

Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ

Н.А.Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 26, факс (812)428–6939

Обсуждены направления современных исследований растворов смесей поверхностно-активных веществ. Особое внимание уделено термодинамическому и молекулярно-статистическому моделированию их форм самоорганизации и фазового поведения. Рассмотрены методы прогнозирования свойств смешанных мицеллярных растворов на основании данных о растворах индивидуальных ПАВ, методы расчета распределения мицелл по размерам, форме и составу с помощью квазихимических моделей, учитывающих молекулярные характеристики компонентов, а также исследования растворов ПАВ методами компьютерного эксперимента. Обсуждены теоретические подходы к описанию явлений самоорганизации в растворах амфифильных полимеров и их смесей с низкомолекулярными ПАВ.

Библиография — 309 ссылок.

Оглавление

I. Введение	138
II. Формы агрегации. Синергетические эффекты	139
III. Критическая концентрация мицеллообразования и граница Крафта. Псевдофазная модель мицеллярного раствора	141
IV. Молекулярно-термодинамические модели агрегации	144
V. Численное моделирование растворов ПАВ	146
VI. Вязкоэластичные растворы ПАВ	147
VII. Явления самоорганизации в растворах амфифильных полимеров и их смесей с низкомолекулярными ПАВ	148

I. Введение

Организованные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) — наиболее распространенные наноструктурированные жидкие системы, исследования которых начались с открытия мицелл Мак-Беном в 1913 г. Развитие новых экспериментальных методов исследования, теоретического моделирования и компьютерных расчетов позволило в последние десятилетия глубже понять природу происходящих в этих системах явлений, разнообразие их поведения.^{1–3} Значительно расширился круг исследуемых ПАВ. Возрос интерес к ПАВ сложной молекулярной архитектуры, в частности димерным (gemini) ПАВ, молекулы которых имеют две полярные группы («головки») и два неполярных углеводородных радикала («хвоста»), связанных мостиком.⁴ Изучаются ПАВ с фторуглеродными и силоксановыми гидрофобными цепями, биологические ПАВ,⁵ а также ПАВ, модифицированные введением в полярную «головку» групп с определенными химическими и биохимическими функциями.^{6,7} Так, введение пептидов и олигопептидов привело

к созданию ПАВ, самоорганизация которых дает структуры, во многом имитирующие ряд природных объектов, например биологические мембраны. Особый интерес вызывают растворы, содержащие два и более ПАВ,^{3,8–10} так как на практике почти всегда имеют дело не с индивидуальными ПАВ, а с их смесями. При комбинировании различных ПАВ существенно легче изменять свойства системы в требуемом направлении, не прибегая к синтезу новых веществ. Немаловажно и то обстоятельство, что в процессе промышленного синтеза обычно получают смесь ПАВ. Выделение из нее индивидуального ПАВ может оказаться трудоемким и дорогостоящим процессом, и для получения продукта с оптимальными свойствами полезно иметь сведения о влиянии различных примесных поверхностно-активных компонентов.

В течение двух последних десятилетий возрастает интерес к смесям ПАВ с водорастворимыми полимерами. Большинство применяемых в промышленности и быту композиций на основе ПАВ содержат полимеры. Амфифильный водорастворимый полимер может рассматриваться как модифицированное ПАВ. Такой полимер способен существенно понижать поверхностное натяжение раствора, адсорбироваться на межфазных поверхностях, образовывать в растворе мицеллы, солюбилизировать неполярные вещества, упорядочиваться в жидкокристаллические структуры. Кроме того, он склонен образовывать смешанные мицеллы с низкомолекулярными ПАВ.¹

Достигнутое понимание сходства явлений самоорганизации в коллоидных системах, полимерах, биологических структурах способствовало становлению междисциплинарной области науки, занимающейся (с позиций физики, химии,

Н.А.Смирнова. Член-корреспондент РАН, заведующая кафедрой физической химии Химического факультета СПбГУ. Телефон: (812)428–6790, e-mail: smirnova@nonel.ru

Область научных интересов: молекулярно-статистические модели сложных флюидных систем, термодинамика фазовых равновесий, физическая химия растворов, термодинамика растворов ПАВ.

Дата поступления 17 мая 2004 г.

материаловедения, биохимии, технологии) «мягкой материей» (soft matter) — системами разного типа, для которых характерно наличие упорядоченности, промежуточной между таковой для твердых кристаллов и для обычных жидкостей. Мицеллярные растворы, гели, жидкие кристаллы относятся к таким системам. Хемли, автор одной из первых книг в области «soft matter», с уверенностью предсказывает, что роль «мягких материалов» станет постоянно возрастать, и в будущем они в большой степени заменят твердые наноструктурированные материалы, причем с использованием таких способов конструирования, о которых пока можно только мечтать.¹¹

Современные области применения растворов ПАВ охватывают производство моющих, лекарственных и косметических средств, пищевых продуктов и красителей, технологию нефтедобычи, разнообразные химические, биохимические и фармацевтические производства, где с помощью ПАВ можно воздействовать на скорость и направление химических процессов, осуществлять синтез мезопористых материалов и нанокристаллов, композитных материалов с периодической структурой, получать гели разной морфологии и т.д. С помощью ПАВ достигаются эффекты стабилизации коллоидов, эмульгирования, флокуляции, структурирования и суспендирования, регулируются реологические свойства. Мицеллярные и везикулярные полимерные системы все шире используются при решении ряда проблем фармакологии (в частности, для инкапсулирования лекарств), при катализе химических реакций. Интенсивно исследуются и широко применяются полимерные гели разной структуры.

В строгом смысле слова смешанные мицеллярные растворы ПАВ — системы с участием двух или более ПАВ, каждое из которых способно к мицеллообразованию в своем индивидуальном растворе. Но в более широком понимании это растворы, в которых образуются смешанные мицеллы. Сюда включается и тот случай, когда лишь одно вещество способно к мицеллообразованию, тогда как другое дифильное вещество (например, спирт, жирная кислота) в своем индивидуальном растворе мицелл не образует, но проникает внутрь мицелл первого. Смешанные мицеллярные системы, рассматриваемые в обзоре, соответствуют такой расширенной трактовке. Основное внимание уделяется самоорганизации в водных растворах низкомолекулярных ПАВ, но затрагиваются также работы по изучению близких по природе явлений в растворах блок-сополимеров и их смесей с ПАВ. В обзоре обсуждаются результаты экспериментальных исследований, а также проблемы термодинамического и молекулярно-статистического моделирования смешанных мицеллярных систем.

Исследования мицеллярных растворов смесей ПАВ в последние годы ведутся весьма интенсивно, особенно в США, Японии, Германии. Изучены многие комбинации неионных, анионных и катионных ПАВ, а также смеси этих ПАВ с цвиттер-ионными. Основные результаты, полученные к середине 1990-х гг., отражены в нескольких монографиях.^{2,3,8,12} Особый интерес вызывают синергетические эффекты при смешении ПАВ, приводящие к увеличению поверхностной активности, понижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ), росту мицелл, увеличению вязкости раствора.⁹ Для работ последних лет характерно повышенное внимание к внутренней структуре агрегатов, возможности изучения которой существенно расширились благодаря современной экспериментальной технике. Выявлены новые типы самоорганизации в растворах ПАВ (например, с образованием мультибислойных везикул). Выросло количество и повысилось качество данных о размерах и форме агрегатов,^{13–16} мицеллярной динамике¹⁷ и, что важно для смесей, о составе мицелл.^{18–21} В структурных

исследованиях широко применяются методы рассеяния света, малоуглового рассеяния нейтронов, электронной микроскопии, спектроскопии ЯМР и ЭПР. Особое место в изучении растворов смесей ПАВ занимает термодинамическое и молекулярно-статистическое моделирование их свойств. Фундаментальная задача, важная для направленного поиска систем с требуемыми свойствами, — установление связи между молекулярным строением ПАВ и их агрегативным поведением в растворе. Решение этой задачи для смесей зависит от успехов в термодинамическом и молекулярно-статистическом изучении растворов индивидуальных ПАВ,^{22–26} но по сравнению с последними здесь возникают дополнительные трудности (переменный состав мицелл, усложнение картины межчастичных взаимодействий). Все большую роль в изучении мицеллярных растворов играют методы численного моделирования.^{27,28} Важная в прикладном аспекте задача — прогнозирование свойств смешанных растворов на основании данных о растворах индивидуальных ПАВ; для ее решения оказываются полезны полуэмпирические термодинамические модели.²⁹

Предлагаемый обзор не претендует на полное описание молекулярно-термодинамических исследований агрегации и фазового поведения смесей ПАВ. Он отражает лишь основные направления работ и успехи в этой области, иллюстрирует взаимосвязь экспериментальных и теоретических методов исследования.

II. Формы агрегации. Синергетические эффекты

Как и в растворах индивидуальных ПАВ, в смешанных системах при высоких разбавлениях молекулы присутствуют в мономерной форме, при ККМ они образуют агрегаты, и область изотропных мицеллярных растворов простирается вплоть до границы перехода в жидкокристаллическое (мезоморфное) состояние (рис. 1). В изотропной области могут происходить серьезные структурные изменения: превращение сферических мицелл в глобулярные (эллипсоидальные) и цилиндрические (рис. 2, *a–c*), рост последних, образование червеобразных мицелл, формирующих сетку запечлений. Возможно образование везикул, представляющих собой замкнутые (обычно сферические) бислойные или многослойные структуры, содержащие внутри растворитель (рис. 2, *d*). Нередко, особенно в случае неионных ПАВ, наблюдается

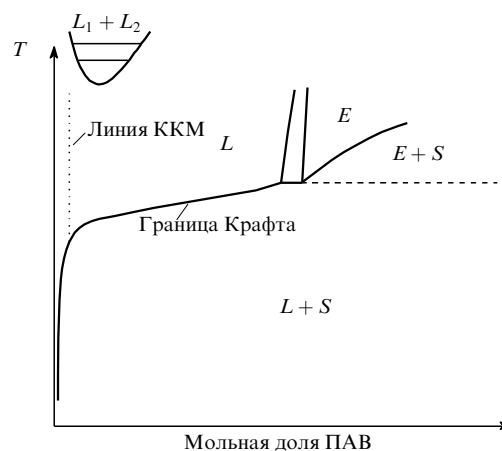


Рис. 1. Фрагмент схематической фазовой диаграммы состав–температура для системы ПАВ–вода.

L — мицеллярный раствор, S — твердая фаза, E — жидкокристаллическая фаза, L_1 и L_2 — изотропные жидкие фазы.

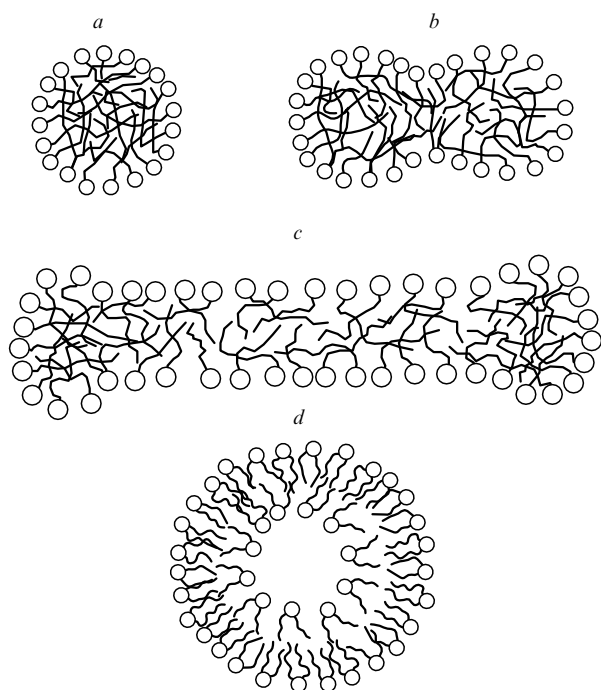


Рис. 2. Наиболее распространенные формы агрегатов в водных растворах ПАВ: сферическая (а), глобулярная (b) и сфероцилиндрическая (с) мицеллы; бислойная везикула (d).

расслаивание растворов (диаграмма растворимости с нижней критической точкой). В жидкокристаллической области в зависимости от природы системы, концентрации ПАВ и добавок, температуры, а также других условий могут реализовываться гексагональная, ламелярная, нематическая, кубическая структуры (рис. 3).^{1, 2, 30, 31} В некоторых системах

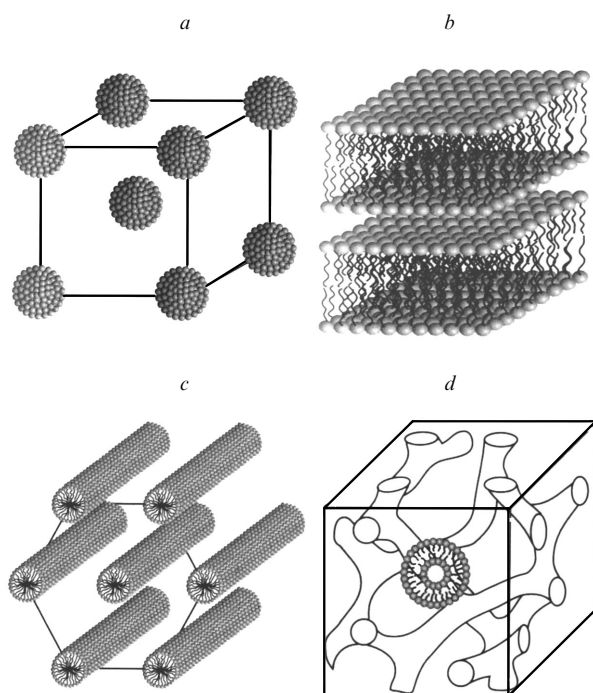


Рис. 3. Кубическая (а), ламелярная (b) и гексагональная (с) жидкокристаллические структуры; бинепрерывная структура (d).

наблюдается образование бинепрерывной фазы. Нижняя температурная граница существования гомогенных растворов ПАВ определяется кристаллизацией ПАВ (граница Крафта) или воды. В некоторых случаях охлаждение мицеллярного раствора приводит не к кристаллизации, а к образованию геля, но такое состояние часто нестабильно.

Общая картина фазового и агрегативного поведения растворов, содержащих два или более ПАВ, характеризуется большим разнообразием и сложностью, но ее основные черты можно наблюдать и в растворах индивидуальных ПАВ, если рассматривать все многообразие молекулярной архитектуры последних. Для исследования ККМ, фазовых границ, структуры агрегатов и жидкокристаллических фаз в смешанных мицеллярных системах используются те же методы, что и в случае растворов индивидуальных ПАВ.³ Специфическая задача в случае смешанных систем — определение состава агрегатов, для чего привлекают методы ЯМР,^{32, 33} малоуглового рассеяния нейтронов,¹⁸ ЭПР,³⁴ потенциометрические измерения с помощью селективных к ионам ПАВ электродов,^{35, 36} метод ультрафильтрации через мембраны, пропускающие мономерные молекулы, но задерживающие мицеллы,^{37, 38} и др.

