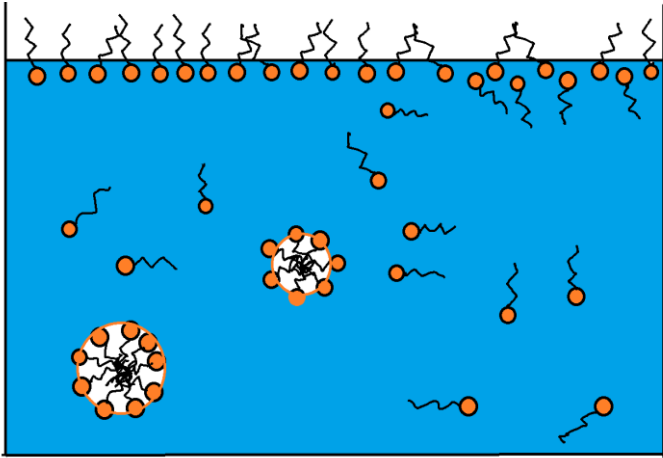


Равновесные и неравновесные механизмы агрегации поверхностно-активных веществ и захвата гидрофобных примесей

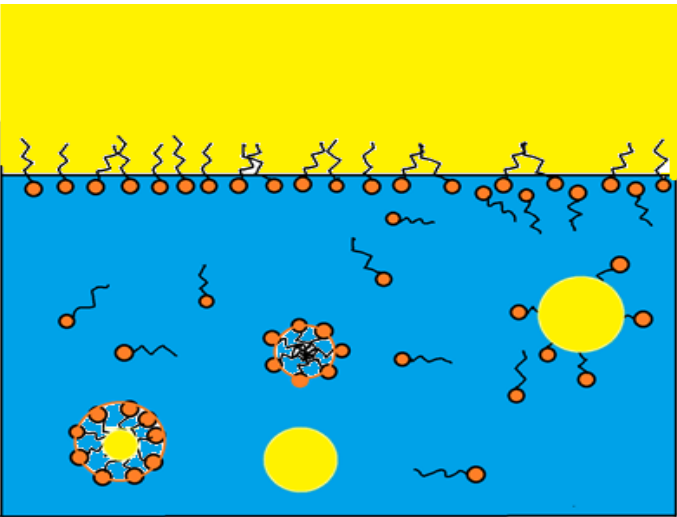
А.К. Щёкин

Системы с прямыми мицеллами

Образование прямых мицелл в полярных растворителях



Солюбилизация углеводородов в прямых мицеллах



Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) **амфифильны** – **полярная голова и неполярный хвост**

Концентрация **ККМ₁** – появление заметного числа **сферических мицелл**

Выше ККМ₁ адсорбция и поверхностное натяжение практически не меняется, концентрация мономеров ПАВ с ростом брутто-концентрации меняется очень мало

Неионные ПАВ $\text{ККМ}_1 = 10^{-5}$

Ионные ПАВ $\text{ККМ}_1 = 10^{-3}$

Концентрация **ККМ₂** – появление заметного числа **цилиндрических мицелл**

Монодисперсность сферических мицелл, характерные размеры 10 нм, 30-100 молекул ПАВ

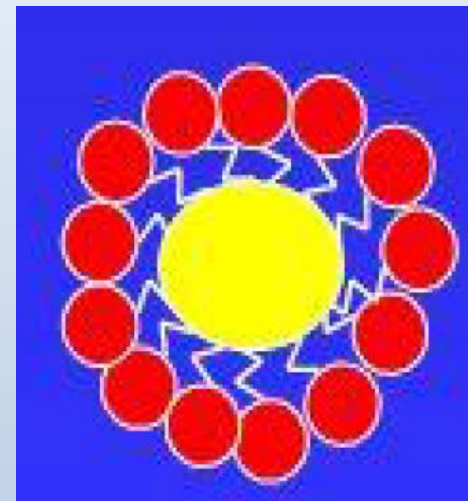
Полидисперсность цилиндрических мицелл, характерные размеры, 300-10000 молекул ПАВ

