до достижения равновесия на 18 часов.

Аналогично с концентрациями поверхностно-активных веществ: 0,015М, 0,010М, 0,005М.

2.3. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2.3.1. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Одним из основных способов измерения солюбилизующего действия поверхностно-активных веществ является рефрактометрический метод анализа. Измерения проводились в «Центре коллективного пользования» Института химии ТюмГУ с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М (Рис. 29).



Рисунок 29. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М с подсветкой и дополнительной шкалой.

Свет распространяется по прямым линиям, однако путь света может осложниться, например, отражением или преломлением. Свет распространяется в разных средах с разной скоростью. Чаще всего преломление света наступает при прохождении лучом границы раздела фаз.

Скорость света зависит в первую очередь от свойств среды, так как при увеличении ее плотности свет начинает двигаться медленнее. Однако в некоторых случаях эта зависимость не работает. Например, плотность стекла в два раза больше плотности алмаза, однако скорость света в стекле существенно выше.

Преломление света можно описать двумя углами: угол падения (α) и угол преломления (β) (Рис. 30).

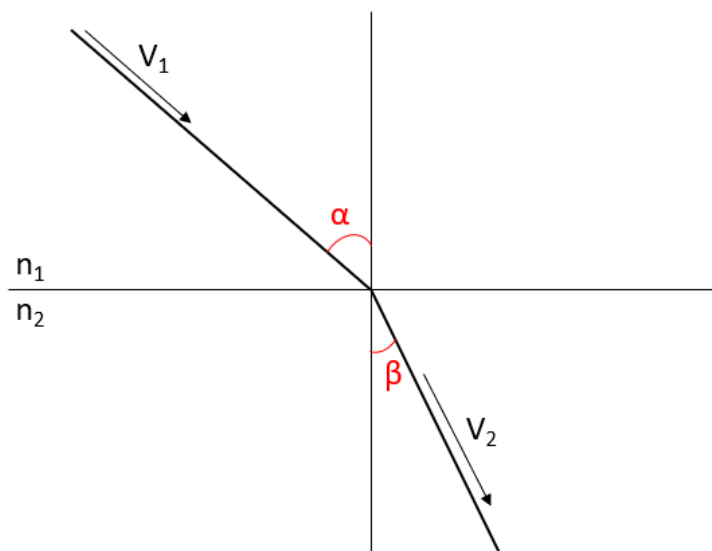


Рисунок 30. Преломление света.

Соотношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется показателем преломления (n_D):

$$n_D = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (13)$$

Рефрактометрия – это метод проверки физико-химических свойств вещества путем измерения его показателя преломления. Показатель преломления измеряется с помощью устройства, называемого рефрактометром. Показатель преломления может быть использован для оценки чистоты или концентрации вещества, а также для помощи в его идентификации. Хотя рефрактометрия чаще всего используется для измерения показателя преломления растворов, она также является очень важным методом для тестирования твердых веществ и газов.

Показатель преломления всегда зависит от температуры и длины волны, поэтому их необходимо точно контролировать во время испытания.

Помимо лабораторных исследований рефрактометрия широко используется во многих отраслях промышленности - например, ее можно использовать для оценки зрелости винограда перед его сбором, для проверки содержания алкоголя во время брожения, для проверки качества меда,

концентрации антифриза в автомобилях, концентрации электролита в автомобильных аккумуляторах и так далее.

Существует множество конструкций рефрактометров, отличающихся достижимой точностью, простотой использования и применимостью для различных типов измерений показателей реакционной способности (твердых веществ, жидкостей, газов).

Существует несколько принципов, используемых в рефрактометрах. Наиболее распространенными являются рефрактометры с критическим углом, в которых мы измеряем положение границы между светлым и темным. Существуют рефрактометры, в которых мы также измеряем положение границы между светлым и темным, но граница не создается благодаря наличию критического угла, а создается формой кюветы. Существуют также интерферометрические рефрактометры, в которых интерферометрия используется для измерения разницы в скоростях света в различных средах. Вопреки названию (интерферометрический рефрактометр) они не преломляют свет для проведения измерений (хотя они могут использовать преломление для направления светового луча).

Принцип работы рефрактометра (Рис. 31) Abbé основан на критическом угле. Образец помещается между двумя призмами - измерительной и освещающей. Свет попадает на образец из освещающей призмы, преломляется под критическим углом на нижней поверхности измерительной призмы, а затем телескоп используется для измерения положения границы между светлой и темной областями. Телескоп переворачивает изображение, поэтому темная область находится внизу, даже если мы ожидаем, что она будет в верхней части поля зрения. Зная угол и показатель преломления измерительной призмы, нетрудно рассчитать показатель преломления образца. Поверхность освещающей призмы матовая, так что свет попадает на образец под всеми возможными углами, включая те, которые почти параллельны поверхности.