Особенности поведения растворов двух или нескольких ПАВ по сравнению с растворами индивидуальных ПАВ связаны с энтропийными эффектами смешения (которые наблюдаются и в случае идеальных растворов) и с эффектами неидеальности, обусловленными различиями во взаимодействиях однотипных и разнородных молекул. Первые модели мицеллярных растворов смесей ПАВ, предложенные Ланге³⁹ и Шинойдой,⁴⁰ опирались на допущение о том, что смешанные мицеллы ведут себя как идеальный раствор. В приближении идеальности Клинтон было получено выражение, связывающее ККМ для смеси ПАВ с относительным содержанием индивидуальных ПАВ и их ККМ.⁴¹ Поведение, близкое к идеальному, наблюдается для смесей двух однотипных ионных^{39, 40, 42, 43} или двух неионных^{41, 44} ПАВ. Однако многие смеси демонстрируют значительные отклонения от идеального поведения, причем характерны отрицательные отклонения, синергетические эффекты. Эти эффекты проявляются в дополнительном понижении поверхностного натяжения и ККМ, увеличении вязкости, а также в некоторых особенностях тройных фазовых диаграмм (расширение области лиотропных жидкокристаллических фаз в сторону меньших концентраций ПАВ, во многих случаях кристаллизация соединения состава 1:1 из смесей с соотношением ПАВ, близким к эквимолярному). Синергетические эффекты наблюдаются, например, для смесей ионного и неионного ПАВ (благодаря тому, что полярные группы последнего, встраиваясь между одноименно заряженными «головками» ионного ПАВ, уменьшают их электростатическое отталкивание).⁴⁵ Наиболее сильно они выражены для смесей катионного и анионного ПАВ, которые образуют ионные пары, превращаясь как бы в цвиттер-ионное ПАВ с двойным «хвостом».^{3, 9, 46} При этом высвобождаются и переходят в водную среду связанные ранее противоионы, что приводит к увеличению ионной силы раствора и дает положительный энтропийный эффект. В растворах таких смесей, называемых часто катанионными, при концентрациях, близких к эквимолярной, нередко происходит выделение твердой фазы, может наблюдаться расслаивание (отсутствующее в растворах индивидуальных ПАВ).⁴⁷ Растворы, близкие к эквимолярным, проявляют вязкоэластичность. Сильные синергетические эффекты, возрастающие при подкислении раствора, обнаруживают смеси анионного ПАВ и слабоосновного, способного протонироваться (алкиламинооксида, алкиламина, алкилэтоксинамина).^{48–58} В кислой среде такие системы становятся подобны смеси анионного и катионного ПАВ и характеризуются очень низкими значениями ККМ.

Например, ККМ водных растворов индивидуальных додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида при 323.2 К составляет соответственно 9.5 и 1.6 моль·м⁻³, тогда как для их смеси состава 1:1 ККМ равна 0.65 моль·м⁻³ при естественной кислотности раствора и 0.003 моль·м⁻³ при pH 2.⁵⁸ Среди систем с положительными отклонениями от идеальности наиболее изучены смеси ПАВ, имеющих углеводородные и перфторуглеродные цепи при однотипных полярных группах. Такие ПАВ плохо совместимы, при их смешении может наблюдаться образование мицелл двух типов.^{59–62}

Повышенное внимание уделяется формам мицелл, отличным от классических (сферы, глобулы, сфероцилиндра). Так, методом малоуглового рассеяния нейтронов в ряде катионных систем обнаружены мицеллы в форме таблеток, хотя это редкая и иногда неравновесная структура.⁶³ Большой интерес вызывает образование длинных червеобразных смешанных мицелл, которые формируют сетку зацеплений, в результате чего раствор становится вязкоэластичным (см. раздел VI). Весьма распространенный тип агрегатов в случае смесей ПАВ — везикулы. Их образование наблюдается и во многих растворах индивидуальных ПАВ (например, фосфолипидов, других «двухвостых» ПАВ, некоторых ПАВ с перфторуглеродными радикалами). Образование везикул особенно характерно для смесей катионного и анионного ПАВ,^{9,64} причем происходит не только в воде, но и в других полярных растворителях.⁶⁵ Типичные везикулы бислойные, имеют размер от примерно ста нанометров до нескольких микрометров и по локальным свойствам близки к плоским бислоям; они могут служить хорошими моделями биологических мембран. Для ряда смесей обнаружено образование сравнительно небольших везикул (15–40 нм) в разбавленном растворе и превращение их в многослойные везикулы луковичной структуры при увеличении концентрации ПАВ.⁶⁶ Недавно (для системы олеат натрия–октанол–вода) выявлен другой тип поведения: при значительных концентрациях ПАВ небольшие монодисперсные бислойные везикулы образуют жесткий гель, представляющий собой плотноупакованную упорядоченную фазу типа кубической.⁶⁷ Исследования растворов смесей неионного ПАВ с ионными показали, что увеличение доли ионного ПАВ способствует образованию везикул в согласии с теоретическими представлениями о стабилизации везикулярных структур по сравнению с плоской ламелярной при увеличении плотности заряда бислоев.^{68,69} Изучается влияние соотношения ПАВ, их общей концентрации, содержания добавок и других факторов на превращение везикул в мицеллы и обратный процесс. С помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов установлено, что сдвиговые воздействия могут индуцировать переход везикул в мицеллы.⁷⁰ Для смеси тетрадецилдиметиламинооксида с додецилэтоксисульфоновой кислотой обнаружено влияние сдвиговых воздействий на превращение ламелярной структуры в везикулярную.⁷¹ Очевидно, для оценки роли термодинамических и кинетических факторов в образовании везикулярных структур требуются дальнейшие исследования. Особый интерес представляют везикулярные системы с добавками полимеров. Последние могут, в частности, стабилизировать везикулярные структуры.⁷²

Структура жидкокристаллических фаз и границы их существования изучались для ряда смесей ПАВ.^{2,42,55,73–79} Найдено, что смешение ПАВ различного типа может привести к появлению новых фаз. Так, при смешении тетрадецилдиметиламинооксида с додецилсульфатом натрия область изотропных растворов сильно сужается, возникает протяженная область нематической фазы (при соотношении ПАВ 1:1 их суммарная концентрация на фазовой границе менее 10 мас. %).⁵⁵ Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что значительное влияние на переход мицеллярного раствора в

жидкокристаллическое состояние могут оказывать соли.² Много работ посвящено изучению фазового поведения водно-спиртовых растворов ПАВ⁸⁰ и смесей ПАВ–вода–масло,^{2,81} но системы такого типа в настоящем обзоре не обсуждаются.

III. Критическая концентрация мицеллообразования и граница Крафта. Псевдофазная модель мицеллярного раствора

Критическая концентрация мицеллообразования и граница Крафта — важные характеристики растворов ПАВ. Первая характеризует склонность ПАВ к агрегации и концентрацию мономерных молекул в водном окружении мицелл. Граница Крафта представляет собой нижнюю температурную границу существования гомогенных растворов ПАВ, определяемую равновесием раствора с твердой фазой. Для моющих и косметических средств, мицеллярных растворов, используемых в процессах нефтедобычи и др., температура, при которой появляется твердая фаза, должна быть низкой, и при разработке промышленных композиций ПАВ нередко встает задача понижения границы Крафта с помощью различных добавок. В то же время кристаллизация — эффективный способ выделения чистых ПАВ из смесей; в этом случае знание диаграмм кристаллизации требуется для оптимизации соответствующих процессов. Актуальна задача определения ККМ и температуры кристаллизации в системах, содержащих два и более ПАВ, по данным о ККМ и границе Крафта для растворов индивидуальных ПАВ. Эти вопросы могут быть решены на основе сравнительно простой модели, рассматривающей гомогенный мицеллярный раствор как совокупность двух псевдофаз — водной и мицеллярной.⁸² Хотя псевдофазная модель имеет принципиальные ограничения, анализ которых дан в литературе,²² для описания эффектов смешения она оказывается весьма полезной. На основании псевдофазной модели для ККМ неидеальной бинарной смеси ПАВ Холландом и Рубином получено следующее соотношение:

$$\frac{1}{\text{ККМ}} = \frac{y_1}{f_1 \text{ККМ}_1} + \frac{y_2}{f_2 \text{ККМ}_2},$$

где $y_i = C_i/(C_1 + C_2)$ — относительная молярная доля, C_i — молярная концентрация i -го ПАВ в растворе, f_i — его коэффициент активности в мицелле ($f_i = 1$ для мицеллы, содержащей только i -ое ПАВ); $i = 1, 2$.⁸³

С конца 1970-х гг. широко распространение получила концепция регулярного раствора, позволяющая приближенно учитывать неидеальное поведение смешанных мицелл.^{12,83} Теория регулярного раствора оперирует параметром, называемым энергией взаимообмена и характеризующим различия в энергиях однотипных и смешанных взаимодействий. Обычно задают безразмерный параметр β , который представляет собой энергию взаимообмена, деленную на kT (k — постоянная Больцмана, T — температура). Для бинарного регулярного раствора зависимость коэффициентов активности от молярных долей (x_i) компонентов в смешанных мицеллах симметрична:

$$f_1 = \exp[\beta(1 - x_1)^2]; \quad f_2 = \exp[\beta x_1^2].$$

Значение параметра β находят эмпирически, обычно по значениям ККМ индивидуальных ПАВ и одного раствора, содержащего оба ПАВ. Такие оценки проведены для многих мицеллярных систем.^{12,84,85} Расчеты параметра β с помощью молекулярно-статистической модели смешанных мицелл^{86,87} удовлетворительно согласуются с оценками β по экспериментальным данным. С помощью модели регулярных растворов были интерпретированы, в частности, данные

о ККМ и адсорбции для водных растворов, содержащих бромид додецилпиридиния и неионное ПАВ, рассчитаны составы мицелл и адсорбционных слоев.⁸⁸ Исследования последних лет показали, однако, что во многих случаях простая однопараметрическая модель регулярного раствора не работает. Были предложены варианты двух- и многопараметрических моделей неидеальных смешанных мицелл,^{10,89,90} позволяющие описывать асимметричные зависимости коэффициентов активности от соотношения ПАВ, но увеличение числа подгоночных параметров снижает привлекательность этих моделей, по существу эмпирических; предсказательные возможности их весьма ограничены.

Давно известно, что на мицеллообразование в растворах ПАВ влияют добавки солей, причем эффект состоит в понижении ККМ ионного ПАВ благодаря экранированию электростатического отталкивания между одноименно заряженными полярными группами молекул ПАВ. Зависимость ККМ ионного ПАВ от концентрации добавленной соли передается приближенно правилом Корина–Харкинса, которое устанавливает линейную связь между логарифмом ККМ и логарифмом концентрации противоионов C :

$$\lg \text{ККМ} = -k_{\text{CH}} \lg C + b_{\text{CH}}, \quad (1)$$

где k_{CH} и b_{CH} — постоянные для данного ПАВ.⁹¹ Предполагается, что ПАВ и соль содержат одинаковые ионы. В случае, если оба электролита 1:1-зарядные, $C = C_S + \text{ККМ}$, где C_S — концентрация соли; коэффициент k_{CH} приравнивают к степени связывания противоионов мицеллой в растворе без соли. Соотношение (1) справедливо при сравнительно небольших концентрациях соли. При значительной концентрации соли наклон графика зависимости $\lg \text{ККМ}$ от $\lg C$ изменяется, что может быть обусловлено изменением среднего коэффициента активности диссоциированного ПАВ ($f_{\pm}$). С учетом вклада коэффициента активности в случае смеси 1:1-зарядных ПАВ и соли получено соотношение

$$\lg \text{ККМ} + 2 \lg f_{\pm(\text{ККМ})} \approx -\lg(C_S + \text{ККМ}) + b,$$

где параметр b связан с числом агрегации и константой мицеллообразования.⁹² Однако неполнота связывания мицеллами противоионов здесь не учитывается: степень связывания противоионов, отражаемая в выражении (1) коэффициентом k_{CH} , приравняется единице. Аналогичное приближение рассмотрено для ПАВ и соли произвольной стехиометрии.^{22,92} Актуальна задача одновременного учета эффектов неидеальности (изменения коэффициентов активности) и неполноты связывания ионов. Правило Корина–Харкинса обсуждалось⁹³ с привлечением уравнения Пуассона–Больцмана и подхода Эванса, Митчелла и Нинема.⁹⁴ В связи с отклонениями от линейного уравнения (1) анализировалась зависимость степени связывания противоионов от соотношения ионного и неионного ПАВ в растворе.^{95,96} В некоторых системах (например, в растворах галогенидов алкилтриметиламмония с добавками галогенидов щелочных металлов) при определенной концентрации соли наблюдается резкое изменение наклона прямых $\lg \text{ККМ} - \lg C$, которое обычно интерпретируют как следствие слияния первой ККМ (концентрации начала мицеллообразования) и второй ККМ, соответствующей переходу сфера → цилиндр.

Для описания ККМ смеси анионных ПАВ, имеющих различные противоины, предложен вариант идеальной псевдофазной модели, учитывающий электростатический вклад в изменение энергии Гиббса при переносе иона ПАВ (например, додецилсульфат-иона) из раствора на заряженную поверхность мицеллы.⁹⁷ Такой подход был применен для расчета ККМ индивидуальных ПАВ в отсутствие и в присутствии соли, а также ККМ смеси двух анионных ПАВ, имеющих одно- и двухзарядные противоины, в отсутствие соли;

модель распространена на смеси двух ПАВ и соли.⁹⁸ Расчеты, в согласии с экспериментом, показывают, что определяющую роль в зависимости ККМ от концентрации противоионов играет их заряд, тогда как природа противоионов сказывается мало. Недавно предложенная схема применения псевдофазной модели для оценки ККМ смеси ПАВ (с применением соотношения Гиббса–Дюгема и уравнения Пуассона–Больцмана) приводит к заключению, что синергетические эффекты при смешении ионного и неионного, а также двух ионных ПАВ в большой степени обусловлены энтропийными вкладами.⁹⁹ Актуальной задачей является описание ККМ для смесей катионного и анионного ПАВ, где поверхностная плотность заряда на мицеллах сильно понижена по сравнению с индивидуальными мицеллами и синергетические эффекты велики (модель регулярного раствора для таких систем дает обычно значения параметра β между -20 и -30). Вызывают интерес системы, в которых ККМ сильно изменяется в зависимости от pH раствора.¹⁰⁰

Большая часть опубликованных в литературе данных о кристаллизации из растворов смесей ПАВ касается фазовых границ при постоянной температуре (концентрация добавки в зависимости от концентрации ПАВ в насыщенном растворе), основное внимание уделяется влиянию солевых добавок на осаждение анионного ПАВ.^{101–112} До недавнего времени данных о зависимости температуры осаждения от относительного содержания ПАВ при их постоянном общем содержании (границе Крафта) было немного, и они относились к невысоким суммарным концентрациям ПАВ, часто незначительно превышающим ККМ.^{47,113–116} Твердые фазы, кристаллизующиеся из мицеллярных растворов, обычно имеют постоянный состав (чистое ПАВ или его гидрат, комплекс двух ПАВ, лед), образование твердых растворов ПАВ наблюдается редко,¹¹⁷ так что получаются диаграммы эвтектического типа. В простейшем случае это диаграммы с двумя ветвями, каждая из которых отвечает осаждению индивидуального ПАВ (или льда) (рис. 4,а). В последние годы были выполнены исследования равновесия с твердой фазой для широкого спектра мицеллярных растворов (водные растворы двух неионных ПАВ, двух ионных, анионного и цвиттер-ионного, растворы ПАВ с добавками солей и спиртов).^{29,44,58,118–125} Выявлено специфическое поведение смеси додецилсульфата натрия (NaDS) или магния ($\text{Mg}(\text{DS})_2$) (анионные ПАВ) с алкилдиметиламинооксидом (АО) (неионное ПАВ, способное протонироваться в кислых средах и проявлять свойства катионного); впервые обнаружено, что диаграммы растворимости существенно трансформируются при изменении pH (рис. 4,б).⁵⁸ На диаграмме «температура осаждения – относительная молярная доля АО» (при постоянном общем содержании ПАВ) для кислых растворов наблюдается максимум, отвечающий соединению состава 1:1. Путем химического анализа и рентгеноструктурных исследований было показано, что из этих растворов при соотношении двух ПАВ, близком к эквимолярному, кристаллизуется катион-анионный комплекс 1:1 ($\text{АОH}^+ \text{DS}^-$), причем природа катиона в додецилсульфате не играет роли. При большом относительном содержании АО помимо соединения состава 1:1, по-видимому, образуются также соединения другой стехиометрии.

