

УДК 532.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ

© 2008 Ю.А. Миргород*

Курский государственный университет

Статья поступила 20 декабря 2007 г.

С доработки — 2 февраля 2008 г.

Обобщены исследования автора по определению инкрементов $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$ в процессах растворения углеводов в воде, испарения, гидратации, переноса из пара и воды в мицеллы ПАВ. Построены соответствующие термодинамические циклы. Показано, что мицелла представляет собой бистабильную структуру, образованную контактным и разделенным водой гидрофобным взаимодействием алкильных групп ПАВ. Доля в $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0$ контактного ассоциата составляет $-2,3$ кДж·моль $^{-1}$, а гидратного $-0,7$ кДж·моль $^{-1}$. Вода участвует в гидрофобном взаимодействии каждого ассоциата. Однако в дуалистической мицелле $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3,0$ кДж·моль $^{-1}$ равно таковому дисперсионного взаимодействия при конденсации из пара. Обсуждается двойственность динамических свойств мицелл.

Ключевые слова: алкилсульфаты натрия, мицелла, термодинамические циклы, гидрофобное взаимодействие, бистабильная структура.

В водных растворах поверхностно-активные вещества (ПАВ) по достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуют сферические мицеллы. Структура мицелл интенсивно исследуется в связи с гидрофобным эффектом, третичной добычей нефти из истощенных скважин, мицеллярным катализом. Предложены псевдофазная [1] и ассоциативная [2] модели мицелл. При сравнении фазового и ассоциативного подходов проявляется стремление охарактеризовать мицеллу соответственно как фазу или молекулу. Но она занимает среднее положение между ними [3]. Простая модель [4] дает оценочные величины ККМ и чисел агрегации, совпадающие с экспериментальными данными. Считают, что мицелла имеет углеводородное ядро с противоионами на поверхности и в диффузном слое [5]. Мицеллы солибилизируют, т.е. растворяют *n*-углеводороды в своем углеводородном ядре [6]. Солюбилизация и мицеллообразование соответствуют переносу метиленовой группы из воды в мицеллы. Фазовая и ассоциативная модель приводят к одинаковому выражению энергии Гиббса мицеллообразования

$$\Delta G_M^0 = 2RT \ln \text{ККМ} - \alpha RT \ln \text{ККМ}, \quad (1)$$

где α — степень диссоциации мицелл.

Если мицелла имеет углеводородное ядро, то инкремент стандартной энергии Гиббса солибилизации на метиленовую группу $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ должен быть одинаковым в двух солибилизационных сериях: *n*-углеводороды (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) — додецилсульфат натрия (ДДС) и алкилсульфаты ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) — C_3H_8 , так как в кооперативной системе

* E-mail: yu_mirgorod@mail.ru

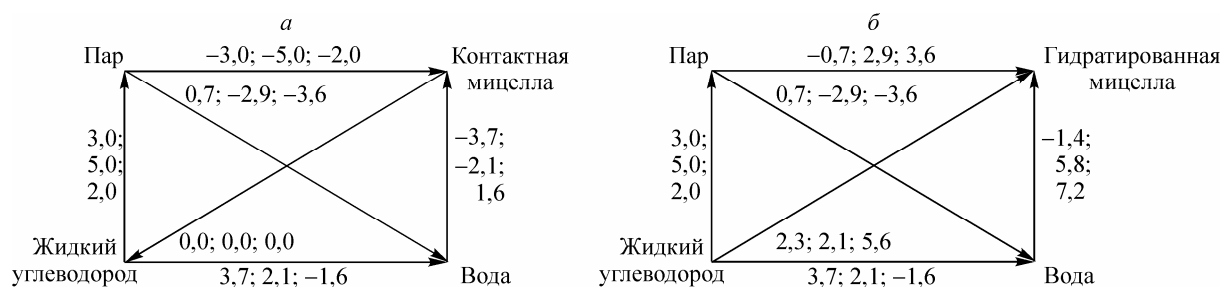


Рис. 1. Термодинамические циклы $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) процессов растворения в воде, испарения, гидратации углеводородов, переноса углеводородов из пара и воды в мицеллы: *a* — контактного гидрофобного взаимодействия, *b* — гидратированного