Капли с сиропом и муравьи

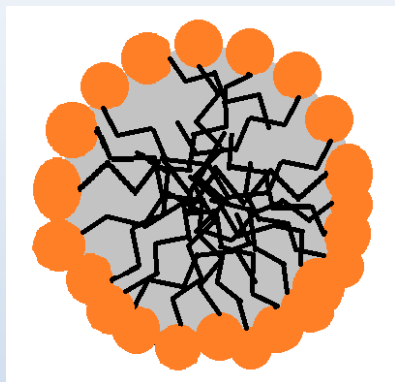


(Mohamed Babu / Solent News & Photo Agency)

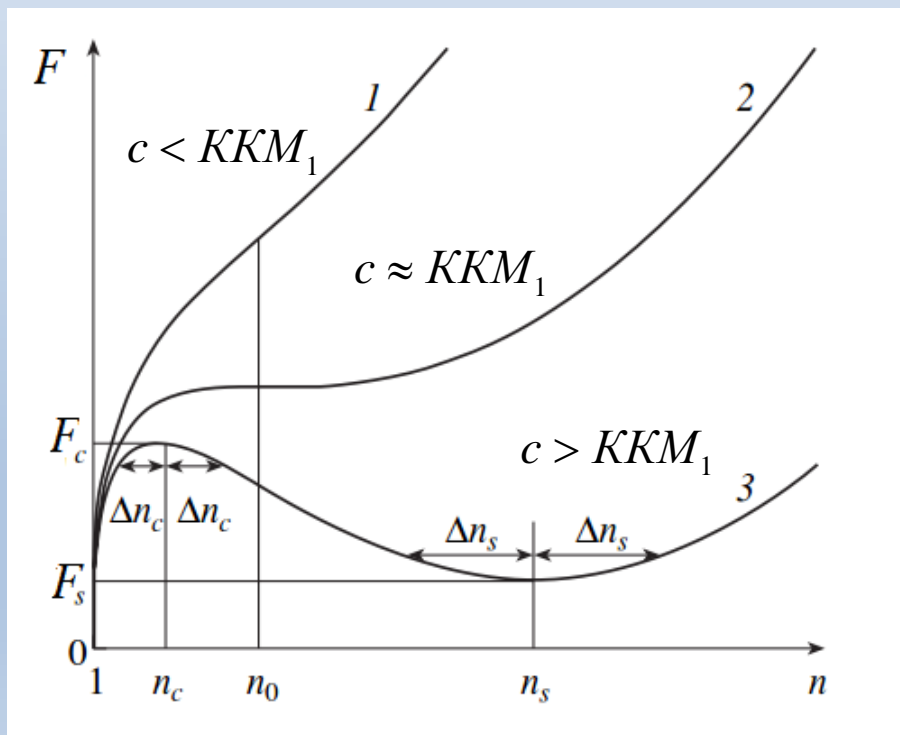
Мицелла с солюбилизатором



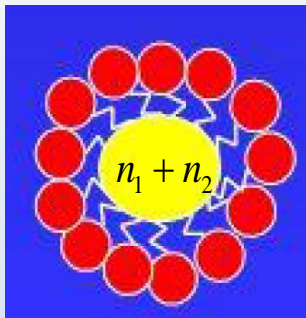
Равновесный механизм мицеллообразования



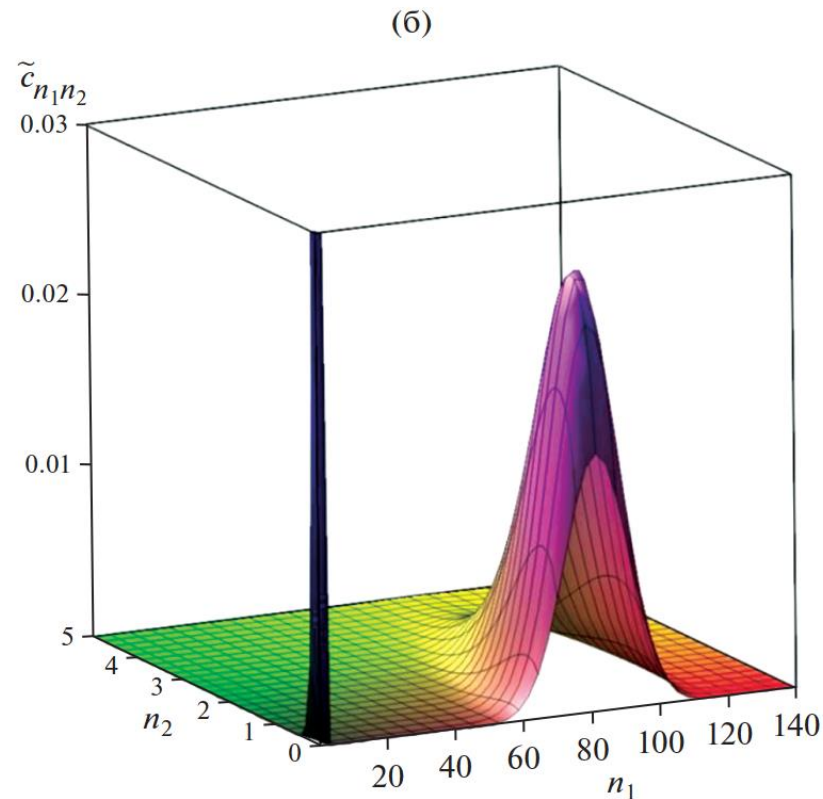
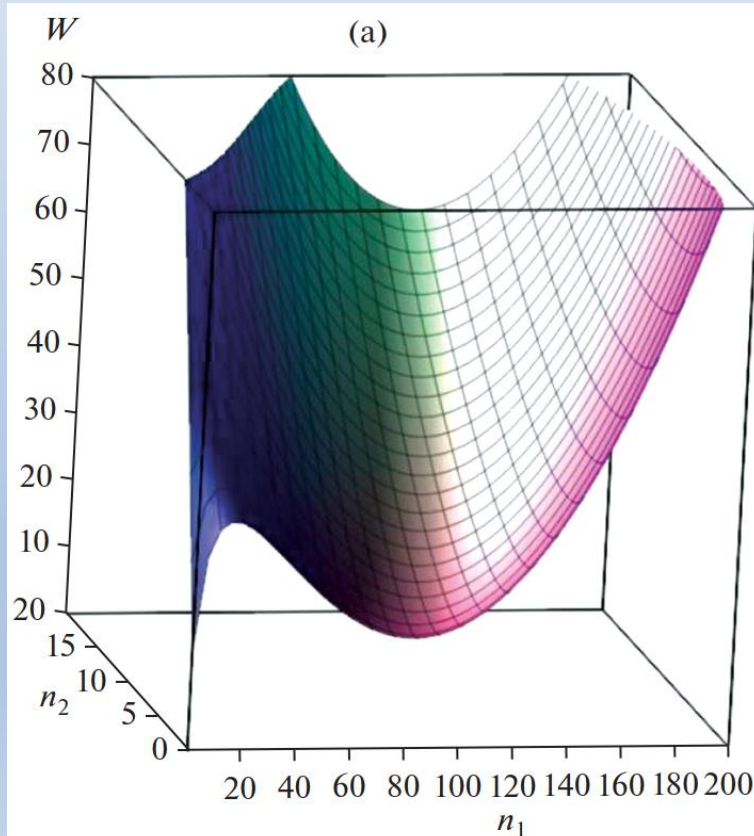
Равновесный механизм определяется термодинамикой. Ключевой термодинамической характеристикой является минимальная работа образования агрегата (мицеллы). Для мицеллы её нужно определить как функцию числа молекул ПАВ (числа n агрегации ПАВ). Трудность в том, что агрегаты имеют нанометровый размер и сильно неоднородны. Разработка подобных моделей и есть часть нашей работы. Характерный вид работы образования агрегата при трех концентрациях ПАВ изображен на рисунке.