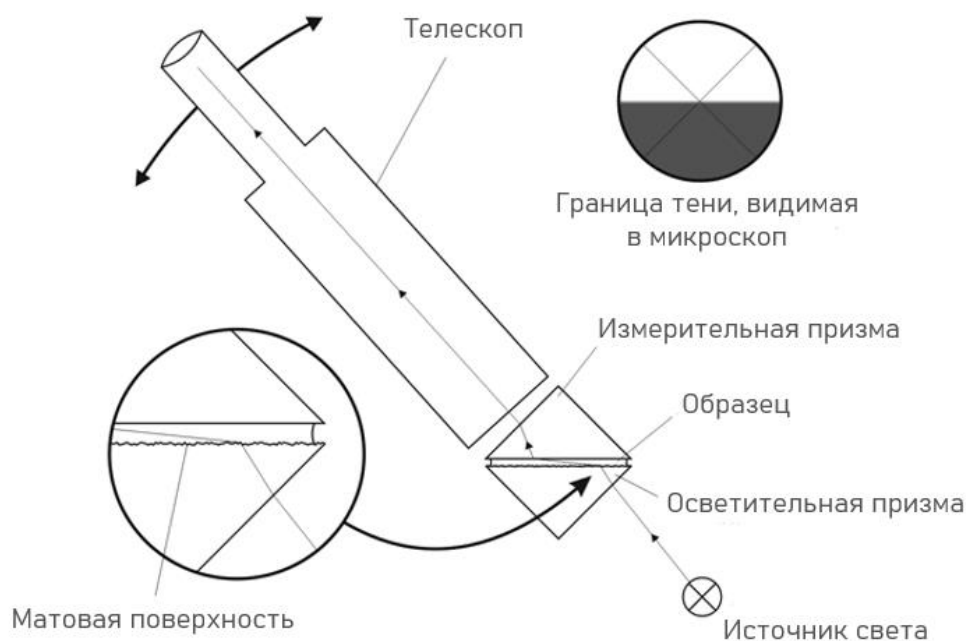


Рисунок 31. Конструкция рефрактометра.

Хотя на приведенном выше изображении уже объясняются основные принципы, это еще не полная конструкция рефрактометра. Показатель преломления вещества зависит от длины волны. Если источник света не монохроматичен (а в простых устройствах это редко бывает), свет рассеивается, а граница тени нечетко очерчена, вместо четкой границы между белым и черным вы увидите размытую синюю или красную границу. В большинстве случаев это означает, что измерения либо очень неточны, либо даже невозможны.

Чтобы предотвратить рассеивание, в конструкцию добавили две компенсирующие призмы Amici (Рис. 32). Для измерения угла можно изменять не только положение телескопа, но и положение призм Amici для коррекции дисперсии. В результате край тени хорошо очерчен и его легко найти. (Steehler, 2005)

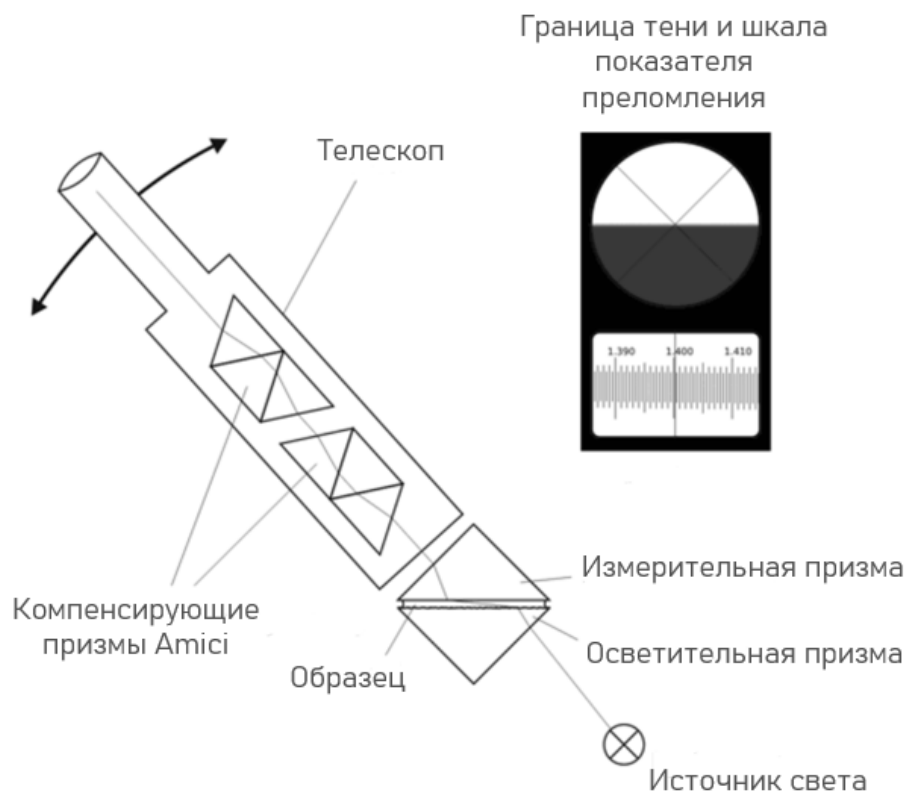


Рисунок 32. Конструкция рефрактометра с компенсирующими призмами Амичи.

Пару капель раствора равномерно наносили на осветительную призму рефрактометра и закрывали измерительной призмой. По шкале вычисляли показатель преломления.

После строили график зависимости показателя преломления от объема добавленного углеводорода (Рис. 33). В момент, когда раствор становится насыщенным солюбилизатором, график зависимости достигает максимума и остается постоянным.

