

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

БЕКЕТОВА ДАРЬЯ ИГОРЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА КАЛИЯ В СМЕШАННЫХ
МИКРОЭМУЛЬСИЯХ TERGITOL NP-4 +АОТ В Н-ДЕКАНЕ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2014

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1. Области применения водорастворимых ультрадисперсных порошков и наночастиц солей.....	10
1.2. Получение ультрадисперсных порошков и наночастиц.....	12
1.2.1. Физико-химические основы массовой кристаллизации (уравнение Гиббса-Томсона (Кельвина))	13
1.2.2. «Традиционные» способы массовой кристаллизации	15
1.2.3. Криогенная кристаллизация	16
1.3. Темплатный синтез и кристаллизация	17
1.3.1. Виды темплатов	17
1.3.2. Системы на основе ПАВ.....	22
1.3.3. Структурные параметры обратных мицелл, определяющие размер и морфологию частиц.....	27
1.3.4. Кристаллизация малорастворимых солей	38
1.3.5. Получение наночастиц водорастворимых солей.....	42
1.3.6. Использование смешанных мицелл.....	46
1.3.7. Испарительная кристаллизация из микроэмульсий	49
1.3.8. Механизм кристаллизации в обратных микроэмульсиях.....	51
Глава 2. Экспериментальная часть	62
2.1. Материалы.....	62
2.1.1. Приготовление КАОТ	62
2.1.2. Характеризация КАОТ.....	63
2.2. Характеризация микроэмульсий	64
2.2.1. Определение гидродинамического диаметра мицелл.....	64
2.2.2. Определение межфазного натяжения.....	68
2.2.3. Определение содержания воды в микроэмульсии	69
2.2.4. Определение содержания калия и натрия в микроэмульсиях Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + NaAOT.....	70
2.2.5. Анализ распределения ионов Na^+ и K^+ между поверхностным слоем и ядром мицеллы	71
2.3. Методики микроэмульсионной кристаллизации и характеризации порошков KNO_3	77
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	79
3.1. Свойства обратных микроэмульсий Tergitol NP-4 + co-ПАВ	79
3.1.1. Влияние температуры на гидродинамический диаметр мицелл и межфазное натяжение	79

3.2. Характеризация порошков KNO_3 , полученных кристаллизацией из простых и смешанных микроэмульсий.....	86
3.2.1. Влияние соПАВ на морфологию порошков KNO_3	86
3.3. Области солубилизации и кристаллизации нитрата калия в микроэмульсиях Tergitol NP-4 + АОТ	88
3.4. Влияние условий кристаллизации на размер и морфологию порошков.....	90
3.5. Химический состав и структура образцов	93
3.6. Физико-химические закономерности кристаллизации KNO_3 в смешанных микроэмульсиях.....	97
3.6.1. Скорость испарения воды из обратных микроэмульсий	97
3.6.2. Изменение размера и состава в начале кристаллизации	101
3.6.3. Изменение размера и состава мицелл в процессе кристаллизации	104
3.6.4. Размер зародыша и его влияние на размер и морфологию частиц в порошке..	107
3.6.5. Ионообменные процессы в смешанных микроэмульсиях.....	109
3.7. Численное моделирование ионообменных процессов.....	111
3.8. Общая схема микроэмульсионной кристаллизации	114
3.9. Перспективы развития микроэмульсионной кристаллизации	116
3.9.1. Кристаллизация KNO_3 в циклическом и непрерывном режимах	116
3.9.2. Кристаллизация KNO_3 в дизельном топливе	117
3.9.3. Кристаллизация нитрата аммония	118
Заключение	122
Основные результаты и выводы.....	122
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	141

Список сокращений

MCM-41 – Mobil composition of matter N 41 – мезопористый силикатный материал

kcps – (kilo counts per second) тысяч фотонов в секунду

V_s/V_o – солюбилизационная емкость, отношение объема водной псевдофазы к объему всей системы

W – отношение молярных концентраций воды и ПАВ ($W=[H_2O]/[ПАВ]$)

ВВ – взрывчатые вещества

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ЖК – жидкокристаллический

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ПАВ – поверхностно-активное вещество

со-ПАВ – поверхностно-активное вещество, сопутствующее основному

Упомянутые в работе поверхностно-активные вещества:

Aliquat 336 – хлорид метилтриоктиламмония

Igepal CO 520 – оксиэтилированный нонилфенол, средняя степень оксиэтилирования 5

KAOT – бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат калия

NaAOT – аэрозоль ОТ, бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

OP-10 – октилфениловый эфир декаэтиленгликоля

Span 80 – сорбитан олеат

Tween 20 – полиоксиэтилированный сорбитанмонолаурат

Yb(DEHSS)₃ - бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат иттербия

ДДБС – додецилбензолсульфонат натрия

ДДС – додецилсульфат натрия

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид

Аббревиатуры методов исследования:

CVD – (chemical vapour deposition) химическое осаждение из газовой фазы

NNLS – non-negatively constrained least squares (метод неотрицательных наименьших квадратов)

PVD – (physical vapour deposition) вакуумное напыление из газовой фазы

SAED – selected area electron diffraction – электронная дифракция на выбранных участках

ИММК – изотермическая микроэмульсионная массовая кристаллизация

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ФКС – фотон-корреляционная спектроскопия

Введение

Актуальность работы. Развитие новых подходов к получению ультрадисперсных порошков нитратов щелочных металлов и аммония актуально в связи с их широким применением в качестве окислителей в пиротехнических составах, промышленных взрывчатых веществах и твердом ракетном топливе. Уменьшение размеров частиц окислителя во всех случаях приводит к улучшению потребительских характеристик высокоэнергетических композиционных материалов.

Перспективным подходом к увеличению дисперсности порошков является кристаллизация солей в нанореакторах и темплатах, в качестве которых применяют эмульсии (прямые, обратные и множественные), микроэмульсии*, растворы полимеров, монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Кристаллизация в ограничивающих объемах позволяет целенаправленно регулировать размер и морфологию кристаллов. Из всего многообразия микроэмульсионные системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются самыми популярными. Основным структурным элементом обратной микроэмульсии является обратная мицелла** – своеобразный динамический нанореактор. Полярная полость мицеллы создает ограничивающий объем (3-10 нм), который легко регулируется содержанием водной псевдофазы (0.5-5 об.%). Молекулы ПАВ, образующие поверхностный слой мицеллы, способны адсорбироваться на растущую наночастицу и влиять, таким образом, на ее морфологию. Микроэмульсии широко используются для получения наночастиц малорастворимых соединений, однако, до сих пор не описаны микроэмульсионные способы получения ультрадисперсных порошков водорастворимых солей. Известны работы [1-4], в которых композиты наночастиц солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , Na_2HPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , Na_2S и NaX (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в матрице анионного ПАВ бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия

*Микроэмульсия – оптически изотропная, микрогетерогенная и термодинамически устойчивая дисперсная система, состоящая из смеси воды, масла и ПАВ с диаметром капель от 1 до 100 нм. В обратных микроэмульсиях дисперсионной средой является масло, а дисперсной фазой – капельки воды.

**Обратная мицелла - ассоциат, состоящий из несколько десятков или тысяч молекул ПАВ, гидрофильные группы которого формируют ядро, а гидрофобные – внешнюю оболочку.

(NaAOT) получали полным испарением растворителя (чаще всего н-гексана или толуола) и воды из микроэмульсии. Таким образом, возможности микроэмульсий еще исчерпаны не в полной мере. Введение в поверхностный слой мицеллы, сформированного базовым ПАВ, со-ПАВ различного типа (неионных, ионных, гидрофильных или гидрофобных) открывает новые дополнительные возможности регулирования дисперсности и морфологии образующихся кристаллов.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» (№ V.44.4.) при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00511).

Целью данной работы является получение ультрадисперсных порошков и исследование физико-химических закономерностей кристаллизации нитрата калия в простых и смешанных мицеллах, образованных гидрофобными неионным Tergitol NP-4 (базовый ПАВ) и анионным NaAOT (со-ПАВ). Поставленная цель определила следующие **задачи**:

1. Получение ультрадисперсных порошков нитрата калия методом изотермической массовой кристаллизации в смешанных (Tergitol NP-4 +NaAOT) микроэмульсиях:
 - исследование свойств исходных микроэмульсий;
 - определение условий проведения кристаллизации (влияние температуры, солюбилизационной емкости^{*}, концентрации соли и типа со-ПАВ);
 - характеристика полученных порошков.
2. Исследование физико-химических закономерностей кристаллизации KNO_3 в простых и смешанных микроэмульсиях;
 - определение скорости испарения воды;
 - анализ составов и размеров мицелл в микроэмульсиях на различных стадиях кристаллизации;

^{*}Солюбилизационная емкость обычно характеризуется двумя параметрами: V_s/V_o - отношением объема солюбилизированной водной фазы (V_s) к общему объему органической фазы (V_o), или W - отношение молярных концентраций воды и ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$.

- численное моделирование электростатических взаимодействий для оценки возможности протекания ионообменных процессов ($\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$) между ядром и поверхностным слоем мицеллы.

Научная новизна. Установлены основные физико-химические закономерности изотермической кристаллизации KNO_3 в простых и смешанных микроэмульсиях на основе Tergitol NP-4 и NaAOT. В смешанных микроэмульсиях формируются зародыши меньшего размера, и для начала кристаллизации требуются достижения больших пересыщений (до 13 М). Показано, что образование малых зародышей связано с обратимым обменом ионов $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ между ядром и поверхностным слоем мицеллы. Блокировка граней $hk0$ анионами AOT⁻ в процессе кристаллизации приводит к анизотропному росту кристаллитов и увеличению дисперсности порошков.

Практическая значимость. Установленные физико-химические закономерности позволяют варьированием условий микроэмульсионной кристаллизации получать ультрадисперсные порошки KNO_3 заданного размера и морфологии (в том числе при использовании дизельного топлива в качестве растворителя). Показана возможность получения стабильных органоэмульсий KNO_3 . Разработанная методика может быть использована для получения ультрадисперсных порошков других водорастворимых солей. В частности, продемонстрирована возможность получения ультрадисперсных порошков нитрата аммония. Полученные системы могут быть использованы как модельные при исследовании влияния дисперсности окислителей на потребительские свойства энергоемких композитных материалов.

На защиту выносятся:

- результаты получения и характеристики порошков нитрата калия;
- результаты исследования физико-химических закономерностей кристаллизации нитрата калия в простых и смешанных микроэмульсиях;
- результаты численного моделирования процесса обмена ионов между поверхностным слоем и ядром мицеллы.

Личный вклад автора. В диссертации изложены результаты исследований, выполненных соискателем как самостоятельно, так и в сотрудничестве с соавторами. Планирование работы и обсуждение полученных результатов

проводилось совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей осуществлялась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011), I-ой Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011), Всероссийской конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений», посвященной памяти В.В. Бахирева (Бийск, 2011), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения Г.А. Коковина (Новосибирск, 2011), Международной молодежной конференции «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (Новосибирск, 2012), III-й Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2013), XXV-й Всероссийской конференции «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013), II-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структур функциональных материалов» (Новосибирск, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи и 8 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Общий объем работы составляет 140 страниц, включая 48 иллюстраций и 16 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 181 наименование.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Области применения водорастворимых ультрадисперсных порошков и наночастиц солей

Водорастворимые соли используются во многих отраслях промышленности и науки (рис. 1). На протяжении многих лет нитраты щелочных металлов и аммония находят свое применение в качестве окислителей в промышленных взрывчатых веществах (ВВ) и пиротехнических составах. В последнее время эти соли стали использоваться в качестве твердотельных электролитов в ионике. Получение наноразмерных материалов является актуальной темой, поскольку уменьшение размеров таких объектов способствует улучшению физико-химических показателей и проявлению необычных свойств в сравнении с объемным материалом [5-7].

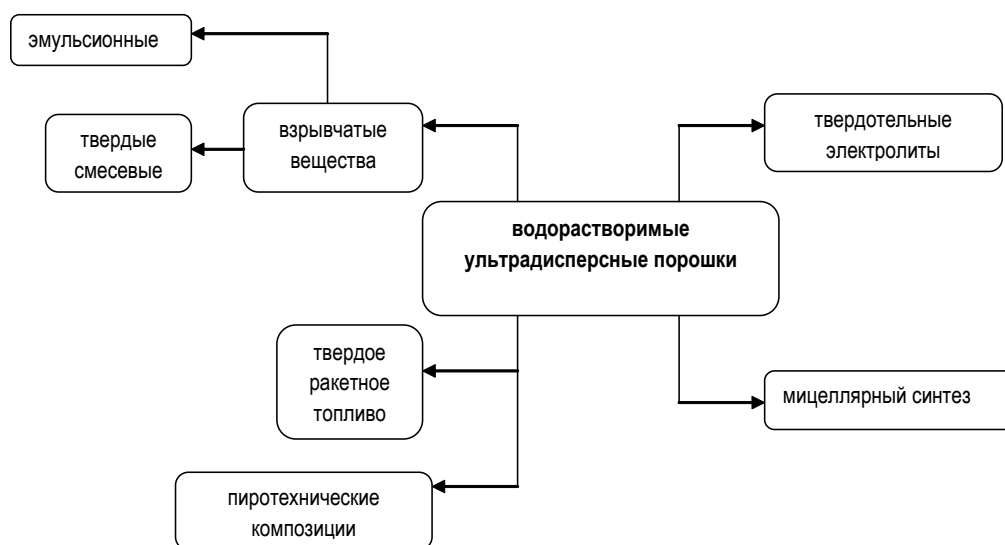


Рис. 1. Области применения водорастворимых ультрадисперсных порошков.

Промышленные взрывчатые вещества. Широкое применение эмульсионных ВВ обусловлено прежде всего их низкой стоимостью и безопасностью использования. Вместе с тем они обеспечивают высокое качество дробления пород [8-10]. В развитых странах до 80% взрывных работ ведется эмульсионным способом. В России этот показатель составляет 35-40% (до 190 тысяч тонн в год). Основным компонентом ВВ является нитрат аммония или нитраты щелочных металлов, а наиболее распространенным восстановителем – дизельное топливо. Для повышения эффективности ВВ разрабатываются различные способы: 1)

введение в состав ВВ добавок - высокодисперсных порошков металлов, нитратов щелочных металлов [11]; 2) использование гранулированного пористого порошка нитрата аммония [12].

Уменьшение размеров частиц окислителя способствует увеличению электропроводимости, химической активности, теплопроводности, а также снижению температуры плавления, увеличению скорости детонации, дробящей способности и т.д. Однако эмульсионные ВВ непригодны для проведения взрывных работ в породах с повышенной прочностью. В этом плане более перспективными ВВ являются твердые смесевые вещества с повышенной плотностью, поскольку они обладают наибольшей бризантностью* [13]. Повышенная плотность достигается введением в межгранульное пространство порошка окислителя с повышенной дисперсностью.

Твердые ракетные топлива. Компонентами твердого ракетного топлива могут быть нитраты щелочных металлов или аммония [14], ультрадисперсные металлические порошки или полимеры. При добавлении порошка наноразмерных частиц алюминия и использовании двойного окислителя (перхлорат аммония + нитрат аммония) значительно снижается время воспламенения топлива, а добавка нитрата аммония приводит к уменьшению содержания газообразных хлорсодержащих продуктов [15, 16]. Замена крупнодисперсного перхлората аммония на более мелкодисперсный (размер частиц ≈ 50 мкм) позволяет ускорить показатели скорости горения в 1.5 – 2 раза [17].

Пиротехнические составы. Порошки нитратов щелочных металлов находят свое применение в составе пиротехнических композитов. Исследование композиционных материалов твердых топлив, таких как гексоген и нитрат аммония с размером частиц ≈ 1 мкм и 100 нм показало, что характеристики горения энергонасыщенных образцов изменяются с увеличением дисперсности следующим образом: температура горения нанокомпозита составляет не более, чем 1700 °С, в то время как композита, состоящего из микроразмерных компонентов, - превышает 2000 °С [18, 19].

*Бризантность - способность ВВ производить при взрыве местное дробление твердой среды, прилегающей непосредственно к заряду.

Твердотельные электролиты. Нитраты щелочных металлов также широко применяются в ионике. Среди электролитов особое внимание уделяется твердым электролитам, обладающим высокой механической прочностью, термостабильностью и ионной проводимостью. Их применение возможно в химических источниках тока, газовых сенсорах и других электрохимических устройствах [20, 21]. Проводимость ионных соединений увеличивается при допировании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к ионной соли. Высокая проводимость композитов типа ионная соль-оксид (MX-A) обусловлена размерными эффектами. Известно, что чем выше дисперсность оксидной добавки, тем выше проводимость.

Поскольку для нитратов щелочных металлов характерны фазовые переходы с ориентационным разупорядочением в анионной подрешетке, данные соединения применяют в качестве ионных проводников. Ориентационное разупорядочение сопровождается увеличением свободного объема в кристаллах, и как следствие, происходит увеличение коэффициента диффузии и ионной проводимости. В ряду нитратов проводимость возрастает в следующей последовательности: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$.

1.2. Получение ультрадисперсных порошков и наночастиц

В последнее время нанотехнология зарекомендовала себя как передовое направление и по праву считается самостоятельной областью. Поскольку наноматериалы обладают свойствами [22], отличными от макрообъектов, предложено много методов получения наночастиц. Известна следующая классификация методов получения наночастиц: подход «снизу-вверх» заключается в сборке наночастиц из отдельных атомов, а подход «сверху-вниз» основан на «дроблении» крупных частиц до наноразмерных. К методам «снизу-вверх» относятся газофазный синтез с последующей конденсацией паров, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, химическое и физическое осаждение пленок из газовой фазы (PVD и CVD), плазмы или жидких растворов на подложку, электроосаждение пленок и покрытий, термическое разложение (пиролиз), детонационный синтез, а к методам «сверху-вниз» - механический помол, кристаллизация аморфных сплавов, интенсивная

пластическая деформация, электрохимическое травление, упорядочение твердых растворов и нестехиометрических соединений и др. Кристаллизация из растворов является наиболее простым, доступным, надежным и недорогим методом синтеза наночастиц.

Характеристики кристалла (размер, размерное распределение, пространственная ориентация) определяются, главным образом, условиями, в которых протекает самая ранняя стадия осаждения – зародышеобразование или нуклеация.

Процесс кристаллизации основан на переходе вещества из газообразного, жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое, или из одной полиморфной модификации в другую (рекристаллизация). Условия, при которых протекает процесс, определяются видом диаграммы состояния, т.е. вещество необходимо переохладить (или перегреть) или задать пересыщение кристаллизующимся веществом для снижения растворимости кристаллизующейся фазы. Таким образом, происходит зарождение новой фазы – образование центров кристаллизации.

1.2.1. Физико-химические основы массовой кристаллизации (уравнение Гиббса-Томсона (Кельвина))

Для получения ультрадисперсных порошков необходимо создание большого числа зародышей и затормаживание их роста. Зародыши формируются в растворе при пересыщении за счет охлаждения горячих насыщенных растворов (политермическая кристаллизация) или удаления части растворителя путем выпаривания (изотермическая кристаллизация). Первый вид кристаллизации основан на разнице растворимости веществ. Так как растворимость большинства соединений уменьшается с понижением температуры, то при охлаждении возникает пересыщение, в результате которого выделяются кристаллы. Изотермическая кристаллизация является более подходящим способом получения соединений, так как при одинаковой температуре нагрева форма кристаллов претерпевает незначительные изменения в отличие от кристаллизации при охлаждающем режиме.

Начало кристаллизации характеризуется наличием кристаллизационных центров или зародышей. С точки зрения термодинамики равновесное состояние системы определяется минимумом свободной энергии (1):

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi R^3 \left(\frac{q\Delta T}{T_0}\right) + 4\pi R^2 \sigma \quad (1)$$

где R – радиус зародыша, T_0 – температура плавления, T – температура кристаллизации, σ – поверхностная энергия, q – удельная теплота плавления. Максимум изменения свободной энергии зародыша от его радиуса $\Delta F(R)$ достигается при критическом значении радиуса зародыша $R_{кр.}$:

$$R_{кр.} = \frac{2\sigma T_0}{q(T_0 - T)} \quad (2)$$

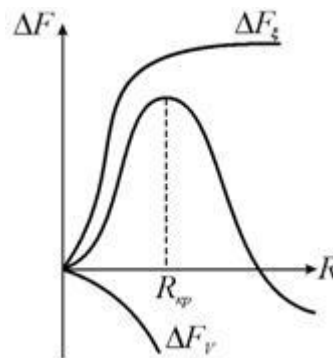


Рис 2. Максимум свободной энергии, отвечающий критическому размеру радиуса зародыша.

Все центры кристаллизации, имеющие размер зародыша менее $R_{кр.}$, неустойчивы, поскольку при их росте свободная энергия увеличивается. Соответственно, все зародыши с радиусом более $R_{кр.}$ будут расти, так как при этом свободная энергия уменьшается.

Было показано, что каждой степени пересыщения соответствует определенный размер зародышей. Следовательно, если зародыши имеют сферическую форму, то размер зародыша должен удовлетворять уравнению Гиббса-Томсона (Кельвина) (3):

$$C_r \approx C \exp\left(\frac{2\sigma}{r} \frac{V_m}{RT}\right) \quad (3)$$

где C_r и C – растворимость вещества в виде частиц размером r и в виде макрофазы соответственно, V_m – молярный объем, σ – поверхностная энергия, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Таким образом, увеличение дисперсности частиц приводит к повышению растворимости [23].

Процесс кристаллизации описывается в рамках остwaldовского созревания или автокатализа. При остwaldовском созревании (процесс начинается после стадии зародышеобразования) происходит рост крупных частиц за счет растворения мелких. Диаметр меньшей частицы и размер канала, обеспечивающего доступ к большей частице, определяют возможность ее переноса и дальнейшего роста кристалла. Протекание автокаталитического процесса также связано с размером агрегата: частица большего размера может выступать в роли катализатора за счет большей площади поверхности, следовательно, процесс роста протекает быстрее на крупных частицах. Как правило, все процессы следуют друг за другом: нуклеация, автокатализ и созревание.

1.2.2. «Традиционные» способы массовой кристаллизации

Явление кристаллизации известно с конца XIX в., и с этого момента предлагается все больше практических подходов к получению кристаллов. К традиционным способам кристаллизации солей относится медленное охлаждение, изотермическая кристаллизация, вымораживание, высаливание и химический способ (последний применяется для получения кристаллов малорастворимых солей).

Медленное охлаждение раствора широко применяется для выделения веществ, растворимость которых увеличивается с ростом температуры. [24-27]. Для снижения температуры раствора применяют обратные холодильники с водяным охлаждением, иногда специальные шарики с хладоагентом [28].

Также широко используется метод *изотермической* кристаллизации. Данная процедура заключается в частичном удалении растворителя при выпаривании. Изотермическая кристаллизация чаще всего применяется для солей с обратным характером зависимости растворимости от температуры [29].

Пересыщение раствора с последующей кристаллизацией можно также вызвать добавлением к раствору вещества, понижающего растворимость выделяемой соли. Такой способ называется *высаливанием*. Обычно высаливающее

вещество вводят в виде насыщенного раствора, поскольку твердый высаливатель может выступать в качестве затравки для начала кристаллизации.

В некоторых случаях кристаллизацию проводят при температуре ниже 0 °С. Такой способ называется *вымораживанием*.

Пересыщение также можно создать путем проведения *химической реакции*. Полученное вещество выделяется из раствора в виде кристаллической фазы. Данный метод используется в аналитической практике и в ряде технологических схем. Чаще всего так получают малорастворимые соли, поскольку они кристаллизуются в широком диапазоне пересыщений. Варьируя условия кристаллизации, можно изменить скорость кристаллизации и, таким образом, получить порошки с частицами различной формы.

1.2.3. Криогенная кристаллизация

Помимо традиционных способов кристаллизации в последнее время активно применяется метод криогенного помола. Вещества, охлажденные до температуры жидкого азота, становятся хрупкими и легко дробятся ударным воздействием или истиранием. Полученные этим способом препараты обладают равномерным дисперсным составом и хорошей сыпучестью. Данный подход начал развиваться совсем недавно и хорошо зарекомендовал себя в производстве высокодисперсных лекарственных веществ [30]. С ростом дисперсности измельчаемого материала возрастает площадь поверхности взаимодействия, что способствует увеличению растворимости в биологических жидкостях, повышению терапевтической активности препарата и уменьшению дозы приема.

Криогенная кристаллизация основана на кристаллизации веществ при низких температурах и имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами получения мелкодисперсных веществ, так как значительно уменьшаются удельные энергозатраты. Кроме того, жидкая криогенная среда препятствует агрегации частиц (то есть объединению однородных или разнородных частиц в одно целое посредством физических сил сцепления), при этом также сохраняются и физико-химические характеристики измельчаемого материала. А при использовании в качестве охладителя жидкого азота обеспечивается инертность среды, и улучшаются санитарные условия труда.

Для криогенной кристаллизации обычно применяется трехкомпонентная система «сверхкритическая жидкость-растворитель-растворенное вещество». В статье [31] исследуются процессы, протекающие при распылении раствора лекарственного вещества в жидкий азот. В результате распыления происходит образование гидрата и льда, растворитель удаляется сублимацией, а оставшиеся высокодисперсные кристаллы по размеру не превышают 5 мкм.

Следует отметить, что с помощью традиционных методов кристаллизации не всегда удается получить мелкодисперсные материалы, в то время как, используя метод криогенной кристаллизации, можно получить наноразмерные порошки. К недостаткам криогенной кристаллизации можно отнести необходимость специфического оборудования.

1.3. Темплатный синтез и кристаллизация

В настоящее время кристаллизация в нанореакторах – органических матрицах - позволяет получать ультрадисперсные порошки различного размера и морфологии без особых усилий. Для получения наночастиц определенного размера и формы часто применяют органические матрицы. Такие структуры или темплаты (от англ. «template» – шаблон) ограничивают рост и агрегацию частиц, а также защищают от воздействия окружающей среды. Благодаря удобству получения наноматериалов, темплатный синтез получил широкое распространение.

1.3.1. Виды темплатов

Для получения частиц различной морфологии применяют темплаты различных видов: биомолекулы, полимеры, структуры ПАВ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, самоорганизованные монослои, хиральные наноповерхности и т.д.

Монослои Ленгмюра – это слой амфифильных молекул, образовавшихся путем самосборки. Для их формирования применяют резорцинарен [32] дендрон-каликсарен, политиофены [33] фуллерены и т.д. В монослоях, сформированных с помощью дендрон-каликсаренов, были получены кристаллы CaCO_3 с полиморфной модификацией ватерита [34]. Было показано, что важную роль в формировании той или иной полиморфной модификации играет плотность упаковки монослоя и плотность поверхностного заряда. Изменение расстояний между функциональными группами в монослоях Ленгмюра позволяет использовать их на

стадии зародышеобразования для выбора предпочтительной полиморфной модификации или роста определенной кристаллической грани [35].

Использование в качестве темплата поверхностных монослоев 1-октадециламина позволило провести кристаллизацию сульфата калия [36]. Исследование морфологии в зависимости от добавок солей (K_2HPO_4 , KCl, KBr, KI, KNO_3 и KSCN) показало, что K_2HPO_4 не оказывает существенного влияния на форму частиц, а в присутствии NO_3^- и SCN^- кристаллы сжимаются и разрушаются.

В отличие от монослоев Ленгмюра *самоорганизующиеся монослои (COM)* неподвижно зафиксированы на поверхности. Большое значение для COM играет функциональная группа ПАВ и длина алкильной цепи. Например, с помощью функциональных групп $-COO^-$, $-OH^-$, $-SO_3^-$, $-PO_3^{2-}$ можно контролировать на начальном этапе ориентацию зародыша и последующий рост кристаллических граней кальцита [35]. Также самоорганизующиеся монослои активно применяются с целью улучшения свойств имеющегося материала. Импланты из нержавеющей стали марки 316L с нанесенными слоями октановой, октадекановой, 16-гидроксилгексадекановой, 12-аминододекановой, 1,12-додекандикарбоновой кислот [37] обладают большей биосовместимостью, так как терминальные группы монослоев не подвержены образованию мостиков и доступны для различных органических молекул.

Известны работы по кристаллизации на наноструктурированных *хиральных поверхностях* [38]. В статье [39] описана кристаллизация энантиомерных композитов: на специально подготовленную подложку с золотом наносятся хиральные слои (+)-L- или (-)-D-цистеина, а в качестве прекурсора используется раствор, содержащий рацемическую смесь гистидина. В итоге, один энантиомер кристаллизуется в явном избытке. Отмечено также изменение морфологии и ориентации кристаллов при кристаллизации чистых энантиомеров гистидина.

Еще один популярный класс темплатов составляют *коллоидные кристаллы*. Они представляют собой дисперсии частиц твердой фазы в жидкости, в которых частицы, несмотря на наличие жидкой среды, пространственно упорядочены и образуют кристаллическую решетку того или иного типа [40]. Например, полистирольные коллоидные кристаллы могут быть матрицей для получения кристаллического фосфата кальция, карбоната кальция или оксида цинка [41, 42].

Аморфный прекурсор кристаллизуется в свободных полостях коллоидного кристалла, копируя его морфологию.

Коллоидные кристаллы могут быть модифицированы с помощью различных полимерных добавок. В зависимости от добавки пространственно изменяется форма темплата или характер взаимодействий органической матрицы темплата. Недавно были опубликованы результаты работ Manners I. и сотр. [43], в которых была показана самосборка несимметричных блок-сополимеров коллоидных нанокристаллов (ферроценилдиметилсилана - PFDMS) с цилиндрическими мицеллами PFDMS. Благодаря тому, что концевые группы этих цилиндров остаются активными к добавке блок-сополимера и дальнейшему контролируемому разрастанию, можно получить структуры с множеством цилиндров. Так, добавление в раствор PFDMS₄₃/гексан эквивалентного количества полимера PFDMS₅₃-b-PI₆₃₇ (PI –полиизопрен) приводит к присоединению полимеров к ядру. В таком случае можно получить содержащие 4, 6, 8 и т.д. цилиндрические блок-сополимерные мицеллы, свойства которых будут зависеть от присоединенной группы.

Биомолекулы, образующие полые капсулы (например, ферритин – белковый комплекс), также используются для осаждения широкого круга кристаллов внутри полостей. Эти соединения обладают достаточно жесткой формой и строением, что позволяет контролировать процесс кристаллизации во внутреннем пространстве. Knez и др. сообщают об использовании внутренней полости вируса табачной мозаики в качестве матрицы для синтеза металлических нанопроволок [44]. В литературе также описано получение нанопроволок CdS, ZnS и сплавов металлов CoPt, FePt, обладающих магнитными и полупроводниковыми свойствами в матрице бактериофага M13 вируса ДНК [45].

Биомолекулы и органические добавки используют также в качестве поверхностных блокаторов. Nancollas и сотр. исследовали влияние белка амелогенина на кристаллический рост гидроксиапатита [46]. Амелогенин играет важнейшую роль в образовании зубной эмали, выступая в качестве «цементирующего» вещества. За счет синергетических взаимодействий между амелогенином и нанокристаллитами фосфата кальция образующиеся композиты не распадаются, а прочно сшиваются и ориентируются параллельно друг другу. Также

в работе [47] продемонстрирована селективная адсорбция формамида на различных кристаллических гранях моноклинных наночастиц CuO. На ранней стадии первичные наночастицы CuO самоорганизуются и ориентируются вдоль единственного направления (001), далее кристаллиты объединяются по трем направлениям, образуя 3D-ориентированный монокристалл.

Несмотря на то, что биотемплаты демонстрируют высокую эффективность в синтезе монокристаллов, данный метод ограничивается использованием только нативных темплатов в качестве начальных материалов. К тому же размер и структурная геометрия полученных кристаллов строго ограничивается размерами биотемплатов. Известным аналогом биологических темплатов является класс *блок-сополимеров*, собирающихся в сферические, цилиндрические, ламеллярные матрицы наноструктур, размеры которых близки к макроскопическим. В литературе описывается осаждение фосфата кальция в присутствии двойного гидрофильного блок-сополимера, состоящего из блока полиэтиленоксида и короткого блока полиметакриловой кислоты [48]. Авторы руководствуются следующим принципом: одна гидрофильная группа взаимодействует с неорганическими солями, другая гидрофильная группа стимулирует процесс растворения в воде, не взаимодействуя с прекурсорами. Таким способом можно получить нитевидные кристаллы шириной 3 нм и длиной 500 нм, которые похожи по своей морфологии на нейроны. Также используются цилиндрические мицеллы - блок-сополимеры поли(ферроценилдиметилсилан)-b-поли(2-винилпиридин), собирающиеся в каркас, который затем покрывается полианилином [49], что позволяет получить 1D структуры – проводящие нановолокна полианилина регулируемой длины 200 нм-1.1 мкм.

Широкое применение также находят *циклодекстрины*. Такие соединения обладают необычными физическими свойствами: способны образовывать комплексы включения по типу «гость-хозяин» и формировать наноструктурные ансамбли. [50]. Циклодекстрины применяются в качестве жестких стабилизаторов. Известны работы [51] по получению квантовых точек CdSe и ZnS покрытых β -циклодекстринами. Авторы [52] впервые сообщили о получении феррофлюида в смеси магнетита и β -циклодекстринов. В данном случае циклодекстрины играли

роль не только стабилизаторов, но и «сортировщиков» наночастиц по размерам, поскольку в полость циклодекстринов входили частицы размером не более 2 нм.