Представляют интерес (в частности, в прикладных целях) модели, позволяющие предсказывать диаграммы растворимости в тройных системах по данным о водных растворах индивидуальных ПАВ (температура кристаллизации при заданной концентрации раствора, энтальпия растворения). Задача решается с помощью псевдофазной модели мицеллярного раствора, причем условия равновесия раствора с твердой фазой могут быть записаны в переменных любой из двух псевдофаз — водной (x_i^W) или мицеллярной (x_i^M). В случае ионных ПАВ традиционно используют переменные

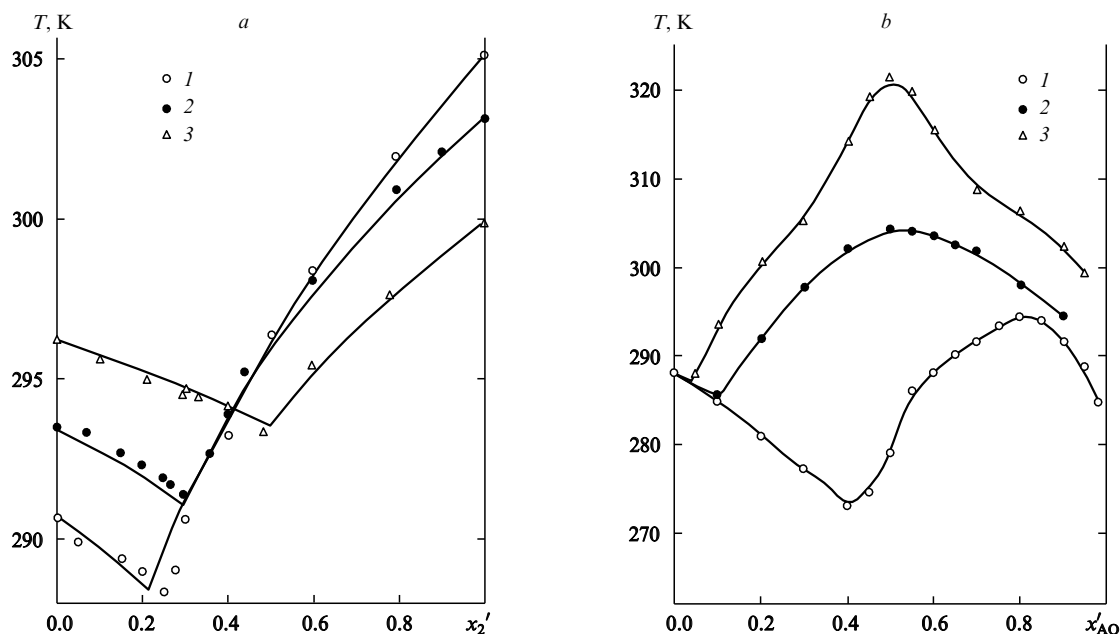


Рис. 4. Зависимости температуры растворения от относительного содержания ПАВ.²⁹

a — водно-солевые растворы NaDS и Mg(DS)₂; $x_2' = x_{\text{Mg}_{0.5}\text{DS}} / (x_{\text{NaDS}} + x_{\text{Mg}_{0.5}\text{DS}})$; C_{NaCl} , моль · дм⁻³: 0 (1); 0.1 (2); 0.3 (3); *b* — водные растворы NaDS и додецилдиметиламинооксида (АО) разной кислотности; $x_{\text{AO}}' = x_{\text{AO}} / (x_{\text{NaDS}} + x_{\text{AO}})$; $x_{\text{HCl}}' = x_{\text{HCl}} / (x_{\text{HCl}} + x_{\text{AO}})$: 0 (1); 0.3 (2); 0.6 (3).

состава водной псевдофазы и концепцию произведения растворимости.¹⁰¹ Например, для соли A(DS)_{*n*} произведение растворимости (*K*) записывается как

$$K = a_{\text{A}^{n+}} \cdot a_{\text{DS}^-}^n,$$

где *a_i* — активность свободных ионов *i* в насыщенном растворе (*i* = A^{*n*+}, DS⁻). Однако применение такого подхода в области составов, далекой от ККМ, встречает трудности, связанные с оценкой концентраций свободных ионов ПАВ и противоионов. Показано, что возможности применения псевдофазной модели для предсказания фазового поведения смешанных растворов в области сравнительно высоких концентраций по данным о растворах индивидуальных ПАВ могут быть расширены, причем не только для неионных, но и для ионных ПАВ целесообразно использовать концентрационные переменные мицеллярной псевдофазы.^{29, 118–125} Поскольку последняя состоит практически только из двух ПАВ (компоненты 1 и 2) и содержанием воды (компонент 3) можно пренебречь, то уравнения равновесия тройного раствора с твердым ПАВ сводятся формально к уравнениям двухфазного равновесия для двухкомпонентной системы 1–2. На линии кристаллизации ПАВ 1

$$\Delta T = \frac{RTT_0}{\Delta H_1} \ln a_1(x_1^M), \quad (2)$$

где $\Delta T = T - T_0$, *T*₀ и *T* — температуры осаждения ПАВ из его индивидуального водного раствора и из смешанного раствора соответственно (при одинаковой общей концентрации ПАВ), *R* — газовая постоянная, ΔH_1 — энтальпия растворения, *a*₁ — активность в смешанной мицелле (*a*₁ = 1 при *x*₁^{*M*} = 1). Если мицеллярная псевдофаза ведет себя как идеальный раствор, то

$$\Delta T = \frac{RTT_0}{\Delta H_1} \ln x_1^M. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) справедливы и для растворов ПАВ, содержащих добавки веществ, которые сами по себе мицелл

не образуют (например, низкомолекулярных спиртов). Из этих уравнений следует, что существенное понижение температуры растворения может быть вызвано добавками, образующими смешанные мицеллы с основным ПАВ, причем важной характеристикой является коэффициент распределения добавки между мицеллами и водной средой. В случае раствора смеси неионных ПАВ или ионных ПАВ в отсутствие соли при концентрациях заметно выше ККМ состав мицелл очень близок к составу смеси ПАВ без учета растворителя: $x_1^M = x_1 / (x_1 + x_2)$, так что величина ΔT зависит только от относительной концентрации двух ПАВ, но не от их общего содержания. Диаграммы эвтектического типа «температура растворения — относительная концентрация ПАВ» для смесей ионных ПАВ в отсутствие соли и смесей неионных ПАВ можно моделировать аналогичным образом, причем в случае ионных ПАВ такой подход проще, чем основанный на концепции произведения растворимости. Для растворов ионных ПАВ в присутствии солей следует принять во внимание ионный обмен между мицеллами и водным окружением, в случае низкомолекулярных дифильных добавок — коэффициент их распределения между мицеллой и водным окружением. Существенным моментом моделирования является учет неидеальности смешанных мицелл и водной псевдофазы, для чего используются приближенные модели, развитые для молекулярных растворов (модели регулярного раствора, Флори–Хаггинса и др.).¹²⁶ Сильное влияние pH раствора на вид диаграммы растворимости для системы додецилсульфат натрия–алкиламинооксид–вода воспроизводится моделью, учитывающей протонирование алкиламинооксида и образование катион-анионного комплекса.^{29, 58}

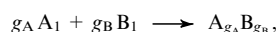
Изучение диаграмм растворимости имеет не только прикладное значение, это также эффективный способ получения информации о термодинамических свойствах мицеллярных растворов и степени отклонения поведения смешанных мицелл от идеального, о специфических взаимодействиях между компонентами. Основные трудности при расчетах диаграмм растворимости для мицеллярных растворов смесей ПАВ связаны с описанием неидеальности, а также с тем обстоятельством, что во многих случаях необходимые дан-

ные о температуре и энтальпии растворения индивидуальных ПАВ отсутствуют. Очевидно, расширение банка экспериментальных данных представляет актуальную задачу.

IV. Молекулярно-термодинамические модели агрегации

Начиная с работ 1970-х гг. Тенфорда,^{23, 127} Израелашвили, Митчелла и Нинема,²⁴ Руkenштейна и Нагараджана,¹²⁸ интенсивно развиваются приближенные модели, направленные на то, чтобы установить взаимосвязь между молекулярными свойствами компонентов и их агрегативным поведением (этот подход часто называют молекулярно-термодинамическим). Образование мицеллы описывают подобно химической реакции, равновесную концентрацию мономеров и агрегатов рассчитывают по закону действующих масс, исходя из энергии Гиббса образования агрегатов. Детальный анализ квазихимического подхода дан в монографии Русанова.²² Много исследований посвящено оценке различных вкладов в энергию Гиббса мицеллообразования, выявлению их связи с молекулярными характеристиками компонентов, размером и формой агрегатов.^{127–137} Проанализировано, каким образом устойчивость агрегатов определенной формы (сфер, цилиндров, плоских бислоев) зависит от условий упаковки молекул ПАВ.²⁴ Для каждого типа агрегатов характерен определенный интервал значений так называемого фактора упаковки $P = v/al$, где a — площадь поверхности углеводородного ядра в расчете на молекулу ПАВ в агрегате, v — объем углеводородного радикала, l — его длина. Фактор упаковки равен отношению средней площади поперечного сечения радикала к площади, приходящейся на полярную «головку» ПАВ на поверхности углеводородного ядра. При изменении типа агрегатов в ряду сферические мицеллы → стержнеобразные мицеллы → плоские бислои фактор упаковки увеличивается ($1/3 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1$). Значения фактора упаковки больше единицы отвечают обратным мицеллам, образующимся в неполярной среде. Условия упаковки обобщены на случай агрегатов с вогнутыми поверхностями, а также для везикул, имеющих одновременно выпуклую и вогнутую поверхности.¹³⁸ На эффективную площадь сечения полярной группы влияет не только химическая структура молекулы ПАВ, но и другие факторы. Так, при добавлении соли к мицеллярному раствору ионного ПАВ площадь «головки» уменьшается: возрастает степень связывания противоионов, происходит экранирование электростатического отталкивания между заряженными «головками», и они сближаются; в результате добавка соли способствует переходу сферических мицелл в стержнеобразные. Если добавляемый компонент образует смешанные мицеллы с основным ПАВ, то в изменении условий упаковки большую роль играют размер и форма полярной и неполярной частей молекул добавки.

В рамках квазихимической модели для раствора двух ПАВ (А и В) рассматривают процесс



где g_A и g_B — число мономеров А и В в мицелле. Из условия термодинамического равновесия этого процесса можно получить следующее (выражающее закон действующих масс) соотношение между мольными долями агрегатов (X_g) и мономеров (X_{1A} , X_{1B}):

$$X_g = X_{1A}^{g_A} X_{1B}^{g_B} \exp \left[- \left(\frac{g \Delta \mu_g^\circ}{kT} \right) \right]. \quad (4)$$

Здесь $g = g_A + g_B$ — число агрегации; $\Delta \mu_g^\circ$ — стандартная энергия Гиббса мицеллообразования в расчете на молекулу. Величина $\Delta \mu_g^\circ$ связана со стандартным химическим потенциа-

лом смешанной мицеллы μ_g° и стандартными химическими потенциалами мономерных молекул в растворе μ_{1A}° и μ_{1B}° следующим образом:

$$\frac{g \Delta \mu_g^\circ}{kT} = \frac{\mu_g^\circ - g_A \mu_{1A}^\circ - g_B \mu_{1B}^\circ}{kT}. \quad (5)$$

Уравнение (4) устанавливает связь между концентрациями мономеров и агрегатов определенного размера и состава. Величина $\Delta \mu_g^\circ$ зависит от температуры, числа агрегации g и состава мицелл, а также от формы агрегатов. Если $\Delta \mu_g^\circ(T, \text{форма } 1, g) < \Delta \mu_g^\circ(T, \text{форма } 2, g)$, то агрегаты формы 1 более стабильны, чем агрегаты формы 2 при данном числе агрегации. Оценка $\Delta \mu_g^\circ$ с учетом структуры молекул ПАВ и характеристик (размера, формы) агрегатов — ключевая задача моделирования агрегативного поведения системы. Обычно мицеллы представляют в виде сфер, глобул (эллипсоидов), стержнеобразных образований (сфероцилиндров). Величину $\Delta \mu_g^\circ$ записывают как сумму нескольких вкладов:

$$\Delta \mu_g^\circ = (\Delta \mu_g^\circ)_{tr} + (\Delta \mu_g^\circ)_{def} + (\Delta \mu_g^\circ)_{int} + (\Delta \mu_g^\circ)_{st} + (\Delta \mu_g^\circ)_{dip} + (\Delta \mu_g^\circ)_{ion} + (\Delta \mu_g^\circ)_{mix},$$

где $(\Delta \mu_g^\circ)_{tr}$ — потенциал переноса углеводородного радикала из раствора в гидрофобное ядро агрегата, который рассматривается как бесструктурный жидкий углеводород; $(\Delta \mu_g^\circ)_{def}$ — потенциал деформации углеводородного радикала, возникающий за счет ограничений на конфигурацию углеродного скелета, накладываемых формой агрегата; $(\Delta \mu_g^\circ)_{int}$ — вклад поверхностного натяжения на границе углеводородное ядро мицеллы – водное окружение; $(\Delta \mu_g^\circ)_{st}$ — вклад стерического отталкивания гидрофильных групп молекул ПАВ, расположенных на поверхности агрегата; $(\Delta \mu_g^\circ)_{dip}$ — вклад диполь-дипольных взаимодействий полярных групп; $(\Delta \mu_g^\circ)_{ion}$ — вклад электростатического взаимодействия заряженных гидрофильных групп с окружающим раствором (для ионных ПАВ); $(\Delta \mu_g^\circ)_{mix}$ — вклад от смешения молекул А и В в мицелле (присутствует только в случае смешанных мицелл, тогда как остальные вклады относятся как к индивидуальным, так и к смешанным мицеллам).