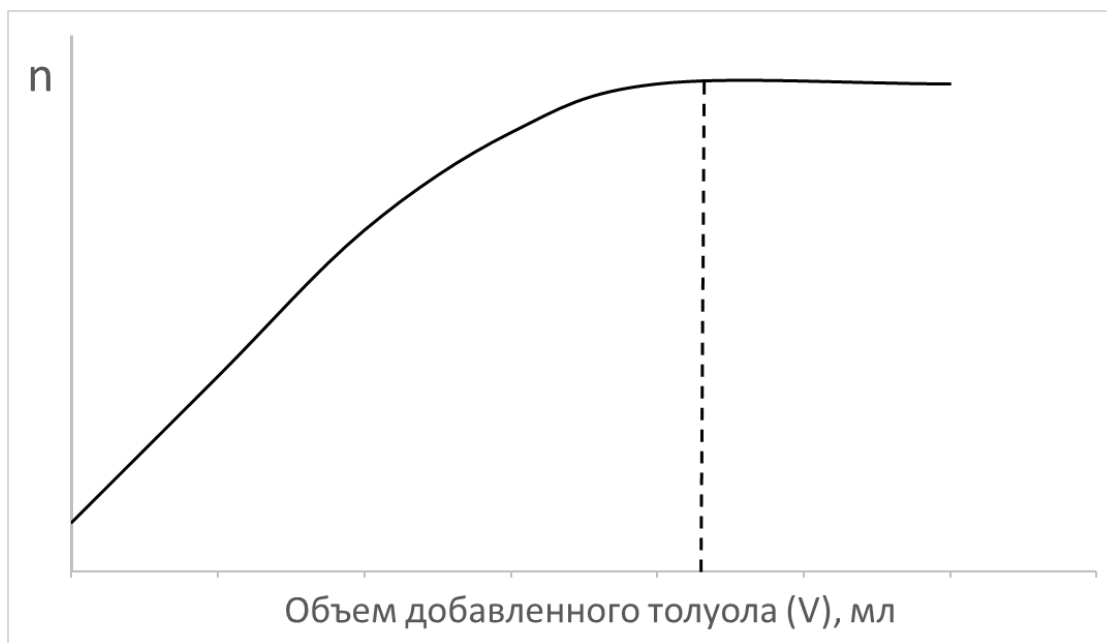


Рисунок 33. Зависимость показателя преломления от объема добавленного углеводорода.

По известному закону аддитивности для удельной рефракции рассчитывали истинный объем солюбилизованного углеводорода.

$$V_y = \frac{L_{\text{э}} - L_p}{L_p - L_y} \cdot V_{\text{э}} \quad (14)$$

где L является выражением:

$$L = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \quad (15)$$

индексы «р», «э» и «у» относятся соответственно к полученному в результате солюбилизации раствору, исходному раствору ПАВ и чистому углеводороду.

После рассчитывали молярную концентрацию растворенного углеводорода и строили графическую зависимость (Рис. 34) полученной концентрации от концентрации поверхностно-активного вещества. Тангенс угла наклона прямой показывает солюбилизационную ёмкость мицелл, то есть количество молей углеводорода, приходящейся на один моль мицеллярного ПАВ.

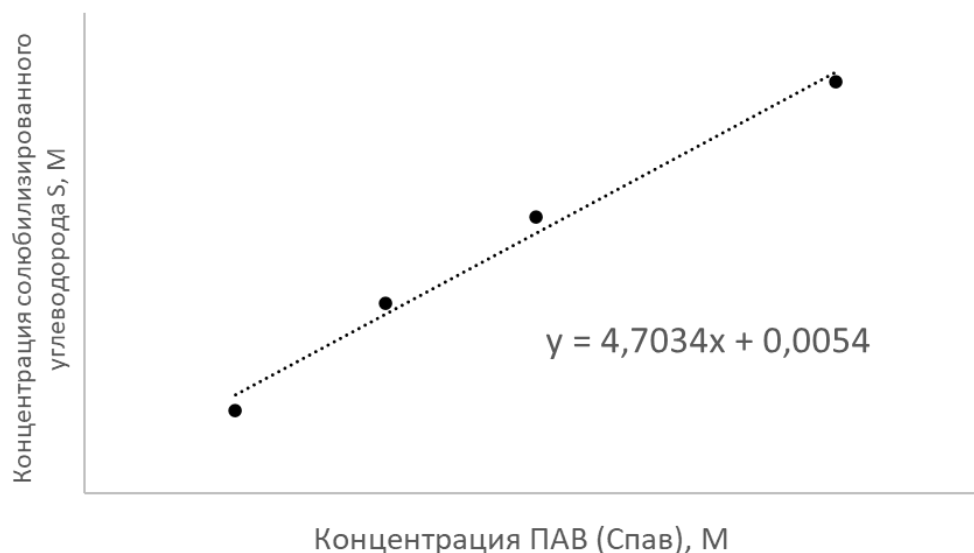


Рисунок 34. Зависимость концентрации солюбилизованного углеводорода от концентрации ПАВ.

2.3.2. УФ-СПЕКТРОСОКПИЯ

УФ-спектры были сняты в «Центре коллективного пользования» ТюмГУ на приборе Agilent 8453 UV-visible spectrophotomete (Рис. 35) в диапазоне 190-1100 нм.



Рисунок 35. Agilent 8453.

Когда свет проходит через соединение, энергия фотонов поглощается и используется для перехода электрона со связывающей или несвязывающей орбитали на одну из пустых разрыхляющих орбиталей. Но переход электрона произойдет только в том случае, если энергия фотона совпадает с энергией,

необходимой для совершения данного перехода. Именно на данном явлении основа ультрафиолетовая спектроскопия.

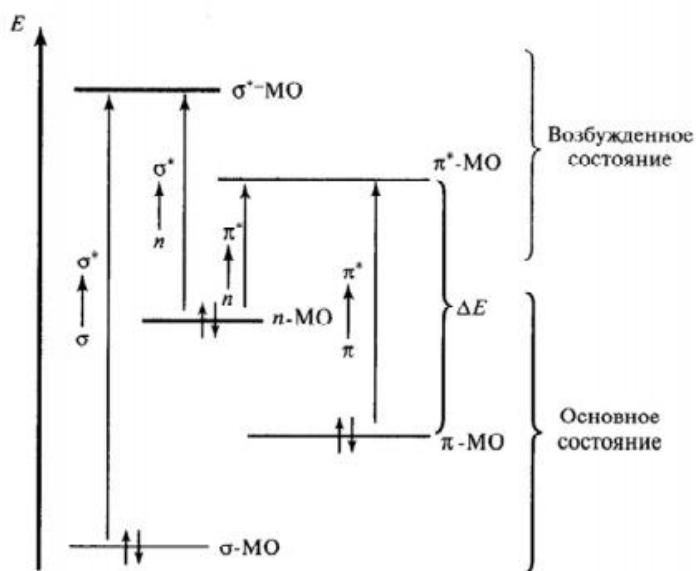


Рисунок 36. Схема переходов электронов на молекулярных орбиталях органических соединений.