Одним из перспективных направлений темплатного синтеза является *ионная самосборка*. Темплаты могут образовываться из блоков, например, за счет кулоновского взаимодействия, ван-дер-ваальсовских, электростатических сил или водородных связей. Kumar S. и сотр. изучили самоорганизацию тетракаатионного циклофана ВМСР-1 совместно с ПАВ – додецилбензолсульфонатом натрия (ДДБС) и додецилсульфатом натрия (ДДС) [53]. В результате были получены частицы сферической формы диаметром 1.5 мкм. Авторы предполагают, что механизм связывания ПАВ с циклофаном относится к мицеллярному типу агрегации, то есть в полярном растворителе (в воде) гидрофильный слой сформирован бензимидазольной частью циклофана и сульфонатной группой ДДБС, а додецильные цепи собираются в ядро. Инкапсулирование анионного ПАВ в полость циклофана нейтрализует его положительный заряд, уменьшает электростатические взаимодействия между молекулами ВМСР-1 и облегчает агрегацию.

Темплатная кристаллизация приобретает большую популярность, и количество схем, описывающих ее, неуклонно растет. Выделяют следующие механизмы темплатной кристаллизации [54]: неконтролируемая самоорганизация-агрегация (наночастицы растут по неконтролируемому пути с образованием поликристаллического продукта с неопределенными формами), контролируемое ориентированное присоединение (наночастицы самоорганизуются в один кристалл по контролируемому пути, ввиду специфичности их поверхности) и образование мезокристалла (объединение ориентированных наночастиц).

По первому пути самоорганизация кристаллитов происходит, в основном, за счет объединения первичных наночастиц (часто одного размера) в агрегаты, что приводит в дальнейшем к образованию ориентированных кристаллов. Кроме того, частицы могут объединяться поэтапно, тем самым формируя линейно вытянутые кристаллы.

Отмечается, что на процессы роста частиц могут повлиять макромолекулы (например, полимеры), которые адсорбируются на гранях кристаллита и замедляют

их рост. Таким способом формируются гибридные кристаллы с внутренней полостью.

В случае если между молекулами (например, ПАВ, мостиковые молекулы, блок-сополимеры) имеются сильные взаимодействия, сначала формируются кристаллиты, которые далее объединяются в 2D или 3D множества соединенных между собой кластеров, например, цепей.

При формировании кристаллитов также возможно их мгновенное осаждение с последующей адсорбцией оставшихся первичных наночастиц по кристаллическим граням. Таким образом, наращивание происходит за счет присоединения первичных кластеров - строительных блоков. Стоит отметить, что важную роль в формировании кристалла играет характер взаимодействий (электростатических, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных и др.) органических молекул с поверхностью кристалла.

На сегодняшний день существует огромное множество темплатов и их возможных модификаций. Эти соединения позволяют ограничить рост частицы и задать необходимую морфологию. Несмотря на очевидные удобства, нередко использование темплатов сложной формы вызывает проблемы, поскольку не всегда удастся предугадать характер взаимодействий темплат-субстрат и конечную форму частиц.

Однако самыми распространенными темплатами являются системы на основе ПАВ, поскольку структуры, образующиеся в результате самосборки молекул ПАВ, могут принимать различные формы, размерами которых можно легко управлять. Кроме того ПАВ доступны, многие из них выпускаются в промышленных масштабах.

1.3.2. Системы на основе ПАВ

ПАВ – вещества, адсорбция которых из жидкости на поверхность раздела с другой фазой приводит к значительному понижению межфазного (поверхностного) натяжения. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной гидрофильной группы и неполярного гидрофобного «хвоста» (углеводородной цепи). Основным параметром, характеризующим молекулу ПАВ, является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Под гидрофильно-липофильным балансом понимают

соотношение между двумя противоположными группами в молекуле – гидрофильной и липофильной (гидрофобной). Числа ГЛБ, как правило, варьируются от 1 до 40 по шкале Гриффина. Для мицеллообразующих ПАВ числа ГЛБ соответствуют 15-18 [55]. ПАВ способны формировать как равновесные, так и неравновесные системы.

К *неравновесным*, термодинамически неустойчивым системам относятся прямые, обратные и множественные эмульсии, пены, золи и др. Как отмечалось ранее, в производстве взрывчатых веществ широкое распространение получили эмульсионные взрывчатые вещества [56], в состав которых входит дизельное топливо (дисперсионная среда обратной эмульсии) и водный раствор нитрата аммония (или смесь нитратов солей), капельки которого образуют дисперсную фазу. Востребованность данных материалов обусловлена невысокой стоимостью, водоустойчивостью и низкой чувствительностью по отношению к механическим воздействиям.

На основе неравновесных систем также возможен синтез композитов для адресной доставки лекарств. Так применение множественных эмульсий состава (поли-L-молочная кислота + вода + частицы гидроксиапатита в форме стержней и сферические частицы гидроксиапатита) позволило синтезировать микрокомпозитные сферические частицы гидроксиапатит/поли-L-молочная кислота с множеством полостей, которые являются потенциальными контейнерами для переноса гидрофобных лекарств [57].

Применение различных типов ПАВ при эмульсионном синтезе позволяет получать цеолиты (NaY), обладающие различной морфологией и размером пор [58]. Продукт, синтезированный в эмульсиях неионного ПАВ, обладал наибольшей площадью поверхности и объемом пор, тогда как в эмульсиях на основе анионного и катионного ПАВ получались агломераты частиц гораздо большего размера. Вероятно, это связано с электростатическими взаимодействиями ионов ПАВ и цеолитов, что и приводит в дальнейшем к адсорбции ЦТАБ на кристаллических гранях цеолитов.

К *равновесным* системам ПАВ относятся прямые и обратные мицеллы, сферические, цилиндрические, гексагональные, биконтинуальные фазы и т.д.

Типичная фазовая диаграмма, отображающая многообразие равновесных форм на основе ПАВ, представлена на рисунке 3.

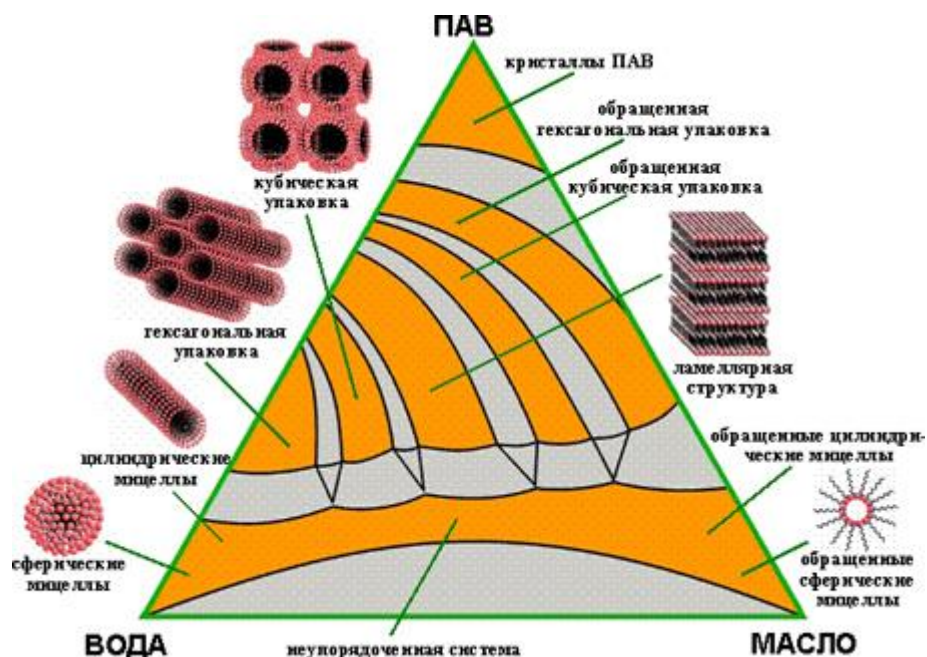


Рис 3. Структуры, создаваемые молекулами ПАВ в зависимости от состава [59].

Молекулярные растворы ПАВ. В области низких концентраций ПАВ образуются *молекулярные или истинные* растворы ПАВ. Они представляют собой однофазные системы переменного состава, содержащие молекулы ПАВ. Данный вид систем активно применяется при получении наночастиц.

На процесс кристаллизации соединений в истинных растворах ПАВ влияет не только концентрация ПАВ, но и его молекулярная структура. В работе [60] на примере кристаллизации гидроксиапатита описано, каким образом тот или иной фактор влияет на морфологию порошков. Для приготовления истинных растворов ПАВ авторы выбрали анионные соединения: додецилсульфат натрия (ДДС), NaAOT, олеоамидо ПЭГ-2 сульфосукцинат натрия (NaПЭГ), в качестве реагентов CaCl_2 и Na_2HPO_4 ($C = 0.021$ моль/л), NaCl ($C = 0.3$ моль/л), $\text{pH} = 5.5$, $T = 310$ К. Авторы утверждают, что все ПАВ ингибируют процесс кристаллизации, так как отрицательно заряженные мономеры ПАВ адсорбируются под действием электростатических сил предпочтительно на боковых гранях и блокируют их рост. Показано, что в ряду $\text{NaПЭГ} < \text{NaAOT} < \text{ДДС}$ в области концентраций ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) электростатические взаимодействия уменьшаются. Между тем в области концентраций, где

гидрофобные взаимодействия превалируют, ДДС также проявляет высокую эффективность ингибирования.

При повышении концентрации молекулы ПАВ способны формировать ассоциаты - мицеллы (степень агрегации варьируется от десятков до десятков тысяч молекул). Мицеллы, формирующиеся в воде, называются *прямыми*, в неполярной среде - *обратными*. Концентрация ПАВ, при которой начинается формирование мицелл из молекул ПАВ, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). До ККМ (10^{-4} - 10^{-2} М) формируются истинные растворы ПАВ, в точке ККМ мицеллы находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами ПАВ. ККМ зависит от конкретного ПАВ, а именно от длины углеводородной цепи, степени оксиэтилирования [61], а также наличия ионных групп.

Прямые мицеллы. При достаточно низких концентрациях ПАВ формируются сферические мицеллы. Как правило, на форму мицеллы влияет структура молекулы ПАВ и заряд полярной группы. Форма мицеллы зависит от таких параметров: длина углеводородного хвоста (l), площадь полярной группы (a), объема молекулы ПАВ (v) [62].

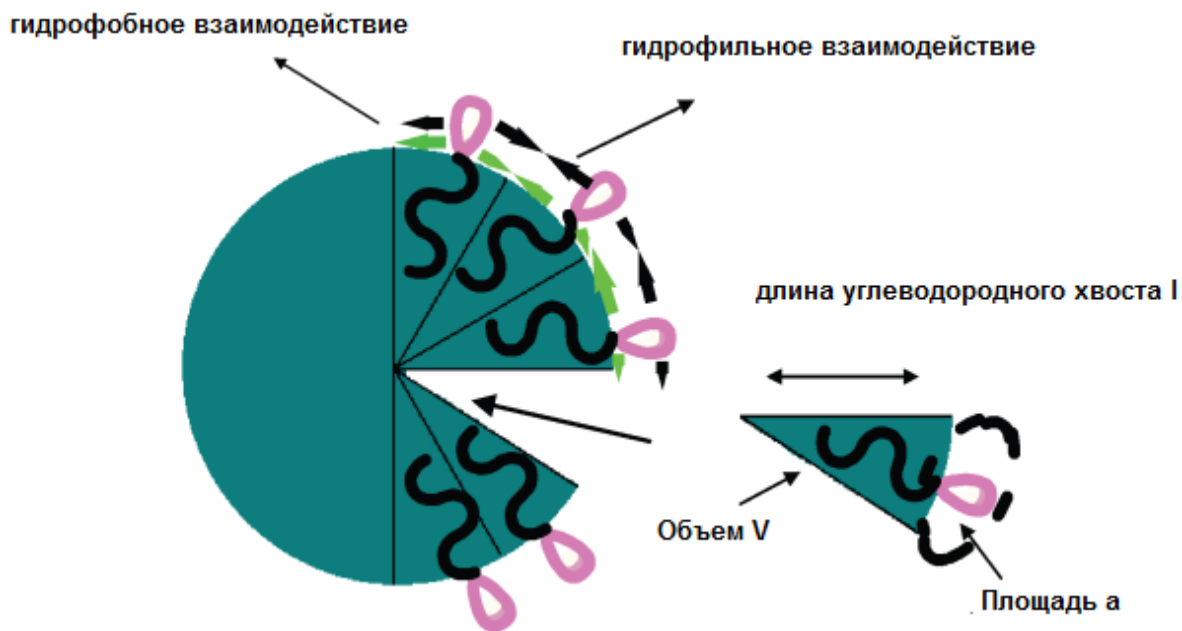


Рис 4. Схема прямой мицеллы и характеристики (объем V , площадь a , длина углеводородного хвоста l), от которых зависят критический параметр упаковки [63].

Отмечается, что в зависимости от величины критического параметра упаковки (critical packing parameter) мицелл p [64] агрегаты ПАВ могут принимать различную форму.

$$p = v/al \quad (4)$$

Для сферических мицелл $p < 1/3$, для эллипсоидальных и цилиндрических - $1/3 < p < 1/2$, и, в свою очередь, для бислоев - $p > 1/2$ [65].

Особой формой агрегации в растворе отличаются везикулы. По строению они напоминают замкнутый бислой ПАВ.

В работе [66] продемонстрировано получение структур, представляющих собой везикулы, внутри которых находятся двумерные слои гидроксидов металлов. Было показано, что в смеси положительно заряженных наночастиц Mg-Al-LDH (LDH – layered double hydroxides, послойные двойные гидроксиды) с анионным ПАВ – NaAOT, цвиттер-ионным ПАВ – додецилбетаином ($C_{12}BE$) формируются везикулы с инкапсулированным Mg-Al-LDH внутри мицеллы размером от 80 до 150 нм. Полученные структуры схожи по строению с биологическими мембранами и в дальнейшем могут применяться в качестве поставщиков лекарств.

Непрерывные структуры. ПАВ способны образовывать непрерывные структуры, к которым относятся жидкокристаллические фазы, гексагональные фазы, биконтинуальные и др.

Структура жидкокристаллической мезофазы (например, $[M(H_2O)_x]Y_2:C_nEO_m$, полученной путем добавления комплексной соли $M(H_2O)_x]Y_2$ к ПАВ - C_nEO_m , где M – переходный металл, Y – Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , $n=12$, $m=4, 10, 23$ и $n=16$, $m = 23$ [67]) зависит от вводимых противоионов. Показано, что в нитратных системах получают 2D гексагональные структуры, в перхлоратных – кубические, а в хлоридных структуры отсутствуют. В жидкокристаллических мезофазах анионы оказывают большее влияние на гидрофильность неионных ПАВ, чем катионы. В соответствии с рядом Гофмейстера отмечается, что лиотропные анионы (Cl^- , SO_4^{2-}) делают молекулы неионных ПАВ более гидрофобными, с другой стороны, гидротропные анионы (NO_3^{2-} , ClO_4^{2-}) делают их более гидрофильными. Так, структура и стабильность жидкокристаллической мезофазы может контролироваться гидрофильностью неионного ПАВ (выбором правильного типа ПАВ) или ионной силы среды. Кроме того, ЖК мезофазы очень чувствительны к

температуре: при большом нагреве возникает потеря координированной воды и разупорядочение фазы, однако, при охлаждении ЖК фаза формируется вновь. В гексагональных фазах получают мезопористые силикатные сорбенты (МСМ-41 [68-69], цементирующие агенты [70] и катализаторы [71].

Однако среди всего многообразия структур, создаваемых ПАВ, наибольшее применение для синтеза и кристаллизации получили *обратные мицеллы* и микроэмульсии типа «вода в масле», в связи с чем рассмотрим структуру обратных мицелл более подробно.

1.3.3. Структурные параметры обратных мицелл, определяющие размер и морфологию частиц

Внутренняя структура, размер и форма. Ядро обратной мицеллы формируется из гидрофильной части ПАВ, а длинноцепочечные углеводородные хвосты ориентированы наружу (Рис. 5). Внутри ядра способны проникать водные растворы солей.

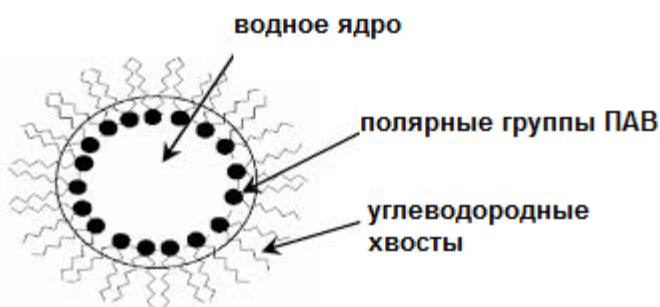


Рис 5. Структура обратной мицеллы.

Воду в мицеллах ионногенных ПАВ подразделяют на свободную или объемную (молекулы воды, которые находятся в ядре полярной полости и не взаимодействуют с молекулами ПАВ) и связанную (молекулы воды, связанные с полярной группой ПАВ за счет водородных связей). [72]. Исследование систем вода/NaAOT/изооктан [73] показало, что при переходе от малых мицелл к большим свойства воды в полости обратной мицеллы становятся близкими к свойствам «свободной».

Кроме того, известно, что в случае мицелл одного размера свойства воды не зависят от природы ПАВ [74], а ионная сила водной фазы не оказывает существенного влияния на динамику воды [75]. Даже в самой большой полярной

полости мицеллы (4 нм, 1000 молекул) наблюдаются существенно более медленные изменения, нежели в свободной воде.

Показано, что на микроструктуру обратных мицелл может влиять добавка белка, например лизоцима и альбумина бычьей сыворотки. В работе [76] продемонстрировано, что добавка белков к обратным мицеллам NaAOT приводит к уменьшению размеров мицелл за счет сильного взаимодействия с полярными группами NaAOT. При высоком содержании воды наблюдается переход формы мицеллы из сферической в цилиндрическую, в то время как добавление белка затрудняет эту трансформацию.

Диаметр полости, в которой происходит рост частицы, является самой важной характеристикой, от которой зависит рост будущего кристалла. Однако в подавляющем большинстве работ приводится гидродинамический диаметр всей мицеллы. Чтобы связать эти два параметра между собой, требуется детальное рассмотрение строения мицеллы. В этом случае помогают математические методы. Методом молекулярной динамики для микроэмульсий NaAOT/H₂O в гексане удалось рассчитать возможное число самоорганизованных мицелл, которое со временем уменьшалось в результате их агрегации [77]. Кроме того, было показано, что не существует отдельных границ между водной фазой, NaAOT и гексаном, так как полярные группы NaAOT проникают в водное ядро, а, соответственно, неполярные – в гексан.

Для многих мицелл размер полярной полости приблизительно пропорционален отношению количества воды к количеству ПАВ (W). Предполагается, что размер частиц увеличивается с ростом W от 1 до 10, затем при определенном значении W размер становится постоянным. По-видимому, это связано с обменными процессами между «свободной» и «связанной» водой. Так для обратных мицелл NaAOT зависимость радиуса полярной полости от содержания воды описывается соотношением $r=1.8w+4.5$ [78]. Таким образом, размер обратных мицелл увеличивается с ростом W , однако, размер и форма обратных мицелл и их зависимость от содержания воды и концентрации ПАВ специфичны для каждой системы. Увеличение содержания водной псевдофазы при мицеллярном синтезе приводит к увеличению размеров частиц Cu [79, 80], Ag [81], CdS и ZnS [82].

Размер обратных мицелл зависит не только от солюбилизационной емкости, но и от температуры. Для системы $\text{H}_2\text{O}/\text{NaAOT}/\text{изооктан}$ ($C_{\text{AOT}}=5\cdot 8\cdot 10^{-2}$) [83] показано, что в области $W<10$ при температурах от 0 до 50 °С гидродинамический диаметр не меняется, однако, свыше 50 °С его значение падает вплоть до минимума 15 Å. В диапазоне $W>10$ при температуре от 20 до 50 °С гидродинамический диаметр резко увеличивался до тех пор пока раствор не становился мутным. При повышении температуры до 70 °С, раствор начинает «кипеть» за счет испарения воды. При температурах ниже 18 °С размер агрегатов изменяется обратно пропорционально температуре. В области низких температур мицеллы ведут себя как жесткие макромолекулы, удерживая молекулы воды посредством водородных связей. При увеличении температуры связи разрушаются, и вода в ядре полярной полости обладает свойствами, близкими к свойствам «объемной» воды.

Т а б л и ц а 1

Влияние различных факторов на гидродинамический диаметр мицелл

Фактор, влияющий на размер частиц	Размер мицелл
Увеличение концентрации реагентов	Уменьшение [86]
Уменьшение pH раствора	Уменьшение [87]
Уменьшение жесткости поверхностного слоя	Увеличение [84, 85]
Увеличение содержания воды	Увеличение [78]
Увеличение температуры	Увеличение [83]

Форма и размер мицеллы зависит от многих факторов (табл. 1). Разрабатываются теоретические подходы, позволяющие предугадать форму мицеллы и морфологию образующихся в мицеллах кристаллов. Группа профессора Benedek G.B. [88] применила теорию Гуи-Чепмена (двойного электрического слоя) для построения электростатической модели в мицеллах с различным катионом MDS ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ DS = додецилсульфат) и определения зависимости константы перехода сфера→стержень от температуры, концентрации электролита, длины алькильной цепи и радиуса гидратированного противоиона. Было показано,

что в ряду $\text{LiDS} < \text{NaDS} < \text{KDS} < \text{CsDS} < \text{RbDS}$ форма мицелл изменяется от сферической к цилиндрической.

В большинстве случаев в обратных мицеллах [89], в которых роль нанореакторов выполняют полярные полости мицелл ПАВ, получают сферические наночастицы, однако, в ряде работ продемонстрировано получение частиц в виде стержней, нитей [90], дендритов [91] и даже таких причудливых форм, как цветы [92]. Предполагается, что полярные полости используются как темплаты, которые капсулируют частицу в ядре, тем самым ограничивая ее рост. Это позволяет контролировать конечный размер частиц, полученных в мицеллах. Размер обратных мицелл задается введением полярной фазы, то есть солубилизационной емкостью. Изменяя солубилизационную емкость можно варьировать размер полярного ядра мицеллы, следовательно, и размер конечных наночастиц. В обзоре [93] приведены обобщенные данные по изменению размера частиц в зависимости от размера водного пула, и показано, что в большинстве случаев эти параметры существенно отличаются. Такие отличия объясняются тем, что мицеллы не являются жесткими темплатами, поэтому далее требуется рассмотреть влияние жесткости поверхностного слоя ПАВ.

Жесткость поверхностного слоя. Жесткость поверхностного слоя ПАВ является важным параметром, связанным с кривизной поверхности [94]. Понятие энергии кривизны слоя впервые было введено Хелфричем [95]. Оно может описываться модулями жесткости:

1) средняя жесткость K , связанная с кривизной, представляет собой энергию, требуемую для искривления единицы площади. K – всегда положительная величина.

2) гауссовский модуль жесткости $\bar{K}$ отвечает за топологию слоя. $\bar{K}$ является отрицательной величиной для сферических структур или положительной для биконтинуальных кубических фаз.

Модули жесткости зависят от длины цепи ПАВ, площади, приходящейся на молекулу ПАВ в слое и электростатических взаимодействий полярных групп.

Структура микроэмульсии определяется из энергетического баланса между несколькими параметрами: межфазной энергией F_i , энергией упругости монослоев ПАВ F_b , энтропией дисперсии F_{ent} и взаимодействиями между структурами.

Свободная энергия F для сферических частиц определяется из соотношения (5):

$$\frac{F}{A} = 2K\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)^2 + \frac{\bar{K}}{R^2} + \left[\frac{k_B T}{4\pi R^2} f(\varphi)\right] \quad (5)$$

где A – общая площадь поверхности слоя, K – средний модуль жесткости, $\bar{K}$ – гауссовский модуль жесткости, R_0 – произвольный радиус кривизны, k_B – константа Больцмана, T – температура, $f(\varphi)$ – функция, отвечающая за энтропию смешения капель микроэмульсии, где φ – объем ядра капли.

Минимум свободной энергии достигается при условии (6):

$$\frac{R_{max}^{av}}{R_0} = \frac{2K + \bar{K}}{2K} + \frac{k_B T}{8\pi K} f(\varphi) \quad (6)$$

где R_{max}^{av} – максимальный радиус ядра.

К методам, используемым для определения K и $\bar{K}$, относятся эллипсометрия, малоугловое рассеяние света и др. Более доступными методами, определяющими параметр $(2K + \bar{K})$, являются тензиометрия и малоугловое рассеяние света. Данные методы позволяют определить необходимые величины (максимальный средний радиус ядра и межфазное натяжение или полидисперсность капли), при помощи которых можно найти искомый параметр $(2K + \bar{K})$.

Использование межфазного натяжения и максимального радиуса ядра. Используя методы тензиометрии и малоуглового рассеяния света, можно определить межфазное натяжение и размер мицелл. Межфазное натяжение на поверхности раздела фаз микроэмульсии и избыточной фазы $\gamma_{o/w}$ выражается через модули жесткости и R_{max}^{av} следующим способом:

$$\gamma_{o/w} = \frac{2K + \bar{K}}{(R_{max}^{av})^2} + \frac{k_B T}{4\pi (R_{max}^{av})^2} f(\varphi) \quad (7)$$

Тогда выражение для модулей жесткости принимает следующий вид:

$$2K + \bar{K} = \gamma_{\frac{o}{w}} (R_{max}^{av})^2 - \frac{k_B T}{4\pi} f(\varphi) \quad (8)$$

Расчет по полидисперсности. С помощью полидисперсности капли можно определить модули жесткости: полидисперсность связана с жесткостью через термические флуктуации микроэмульсионных капель. Основной вклад в эти флуктуации вносит составляющая деформации. То есть при $l=0$, деформации

представляют собой флуктуации размера капли, а именно изменения среднего радиуса капли a , следовательно, полидисперсности капли, которая может быть выражена как функция K и $\bar{K}$:

$$p^2 = \frac{k_B T}{8\pi(2K + \bar{K}) + 2k_B T f(\varphi)} \quad (9)$$

Размер получаемых частиц зависит от жесткости слоя, которая, в свою очередь, зависит от типа ПАВ и со-ПАВ и среды (неполярного растворителя) так же, как и от размера капли. Для слоя с низкой жесткостью размер частиц увеличивается с ростом концентрации реагента, а для слоев с большей жесткостью размерное распределение с увеличением концентрации реагента изменяется с мономодального на бимодальный.

Уменьшение жесткости может быть вызвано несколькими способами: увеличением молекулярного веса или увеличением концентрации со-ПАВ. Например, в обратномиицеллярной системе вода/АОТ/изооктан [96] при замене изооктана на циклогексан наблюдается значительное уменьшение жесткости. Поэтому при фиксированном содержании воды размер частиц становится меньше при замене циклогексана на изооктан. Если кривизна поверхности близка к нулю, то слой ПАВ стремится к плоскому или ламеллярному упорядочению. Если слои ПАВ содержат спиртовые группы с короткой углеродной цепью, то происходит разупорядочение (биконтинуальная микроэмульсия). Жесткость зависит от длины углеводородной цепи ПАВ, и, предположительно, увеличивается примерно на порядок при удвоении длины цепи. Добавление молекул с короткой углеводородной цепью к длинноцепочечным ПАВ вызывает уменьшение жесткости. При замене более половины длинноцепочечных молекул жесткость сравнима с жесткостью короткоцепочечного ПАВ, поскольку более низкая площадь на молекулу ПАВ приводит к высокой упаковке и, следовательно, более жесткому слою [97].

Влияние неионных ПАВ в обратных микроэмульсиях анионного NaAOT на температуру перколяции, размер мицелл и область солубилизации со-ПАВ было исследовано в работе [98]. В качестве со-ПАВ были выбраны спирты с линейной алкильной цепью и алкильные эфиры полиоксиэтилена. Показано, что добавление спиртов изменяет межфазную подвижность слоя мицелл NaAOT, делая его жестким, и в этих условиях наблюдается увеличение температуры перколяции, то

есть кластеризация затрудняется. Это объясняется тем, что спирты солюбилизируются в хвостовой области ПАВ, сталкивая друг с другом полярные группы ПАВ, и увеличивая, таким образом, кривизну и жесткость слоя. Со-ПАВ типа полиоксиэтилированных эфиров оказывают противоположное влияние на АОТ. Данные молекулы солюбилизируются в область полярных групп ПАВ, увеличивая поверхностную площадь и уменьшая кривизну и жесткость слоя, что способствует увеличению подвижности и, как следствие, изменению формы и кластеризации мицелл.

Жесткость слоя зависит не только от типа ПАВ, со-ПАВ и растворителя, но и от размера капли [84]. Этот параметр играет две важные роли в механизме контроля размера частиц: во-первых, - в межмицеллярном обмене веществом; во-вторых, - в механизме стабилизации частиц. Для слоев ПАВ низкой жесткости был предложен механизм проф. Пилени. [85]. Во-первых, частица подходит к внутренней поверхности капли, а часть молекул ПАВ адсорбируется на частицу, которая высвобождается из капли. Эта реакция требует инверсии кривизны слоя и поэтому имеет место только при низких значениях жесткости. Для жестких слоев реализуется механизм, предложенный Ривадулла и др. в [99]. В этом случае вся пустая капля может адсорбироваться на каплю, содержащую зародыш. Процесс протекает по этому механизму, когда размер частицы и капли примерно одинаков. При низкой жесткости слой ПАВ будет приспосабливаться к размеру частиц во время их роста. Следовательно, частицы получаются намного большими, чем исходный размер капли.

Таким образом, параметры нанореактора влияют на распределение и характер взаимодействий реагента и мицеллярного слоя, межмицеллярный обмен, и, в конечном счете, на рост частицы. Варьируя размер, форму, заряд, жесткость поверхностного слоя мицеллярного реактора можно задавать желаемый размер и морфологию получаемых наночастиц. Однако вышеперечисленные параметры относятся сугубо к одной мицелле. Важную роль в механизме кристаллизации также играют параметры, характеризующие взаимодействие мицелл друг с другом.

Межмицеллярный обмен. Молекулы ПАВ, также как и другие составляющие системы, находятся в постоянном обмене. Обмен между мицеллами, содержащими реагенты, сопровождается процессами их слияния-распада в результате ван-дер-

ваальсовых, электростатических взаимодействий, координационных связей и расклинивающего давления [100]. Однако в зависимости от типа и концентрации ПАВ характер взаимодействий может меняться таким образом, что косвенно влияет на механизм кристаллизации и в итоге приводит к продуктам различной морфологии.

Процессы слияния-распада описаны для металлических частиц в [101] и подчиняются условиям:

1) Слияние мицелл, содержащих свободные атомы металла, приводит к формированию металлической частицы внутри димера, в том случае, если число мицелл с атомами металла равно или превышает n^* (критическое число мицелл).

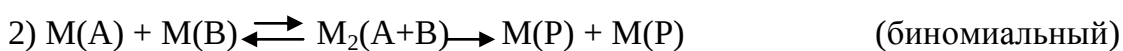
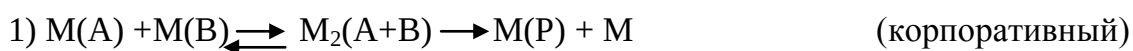
2) В том случае, если число мицелл с атомами металла меньше n^* , то происходит накопление таких мицелл посредством слияния.

Однако в обоих случаях в результате слияния-распада присутствуют пустые мицеллы.

3) Слияние мицеллы, содержащей частицу металла, с мицеллой с металлическими атомами приводит к увеличению размера частицы за счет нарастания, а вместо исходных агрегатов остаются пустые мицеллы. Это приводит к бимодальному распределению частиц по размерам.

4) В мицеллах, подвергающихся процессам слияния-распада, образуются металлические частицы, которые далее не агломерируют, а остаются в этих мицеллах.

Если число молекул продукта меньше, чем необходимо для образования критического зародыша, то в качестве возможных вариантов межмицеллярного обмена могут быть:



где $M(A)$, $M(B)$ – мицеллы с веществом A и B , $M_2(A+B)$ – димер из объединенных обратных мицелл, $M(P)$ – мицеллы с образовавшимся продуктом P , M – пустые мицеллы.

В результате корпоративного взаимодействия вещество переходит в одну мицеллу, биномиального – вещество распределяется поровну между двумя мицеллами и случайного – взаимодействия не происходит.

Взаимодействие мицелл между собой сопровождается возникновением бислойной мембраны, которая впоследствии разрывается, в результате чего образуется канал, и молекулы диффундируют сквозь него. Эти процессы занимают несколько микросекунд, и подробное изучение их не представляется возможным, поэтому разрабатываются различные теоретические модели образования канала.

Авторы Д. Кашчиев и Д. Ексерова [102] предполагают появление вакансий, которые за счет объединения разрастаются, что, в конечном счете, приводит к разрушению мембраны. Авторы считают, что при высокой плотности в мембране возникают зародыши, которые, разрастаясь, прорывают мембрану. Среднее время жизни мембраны описывается уравнением (10):

$$\tau = A \exp \left[\frac{\pi S_0 \gamma^2}{(kT)^2} \cdot \frac{1}{\ln \frac{c_{s,l}}{c_s}} \right] \quad (10)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от c_s , S_0 – площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ в полностью заполненном монослое, c_s – концентрация (активность) ПАВ, соответствующая термодинамическому равновесию фаз вакансий.

Теория прорыва бислойных мембран была предложена Б.В. Дерягиным и Ю.В. Гутопом [103]. Ее принцип состоит в разрастании дырки за счет тепловых флуктуаций до определенного критического размера. Время жизни мембраны на единицу площади S оценивается по формуле (11):

$$\tau = \frac{4\pi\eta\gamma}{S\rho\sqrt{\sigma^3 kT}} \exp \frac{\frac{\pi\gamma^2}{\sigma^3 kT}}{\sigma^3 kT} \quad (11)$$

где ρ - число молекул на единице площади мембраны, η - двумерная вязкость.

Следует отметить, что обе предложенные теории механизма разрыва тонких мембран, возможно, реализуются на практике и скорее всего механизм образования канала, предложенный Д. Кашчиевым и Д. Ексеровой, протекает на начальном этапе.