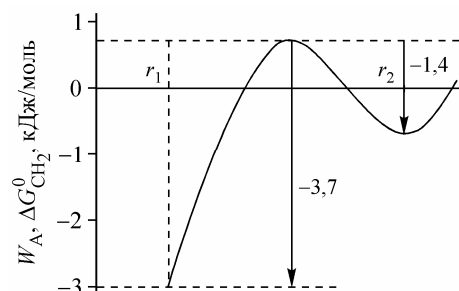
метиленовые группы ПАВ и углеводородов в углеводородном ядре мицеллы не отличаются. Мы проверили эту гипотезу [7—11] и построили термодинамические циклы переноса метиленовой группы из пара и воды в мицеллы, а также в процессах растворения в воде, испарения, гидратации. Термодинамические циклы (рис. 1) позволяют согласовать инкременты $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$ всех процессов. Оказалось, что при переносе метиленовой группы из воды в мицеллы серии *n*-углеводороды—ДДС $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, а при переносе метиленовой группы из воды в мицеллы серии пропан—алкилсульфаты $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Таким образом, термодинамический метод исследования показывает, что мицеллы обладают двойственными свойствами и структурами [11]. Известно, что мицеллы образуются гидрофобным взаимодействием ПАВ. При этом имеется в виду, что при образовании мицелл соблюдается компромисс между притяжением углеводородных и отталкиванием гидрофильных групп ПАВ. Для объяснения полученных данных мы привлекаем два механизма гидрофобного взаимодействия. Эти механизмы проанализированы на примере концентрационных зависимостей термодинамических, транспортных, релаксационных свойств водных растворов низкомолекулярных дифильных электролитов, неэлектролитов, белков [12].

Методы численного эксперимента с применением строгой теории подтверждают существование двух механизмов гидрофобного взаимодействия [13]. Определяют изменение потенциала средней силы (ПСС) $W_A(r)$, т.е. работу сближения пары гидрофобных частиц на расстояние *r* из бесконечного удаления в воде. ПСС имеет смысл энергии Гельмгольца для подсистемы из двух молекул углеводородов. На данное свойство ПСС мы обратили внимание, чтобы понять тождественность ПСС с $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, которое представлено на рис. 2 вместе с $W_A(r)$.

К контактному гидрофобному взаимодействию следует отнести процесс ассоциации метиленовых групп, например, ДДС, когда они входят в контакт посредством дисперсионного взаимодействия ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) и получают дополнительное усиление ассоциации за счет "чистого" гидрофобного взаимодействия ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) вследствие межмолекулярного взаимодействия воды (см. рис. 1, 2). К разделенному водой гидрофобному взаимодействию относят объединение метиленовых групп, когда они разделены хотя бы одним слоем молекул воды. Такой процесс мо-

Рис. 2. Изменение потенциала средней силы W_A (без численных значений) и $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ в контактной и гидратированной мицелле



жет произойти в том случае, если метиленовые группы переходят из состояния гидрофобной гидратации ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = +0,7$ кДж·моль⁻¹) в состояние их ассоциации, когда вода, окружающая метиленовые группы, изменила свое состояние ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0,7$ кДж·моль⁻¹). Разделенный водой ассоциат образуется только за счет "чистого" гидрофобного взаимодействия. В растворах гидротропов наблюдается только разделенное водой гидрофобное взаимодействие. Оно приводит к кооперативному эффекту: прямо пропорциональной зависимости энергии Гиббса ассоциации с суммарной длиной алкильной цепи [14]. Например, две сольбилизационные серии $\text{C}_3\text{H}_4\text{—}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ и C_2H_5 , C_3H_8 , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{—}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ имеют одинаковые инкременты $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$. Гидратные ассоциаты гидротропов $\text{C}_3\text{H}_7\text{—OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{Na}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$ не обладают двойственными свойствами. Для проявления кооперативного эффекта должны сохраняться определенные условия. К ним относятся: сохранение гидратного механизма гидрофобного взаимодействия; однотипность углеводородных групп во всаливателе и всаливаемом веществе; отсутствие в процессе ассоциации разных вкладов от структурных эффектов, водородной связи, донорно-акцепторного взаимодействия. Несоблюдение данных условий может привести к отсутствию корреляции или ее ухудшению в зависимости от степени возмущения, создаваемого дополнительными помехами.