Энергия электронных переходов составляет около 1.77 – 6.2 эВ, что соответствует $\lambda = 100 - 800$ нм. Чаще всего измерения проводят в области 200 – 800 нм, где можно увидеть лишь $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Если же в молекуле не содержится n и π – электронов, то переходы будут осуществляться при диапазоне <200 нм, так как именно в этой области спектра можно увидеть переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Однако в данной области измерения затруднены необходимостью использования вакуума, так как здесь присутствуют также полосы поглощения воздуха. (Пентин, 2003)

УФ-спектр – это графическая зависимость, которая строится в таких координатах, как интенсивность поглощения (пропускающая или оптическая плотность) от длины волны или частоты. Полосы поглощения возникают лишь в том случае, если в структуре имеются сопряженные двойные связи и/или гетероатомы, которые расположены рядом с кратной связью и имеют неподеленные электронные пары. Соединения, которые имеют в своей структуре вышеперечисленные группы атомов, называются хромофорами.

Каждый хромофор имеет свою полосу поглощения. Так, например, для бензола такими полосами являются 255 нм, 204 нм и 184 нм. Также известно, что донорные заместители, находясь в p,π -сопряжении, увеличивают уровень занятых молекулярных орбиталей, тем самым смещая максимумы поглощения в более длинноволновую область.

Полосы поглощения также могут смещаться и изменять свою интенсивность. Например, при использовании более полярного растворителя переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ смещаются батохромно или как ещё говорят «красный сдвиг», то есть происходит смещение в сторону более длинных волн. Гипсохромный сдвиг или «синий сдвиг», то есть сдвиг в сторону более коротких длин волн, будет происходить при использовании неполярного растворителя для переходов $\pi \rightarrow \pi^*$. Обратную зависимость можно наблюдать для переходов $n \rightarrow \pi^*$. Увеличение интенсивности полосы поглощения и уменьшение называют соответственно гиперхромный и гипохромный эффекты. (Сильверстейн, 1977)

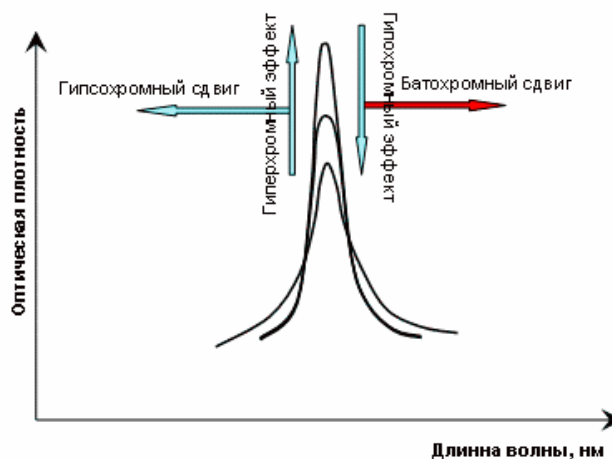


Рисунок 37. Изменения положения и интенсивности полосы поглощения УФ-спектра.

Углеводород, при попадании в раствор поверхностно-активного вещества и достижении равновесия, распределяется между двумя частями раствора: мицеллярной и эмульсионной. Зрительно данное расслоение

отчетливо видно: мутная и менее плотная эмульсионная часть находится сверху раствора. При аккуратном отборе шприцом мицеллярной части раствора можно с помощью метода калибровочного графика рассчитать количество солюбилизированного толуола.

Построение калибровочного графика проводили на растворах толуола в изопропаноле различных концентраций при трех длинах волн: 256 нм, 262 нм и 269 нм (Рис. 38).

После построения калибровочных графиков снимались растворы объектов исследования с добавлением толуола. При определенных длинах волн фиксировалась относительная оптическая плотность и по уравнениям прямых калибровочных графиков вычислялась концентрация углеводорода в мицеллярной части раствора. Строилась зависимость концентрации солюбилизированного толуола от концентрации поверхностно-активного вещества и по тангенсу угла наклона прямой фиксировалась солюбилизационная ёмкость мицелл.