В обзоре [84] высказано предположение, что реагент способен обмениваться в том случае, когда существует канал, который создается в результате разрыва

поверхностного слоя ПАВ. Скорость проникновения вещества через канал зависит от природы реагента: объемный и высокозаряженный ион с трудом пересечет канал, однако, малые и нейтрально заряженные молекулы легко его преодолевают. Теоретически показано, что в среднем для мицеллярного обмена требуется 0.15 мкс, а приближенное расстояние между двумя мицеллами должно составлять 15 нм (принимая коэффициент диффузии $d = 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Однако данные параметры изменяются - для больших капель скорость обмена уменьшается пропорционально ее размеру. Показано, что более высокие скорости достигаются при парном столкновении капель, хотя из 10-50 столкновений эффективным является только одно.

Размер межмицеллярного канала определяется жесткостью поверхностного слоя [104]. Чем ниже жесткость слоя, тем выше вероятность обмена достаточно больших агрегатов в отличие от жестких слоев. Например, при $\bar{K}=30$ подразумевается образование канала размером 6-10 Å, в случае $\bar{K}=5$ образуется канал размером около 1-2 Å.

Авторы [105] предлагают возможные пути межмицеллярного обмена в обратных мицеллах СТАВ + н-пентанол в циклогексане в ходе синтеза монетита CaHPO_4 из растворов CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Отмечено, что при изменении содержания воды W_0 от 5 до 10 морфология частиц изменяется от сферической до нановолокон. Предполагается, что при смешивании двух мицеллярных растворов, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} , последние объединяются, формируя ядро CaHPO_4 . При низком содержании воды ($W_0=5$) мицеллы становятся достаточно малого размера с высокой плотностью заряда. Такие структуры представляют собой жесткие сферы, пространственно ограничивающие кристаллический рост, в результате чего размер частиц сопоставим с размером полярной полости мицеллы. Во втором случае предполагается, что мицеллы создают условия для статического роста нановолокон, следовательно, после слияния мицелл не происходит обратного процесса их распада. По-видимому, это связано с электростатическим взаимодействием ионов STA^+ и PO_4^{3-} в результате сильного сродства, из-за которого вблизи полярных групп СТАВ протекает реакция с ионами Ca^{2+} , приводя к комплексу «аморфное ядро $(\text{CaHPO}_4)/\text{ЦТАБ}$ », и мгновенное осаждение не наблюдается.

Также в данной работе показано, что вода связывается со спиртовыми полярными группами, формируя область, которая подвергается «слиянию-распаду». Однако в результате образования комплекса, прочно связанного с полярной группой СТА^+ , его диффузия в другие мицеллы затруднена. Последующее слияние мицелл обеспечивает рост «комплекса» вдоль одного направления, что, в конечном итоге, приводит к образованию протяженных волокон.

В литературе приводится множество схем межмицеллярного обмена и их всевозможные интерпретации. Наиболее обобщенно данный раздел представлен в обзоре [93]. Сообщается, что межмицеллярный обмен контролирует скорость зарождения. В каждом полярном ядре находятся молекулы или атомы продукта. Обычно наличие одной молекулы подразумевает уже высокую концентрацию вещества. Считается, что зарождение происходит только при определенном числе молекул продукта, таким образом, накопление молекул осуществляется посредством межмицеллярного обмена. Приведенная модель представляет собой общую схему, однако, допускает различные комбинации зарождения и роста. Так, известны модели на основе диаграммы Ламера (зарождение частиц происходит при постепенном пересыщении и рост осуществляется за счет присоединения мономеров) и коагуляционные модели роста (в случае если стабильность частиц невелика, зарождение происходит посредством быстрой коагуляции).

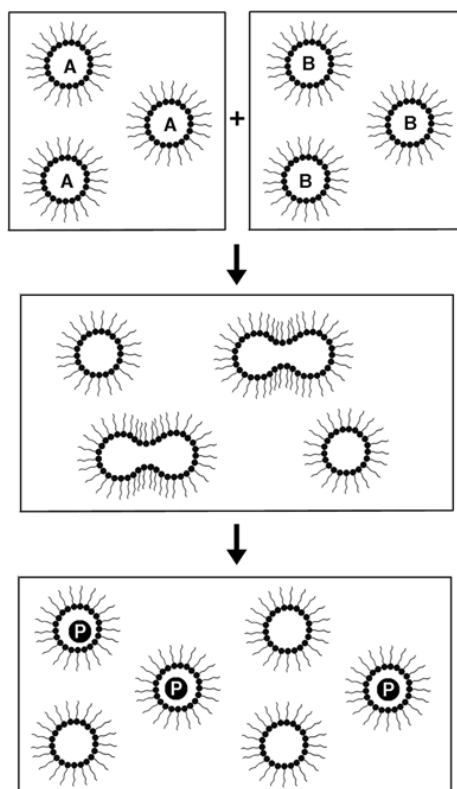


Рис 6. Схема межмицеллярного обмена. *A, B* – реагенты, *P* – продукт.

Далее рассмотрим конкретные примеры получения солей в микроэмульсионных системах.

1.3.4. Кристаллизация малорастворимых солей

В конце XX в. появилась многократно цитируемая впоследствии работа проф. Мапп, в которой описывалось получение частиц хромата бария различной морфологии и предложен возможный механизм формирования таких частиц [106]. Используя следующие реагенты: в качестве мицеллообразующего ПАВ применяли $\text{Ba}(\text{AOT})_2$ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат бария), в качестве соли – Na_2CrO_4 + NaAOT , и варьируя молярное соотношение реагентов $[\text{Ba}^{2+}] : [\text{CrO}_4^{2-}] \approx 1, 5:1$ или $1:5$ (w было постоянным и равнялось 10), были получены частицы в виде цепочек размерами 50-500 нм, нитей шириной 20-500 нм, сфер со средним размером 11.1 ± 2.5 нм, соответственно. Предложенный механизм кристаллизации основан на диффузии молекул воды. Переход водных молекул из микроэмульсий, содержащих Na_2CrO_4 , к «сухим» мицеллам $\text{Ba}(\text{AOT})_2$ является движущей силой для обмена ионов, что тем самым приводит к увеличению пересыщения внутри мицеллы, то есть зарождению и росту кристаллов BaCrO_4 . При равном молярном соотношении

на кристаллических поверхностях не имеется заряда, частицы формируют равные грани, далее происходит их агрегация в упорядоченные цепи. Напротив, избыток CrO_4^{2-} создает избыточный поверхностный отрицательный заряд, который подавляет агрегацию частиц; о чем свидетельствует формирование сферических кристаллов. Избыток катионов Ba^{2+} приводит к образованию положительно заряженных кластеров, которые активно связываются с полярной группой AOT^- , в результате чего в дальнейшем образуются нитевидные кристаллы.

Микроэмульсионный способ кристаллизации BaCrO_4 также описан в статье [86]. Микроэмульсионная система представляла собой раствор состава: 20-200 моль/м³ $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{O}/100$ моль/м³ $\text{NaAOT}/$ изооктан ($w=10$) и состава 10-100 моль/м³ $\text{Ba}(\text{AOT})_2/\text{изооктан}$, мольное соотношение реагентов было постоянным $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{CrO}_4^{2-}] = 1:1$. Были получены структуры по морфологии схожие с описанными в [104]. В низком диапазоне концентраций были выделены нанопроволоки (длина – 50-670 мкм, ширина – 25 нм), в случае увеличения концентрации прекурсоров в 6 раз – цепочечные структуры (длина – 20 нм, ширина – 8 нм) и, наконец, при 100 кратном увеличении концентраций - частицы сферической формы (диаметр – 12 нм). Отмечено, что отношение размеров (длина:ширина) уменьшается с увеличением концентрации прекурсоров. Согласно экспериментальным данным в случае нанопроволок и наностержней происходит адсорбция NaAOT на кристаллические грани вдоль α -оси. Считается, что координационная способность серы и кислорода в сульфогруппе молекулы NaAOT очень слабая, но сульфогруппы образуют комплекс с катионом бария, то есть выступают в качестве лигандов.

Поведение AOT в подобных системах BaSO_4 или BaCrO_4 подробно описано в обзоре [107]. При стехиометрическом избытке CrO_4^{2-} кристаллическая поверхность имеет отрицательный заряд, и взаимодействие с NaAOT оказывается минимальным. При стехиометрическом избытке ионов Ba^{2+} наночастицы заряжены положительно, что способствует адсорбции анионов AOT^- на поверхности и приводит к ограничению роста до 5 нм. Дальнейшая адсорбция AOT^- на поверхность вызывает агрегацию кластеров путем межчастичного смыкания цепей ПАВ. Кластеры объединяются в линию и формируют нити с диаметром 5 нм. Отмечено, что кристалл растет вдоль одного направления, так как боковые

поверхности более защищены молекулами NaAOT, в то время как концы нитей свободны для роста.

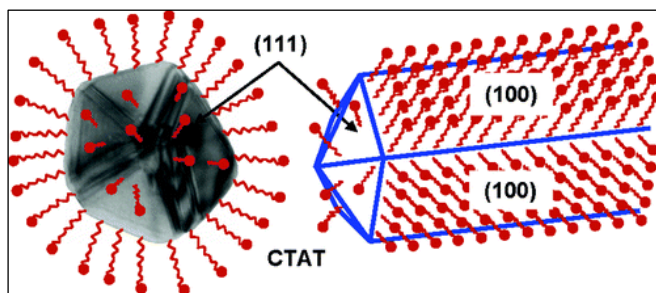


Рис 7. Схема селективной адсорбции СТАТ [108].

Авторы Dutta P.K. и Singh R. в работе [109] сообщают о кристаллизации фосфата цинка $ZnPO\text{-}X$ в смеси обратных мицеллах - катионного диметилдиоктиламмоний хлорида ($C = 0.2\text{ M}$) и 1-деканола (0.33 M), растворенных в изооктане, содержащих отдельно ионы Zn^{2+} и PO_4^{3-} . Описано 2 способа кристаллизации - традиционный (в обратных мицеллах) и нетрадиционный, который заключается в добавлении к высушенным кристаллам $ZnPO\text{-}X$ (синтезированных в мицеллах) свежей порции обратномицеллярных растворов, содержащих цинк- и фосфат-ионы. Морфология полученных соединений изменяется от призматических частиц до сферических и нитевидных. Процесс роста включает в себя пять стадий: 1) межмицеллярный обмен; 2) пересыщение-зародышеобразование; 3) рост кристаллитов; 4) объединение ядер-коагуляция, 5) добавление нового реактива. Процессы роста кристаллов описываются следующим образом: первая стадия начинается с объединения мицелл с цинком и мицелл с фосфатом, что приводит к образованию новых мицелл с одинаковым содержимым. Пересыщение, которое возникает в определенной части мицеллы, приводит к формированию ядра фосфата цинка. Путем объединения ядра с так называемым «строительным материалом» - мицеллами, не содержащими ядра, - происходит рост кристаллита. Со временем число мицелл с ядрами становится все больше, и наблюдается объединение ядер в кластеры, которые оседают. Если такие ядра далее привести в контакт со свежей смесью обратных мицелл $ZnPO\text{-}X$, то сразу начинается рост кристаллов.

Одним из параметров, влияющих на форму частиц при кристаллизации в мицеллах, является pH водной фазы [87]. Исследование синтеза фосфата цинка в системе $0,65\text{ M}$ АОТ/н-гексан показало, что при $pH = 7.6$ образуются кубические

кристаллы, при $pH=6.8$ - аморфные сферические частицы, а при среднем значении $pH=7.2$ формируются агрегированные кристаллы типа содалита. Механизм кристаллизации схож с описанными ранее гипотезами [109], зародышеобразование начинается в мицеллах при пересыщении, а рост кристаллитов происходит за счет объединения с мицеллами без пересыщения. Таким образом, в системах на основе обратных мицелл возможно контролировать пересыщение, тогда как в обычных водных растворах это весьма затруднительно.

Как указывалось ранее, важнейшим фактором, от которого зависит морфология получаемых частиц, является форма мицеллы. Мицеллы не всегда обладают сферической или цилиндрической формой. Их структура может изменяться при введении со-ПАВ другой природы. Влияние со-ПАВ на форму частиц CdS описано в работе [110]. Использование одного ПАВ - NaAOT приводит к образованию частиц сферической формы ($r = 5$ нм) кубической структуры сфалерита, в смеси NaAOT + лецитин получают игольчатые кристаллы (ширина = 4.1 нм, длина = 50-150 нм), имеющие гексагональную структуру вюрцита. Изменение морфологии объясняется строением различных ПАВ. При введении воды в полярную полость поверхность NaAOT в отсутствие лецитина проявляет более высокую кривизну, чем при добавлении лецитина. Поэтому форма мицеллы меняется со сферической на эллипсоидальную при переходе от AOT к смеси AOT-лецитин. По-видимому, форма мицеллы влияет не только на изменение морфологии, но и на весь процесс темплатной кристаллизации.

Переход от сферических к цилиндрическим мицеллам отмечается также при замене растворителя и изменении концентрации ПАВ. Кристаллизация $BaSO_4$ в микроэмульсиях состава (11-метакрилокси) ундецилтриметиламмоний бромид с одной цепью, додецил-(11-метакрилокси)диметиламмоний бромид с двумя цепями с этилнаноатом или смесью растворителей – этилнаноат + циклогексан (соотношение ПАВ = 2:3, $w = 10$) описана в работе [111]. В первом случае были получены сферические частицы, размер которых превышал размер полярного ядра. По-видимому, слой ПАВ является не достаточно жестким, чтобы ограничить рост частицы. Во втором случае применялось УФ-излучение для полимеризации ПАВ, и, в результате, получались сферические кластеры наночастиц. Добавка

циклогексана в виде сорастворителя приводит к образованию цилиндрических мицелл, и, как следствие, появлению наностержней.

Схожий механизм гетерогенной нуклеации приведен в работе [112]. Были получены сферические частицы PbWO_4 ($\text{NaAOT}/\text{ЭГ}$ (этиленгликоль)/ H_2O , содержащие $\text{Pb}^{2+} : \text{WO}_4^{2-} = 1:1$. Процесс включает в себя стадии: быстрого зародышеобразования (осадок виден спустя 2 с после смешения растворов, содержащих Pb^{2+} и WO_4^{2-}) и роста кристаллитов, поскольку самоорганизованные сферические частицы намного больше исходных полярных ядер (5 ~ 100 нм). Превышение размера исходных мицелл обусловлено достаточной гибкостью слоя NaAOT . При низком содержании воды на начальном этапе формируются цилиндрические структуры, приводящие к образованию частиц в виде стержней. При этом взаимодействия полярной группы NaAOT с поверхностью частицы преобладают, и NaAOT адсорбируется параллельно центральному кристаллографическому направлению роста, приводя к появлению вытянутых структур.

1.3.5. Получение наночастиц водорастворимых солей

Одной из первых работ по получению среднерастворимой в воде соли LiF (в 1 кг воды растворяется 1.3 г соли) является статья [113]. Кристаллизация проводилась отдельным введением стехиометрического количества растворов LiOAc и NH_4F в микроэмульсии анионного ПАВ - NH_4AOT в *n*-гептане и дальнейшим смешением их (табл. 3). Распределение по размерам полученных образцов достаточно узко: 12-19 нм, однако выход продукта изменялся в диапазоне 10-50%.

Количество статей, посвященных мицеллярному синтезу водорастворимых неорганических солей, немногочисленно. Получение композитов водорастворимых солей в матрице анионного ПАВ – NaAOT (бис(2-этил)сульфосукцинат натрия) при помощи испарения всех летучих компонентов (воды и органического растворителя) описано в статьях итальянских исследователей [1-4, 114, 115]. В ранней работе описано получение наночастиц CaCl_2 , Na_2HPO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в обратных микроэмульсиях вода/ NaAOT/n -гептан ($[\text{NaAOT}] = 0.15 \text{ М}$, $W = 10$) [1]. Полученные частицы могут быть редиспергированы в неполярном растворителе, и

такой раствор может быть применен для дальнейшего мицеллярного синтеза. Аналогичным способом были получены и охарактеризованы композиты Na_2S и ZnSO_4 в матрице NaAOT, размер частиц которых по данным ПЭМ составлял 1.3-2.7 нм и 7.5-15 нм соответственно [2, 114] (табл. 3). Отмечено, что в случае композитов $\text{ZnSO}_4/\text{NaAOT}$ при испарении неполярного растворителя частицы агрегируют, формируя кластеры; для композитов $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaAOT}$ таких эффектов не наблюдается. При дальнейшем смешивании наноразмерных композитов $\text{ZnSO}_4/\text{NaAOT}$ и $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaAOT}$ происходит обменная реакция с образованием наночастиц ZnS очень малого размера (порядка 5 Å), что подтверждается данными спектрофотометрии (полоса поглощения 250 нм).

Для композитов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{NaAOT}$, приготовленных в тех же условиях [3] характерна сферическая форма (диаметр 10-50 нм). По данным РФА в состав композита входит фаза нитрата натрия, что свидетельствует об обмене между ионами Co^{2+} и натрия в составе матрицы NaAOT.

Следующей растворимой в воде солью, полученной методом группы Liveri, стал нитрат иттербия [115]. Продукт получали в матрице анионного бис(2-этилгексил)сульфосукцината иттербия ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3/\text{Yb}(\text{DEHSS})_3$) в н-гептане (табл. 3). Ион Na^+ в коммерческом NaAOT заменили на Yb^{3+} , добавив стехиометрическое количество $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ к NaAOT, чтобы избежать в дальнейшем синтезе образование побочной соли NaNO_3 . Экспериментальные данные подтверждают присутствие $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ в ядре обратных мицелл в виде малоразмерных ионных кластеров, состоящих из Yb^{3+} , NO_3^- и следовых количеств воды, окруженных анионными группами ПАВ. В высококонцентрированном и ограниченном окружении мицеллярного ядра $\text{Yb}(\text{DEHSS})_3$ вода и ионы NO_3^- , главным образом, участвуют в объединении с Yb^{3+} , что приводит к определенной структурной организации ионных кластеров. Такие соединения проявляют фотофизические свойства отличные от свойств макроразмерных материалов.

Используя методику группы Liveri, Buckner S.W и соавторы синтезировали наночастицы галогенидов натрия (NaX ; $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) размером 1.5 – 2.5 нм в матрице NaAOT/толуол [4]. Также, авторы сообщают о получении наночастиц хлоридов щелочных металлов LiCl , KCl и RbCl таким же способом (табл. 3). Однако экспериментальные данные электронной дифракции на отдельных участках

(SAED) показывают, что элементное содержание остается постоянным только в случае соли NaCl. Авторы утверждают, что для остальных солей MCl (M = Li, K, Rb) наблюдается реакция обмена ионов Na^+ , содержащихся в молекуле NaAOT, и M^+ , имеющих в составе соли MCl. Такой тип обмена не встречался для водорастворимых наночастиц, содержащих двухвалентный металл, CaCl_2 и ZnSO_4 . Процесс объясняется тем, что одновалентные катионы легче замещаются, чем двухвалентные, так как высокозаряженные ионы более прочно связываются с анионной группой AOT⁻.

Кристаллизация в обратных мицеллах подразумевает не только осаждение вещества из раствора, но и характер взаимодействий между мицеллами. В теоретической работе [78] предложен следующий механизм кристаллизации CaCl_2 (табл. 3). В исходной микроэмульсии мицеллы находятся в беспорядочном броуновском движении. При содержании в мицелле критического числа молекул $N_{кр}$ CaCl_2 могут образоваться зародыши в процессе испарения воды. При этом время роста кристаллов гораздо меньше времени зародышеобразования, что подразумевает формирование одного зародыша в одной мицелле. Росту наночастицы способствует не только образование зародыша, но и вклад мицелл без зародыша. По-видимому, существует гипотетическая область вокруг капли с ядром, в составе которой имеются и безъядерные капли также. Конечный размер частицы можно предсказать из ниже приведенного уравнения (12):

$$D_{particle} = \left[\frac{(2x)^3 N_{drop} n_m M_w}{N_A \rho_{CaCl_2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

где x – радиус гипотетической области, N_{drop} – число капель в единице объема микроэмульсии, n_m – среднее число молекул CaCl_2 в капле, N_A – число Авогадро, M_w и ρ_{CaCl_2} – молекулярная масса и плотность CaCl_2 соответственно.

В работе [116] проведено подробное исследование влияния природы ПАВ на размер и морфологию получаемых кристаллов L-изолейцина. В качестве ПАВ применяли неионный додецилполи(оксиалкилен); анионные: додецилбензилсульфонат натрия, 4-(1-гептилнонил)бензилсульфонат натрия, додецилбензилсульфоновая кислота, октанат натрия, N-кокоил-L-глутамат натрия; катионные: дидодецилдиметиламмоний бромид, цетилпиридин хлорид, цетилтриметиламмоний бромид, хлорид бензалкония, додецилтриметиламмоний

хлорид. Полученные кристаллы со средним размером 100 мкм обладали различной морфологией. Так, присутствие анионного ПАВ приводило к формированию более высокодисперсных кристаллов, чем в случае кристаллизации в чистых растворителях, а катионные ПАВ не оказывали значительного эффекта на конечный размер кристаллита. Из-за отсутствия ионных групп на поверхности грани (001) скорость роста кристаллов в этом направлении была самой медленной. Таким образом, добавка ПАВ в суспензию приводила к уменьшению поверхностной активности в связи с физической адсорбцией на этих гранях. Отмечается, что гидрофобные ПАВ имели гораздо большую склонность к адсорбции на кристаллах и формированию высокодисперсных суспензий.

Т а б л и ц а 3

Синтез частиц водорастворимых солей

№	Соль	Размер, нм	Морфология	Состав мицеллы (ПАВ, Растворитель)	Способ получения
1	LiF [113]	12-20	сферическая	АОТ + н-гептан	LiOAc + NH ₄ F
2	CaCl ₂ , Na ₂ HPO ₄ , Cu(NO ₃) ₂ [1]	1-25	сферическая	АОТ+ н-гептан	Кристаллизация CaCl ₂ , Na ₂ HPO ₄ , Cu(NO ₃) ₂ · 5H ₂ O
	ZnSO ₄ , Na ₂ S [2]	1.3-2.7, 7.5-15	сферическая	АОТ + н-гептан	Кристаллизация ZnSO ₄ ·H ₂ O, Na ₂ S
3	Co(NO ₃) ₂ [3]	10-50	сферическая	АОТ + н-гептан	Кристаллизация Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
	Yb(NO ₃) ₃ [115]	-----	-----	Yb-АОТ	Кристаллизация Yb(NO ₃) ₃
	NaF NaCl NaBr NaI [4]	1.5 2.2 2.3 2.5	-----	АОТ + толуол	Кристаллизация NaX (X=F, Cl, Br, I)
	CaCl ₂ [78]	25-88	сферическая	АОТ + н-гептан	Кристаллизация CaCl ₂ ·2H ₂ O

1.3.6. Использование смешанных мицелл

Использование ПАВ различного типа (неионных, анионных, катионных) в качестве нанореакторов позволяет получать наночастицы заданного размера и морфологии. Главными факторами, влияющими на рост наночастицы в составе мицеллы, являются гидродинамический диаметр мицеллы и межфазное натяжение. Гидродинамический диаметр D_h определяет размер полярной полости мицеллы, в которой формируются зародыши, а межфазное натяжение σ – жесткость поверхностного слоя мицеллы.

Для того чтобы оптимизировать влияние этих факторов используются различные приемы, например, введение ПАВ и со-ПАВ различного типа [117-120]. Чаще всего применяют неионное ПАВ, создающее ограничивающий объем, а другое со-ПАВ (обычно ионное) блокирующее рост одной или нескольких граней растущего кристалла [121]. Такая методика применяется в том числе в процессах флотации, нефтедобычи [122], разработке составов косметических средств [123] и нанесении разнообразных поверхностных покрытий [124].

Применение смеси ПАВ цетилтриметиламмоний бромид ЦТАБ/додецилбензилсульфонат натрия ДДБС и в качестве реагентов AgNO_3 и L-аскорбиновой кислоты, позволило получить дендритообразные кристаллы серебра диаметром 500 нм и длиной 10 мкм [125]. При этом на морфологию кристаллов влияло соотношение ПАВ ЦТАБ/ДДБС (оптимальным считается 3:7), общая концентрация ПАВ (10^{-3} М) и концентрация прекурсора. Также в статье рассмотрено взаимное влияние ПАВ, называемое как взаимодействие «хвост к хвосту». Сначала кластеры Ag покрываются ЦТАБ таким образом, что $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ группа связана с поверхностью серебра, а длинная алкильная гидрофобная цепь находится снаружи, что может привести к адсорбции алкильной цепи ДДБС. Такое сильное гидрофобное взаимодействие между длинными алкильными радикалами ЦТАБ и ДДБС приводит к большому синергизму и формированию червеобразных мицелл, которые, в свою очередь, управляют ростом одномерной наноструктуры.

Получение CeF_3 в смешанных микроэмульсиях катионного (первичный амин N193) и анионного ПАВ (бис(2-этилгексил)фосфорная кислота) в н-гептане, описано в [120]. Из-за сильного электростатического притяжения между молекулами ПАВ разного типа жесткость поверхностного слоя увеличивается, и

мицеллы играют роль жестких темплатов. По данным ИК-спектроскопии молекулы ПАВ адсорбируются на поверхность дисперсных частиц, предотвращая их рост. С помощью ИК-спектроскопии было продемонстрировано химическое взаимодействие между молекулами ПАВ и поверхностью наночастиц. Благодаря более высокой поверхностной активности формируются обратные мицеллы меньшие по размеру, чем в случае использования каждого ПАВ в отдельности.

Сравнение морфологии кристаллов фосфата кальция при использовании комбинации катионного ПАВ Aliquat 336 и неионного Tween 20 подробно описано в работе [121]. Средний диаметр частиц, приготовленных в растворе неионного Tween 20 (полиоксиэтилен 20 сорбитан монолаурат), был 200 нм, в то время как присутствие катионного Aliquat 336 приводило к формированию наностержней высокой пористости со средним диаметром 59 нм. Варьирование концентрации Aliquat 336 позволило выделить частицы различной морфологии.

Кроме использования ПАВ различного типа, для контроля размера формы применяют также различные полимерные добавки. Получение частиц $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ в микроэмульсиях NaAOT с полимерной добавкой полиэтиленгликоля (ПЭГ) ($T=80^\circ\text{C}$) подробно описано в работе [126]. Варьирование W от 5.8 до 12.2 и концентрации ПЭГ ($C=0, 1.25, 2.5, 5$ г/л) позволило синтезировать отдельные аморфные частицы, сферические нанокристаллы, плотноупакованные нанонити и микроструктуры, похожие на колючки с размерами от 0.01 мкм до 2-5 мкм. Добавление низкомолекулярного полиэтиленгликоля увеличивает гибкость поверхностного слоя ПАВ и, соответственно, скорость роста кристаллов. При низких значениях W и концентрации ПЭГ ниже 5 г/л получались агрегаты аморфного прекурсора низкой плотности, что связано с сильными взаимодействиями между аморфными прекурсорами и полярной группой NaAOT. В случае $[\text{ПЭГ}] = 5$ г/л молекулы ПЭГ выступают в роли возможных поверхностных стабилизаторов, предотвращая естественный одномерный рост иодата железа; в результате получают частицы сферической формы. При высокой степени гидратации ($W=12.2$) и изменении начальной концентрации ПЭГ происходит образование плотных высокоупорядоченных структур, похожих на букет самоорганизуются в еще более сложные микроструктуры по морфологии подобные колючкам.

Ионообменные процессы в ядре и в поверхностном слое мицеллы.

Использование смешанных мицелл приводит к усложнению состава мицелл: появлению новых ионов и побочных продуктов. Ионообменные реакции, протекающие в ядре и в поверхностном слое мицеллы, также оказывают значительное влияние на чистоту продукта и, возможно, на морфологию кристаллов.

В уже упомянутой статье [4] отмечалась частичная замена ионов Li^+ , K^+ , Rb^+ на Na^+ из NaAOT. В литературе [127] сообщается, что структурные и динамические свойства полярного ядра обратной мицеллы сильно зависят от типа противоиона (изменяются координации «полярная группа – противоион» и сродство к воде). Например, более сильное сродство характерно для меньшего иона Na^+ , чем для противоиона K^+ . При низком содержании воды ионы K^+ способны координировать четыре полярные группы, ионы Na^+ – максимум три. С увеличением содержания воды координационное число падает для обоих ионов, однако всегда остается выше для K^+ , что говорит о вероятности перехода K^+ в поверхностный слой.

Численные расчеты для обмена Na^+ на ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ в мицеллярных растворах AOT [128] показали, что если диаметр добавленного катиона больше, чем диаметр Na^+ , то такой катион мигрирует в поверхностную область обратной мицеллы. То есть если ионы Cs^+ и K^+ переходят в поверхностный слой, то ионы Li^+ остаются внутри мицеллы. Движущей силой обменных процессов является увеличение энергии сольватации с уменьшением размера противоиона. Например, для додецилсульфата лития критическая концентрация мицеллообразования и размер мицелл меньше, чем для додецилсульфата цезия.

Механизм обмена ионов между водной фазой и микроэмульсией «вода в масле» рассматривается в [129]. В работе отмечено, что бóльшие катионы лучше адсорбируются на поверхности (солюбилизируются в обратных мицеллах), чем меньшие в зависимости от валентности. Авторы сообщают о различиях в скоростях солюбилизации, равновесных концентрациях, радиусах гидратированных ионов для пар катионов Ca/Zn, Ca/Ni, Ca/Mg, Sr/Ca. Так, скорость солюбилизации в микроэмульсиях AOT в ряду $\text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ ($C = 0.25$ кмоль/м³, $pH = 5.0$) увеличивается. Добавка катиона Ca^{2+} или Zn^{2+} в систему изеооктан/AOT (0.05 кмоль/м³)/вода уменьшает поверхностное натяжение в первом случае и

увеличивает во втором. Специфическая адсорбция повышается с увеличением размера катиона и уменьшением энергии гидратации. Кроме того, мицеллы АОТ с катионами переходных металлов Cd, Co, Mn, Ni, Zn формируются быстрее, чем с катионами Ba, Ca, Sr, имеют гораздо большие размеры и низкие значения поверхностного натяжения.

В ИНХ СО РАН был разработан метод для расчета обмена ионов в поверхностном слое и ядре мицеллы, применяемый в данной работе [130]. Данный метод позволяет рассчитывать энергию электростатического взаимодействия между ионами в зависимости от ряда параметров (формы мицеллы, радиуса и заряда иона, число ионов). Проведено численное моделирование для ионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, La^{3+} в случае протекания обменной реакции в обратных мицеллах АОТ. Важным результатом является то, что при низких значениях $D_{\text{ion dist}}$ ($D_{\text{ion dist}}$ – расстояние между анионом и противоионом в поверхностном слое) электростатическое взаимодействие способствует объединению молекул ПАВ в мицеллы (эффект самосборки).

1.3.7. Испарительная кристаллизация из микроэмульсий

Для исследования механизма кристаллизации соли важно изучить процесс испарения воды. В литературе этот вопрос почти не изучен. Имеются работы группы профессора Fletcher Paul D.I, в которых были сделаны попытки изучения скорости испарения воды и масла из эмульсий прямого типа «масло в воде». В своих ранних трудах [131] авторы предлагают три возможных механизма испарения. Изначально поверхность эмульсии содержит капли масла, расположенные ниже монослоя ПАВ, который адсорбирован на поверхности вода-пар и отделен от газовой фазы тонким водным слоем нанометровой толщины. В зависимости от относительных величин межфазного масло-вода и поверхностного натяжения вода-пар и масло-пар и капиллярных сил между каплями масла и поверхностью вода-пар определяется термодинамическая возможность выхода капель масла через водный слой к поверхности эмульсии. Если выход капли является скоростью лимитирующим процессом переноса масла в газовую фазу, то скорости испарения масла будут зависеть от натяжения на трех разделах фаз и сил отталкивания (механизм 1). Если выход капель невозможен, то капли остаются

отделенными от газовой фазы тонким водным слоем, в этой ситуации возможны два пути: либо масло должно диффундировать сквозь тонкий водный слой до фазы пара (механизм 2), либо испарение капель масла происходит вслед за испарением верхнего слоя воды (механизм 3). Отмечается, что скорость испарения в системах на основе неионных ПАВ гораздо выше, чем в системах на основе ионных. При изменении объемной доли масла в эмульсии скорость испарения не меняется.

Скорости испарения гидрофобного растворителя из микроэмульсий «масло в воде», стабилизированных ПАВ и микроэмульсий «масло в воде», стабилизированных наночастицами, были исследованы в работе [132]. Результаты обсуждаются для мало растворимого в воде лимонена и хорошо растворимого в воде бензилацетата. Показано, что задержка испарения масла из эмульсий избирательна: мало растворимые в воде масла дольше испаряются, чем хорошо растворимые масла.

Одна из работ группы Fletcher посвящена изучению испарения воды из обратных микроэмульсий, стабилизированных ионным ПАВ – NaAOT [133]. При сравнении скоростей испарения авторами было показано, что испарение воды из микроэмульсий протекает медленнее в 20-100 раз, чем испарение с поверхности чистой воды в тех же условиях, хотя равновесное давление пара микроэмульсии сравнимо с равновесным давлением чистой воды. Для образцов микроэмульсий NaAOT отмечено, что скорость испарения увеличивается с ростом содержания водной псевдофазы. Авторами рассмотрено два скорости лимитирующих процесса: 1) переход воды через поверхность раздела фаз микроэмульсия/пар; 2) диффузия водных капель внутри объемной микроэмульсии к поверхности. С помощью гравиметрического метода было показано, что экспериментальные кривые потери массы при испарении хорошо согласуются с расчетными кривыми в условиях второго процесса, и заметны сильные отличия при сравнении кривых, построенных для первого процесса. Таким образом, скорость испарения воды из обратных микроэмульсий NaAOT лимитирована диффузией водных капель в объеме микроэмульсии к поверхности.