Рассмотрим теперь, почему термодинамический метод "чувствует" дуализм мицелл. Этан, пропан, бутан и другие углеводороды сольбилизируются в контактном ассоциате ДДС, так как в этом случае система получает больший выигрыш в энергии Гиббса. В этом ряду ассоциация контактного ассоциата и углеводородов (ΔG^0 сольбилизации) усиливается с увеличением длины молекул углеводорода на $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{C})}^0 = -3,7$ кДж·моль⁻¹. Одна и та же молекула пропана в другой реакционной серии тоже сольбилизируется в контактных ассоциатах разных алкилсульфатов и поэтому $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{C})}^0 = \text{const}$, но поскольку мицелла дуалистична (два типа гидрофобного взаимодействия взаимосвязаны), система сообщает об изменении с возрастанием длины цепи алкилсульфатов энергии Гиббса гидратного ассоциата $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{H})}^0 = -1,4$ кДж·моль⁻¹.

Перенос метиленовой группы из пара в контактную мицеллу соответствует процессу конденсации ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -3,0$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = -5$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = -2,0$ кДж·моль⁻¹) и противоположен процессу испарения, т.е. превращению жидкого углеводорода в пар. Перенос метиленовой группы из пара в гидратированную мицеллу (т.е. гидрофобное взаимодействие $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0,7$ Дж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = +2,9$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = +3,1$ кДж·моль⁻¹) противоположен гидрофобной гидратации, т.е. переносу метиленовой группы из пара в воду ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = +0,7$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = -2,9$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = -3,1$ кДж·моль⁻¹). Как видно, $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$ и $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$ отражают общепринятые представления об изменении энергии и энтропии ближней структуры воды. В последнее время применением TIR VSF спектроскопии при исследовании поверхности гексан/вода показано [15], что водородные связи между соседними молекулами ослаблены, но существенно ориентированы (упорядочены). Данный результат трактуется вопреки общепринятым представлениям. О существенной ориентации молекул воды около гидрофобной поверхности судят и из результатов численного эксперимента [16]. У гидрофобных поверхностей диполи и плоскости молекул воды направлены параллельно поверхности углеводорода, что приводит к повышению их тангенциальной подвижности, т.е. к ослаблению связей между плоскостями, что и фиксирует применяемый спектроскопический метод. Однако суммарный результат упрочнения связей молекул воды в плоскости и ослабление между плоскостями показывает термодинамический метод исследования.

Инкремент $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ мицеллообразования для всех ионогенных ПАВ (анионных, катионных) $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -3,0 \pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ [5]. Среднюю долю $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0$ контактного и гидратированного ассоциатов при мицеллообразования можно получить из уравнения

$$\Delta G_{\text{CH}_2(\text{C})}^0 \cdot x + \Delta G_{\text{CH}_2(\text{H})}^0 \cdot y = -3,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (2)$$

где x — доля $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{C})}^0$ контактного ассоциата; y — доля $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{H})}^0$ гидратированного ассоциата. Подставляя в уравнение (2) $-3,7$ кДж·моль⁻¹ и $-1,4$ кДж·моль⁻¹, получаем $x = 0,6$, $y = 0,4$, а $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -2,3$ кДж·моль⁻¹, $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -0,7$ кДж·моль⁻¹.