Первый из перечисленных вкладов (потенциал переноса) не зависит от размера и формы агрегата, тогда как на другие вклады указанные характеристики в той или иной степени оказывают влияние (в частности, они сильно влияют на электростатический вклад). Выражения для отдельных вкладов получены на основе теоретических оценок и с использованием определенных экспериментальных данных, причем разные варианты квазихимических моделей отличаются тем, какие приближения рассматриваются. Наиболее разработаны и широко апробированы модели Руkenштейна – Нагараджана^{26, 130–132} и Бланкштейна.^{25, 86, 87, 133–137} К их достоинствам относятся детальная проработка методов оценки перечисленных выше вкладов, определение для широкого круга ПАВ модельных параметров, необходимых при расчетах, возможность использования моделей не только для описания, но и для прогнозирования свойств конкретных систем разного типа, в частности растворов смесей ПАВ.

Важный параметр углеводородного радикала — число входящих в него атомов углерода (n_C). От величины n_C зависят, помимо $\Delta \mu_{tr}^\circ$, геометрические характеристики гидрофобной части молекулы ПАВ (объем и длина), а они в свою очередь влияют на возможные размеры агрегатов и, что весьма существенно, на площадь поверхности углеводородного ядра, приходящуюся на одну молекулу ПАВ. Через геометрические характеристики величина n_C влияет на ряд указанных выше вкладов в энергию Гиббса мицеллообразования и, как следствие, на разность стандартных химических потенциалов молекулы ПАВ в агрегатах разной формы.

Энергия Гиббса переноса гидрофобного радикала из воды в углеводородное ядро (главная движущая сила мицеллообразования) оценивается в приближении аддитивности вкладов групп по данным о растворимости углеводородов в воде. В случае *n*-алкильных радикалов

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{tr} = (n_C - 1)(\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_2)} + (\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_3)},$$

где $(\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_2)}$ и $(\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_3)}$ — вклады метиленовой и метильной групп, которые оценены по данным о растворимости алканов в воде.^{26, 127} В пределах данного гомологического ряда величина $(\Delta\mu_g^\circ)_{tr}$ линейно зависит от n_C . Потенциал переноса углеводородного радикала с одной двойной связью имеет следующий вид:

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{tr} = (n_C - 3)(\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_2)} + (\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH_3)} + 2(\Delta\mu_g^\circ)_{tr(CH)}.$$

Вклад СН-группы, значительно меньший по абсолютной величине, чем вклад СН₂-группы, был оценен на основании данных о растворимости предельных и непредельных углеводородов.¹³⁹ Как показывают модельные оценки, уменьшение абсолютной величины отрицательного потенциала переноса $(\Delta\mu_g^\circ)_{tr}$ является основной причиной возрастания ККМ при введении кратных связей в углеводородный радикал, тогда как другие вклады изменяются незначительно.¹⁴⁰ При оценке энергии переноса приведенные выше формулы иногда видоизменяют, уменьшая число атомов углерода в цепи на 1–2 по сравнению с действительным и учитывая этим частичное проникновение воды в углеводородное ядро мицеллы.

Полярная группа характеризуется в модели двумя параметрами. Один из них — эффективное сечение a_{eff} , входящее в выражение для стерического отталкивания гидрофобных частей молекул ПАВ:

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{st} = -kT \ln \left(1 - \frac{a_{eff}}{a} \right),$$

где a — площадь поверхности углеводородного ядра в расчете на одну молекулу ПАВ. Второй параметр — сечение экранирования a_{scr} , которое представляет собой площадь поверхности ядра мицеллы, экранированную полярной группой от контакта с раствором. Этот параметр влияет на вклад $(\Delta\mu_g^\circ)_{int}$ согласно соотношению

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{int} = \sigma_{wc}(a - a_{scr}),$$

где σ_{wc} — натяжение на границе раствор–углеводородное ядро.

Деформационный вклад связан с конформационными ограничениями для углеводородного радикала, один конец которого связан с полярной группой, расположенной на поверхности агрегата, в то время как распределение сегментов внутри ядра отвечает плотности жидкого углеводорода. Величина $(\Delta\mu_g^\circ)_{def}$ зависит от длины углеводородной цепи и формы мицеллы, а в случае смесей ПАВ — также от состава мицеллы. В модели агрегации Бланкштейна оценка деформационного вклада опирается на работы, в которых конформационные характеристики индивидуальных и смешанных агрегатов разной формы (бислоев, сфер и цилиндров) проанализированы в приближении среднего поля.^{141, 142} В данных работах путем минимизации конформационной свободной энергии получены функции распределения сегментов для цепей разной длины в смешанном агрегате. Обнаружено, в частности, что по мере увеличения доли коротких цепей усиливается склонность более длинных цепей вытягиваться по направлению к центру гидрофобного ядра. Конформационную энтропию гибких углеводородных цепей в искривленных пленках ПАВ можно связать с константами упругости пленок.¹⁴³ Показано, что энергия искривления пленки существенно уменьшается при замене молекул с

короткими радикалами на более длинноцепочечные. В работах Нагараджана и Руkenштейна выражение для деформационного вклада в случае сфер, глобул и сфероцилиндров получено на основе теоретических результатов Семенова, относящихся к микродоменам сополимеров.¹⁴⁴

Трудности в оценке электростатического вклада, зависящего от размера и формы агрегатов и испытывающего сильное влияние солевого фона, связаны с тем, что для искривленных заряженных поверхностей в солевом растворе точного аналитического решения нелинеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана не получено. В моделях агрегации электростатический вклад описывают чаще всего приближенным решением уравнения Пуассона–Больцмана для сферических и цилиндрических поверхностей, которое получено Эвансом и Нинемом.¹⁴⁵ При этом природу полярной группы молекулы ПАВ и противоиона учитывают обычно через параметр δ , характеризующий расстояние от поверхности гидрофобного ядра до центра связанного противоиона. Существенный недостаток приближения в том, что оно плохо работает в области низких концентраций ПАВ и соли (при большом радиусе ионной атмосферы). Более строго влияние кривизны на профиль электрического потенциала рассмотрено Митчелом и Нинемом.¹⁴⁶ Однако необходимость численного интегрирования затрудняет применение данного приближения при расчетах распределения мицелл по размерам и форме. Приближенное аналитическое решение уравнения Пуассона–Больцмана для сферических коллоидных частиц в растворе без соли было получено Ошимой.¹⁴⁷ Подход к оценке электростатического вклада, развитый Макинтошем, Сафраном и Пинкусом,¹⁴⁸ позволил успешно описать влияние концентрации ПАВ и соли на рост стержнеобразных мицелл, включая область разбавленных растворов.^{149, 150} Рассмотрены и другие приближения,¹³⁷ ведется поиск новых решений,¹⁵¹ уточняется описание электростатического вклада для смешанных мицелл ионного ПАВ с неионным и цвиттер-ионным.⁸⁶ Влияние природы противоионов выражается обычно через радиус гидратированного иона. Во многих случаях такой подход оказывается удовлетворительным, что продемонстрировано, в частности, для ряда смесей ионного и неионного ПАВ. Однако следует принять во внимание и роль специфического связывания противоионов,^{152, 153} которое, как установлено, возрастает согласно ряду Гофмейстера (так, в случае катионных ПАВ возрастание связывания отвечает последовательности $AsO^- < NO_3^- < Br^- < ClO_3^- < Sal^- < HNC^-$). При этом увеличение степени связывания способствует росту мицелл. Показано, что специфика ионов в большой степени обусловлена дисперсионными силами и при оценке больцмановского распределения ионов вокруг ионной мицеллы дисперсионный вклад должен быть включен в потенциал средней силы.¹⁵⁴ Различия в ККМ для различных пар ион ПАВ–противоион могут быть связаны также с поляризацией границы между углеводородным ядром и полярной оболочкой мицеллы.¹⁵⁵ Однако названные факторы учитываются лишь в отдельных работах. Ряд возможностей учесть через электростатический вклад влияние природы противоиона на переход сфера → цилиндр обсуждается в работе¹⁵⁶.

В литературе представлены результаты расчетов по моделям Нагараджана–Руkenштейна и Бланкштейна для растворов индивидуальных ПАВ разного типа и смешанных систем.^{44, 140, 157} Модели хорошо описывают влияние размера гидрофобной части молекулы ПАВ на ККМ и рост мицелл, позволяют учесть природу полярной группы, эффект солевых добавок, способны описать сольubilизацию, передать синергетические эффекты в смешанных системах. Модельные оценки ККМ более успешны, чем оценки концентрации перехода сфера → цилиндр или среднего числа агрегации при

росте мицелл, поскольку изменения размера и формы мицелл зависят от более тонких эффектов, чем ККМ. Для определения ряда модельных параметров необходимы экспериментальные данные о ККМ какой-либо системы исследуемого типа, однако, если параметры определены, их можно использовать в предсказательных целях для систем на основе других ПАВ с той же полярной группой. С помощью модели Нагараджана–Руценштейна систематически изучена связь между рядом молекулярных параметров ПАВ и характеристиками агрегации (ККМ, среднее число агрегации и полидисперсность агрегатов при ККМ).¹⁴⁰ В частности, оценивались факторы, способствующие росту мицелл (удлинение углеводородного радикала, добавка соли, размер полярной группы). Вариант подхода Нагараджана–Руценштейна был применен при разработке коллоидной модели осаждения асфальтенов из нефтей.^{158–160} Предложены варианты рассмотренных молекулярно-термодинамических моделей для описания поверхностного натяжения растворов смесей ПАВ и адсорбции.^{161, 162} Развита модель для изучения стабильности везикул в катионных системах в условиях конкуренции с плоскими бислоями и мицеллярными структурами.^{163–166}

Взаимодействия между агрегатами, которые проявляются при значительных концентрациях ПАВ, можно учесть с помощью вириального уравнения состояния или более быстро сходящегося у-разложения.¹⁶⁷ Для описания неидеального раствора неионных мицелл применялись теория МакМиллана–Майера и расчеты потенциала средней силы; отталкивательные взаимодействия между мицеллами оценивались через исключенный объем.¹⁶⁸ Неидеальность растворов ионных ПАВ существенным образом зависит от электростатического отталкивания между мицеллами. С учетом только электростатического вклада, описанного по теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека, была проведена трактовка экспериментальных данных о рассеянии света и вязкости для растворов ряда смесей ионного и неионного ПАВ.¹³⁶ Предложен вариант осмотического уравнения для описания мицеллярных растворов, эмульсий и микроэмульсий в широкой области составов, при этом учтены ван-дер-Ваальсовы и дальнедействующие электростатические взаимодействия.¹⁶⁹

Молекулярно-термодинамический подход в настоящее время можно считать оптимальным по возможности использовать теоретические достижения для выявления закономерностей влияния химического строения ПАВ на его агрегативное поведение и для решения конкретных, в том числе прикладных, задач в области мицеллярных систем. В то же время необходимо дальнейшее развитие и совершенствование моделей. Это касается, в частности, оценки различных вкладов в энергию Гиббса мицеллообразования. Выше уже говорилось о некоторых факторах, усложняющих оценку электростатического вклада, учет которых представляет интерес. Кроме того, желательно учитывать проникновение воды в ядро мицеллы (которым обычно пренебрегают), влияние кривизны поверхности и солевого фона на натяжение на границе углеводородное ядро–водное окружение. В случае смешанных мицелл встает вопрос об адекватном описании функций смешения, причем особый интерес здесь представляют системы со специфическими взаимодействиями.

Ряд названных выше ограничений преодолен в капельной и квазикапельной моделях, развитых Русановым с соавт. для сферических мицелл индивидуального ПАВ.^{170–173} В предложенной классической капельной модели, которая, как и модель Нагараджана–Руценштейна, предполагает гибкость углеводородных цепей и полное погружение их в ядро агрегата, более строго учтены поверхностные эффекты. Электростатический вклад оценивается с помощью модели

сферического конденсатора, деформационный — по формуле Семенова.¹⁴⁴ Квазикапельная модель допускает частичный выход цепей в недеформированной форме из ядра. На основе этих моделей исследована зависимость работы образования домицеллярного и мицеллярного молекулярных агрегатов от числа агрегации и концентрации мономеров ПАВ в растворе, построены аналитические аппроксимации.

Для изучения мицеллообразования привлекаются решеточные теории.^{174–181} Решеточная теория самосогласованного поля (SCF, Self-Consistent Field Theory), развитая первоначально Схойтенсом и Флиром для описания адсорбции полимеров,^{174, 175} была обобщена Леермакерсом на случай агрегации ПАВ.^{176, 177} В рамках этого подхода удается, в частности, передать диффузную структуру границы между ядром и короной мицеллы. Однако принятое в модели предположение о гауссовой статистике цепей в случае сравнительно коротких дифильных молекул может привести к ошибкам в оценке профилей плотности мицелл.¹⁷⁸ От указанного недостатка свободны решеточные теории среднего поля в варианте SCMF (Single-Chain Mean Field Theory). С помощью простой модели дифильная молекула (двухцепочечная цепочка из звеньев двух типов)—растворитель (одно звено) удалось описать зависимость ККМ от длины углеводородной цепи, изменения в морфологии агрегатов.^{180, 181} Молекулярная структура агрегатов, полученная на основании теоретических расчетов, качественно соответствовала найденной при численном моделировании. Но все же данный подход весьма условно моделирует молекулы ПАВ.

Вызывают интерес работы, в которых модельный молекулярно-термодинамический подход сочетается с применением численных расчетов для оценки некоторых характеристик мицелл.^{182–187} Подобное моделирование было осуществлено для растворов бромидов цетилтриметиламмония, содержащих салицилат натрия, анионы которого проникают в оболочку мицелл.¹⁸² Методом Монте-Карло получены данные об упаковке молекул, структуре и взаимодействиях в полярной короне мицеллы, оценен вклад этих взаимодействий в энергию Гиббса образования мицеллы, тогда как другие вклады рассчитывались согласно модели Бланкштейна.^{133, 134} Методы численного эксперимента (Монте-Карло и молекулярной динамики) могут оказать значительную помощь в оценке параметров модельных теорий исходя из молекулярной структуры ПАВ.