Далее в заключительной части обзора мы попытаемся обобщить весьма разрозненные данные по механизму кристаллизации, приведенные в различных статьях при рассмотрении кристаллизации конкретных веществ. Вначале будет

рассмотрено общее влияние мицеллярных параметров на размер и морфологии частиц, а затем стадии кристаллизации с указанием мицеллярных параметров, которые оказывают наиболее сильное влияние на каждой конкретной стадии.

1.3.8. Механизм кристаллизации в обратных микроэмульсиях

Влияние микроэмульсионных параметров на размер и морфологию частиц.

Размер мицелл. Мицеллярная полость ограничивает рост частицы, что приводит к образованию монодисперсных частиц малого размера. Известны работы по синтезу частиц, в которых конечный размер частиц совпадает с размером исходных микроэмульсий: Ir, Pt, Rh, Pd (3-5 нм) [134], CdS (15-22 нм) [135], ZnS, CdS (2.4-4 нм) [136], AgCl (5-10 нм), γ -Fe₂O₃ (22-25 нм) [137], YBa₂Cu₃O_{7-x} (47 нм) [138, 139], BaFe₁₂O₁₉ (<100 нм) [140]. Однако, несмотря на ограничивающее действие обратных мицелл, в подавляющем большинстве случаев размер конечной частицы гораздо больше размера исходной мицеллы. Были получены частицы в различном размерном диапазоне [141, 142]: частицы BaF₂ диаметром от 75 до 150 нм [143], CdS диаметром 4 нм (диаметр мицелл – 0.5-3 нм) [144], Ag (27-75 нм) [145], цилиндрические частицы BaSO₄ диаметром 35 нм [111], PbWO₄ (<100 нм) [112].

Поскольку мицеллярные оболочки не всегда являются жесткими темплатами, то в результате агрегации мицелл их размер увеличивается. Это приводит к формированию частиц бóльших по размеру по сравнению с исходными мицеллами.

Соответствие размеров частиц исходному размеру полярной полости мицеллы

$D_{\text{част}}/D_{\text{пол}}^*$	Система		
	Соль	Размер и Морфология	Состав мицеллы (ПАВ, Растворитель)
>1	BaCrO ₄ [86]	Цепи, нити, сферы	АОТ + изооктан
>1	ZnPO-X [87]	Призматическая, сфероподобная, нитевидная	Диметилдиоктиламмония хлорид + 1-деканол + изооктан
>1	Zn ₃ (PO ₄) ₂ [109]	Кубическая, сферическая	ТМАОН + н-гексан
>1	CdS [110]	Кубическая, игольчатая	NaAOT + лецитин + -----
>1	BaSO ₄ [111]	Сферическая	(11-метакрилокси) ундецилтриметиламмоний бромид, додецил-(11-метакрилокси)диметиламмоний бромид + этилнонаноат /этилнонаноат + циклогексан
=1	Ir, Pt, Rh, Pd [134]	сферическая	Пента(этиленоксид)додециловый эфир+гексан/ гексадекан ЦТАБ+октанол
=1	CdS[135]	сферическая	NaAOT + изооктан
=1	AgCl, AgBr[137]	сферическая	NaAOT + н-гептан
<1	CdS, ZnS [136]	сферическая	NaAOT + изооктан

* $D_{\text{част}}$ и $D_{\text{пол}}$ – диаметр полученной частицы и полярной полости мицеллы соответственно.

Форма мицелл. В сферических мицеллах получают частицы сферической морфологии, однако нередко получают стержнеподобные и нитевидные частицы (PbWO₄ [112], BaSO₄ [111] CdS [110]). Форма синтезируемых частиц определяется наличием солей, добавками и зарядом ПАВ. За счет селективной адсорбции молекулы ПАВ могут адсорбироваться на гранях кристалла и блокировать рост по этим направлениям.

Соотношение свободной и связанной воды. Размер полярной полости прямо пропорционален содержанию водной псевдофазы [78-83]. Однако при некотором значении W ($\approx 10-15$) размер мицелл NaAOT становится постоянным [97]. Это связано с изменением свойств воды: при увеличении W вода из «связанной» переходит в «объемную» [72, 73]. При наличии объемной воды ее скорость

диффузии возрастает, что способствует межмицеллярному обмену и, следовательно, формированию частиц большего размера. Мицеллы малого размера представляют собой более жесткие темплаты, и, в конечном счете, в них формируются меньшие частицы.

Жесткость поверхностного слоя. Жесткость поверхностного слоя играет две роли в механизме контроля размера частиц: во-первых, в межмицеллярном обмене веществом; во-вторых, - в механизме стабилизации частиц. Жесткость зависит от типа ПАВ, со-ПАВ и растворителя [84]. В слоях с низкой жесткостью образуются частицы большего размера [85], в жестких слоях – меньшего размера [96].

Состав поверхностного слоя, заряд ПАВ и со-ПАВ. Для оптимизации мицеллярных параметров применяют смесь ПАВ и со-ПАВ [122, 126]. Зачастую применяют неионный ПАВ в качестве базового, и катионный или анионный ПАВ [122] – в качестве со-ПАВ. Добавка со-ПАВ приводит к образованию частиц высокой дисперсности и различной морфологии. Это связано с тем, что ионогенный ПАВ за счет электростатических взаимодействий способен адсорбироваться на поверхность растущей частицы, блокируя рост отдельных граней кристалла [146]. Примерами таких соединений могут быть нанокольца и нанопроволоки PbSe [147], многогранники CaMO_4 и SrMO_4 [148], нанонити BaCrO_4 [86, 105].

Межмицеллярный обмен. Межмицеллярный обмен контролирует скорость зарождения. В результате столкновения двух мицелл формируется бислойная мембрана, которая впоследствии прорывается. Таким образом, формируется обменный канал, реагенты объединяются и образуют зародыш в мицеллярном димере. Размер межмицеллярного канала напрямую зависит от жесткости поверхностного слоя: чем ниже жесткость, тем выше вероятность обмена агрегатов большого размера [104].

Температура, концентрация реагентов. При увеличении температуры кристаллизации размер мицелл увеличивается, соответственно, размер частиц также возрастает [83].

В случае микроэмульсий низкой жесткости размер частиц увеличивается с ростом концентрации реагентов, а для жестких слоев размерное распределение

изменяется от мономодального до бимодального [93]. При введении избытка одного из реагентов размер частиц уменьшается до тех пор, пока не достигнет постоянного значения. Избыточная концентрация реагента слабо влияет на процессы зародышеобразования, однако, оказывает значительное влияние на рост частиц. Взаимодействие ПАВ с кристаллической поверхностью определяется ее зарядом [106].

Растворитель. Растворитель главным образом влияет на жесткость поверхностного слоя ПАВ. Молекулы растворителя с наиболее низкой молекулярной массой, например, циклогексана [149], способны проникнуть в поверхностный слой ПАВ, тем самым способствуя увеличению жесткости [93, 148]. Это приводит к замедлению скорости реакции и межмицеллярного обмена [151]. Использование растворителей типа изookтана приводит к образованию крупных частиц. Это связано с тем, что более крупные молекулы не могут проникнуть внутрь поверхностного слоя. Следовательно, межмицеллярный обмен протекает легче, и скорость роста частиц увеличивается.

Влияние увеличения мицеллярных параметров на размер и морфологию образующихся наночастиц

Параметр мицеллы	Результат	Детализация		
		Соль	Размер и Морфология	Состав мицеллы (ПАВ, растворитель)
1.Размер полярной полости	Увеличение	PbWO ₄ [112]	Стержни (500 нм в длину) → сферы (~5 мкм) → наночастицы (20 нм)	NaAOT + этиленгликоль
2.Жесткость поверхностного слоя	Уменьшение	Ag [142]	----- (4.9 → 3.3 нм)	NaAOT + изооктан NaAOT + циклогексан
3.Температура	Уменьшение	PbWO ₄ [112]	Эллипсоиды (~2 мкм) → сферы (~1 мкм)	NaAOT + этиленгликоль
4.Концентрация реагента	Уменьшение	Ba(CrO ₄) [106]	Проволоки (670 нм×50 мкм×25 нм), Цепи (20×8 нм), Сферы (d=12 нм)	NaAOT + изооктан
5. Концентрация ПАВ	Уменьшение	PbWO ₄ [112]	Бипирамиды (2 мкм) → Стержни (~1-3 мкм в длину)	NaAOT + этиленгликоль
6. Добавка со-ПАВ	Уменьшение	CdS [110]	Нити (4.1×50-150 нм) → сферы (5 нм)	NaAOT + изооктан NaAOT + лецитин + изооктан
7. Добавка со-ПАВ+увеличение концентрации	Уменьшение	Ag [91]	Дендриты (500 нм×10 мкм)→ стержни (~2 мкм)	ЦТАБ+ДБС

1.3.8.1. Стадии кристаллизации

S. Mann и H. Cölfen [152] предложили наиболее общую схему мицеллярной кристаллизации, проанализировав результаты многих исследований. Этой схемой мы и воспользуемся.

1. Образование предзародышевых кластеров. На первом этапе за счет межмицеллярного обмена происходит образование предзародышевых кластеров. Мицеллы находятся в постоянном броуновском движении и претерпевают столкновения друг с другом. В результате эффективного столкновения происходит агрегация мицелл и обмен реагентами (ионами или атомами) между ними. Процесс агрегации мицелл зависит от их размера, жесткости поверхностного слоя, потенциала взаимодействия, вязкости растворителя [153]. Объединяясь, ионы образуют предзародышевые кластеры [154]. В общем случае размер кластеров не превышает 2 нм [155].

Однако конкретная роль кластеров в процессе кристаллизации до сих пор не определена, и не все авторы согласны с этой концепцией.

2. Зародышеобразование. Следующей стадией процесса является зародышеобразование, которое происходит в результате агрегации частиц аморфной фазы – кластеров [152]. Зародыш формируется вблизи полярных групп молекул ПАВ. Согласно классической теории зародышеобразования конечный размер частиц зависит от отношения скорости зародышеобразования к скорости роста [93]. В результате медленного зарождения образуется небольшое число зародышей, что в дальнейшем приводит к формированию частиц большего размера. Если зарождение протекает быстро, то число зародышей увеличивается, и в итоге, получаются монодисперсные частицы малого размера.

Предполагается, что в процессах зарождения участвуют не все мицеллы. В работе [78] мицеллы подразделяются на образующие зародыш и не образующие. Выделяется гипотетическая область, в центре которой находится мицелла с зародышем, а в ее окружении – «пустые» мицеллы – не образующие зародыш. В процессе обмена размер водного пула увеличивается за счет слияния «пустых» мицелл с мицеллами, содержащими зародыш.

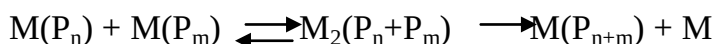
Данная гипотеза подтверждается теоретическими расчетами. Предполагается, что в одной мицелле формируется только один зародыш [78].

Минимальное число молекул, необходимое для формирования зародыша, равно двум. Однако авторы [93] утверждают, что наличие даже одной молекулы в полярной полости обратной мицеллы соответствует очень большой концентрации. По предварительным расчетам для соли NaCl в микроэмульсиях NaAOT, установлено, что [4] одна мицелла содержит 0.63 молекулы NaCl. В случае кристаллизации CaCl₂ в микроэмульсиях NaAOT [78] число молекул соли варьируется от 0.13 до 2.87 при изменении содержания воды от 2 до 10. Это означает, что, действительно, имеются мицеллы, содержащие молекулы соли и «пустые» мицеллы.

Ключевыми факторами, влияющими на формирование зародышей, являются характер и сила взаимодействий с субстратом, соотношение размера молекулы со-ПАВ и субстрата, поверхностные свойства [146]. Если взаимодействия субстрата с активной добавкой со-ПАВ не значительны, то такое со-ПАВ никаким образом не влияет на зародышеобразование, хотя скорость процесса может снизиться. При увеличении концентрации со-ПАВ сила взаимодействий увеличивается, и в этом случае протекают два конкурирующих процесса: образование кристаллической решетки и подавление нуклеации. Использование активных добавок может привести к торможению нуклеации за счет адсорбции со-ПАВ или к ее полному прекращению.

3. Образование кристаллитов. На следующей стадии происходит агрегация зародышей, в результате чего формируются кристаллиты одного размера. Возможны несколько путей развития этого процесса: коагуляционный и оствальдовское созревание [93].

Коагуляция возможна тогда, когда химическая реакция и образование частиц протекают быстро, а растворимость частиц достаточно низкая. Процесс коагуляции схематически представлен следующим образом:



При этом образуется два типа мицелл: мицеллы, содержащие частицы субстрата и «пустые».

В случае, когда коагуляцией можно пренебречь, рост кристаллов протекает по механизму оствальдовского созревания. В процессах созревания важную роль играет жесткость поверхностного слоя, поскольку она влияет на формирование

межмицеллярного канала [88]. В зависимости от соотношения D_1/l , где D_1 – диаметр частицы малого размера, l – размер межмицеллярного канала, определяется возможность объединения частиц и роста.

Процесс кристаллизации можно контролировать с помощью различных добавок (полимеры, электролиты, заряженные ПАВ, биомолекулы) [146]. Показано, что такие добавки выполняют роль не только матрицы, но и активно участвуют во взаимодействии с ионами и их локальным окружением. В таких случаях зародыши объединяются в кристаллиты, образуя линейно ориентированные частицы. Применение такого рода нанореакторов позволяет контролировать размер кристаллитов, морфологию и полиморфную модификацию даже на стадии зародышеобразования.

Если поверхность агрегатов химически развита (присутствуют органические молекулы, заряженные ПАВ и т.д.), то за счет взаимодействий происходит их ориентированная сборка и анизотропный рост кристаллитов. Иными словами, агрегаты надстраиваются по граням кристаллитов. Приведенная схема основана на кристаллизации BaSO_4 [111], BaCrO_4 [106], BaCO_3 [156], CaCO_3 [157], CaSO_4 [158] в микроэмульсиях «вода-масло».

4. Рост кристаллов. Кристаллы формируются за счет самосборки кристаллитов или постепенного наращивания с помощью присоединения мономеров. Гидрофобные взаимодействия, возникающие между углеводородными группами ПАВ, являются движущей силой процесса самосборки. Однако на этом этапе одновременно могут сосуществовать и зародыши, и сформировавшиеся кристаллы. Зародыши представляют собой строительные блоки, которые за счет специфических взаимодействий обеспечивают наращивание по граням кристалла. Таким образом, в системе протекают два одновременных процесса: самосборка и рост кристалла. В конечном итоге образуются ориентированные гибридные кристаллы.

В литературе, показано, что добавки таких ПАВ, как олеиновая кислота и триоктиламин, блокируют грань (100) нанокристалла PbSe [159] затрудняя ее рост, тем самым приводя к образованию нанопроволок. Одновременная блокировка нескольких граней позволяет получить нанокольца PbSe . Механизм ориентированной агрегации предложен в случае кристаллизации CaMO_4 в

микроэмульсиях катионного ЦТАБ [148]. Показано, что адсорбция ЦТАБ на поверхности кристаллитов способствует их агрегации на специфические кристаллические грани и дальнейшему образованию кристалла-многогранника. Однако при продолжительном нагреве или увеличении времени реакции полученные многогранники увеличиваются в размерах, но их форма остается прежней. Интересным наблюдением было наличие «срезанных» краев кристаллов, по-видимому, это связано с процессами оствальдовского созревания.

Непосредственное влияние на процессы кристаллического роста оказывает концентрация и заряд реагента [107]. За счет электростатических взаимодействий анионный ПАВ адсорбируется на кристаллическую грань и ограничивает рост по данному направлению.

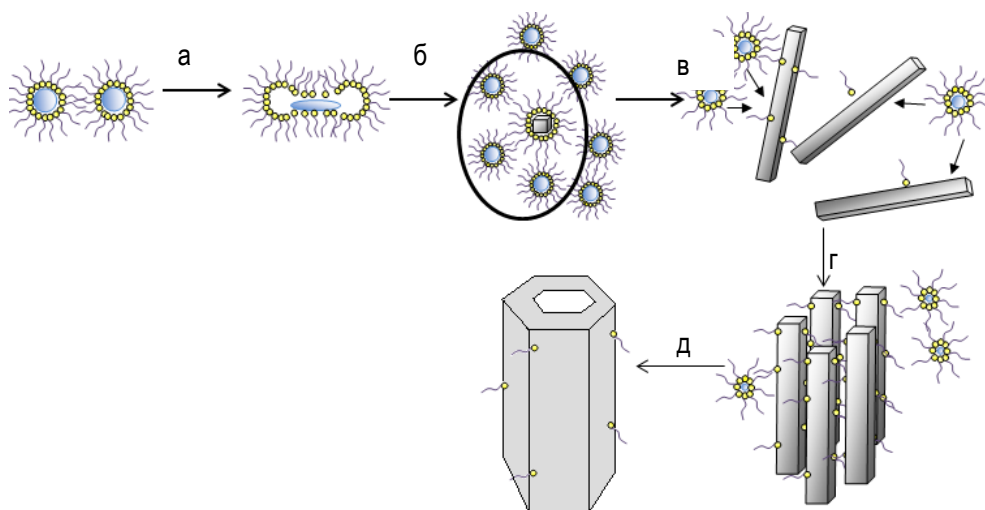


Рис 8. Схема механизма кристаллизации в обратных микроэмульсиях: а) образование предзародышевых кластеров, б) зародышеобразование (окружностью выделена область зародышеобразования), в) образование кристаллитов, г) самосборка кристаллитов, д) сращивание кристаллитов [152].

Анализ литературных данных показал, что механизм микроэмульсионной кристаллизации протекает по типу гетерогенной нуклеации. Зарождение ядра происходит в момент пересыщения раствора в мицелле, в свою очередь мицеллы с насыщенным раствором являются поставщиками строительного материала для роста кристаллитов, за счет чего и увеличивается размер получаемого объекта по сравнению с исходным размером микрокапли. Природа ПАВ, концентрация и заряд реагента существенно влияет на рост кристаллов и их морфологию.

1.4. Выводы по литературному обзору

Анализ литературных данных позволил сделать следующие выводы:

- 1) Получение, характеристика и исследование свойств ультрадисперсных порошков водорастворимых солей является актуальной проблемой современной нанохимии и нанотехнологии. Однако разработке и физико-химическому обоснованию методов их получения в настоящее время уделяется недостаточно внимания.
- 2) В литературе представлено огромное разнообразие методов получения «свободных» наночастиц и ультрадисперсных порошков металлов, оксидов и малорастворимых солей, особое место среди которых занимает темплатный синтез и кристаллизация. Разнообразные темплаты дают возможность регулирования размера, формы, морфологии и свойств образующихся частиц.
- 3) Обратные мицеллы являются удобными ограничивающими темплатами для кристаллизации с целью получения наноразмерных кристаллов. Однако преобладающее большинство статей посвящено кристаллизации нерастворимых соединений. Таким образом, кристаллизация водорастворимых солей в обратных мицеллах является перспективным направлением для исследования.
- 4) Введение в микроэмульсию со-ПАВ различного типа открывает новые возможности и позволяет добиться интересных, иногда непредсказуемых результатов. Вместе с тем появление в системе дополнительных ионов зачастую приводит к обменным процессам и получению незапланированных продуктов. Численное моделирование, основанное на сопоставлении энергий гидратации и кулоновского взаимодействий, является эффективным инструментом, позволяющим оценить вероятность ионного обмена.
- 5) Предложено множество схем и механизмов мицеллярного синтеза и кристаллизации. Тем не менее, многими известными специалистами, авторами обзорных статей и монографий признается [92] отсутствие универсальной теории, которую можно использовать для планирования синтеза. Практически в каждой статье выдвигается рабочая гипотеза, но в связи с тем, что большинство работ направлено только на получение частиц с определенными «полезными» свойствами, ее обоснованию не уделяется должного внимания. Следует также отметить многообразие и специфичность изученных объектов.

В результате отсутствия экспериментальных работ по микроэмульсионной кристаллизации водорастворимых солей в литературе нет даже первичного физико-химического обоснования основных закономерностей их получения, в связи с чем основные направления данного исследования были сформулированы на основе критического анализа литературных данных, полученных при исследовании процессов получения ультрадисперсных порошков металлов и других классов неорганических соединений. Учитывая сложность проблемы и ее многогранность, в представленном исследовании мы попытались решить следующие конкретные задачи:

- 1) получить и охарактеризовать ультрадисперсные порошки нитрата калия;
- 2) измерить скорость испарения воды из микроэмульсий разного состава;
- 3) определить размер и состав простых и смешанных мицелл на разных стадиях кристаллизации;
- 4) для смешанных мицелл оценить распределение ионов K^+ и Na^+ между поверхностным слоем и ядром.

Их решение позволит также ответить и на ряд вопросов по механизму кристаллизации водорастворимых солей в обратных микроэмульсиях, в частности, связанных с проблемами зародышеобразования и роста частиц.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Реактивы и растворы:

В качестве растворителей применяли н-декан, н-гексан («ч»), дизельное топливо («зимнее»). Для формирования микроэмульсий в качестве базового ПАВ использовали неионный Tergitol NP-4 (оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования, равной 4) производства Dow Chemical Co, в качестве со-ПАВ – анионный гидрофобный АОТ (аэрозоль ОТ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, 99%, Aldrich), анионный гидрофильный додецилсульфат натрия (ДДС) «ч.д.а.», катионный гидрофильный бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) 99% (Alfa Aesar) и неионный гидрофобный сорбитан моноолеат Span 80 (Loba Chemie). Для приготовления водных растворов использовали нитрат калия «хч», нитрат аммония «ч.д.а.», 16 М азотную кислоту (ос.ч. 27-4) и 0.3 М азотную кислоту. Суммарную концентрацию ПАВ поддерживали постоянной и равной 0.25 М. Концентрацию со-ПАВ варьировали в интервале $2.0 \cdot 10^{-3}$ – $6.0 \cdot 10^{-2}$ М. Для введения со-ПАВ разной гидрофильности использовали два способа: а) смешение растворов Tergitol NP-4 с растворами Span 80 и АОТ в декане; б) растворение навесок ДДС и ЦТАБ в микроэмульсии Tergitol NP-4 в н-декане при перемешивании в течение 10-20 минут. Концентрация водных растворов нитрата калия изменялась в диапазоне 0-4 М, а концентрация водных растворов нитрата аммония составляла 4 и 7 М. Солюбилизацию водных растворов осуществляли методом последовательных инъекций в пробирки объемом 20 мл при интенсивном ручном встряхивании. Солюбилизационную емкость (V_s/V_o) варьировали в диапазоне 0-8 об. %.

2.1.1. Приготовление КАОТ

КАОТ готовили из коммерческого NaAOT и KNO_3 по предложенной методике [160]. Водный раствор KNO_3 (1М) и раствор NaAOT (0.1 М) в н-гептане смешивались в равных объемах (20 мл) при комнатной температуре. Полученная эмульсия в закрытой ячейке перемешивалась с помощью магнитной мешалки со

скоростью 160 об/мин. Разделение фаз проводилось с помощью центрифугирования. Затем эмульсия отстаивалась в течение 48 часов до полного разделения водной и органической фаз. Органическую фазу отбирали, к ней добавляли эквивалентный объем 1 М раствора KNO_3 и проводили аналогичную процедуру перемешивания на магнитной мешалке с последующим разделением фаз. Затем испаряли воду при температуре 35 °С в открытой термостатированной ячейке в течение двух часов, после чего полученный продукт сушили на открытом воздухе в течение двух суток, и затем над P_2O_5 в течение трех дней. В конце была получена твердая фаза КАОТ с выходом 64 масс. %.

2.1.2. Характеризация КАОТ

Для определения степени замещения натрия на калий в результате обмена в полученном образце КАОТ использовали метод пламенной фотометрии и элементный CHN-анализ.

Метод пламенной фотометрии. Пробы NaAOT и КАОТ готовили растворением в воде навесок 50-60 мг на водяной бане при температуре 50-60 °С. Содержание калия и натрия находили методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000; источником атомизации служило воздушно-ацетиленовое пламя, $\lambda = 589.0$ и 766.5 нм. В качестве растворов сравнения использовали водные растворы калия и натрия концентрацией 1.0–20.0 мкг/мл в форме KNO_3 и NaNO_3 .

CHN-анализ. Состав образцов КАОТ и NaAOT определяли с помощью элементного CHN-анализа на приборе Euro EA 3000. В таблице приведено элементное содержание в образцах стандартного NaAOT и синтезированного по методике КАОТ.

Результаты, представленные в таблице 5, свидетельствуют о достаточно чистом продукте, в котором степень замещения калием составляет 76%.

Результаты элементного анализа коммерческого NaAOT и синтезированного образца КАОТ (пламенная фотометрия и CHN-анализ)

Образец	N	C, %	H, %	S	Na, %	K, %
КАОТ	0.2	51.8	7.8	— [*]	0.20	6.50
			7.8	—	0.20	6.50
NaAOT	-	52.1	8.1	6.6	— [*]	— [*]
		52.4	8.1	6.7	—	—
Расчетное значение КАОТ	-	52.2	8.0			8.47
Расчетное значение NaAOT	-	54.0	8.3	7.21		

^{*} — — — — — - данных нет

2.2. Характеризация микроэмульсий

2.2.1. Определение гидродинамического диаметра мицелл

Гидродинамический диаметр мицелл (D_h) определяли фотон-корреляционной спектроскопией (ФКС). Метод основан на корреляционном анализе флуктуаций интенсивности светорассеяния частиц в процессе броуновского движения. Методика ФКС позволяет определить коэффициент диффузии d частиц в жидких средах. Для этого вводится автокорреляционная функция $C(\tau)$, описывающая корреляцию между интенсивностью $I(t)$ и интенсивностью $I(t+\tau)$, сдвинутой (задержанной) относительно $I(t)$ на характерное время флуктуаций τ (рис. 9). Автокорреляционная функция связана с коэффициентом диффузии частиц соотношением (13):

$$C(\tau) = \langle I(0) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t) \cdot I(t + \tau) dt = A e^{-2d\tau q^2} + B \quad (13)$$

где A и B – экспериментальные константы, d – коэффициент диффузии, q – волновой вектор (14):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (14)$$

где n – показатель преломления растворителя, θ – рассеивающий угол, λ – длина волны падающего излучения.

Принцип действия спектрометров ФКС основан на анализе временных флуктуаций интенсивности светорассеяния (I) относительно среднего значения, называемого статическим (рэлеевским рассеянием). Поэтому непосредственно измеряемый приборами коэффициент диффузии является z -усредненным (или усредненным по интенсивности). Z -усредненный коэффициент диффузии d_z системы, содержащей i компонентов с различными размерами, программным обеспечением 90Plus рассчитывается в рамках мономодального анализа следующим образом [161, 162]:

$$d_z = \frac{\sum_i I_i d_i}{\sum_i I_i} \quad (15)$$

где I_i – интенсивность светорассеяния i -й частицы.

Выражая d_i через соответствующие диаметры и учитывая, что интенсивность светорассеяния малых частиц в соответствии с теорией Релея пропорциональна их численной концентрации N_i и диаметру в шестой степени, получим:

$$D_z = \frac{\sum_i N_i D_i^6}{\sum_i N_i D_i^5} \quad (16)$$

Среднечисленный, среднеповерхностный и среднеобъемный (средневесовой) диаметры являются уже производными и рассчитываются следующим образом:

$$D_n = \sum N D / \sum N$$

$$D_s = \sum N D^3 / \sum N D^2 \quad (17)$$

$$D_{V(w)} = \sum N D^4 / \sum N D^3 \quad (18)$$

Естественно, погрешность рассчитанных значений намного выше. Отметим, что «эталонный» метод определения дисперсности в нанотехнологии – просвечивающая электронная микроскопия дает возможность непосредственно определять только d_n . Остальные распределения также являются производными и рассчитываются с намного большей погрешностью. Для монодисперсных образцов $d_n = d_s = d_v = d_z$, а для полидисперсных $d_n < d_s < d_v < d_z$.

Z -усредненный гидродинамический диаметр [163, 164] рассчитывался для сферических частиц с использованием формулы Стокса-Энштейна (19) [165]:

$$D_z = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (19)$$

где k_B – постоянная Больцмана, η – динамическая вязкость среды, T – температура, D_z – гидродинамический диаметр, d – коэффициент диффузии.

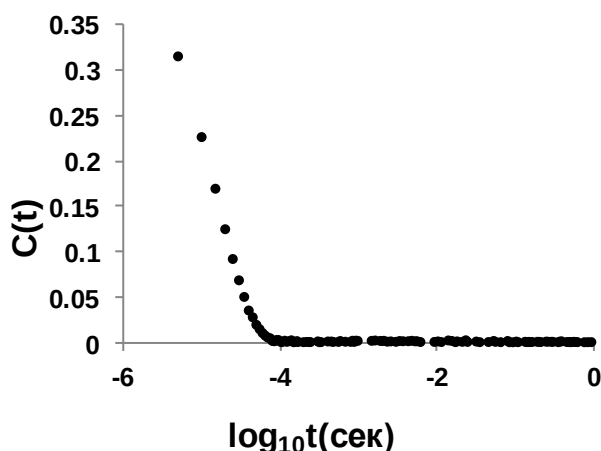


Рис. 9. Автокорреляционная функция для исходного мицеллярного раствора базового ПАВ (0.25 М Tergitol NP-4 в декане) при 20 °С.

Программное обеспечение спектрометра 90Plus позволяет анализировать автокорреляционную функцию $C(\tau)$ при помощи двух различных алгоритмов: при мономодальном анализе автокорреляционная функция обрабатывается методом кумулянтов. Средний гидродинамический радиус определяется из первого кумулянта, а полидисперсность – из второго; дифференциальная функция распределения наночастиц по размеру при этом аппроксимируется логнормальной зависимостью (20):

$$f_X(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (20)$$

где $x > 0$, σ и μ – параметры распределения.

Полимодалый анализ (при наличии двух и более мод) проводился ПО 90Plus на основе Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS) алгоритма. При этом предполагается, что частицы всех фракций имеют одинаковые физические свойства (плотность, показатель преломления и др.).

Перед измерениями растворы обеспыливали 5-ти кратным циклическим фильтрованием через мембранный фильтр (Pall) со средним диаметром пор 0.2

мкм. Измерения проводили в 1 см кварцевых кюветах на спектрометре 90Plus фирмы Brookhaven Inst., США на угле 90^0 .

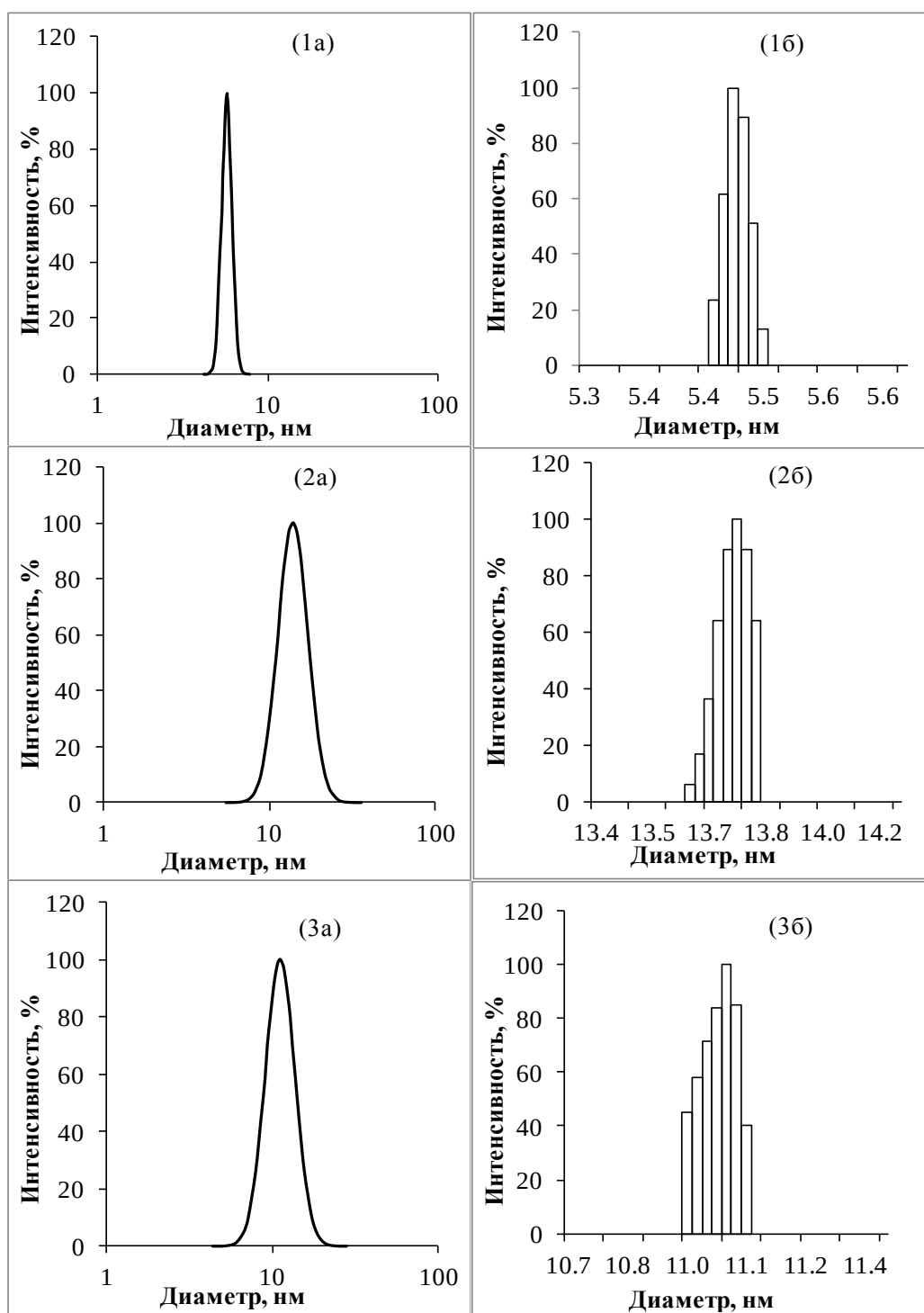


Рис. 10. Нормированные дифференциальные функции распределения мицелл по размерам, полученные методом кумулянтов (слева, *а*) и гистограммы распределения, рассчитанные методом NNLS (справа, *б*) для систем состава: 1) 0.25 М Tergitol NP-4 в декане, 2) исходная микроэмульсия 0.25 М Tergitol NP-4 + 2% 2 М KNO₃, 3) микроэмульсия (объем 10 мл) 0.25 М Tergitol NP-4 + 2% 2 М KNO₃ после 13 минут испарения воды.