Таким образом, если бы мицелла представляла собой только контактный ассоциат, $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -3,7$ кДж·моль⁻¹, а если бы только гидратированный, $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -1,4$ кДж·моль⁻¹. Однако мицелла представляет собой бистабильную структуру, и в соответствии с экспериментальными данными $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -3,0$ кДж·моль⁻¹. Аналогично получаем для $\Delta H_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = 1,0$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = 4,0$ кДж·моль⁻¹. Это соответствует общепринятым представлениям о том, что особая структура воды вокруг метиленовой группы при переносе из воды в мицеллы ослабляется, а ее беспорядок увеличивается. Вода не усиливает межмолекулярное взаимодействие метиленовых групп ПАВ в мицелле по сравнению с дисперсионным взаимодействием таких в жидком углеводороде. Другими словами, вклад воды в межмолекулярном взаимодействии существует в каждом ассоциате отдельно, однако он не проявляется суммарно в мицелле. Вода "собирает" молекулы ПАВ в два типа мицелл и изменяет свое межмолекулярное взаимодействие, чтобы сосуществовать с мицеллами, углеводородные группы которых связаны особым типом взаимодействия, $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ которого равно $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ дисперсионного взаимодействия в жидком углеводороде, но имеет другую особую природу.

Можно показать, что

$$\frac{C_{\text{C}}}{C_{\text{H}}} = \frac{\exp(-\Delta G_{\text{CH}_2(\text{C})}^0 / RT)}{\exp(-\Delta G_{\text{CH}_2(\text{H})}^0 / RT)}, \quad (3)$$

где C_{C} — равновесное число ПАВ в контактной мицелле; C_{H} — равновесное число ПАВ в гидратированной мицелле. Подставляя в уравнение (3) соответствующие значения $-3,7$ и $-1,4$ кДж·моль⁻¹, получим 2,6. Это означает, что в контактном ассоциате мицеллы мономеры ДДС бывают в 2,6 раза чаще, чем в гидратированном.

Считают [17], что конститутивные методы, например, разного вида спектроскопии, определяют только молекулярные (гидратированные) ассоциаты мицеллы, а аддитивные методы (светорассеяние) определяют как контактные (псевдофазные), так и гидратированные ассоциаты. Это подтверждается работами, в которых изучали ассоциацию ПАВ методом ЯМР ¹³C и получали заниженное значение чисел ассоциации по сравнению с методом светорассеяния. Для ДДС методом ЯМР ¹³C получено [18] число ассоциации 20, а методом светорассеяния 63. Метод светорассеяния дает суммарное число ассоциации. Следовательно, на долю контактного ассоциата приходится 43 молекулы ДДС, а отношение числа молекул, находящихся в разного вида ассоциатах, равно 2,1, что удовлетворительно согласует исследование гидрофобного взаимодействия термодинамическим и спектроскопическим методами. Дуалистическая модель мицеллообразования не противоречит термодинамике фазовой и ассоциативной моделей. Первый член уравнения (1) равен энергии Гиббса контактного (фазового) ассоциата, а второй — гидратного ассоциата.

В мицеллярных растворах ПАВ мицеллы образуются и распадаются в большом временном интервале 10⁻²—10⁻⁹ с, которые фиксируются в зависимости от строения, концентрации ПАВ,

применяемых методов. Термодинамические методы, такие как скачок давления, температуры, дают время релаксации 10^{-2} — 10^{-5} с. Спектроскопические методы всегда показывают значения меньше, чем 10^{-5} с [5, 19]. Причем, при интерпретации результатов определенным релаксационным процессам соотносят образование определенных структур в растворах. Исследователи полагают, что пока трудно найти однозначную взаимосвязь между временем релаксации и структурой. Однако с уверенностью можно утверждать, что контактному ассоциату соответствует медленный релаксационный процесс в интервале 10^{-2} — 10^{-5} с, а гидратированному ассоциату, как менее устойчивому, — более быстрый процесс.

Поскольку в мицеллярных растворах наблюдаются, как минимум, два релаксационных процесса, в них должны существовать колебательные явления. Колебательные свойства мицеллярного раствора наблюдали в [20]. При мощности излучения аргонового лазера 70 Вт/см^2 интенсивность светорассеяния в растворах после ККМ претерпевает волнообразные колебания с отклонением 6 % от среднего и периодом 50—60 с. Интенсивность флуоресценции диметилового эфира протопорфирина цинка в 0,02 М мицеллярном растворе ДДС испытывает колебания с периодом 5—6 мин [21]. Нейтронным рассеянием высокого разрешения (0,5 нм) на мицеллах ДДС показаны [22] сильные флуктуации размеров мицеллярных агрегатов ДДС. Стандартные отклонения размеров мицелл от среднего составляют 40 %, что значительно отличается от 10 %, предсказываемых упрощенной теорией [4]. Метильные группы распределяются по всему ядру, а не концентрируются в центре, как у классической мицеллы.