V. Численное моделирование растворов ПАВ

Результатам работ по численному моделированию растворов ПАВ посвящен ряд обзоров.^{27, 28, 188} Очень широко проводится компьютерное моделирование биологических липидных мембран, но эти исследования составляют специальную область. В зависимости от поставленных задач описание структуры и взаимодействий содержащихся в растворе ПАВ частиц осуществляется на различном уровне. При атомистическом подходе все входящие в систему атомы или ионы и взаимодействия между ними учитываются явно (в некоторых случаях несколько атомов объединяются в один псевдоатом, например метильная группа). В так называемых «крупнозернистых» моделях (Coarse Grain Models) атомы группируются, т.е. представляются более грубым образом. При этом электростатические и торсионные потенциалы, в отличие от атомистического подхода, обычно не рассматриваются. Моделирование, которое называют мезоскопическим, осуществляется различными методами: диссипативная динамика частиц, расчеты для модели решеточного газа, динамические расчеты функционала плотности. Временной масштаб явлений в растворах агрегированных ПАВ оценивают как 10^{-10} с для флуктуаций формы, 10^{-6} с для обмена молекулами ПАВ между мицеллой и окружающим раство-

ром, сотни и более секунд для таких макроскопических явлений, как индуцированные механическим сдвигом изменения. Типичные масштабы в расчетах на атомистическом уровне — 1 нс по времени и 1 нм по размерам. На этом уровне пока не удается моделировать равновесную структуру организованных растворов ПАВ, но компьютерные эксперименты позволяют получить детальную информацию о локальной структуре и некоторых кинетических аспектах процесса самоорганизации. В большинстве случаев исследования касаются предмицеллярных агрегатов ПАВ и дают сведения о конформациях и расположении молекул в масштабе расстояний около 1 нм. Изучаются, как правило, растворы индивидуальных ПАВ.^{27, 28, 183, 189–193}

Крупномасштабные молекулярно-динамические (МД) расчеты агрегации выполнены на атомистическом уровне для водных растворов хлоридов нонилтриметиламмония и эруцилбис(2-гидроксиэтил)метиламмония (50 молекул ПАВ, 3000 молекул воды);¹⁹¹ изучались механизм и кинетика образования мицелл в масштабе времени до 3 нс, исследовался эффект добавки салицилата натрия, анионы которого встраиваются в мицеллы между полярными группами основного (катионного) ПАВ и способствуют росту стержнеобразных агрегатов. В числе систем, для которых выполнены расчеты на атомистическом уровне, — смеси ПАВ с липидами.¹⁹⁴ Проводилось компьютерное моделирование обратных мицелл,¹⁹⁵ гексагональной и ламелярной фаз, межфазных слоев в системах, содержащих ПАВ. С помощью программного пакета GROMACS^{196, 197} осуществлено МД-моделирование бислоев катионных ПАВ в воде. Числа молекул ПАВ и воды составляли соответственно 242 и ~4000. Были оценены радиальные функции распределения, профили плотности, площади поверхности на молекулу ПАВ, коэффициенты диффузии; обнаружено значительное проникновение молекул воды и протонов в гидрофобное ядро,¹⁹⁸ чего не наблюдалось в случае анионных ПАВ.¹⁹⁹

Крупнозернистые модели позволяют осуществлять расчеты в более широких временном и пространственном диапазонах, чем атомистический подход, что дает возможность исследовать равновесные размеры агрегатов, рост стержнеобразных мицелл, образование везикул, кинетику процессов агрегации, сольubilизацию, фазовые переходы для двух- и трехкомпонентных систем, адсорбцию. Однако при этом химическая природа системы учитывается лишь качественно, и главное назначение расчетов — установление общих закономерностей агрегации и фазового поведения (в частности, для систем ПАВ–вода–масло),^{200, 201} а также проверка результатов приближенных аналитических теорий, таких как теории среднего поля.²⁰² Модели формулируются в решеточном и нерешеточном вариантах.²⁰³ Реализация последнего опирается обычно на методы, предложенные в работах да Гама, Габбинса и Смита с соавт.^{204, 205} Прототипом многих решеточных моделей является модель Ларсона.^{206, 207} В рамках решеточного подхода методом Монте-Карло изучались пленки смесей дифильных веществ,^{208, 209} моделировались конформационные переходы в трехкомпонентной смеси растворитель–дифильное вещество–полимер.²¹⁰ Мезоскопическое моделирование методами диссипативной динамики частиц^{211, 212} и с помощью модели решеточного газа,^{213, 214} динамические расчеты функционала плотности²¹⁵ расширяют возможности описания процессов самоорганизации в растворах ПАВ, расчета фазовых диаграмм и динамических свойств. С помощью сравнительно простых моделей крупнозернистого и мезоскопического уровня удалось воспроизвести многие черты поведения реальных систем и особенности влияния молекулярной структуры на макроскопические характеристики. Однако пока речь идет о качественном соответствии, и необходимо еще многое сделать, чтобы модели адекватно отражали химическую индивидуальность

компонентов системы. Важная и трудная задача состоит в «наведении мостов» между моделями разного уровня, включая атомистический.

VI. Вязкоэластичные растворы ПАВ

Благодаря тому что самоорганизация дифильных молекул в воде может приводить к различным структурам, растворы ПАВ демонстрируют большое разнообразие реологических свойств. Многие растворы даже при высоких концентрациях имеют вязкость незначительно выше, чем у воды, и ведут себя как простые ньютоновские жидкости. В некоторых же случаях уже при небольших концентрациях ПАВ растворы проявляют вязкоэластичные свойства.^{51, 53, 216–222}

Для разбавленного раствора, где мицеллы существуют как независимые агрегаты, изменение вязкости с увеличением концентрации ПАВ не очень значительно. В случае сферических мицелл оно передается формулой Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \varphi), \quad (6)$$

где η и η_0 — соответственно вязкости раствора и чистого растворителя, φ — объемная доля мицелл, рассчитанная с учетом гидратации молекул ПАВ. Приблизительно линейная зависимость от объемной доли (с несколько иным численным коэффициентом) выполняется также и для разбавленных растворов моодисперсных эллипсоидов вращения. Вклад межмицеллярных взаимодействий в вязкость разбавленного раствора зависит от концентрации квадратичным образом и сравнительно невелик. Даже в случае сильной гидратации мицелл (благодаря которой их эффективная объемная доля может увеличиться в 2–3 раза) вязкость 10%-ного раствора согласно формуле (6) должна превышать вязкость чистого растворителя не более чем вдвое. Однако сказанное справедливо лишь в том случае, если сохраняется режим разбавленного раствора. Немало систем, для которых при определенной, иногда небольшой, концентрации вид зависимости вязкости от состава резко изменяется, происходит переход к вязкоэластичному состоянию. Этот переход связан, как правило, с образованием длинных червеобразных мицелл, которые формируют сетку зацеплений. Имеется аналогия между червеобразными мицеллами и макромолекулами полимеров, хотя распределение последних по размерам для заданного образца постоянно, тогда как мицеллы представляют собой динамические образования, чьи размер и форма не фиксированы. Эти характеристики сильно зависят от концентрации ПАВ, природы противоионов, присутствия электролита, температуры; при определенных условиях рост мицелл может привести к их разветвлению. Длинные мицеллы могут легко разрываться и сливаться одна с другой. Указанные особенности мицеллярных систем обуславливают большую сложность их реологического поведения по сравнению с полимерными системами и создают дополнительные трудности в интерпретации.^{223, 224} Вязкоэластичные системы могут быть приготовлены смешением двух обычных разбавленных мицеллярных растворов (допустим, катионного и анионного ПАВ) или мицеллярного и солевого растворов, имеющих вязкость, близкую к вязкости воды, тогда как полученный раствор напоминает гель. Вязкоэластичное поведение демонстрируют растворы некоторых неионных и цвиттер-ионных ПАВ. Увеличению вязкости в особенности способствуют добавки солей с гидрофобными противоионами, встраивающимися между полярными группами ПАВ.^{53, 222, 225–228} Примером может служить комбинация бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и салицилата натрия, для которой максимальный эффект наблюдается при смешении равных объемов раствора ЦТАБ концентрации $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и раствора салицилата концентрации $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁵¹). Вязкоэластичные свойства, сохраняю-

щиеся и при высоких температурах, обнаруживают в присутствии солей растворы некоторых катионных ПАВ с ненасыщенными углеводородными радикалами.²¹⁸ Ведется интенсивный поиск новых ПАВ и смешанных систем, образующих вязкоэластичные растворы; эти исследования в большой степени стимулируются требованиями практики, поскольку вязкоэластичные растворы ПАВ находят разнообразное применение (в частности, в производстве косметических и моющих средств, в некоторых технологиях нефтедобычи, в качестве загустителей и смазок). При этом обычно желательно, чтобы искомые свойства достигались при небольшой концентрации ПАВ и сохранялись в широком диапазоне температур. О возросшем интересе к вязкоэластичным растворам ПАВ свидетельствуют многочисленные публикации последних лет и регулярно публикуемые обзоры.^{219–221}

Как показывает эксперимент, в широкой области составов после концентрации перехода c^* вязкость вязкоэластичных растворов ПАВ изменяется в зависимости от концентрации согласно степенному закону $\eta \propto (c/c^*)^x$, где $x = 1.5–8.5$, причем высокие значения x характерны для систем с заряженными неэкранированными мицеллами, низкие значения — для экранированных или неионных мицеллярных систем вблизи жидкокристаллической области. Для некоторых систем при увеличении концентрации ПАВ (или концентрации соли при фиксированном содержании ПАВ) вязкость проходит через максимум, а затем уменьшается (например, для растворов хлорида цетилпиридиния при увеличении концентрации салицилата натрия).⁵³ Немонотонную зависимость вязкости от состава связывают с возможным уменьшением контурной длины линейных мицелл или с образованием агрегатов разветвленной структуры.^{224, 229–231} Теоретические подходы к описанию вязкоэластичных мицеллярных растворов развиваются на основе предположения, что гибкость стержнеобразных агрегатов могут обеспечивать два механизма: рептация^{232–234} и разрыв–рекомбинация,^{223, 229} по-видимому, часто эти механизмы действуют одновременно. Показатели степени в скейлинговой зависимости вязкости от объемной доли ПАВ (ϕ) для двух механизмов различны: если превалирует рептация, то $\eta \propto \phi^{5.25}$; при доминирующей роли механизма разрыва–рекомбинации $\eta \propto \phi^{3.5}$ (см.²²³).

При анализе факторов, способствующих росту мицелл, полезными оказываются молекулярно-термодинамические модели, описанные в разделе IV, а также альтернативные подходы, которые позволяют оценивать концентрацию перехода сфера $\rightarrow$ цилиндр (вторую ККМ), рост стержнеобразных мицелл и зависимость среднего числа агрегации от состава. В соответствии с общими соотношениями (4), (5) образование длинных стержнеобразных мицелл может происходить только в том случае, если связанное с этим процессом уменьшение комбинаторной энтропии перекрывается понижением энергии Гиббса при переходе молекулы ПАВ из сферической «шапочки» в цилиндрическую часть мицеллы. Тенденцию к переходу сферических мицелл в сфероцилиндрические характеризуют параметром K , определяемым как

$$\ln K = g_{\text{cap}} \left(\frac{\Delta\mu_{\text{cap}}^\circ - \Delta\mu_{\text{cyl}}^\circ}{kT} \right). \quad (7)$$

Здесь g_{cap} — число молекул ПАВ в концевых сферических «шапочках» стержнеобразной мицеллы, $\Delta\mu_{\text{cap}}^\circ$ и $\Delta\mu_{\text{cyl}}^\circ$ — энергии Гиббса мицеллообразования в расчете на молекулу ПАВ в сферической «шапочке» и в бесконечном цилиндре. Величину в правой части выражения (7) можно определить как безразмерную (в единицах kT) энергию деления стержнеобразной мицеллы. Проведены экспериментальные оценки параметра K для ряда систем,^{156, 235, 236} получены данные о

его зависимости от температуры и содержания соли (с ростом концентрации соли параметр K увеличивается). Типичные значения K для систем, где наблюдается образование стержнеобразных мицелл, равны $10^8–10^{12}$. Если в большом количестве образуются длинные мицеллы, а концентрация раствора заметно выше ККМ, то зависимости среднечислового (g_n) и средневесового (g_w) чисел агрегации от общей мольной доли ПАВ в растворе (X) таковы:

$$g_n \approx K^{1/2} X^{1/2}; \quad g_w \approx 2 K^{1/2} X^{1/2}.$$

Распределение стержнеобразных мицелл по размерам характеризуется большой полидисперсностью (в отличие от распределения сферических агрегатов). В случае неионных ПАВ и сильно экранированных ионных мицелл, т.е. при значительном содержании соли, зависимостью K от состава раствора можно пренебречь, так что при росте стержнеобразных мицелл зависимость среднего числа агрегации (и соответственно средней длины мицеллы) от концентрации ПАВ носит степенной характер. Однако если концентрация соли мала, для растворов ионных ПАВ выделяется «разбавленный» режим, в котором мицеллы растут очень слабо, затем «полуразбавленный» режим быстрого роста, и только при дальнейшем увеличении концентрации закон роста становится степенным, как для сильно экранированных мицелл.^{148, 149}

Как следует из формулы (7), параметр перехода сфера $\rightarrow$ цилиндр (K) определяется разностью энергий Гиббса для двух различающихся геометрией частей мицеллы. Эта разность существенно меньше, чем сами энергии, и зависит от сравнительно тонких эффектов.¹⁵² Поэтому результаты моделирования роста мицелл гораздо более чувствительны к погрешностям в $\Delta\mu_{\text{cap}}^\circ$ и $\Delta\mu_{\text{cyl}}^\circ$, чем оценки ККМ. Значения K , найденные с помощью моделей агрегации, отличаются от определенных экспериментально.²⁶ Но в то же время модельные расчеты позволяют проследить, каким образом на рост мицелл влияют химическая структура ПАВ и состав раствора. Применение к длинным мицеллам модели, предложенной для червеобразных полимерных молекул в растворе,^{237–239} в сочетании с моделью мицеллообразования позволило описать вязкость разбавленных растворов n -додецилового эфира гексаэтиленоксида (неионного ПАВ) и приближенно оценить концентрацию перехода к полуразбавленным растворам, где длинные мицеллы начинают образовывать сетку зацеплений.²⁴⁰ Однако расчеты для растворов ионных ПАВ, проведенные недавно с помощью аналогичной модели, дали лишь качественное согласие с экспериментом.²⁴¹ Основные трудности при моделировании связаны с адекватным описанием распределения червеобразных мицелл по размерам, а также с оценкой их гибкости.

VII. Явления самоорганизации в растворах амфифильных полимеров и их смесей с низкомолекулярными ПАВ

Явления самоорганизации, приводящие к образованию нано- и мезоструктур различной морфологии, наблюдаются во многих полимерных растворах и расплавах и существенно влияют на поведение этих систем. Структура микрогетерогенностей — фактор, контролирующий свойства многих полимерных материалов и наноконструктов.²⁴² Изучение организованных полимерных структур представляет обширную самостоятельную область, остановимся лишь на некоторых направлениях исследований.

Имеется много общего в процессах самоорганизации в растворах низкомолекулярных ПАВ и амфифильных полимеров. Необходимое условие самоорганизации макромолекул (как и низкомолекулярных ПАВ) — наличие в их составе химически различных групп; простейшим примером могут

служить диблок-сополимеры АВ, состоящие из последовательности звеньев А, ковалентно связанной с последовательностью звеньев В. Многообразие более сложных структур включает линейные триблок-сополимеры типа АВА или АВС, мультиблочные сополимеры $(AB)_n$, гребнеобразные полимеры, в которых к основной цепи А привиты боковые цепи В, звездообразные полимеры, различные смешанные структуры. При плохой совместимости разнородных блоков сополимера в полимерных расплавах и растворах происходит микрофазное разделение, образуются области наноразмера, содержащие блоки преимущественно одного типа, причем морфология микрофаз может быть различной. Однако если в случае низкомолекулярных ПАВ для самоорганизации необходимо наличие в молекуле неполярной и полярной (или заряженной) групп, то самоорганизация макромолекулярной системы может происходить и при малых различиях в полярности блоков. Так, к мицеллообразованию могут быть способны сополимеры из двух малополярных органических блоков (например, блок-сополимер стирола и бутадиена) в органическом растворителе. Одно из различий между мицеллами высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений — больший размер первых, при этом радиус мицеллы и число молекул в ней растут с ростом длины образующих макромолекулу блоков. Ряд специфических черт, в особенности проявляющихся при малых концентрациях полимера, придает мицеллам из макромолекул повышенная способность длинных цепей изгибаться.