Мощность твердотельного лазера (Lasermix) составляла 35 мВт, для накопления рассеянных фотонов использовали высокочувствительный APD детектор (Perkin Elmer). Диапазон измеряемых размеров частиц: от 3 нм до 3 мкм. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с. Гидродинамический диаметр рассчитывался как среднее из 10-30 измерений. Время выдержки для каждой температуры составляло 4 мин. Температура поддерживалась с точностью 0.1 °С; погрешность измерения гидродинамического радиуса не превышала 5%.

На рис. 9. представлен типичный вид автокорреляционной функции и результаты мономодального (Рис. 10, 1а-3а) и полимодального анализов (Рис. 10, 1б-3б) мицеллярных (1) и микроэмульсионных (2, 3) систем на различных стадиях испарительной кристаллизации. Так как в ходе экспериментов вторая мода не наблюдалась для всех исследованных систем, то в работе использовались результаты только мономодального анализа, как более точные.

В нашем случае экспериментально определенные (D_z) и рассчитанные (D_n , D_s , D_v) диаметры были равны ($D_n=D_s=D_v=D_z$), что свидетельствует о высокой степени монодисперсности. А отсутствие асимметрии светорассеяния говорит и о сферической форме мицелл.

2.2.2. Определение межфазного натяжения

Межфазное натяжение определяли методом вращающейся капли с помощью тензиометра Site 04 (Kruss, Германия). Капилляр заполняли водой или водным раствором KNO₃. Каплю мицеллярного раствора с солюбилизированной водой или водным раствором KNO₃ вводили в капилляр с помощью шприца (рис. 11). Время нахождения капли во вращающемся капилляре не превышало двух минут. Под действием центробежной силы капля вытягивается в цилиндр. Радиус цилиндра (R) находили при четырех различных скоростях: вначале при увеличении скорости до максимального значения ($\sim 7 \times 10^3$ об/мин), затем при ее уменьшении до исходной. Для каждой системы проводили измерения на двух каплях. Значения межфазного натяжения (σ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 8R^3 \omega^2 \Delta\rho \quad (21)$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей декана и воды, ω – скорость вращения капилляра. Погрешность метода составляла 10%.

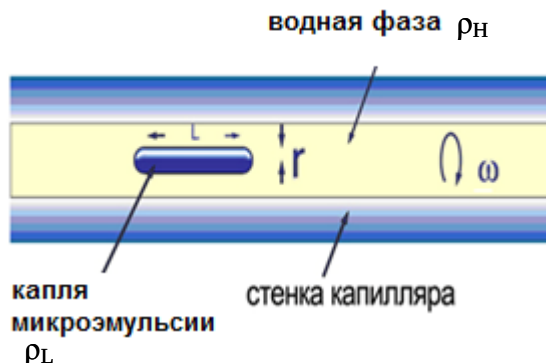


Рис. 11. Схематическое изображение капли микроэмульсии плотностью ρ_L во вращающемся со скоростью ω капилляре радиуса r , заполненном водной фазой плотностью ρ_H .

2.2.3. Определение содержания воды в микроэмульсии

Содержание воды в микроэмульсиях в зависимости от времени в процессе испарения воды и кристаллизации соли определяли двумя независимыми методами: ИК-Фурье спектроскопией и ФКС. В обоих случаях строились калибровочные зависимости. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Спектры безводных и обратномиецеллярных растворов Tergitol NP-4, Tergitol NP-4+AOT и AOT, содержащих воду, записывали в кюветах CaF_2 ($l=0.11$ мм) в области $4000-940$ см^{-1} . Для определения концентрации воды использовали полосу валентных колебаний ОН-группы в области $3600-3200$ см^{-1} , учет валентных колебаний ОН-группы ПАВ проводили вычитанием площадей спектров сухого обратномиецеллярного раствора. Для построения калибровки использовали микроэмульсии 0.25 М Tergitol NP-4, 0.24 М Tergitol NP-4 +0.01 М АОТ и 0.25 М АОТ, содержащие 2 М KNO_3 в декане при различной солюбилизационной емкости (0.5-2.0 об.%) (рис. 12).

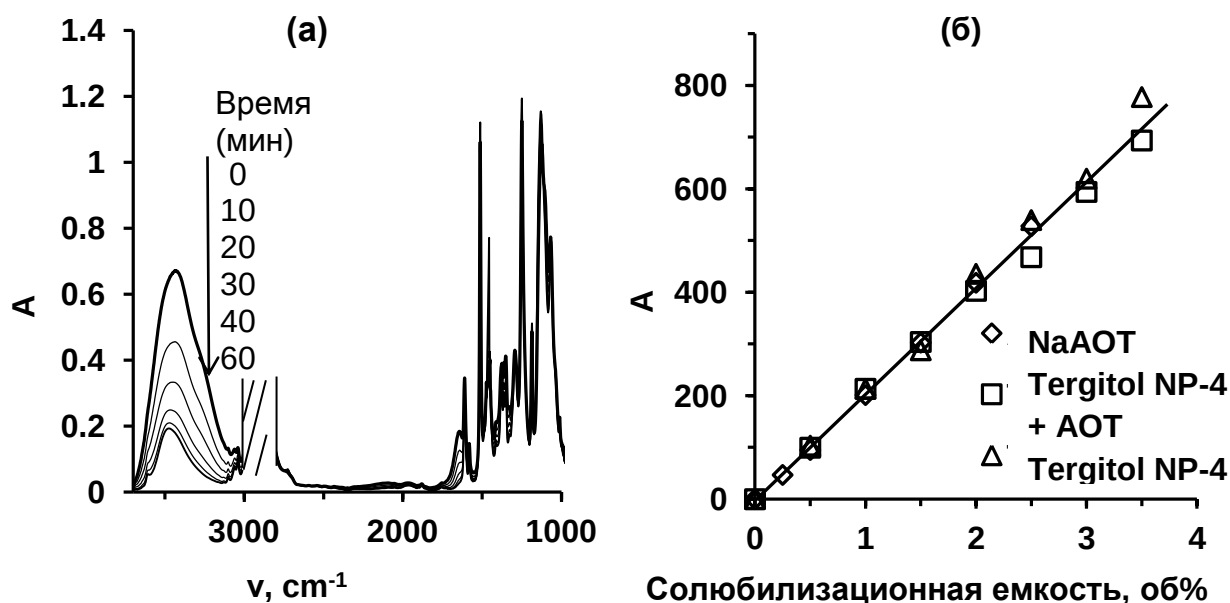


Рис 12. (а) ИК-спектры микроэмульсий Tergitol NP-4 + 2 М KNO_3 в зависимости от времени испарения воды ($T = 35^\circ\text{C}$), (б) калибровочные прямые интегральной площади поглощения ОН-группы от солюбилизационной емкости микроэмульсий NaAOT, Tergitol NP-4+NaAOT и Tergitol NP-4.

Скорость испарения воды из чистой воды и из водного раствора нитрата калия определяли гравиметрическим методом. Воду испаряли из объема, равного 10 мл, при постоянной температуре 35°C и перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 150 об/мин. Площадь испарения для всех систем была одинаковой и составляла 13.9 см^2 . Массу воды и водного раствора определяли каждые два часа в течение трех суток.

2.2.4. Определение содержания калия и натрия в микроэмульсиях Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + NaAOT

Для определения калия и натрия в обратных микроэмульсиях использовали специально разработанную методику, основанную на данных дифференциального термического анализа (ДТА) по термической устойчивости ПАВ. В кварцевые чашки отбирали по три аликвоты 1.00 мл анализируемого раствора и затем нагревали в муфельной печи: по 20 минут при температурах 100, 120, 150 $^\circ\text{C}$ (при этом происходило полное испарение воды и декана) и по 30 минут при температурах 200, 300, 400 и 550 $^\circ\text{C}$ (разложение ПАВ). При анализе растворов NaAOT использовали NH_4NO_3 в качестве окислителя. После охлаждения чашек их содержимое переносили несколькими порциями горячей 0.3 М HNO_3 в мерную

посуду и после охлаждения доводили раствор до метки. Через все операции проводили контрольный опыт. Содержание калия и натрия находили методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000; источником атомизации служило воздушно-ацетиленовое пламя, $\lambda=766.5$ нм. В качестве эталонов использовали растворы 2.0–20.0 мкг/мл калия в форме KNO_3 в 0.3 М HNO_3 . Правильность определения подтверждена по способу «введено-найденно», погрешность анализа не превышала 4 %.

2.2.5. Анализ распределения ионов Na^+ и K^+ между поверхностным слоем и ядром мицеллы

Исходная модель. Возможность обмена ионов между поверхностным слоем и ядром в смешанных мицеллах Tergitol NP-4 + NaAOT оценивали из сравнения энергий гидратации ионов Na^+ и K^+ и их электростатического взаимодействия между собой и с AOT^- в зависимости от содержания воды, концентрации NaAOT и размеров полярной полости.

Для исследования возможности обмена ионов между ядром мицеллы и поверхностным слоем рассмотрим два состояния системы (рис. 13).

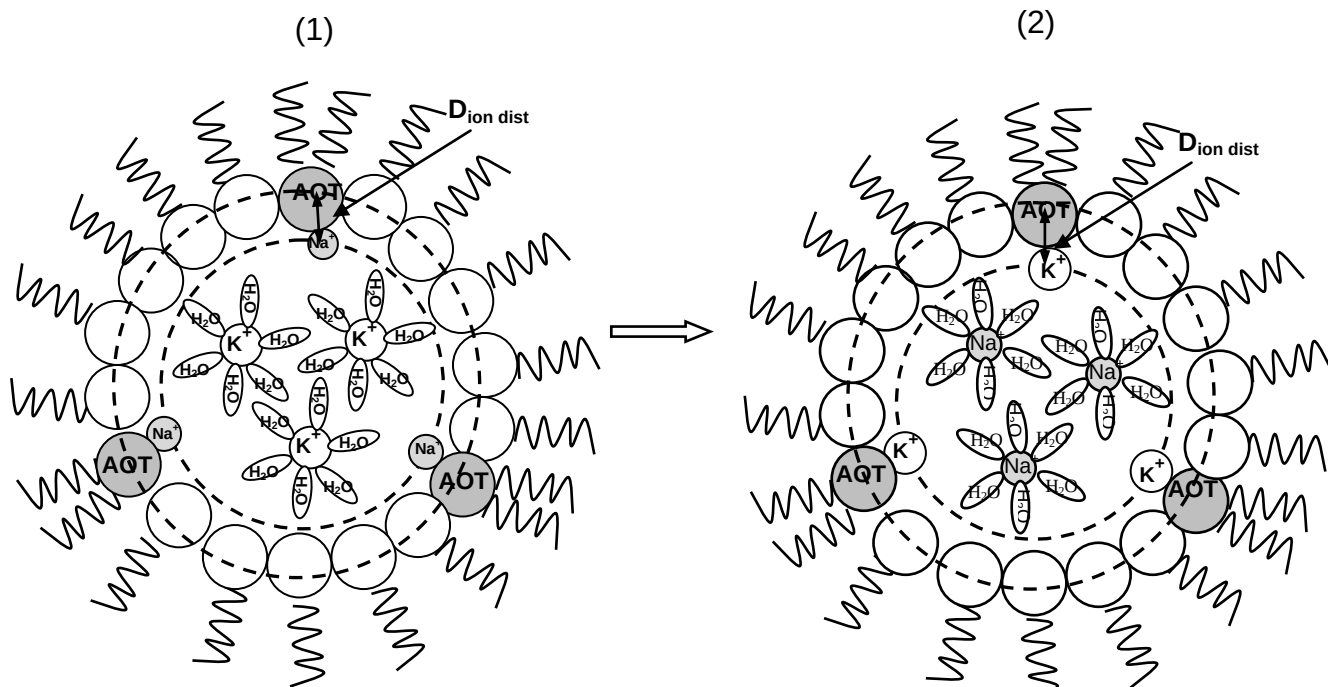
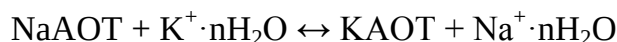


Рис. 13. Схема обмена ионов Na^+ и K^+ между поверхностным слоем и ядром мицеллы (ионы Na^+ обозначены в виде серых шаров, ионы K^+ - в виде белых шаров). Параметр $D_{\text{ion dist}}$ - расстояние между сферическими поверхностями, на которых локализованы противоионы.

В исходном состоянии (1) в поверхностном слое находятся ионы Na^+ и AOT^- ; в ядре мицеллы - гидратированные ионы K^+ . В конечном состоянии (2) в поверхностном слое K^+ связаны с AOT^- ; а в ядре мицеллы находятся гидратированные ионы Na^+ . В обоих случаях молекул воды в поверхностном слое нет. Реакцию обмена ионами между поверхностным слоем и ядром мицеллы представим простым уравнением:



Реакция пойдет самопроизвольно, если изменение энергии Гиббса при переходе из состояния (1) в состояние (2) будет отрицательно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (22)$$

Так как общее число ионов и конфигурация системы в процессе перехода не меняются, то изменение энтропии системы можно не принимать во внимание вследствие малого вклада. Для простоты будем считать, что ΔH (нормированное на число обменивающихся ионов N_{ions}) определяется разностью энергий кулоновского взаимодействия и гидратации (23):

$$\Delta H = \frac{(E_{\text{culK}^+} - E_{\text{culNa}^+}) + (E_{\text{hydrK}^+} - E_{\text{hydrNa}^+})}{N_{\text{ion}}} \quad (23)$$

При этом также не принимается во внимание взаимодействие с противоионами NO_3^- в ядре мицеллы. Из ΔG можно оценить константу реакции (24) и более детальное распределение ионов, связанных с AOT^- (NaAOT и KAOT) и гидратированных ($\text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

$$K = \frac{[\text{AOTK}] \cdot [\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AOTNa}] \cdot [\text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(Co_{\text{AOT}} - x) \cdot (Co_{\text{K}^+} - x)} \quad (24)$$

где $x = [\text{KAOT}] = [\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NaAOT}] = (Co_{\text{AOT}} - x)$. Предполагается, что коэффициенты активности ионов равны единице.

Решение квадратного уравнения представлено ниже:

$$x = \frac{K_p(Co_{\text{K}^+} + Co_{\text{AOT}}) \pm \sqrt{K_p^2(Co_{\text{K}^+} - Co_{\text{AOT}})^2 + 4K_p Co_{\text{AOT}} Co_{\text{K}^+}}}{2(K_p - 1)} \quad (25)$$

Константа равновесия через энергию Гиббса выражается как:

$$-\Delta G = RT \ln K_p \quad (26)$$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G \cdot N_A}{RT}} \quad (27)$$

Пренебрегая энтропийным фактором, получаем:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H \approx \Delta E_{cul} - \Delta E_{hydr} \quad (28)$$

$$K_p = e^{\frac{-(\Delta E_{cul} - \Delta E_{hydr}) \cdot N_A}{RT}} \quad (29)$$

Из уравнения (29) следует, что определение $\Delta E_{cul} - \Delta E_{hydr}$ даст возможность по уравнению (25) рассчитать распределение ионов между ядром и поверхностным слоем мицеллы.

Расчет мицеллярных параметров. Важным параметром, который требуется при расчете энергии электростатического взаимодействия, является число ионов в мицелле, участвующих в обменных процессах. Для нахождения числа ионов сначала требуется вычислить площадь полярной полости мицеллы по уравнению (30):

$$S = \pi D_{pol}^2 = 4\pi \left(\frac{D_h}{2} - L\right)^2 \quad (30)$$

где D_{pol} – диаметр полярной полости, $D_{pol} = D_h - 2L$, D_h – гидродинамический диаметр мицеллы, L – длина углеводородного хвоста молекулы ПАВ, $L = 1.0$ нм. Тогда числа агрегации рассчитываются из отношения площади полярной сферы к площади одной молекулы ПАВ ($S_{surf} = 0.1$ нм²):

$$N_{ag} = \frac{S}{S_{surf}} \quad (31)$$

Число ионов Na^+ и соответственно AOT^- вычисляется как:

$$N_{Na^+} = \frac{N_{ag} \cdot C_{surf}}{C_{AOT}} \quad (32)$$

В таблице 6 приведены рассчитанные значения S , N_{ag} и N_{Na^+} , полученные для смешанных микроэмульсий состава 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М АОТ + 1% 2М KNO_3 в процессе испарения воды.

Числа агрегации и ионов Na^+ , рассчитанные по экспериментальным данным, для смешанной микроэмульсии 0.01 М АОТ + 0.24 М Tergitol NP-4 + 1% 2М KNO_3 в зависимости от времени испарения воды

№	τ , мин	V_s/V_o , об %	D_h , нм	D_{pol} , нм	S , нм ²	N_{ag}	N_{Na^+}
1	0	0.93	9.2	7.2	162.8	1628	68
2	5	0.83	8.8	6.8	145.2	1452	61
3	10	0.7	8.4	6.4	128.6	1286	54
4	15	0.53	7.8	5.8	105.6	1056	44
5	20	0.43	7.5	5.5	95.0	950	40
6	25	0.3	7.0	5.0	78.5	785	33
7	30	0.17	6.6	4.6	66.4	664	28
8	35	0.04	6.1	4.1	52.8	528	22

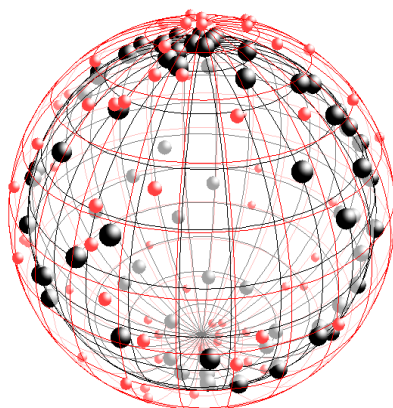
Параметры ионов, используемые для расчетов энергии кулоновского взаимодействия, приведены в таблице 7. При расчетах варьировались следующие параметры: размер полярной полости (определялся экспериментально из гидродинамического диаметра), число ионов (рассчитывается по формулам 30-32) и расстояние между поверхностями, на которых расположены ионы Me^+ и АОТ⁻, $D_{\text{ion dist}}$. Для последнего параметра мы использовали только два значения: равное сумме радиусов катиона и АОТ⁻ (0.298 нм в случае Na^+ и 0.333 нм для K^+) и равное 0.25 нм для обоих ионов. В первом случае катионы не проникают в слой потенциалопределяющих ионов, а во втором - проникают частично. Отметим, что параметр $D_{\text{ion dist}}$ варьировался в широких пределах, однако это не приводило к существенным изменениям полученных результатов.

Параметры, используемые для расчета энергии кулоновского взаимодействия

Ион Параметр	Na ⁺	K ⁺	AOT ⁻
Радиус иона, нм	0.098	0.133	0.2
Величина заряда	1	1	1
$D_{\text{ion dist}}$, нм	0.298	0.333	-
	0.25	0.25	

Оптимизационные процедуры. Для расчета кулоновского взаимодействия использовался метод прямой оптимизации на основе программного обеспечения, разработанного ведущим математиком ИМ СО РАН Батищевым А.Ф. [130].

(а)



(б)

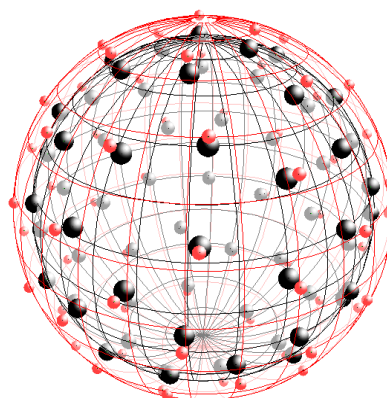


Рис. 14. Распределение ионов и противоионов в сферической мицелле до (а) и после (б) оптимизации. Внутренняя сфера радиуса 3.2 нм содержит ионы K⁺ (темные шары); внешняя сфера с радиусом 3.6 нм содержит анионы AOT⁻. Гидродинамический диаметр мицеллы D_h – 9.2 нм, число ионов одного типа равно 68. Расстояние между противоионами равно сумме радиусов ($D_{\text{ion dist}}=0.333$ нм).

Задача оптимизации на данном этапе работы сводилась к тому, чтобы расположить потенциалопределяющие ионы и противоионы на сферических поверхностях (расстояние между которыми обозначено как $D_{\text{ion dist}}$) таким образом, чтобы их локализация отвечала минимуму энергии электростатического

взаимодействия всех ионов между собой (принималось, что $T=0$ К). Задача была решена в рамках подхода прямой оптимизации методом сопряженных направлений [130]. До оптимизации состояние системы соответствовало случайному расположению ионов на поверхностях (рис. 14, а), причем все ионы выбрасывались на поверхность одновременно. Их исходная локализация задавалась генератором случайных чисел.

Для оценки вкладов всех электростатических взаимодействий в суммарное кулоновское взаимодействие между ионами в поверхностном слое разбивалось на составляющие:

$$E_{cul} = E_{++} + E_{+-} + E_{--} \quad (33)$$

Для оценки погрешности оптимизационных процедур проводилось по десять параллельных определений кулоновского взаимодействия. Результаты расчета для одной из систем (противоион K^+ находится на расстоянии 0.25 нм от АОТ) приведены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8

Значения энергии электростатических взаимодействий, полученные для микроэмульсии 0.01 М АОТ + 0.24 М Tergitol NP-4, $V_s/V_o = 1$ об.%, $C(KNO_3) = 2$ М, ($P=0.95$) (для расчета использовались параметры, приведенные в таблице 1 (системы 1 и 2))

№	$E_{K+/K+}$	$E_{АОТ-/АОТ-}$	$E_{K+/АОТ-}$	E_{cul}
1	15.083	13.63	-33.07	-4.36
2	15.092	13.63	-33.08	-4.36
3	15.080	13.62	-33.07	-4.37
4	15.104	13.67	-33.06	-4.29
5	15.084	13.63	-33.08	-4.37
6	15.093	13.65	-33.04	-4.30
7	15.085	13.63	-33.08	-4.37
8	15.074	13.62	-33.06	-4.37
9	15.072	13.60	-33.10	-4.43
10	15.074	13.62	-33.06	-4.37
Среднее	15.084 ± 0.007	13.63 ± 0.01	-33.07 ± 0.02	-4.36 ± 0.03

Энергия гидратации. Предполагалось, что в исходном состоянии ионы Na^+ и K^+ в ядре мицеллы полностью гидратированы и разность энергий гидратации ионов ΔE_{hydr} рассчитывалась из справочных данных ($E_{\text{hydr Na}^+} = 5.63 \cdot 10^{-19}$ и $E_{\text{hydr K}^+} = 7.03 \cdot 10^{-19}$ Дж/ион [166] и составляла $1.4 \cdot 10^{-19}$ Дж/ион. В процессе испарения содержание молекул воды в мицеллах уменьшается, и гидратация ионов падает. В этом случае разность энергий гидратации оценивалась как (34):

$$\Delta E_{\text{hydr}} = \Delta E_{\text{hydr}_0} \cdot \frac{(V_s/V_o)_t}{(V_s/V_o)_o} \quad (34)$$

где $(V_s/V_o)_o$ и $(V_s/V_o)_t$ – солюбилизационная емкость в начале и во время испарения воды в момент времени t , соответственно.

2.3. Методики микроэмульсионной кристаллизации и характеристики порошков KNO_3

Образцы порошков нитрата калия получали в открытой термостатированной ячейке ($T = 35 \pm 0.5$ °C) при перемешивании с помощью магнитной мешалки (150 об/мин) 10 мл обратномицеллярных растворов Tergitol NP-4 и Tergitol NP4 + со-ПАВ с предварительно инъецированными в них водными растворами KNO_3 (рис. 15). Время кристаллизации составляло в среднем 1 час и отсчитывалось от начала помутнения микроэмульсии. Раствор центрифугировали и отделяли осадок, который промывали пять раз н-гептаном, сушили на воздухе и выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 двое суток.

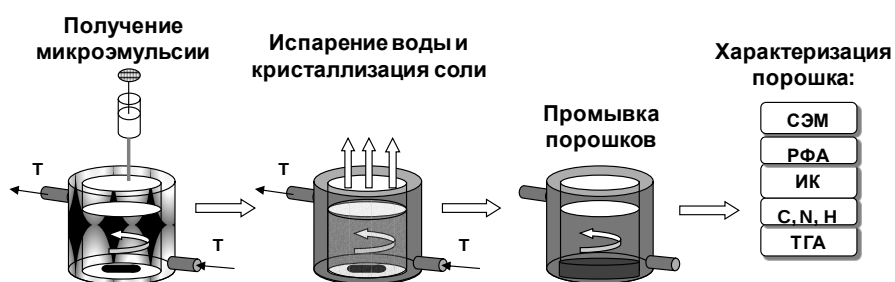


Рис. 15. Схема проведения микроэмульсионной кристаллизации и характеристики порошков солей.

Для определения содержания воды, калия и натрия и размера мицелл в процессе испарения воды маточные растворы отделялись от осадка центрифугированием; затем пробы микроэмульсии аккуратно отбирались из верхней фазы.

СЭМ-изображения выделенных порошков KNO_3 получены на растровом электронном микроскопе JSM 6700F с приставкой EDS EX-23000 BU производства фирмы JEOL (Япония).

Рентгенодифрактометрическое исследование порошков нитрата калия, полученных в обратномиицеллярных растворах Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + NaAOT, а также коммерческих солей выполнено на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение) с геометрией фокусировки по Брэгга-Брентано. Образцы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана и наносили в виде суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. Кроме того, в работе был использован альтернативный метод (Дебая-Шеррера) исследования поликристаллических образцов на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение) по методике [167].

Определение удельной поверхности выполняли с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М». Предварительную дегазацию образцов проводили в стационарном потоке азотно-гелиевой смеси при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. В качестве газа адсорбата использовали азот (давление 0.25 МПа). Температуры сорбции и десорбции составляли -196 и -90°C , соответственно.

Кривые ТГМ и ДТА получены на калориметре NETZSCH TG 209 F1 (масса образцов 10 мг, скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость потока сухого гелия 30 мл/мин).

Дифракционные исследования также проводили на станции 4-го канала накопителя ВЭПП-3 (Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения, ИЯФ СО РАН, Новосибирск) [168]. Использовалось излучение с длиной волны $0.3685\text{\AA}$. Для регистрации дифрагированного излучения применяли детектирующую систему mag345. Съемку вели в геометрии «на просвет». Жидкий образец помещался в тонкостенный капилляр диаметром 0.7 мм производства фирмы HILDENBERG.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Свойства обратных микроэмульсий Tergitol NP-4 + со-ПАВ

Как показано в литературном обзоре, размер и морфология частицы определяются следующими основными параметрами мицеллярного нанореактора: размером полярной полости мицеллы, жесткостью и составом поверхностного слоя. Размер полярной полости мицеллы находится из гидродинамического диаметра, а жесткость поверхностного слоя оценивается произведением межфазного натяжения на квадрат диаметра полярной полости [94]. Для варьирования и оптимизации этих параметров часто используют смеси ПАВ+соПАВ [122-124], так как за счет антагонистических и синергетических эффектов удастся добиться желаемых результатов. Цель нашей работы заключалась в увеличении дисперсности порошков KNO_3 только за счет варьирования состава поверхностного слоя при неизменности других параметров мицеллярного реактора. В частности, хотелось оценить влияние гидрофильности со-ПАВ и типа его полярной группы (неионной, катионной и анионной). Было проведено исследование влияния температуры, концентрации со-ПАВ и солубилизационной емкости на гидродинамический диаметр и межфазное натяжение с целью выявить необходимые условия кристаллизации, в которых параметры мицеллярного нанореактора будут близкими для всех микроэмульсий. В работе в качестве базового ПАВ был использован неионогенный Tergitol NP-4 – оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования равной 4, в качестве добавок были выбраны следующие соПАВ: неионный гидрофобный Span 80, анионный гидрофобный АОТ, анионный гидрофильный ДДС, катионный гидрофильный ЦТАБ.

3.1.1. Влияние температуры на гидродинамический диаметр мицелл и межфазное натяжение

Методом фотон-корреляционной спектроскопии были получены температурные зависимости гидродинамического диаметра для всех микроэмульсий Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + со-ПАВ [169]. Установлено, что введение в раствор Tergitol NP-4 любого со-ПАВ приводит к уменьшению величины D_h , главным образом, в области 8-20 °С (рис. 16). Общей тенденцией

является уменьшение размера мицелл с ростом температуры.

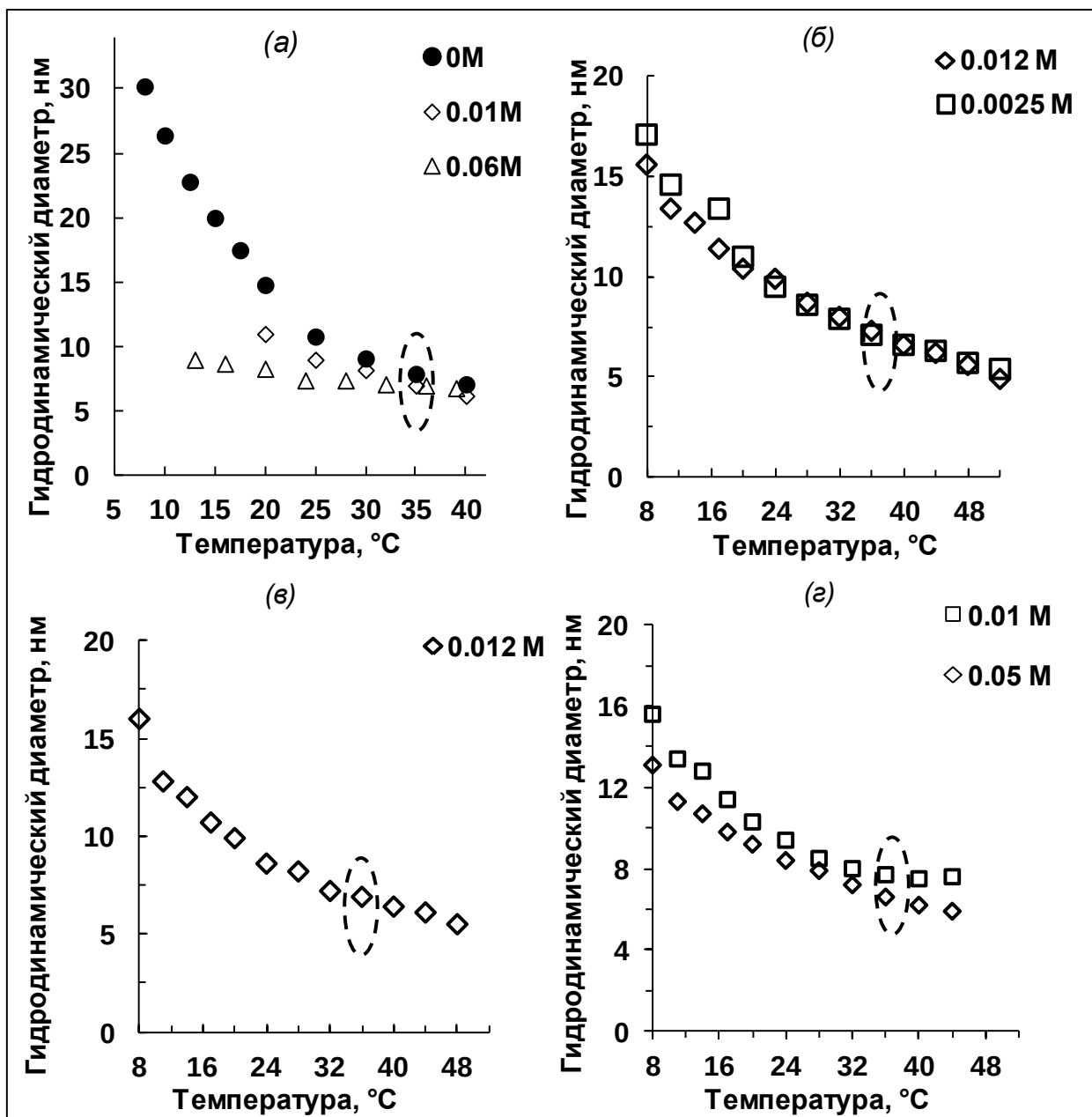


Рис. 16. Зависимости гидродинамического диаметра от температуры в смешанных микроэмульсиях Tergitol NP-4 + со-ПАВ: а) NaAOT, б) ЦТАБ, в) ДДС, г) Span 80. V_s/V_o – а) 2%, б-г) 1%, $C(KNO_3)$ - 2М.

Размер мицелл при температуре 30 – 40 °C во всех системах близок и не зависит от солюбилизационной емкости и концентрации соПАВ. При температурах свыше 50 °C гидродинамический диаметр резко возрастает, и системы теряют устойчивость. При снижении температуры от 20 °C гидродинамический диаметр снова увеличивался, причем для Tergitol NP-4 зависимости более резкие, чем для NaAOT и смесей Tergitol NP-4+NaAOT. Полученные зависимости

гидродинамического диаметра от солюбилизационной емкости и температуры качественно совпадают с найденными ранее для мицелл оксиэтилированных ПАВ [170], NaAOT [171] и смешанных мицелл NaAOT+Brij-30 [172], содержащих воду.