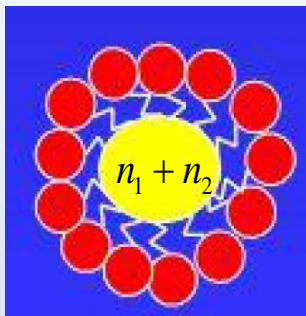
Равновесный механизм сольобилизации



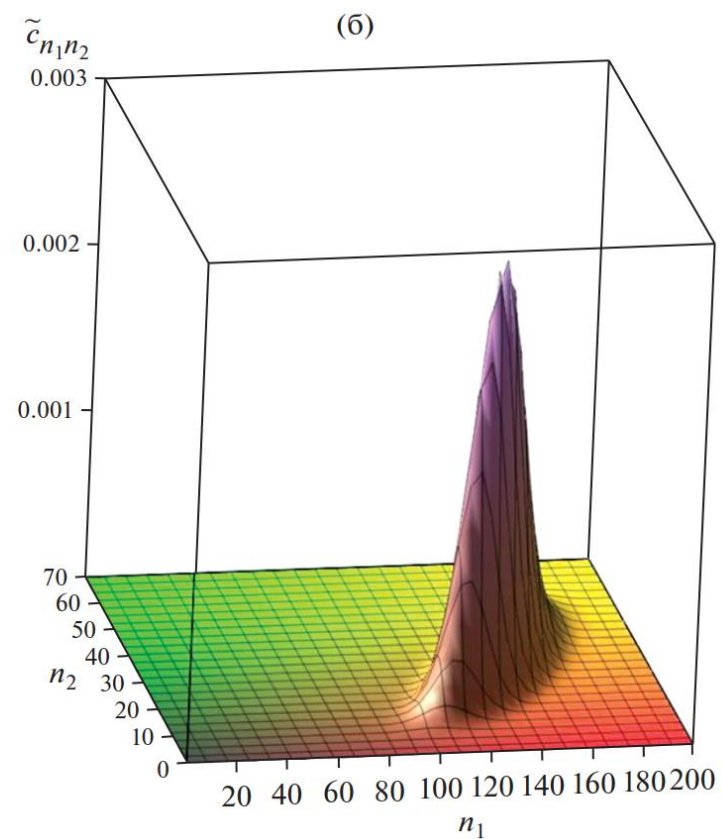
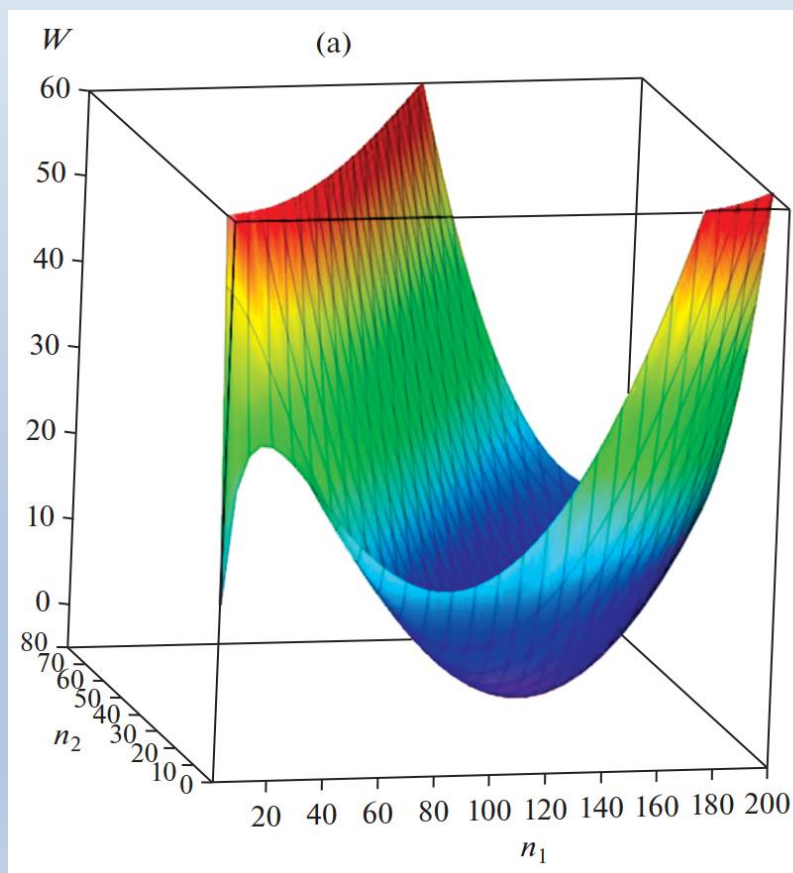
При сольобилизации минимальная работа образования агрегата будет уже определяться как числом агрегации по молекулам ПАВ n_1 , так и числом агрегации по молекулам сольобилизата n_2 . Задача становится, как минимум двумерной. Характерный вид работы и равновесного распределения агрегатов при концентрации ПАВ незначительно меньше KKM_1 и очень малой концентрации сольобилизата