Пространственно неоднородные наноструктуры, образуемые амфифильными полимерами в растворах и расплавах, многообразны: сферические, цилиндрические и дискообразные мицеллы, везикулы, микрофазные жидкокристаллические области разного типа, сложные бинепрерывные структуры.^{1, 243} Многие амфифильные блок-сополимеры образуют в разбавленных водных растворах сферические мицеллы с ядром из неполярных звеньев и полярной короной.^{244–246} В зависимости от концентрации полимера, природы растворителя, присутствия других веществ возможно образование структур иной геометрии (цилиндры, диски). Гребнеобразные сополимерные макромолекулы с сильно притягивающимися боковыми группами способны образовывать ассоциированные сетки, а в разбавленных растворах коллапсируют.^{247, 248} Гидрофобно модифицированный водорастворимый полимер и низкомолекулярное ПАВ склонны образовывать смешанные мицеллы подобно двум ПАВ. При увеличении концентрации раствора вследствие связывания полимерной цепи одновременно со многими мицеллами может возникать пространственная сетчатая структура (мицеллярный гель). Такое явление, приводящее к очень сильному возрастанию вязкости раствора, наблюдается при добавлении к полиэлектролиту ПАВ противоположного заряда, тогда как добавка неионного ПАВ дает значительно меньший рост вязкости, а ПАВ одноименного с полиэлектролитом заряда вязкость не увеличивает. Иллюстрацией могут служить данные для гидрофобно модифицированного полиакрилата с добавками катионного, неионного или анионного ПАВ.²⁴⁹ Сополимеры, включающие ионные гидрофильные блоки, связываясь с ионным низкомолекулярным ПАВ противоположного заряда, при невысоких концентрациях могут организовываться в малые везикулы, где нейтрализованный полиион окружен гидрофильными блоками сополимера.^{250–255} В мицеллярных растворах сополимеров, содержащих помимо растворителя другое вещество, может наблюдаться явление солубилизации. Данные о солубилизующей способности мицелл ряда сополимеров обобщены в работе²⁵⁶.

В теоретических исследованиях самоорганизации в растворах полимеров ведущее место занимают теории самосогласованного среднего поля^{144, 242, 257–277} и феноменологи-

ческий скейлинговый подход.^{278, 279} Движущая сила микрофазного разделения — различие в энергиях взаимодействия однотипных и разнородных блоков ε_{ij} ($i, j = A, B$), которое характеризуют параметром взаимодействия Флори–Хаггинса

$$\chi_{AB} = \frac{z}{kT} \cdot \frac{\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2}.$$

Параметр χ_{AB} определяет (в единицах kT) изменение свободной энергии при образовании z смешанных контактов А–В между мономерными звеньями взамен однотипных А–А и В–В; z — число ближайших соседей-мономеров в конфигурационной ячейке сополимера. Положительные значения χ_{AB} свидетельствуют о стремлении блоков А и В к разделению (сегрегации), отрицательные значения — о склонности к смешению. Для систем, в которых отсутствуют специфические взаимодействия, типичны небольшие (заметно меньше единицы) положительные значения χ_{AB} (так, для пары стирол–изопрен $\chi \approx 0.1$). Степень сегрегации (слабая, сильная) характеризуется произведением $\chi_{AB}N$, где $N = N_A + N_B$ — общее число звеньев в полимерной цепи. Поскольку блоки связаны ковалентными связями, то в полимерном расплаве с положительным значением χ_{AB} возможно лишь микрофазное (а не макрофазное) разделение. Стремлению блоков А и В к разделению противостоит энтропийный фактор, так как образование микрофаз подразумевает ограничения на возможные конфигурации полимерных цепей и сопутствующее этому уменьшение энтропии. С изменениями энтропии вследствие конфигурационных ограничений связывают эластичность полимерных цепей и сеток. Полагая, что эластичность имеет чисто энтропийную природу, ее рассчитывают из конфигурационной статистики независимых гауссовых цепей.^{280, 281} Баланс энергетического и энтропийного факторов (межфазного натяжения и энтропийной «платы» за вытягивание полимерных клубков) определяет равновесный размер микрообластей и их геометрию. В случае сополимера АВ с близкими объемными долями цепей А и В микрофазное разделение приводит к ламелярной структуре, образованной вытянутыми полимерными цепями. Согласно оценкам теории среднего поля переход от неупорядоченной структуры к ламелярной для сополимера из N звеньев происходит при $\chi_{AB}N \approx 10.4–10.5$ (см.²⁴²). Асимметрия молекулы диблок-сополимера по составу (разная степень полимеризации блоков) порождает тенденцию к искривлению межфазной поверхности и изменению морфологии микрофаз. Переход от ламелярной структуры к гексагональной и кубической при изменении состава диблок-сополимера был предсказан уже ранними аналитическими теориями среднего поля, развитыми в пределе сильной сегрегации сополимеров ($\chi_{AB}N \rightarrow \infty$) Семеновым¹⁴⁴ и в пределе слабой сегрегации ($\chi_{AB}N$ ненамного больше, чем порог перехода порядка–беспорядок) — Лейблером.²⁵⁸ Спектральный метод численного решения уравнений теории самосогласованного среднего поля, разработанный позднее,^{260–269} позволил описывать микрофазы весьма сложной структуры и продемонстрировать, в частности, многообразие фазового поведения в режиме промежуточной сегрегации. Например, изменение доли звеньев А диблок-сополимера АВ от 0.5 до 0 или 1 при $\chi_{AB}N = 20$ дало следующее последовательность микрофаз: ламелярная L, бинепрерывная G (гироидная), гексагональная C (гексагонально упакованные цилиндры), кубическая S (сферы, упорядоченные в объемно-центрированную кубическую решетку). Согласно расчетам около фазовой границы L–G близка к устойчивости перфорированная ламелярная фаза (PL), где в слоях из блоков, концентрация которых ниже, имеются гексагонально упорядоченные каналы. Результаты этих теоретических предсказаний согла-

суются с экспериментом. Показано, что усиление сегрегации блоков диблок-сополимера вызывает изменение формы образующихся мицеллярных структур от сферической к цилиндрической и дискообразной.^{271, 272} При введении флуктуационных поправок теория самосогласованного поля блок-сополимеров в пределах слабой^{270, 273} или сильной²⁷⁴ сегрегации позволила описать стабильную гироидную фазу. Была развита теория микрофазного разделения в смесях блок-сополимеров и гомополимеров,^{275, 276} сформулирована теория, предсказывающая образование вторичных доменных структур в неупорядоченных мультиблочных сополимерах.²⁷⁷

В работах Бирштейн с соавт. проведены разносторонние теоретические исследования так называемых полимерных щеток (привитых полимерных монослоев), представляющих собой простейший пример равновесной пространственно неоднородной полимерной структуры.²⁸² Хорошие результаты в применении к различным системам дал метод численного самосогласования уравнений среднего поля, предложенный Схойтенсом и Флиром¹⁷⁵ и развитый в последующих работах.^{174, 283} Влияние селективности растворителя на морфологию микрофаз и размер доменов было изучено с привлечением метода скейлинга.^{282, 284–286} Исследовались, в частности, бинепрерывные структуры. Теория самосогласованного поля применялась к концентрированным растворам сополимеров в низкомолекулярном растворителе,^{287, 288} хотя концентрированные растворы изучены значительно меньше, чем разбавленные. На основе теории среднего поля в пределе сильной сегрегации сформулирована модель для аналитического описания набухания бинепрерывного геля в селективном растворителе.²⁸⁹ Развита теория гелеобразования ассоциирующих полимеров.^{290, 291}

В рамках теорий среднего поля и скейлингового подхода удалось установить важные закономерности влияния на процессы самоорганизации структуры макромолекул, их длины и жесткости, характера взаимодействий сегментов друг с другом и растворителем, концентрации компонентов. Однако эти подходы дают скорее качественную картину, а не количественное описание поведения конкретных систем с учетом химического строения компонентов и потенциалов межчастичных взаимодействий. Для решения подобных задач требуется переход на микроскопический уровень описания. К такому уровню приближается теория, развитая Хохловым с соавт. для ассоциирующих полиэлектролитов, молекулы которых состоят из гидрофильной цепи и распределенных вдоль нее боковых гидрофобных групп, способных в полярном растворителе агрегировать друг с другом.^{292, 293} В рамках этой теории, учитывающей различные вклады в свободную энергию ассоциации, описывается стабилизация агрегатов конечных размеров, аномальное гелеобразование при уменьшении числа ассоциирующих групп, микрофазное расслоение в полуразбавленных растворах, загустевание растворов при сдвиговых воздействиях, адсорбция полиэлектролитов на противоположно заряженной поверхности.

Большие возможности для учета особенностей структуры конкретных макромолекул и межмолекулярных взаимодействий дает метод интегральных уравнений. Интегральное уравнение RISM (Reference Interaction Site Model), предложенное Чандлером и Андерсеном как обобщение уравнения Орнштейна–Зернике для систем с многоцентровыми взаимодействиями,²⁹⁴ применялось к самоорганизующимся полимерсодержащим системам разного типа (уравнение PRISM). Изучались системы, содержащие макромолекулы и дисперсные частицы,^{295–297} заряженные сополимеры с различными типами распределения мономерных звеньев в макромолекуле (белковоподобные и статистические сополимеры, состоящие из двух типов мономерных звеньев: ассоциирующих электронейтральных гидрофобных и заря-

женных),^{298, 299} самоорганизующиеся гребнеобразные полимеры, полиэлектролиты в плохом растворителе.

Значительные успехи достигнуты в компьютерном моделировании агрегации в полимерных системах, которое проводится методами Монте-Карло, молекулярной динамики, броуновской динамики.^{234, 300–305} В численном моделировании полимерных систем широко используются простейшие модели молекул. Амфифильный полимер представляется составленным из бусинок двух сортов — гидрофобных и гидрофильных; располагая бусинки определенным образом, моделируют, например, блок-сополимер или гребнеобразный сополимер. С помощью подобной модели численными методами было показано, что коллапс гребнеобразных макромолекул с ассоциирующими боковыми цепями сопровождается микрофазным расслоением.³⁰⁶ При этом боковые цепи образуют сферические мицеллы, а основная цепь размещается на поверхности этих мицелл и вьется между ними. Применительно к полимерным щеткам разработана комбинация алгоритмов броуновской динамики (вариант мезоскопического подхода) и самосогласованного среднего поля.^{307, 308} Моделирование микрофазного разделения в щетках, способных к жидкокристаллическому упорядочению,³⁰⁰ подтвердило основные выводы выполненного ранее аналитического исследования.²⁸² Проведено систематическое сравнение результатов расчетов структурных и термодинамических характеристик, выполненных для простой модельной системы жесткоцепных полиионов методом Монте-Карло и с помощью интегральных уравнений RISM. Для описания поведения полимерных цепей в присутствии коллоидных частиц развит самосогласованный гибридный метод, являющийся комбинацией атомистического метода Монте-Карло и численного решения интегрального уравнения RISM.³⁰⁹

* * *

Исследования растворов смесей ПАВ, несомненно, будут интенсивно развиваться, сближаясь с работами по изучению процессов самоорганизации в других жидких или «мягких» объектах. В ближайшие годы можно ожидать значительных успехов в этой области при объединении теоретических исследований с физическим и компьютерным экспериментом.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-33050) и Программы «Ведущие научные школы РФ» (грант НШ-676.2003.3).

Литература

1. B.Jonsson, B.Lindman, K.Holmberg, B.Kronberg. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*. Wiley, Chichester; New York, 2001
2. R.G.Laughlin. *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*. Academic Press, London; San Diego, 1994
3. *Mixed Surfactant Systems*. (Eds P.M.Holland, D.N.Rubingh). American Chemical Society, Symposium Series, Vol. 501, Washington, DC, 1992
4. E.F.Marques, O.Regev, A.Khan, B.Lindman. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100-102**, 83 (2003)
5. S.Lang. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 12 (2002)
6. I.Chevalier. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 3 (2002)
7. Y.-Y.Luk, N.L.Abbott. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 267 (2002)
8. *Mixed Surfactant Systems*. (Eds K.Ogino, M.Abe). Surfactant Science Series, Vol. 46, Marcel Dekker, New York, 1993
9. A.Khan, E.F.Marques. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 402 (2000)
10. J.D.Hines. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 350 (2001)