Для микроэмульсии Tergitol NP-4 + AOT были проведены более детальные исследования: изучена зависимость гидродинамического диаметра мицелл от температуры для смешанных микроэмульсий с водой и с KNO_3 [173]. На рис. 17 приведены температурные зависимости гидродинамического диаметра мицелл при введении воды (а) и KNO_3 (б), параметр S_0 (величина, обратно пропорциональная углу наклона солюбилизационных зависимостей и общей концентрации ПАВ (в)) от содержания NaAOT. При 2%-ном содержании воды и 2 М раствора KNO_3 гидродинамический диаметр уменьшается с ростом концентрации NaAOT практически одинаково (рис 17, а). Параметр S_0 равен площади, приходящейся на молекулу ПАВ в поверхностном слое, только для простых мицелл (крайние точки); для смешанных мицелл он представляет собой некоторую усредненную величину. При этом предполагается образование сферических мицелл. При солюбилизации воды S_0 вначале резко падает (почти в три раза) с увеличением доли NaAOT в поверхностном слое, затем практически не изменяется (рис. 17, б). Обратная картина получена при солюбилизации раствора соли: S_0 увеличивалась в 5 раз при переходе от мицелл оксиэтилированного ПАВ к анионному. Из полученных данных следует, что при солюбилизации KNO_3 поверхностный слой мицелл NaAOT становится менее плотным, чем для Tergitol NP-4. При солюбилизации воды наблюдалась обратная зависимость.

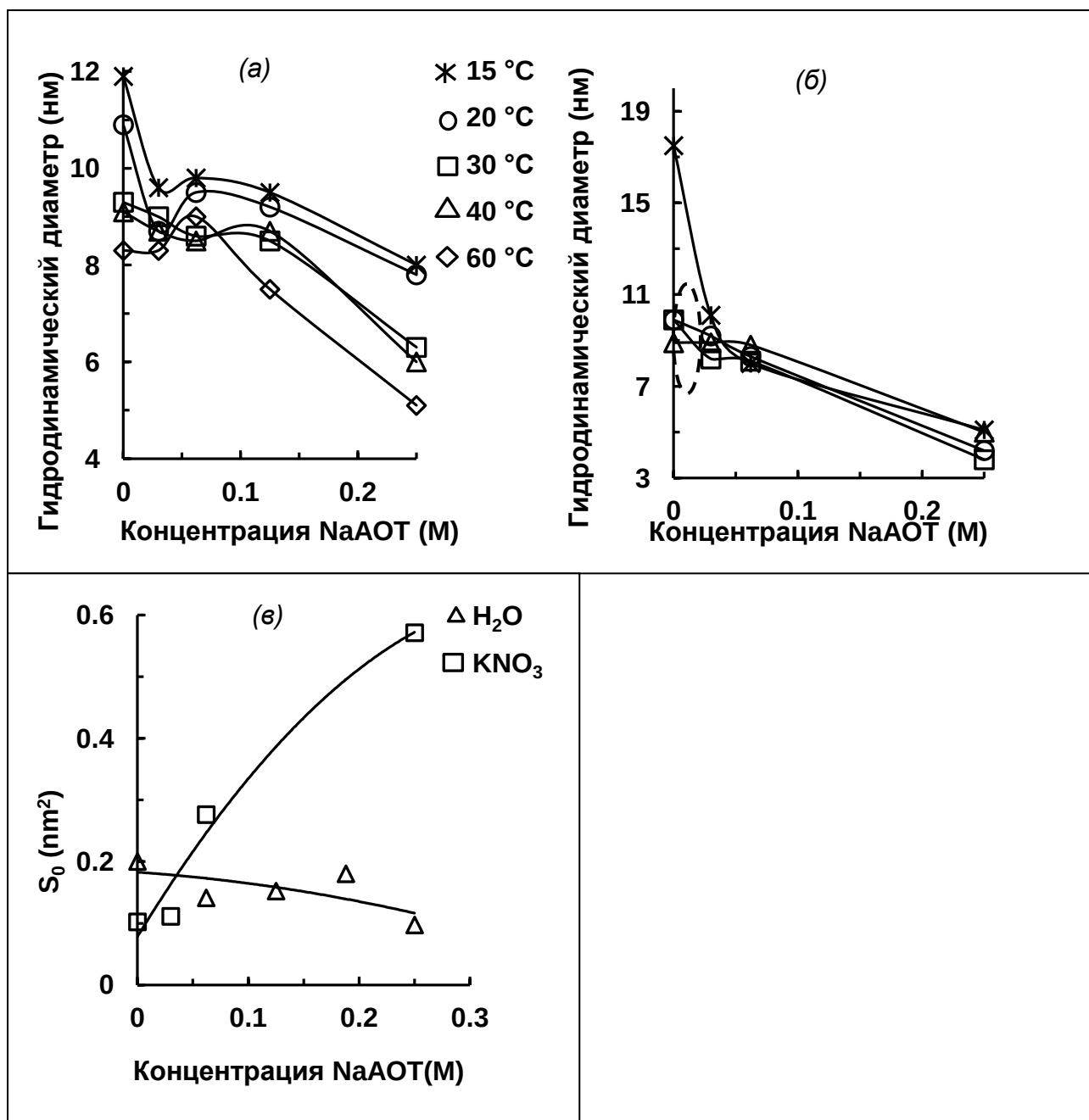


Рис. 17. Зависимость гидродинамического диаметра (а, б), параметра S_0 (в) смешанных мицелл от содержания NaAOT. а – вода (2 об.%); б – 2М KNO₃ (2 об.%).

Далее было исследовано влияние температуры на межфазное натяжение микроэмульсий Tergitol NP-4 + NaAOT. На рис. 18. приведены изотермы межфазного натяжения для смешанных микроэмульсий. Отметим наличие максимума межфазного натяжения, увеличивающегося с ростом температуры и сдвигающегося в область с

меньшим содержанием NaAOT.

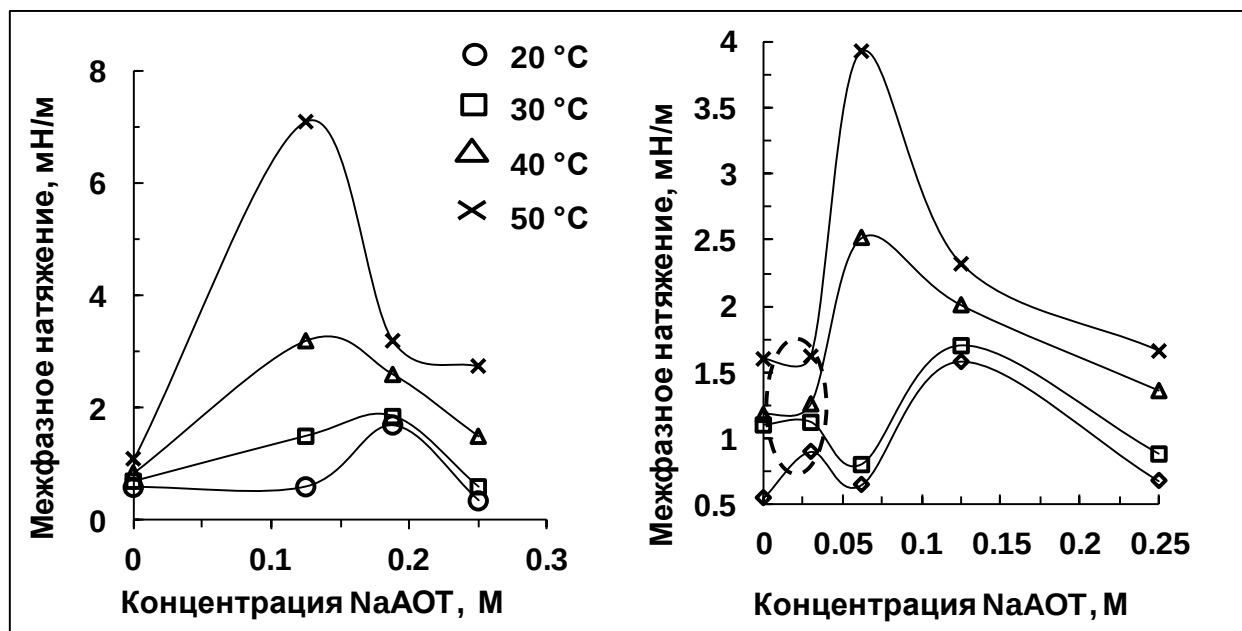


Рис. 18. Зависимость межфазного натяжения от концентрации NaAOT в смешанных обратных мицеллах при различных температурах. Солюбилизируемая фаза: чистая вода (а) и 2 М KNO₃ (б).

По полученным значениям межфазного натяжения и гидродинамических диаметров была оценена жесткость поверхностного слоя (рис. 19) в зависимости от температуры и концентрации NaAOT (для других со-ПАВ были получены аналогичные зависимости).

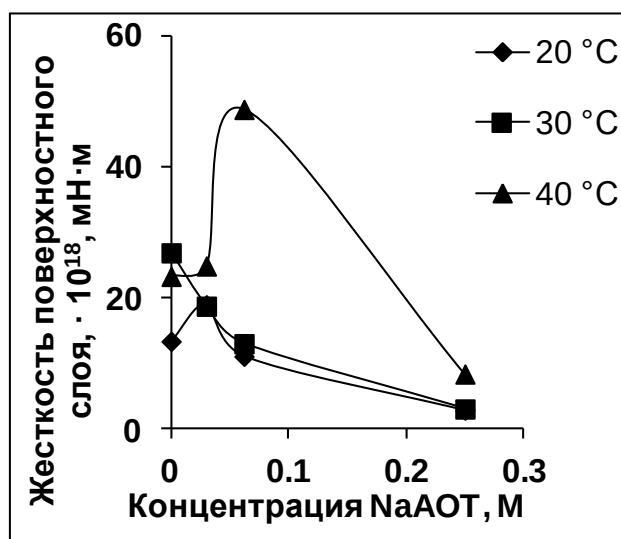


Рис. 19. Зависимость жесткости поверхностного слоя смешанных обратных микроэмульсий от концентрации NaAOT при температуре 20-40 °С. Солюбилизируемая фаза: 2 М KNO₃, V_s/V_o: 2 об. %.

Как отмечалось ранее, характеристика исходных микроэмульсий проводилась с целью выбора таких условий кристаллизации, при которых исходные параметры (размер полярной полости и жесткость поверхностного слоя) мицеллярных реакторов (а точнее кристаллизаторов) были близки для используемых со-ПАВ и слабо зависели от случайных температурных колебаний. В этом случае на кристаллизацию будет влиять только состав поверхностного слоя, а более конкретно – полярная группа молекул соПАВ.

По характеру изменения гидродинамического диаметра от температуры можно выделить три зоны для проведения кристаллизации: 1) низкотемпературную ($t < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2) среднетемпературную $20 < t < 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, и 3) высокотемпературную $t > 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Зоны 1 и 3 являются нестабильными, при длительном выдерживании микроэмульсия разрушается. Скорее всего, причиной неустойчивости при повышенных температурах является значительное увеличение межфазного натяжения (рис. 18). Энтропия смешения уже не в состоянии скомпенсировать столь значительное увеличение энтальпийной составляющей энергии Гиббса и система выходит за пределы термодинамической устойчивости [174, 175].

Также эти зоны характеризуются резким изменением размеров мицелл и плохой воспроизводимостью результатов. Поэтому для получения порошков более перспективна температурная зона 2 ($20 < t < 35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее будет показано, что скорость испарения воды из микроэмульсии (а, следовательно, и время кристаллизации) довольно сильно увеличивается с ростом температуры. ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поэтому для кристаллизации была выбрана самая высокая температура - $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Что касается концентрации соПАВ, то наибольший интерес представляют низкие концентрации, при которых влияние соПАВ на гидродинамический диаметр и межфазное натяжение минимальны. Этому условию удовлетворяет концентрация 0.01 M (на рис. 1-4 выбранные области обозначены пунктиром). Для обеспечения достаточного выхода концентрация соли и солубилизационная емкость микроэмульсий должны быть близкими к максимально возможными.

Таким образом, для исходного тестирования используемых со-ПАВ были выбраны следующие условия (табл. 9): температура – $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрации со-ПАВ – 0.01 M , солубилизационная емкость – $1\text{ об.}\%$, концентрация (KNO_3) – 2 M . В этих условиях гидродинамический диаметр, межфазное натяжение и жесткость

поверхностного слоя примерно близки для всех микроэмульсий и составляют 10 нм, 0.7 мН/м и $2 \cdot 10^{-17}$ мН·м, соответственно.

Т а б л и ц а 9

Выбор параметров для проведения кристаллизации в смешанных микроэмульсиях

Параметры Рост фактора:	Гидродинамический диаметр, нм	Межфазное натяжение, мН/м	Жесткость поверхностного слоя, $\cdot 10^{-14}$ Н·м	Условия кристаллизации
Температуры	↓	↑	↑	35 °C
Концентрации со-ПАВ	↓	↗ ↘	↗ ↘	0.01 М
Солюбилизационной емкости	↑	-	-	1 об.%
Параметры мицеллярных реакторов в условиях кристаллизации	10	0.7	2	

Целью дальнейшего исследования было проведение кристаллизации KNO_3 во всех изученных микроэмульсиях и сравнение морфологических характеристик полученных порошков. Далее требуется найти микроэмульсионную систему с наилучшими показателями (высокая дисперсность, достаточный выход, высокая удельная площадь поверхности и др.).

3.2. Характеризация порошков KNO_3 , полученных кристаллизацией из простых и смешанных микроэмульсий

3.2.1. Влияние соПАВ на морфологию порошков KNO_3

Порошки были получены методом изотермической микроэмульсионной кристаллизации при выбранных условиях: $T = 35\text{ }^\circ\text{C}$, $V_s/V_o = 1\text{ об.}\%$, $C = 2\text{ М}$, $C(\text{со-ПАВ}) = 0.01\text{ М}$. Установлено, что в присутствии соПАВ время помутнения (начало кристаллизации) увеличивается с 8 до 15-20 мин. Зависимость выхода KNO_3 от концентрации со-ПАВ имеет симбатный характер для Span 80 (максимальный выход 62 %) и антибатный для ДДС (27 %) и NaAOT (51 %). Это косвенным образом свидетельствует о взаимодействии анионноактивных со-ПАВ с солюбилизированной солью. В случае ЦТАБ выход продукта составил 140 %, что связано с выделением его в твёрдую фазу. Действительно, контроль чистоты солей методом микроанализа (табл. 10) подтвердил сильную степень их загрязнения ЦТАБ (35–82 %). Другие со-ПАВ в порошках KNO_3 присутствуют в незначительной степени, поскольку содержание углерода в них достаточно низко. Как следует из данных таблицы 10, содержание углерода в порошках KNO_3 увеличивается приблизительно в 3 раза при добавлении ДДС, Span 80 и в 5 раз в случае AOT по сравнению с Tergitol NP-4.

По данным СЭМ образцы порошка нитрата калия в микроэмульсионных системах с добавкой со-ПАВ имеют различную морфологию. Это продемонстрировано на рис. 20. Видно, что во всех случаях получаются порошки микронного размера, и только добавка анионного NaAOT приводит к образованию ультрадисперсных порошков типа вискероов толщиной 0.2-0.5 мкм и длиной 5-10 мкм. Вероятно NaAOT, как маслорастворимый анионноактивный ПАВ, локализуется в поверхностном слое мицеллы, в то время как ДДС и ЦТАБ находятся в ядре мицеллы. Гидрофобный Span 80 находится в поверхностном слое мицеллы, но не имеет заряда. По-видимому, анион AOT^- адсорбируется на одну из граней (скорее всего на грань, на которой поверхностная концентрация катионов больше) растущего кристаллика соли и блокирует ее. Отметим, что такой факт не установлен для гидрофильного анионного ДДС, даже при растворении его в «сухом» обратномицеллярном растворе Tergitol NP-4 в декане.

Результаты элементного анализа образцов нитратов калия ($m = 1-4$ мг, $n = 2$), полученных в обратномиллярных растворах 0.25 М (Tergitol NP-4 + соПАВ) в декане и дизельном топливе (1 об. % 2 М KNO_3)

Со-ПАВ	$C_{\text{со-ПАВ}}$, М	Разбавитель	Концентрация, % масс.		
			С	Н	Н
-	-	декан	0.2	13.8	0.2
		диз. топливо	0.3	13.9	0.2
NaAOT	0.01	декан	1.3	13.3	0.3
		диз. топливо	1.0	13.5	0.3
ДДС	0.01	декан	0.5	13.8	0.2
ЦТАБ	0.01	декан	45.6	7.0	6.7
Span 80	0.01	декан	0.6	13.8	0.2
Расчётное значение					
KNO_3	-	-	-	13.85	-

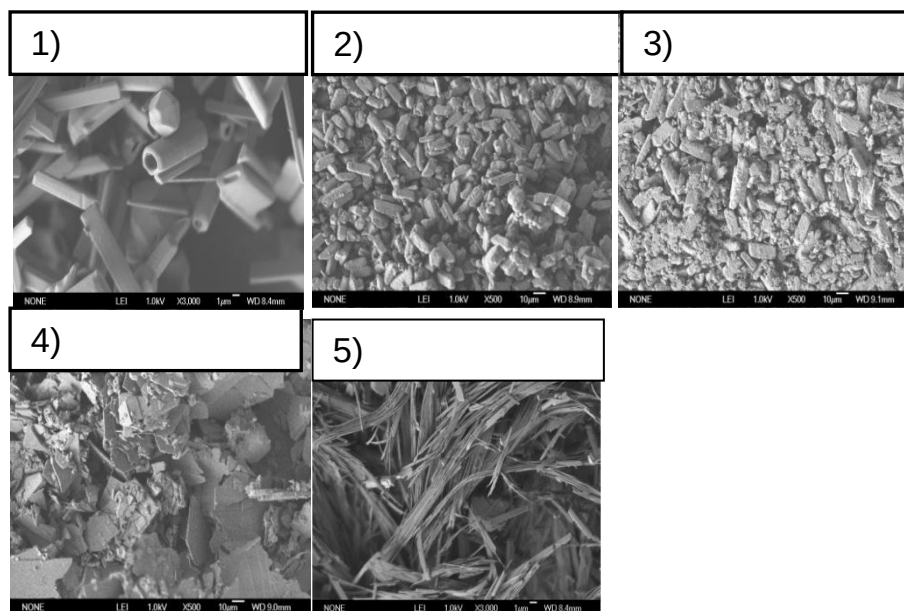


Рис. 20. Микрофотографии порошков нитрата калия, полученных в условиях изотермической массовой кристаллизации в микроэмульсиях неионного Tergitol NP-4 с добавкой со-ПАВ: 1) без добавки, 2) Span 80, 3) ДДС, 4) ЦТАБ, 5) NaAOT.

Следовательно, для уменьшения размеров частиц наиболее эффективным со-ПАВ является анионный гидрофобный NaAOT. Поэтому далее исследования проводили в микроэмульсионной системе состава Tergitol NP-4 + NaAOT.

3.3. Области солюбилизации и кристаллизации нитрата калия в микроэмульсиях Tergitol NP-4 + AOT

Выбрав в качестве со-ПАВ NaAOT, мы выделили области солюбилизации и кристаллизации нитрата калия. Определением предельной солюбилизационной емкости для трех систем Tergitol NP-4, Tergitol NP-4 (0.24 моль/л)+NaAOT (0.1 моль/л) и NaAOT были найдены области солюбилизации KNO_3 при 35 °C (рис. 20, области 1+3). Мицеллярные системы на основе AOT обладают большей солюбилизационной емкостью по отношению к воде. Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению солюбилизационной емкости для всех систем, причем более толерантным по отношению к растворам соли являются микроэмульсии на основе оксиэтилированного Tergitol NP-4 и смеси Tergitol NP-4+NaAOT [176]. В области составов 2 сосуществуют микроэмульсии и обратные эмульсии (при малых добавках водной фазы).

Далее были определены зоны микроэмульсионной кристаллизации. Началом кристаллизации считали резкое помутнение раствора в процессе испарения воды, фиксируемое визуально, либо с помощью прибора (спектрофотометром по ослаблению проходящего луча или по увеличению интенсивности светорассеяния, измеряемого на угле 90° спектрометром статического и динамического рассеяния [177]. Верхняя граница кристаллизации определяется линией солюбилизации. Для установления нижней границы кристаллизацию проводили при постоянной концентрации соли, начиная с предельной исходной солюбилизационной емкости при постепенном ее уменьшении (рис 21). В областях 3 помутнение раствора не фиксировалось в течение двух часов перемешивания и далее при стоянии в закрытой пробирке в течение недели и более. На рис. 21 найденные области кристаллизации обозначены № 1 и заштрихованы. Отметим, что добавки NaAOT немного сужали область кристаллизации, а в случае микроэмульсий на основе NaAOT кристаллизацию не наблюдали при всех концентрациях и солюбилизационных емкостях раствора нитрата калия. Кривая, ограничивающая

нижнюю область кристаллизации, хорошо описывается зависимостью $V_s/V_o \cdot c_s = c_o = \text{const}$, где $\text{const} = 0.3$ и 0.5 моль/л для систем Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4+NaAOT, соответственно. По-видимому, кристаллизация начинается только при концентрации соли (концентрацию в пересчете на весь объем микроэмульсии мы обозначили как c_o), превышающей некоторую критическую концентрацию, зависящую от состава конкретной системы.

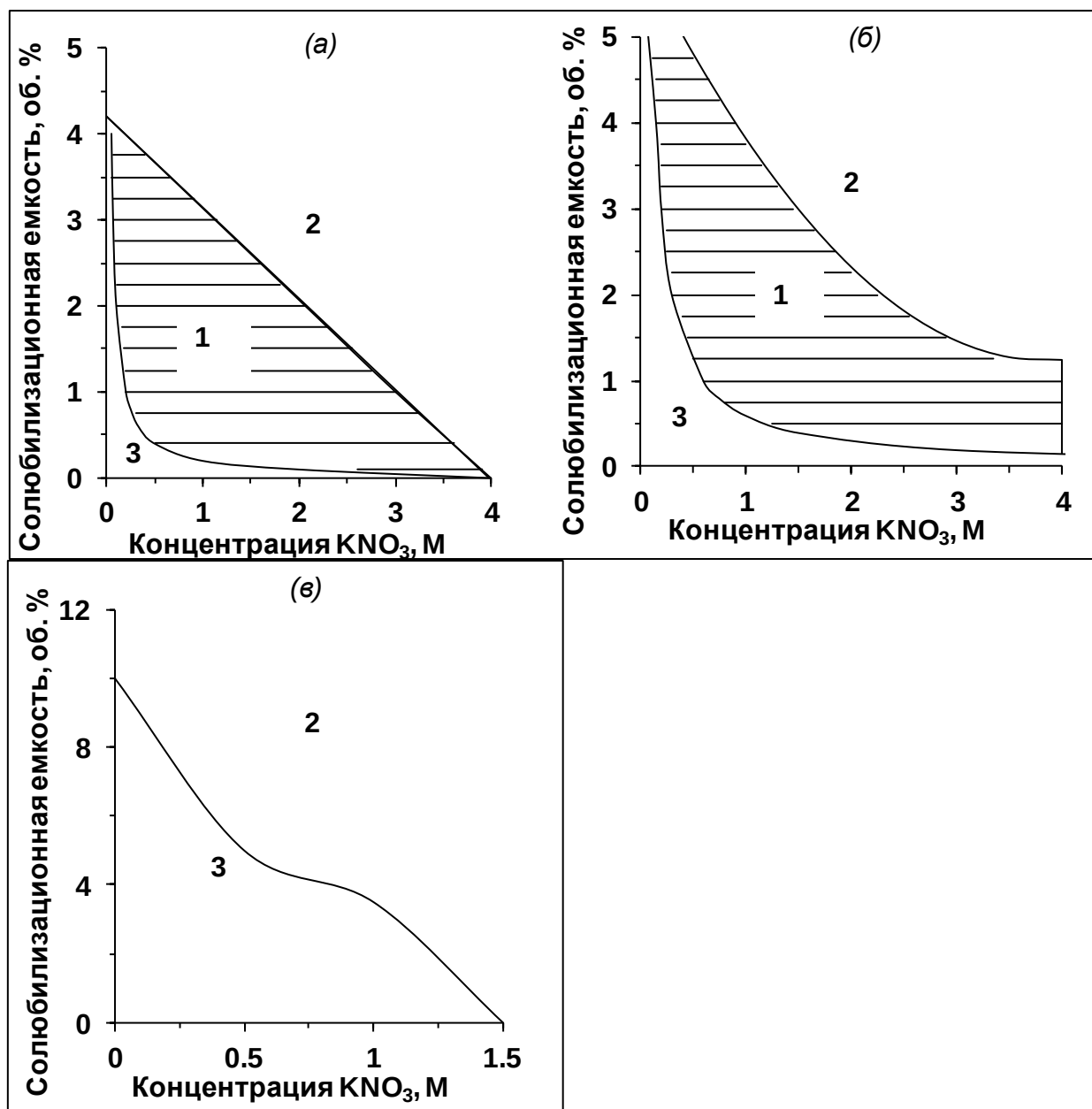


Рис. 21. Области кристаллизации KNO₃ (1), солюбилизации водного раствора KNO₃ (1+3) и существования микроэмульсии с обратной эмульсией (2) для микроэмульсий следующего состава: а) 0.25 М Tergitol NP-4; б) 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT; и в) 0.25 М NaAOT (T = 35 °C).

В областях, где нет кристаллизации, при испарении воды образуются устойчивые «сухие» мицеллярные системы, содержащие соль. В какой форме она находится (аморфные, или кристаллические зародыши, ионные пары (молекулы), равномерно распределенные по мицеллам) на данном этапе исследований не установлено. Предварительные исследования дифракции с использованием синхротронного излучения показали отсутствие каких-либо рефлексов, характерных для кристаллов KNO_3 . Однако этот факт может свидетельствовать и о низкой чувствительности методики, обусловленной малой концентрацией соли, которая в пересчете на весь объем органической фазы составляет $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Полное отсутствие кристаллизации при испарении воды из микроэмульсий NaAOT согласуется с наблюдениями авторов методики получения «свободных» наночастиц водорастворимых солей [1, 3, 113, 115]. Композит, состоящий из наночастиц в матрице «сухого» NaAOT получали при полном испарении воды и легколетучего растворителя (гексана или толуола). Однако эту методику нельзя полностью отнести к микроэмульсионной, так как, по справедливому замечанию [78] в процессе испарения растворителя микроэмульсионная система переходит в жидкокристаллическую.

3.4. Влияние условий кристаллизации на размер и морфологию порошков

Далее было изучено влияние ряда параметров (солубилизационной емкости, температуры, концентраций нитрата калия и NaAOT) на размер и морфологию полученных порошков нитрата калия. Из полученных микроэмульсий методом изотермической кристаллизации при выбранных условиях выделены порошки KNO_3 (рис. 22). Видно, что переход к смешанным мицеллам приводит к изменению морфологии частиц. Выяснилось, что с ростом солубилизационной емкости от 0.5 до 2% дисперсность образца уменьшается, соответственно размер частиц увеличивается (рис. 23).

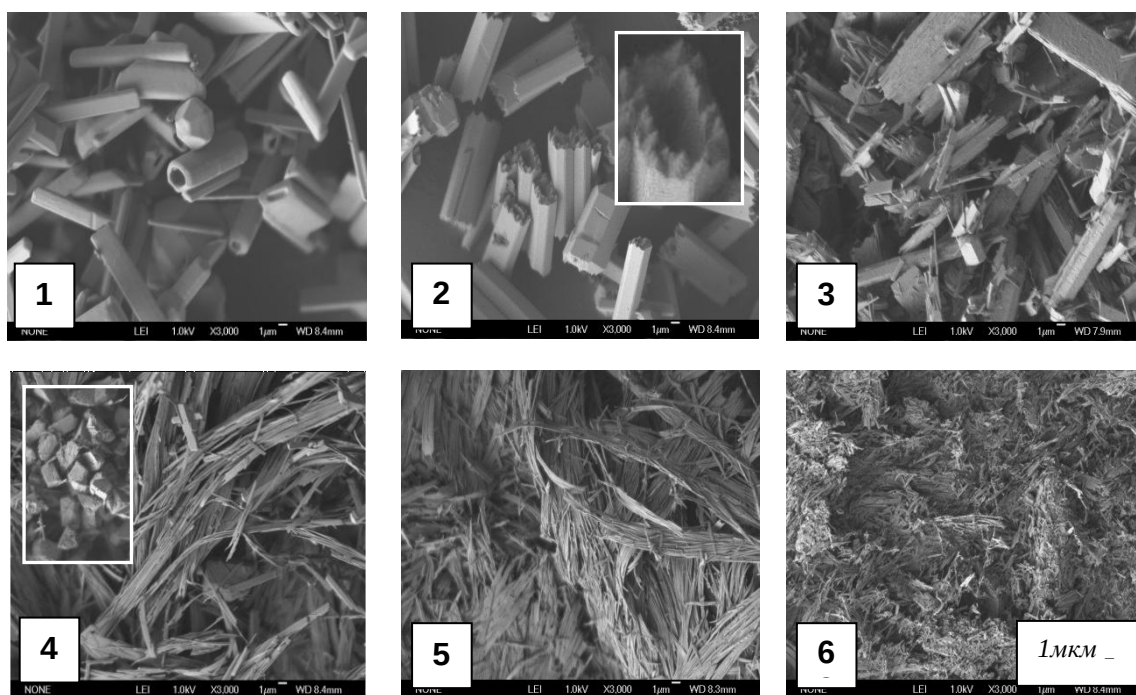


Рис. 22. Влияние содержания NaAOT в смеси с Tergitol NP-4 на морфологию частиц KNO_3 : 1 – 0 М; 2 – 0.012 М (введение NaAOT в точке помутнения); 3 – 0.0025 М; 4 – 0.012; 5 – 0.025 М; 6 – 0.050 М. $T = 35^\circ\text{C}$; $V_s/V_0 = 1$ об.%, $C(\text{KNO}_3) = 2$ М. На врезке 4: температура кристаллизации была 45°C .

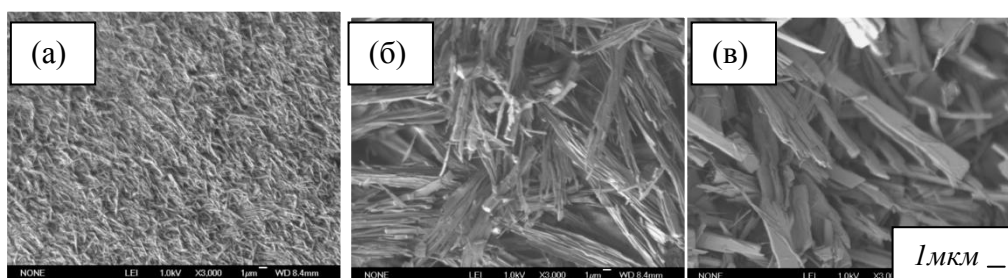


Рис. 23. Влияние солюбилизационной емкости на морфологию частиц KNO_3 при постоянном содержании ПАВ (0.238 М Tergitol NP-4 + 0.012 М NaAOT) и концентрации нитрата калия (2 М). Образцы: а) 0.5 об.%, б) 1 об.%, в) 2 об.%

Влияние концентрации KNO_3 . Установлено, что при концентрации 0.8 М соли при нагревании растворов Tergitol NP-4 происходит образование осадка с выходом 27 %, который возрастает почти в 3 раза с увеличением концентрации до 2 М (рис. 24). Из смешанных микроэмульсий при 0.8 М KNO_3 выделения осадка не происходит, что можно объяснить блокированием роста зародышей за счет адсорбции анионактивных групп молекул NaAOT на растущих гранях. Такое

предположение подтверждается: 1) уменьшением выхода продукта вдвое с ростом концентрации NaAOT с 0.01 до 0.05 М; 2) полным отсутствием образования осадка при кристаллизации из микроэмульсии 0.25 М NaAOT в декане с 1 об.% 2 М KNO_3 в течение двух часов; 3) высоким остаточным содержанием соли в маточном растворе (30% по сравнению с 10% для Tergitol NP-4) после проведения кристаллизации; 4) увеличением содержания натрия и углерода до 3 масс.% в выделенных и тщательно промытых образцах. Рост концентрации соли с 1.5 до 2.5 М приводит к укрупнению частиц и росту выхода продукта для смешанного раствора (рис. 24, 25).

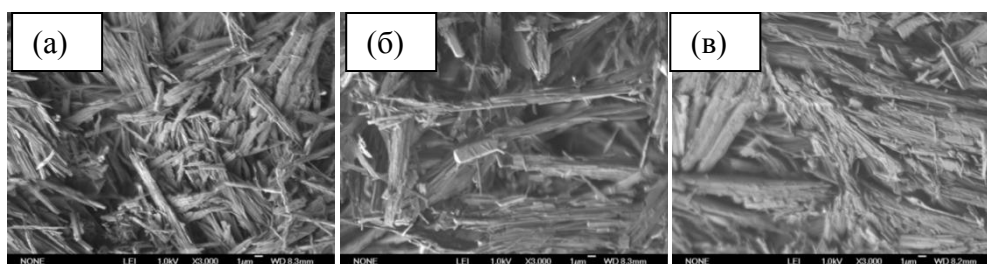


Рис. 24. Влияние концентрации нитрата калия (а - 1.5, б - 2.0, в - 2.5 М) на морфологию порошков

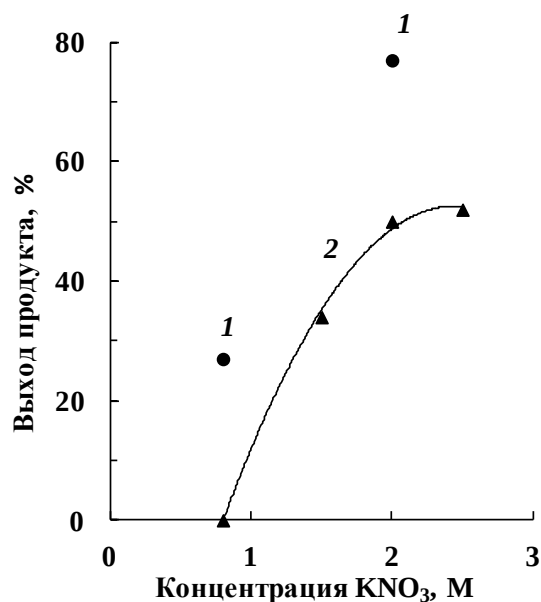


Рис. 25. Зависимость выхода продукта от концентрации KNO_3 в солюбилизированном водном растворе в ходе изотермической кристаллизации при 35 °С из растворов 1 - 0.25 М Tergitol NP-4 и 2 - 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT.