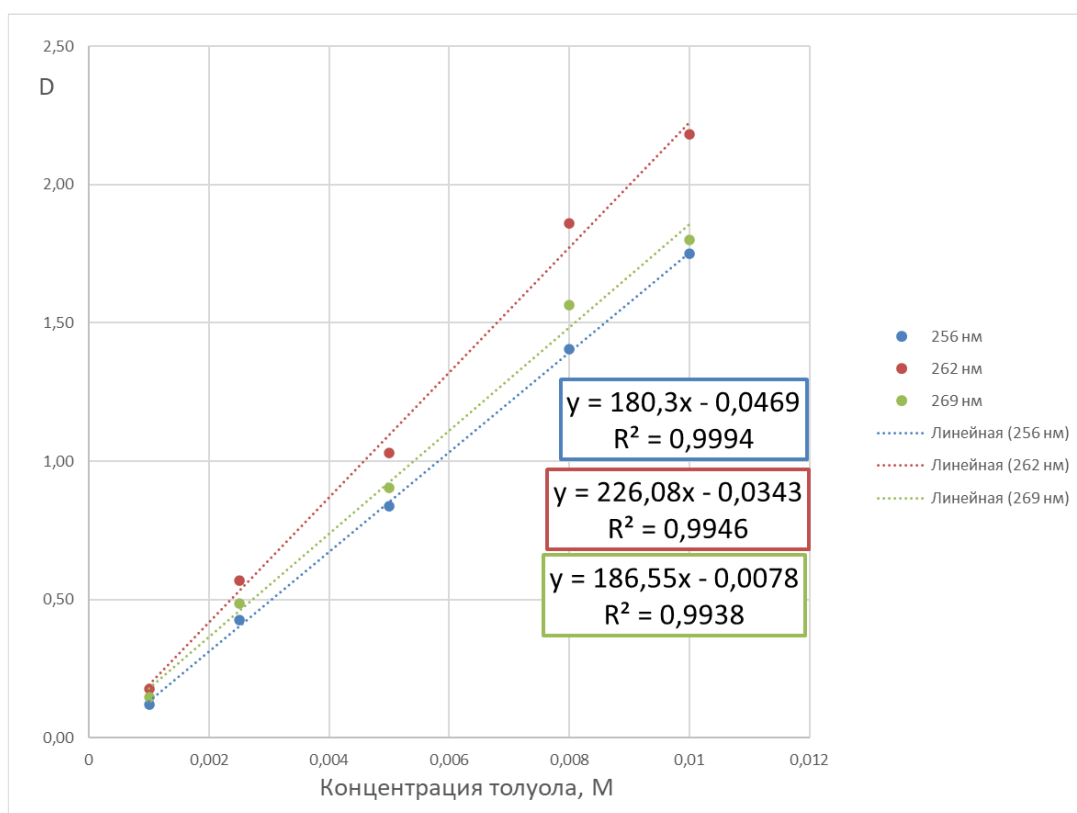


Рисунок 38. Калибровочные графики для 256 нм, 262 нм и 269 нм.

Съемка растворов с добавлением декана не проводилась, так как в структуре декана отсутствуют хромофорные группы, соответственно его не видно в УФ области спектра.

2.3.3. МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЙВАНИЯ СВЕТА

С помощью метода динамического рассеивания света мы определяли гидродинамический радиус и дзета потенциал растворов, которые были сняты в «Центре коллективного пользования» ТюмГУ на анализаторе размеров частиц Litesizer 500 (AntonPaar) (Рис. 39).



Рисунок 39. Анализатор размеров частиц Litesizer 500.

Молекулы вещества постоянно сталкиваются с молекулами растворителя. Таким образом молекулы обмениваются энергией и находятся в постоянном беспорядочном движении. Такое движение называют Броуновским движением. Именно на нём основан метод динамического рассеивания света. Если мы знаем температуру, вязкость и скорость частиц в

растворе, то, используя уравнение Эйнштейна-Стокса, можем вычислить гидродинамический радиус частиц. (Dukhin, 2017)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (16)$$

D - коэффициент поступательной диффузии («скорость частиц»), м²/с;

k_B - постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T – температура, К;

η – вязкость, Па·с;

R_H - гидродинамический радиус, м.

Для выполнения уравнения Эйнштейна-Стокса необходимо, чтобы движение частиц происходило только за счет броуновского движения, так как при осаждении случайного перемещения частиц нет.

Схема прибора DLS представлена на рисунке 40. Измеряемый образец в кювете помещается в специальный отсек. Во время измерения одночастотное излучение лазера светит на кювету. Частицы начинают рассеивать, а высокочувствительный детектор регистрирует угол и интенсивность рассеянного света, за счет чего вычисляется коэффициент поступательной диффузии. После высчитывает гидродинамический радиус частиц.

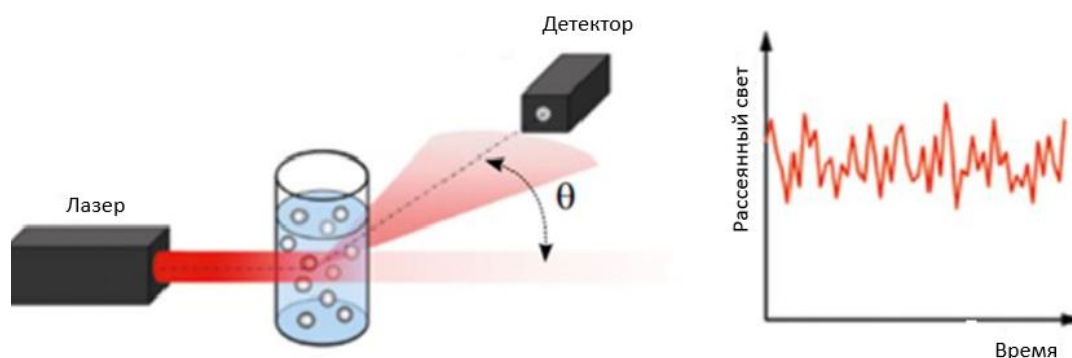


Рисунок 40. Принцип работы прибора DLS.

Мелкие частицы двигаются быстрее, чем крупные, соответственно демонстрируют быстрые колебания. Поэтому интенсивность света не постоянна, а колеблется с течением времени. Однако, чем больше частица, тем

больше амплитуда интенсивности. Эти зависимости показателей от размеров частиц используются для построения корреляционной функции (Рис. 41), которая описывает положение частицы в образце. Если частица находится в одном и том же положении, то корреляционная функция будет иметь линейный вид, а во время движения можно заметить экспоненциальный спад. (Dukhin, 2017)