11. I.W.Hamley. *Introduction to Soft Matter. Polymers, Colloids, Amphiphils and Liquid Crystals*. Wiley, Chichester, 2000
12. M.J.Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2nd Ed. Wiley, New York, 1989
13. P.Lesieur, M.A.Kiselev, L.I.Barsukov, D.Lombardo. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 623 (2000)
14. P.C.Griffiths, M.L.Whatton, R.J.Abbott, W.Kwan, A.R.Pitt, A.M.Howe, S.M.King, R.K.Heenan. *J. Colloid Interface Sci.*, **215**, 114 (1999)
15. F.Li, G.Z.Li, J.B.Chen. *Colloids Surf., A*, **145**, 167 (1998)
16. M.Avdeev, V.Garamus, L.Rosta, L.Smirnova, N.Smirnova. *Physica B*, **276-278**, 341 (2000)
17. S.Salaniwal, S.T.Cui, P.T.Cummings, H.D.Cochran. *Langmuir*, **17**, 1784 (2001)
18. J.Merta, V.M.Garamus, A.I.Kuklin, R.Willumeit, P.Stenius. *Langmuir*, **16**, 10061 (2000)
19. P.C.Griffiths, J.A.Roe, R.L.Jenkins, J.Reeve, A.Y.F.Cheung, D.G.Hall, A.R.Pitt, A.M.Howe. *Langmuir*, **16**, 9983 (2000)
20. M.J.Blandamer, B.Briggs, P.M.Cullis, J.B.F.N.Engberts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5146 (2000)
21. C.C.Ruiz, J.Aguilar. *Langmuir*, **16**, 7946 (2000)
22. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*. Химия, С.-Петербург, 1992
23. C.Tanford. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2469 (1974)
24. J.N.Israelachvili, D.J.Mitchell, B.W.Ninham. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 1525 (1976)
25. D.Blankschtein, A.Shiloach, N.Zoeller. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 294 (1997)
26. R.Nagarajan, E.Ruckenstein. In *Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures*. (Eds J.V.Sengers, R.F.Kayser, C.J.Peters, H.J.White Jr.). IUPAC, Elsevier, Amsterdam, 2000. P. 589
27. J.C.Shelley, M.Y.Shelley. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **5**, 101 (2000)
28. R.Rajagopalan. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 357 (2001)
29. N.A.Smirnova. *Colloids Surf., A*, **183-185**, 635 (2001)
30. Н.А.Усольцева. *Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура*. Изд-во Ивановского гос. ун-та, Иваново, 1994
31. А.Г.Морачевский, Т.Г.Чурюсова, Е.П.Соколова, Г.Г.Черник. В кн. *Химия и термодинамика растворов*. Вып. 6. (Под ред. А.Г.Морачевского, Л.С.Лилича). Изд-во Ленингр. гос. ун-та, Ленинград, 1986. С. 121
32. R.M.Clapperton, B.T.Ingram, R.H.Ottewill, A.R.Rennie. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 268 (1992)
33. C.D.Eads, L.C.Robosky. *Langmuir*, **15**, 2661 (1999)
34. P.Baglioni, L.Dei, L.Kevan, E.Rivara-Minten. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 180 (1992)
35. J.L.Palous, M.Turmine, P.Letellier. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5886 (1998)
36. J.F.Rathman, J.F.Scamhorn. *Langmuir*, **3**, 372 (1987)
37. I.W.Osborne-Lee, R.S.Schechter, W.H.Wade, Y.Barakat. *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 60 (1985)
38. T.Asakawa, K.Johten, S.Miyagishi, M.Nishida. *Langmuir*, **4**, 136 (1988)
39. H.Lange. *Kolloidn. Zh.*, **131**, 96 (1953)
40. K.Shinoda. *J. Phys. Chem.*, **58**, 541 (1954)
41. J.H.Clint. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **71**, 1327 (1975)
42. К.Р.Савчук, И.Б.Пукинский, Н.А.Смирнова. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4*, (2), 62 (2002)
43. B.W.Barry, J.C.Morrison, G.F.J.Russell. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 554 (1970)
44. M.Alexeeva, T.Churjusova, N.Smirnova, A.Vlasov. *Fluid Phase Equilib.*, **136**, 173 (1997)
45. K.L.Stellner, J.F.Scamhorn. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 566 (1986)
46. M.Bergström, J.S.Pedersen. *Langmuir*, **14**, 3754 (1998)
47. Y.Nakama, F.Harusawa, I.Murotani. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 717 (1990)
48. J.G.Weers, J.F.Rathman, D.R.Scheuing. *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 832 (1990)
49. M.Kakitani, T.Imae, M.Furusaka. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16018 (1995)
50. M.S.Bakshi, R.Crisantino, R.De Lisi, S.Milioto. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6914 (1993)
51. H.Hoffmann, G.Ebert. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 902 (1988)
52. S.Hofmann, A.Rauscher, H.Hoffmann. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **95**, 153 (1991)
53. H.Hoffmann. *ACS Symp. Ser.*, **578**, 2 (1994)
54. H.Hoffmann. *Surf. Sci. Ser.*, **44**, 169 (1992)
55. H.Hoffmann, S.Hofmann, J.C.Illner. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **97**, 103 (1994)
56. H.Maeda, R.Kakehashi. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **88**, 275 (2000)
57. H.Maeda. *Colloids Surf., A*, **109**, 263 (1996)
58. N.A.Smirnova, B.Murch, I.B.Pukinsky, T.G.Churjusova, M.V.Alexeeva, A.Yu.Vlasov, L.V.Mokrushina. *Langmuir*, **18**, 3446 (2002).
59. P.Mukerjee, A.Y.S.Yang. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1388 (1976)
60. N.Funasaki, S.Hada. *J. Phys. Chem.*, **87**, 342 (1983)
61. W.Guo, B.M.Fung, Sh.D.Christian, E.K.Guzman. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 244 (1992)
62. M.Aoudia, S.M.Hubig, W.H.Wade, R.S.Schechter. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 255 (1992)
63. M.Bergström, J.S.Pedersen. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8502 (1999)
64. E.W.Kaler, A.K.Murthy, B.E.Rodrigues, J.A.N.Zasadzinski. *Science*, **245**, 1371 (1989)
65. J.-B.Huang, B.-Y.Zhu, M.Mao, P.He, J.Wang, X.He. *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 354 (1999)
66. J.Oberdisse, G.Porte. *Phys. Rev. E*, **56**, 1965 (1997)
67. M.Gradzielski, M.Muller, V.Bergmeier, H.Hoffmann, E.Hoinkis. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1416 (1999)
68. H.N.W.Lekkerkerker. *Physica A*, **159**, 319 (1989)
69. M.Winterhalter, W.Helfrich. *J. Phys. Chem.*, **96**, 327 (1992)
70. H.Hoffmann, C.Thunig, P.Schmiedel, U.Munkert. *Langmuir*, **10**, 3972 (1994)
71. J.Hao, H.Hoffmann, K.Horbaschek. *J. Phys. Chem.*, **104**, 10144 (2000)
72. E.F.Marques, O.Regev, A.Khan, M.G.Miguel, B.Lindman. *Macromolecules*, **32**, 6626 (1999)
73. H.Kunieda, K.Shinoda. *J. Phys. Chem.*, **82**, 1710 (1978)
74. E.W.Kaler, K.L.Herrington, A.K.Murthy, J.A.N.Zasadzinski. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992)
75. F.Ricoul, M.Dubois, I.Belloni, T.Zemb. *Langmuir*, **14**, 2645 (1998)
76. F.Ricoul, M.Dubois, T.Zemb, D.Plusquellec. *Eur. Phys. J.*, **4**, 333 (1998)
77. R.M.Minardi, P.C.Schulz, B.Vuano. *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 589 (1998)
78. T.Waernheim, B.Bergenstaahl, U.Henriksson, A.C.Malmvik, P.Nilsson. *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 233 (1987)
79. Ю.Г.Морозова, Т.Г.Чурюсова, Н.А.Смирнова. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4*, (2), 55 (2002)
80. D.G.Marangoni, A.P.Rodenhiser, J.M.Thomas, J.C.T.Kwak. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 194 (1992)
81. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии*. (Под ред. К.Миттеля). Мир, Москва, 1980
82. K.Shinoda, E.Hutchinson. *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962)
83. D.N.Rubingh. In *Solution Chemistry of Surfactants. Vol. 1*. (Ed. K.L.Mittal). Plenum, New York, 1979. P. 337
84. M.E.Haque, A.R.Das, A.K.Rakshit, S.P.Moulik. *Langmuir*, **12**, 4084 (1996)
85. M.J.Rosen, Q.Zhou. *Langmuir*, **17**, 3532 (2001)
86. A.Shiloah, D.Blankschtein. *Langmuir*, **13**, 3968 (1997)
87. A.Shiloah, D.Blankschtein. *Langmuir*, **14**, 4105 (1998)
88. Т.В.Харитонова, Н.И.Иванова, Б.Д.Сумм. *Коллоид. журн.*, **64**, 249 (2002)
89. J.D.Hines, R.K.Thomas, P.R.Garrett, G.K.Rennie, J.Penfold. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8834 (1998)
90. L.Huang, P.Somasundaran. *Langmuir*, **13**, 6683 (1997)
91. M.L.Corrin, W.D.Harkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947)
92. M.Nakagaki, T.Honda. In *Structure/Performance Relationships in Surfactants*. (Ed. M.J.Rosen), American Chemical Society, Washington, 1984. P. 73
93. H.Maeda. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 18 (2001)

94. D.F.Evans, D.J.Mitchell, B.W.Ninham. *J. Phys. Chem.*, **88**, 6344 (1984)
95. D.G.Hall, P.Meares, C.Davidson, E.Wyn-Jones, J.Taylor. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 128 (1992)
96. H.Maeda. *J. Colloid Interface Sci.*, **258**, 390 (2003)
97. Y.Moroi, K.Motomura, R.Matuura. *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 111 (1974)
98. Л.В.Мокрушина, Н.А.Смирнова, М.В.Алексеева, У.Мессов. *Журн. физ. химии*, **75**, 1095 (2001)
99. J.C.Eriksson, M.Bergström, M.Persson. *Russ. J. Phys. Chem.*, **77**, (Suppl. 1), S87 (2003)
100. М.В.Алексеева, Т.Я.Барт, А.Г.Морачевский, Н.А.Смирнова. *Вестн. СПбГУ. Сер. 4*, (3), 54 (1999)
101. J.F.Scamehorn. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 392 (1992)
102. K.L.Stellner, J.C.Amante, J.F.Scamehorn, J.H.Harwell. *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 186 (1988)
103. J.C.Amante, J.F.Scamehorn, J.H.Harwell. *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 243 (1991)
104. N.Kallay, M.Pastuovic, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 452 (1985)
105. X.-J.Fan, P.Stenius, N.Kallay, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 571 (1988)
106. N.Kallay, X.-J.Fan, E.Matijevic. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **40**, 257 (1986)
107. J.M.Peacock, E.Matijevic. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 548 (1980)
108. W.E.F.Gerbacia. *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 556 (1983)
109. I.Krznaric, J.Bozic, N.Kallay. *Croat. Chim. Acta*, **52**, 183 (1979)
110. S.I.Chou, J.H.Bae. *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 192 (1983)
111. K.Tsujii, N.Saito, T.Takeuchi. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2287 (1980)
112. M.Hato, K.Shinoda. *J. Phys. Chem.*, **77**, 378 (1973)
113. Y.Moroi, T.Oyama, R.Matuura. *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 103 (1977)
114. K.Tsujii, K.Okahashi, T.Takeuchi. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1437 (1982)
115. H.Kawasaki, K.Okuma, H.Maeda. *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 419 (2002)
116. И.И.Гермашева. В кн. *Успехи коллоидной химии*. (Под ред. А.И.Русанова). Химия, Ленинград, 1991. С. 82
117. N.J.Nishikido. *J. Colloid Interface Sci.*, **136**, 401 (1990)
118. N.A.Smirnova. *Fluid Phase Equilib.*, **110**, 1 (1995)
119. N.A.Smirnova, T.G.Churjusova. *Langmuir*, **11**, 3327 (1995)
120. M.V.Alexeeva, T.G.Churjusova, L.V.Mokrushina, N.A.Smirnova. *Langmuir*, **12**, 5263 (1996)
121. N.Smirnova, A.Vlasov. *Fluid Phase Equilib.*, **158-160**, 511 (1999)
122. Н.А.Смирнова. *Журн. физ. химии*, **71**, 77 (1997)
123. Н.А.Смирнова, Т.Г.Чурюсова, А.Г.Морачевский. *Журн. физ. химии*, **70**, 1212 (1996)
124. Н.А.Смирнова, И.В.Смирнова. *Журн. физ. химии*, **73**, 1841 (1999)
125. Н.А.Смирнова, И.В.Смирнова, А.Ю.Власов. *Журн. физ. химии*, **74**, 1236 (2000)
126. Н.А.Смирнова. *Молекулярные теории растворов*. Химия, Ленинград, 1987
127. C.Tanford. *The Hydrophobic Effect*. Wiley, New York, 1980
128. E.Ruckenstein, R.Nagarajan. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2622 (1975)
129. J.C.Eriksson, S.Ljungren, U.Heriksson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **81**, 833 (1985)
130. E.Ruckenstein, R.Nagarajan. *J. Phys. Chem.*, **85**, 3010 (1981)
131. R.Nagarajan. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **26**, 205 (1985)
132. R.Nagarajan. *ACS Symp. Ser.*, **501**, 54 (1992)
133. S.Puvvada, D.Blankschtein. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3710 (1990)
134. S.Puvvada, D.Blankschtein. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5579 (1992)
135. A.Shiloach, D.Blankschtein. *Langmuir*, **14**, 1618 (1998)
136. A.Shiloach, D.Blankschtein. *Langmuir*, **14**, 7166 (1998)
137. I.Reif, M.Mulqueen, D.Blankschtein. *Langmuir*, **17**, 5801 (2001)
138. A.I.Rusanov. *Colloids Surf., A*, **76**, 7 (1993)
139. C.Tsonopoulos. *Fluid Phase Equilib.*, **186**, 185 (2001)
140. Д.С.Яковлев, В.А.Андреев, Н.А.Смирнова. *Журн. физ. химии*, **77**, 1797 (2003)
141. I.Szleifer, A.Ben-Shaul, W.M.Gelbart. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3597 (1985)
142. I.Szleifer, A.Ben-Shaul, W.M.Gelbart. *J. Chem. Phys.*, **86**, 7094 (1987)
143. I.Szleifer, D.Kramer, A.Ben-Shaul, W.M.Gelbart, S.A.Safran. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6800 (1990)
144. А.Н.Семенов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **88**, 1242 (1985)
145. D.F.Evans, B.W.Ninham. *J. Phys. Chem.*, **87**, 5025 (1983)
146. D.J.Mitchell, B.W.Ninham. *Langmuir*, **5**, 1121 (1989)
147. H.Ohshima. *J. Colloid Interface Sci.*, **247**, 18 (2002)
148. F.C.MacKintosh, S.A.Safran, P.A.Pincus. *Europhys. Lett.*, **12**, 697 (1990)
149. J.Narayanan, C.Manohar, F.Kern, F.Lequex, S.F.Candau. *Langmuir*, **13**, 5235 (1997)
150. B.A.Shuber, E.W.Kaler, N.J.Wagner. *Langmuir*, **19**, 4079 (2003)
151. R.Tuinier. *J. Colloid Interface Sci.*, **258**, 45 (2003)
152. A.Heindl, H.-H.Kohler. *Langmuir*, **12**, 2464 (1996)
153. J.F.Rathman, J.F.Scamehorn. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5807 (1984)
154. B.W.Ninham, V.Yaminsky. *Langmuir*, **13**, 2097 (1997)
155. D.Stigter. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2480 (1974)
156. P.J.Missel, N.A.Mazer, M.C.Carey, G.B.Benedek. *J. Phys. Chem.*, **93**, 8354 (1989)
157. А.Ю.Власов, Ш.Миягаши, Е.П.Соколова. *Изв. АН. Сер. физ.*, **59**, 21 (1995)
158. A.I.Victorov, A.Firoozabadi. *AIChE J.*, **42**, 1753 (1996)
159. A.I.Victorov, N.A.Smirnova. *Fluid Phase Equilib.*, **158-160**, 471 (1999)
160. А.И.Викторов, Н.А.Смирнова. *Журн. прикл. химии*, **71**, 685 (1998)
161. M.Mulqueen, D.Blankschtein. *Langmuir*, **16**, 7640 (2000)
162. J.D.Heines. *Langmuir*, **16**, 7575 (2000)
163. S.A.Safran, P.A.Pincus, D.Andelman, F.C.MacKintosh. *Phys. Rev.*, **43**, 1071 (1991)
164. M.Bergström. *Langmuir*, **12**, 2454 (1996)
165. P.K.Yuet, D.Blankschtein. *Langmuir*, **12**, 3802 (1996)
166. D.Duque, P.Tarazona, E.Chacon. *Langmuir*, **14**, 6827 (1998)
167. W.M.Gelbart, A.Ben-Shaul. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13169 (1996)
168. N.Zoeller, L.Lue, D.Blankschtein. *Langmuir*, **13**, 5258 (1997)
169. X.-S.Li, J.-F.Lu, Y.-G.Li, J.-C.Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2817 (1999)
170. A.I.Rusanov, F.M.Kuni, A.K.Shchekin. *Colloids Surf., A*, **128**, 13 (1997)
171. А.И.Русанов, А.П.Гринин, Ф.М.Куни, А.К.Щекин. *Журн. общей химии*, **72**, 651 (2002)
172. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.П.Гринин, А.К.Щекин. *Коллоид. журн.*, **64**, 670 (2002)
173. А.П.Гринин, А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щекин. *Коллоид. журн.*, **65**, 168 (2003)
174. G.J.Fleer, M.A.Cohen-Stuart, J.M.H.M.Scheutjens, T.V.Cosgrove, B.Vincent. *Polymers at Interfaces*. Chapman and Hall, London, 1993
175. J.M.H.M.Scheutjens, G.J.Fleer. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1619 (1979)
176. F.A.M.Leermakers, P.P.A.van der Schoot, J.M.H.M.Scheutjens, J.Lyklema. In *Surfactants in Solution*. (Ed. K.L.Mittal). Vol. 7. Plenum, New York, 1989. P. 238
177. F.A.M.Leermakers, J.Lyklema. *Colloids Surf., A*, **67**, 239 (1992)
178. I.Szleifer, M.I.Carignano. In *Advances in Chemical Physics*. (Eds. I.Prigogine, S.A.Rice). Wiley, New York, 1996. P. 174
179. M.R.Böhmer, L.K.Koopal, J.Lyklema. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9569 (1991)
180. C.M.Wijmans, P.Linse. *Langmuir*, **11**, 3748 (1995)
181. A.D.Mackie, A.Z.Panagiotopolous, I.Szleifer. *Langmuir*, **13**, 5022 (1997)
182. S.Mohanty, H.T.Davis, A.V.McCormick. *Langmuir*, **17**, 7160 (2001)
183. A.D.MacKerell Jr. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1846 (1995)
184. J.Böcker, J.Brickmann, P.Bopp. *J. Phys. Chem.*, **98**, 712 (1994)
185. D.W.R.Gruen. *J. Phys. Chem.*, **89**, 146 (1985)
186. S.Karaborni, J.P.O'Connell. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2624 (1990)
187. P.A.Hassan, J.V.Yakhmi. *Langmuir*, **16**, 7187 (2000)
188. R.G.Larson. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 361 (1997)
189. J.C.Shelley, K.Watanabe, M.L.Klein. *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 103 (1990)