Влияние температуры. С увеличением температуры с 35 до 45 °С наблюдается общая закономерность к деградации морфологии (рис. 26) с образованием частиц пластинчатой или кубической форм и уменьшение выхода продукта.

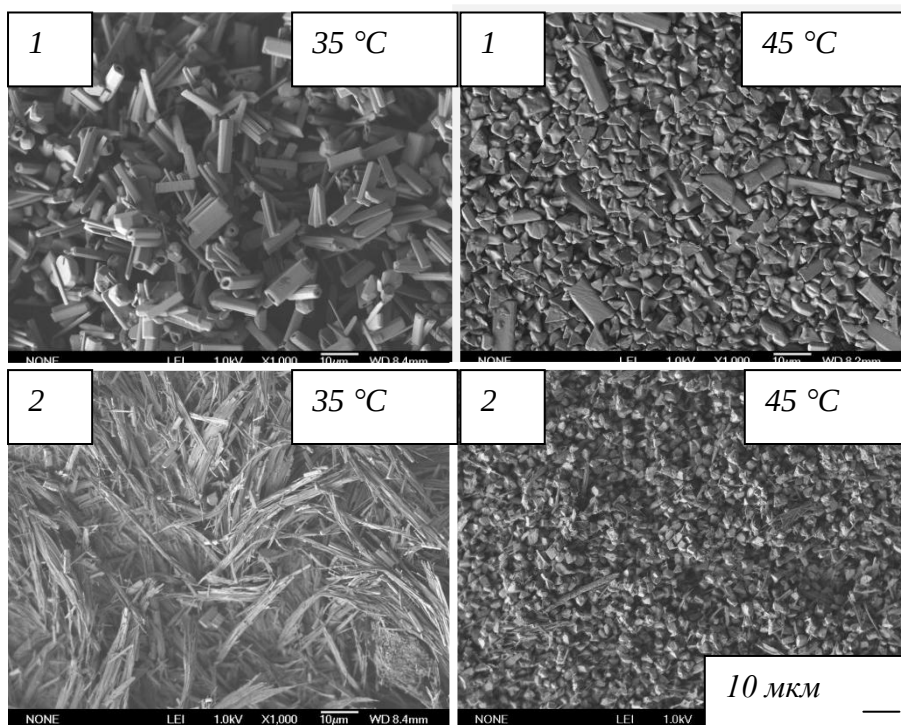


Рис. 26. Влияние температуры на морфологию частиц KNO_3 , полученных из обратномиецеллярных растворов 1 – 0.25 М Tergitol NP-4 и 2 – 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT в декане ($V_s/V_o = 1.0$ об.%, 2 М KNO_3 , $T = 35$ и 45 °С).

Таким образом, если из микроэмульсий Tergitol NP-4 получают порошки с микронными частицами трубчатой структуры, то введение анионного NaAOT на уровне концентраций 0.01-0.06 М приводит к уменьшению размеров и образованию вытянутых частиц типа вискероов длиной 5-10 мкм и толщиной 100-500 нанометров.

3.5. Химический состав и структура образцов

Поскольку для образца «4», изображенного на рис. 22, были получены наилучшие показатели: высокая дисперсность, более высокий выход, то он и был детально охарактеризован различными физико-химическими методами. Образцы «0» - коммерческая соль, «1» - Tergitol NP-4 были исследованы для сравнения.

Методом РФА с использованием базы данных порошковых дифракционных эталонов PDF-2 [178] в образцах «1» и «4» (номера образцов соответствуют номерам фотографий на рис. 22) обнаружена единственная кристаллическая фаза, отвечающая нитрату калия (PDF N 71-1558, ромбическая структура, пространственная группа $Rm\bar{c}n$, $a = 5.4142$, $b = 9.1659$, $c = 6.4309$ Å). Игольчатая форма кристаллитов образца «4» явилась причиной того, что при нанесении образца на поверхность кюветы кристаллиты укладываются наибольшей гранью вдоль плоской поверхности, и, таким образом, происходит их преимущественная ориентация. Это привело к исчезновению в дифрактограмме сигналов, отвечающих всем атомным плоскостям с индексами Миллера за исключением $\{hk0\}$ (рис. 27). Использование альтернативного метода Дебая-Шеррера позволило получить двумерные дифракционные картины, состоящие из «полных» или «сплошных» дифракционных колец, что характерно для образцов с полной разориентацией кристаллитов. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образце «4» единственной кристаллической фазы KNO_3 (PDF N 71-1558, пр.гр. $Rm\bar{c}n$, $a = 5.4142$, $b = 9.1659$, $c = 6.4309$ Å; рис. 28).

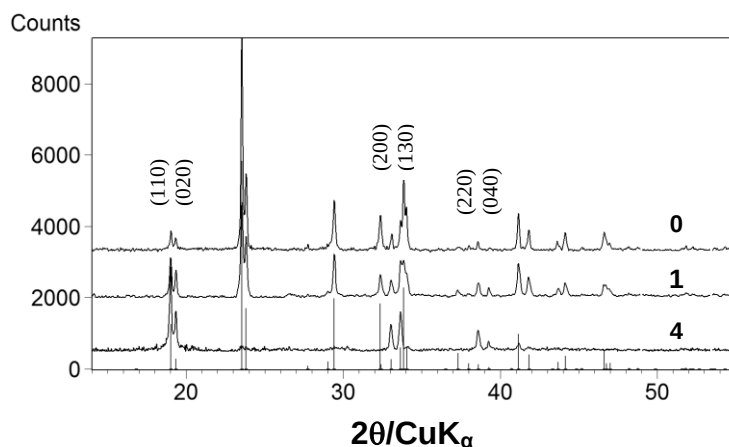


Рис. 27. Общий вид дифрактограмм образцов нитрата калия 0, 1 и 4. Вертикальные линии обозначают позицию и интенсивность пиков KNO_3 (PC PDFWIN/card no. 71-1558).

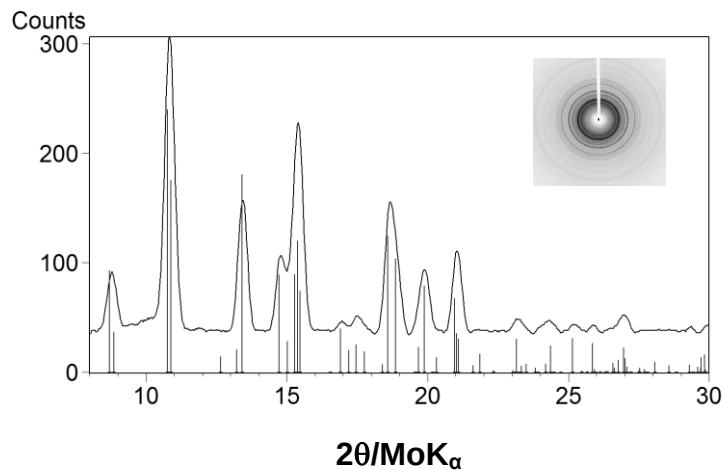


Рис. 28. 2D-Дебаеграмма и соответствующая одномерная дифракционная картина образца 4. Вертикальные линии обозначают позицию и интенсивность пиков KNO₃ (PC PDFWIN/card no. 71-1558).

Далее определена удельная поверхность образцов «1» и «4». Установлено значительное увеличение удельной поверхности с 0.004 (образец № «1») до 6.0 м²/г (образец № «4») при введении NaAOT, что коррелирует с данными сканирующей электронной микроскопии и подтверждает перспективность использования смешанных обратноицеллярных растворов для получения ультрадисперсных порошков.

При сопоставлении данных термического анализа для стандартного образца «0» (коммерческая соль «хч») и образцов, полученных в обратноицеллярных растворах, можно сделать вывод о влиянии способа получения на температуру полиморфного перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) (рис. 29). Она увеличивается с 132 °С до 141 °С и 153 °С для образцов «1» и «4» соответственно. Кроме того, для образца «4» отмечено понижение температуры плавления на 10 градусов. Общей особенностью синтезированных образцов является большая (примерно на 10%) потеря массы при нагревании по сравнению с образцом «0».

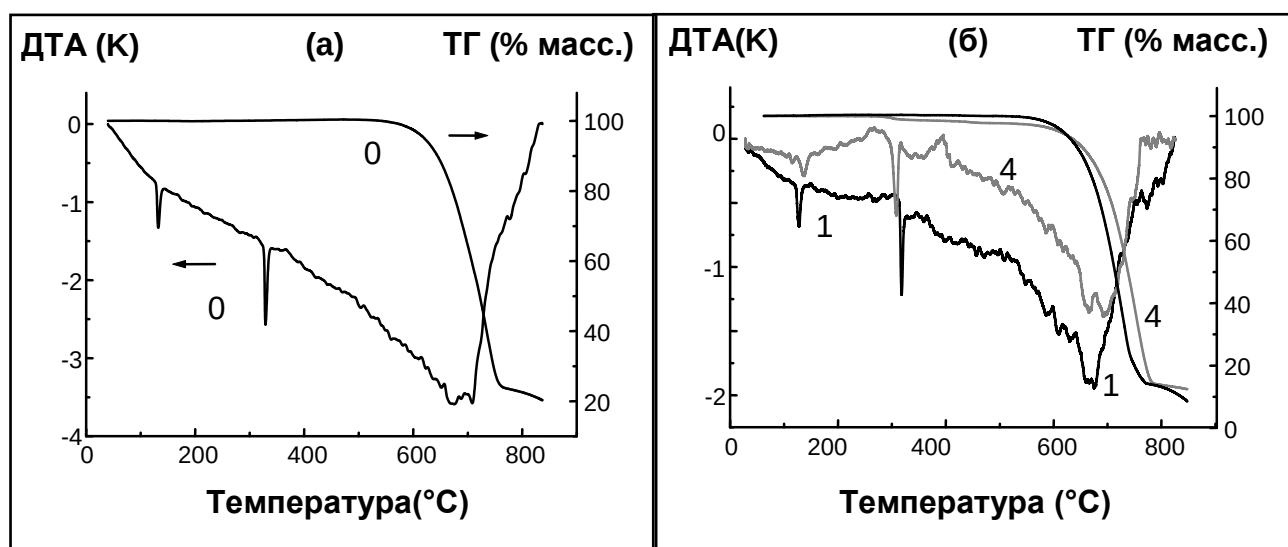


Рис. 29. Результаты термогравиметрии и дифференциального термического анализа стандартной соли KNO_3 : образец 0 (а) и образцы 1 (0.25 М Tergitol NP-4) и 4 (0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT) (б), приготовленных в обратных микроэмульсиях.

Результаты элементного анализа порошков KNO_3 свидетельствуют о достаточно высокой степени их чистоты (табл. 11). Содержание KNO_3 в образцах составляет 92-99% (оценивалось по содержанию азота). Добавка NaAOT в обратномиицеллярные растворы приводит к значительному увеличению содержания С, Н и Na. Предполагается, что это связано с адсорбцией NaAOT на поверхности частиц в результате реакции обмена между KNO_3 и NaAOT. Следует отметить, что при $V_s/V_o = 1$ об.% и $C(\text{NaAOT}) = 0.05$ М содержание Na в порошке составляет 3.34 % (табл. 10, образец 6), несмотря на то, что концентрация Na^+ в полярной полости в 2.5 раза выше концентрации ионов K^+ . Возможно, при низком содержании воды, ионы Na^+ сильнее связываются с AOT^- , чем ионы K^+ .

Таким образом, при использовании смешанных мицелл методом массовой изотермической кристаллизации удалось получить ультрадисперсный порошок KNO_3 со значительно более высокой удельной поверхностью, чем в порошках, выделенных из простых мицелл.

Для того чтобы определить влияние NaAOT на морфологию порошков и в целом на процесс кристаллизации, были проведены исследования закономерностей кристаллизации KNO_3 на различных стадиях.

Результаты элементного анализа образцов KNO_3 (масса образца 4-10 мг)

Образец	$C_{\text{NaAOT}}, \text{M}$	Концентрация, % масс.				
		KNO_3		Примеси NaAOT		
		К	N	H	C	Na
1	0	37.0 ± 1.3	$\begin{matrix} 13.8 \\ 13.7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.15 \\ 0.15 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.1 \\ 0.2 \end{matrix}$	0.12 ± 0.03
3	0.005	-	$\begin{matrix} 14.0 \\ 14.0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.20 \\ 0.20 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.8 \\ 0.6 \end{matrix}$	-
4	0.012	36.9 ± 1.6	$\begin{matrix} 13.2 \\ 13.3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.30 \\ 0.30 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1.3 \\ 1.2 \end{matrix}$	0.57 ± 0.12
5	0.025	32.3	-	-	-	1.72
6	0.050	30.4	-	-	-	3.34
Рассчитанное значение	-	38.67	13.85	-	-	-

3.6. Физико-химические закономерности кристаллизации KNO_3 в смешанных микроэмульсиях

Важной целью работы является изучение физико-химических закономерностей испарительной кристаллизации нитрата калия в смешанных микроэмульсиях. Учитывая сложность и многогранность проблемы кристаллизации солей в ограничивающих объемах, в данном исследовании была сделана попытка решить следующие конкретные задачи: 1) измерить скорости испарения воды из микроэмульсий разного состава и объема; 2) определить динамику изменения размеров и составов простых и смешанных мицелл в начале и в процессе кристаллизации; 3) проанализировать обменные процессы ($\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$), протекающие между поверхностным слоем и ядром смешанных мицелл.

3.6.1. Скорость испарения воды из обратных микроэмульсий

Для выбора оптимальных условий кристаллизации вначале исследовали скорость испарения воды из микроэмульсий. Динамику испарения воды из микроэмульсий Tergitol NP-4 определяли в зависимости от солюбилизационной емкости (0.5-4 об%), концентрации KNO_3 (0-2 M), температуры (20-45 °C) и объема (20 и 10 мл) микроэмульсии.

На рис. 30 приведены экспериментальные зависимости для ряда изученных систем, полученные по данным ИК-спектроскопии при испарении воды из

мицеллярного раствора объемом 20 мл.

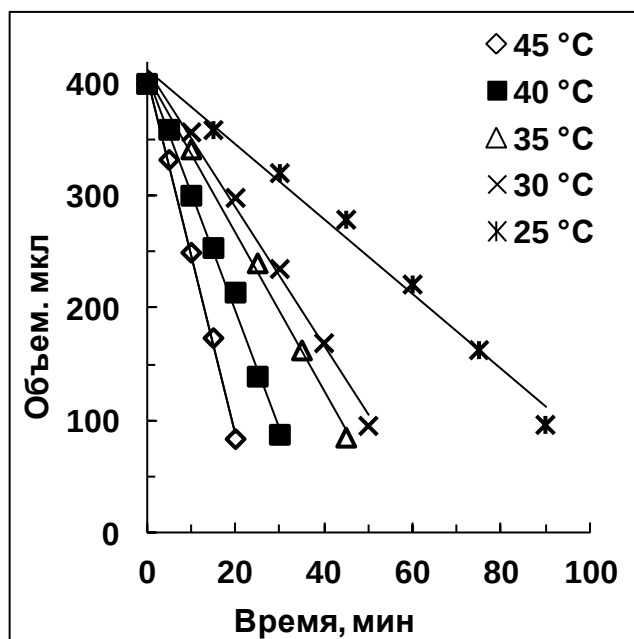


Рис. 30. Испарение воды из 20 мл микроэмульсии 0.25 М Tergitol NP-4 и 2% H₂O при различных температурах.

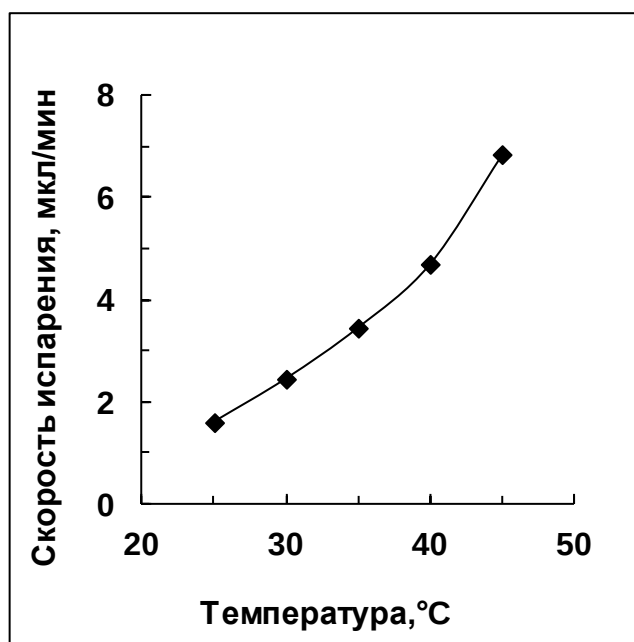


Рис. 31. Зависимость скорости испарения воды из 20 мл микроэмульсии, содержащей 0.25 М Tergitol NP-4 и 2% H₂O, от температуры.

Скорость испарения воды из микроэмульсий была постоянной в процессе испарения, увеличивалась с ростом температуры и практически не зависела от концентрации KNO₃ и солюбилизационной емкости (рис. 31).

Из 10 мл микроэмульсии при одинаковой скорости вращения магнитной мешалки вода испаряется быстрее, чем из 20 мл (рис. 32); при испарении более 70% воды зависимость перестает быть прямолинейной. Очевидно, это связано с тем, что интенсивность перемешивания верхнего слоя магнитной мешалкой уменьшается с увеличением высоты столба микроэмульсии, а «связанная» вода удаляется из микроэмульсии значительно сложнее, чем «свободная».

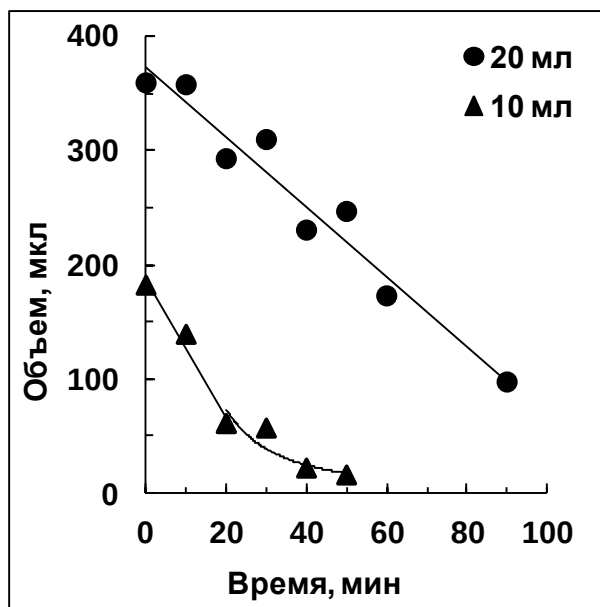


Рис. 32. Испарение воды из 20 и 10 мл микроэмульсии, содержащей 0.25 М Tergitol NP-4 и 2 об.% воды ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На рис. 33 представлены зависимости динамики испарения воды из 10 мл воды и водного раствора 2 М KNO_3 (а) и из мицеллярных растворов разного состава (б, Tergitol NP-4, AOT и Tergitol NP-4+NaAOT). В таблице 12 приведены значения межфазного натяжения, гидродинамический диаметр мицелл и скорости испарения для изученных систем, рассчитанные по углу наклона прямых рис. 30 и 31. Из них следует, что скорость испарения воды практически не зависит от состава микроэмульсий (для исследованных систем); возможно, это связано с близкими значениями межфазного натяжения и гидродинамического диаметра. Интересно, что скорость испарения молекул воды с поверхности воды и водного раствора KNO_3 всего лишь в 2-2.5 раза больше, чем с поверхности микроэмульсии, хотя содержание воды в поверхностном слое микроэмульсии на два порядка меньше. А оценочная площадь поверхности испарения, занимаемая каплями воды, меньше на три порядка. Далее для изучения процесса кристаллизации работали с 10 мл

микроэмульсии, так как при использовании такого объема значительно сокращается время начала кристаллизации.

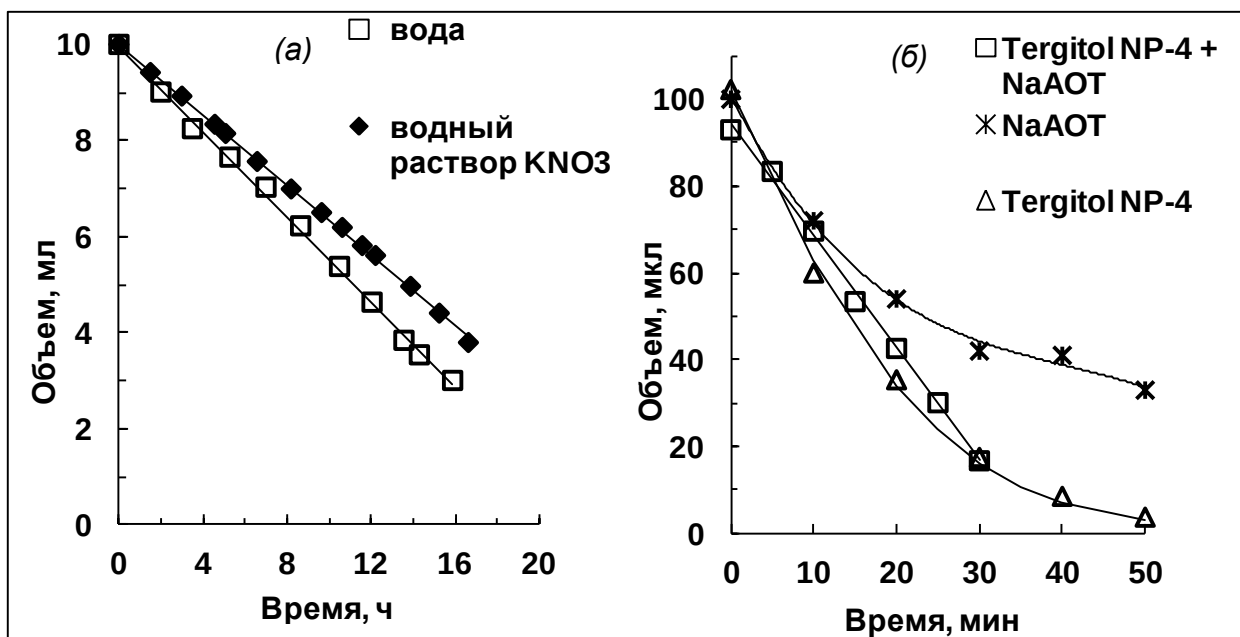


Рис. 33. Испарение воды из чистой воды и водного раствора 2М KNO₃ (а) и из микроэмульсий, содержащих 0.25 М Tergitol NP-4, 0.24 М Tergitol NP-4+0.01 М NaAOT и 0.25 М NaAOT, (б) при 35 °С. Во всех случаях объем раствора был равен 10 мл, все микроэмульсии содержали 1 об.% 2 М KNO₃.

Межфазное натяжение, гидродинамический диаметр мицелл и скорость испарения воды для 10 мл воды, водного раствора 2 М KNO₃ и микроэмульсий, содержащих 0.25 М Tergitol NP-4, 0.24 М Tergitol NP-4+0.01 М NaAOT и 0.25 М NaAOT. V_s/V₀ - 1 об.%, температура - 35 °С

Система	Межфазное натяжение, мН/м	Гидродина мический диаметр, нм	Скорость испарения, мкл/мин
Вода	-	-	7.4
Водный раствор 2 М KNO ₃	-	-	6.1
Tergitol NP-4	1.1	9.8	2.8
0.24 М Tergitol NP- 4+0.01 М NaAOT	1.2	9.1	2.6
NaAOT	1.1	4.3	2.3

3.6.2. Изменение размера и состава в начале кристаллизации

Как уже было показано, при одинаковой концентрации соли и солюбилизационной емкости в случае простых мицелл образуются только порошки с частицами микронного размера, а в случае смешанных – типа вискероов. Причем уменьшение солюбилизационной емкости в последнем случае до 0.5 об.% приводило к значительному уменьшению размеров частиц. На рис. 34 показано изменение концентрации соли и солюбилизационной емкости при испарении воды из микроэмульсии состава 0.24 М Tergitol NP-4+0.01 М NaAOT и 0.5 об.% 2 М KNO₃ при 35 °С.

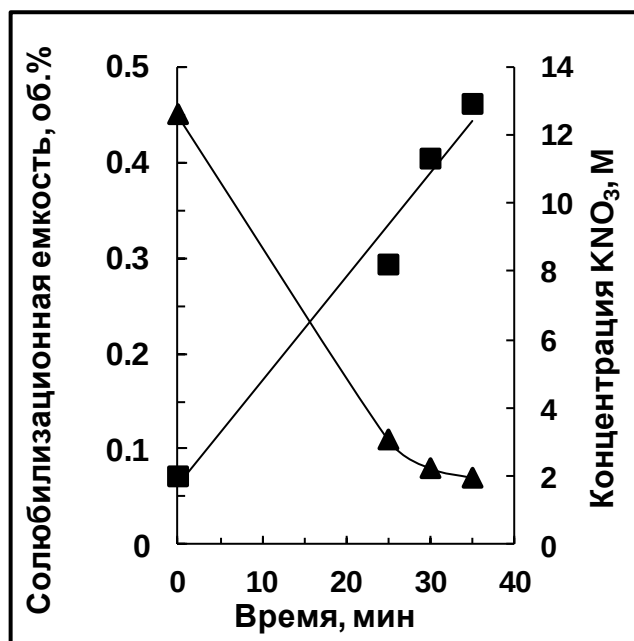


Рис. 34. Изменение солюбилизирующей емкости и концентрации соли в зависимости от времени в течение испарения воды в микроэмульсии, содержащей 0.24 М Tergitol NP-4+0.01 М NaAOT и 0.5 об.% 2 М KNO_3 . ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Полученные экспериментальные данные (табл. 13) свидетельствуют о том, что в простых мицеллах Tergitol NP-4 кристаллизация начинается через 8 минут при достижении концентрации соли, близкой к «обычной», соответствующей предельной растворимости при $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\sim 4,2$ моль/л) [179]. В то время как в смешанных микроэмульсиях помутнение наступает только через 40 минут при достижении концентрации порядка 13 моль/л. Далее по той же схеме мы определили состав для простых и смешанных мицелл в точке помутнения при постоянной исходной 2 М концентрации соли и солюбилизирующих емкостях 0.75; 1; 1,25; 1.5; и 2 об. %.

Время начала кристаллизации, солюбилизационная емкость, гидродинамический диаметр и концентрация соли в простых и смешанных мицеллах в точке помутнения в зависимости от начальной солюбилизационной емкости ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

0.25 M Tergitol NP-4						
V_s/V_o^* (об. %)	W^{**}	Время (мин)	V_s/V_o (об. %)	W	D_h (нм)	C (KNO_3) (М)
0.50	1.1	9	0.23	0.51	6.9	4.4
0.75	1.65	10	0.37	0.81	7.4	4.1
1.00	2.2	10	0.50	1.10	7.9	4.0
1.25	2.75	9	0.67	1.47	8.6	3.7
1.50	3.30	9	0.86	1.89	9.3	3.5
2.00	4.4	13	1.15	2.53	10.4	3.5
0.24 M Tergitol NP-4+0.01 M NaAOT						
0.50	1.1	35	0.07	0.15	6.2	12.9
0.75	1.65	18	0.13	0.29	6.3	8.9
1.00	2.2	14	0.57	1.25	8.0	4.1
1.50	3.3	12	0.92	2.02	9.2	3.3
2.00	4.4	10	1.34	2.95	10.6	3.0

* V_s/V_o - исходная солюбилизационная емкость

** W - отношение исходного содержания воды к содержанию ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$

На рис. 35 приведена концентрация соли в простых Tergitol NP-4 и смешанных Tergitol NP-4 + NaAOT мицеллах в зависимости от радиуса полярной полости мицеллы (в том числе и в полулогарифмическом масштабе) в точке помутнения.

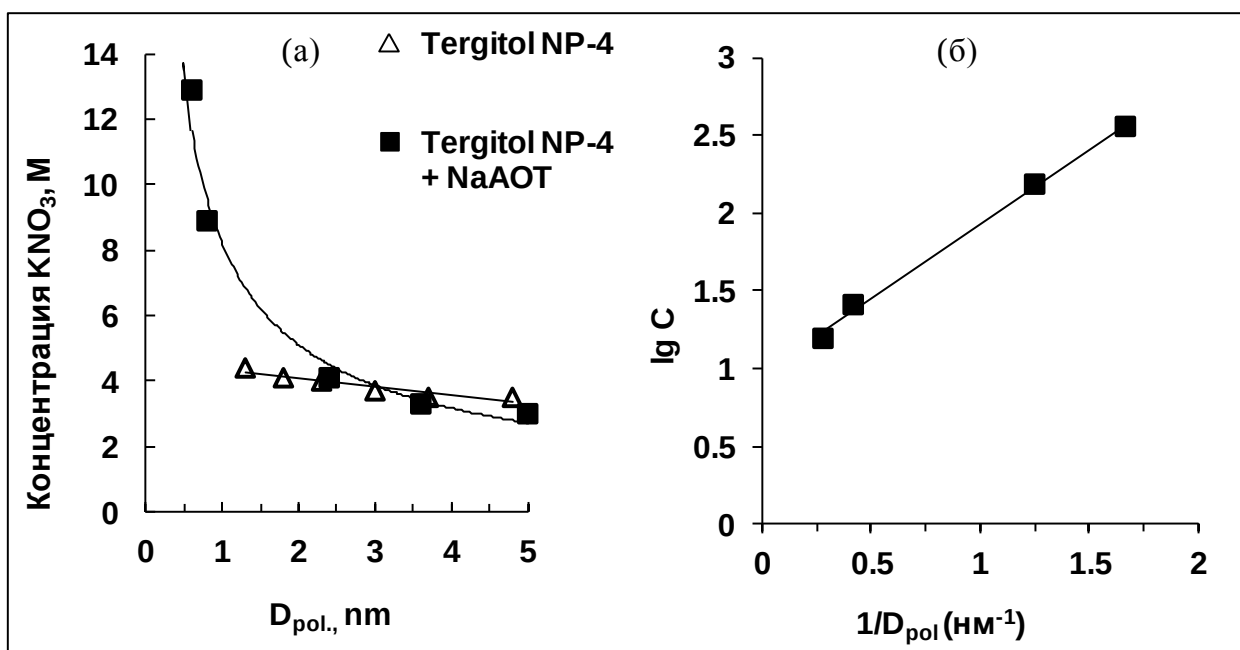


Рис. 35. Изменение концентрации нитрата калия в полярной полости простых и смешанных мицелл в точке помутнения в зависимости от диаметра полярного ядра мицеллы в простом (а) и полулогарифмическом (б) масштабе. Графики построены по данным таблицы 2.

Таким образом, при высоких солюбилизационных емкостях кристаллизация в простых и смешанных мицеллах начинается при концентрациях близких к насыщенным; при низких сходных содержаниях водной псевдофазы для начала кристаллизации в смешанных мицеллах требуются гораздо большие пересыщения.

3.6.3. Изменение размера и состава мицелл в процессе кристаллизации

В процессе кристаллизации часть соли уходит из мицелл в твердую фазу, и содержание соли в микроэмульсии уменьшается. Составы мицеллярных фаз в процессе кристаллизации приведены для простых и смешанных мицелл в таблице 14. Установлено, что со временем происходит уменьшение значений всех параметров, за исключением содержания кристаллической фазы KNO_3 , до постоянного значения. Причем характер изменения и абсолютное значение D_h мицелл и концентрация воды практически совпадают для обоих обратномиецеллярных растворов. В обоих случаях исходная солюбилизационная емкость составляла 1 об.%. Концентрация KNO_3 в мицеллах в процессе кристаллизации не превышает 4 М. Только на заключительных стадиях, когда

кристаллизация уже не протекает, ее концентрация резко увеличивается. В первом случае приблизительно 10% KNO_3 остается в мицеллах, во втором почти в два раза больше. Так как воды к этому моменту времени практически не осталось, то остаточная соль в мицеллах присутствует либо в виде молекул (ионных пар), равномерно распределенных по всем мицеллам, либо в виде наночастиц (аморфных или кристаллических). Исследования дифракции с использованием синхротронного излучения также показали отсутствие каких-либо рефлексов, характерных для кристаллов KNO_3 .

Т а б л и ц а 14

Изменение концентрации H_2O , K^+ , Na^+ и гидродинамического диаметра мицелл в процессе испарения воды из простых и смешанных микроэмульсий ($T = 35^\circ\text{C}$)

Время (мин)	V _s /V _o (об. %)	W	D _h (нм)	C _l /C _o , %			C _K [*] (М)	C _{Na} ^{**} (М)
				H ₂ O	K ⁺	Na ⁺		
0.25 M Tergitol NP-4								
0	1.04	2.29	10.0	100	100	-	1.9	-
5	0.81	1.78	9.1	78	97	-	2.4	-
10	0.66	1.45	8.5	63	90	-	2.7	-
15	0.37	0.81	7.4	36	61	-	3.3	-
25	0.18	0.40	6.7	17	33	-	3.7	-
40	0.05	0.11	6.2	5	12	-	4.8	-
70	≤0.05	0.11	6.2	5	11	-	≤4.8	-
0.24 M Tergitol NP-4+ 0.01 M NaAOT								
0	1.06	2.55	10.0	100	100	100	1.9	0.9
7	0.87	1.91	9.0	75	99	107	2.3	1.2
14	0.64	1.41	8.2	55	94	113	3.0	1.7
21	0.40	0.88	7.4	34	61	106	3.1	2.5
28	0.22	0.48	6.7	19	46	101	4.2	4.3
35	0.08	0.18	6.3	7	37	96	9.3	11
50	0.08	0.18	6.3	7	33	98	8.3	12
70	0.05	0.11	6.2	4	27	99	10.8	19

C_K^* , C_{Na}^{**} – концентрация K^+ , Na^+ в полярной полости мицелл

Показано, что скорости испарения воды из разных обратномицеллярных растворов близки (рис. 36, кривые 1' и 2'), и в процессе кристаллизации твердая

фаза сосуществует с микроэмульсией, содержащей раствор KNO_3 . Роль мицелл заключается в поставке «строительного материала». В конце процесса кристаллизации концентрация воды не превышает 0.06 об.%, и величина D_h мицелл закономерно уменьшается до размеров «сухих» мицелл, иными словами, не содержащими водный раствор (табл. 14).