Функция $W_d(r)$ существенно осциллирует, что полностью не показано на рис. 2, т.е. к гидратированным ассоциатам относятся не только ассоциаты с ПАВ, разделенные одной молекулой воды, но и двумя, тремя и т.д., пока происходит выигрыш в энергии Гиббса по сравнению с межмолекулярным взаимодействием воды. Гидрофильные группы ПАВ, ионы в таких мицеллах гидратированы, а ассоциаты ПАВ представляют собой гомофазные флуктуации концентрации [23]. В отличие от контактного ассоциата (гетерофазной флуктуации концентрации), в гомофазной флуктуации концентрации гидрофильная группа может быть в "контакте" через слой воды с метильной группой ПАВ. Поэтому рассеяние нейтронов на мицеллах показывает распределение метильной группы по всему ядру мицеллы. "Чистое" гидрофобное взаимодействие, или структурные силы, дальнедействующее. Для гидрофобизованного кварца с краевым углом 100° дальнедействие гидрофобного притяжения между двумя пластинами характеризуется длиной корреляции до 12 нм [24]. ПАВ, содержащиеся в такой мицелле большого диаметра с молекулами воды, могут восприниматься другими методами, кроме термодинамического, как мономеры.

Работа поддержана Федеральным агентством по образованию, проект 1.1.07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinoda K., Hutchinson E. // J. Phys. Chem. – 1962. – **66**, N 12. – P. 3718.
2. Drakenberg T., Lindman B. // J. Colloid Interf. Sci. – 1973. – **44**, N 2. – P. 184.
3. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. – С.Пб.: Химия, 1992.
4. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1976. – **72**, N 12. – P. 1525.
5. Fisher L.R., Oakenfull D.G. // Chem. Soc. Revs. – 1977. – **6**, N 1. – P. 25.
6. Elworthy P.H., Florence A.T., Macfarlane C.B. Solubilization by Surface Active Agents. – L.: Champen and Hall, 1968.
7. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. – 2001. – **75**, № 3. – С. 417.
8. Миргород Ю.А. // Там же. – 2002. – **76**, № 1. – С. 130.
9. Миргород Ю.А. // Там же. – 2004. – **78**, № 4. – С. 677.
10. Миргород Ю.А. // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**, № 1. – С. 36.
11. Миргород Ю.А., Ефимова Н.А. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 10. – С. 1864.
12. Franks F. The Hydrophobic Interaction in Water: A Comprihensive Treatise / Ed. F. Franks. – N.Y.: Plenum Press, 1975. – **14**. – P. 1.
13. Pratt L.R. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1985. – **36**. – P. 433.

14. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. – 1982. – **23**. – С. 155.
15. Scatena L.F., Brown M.G., Richmond G.L. // Science. – 2001. – N 4. – P. 908.
16. Антонченко В.Я. Физика воды. – Киев: Наукова думка, 1986.
17. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1988.
18. Soderman O., Guering P. // Colloid Polym. Sci. – 1987. – **265**, N 1. – P. 76.
19. Rharbi Y., Bechold N., Landfester K. et al. // Langmuir. – 2003. – **19**, N 1. – P. 10.
20. Farinato R.S., Rowell R.L. // J. Colloid Interf. Sci. – 1978. – **65**, N 2. – P. 483.
21. Миргород Ю.А. // Журн. общ. химии. – 1995. – **65**, № 1. – С. 155.
22. Cabane B., Duplex R., Zemb T. // J. Phys. (France). – 1985. – **46**, N 12. – P. 2161.
23. Юркин В.Г. // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 3. – С. 237.
24. Рабинович Я.И., Дерягин Б.В. // Коллоидн. журн. – 1987. – **49**, № 3. – С. 682.