190. B.Jönsson, O.Edholm, O.Teleman. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2259 (1986)
191. J.-B.Mailliet, V.Lacher, P.V.Coveney. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5277 (1999)
192. H.Kuhn, B.Breitzke, H.Rehage. *J. Colloid Polym. Sci.*, **276**, 824 (1998)
193. D.P.Tieleman, D.van der Spoel, H.J.C.Berendsen. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6380 (2000)
194. K.-P.Schneider, S.Eisenblatter. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 325 (1999)
195. J.Faeder, B.M.Ladanyi. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1033 (2000)
196. E.Lindahl, B.Ness, D.van der Spoel. *J. Mol. Mod.*, **7**, 306 (2001)
197. H.J.C.Berendsen, D.van der Spoel, R.Van Drunen. *Comput. Phys. Commun.*, **91**, 43 (1995)
198. D.S.Yakovlev, E.S.Boek, G.C.Maitland, N.A.Smirnova. In *Thermodynamics 2003. Abstracts*. Cambridge, 2003. P. 15
199. E.S.Boek, A.Jusufi, H.Loewen, G.C.Maitland. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9413 (2002)
200. R.G.J.Larson. *J. Phys. II*, **6**, 1441 (1996)
201. A.D.Mackie, K.Onar, A.Z.Panagiotopoulos. *Langmuir*, **14**, 2684 (1998)
202. P.Linse, V.Lobaskin. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3917 (2000)
203. D.Frenkel, B.Smith. *Understanding Molecular Dynamics Simulations: from Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 1996
204. M.M.T.da Gama, K.C.Gubbins. *Mol. Phys.*, **59**, 1175 (1986)
205. S.Karaborni, B.Smit. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 411 (1996)
206. R.G.J.Larson. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2411 (1985)
207. R.G.J.Larson. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2833 (1994)
208. H.Stettin, H.-J.Mogel, C.V.Care. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 20 (1996)
209. D.Chowdhury, P.K.Maiti, S.Sabhapandit, P.Taneja. *Phys. Rev. E*, **56**, 667 (1997)
210. D.E.Jennings, Y.A.Kuznetsov, E.G.Timoshenko, K.A.Dawson. *J. Chem. Phys.*, **108**, 1702 (1998)
211. R.D.Groot, P.B.Warren. *J. Chem. Phys.*, **107**, 4423 (1997)
212. E.G.Flekkey, P.V.Coveney, G.De Fabritiis. *Phys. Rev. E*, **62**, 2140 (2000)
213. B.M.Bogosian, P.V.Coveney, P.J.Love. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **456**, 1431 (2000)
214. H.D.Chen, B.M.Bogosian, P.V.Coveney, M.A.Nekovee. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **456**, 2043 (2000)
215. J.G.E.M.Fraaije, B.A.C.van Vlimmeren, N.M.Maurits, M.Postma, O.A.Evers, C.Hoffmann, P.Altevogt, G.Goldbeck-Wood. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4260 (1996)
216. M.E.Cates, S.J.Candau. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 6869 (1990)
217. R.D.Koehler, S.R.Raghavan, E.W.Kaler. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11035 (2000)
218. S.R.Raghavan, E.W.Kaler. *Langmuir*, **17**, 300 (2001)
219. W.Richtering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 446 (2001)
220. L.M.Walker. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6**, 451 (2001)
221. J.Yang. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 276 (2002)
222. T.Shikata, M.Shiohara, Sh.Imai. *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 367 (2003)
223. M.E.Cates. *ACS Symp. Ser.*, **578**, 32 (1994)
224. F.Lequeux, S.J.Candau. *ACS Symp. Ser.*, **578**, 51 (1994)
225. W.-J.Kim, S.-M.Yang. *Langmuir*, **16**, 6084 (2000)
226. N.K.Pokhriyal, J.V.Joshi, P.S.Goyal. *Colloids Surf., A*, **218**, 201 (2003)
227. Ч.Мо, Н.Н.Кочурова. *Журн. прикл. химии*, **74**, 186 (2001)
228. S.May, Y.Bohbot, A.Ben-Shaul. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8648 (1997)
229. L.J.Magid. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4064 (1998)
230. F.Kern, F.Lequeux, R.Zana, S.J.Candau. *Langmuir*, **10**, 1714 (1994)
231. G.Porte, R.Gomati, O.El Haitamy, J.Appell, J.Marignan. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5746 (1986)
232. M.Doi, S.W.Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford, 1981
233. P.G.de Gennes. *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
234. Ю.Я.Готлиб, А.А.Даринский, Ю.Е.Светлов. *Физическая кинетика макромолекул*. Химия, Ленинград, 1986
235. P.J.Missel, N.A.Mazer, G.B.Benedek, C.Y.Young, M.C.Carey. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980)
236. P.J.Missel, N.A.Mazer, G.B.Benedek, M.C.Carey. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1264 (1983)
237. J.Appell, G.Porte. *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 492 (1982)
238. O.Kratky, G.Porod. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106 (1949)
239. H.Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York, 1971
240. T.R.Carale, D.Blankschtein. *J. Phys. Chem.*, **96**, 459 (1992)
241. М.В.Алексеева, Ю.Л.Орлов, Т.В.Уланова. В кн. *Тезисы докладов XIV Международной конференции по химической термодинамике*. Санкт-Петербург, 2002. С. 457
242. F.S.Bates, G.H.Fredrickson. *Phys. Today*, **52**, 32 (1999)
243. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. (Eds P.Alexandridis, B.Lindman). Elsevier, Amsterdam, 1999
244. E.Raspaud, D.Lairez, J.P.Carton. *Macromolecules*, **27**, 2956 (1994)
245. K.Mortensen, J.S.Pedersen. *Macromolecules*, **26**, 85 (1993)
246. Л.В.Дубровина, Г.И.Тимофеева, Л.М.Бронштейн, Д.А.Чернышов, Т.П.Брагина, П.М.Валецкий, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 870 (1999)
247. С.В.Бушин, В.Н.Цветков, Э.П.Астапенко, С.А.Диденко, В.В.Зуев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **40**, 58 (1998)
248. Н.А.Калинина, В.П.Склизкова, И.Г.Силинская, Н.Д.Кожурникова, Н.Д.Степина, С.И.Кленин, В.В.Кудрявцев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 707 (2001)
249. V.Magny, I.Iliopoulos, R.Audebert, L.Piculle, B.Lindman. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **89**, 118 (1992)
250. Е.А.Литманович, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **373**, 350 (2000)
251. В.А.Касаикин, Е.А.Литманович, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **367**, 359 (1999)
252. В.А.Касаикин, В.А.Ефремов, Ю.А.Захарова, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Докл. АН*, **354**, 498 (1997)
253. Ю.А.Захарова, М.В.Отдельнова, И.И.Алиев, А.М.Вассерман, В.А.Касаикин. *Коллоид. журн.*, **64**, 170 (2002)
254. Е.А.Лысенко, Т.К.Бронич, А.Е.Еisenberg, V.A.Kabanov, A.V.Kabanov. *Macromolecules*, **31**, 4511 (1998)
255. А.В.Лезов, А.Б.Мельников, Г.Е.Полушина, Е.И.Рюмцев, Е.А.Лысенко, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1481 (2001)
256. R.Nagarajan. *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 23 (2001)
257. E.Helfand. *J. Chem. Phys.*, **62**, 999 (1975)
258. L.Leibler. *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)
259. K.M.Hong, J.Noolandi. *Macromolecules*, **14**, 727 (1981)
260. G.H.Fredrickson, L.Leibler. *Macromolecules*, **22**, 1238 (1989)
261. G.H.Fredrickson. *Macromolecules*, **24**, 3456 (1991)
262. I.W.Hamley, F.S.Bates. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6813 (1994)
263. M.W.Matsen, M.Schick. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994)
264. M.W.Matsen, M.Schick. *Macromolecules*, **27**, 6761 (1994)
265. M.W.Matsen, F.S.Bates. *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)
266. M.W.Matsen. *J. Chem. Phys.*, **108**, 785 (1998)
267. G.H.Fredrickson, F.S.Bates. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2775 (1997)
268. M.Laradji, A.C.Shi, J.Noolandi, R.C.Desai. *Macromolecules*, **30**, 3242 (1997)
269. J.Noolandi, A.C.Shi, P.Linse. *Macromolecules*, **29**, 5907 (1996)
270. M.Laradji, R.C.Desai, A.C.Shi, J.Noolandi. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 202 (1998)
271. I.Nyrkova, A.Khokhlov, M.Doi. *Macromolecules*, **26**, 3601 (1993)
272. A.Semenov, I.Nyrkova, A.Khokhlov. *Macromolecules*, **28**, 7491 (1995)
273. S.T.Milner, P.D.Olmsted. *J. Phys. II*, **7**, 249 (1997)
274. P.D.Olmsted, S.T.Milner. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 829 (1995)
275. H.W.Xi, S.T.Milner. *Macromolecules*, **29**, 2404 (1996)
276. A.E.Lichtman, A.N.Semenov. *Macromolecules*, **30**, 7273 (1997)
277. A.N.Semenov, A.E.Lichtman. *Macromolecules*, **31**, 9058 (1998)
278. П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
279. А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989

280. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953
281. M.DoI. *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford, New York, 1996
282. Т.М.Бирштейн, В.М.Амосков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **42**, 2286 (2000)
283. С.М.Wijmans, J.M.Scheutjens, E.B.Zhulina. *Macromolecules*, **25**, 2657 (1992)
284. Е.Б.Жулина, Т.М.Бирштейн. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **28**, 2589 (1986)
285. Е.Б.Жулина, Т.М.Бирштейн. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 1524 (1987)
286. Т.М.Birschtein, E.B.Zhulina. *Polymer*, **31**, 1312 (1990)
287. C.I.Huang, T.P.Lodge. *Macromolecules*, **31**, 3556 (1998)
288. K.J.Hanley, T.P.Lodge, C.I.Huang. *Macromolecules*, **33**, 5918 (2000)
289. A.I.Victorov, C.J.Radke, J.M.Prausnitz. *Mol. Phys.*, **100**, 2277 (2002)
290. A.Semenov, M.Rubinstein. *Macromolecules*, **31**, 1373 (1998)
291. M.Rubinstein, A.Semenov. *Macromolecules*, **34**, 1058 (2001)
292. I.I.Potemkin, V.V.Vasilevskaya, A.R.Khokhlov. *J. Chem. Phys.*, **111**, 2809 (1999)
293. И.И.Потемкин, К.Б.Зельдович, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **42**, 2265 (2000)
294. H.C.Andersen, D.Chandler. *J. Chem. Phys.*, **57**, 1918 (1972)
295. M.Fuchs, K.S.Schweizer. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, R239 (2002)
296. Л.В.Жеренкова, П.Г.Халатур, А.Р.Хохлов. *Коллоид. журн.*, **59**, 613 (1997)
297. N.P.Shusharina, P.G.Chalatur, A.R.Khokhlov. *J. Chem. Phys.*, **113**, 7006 (2000)
298. A.R.Khokhlov, P.G.Khalatur. *Physica A*, **249**, 253 (1998)
299. A.R.Khokhlov, P.G.Khalatur. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3456 (1999)
300. А.А.Даринский, А.И.Тупицына, Т.М.Бирштейн, М.Г.Сафьяникова, В.М.Амосков, I.Emri. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 1135 (2003)
301. P.G.Khalatur, A.R.Khokhlov, D.A.Mologin, P.Reineker. *J. Chem. Phys.*, **119**, 1232 (2003)
302. R.D.Groot, W.G.M.Agterof. *J. Chem. Phys.*, **100**, 1657 (1994)
303. Д.А.Мологин, П.Г.Халатур, А.Р.Хохлов. *Журн. физ. химии*, **72**, 887 (1998)
304. P.G.Khalatur, A.R.Khokhlov. *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 877 (1996)
305. Ю.Н.Коваленко, Д.А.Мологин, П.Г.Халатур. *Коллоид. журн.*, **62**, 797 (2000)
306. V.V.Vasilevskaya, A.A.Klochov, P.G.Khalatur, A.R.Khokhlov, G.ten Brinke. *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 389 (2001)
307. M.G.Saphiannikova, V.A.Pryamitsyn, T.Cosgrove. *Macromolecules*, **31**, 6662 (1998)
308. M.G.Saphiannikova, V.A.Pryamitsyn, T.M.Birshtein. *Macromolecules*, **33**, 2740 (2000)
309. P.G.Khalatur, L.V.Zherenkova, A.R.Khokhlov. *Eur. Phys. J. B*, **5**, 881 (1998)

PHASE BEHAVIOUR AND SELF-ORGANISATION FORMS OF SOLUTIONS OF SURFACTANT MIXTURES

N.A.Smirnova

Department of Chemistry, St.Petersburg State University

26, Universitetskoye prosp., Petrodvorets, 198504 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428-6939

The avenues of the current research of solutions of surfactant mixtures are discussed. The attention is focused on thermodynamic and molecular-statistic modelling of the self-organisation forms and the phase behaviour. The review covers methods for predicting the properties of mixed micellar solutions on the basis of the data on solutions of pure surfactants; the methods for calculation of the size, shape and composition distribution of micelles using quasi-chemical models that take into account the molecular characteristics of the components, and study of surfactant solutions by computer experiment. Theoretical approaches to the description of self-organisation phenomena in solutions of amphiphilic polymers and their mixtures with low-molecular-mass surfactants are discussed.

Bibliography — 309 references.

Received 17th May 2004