Равновесный механизм солюбилизации

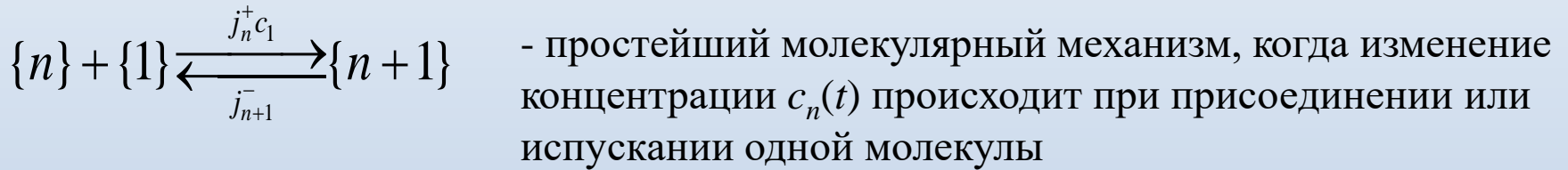


Характерное изменение вида работы и равновесного распределения агрегатов при концентрации ПАВ незначительно меньше KKM_1 с ростом концентрации солюбилизата. Так формируются наноэмульсии.



Неравновесный механизм агрегации

Неравновесный механизм эволюции системы мицелл или системы мицелл с солюбилизатором определяется соответствующими кинетическими уравнениями для концентраций агрегатов с разными числами агрегации. Эти уравнения нужно суметь вывести и затем решить.



$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \underbrace{j_{n-1}^+ c_1 c_{n-1} - j_n^- c_n}_{\{n\} + \{1\}} - \underbrace{j_n^+ c_1 c_n + j_{n+1}^- c_{n+1}}_{\{n+1\} - \{1\}}$$

- система разностных кинетических уравнений Беккера-Дёринга

$$j_{n-1}^+ c_1^{(e)} c_{n-1}^{(e)} = j_n^- c_n^{(e)}$$

- равновесное решение обеспечивает детальный баланс переходов $\{n\} + \{1\} \xrightleftharpoons[j_{n+1}^-]{j_n^+ c_1} \{n+1\}$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} j_n^+ \left[\left(c_1 - c_1^{(e)} \right) c_n - c_1^{(e)} c_n^{(e)} \frac{\partial}{\partial n} \frac{c_n}{c_n^{(e)}} \right]$$

- дифференциальное кинетическое уравнение Беккера-Дёринга (уравнения фоккер-планковского вида)