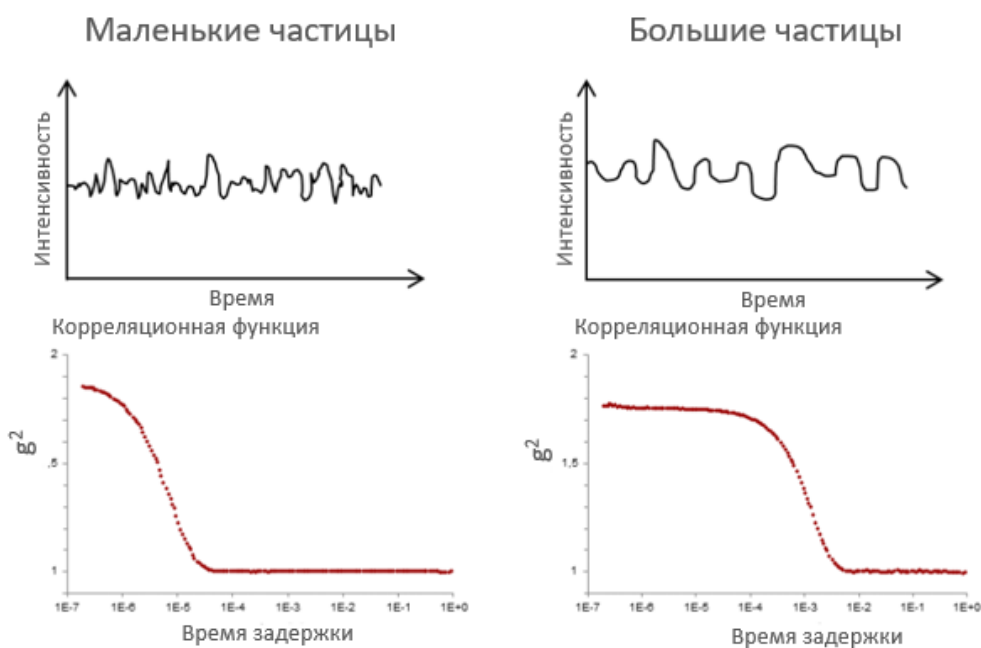


Рисунок 41. Принцип построения корреляционной функции.

Также с помощью метода DLS определяется дзета-потенциал мицелл в растворе (Рис. 42). Это разность потенциалов диспергированных частиц в растворе между объемной жидкостью (дисперсионной средой) и противоположно заряженными ионами, которые связаны с поверхностью частицы. (Kumar, 2017)

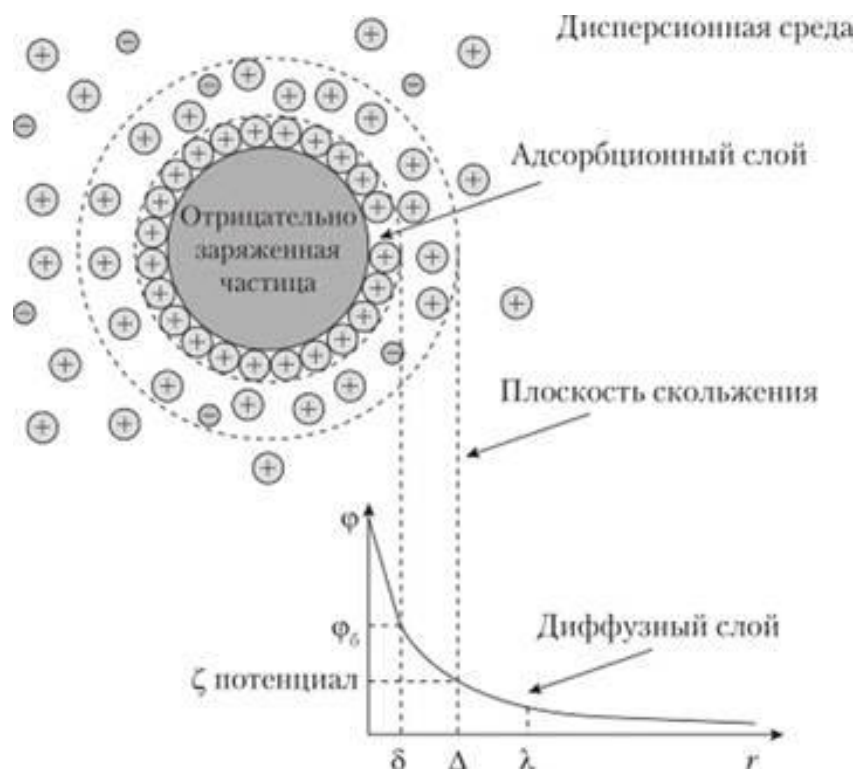


Рисунок 42. Дзета-потенциал мицеллы.

Дзета-потенциал частиц является ключевым показателем стабильности коллоидной дисперсии, такой как наночастицы или липосомы, поскольку он отражает способность частиц электростатически отталкивать друг друга. Эмпирически считается, что абсолютные значения дзета-потенциала выше ± 30 мВ указывают на стабильные дисперсии. Только величина дзета-потенциала указывает на стабильность образца, тогда как знак дзета-потенциала показывает, являются ли положительные или отрицательные заряды доминирующими на поверхности. Ниже ± 30 мВ более вероятны такие процессы, как агрегация, осаждение и/или флокуляция.

Дзета-потенциал определяется из измерений скорости электрофореза и Разности потенциалов. Для измерения дзета-потенциала используется метод электрофоретического рассеяния света. Для измерения заряда частиц в исследуемый образец помещается пара электродов, на которые подается постоянное напряжение.

Ионы двойного электрического слоя начинают перемещаться и разделяться, в результате чего возникают электрокинетические эффекты, один из которых называется потенциалом потока или скоростью электрофореза и используется при вычислении дзета-потенциала. Уравнение, связывающее эти два параметра, называется уравнением Гельмгольца-Смолуховского. (Kumar, 2017)

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (17)$$

dU – скорость электрофореза (потенциал течения), м/с;

dp – разность потенциалов, В

η – вязкость, Па · с;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая постоянная, $8.85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Н · м²

Аккуратно шприцом отбирали мицеллярную часть растворов, фильтровали, чтобы уменьшить риск попадания эмульсии и переносили в кварцевую кювету для измерений. Далее прибор термостатировал образец до 25 °С и проводил съемку гидродинамического радиуса. Результаты в виде численных значений выводились на экран. Измерения проходили около 5 минут.

После для измерения дзета-потенциала опускали в кювету специальную насадку с электродами и проводили те же действия. Измерение дзета-потенциала проходило около 30-40 минут.

Для растворов ПАВ с деканом измерения не проводились, так как из-за маленькой солубилизации, большая часть добавки переходила в эмульсионную часть, которая затрудняла съемку.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изъято автором

ВЫВОДЫ

Изъято автором

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Adam N. K. The structure of surface films on water //The Journal of Physical Chemistry. – 2002. – Т. 29. – №. 1. – С. 87-101.
2. Aniansson E. A. G. et al. Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants //The Journal of Physical Chemistry. – 1976. – Т. 80. – №. 9. – С. 905-922.
3. Aranow R. H., Witten L. The environmental influence on the behavior of long chain molecules //The Journal of Physical Chemistry. – 1960. – Т. 64. – №. 11. – С. 1643-1648.
4. Birdi K. S. Microemulsions: effect of alkyl chain length of alcohol and alkane //Colloid and Polymer Science. – 1982. – Т. 260. – №. 6. – С. 628-631.
5. Boethling R. S. Environmental fate and toxicity in wastewater treatment of quaternary ammonium surfactants //Water research. – 1984. – Т. 18. – №. 9. – С. 1061-1076.
6. Debye P., Anacker E. W. Micelle shape from dissymmetry measurements //The Journal of Physical Chemistry. – 1951. – Т. 55. – №. 5. – С. 644-655.
7. De Gennes P. G., Gennes P. G. Scaling concepts in polymer physics. – Cornell university press, 1979.
8. Dukhin A. S., Goetz P. J. Characterization of liquids, dispersions, emulsions, and porous materials using ultrasound. – Elsevier, 2017.
9. Elworthy P. H., Florence A. T., Macfarlane C. B. Solubilization by surface-active agents and its applications in chemistry and the biological sciences. – 1968.
10. Evans D. F. H. Wennestrom, The Colloidal Domain. – 1994.
11. Gong T. et al. Formation and toxicity of halogenated disinfection byproducts resulting from linear alkylbenzene sulfonates //Chemosphere. – 2016. – Т. 149. – С. 70-75.
12. Guelfo, J. L., Korzeniowski, S., Mills, M. A., et al. & Willey, J. (2021). Environmental Sources, Chemistry, Fate, and Transport of Per- and

- Polyfluoroalkyl Substances: State of the Science, Key Knowledge Gaps, and Recommendations Presented at the August 2019 SETAC Focus Topic Meeting. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(12), 3234-3260.
13. Harkins W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization I // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – T. 69. – №. 6. – C. 1428-1444.
 14. Hartley G. S., Collie B., Samis C. S. Transport numbers of paraffin-chain salts in aqueous solution. Part I.—Measurement of transport numbers of cetylpyridinium and cetyltrimethylammonium bromides and their interpretation in terms of micelle formation, with some data also for cetane sulphonic acid // *Transactions of the Faraday Society*. – 1936. – T. 32. – C. 795-815.
 15. Hartley G. S. The colloidal state. 2. Aqueous Solutions of paraffin-chain salts: a study in micelle formation. – Hermann, 1936.
 16. Homberg K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solution* 2nd edition. – 2003.
 17. Huber L. H. Ecological behavior of cationic surfactants from fabric softeners in the aquatic environment // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1984. – T. 61. – №. 2. – C. 377-382.
 18. Istraclachvili J. *Intermolecular and surface forces, with special applications to colloidal and biological systems*. – 1985.
 19. Kahlweit M., Teubner M. *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1980.
 20. Kimerle R. Aquatic and terrestrial ecotoxicology of linear alkylbenzene sulfonate // *Tenside Surfactants Detergents*. – 1989. – T. 26. – №. 2. – C. 169-176.
 21. Kosswig K. *Surfactants* // *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. – 2000.
 22. Kroflič A., Šarac B., Bešter-Rogač M. Thermodynamic characterization of 3-[(3-cholamidopropyl)-dimethylammonium]-1-propanesulfonate (CHAPS)

- micellization using isothermal titration calorimetry: temperature, salt, and pH dependence //Langmuir. – 2012. – T. 28. – №. 28. – C. 10363-10371.
- 23.Kumar A., Dixit C. K. Methods for characterization of nanoparticles //Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids. – Woodhead Publishing, 2017. – C. 43-58.
- 24.Larsson K., Fontell K., Krog N. Structural relationships between lamellar, cubic, and hexagonal phases in monoglyceride-water systems. Possibility of cubic structures in biological systems //Chemistry and Physics of Lipids. – 1980. – T. 27. – №. 4. – C. 321-328.
- 25.Lewis M. A. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment //Water Research. – 1991. – T. 25. – №. 1. – C. 101-113.
- 26.Lewis M. A. Chronic toxicities of surfactants and detergent builders to algae: a review and risk assessment //Ecotoxicology and environmental safety. – 1990. – T. 20. – №. 2. – C. 123-140.
- 27.Lewis M. A. The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life //Water Research. – 1992. – T. 26. – №. 8. – C. 1013-1023.
- 28.Lewis M. A., Wee V. T. Aquatic safety assessment for cationic surfactants //Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal. – 1983. – T. 2. – №. 1. – C. 105-118.
- 29.Lindblom G. et al. The cubic phase of monoglyceride-water systems. Arguments for a structure based upon lamellar bilayer units //Journal of the American Chemical Society. – 1979. – T. 101. – №. 19. – C. 5465-5470.
- 30.Liu, H., Hu, J., Xu, B., Zhao, T., Shi, G., & Zhang, G. (2016). Synthesis, surface activities and toluene solubilization by amine-oxide gemini surfactants. Journal of Surfactants and Detergents, 19(4), 673-680.
- 31.Marcomini A., Filipuzzi F., Giger W. Aromatic surfactants in laundry detergents and hard-surface cleaners: Linear alkylbenzenesulphonates and

- alkylphenol polyethoxylates //Chemosphere. – 1988. – T. 17. – №. 5. – C. 853-863.
32. McBain J. W. Mobility of highly-charged micelles //Trans. Faraday Soc. – 1913. – T. 9. – C. 99-101.
33. Miller R. et al. Kinetics of adsorption of globular proteins at liquid/fluid interfaces //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – T. 183. – C. 381-390.
34. Modler, R. F., Gubler, R., & Kishi, A. (2002). Surfactants, household detergents and their raw materials. Chemical Economics Handbook. CEH Marketing Report.
35. Moore S. B. et al. Aquatic Toxicities of Textile Surfactants //Textile Chemist & Colorist. – 1987. – T. 19. – №. 5.
36. Morán M. C. et al. “Green” amino acid-based surfactants //Green Chemistry. – 2004. – T. 6. – №. 5. – C. 233-240.
37. Mukerjee P., Mysels K. J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. – National Standard reference data system, 1971.
38. Myers D. et al. Surfaces, interfaces, and colloids. – New York: Wiley, 1999. – T. 415.
39. Nyberg H. Growth of *Selenastrum capricornutum* in the presence of synthetic surfactants //Water Research. – 1988. – T. 22. – №. 2. – C. 217-223.
40. Pendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in micellar and macromoleculiar systems. Chapter 5, 7. – 1975.
41. Phillips J. N. The energetics of micelle formation //Transactions of the Faraday Society. – 1955. – T. 51. – C. 561-569.
42. Qin X. et al. Proton NMR based investigation of the effects of temperature and NaCl on micellar properties of CHAPS //The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – T. 115. – №. 9. – C. 1991-1998.
43. Rassing J., Sams P. J., Wyn-Jones E. Kinetics of micellization from ultrasonic relaxation studies //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics. – 1974. – T. 70. – C. 1247-1258.

44. Ren Z. H., Luo Y. Dynamic interfacial tension behavior of alkyl amino sulfonate in crude oil-brine system // *Tenside Surfactants Detergents*. – 2013. – T. 50. – №. 5. – C. 369-375.
45. Ren Z. H. Mechanism of the salt effect on micellization of an aminosulfonate amphoteric surfactant // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – T. 54. – №. 40. – C. 9683-9688.
46. Ren Z. H. et al. Investigation of influence of inorganic salt on the critical micelle concentration of sodium octylphenol polyoxyethylenated ethylsulfonate // *Acta Chim. Sin.* – 2010. – T. 68. – №. 17. – C. 1771-1775.
47. Rosen M. J., Kunjappu J. T. *Surfactants and interfacial phenomena*. – John Wiley & Sons, 2012.
48. Rosen, M. J. (1989). *Surfactants and Interfacial Phenomena*/Ed. by JF Scamehorn. NY: J. Willey&Sons, 84.
49. Ross S. *Colloid Science*. James W. McBain. Boston: Heath, 1950. 450 p.; *Advances in Colloid Science*, Vol.III. H. Markand EJWVerwey, Eds. New York-London: Interscience, 1950. 384pp. 7.50 // *Science*. – 1950. – T. 112. – №. 2917. – C. 629-629.
50. Šarac B., Bešter-Rogač M. Temperature and salt-induced micellization of dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous solution: A thermodynamic study // *Journal of colloid and interface science*. – 2009. – T. 338. – №. 1. – C. 216-221.
51. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B. I. *Colloidal surfactants: some physicochemical properties*. – Elsevier, 2016. – T. 12.
52. Stainsby G., Alexander A. E. *Studies of soap solutions. Part II.—Factors influencing aggregation in soap solutions* // *Transactions of the Faraday Society*. – 1950. – T. 46. – C. 587-597.
53. Steehler J. K. *Exploring Chemical Analysis*, (Daniel C. Harris). – 2005.
54. Swisher R. D. *Surfactant biodegradation*. – CRC Press, 1986. – T. 18.
55. Tadros T. F. *Applied surfactants: principles and applications*. – John Wiley & Sons, 2006.

56. Tanford C. Protein denaturation: Part C. Theoretical models for the mechanism of denaturation // *Advances in protein chemistry*. – 1970. – T. 24. – C. 1-95.
57. Tanford C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes 2d ed. – J. Wiley., 1980.
58. Thoumelin G. Presence et comportement dans le milieu aquatique des alkylbenzenesulfonates lineaires (LAS) et des alkylphenols ethoxyles (APE) miseau point // *Environmental technology*. – 1991. – T. 12. – №. 11. – C. 1037-1045.
59. United States. International Trade Commission. Synthetic Organic Chemicals: United States Production and Sales, 1978. – US Government Printing Office, 1979. – T. 1001.
60. Utsunomiya A., Naito S., Tomita I. Studies on sodium linear alkylbenzenesulfonate (LAS). II. Form and distribution of LAS in wastewater treatment plant // *EISEI KAGAKU*. – 1986. – T. 32. – №. 4. – C. 258-266.
61. Utsunomiya A., Naitou S., Tomitai. Studies on sodium linear alkylbenzenesulfonate (LAS). 3. Distribution and fate of LAS and quaternary ammonium surfactant in the aquatic environment // *Eisei Kagaku-Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 1989. – T. 35. – №. 2. – C. 152 – 161.
62. Vold R. D., Vold M. J. *Colloid and Interface Chemistry*, Addison-Wesely PublishingCo // Reading. – 1983.
63. Waters J. Addendum to the paper on ,The aquatic toxicology of DSDMAC and its ecological significance // *Tenside Surfactants Detergents*. – 1982. – T. 19. – №. 3. – C. 177-177.
64. Yamane A. N., Okada M., Sudo R. The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents // *Water Research*. – 1984. – T. 18. – №. 9. – C. 1101-1105.

65. Zhang L., Somasundaran P., Maltesh C. Electrolyte effects on the surface tension and micellization of n-dodecyl β -d-maltoside solutions //Langmuir. – 1996. – Т. 12. – №. 10. – С. 2371-2373.
66. Волков, В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник / В. А. Волков. — Москва : РГУ им. А.Н. Косыгина, 2001. — 571 с.
67. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с. – 37-39 с.
68. Потешнова, М. В., & Задымова, Н. М. (2002). Особенности солюбилизующего действия оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ по отношению к толуолу в водной среде. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 43(3), 185-189.
69. Потешнова, М. В., Задымова, Н. М., & Руделев, Д. С. (2004). Влияние ароматического солюбилизата (толуола) на свойства мицелл Твин-80 в водной среде. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 45(1), 64-72.
70. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. – 590 с. – 410-417 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Изъято автором