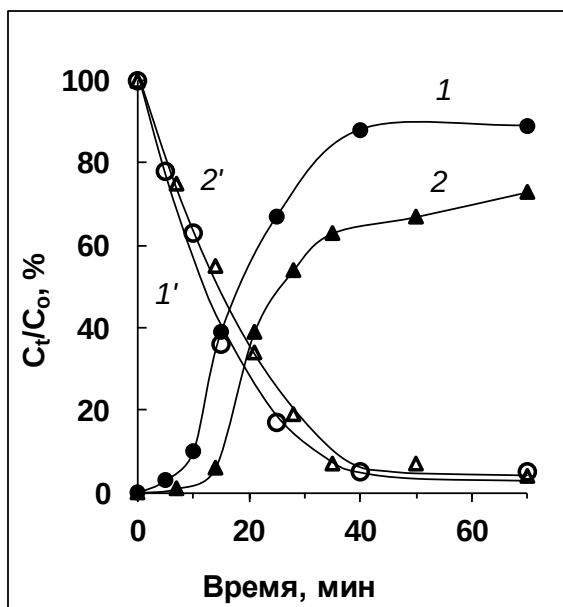


Рис. 36. Зависимость доли KNO_3 , выпавшего в осадок (1, 2) и содержания водной псевдофазы в микроэмульсии (1', 2') в процессе испарения воды при 35 °C из микроэмульсий 1 – 0.25 М Tergitol NP-4 и 2 – 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT в декане.

Существенные различия отмечены лишь в остаточном количестве соли в маточном растворе. Большее содержание KNO_3 в смешанном растворе, вероятно, связано с образованием органоэмульсий в присутствии анионного NaAOT. Эта тенденция и характер изменения выделившейся соли прослеживается и в полученных значениях выхода продукта. Для времени от точки помутнения 15, 30 и 60 мин выход соли для раствора Tergitol NP-4 составил 42, 61 и 70%, в то время как для раствора Tergitol NP-4+NaAOT – 45, 46 и 50% [180]. Эти данные не противоречат зависимостям 1 и 2, приведенным на рис. 36. В смешанных растворах выход заметно меньше, хотя скорости кристаллизации примерно одинаковы. Размер и морфология частиц в порошке практически не зависят от времени кристаллизации, только в частицах, полученных в растворе Tergitol NP-4, с увеличением времени происходило зарастание торцевых отверстий (рис. 37). Судя

по всему, после точки помутнения образования новых зародышей не происходит, а идет наращивание длины частицы по торцам кристаллитов.

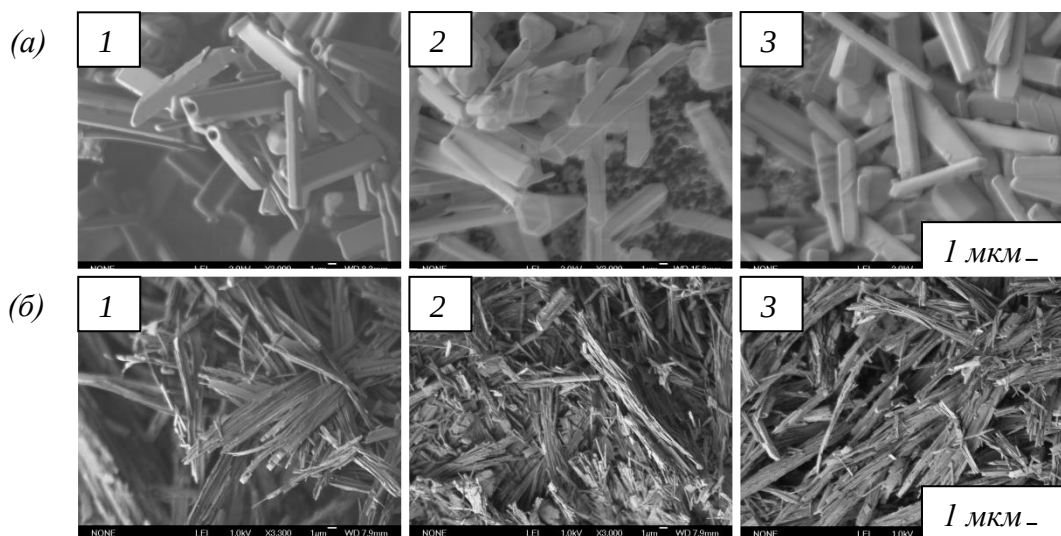


Рис. 37. Влияние времени кристаллизации на морфологию частиц KNO_3 , полученных из раствора а) 0.25 М Tergitol NP-4 и б) 0.24М NP-4 + 0.01 М NaAOT в н-декане ($V_s/V_o = 1$ об. %, 2М KNO_3 , $T = 35^\circ\text{C}$): 1 – 15 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин. Время отсчитывалось от точки помутнения: а) 9 мин; б) 12 мин.

Мы сделали попытку измерения размеров частиц твердой фазы, начиная с момента помутнения методом ФКС. Однако качественных измерений провести не удалось. В процессе измерения в начале кристаллизации размер колебался от размера мицелл, приведенных в таблице 14, до нескольких микрон. В процессе кристаллизации оценочный размер составлял несколько микрон, а интенсивность светорассеяния увеличивалась с 20 kcps до 2 Mcps.

Таким образом, в процессе кристаллизации кристаллы сосуществуют с мицеллами, в которых находится раствор KNO_3 . Роль мицелл заключается в поставке строительного материала для роста кристаллов.

3.6.4. Размер зародыша и его влияние на размер и морфологию частиц в порошке

Информация, полученная на основании исследования составов и размеров мицелл, будет, по-видимому, в первую очередь полезна при рассмотрении стадии образования зародышей. Данные ФКС свидетельствуют о том, что размер зародыша меньше размера полярной полости мицеллы, так как мицеллы до и в процессе кристаллизации имеют такой же гидродинамический диаметр, как и при

введении в микроэмульсию таких же объемов водной псевдофазы. При этом гидродинамический диаметр простых и смешанных мицелл в процессе испарения воды и кристаллизации изменяется практически одинаково (табл. 14). Таким образом, напрямую определить размер зародышей в исследованных системах методом ФКС невозможно. Однако косвенно о размере зародыша можно судить по концентрации пересыщенного раствора, находящегося в равновесии с ансамблем зародышей. Концентрация пересыщенного раствора C_r , который находится в равновесии с сферической поверхностью зародыша радиуса r , определяется с учетом поверхностной энергии зародыша с помощью уравнения Гиббса-Томсона (Кельвина) [23]:

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{4V_M \sigma}{DRT}$$

где D – диаметр зародыша, C_r , C_∞ – концентрация пересыщенного и насыщенного раствора соответственно, σ — межфазное натяжение частицы, V_M — молярный объём жидкости или твердого тела, R — универсальная газовая постоянная, T – температура кристаллизации.

Из уравнения следует, что чем меньше радиус зародыша, тем больше следует задавать пересыщение (при постоянстве межфазного натяжения (поверхностной энергии) зародыша) для его образования. На основании этих рассуждений можно сделать вывод, что в смешанных мицеллах Tergitol NP-4+NaAOT при низких исходных солюбилизационных емкостях (а, следовательно, и малых объемах полярных полостей) размер зародышей меньше, чем в простых мицеллах Tergitol NP-4, так как концентрация в точке помутнения в первом случае составляет 4, а во втором - 13 моль/л (рис. 35). При больших исходных емкостях (размеров полярных полостей) концентрации пересыщения изменяются слабо и близки друг к другу (и концентрации насыщенного раствора), что свидетельствует о близких размерах зародышей.

Влияние размера зародыша довольно четко прослеживается на изменении морфологии полученных образцов: в смешанных мицеллах размер частиц уменьшается с уменьшением солюбилизационной емкости (рис. 39).

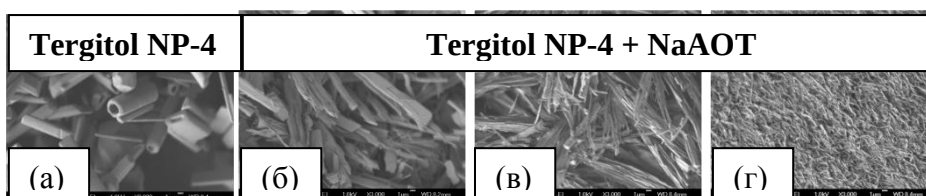


Рис. 39. Микрофотографии порошков KNO_3 , полученных из обратных микроэмульсий Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + NaAOT. $C(\text{KNO}_3) - 2 \text{ M}$, V_s/V_o – (а) 1 об.%, (б) 2 об.%, (в) 1 об.%, (г) 0.5 об.%.

Из приведенных результатов можно сделать вполне ожидаемый (и даже банальный) вывод о том, что для увеличения дисперсности порошка следует стремиться получить мицеллы с как можно меньшим размером. Для получения таких мицелл надо брать исходно микроэмульсии с низкой солюбилизационной емкостью и испарять из них воду как можно дольше. Однако в простых микроэмульсиях этот номер не проходит: примерно через 10 минут достигается $\sim 4 \text{ M}$ концентрация и в системе начинается кристаллизация (табл. 13). Так как скорости испарения воды одинаковы, то и в смешанных микроэмульсиях в аналогичный момент достигается точно такая концентрация, но кристаллизация не начинается! Это позволяет продолжить процесс испарения и получить микроэмульсии со значительно меньшими солюбилизационной емкостью и размерами полярной полости мицелл.

Проще всего объяснить такое различное поведение разным составом простых и смешанных мицелл: в смешанных мицеллах присутствуют ионы Na^+ и AOT^- . Причем концентрация ионов натрия сопоставима с концентрацией ионов K^+ . Например, при содержаниях NaAOT 0.01; 0.02 и 0.05 моль/л концентрация Na^+ в пересчете на объем водной псевдофазы при солюбилизационной емкости 1 об.% составляет 1, 2 и 5 моль/л, соответственно, а при 0.5 об.% - 2, 4 и 10 моль/л.

3.6.5. Ионообменные процессы в смешанных микроэмульсиях

Разницу в процессах зародышеобразования в простых и смешанных мицеллах при низких солюбилизационных емкостях можно объяснить с позиции наличия процесса обмена ионов в смешанных мицеллах. В состав молекулы NaAOT входят ионы натрия, которые способны обмениваться с ионами калия и переходить в полярное ядро мицеллы с образованием раствора азотнокислой соли

NaNO₃. По-видимому, в начальный момент происходит обмен между ионами калия и ионами натрия. Ионы калия переходят в поверхностный слой и связываются с AOT⁻, а в ядре мицеллы через 9 минут испарения вместо нитрата калия находится 4 М нитрата натрия, растворимость которого при 35 °С составляет 11.8 М. В результате через 9 минут кристаллизации не наблюдается. При дальнейшем испарении воды происходит обратный переход, и наблюдается кристаллизация нитрата калия. В результате обменных процессов время кристаллизации увеличивается до 35 минут (рис. 40). Для проверки предложенной гипотезы была проведена кристаллизация в двух новых системах, в которых нет обмена ионов: 1) 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М КАОТ + 0.5 об.% 2М KNO₃; 2) 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT + 1 об.% 2 М NaNO₃. В первом случае время помутнения составило 9 минут, что соответствует времени помутнения в простых мицеллах Tergitol NP-4. Во втором - время начала кристаллизации составило 37 минут при достижении 11.7 М концентрации NaNO₃.

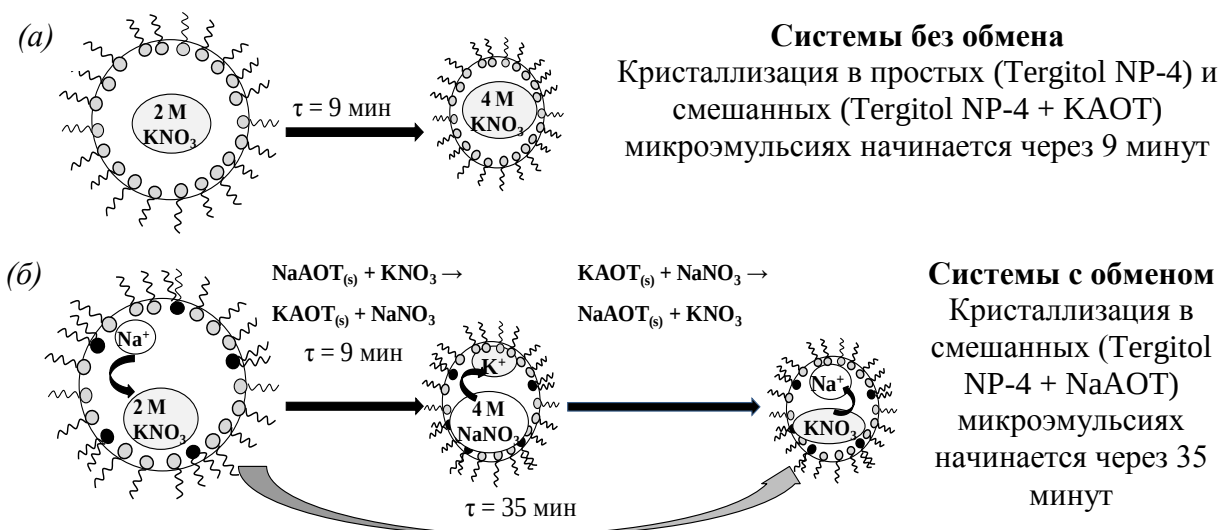


Рис. 40. Схема обмена ионов натрия и калия в процессе кристаллизации в простых Tergitol NP-4 (а), смешанных Tergitol NP-4 + NaAOT (б) и Tergitol NP-4 + КАОТ (в) мицеллах. Исходная концентрация KNO₃ – 2М, солубилизационная емкость – 0.5 об.%.

Таким образом, гипотеза влияния ионообменных процессов на процесс кристаллизации в смешанных мицеллах представляется вполне правдоподобной для микроэмульсий с низкой солубилизационной емкостью. При увеличении солубилизационной емкости время кристаллизации в смешанных мицеллах уменьшается и становится сопоставимым с временем кристаллизации в простых мицеллах (табл. 13). В рамках гипотезы ионного обмена уменьшение времени кристаллизации в этом случае можно объяснить уменьшением концентрации ионов

натрия в микроэмульсии по сравнению с ионами калия (табл. 15). Естественно, это приводит к замедлению обмена.

Т а б л и ц а 15.

Расчетные значения концентраций нитрата калия и натрия в полярной полости для системы 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М АОТ без обмена и для случая полного обмена для различных солюбилизационных емкостей в начальный момент времени. (Концентрация KNO_3 во вводимом водном растворе одинакова для всех систем и составляет 2М).

V _s /V _o , об. %	C (KNO ₃), М	C(NaNO ₃), М	C(KNO ₃), М	C(NaNO ₃), М	Время начала кристаллиза ции, мин
	Без обмена		После полного обмена		
0.5	2.0	0	0	2.0	35
1.0	2.0	0	1.0	1.0	14
1.5	2.0	0	1.33	0.67	12
2.0	2.0	0	1.5	0.5	10

3.7. Численное моделирование ионообменных процессов

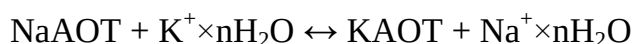
Возможность протекания последовательных ионообменных процессов ($\text{NaAOT} + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{KAOT} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaAOT} + \text{KNO}_3$) может быть доказана с помощью численного моделирования. Исходя из выдвинутого предположения, процесс обмена может быть необратимым или обратимым. В нашем случае наблюдается обратимый обмен, поскольку ионы калия, заменяясь на ионы натрия, не остаются в поверхностном слое мицелл, а в процессе испарения возвращаются в полярное ядро.

По результатам численного моделирования [127, 128], проведенного методом молекулярной динамики, ионы натрия в поверхностном слое (т.е. связанные с AOT^-) должны замещаться на ионы калия и перемещаться в ядро мицеллы. Результаты экспериментов, проведенные с помощью жидкостной экстракции [129] подтверждают возможность обмена. Обмен обусловлен, по мнению авторов, выигрышем в энергии гидратации. Большой ион K^+ гидратирован слабее, чем Na^+ , поэтому его переход в поверхностный слой с низким содержанием

воды термодинамически более выгоден. В работе [4] экспериментально показана полная замена ряда одновалентных катионов на Na^+ при получении хлоридов методом полной испарительной кристаллизации из микроэмульсий NaAOT. Возможность замены авторы объясняют более чем 50-кратным избытком концентрации NaAOT по сравнению с концентрацией соли, вводимой в микроэмульсию.

Таким образом, исходные данные свидетельствуют о том, что ионы K^+ сильнее связаны с AOT^- , и кристаллизоваться должна соль NaNO_3 , что противоречит нашим экспериментальным данным. Однако в литературе не встречается описания обратного перехода ионов. В связи с вышеизложенными фактами мы провели более детальное исследование этого вопроса.

Рассмотрим возможность обмена ионов K^+ и Na^+ .



В приложениях 1-4 представлены значения энергии кулоновского взаимодействия, энергии гидратации, констант равновесия и изменения состава поверхностного слоя в результате реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в процессе кристаллизации. Наши расчеты, проведенные методом прямой оптимизации находятся в согласии с данными [127, 128] и свидетельствуют о том, что при высоком содержании водной псевдофазы разность энергий гидратации обменивающихся ионов превосходит разность энергий кулоновского взаимодействия. Энергия Гиббса реакции обмена отрицательна, и ионы натрия переходят в ядро мицеллы, а калия - в поверхностный слой. Однако с уменьшением содержания молекул воды в мицеллах в процессе испарения определяющим становится разность кулоновского взаимодействия. Энергия Гиббса становится положительной (ионы Na^+ могут приблизиться ближе к ионам AOT^- , чем K^+), и происходит обратный переход (рис. 41). Зависимости концентрации Na^+ от сольубилизационной емкости, рассчитанные из ΔG , приведены на рис. 42. Концентрация ионов натрия в полярной полости увеличивается не более чем в 1.7 раза и затем падает; при частичном проникновении ионов в поверхностный слой AOT^- уменьшение концентрации начинается практически сразу. Таким образом, на начальных этапах процесса испарения концентрация соли не превышает 2 М, а на заключительной стадии практически все ионы натрия полностью связаны с AOT^- .

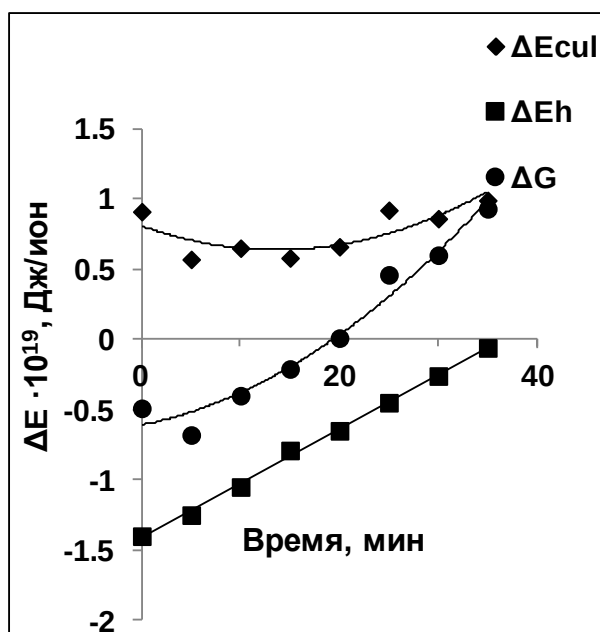


Рис. 41. Зависимость энергии гидратации, энергии кулоновского взаимодействия и энергии Гиббса от времени испарения в условиях изотермической кристаллизации в смешанных мицеллах 0.24 M Tergitol NP-4 + 0.01 M NaAOT.

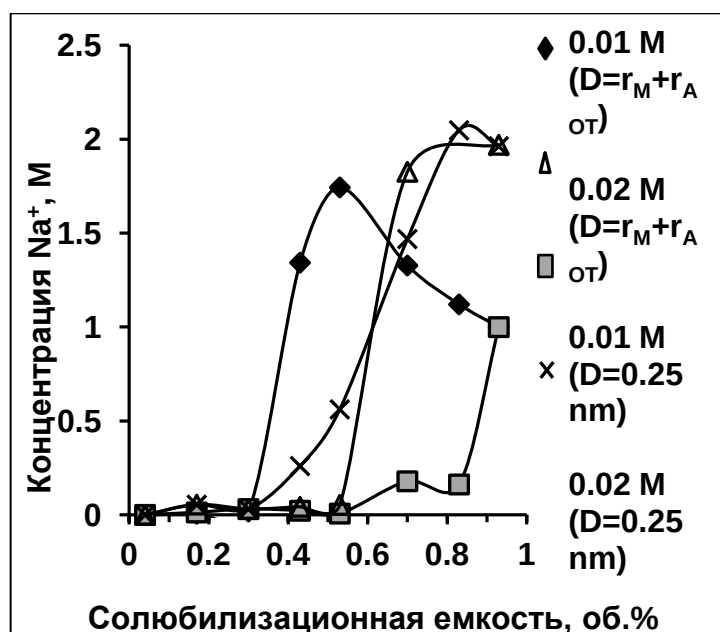


Рис. 42. Изменение рассчитанной концентрации Na^+ в мицеллярном ядре во время испарения воды при различных концентрациях NaAOT в микроэмульсиях и расстояниях между противоионом и поверхностью потенциал-определяющих ионов (значения приводятся в скобках).

Следовательно, учет двух факторов (растворимости NaNO_3 и энергии Гиббса реакции обмена) приводит нас к однозначному выводу о преимущественной кристаллизации KNO_3 (для исследованных в работе составов), что мы и наблюдаем в нашем эксперименте.

3.8. Общая схема микроэмульсионной кристаллизации

Следует признать, что разработано множество схем, описывающих процессы кристаллизации в присутствии различных темплатов, полимеров и поверхностно-активных веществ [78, 106]. Для качественного анализа полученных результатов мы воспользуемся общей схемой микроэмульсионной кристаллизации, описанной в работе [152]. В соответствие с ней на первой стадии происходит образование зародышей; на второй – их укрупнение за счет агрегации. На третьей агрегированные зародыши срачиваются с образованием кристаллитов. Четвертая стадия характеризуется агрегацией (самосборкой) кристаллитов. На пятой стадии происходит торцевой рост кристаллитов за счет срачивания с зародышами; а на шестой – боковое срачивание кристаллитов в монолит. Естественно, мы не можем детально проанализировать все стадии. На данном этапе исследований наша задача заключается в проведении предварительного сравнительного анализа процессов кристаллизации в простых и смешанных мицеллах.

Гипотетическую схему кристаллизации в изученных системах можно представить следующим образом (рис. 43). На первой стадии испарительной кристаллизации в простых и смешанных мицеллах образуются зародыши. Их размер уменьшается с ростом содержания NaAOT. Мицеллы с зародышами сосуществуют с мицеллами, содержащими насыщенный, или пересыщенный раствор KNO_3 . На второй стадии зародыши объединяются в кристаллиты. На третьей стадии происходит торцевой рост кристаллитов и их боковое срачивание. Энергия связи молекул неионного Tergitol NP-4 с поверхностью кристаллитов незначительна, что дает возможность боковому срачиванию кристаллитов с образованием трубчатых кристаллов микронного размера.

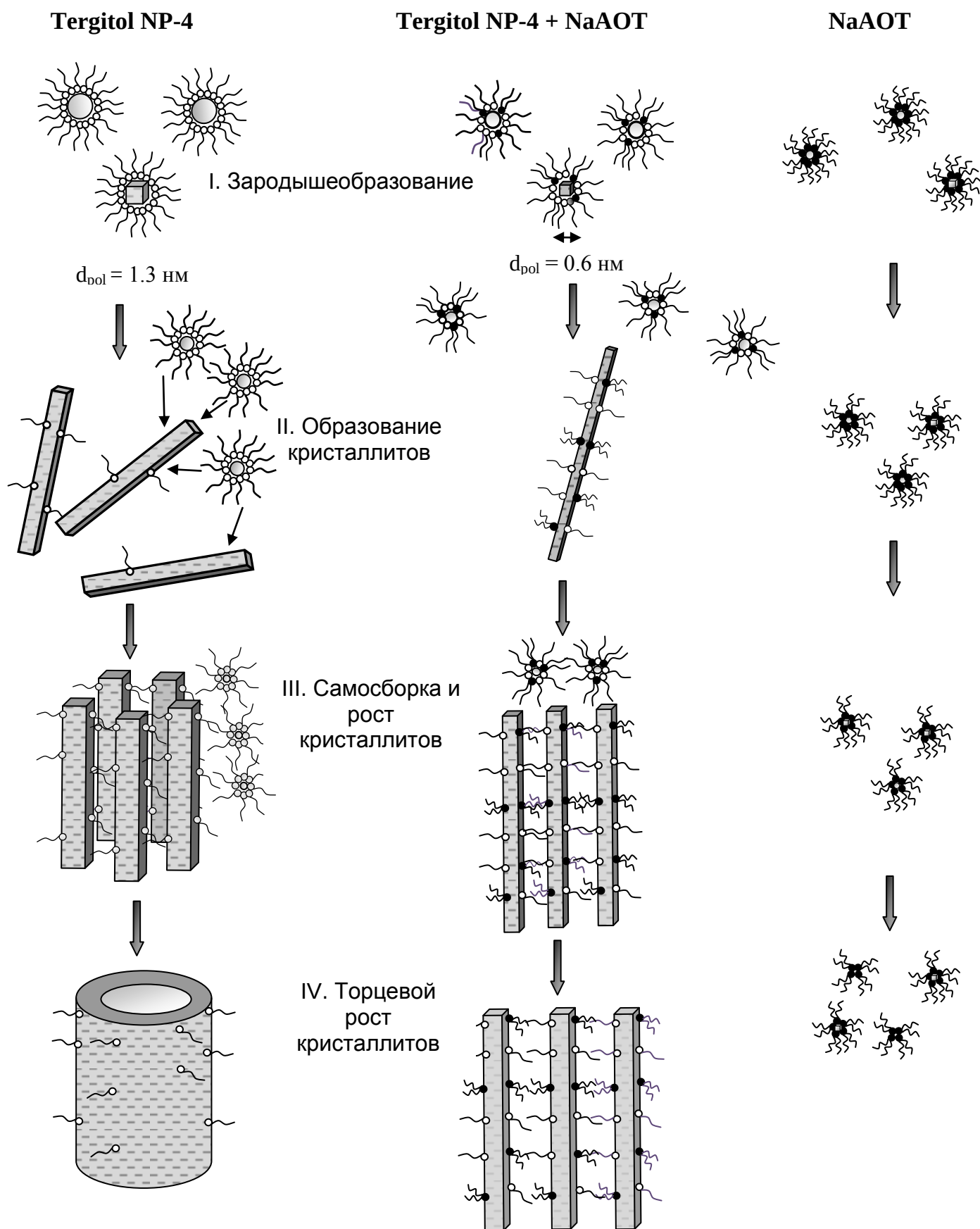


Рис. 43. Общая схема кристаллизации KNO_3 в различных мицеллярных системах: 0.25 М Tergitol NP-4, 0.24 М Tergitol NP-4 + 0.01 М NaAOT и 0.25 М NaAOT.

С кристаллитами сосуществуют мицеллы, содержащие раствор KNO_3 . Они являются поставщиками KNO_3 для роста кристаллитов. Адсорбция аниона AOT^- приводит к блокировке бокового сращивания кристаллитов. В простых мицеллах NaAOT процесс кристаллизации ограничивается образованием зародышей и в конечном итоге формированием стабильных органоэмульсий. Размер зародышей не превышает размер полярной полости мицеллы [78].

По-видимому, анион AOT^- адсорбируется на поверхность зародыша и формирует поверхностный слой из углеводородных «хвостов». Они затрудняют стадию роста зародышей и препятствуют боковому сращиванию кристаллитов, так как в результате перекрывания адсорбционных слоев возникают короткодействующие силы отталкивания осмотической и стерической природы. Увеличение концентрации NaAOT способствует увеличению адсорбции, и описанные эффекты проявляются в большей степени. Вплоть до того, что в простых мицеллах AOT кристаллизация соли полностью подавляется.

3.9. Перспективы развития микроэмульсионной кристаллизации

3.9.1. Кристаллизация KNO_3 в циклическом и непрерывном режимах

В работе продемонстрирован способ получения высокодисперсных порошков с помощью кристаллизации в микроэмульсиях. Однако основным недостатком данного метода – это низкая производительность. Для того чтобы увеличить количество продукта, кристаллизацию проводили в двух режимах: циклическом и непрерывном. На примере раствора 0.25 М Tergitol NP-4 в декане ($T = 35^\circ\text{C}$; $V_s/V_o = 1.0$ об.%, 2 М KNO_3) продемонстрирована возможность многократного циклического использования исходного мицеллярного раствора для наработки необходимых количеств порошков методом изотермической массовой кристаллизации. Из данных, приведенных на рис. 35, следует, что уже при времени порядка 25 мин происходит практически полное испарение воды и зависимость количества KNO_3 , перешедшего в осадок, выходит на плато. Это время соответствует 15 мин после точки помутнения и было взято за основу в циклическом режиме кристаллизации. В этот момент времени 67% соли уже перешло в твердую фазу, а 33% осталось в микроэмульсии. После отделения порошка центрифугированием в микроэмульсию вводили свежую порцию 1.0 об.%

2 М KNO_3 и процесс кристаллизации повторяли. Проведено по 3 цикла; выход продукта на каждой стадии составлял около 50 %, однако, время начала кристаллизации, начиная со второго цикла, сократилось почти в три раза до 3 мин, что вероятно связано с наличием сформировавшихся зародышей в маточном растворе.

Была сделана попытка проведения непрерывной кристаллизации без отбора осадка: через каждые 15 минут в микроэмульсию вводилась новая порция 1.0 об.% 2 М KNO_3 , а уже выделившийся порошок из кристаллизатора не отбирался. Конечный выход соли составил 70%. Контроль чистоты соли методом микроанализа показал содержание азота 13.85% (совпадает с расчетным для KNO_3), а углерода и водорода менее 0.2%. Размер и морфология частиц в порошке не зависели от способа проведения кристаллизации. Тенденция к зарастанию отверстий трубок с увеличением числа циклов и общего времени протекания процесса сохранилась. Очевидно, что непрерывная кристаллизация по простоте и величине выхода предпочтительнее циклической.

3.9.2. Кристаллизация KNO_3 в дизельном топливе

На следующем этапе был опробован способ кристаллизации в дизельном топливе, используя его в качестве растворителя. Поскольку н-декан является довольно-таки дорогостоящим реактивом, поэтому было выбрано дизельное топливо как наиболее доступный, дешевый и по составу содержащий практически только углеводородные фракции, растворитель.

Порошки нитрата калия были получены изотермической массовой кристаллизацией в обратных микроэмульсиях состава 0.25 М Tergitol NP-4 и 0.19 М Tergitol NP-4 + 0.06 М AOT в дизельном топливе. С добавлением NaAOT также наблюдается повышение дисперсности, а форма частиц подобна вискерам. (рис. 44). Учитывая, что состав дизельного топлива довольно сложный, можно говорить в данном случае об определяющей роли NaAOT. Такие характеристики разработанного метода кристаллизации, как время помутнения, выход продукта и его чистота не претерпевают изменений по сравнению с растворами в декане.

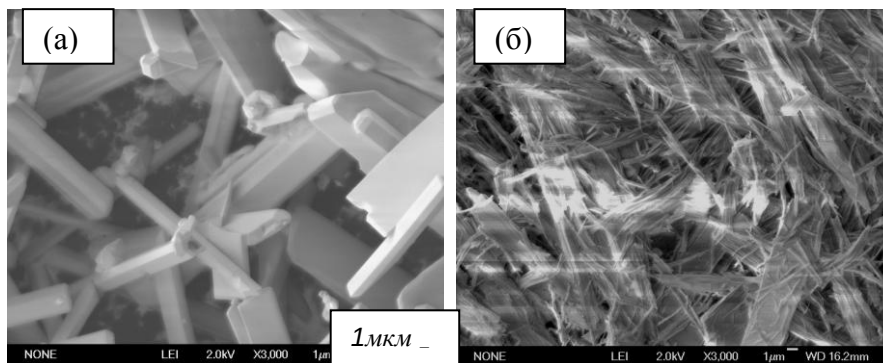


Рис. 44. Порошки KNO_3 , полученные в обратномиецеллярных растворах 0.25 М Tergitol NP-4 (а) и 0.19 М Tergitol NP-4 + 0.06 М NaAOT (б) в дизельном топливе.

3.9.3. Кристаллизация нитрата аммония

Как известно, нитрат аммония также применяется в качестве окислителя в пиротехнических составах и промышленных вв. Для того чтобы апробировать методику микроэмульсионной кристаллизации на других объектах водорастворимых солей, были проведены исследования свойств обратных микроэмульсий состава Tergitol NP-4 + со-ПАВ + NH_4NO_3 и морфологии приготовленных порошков нитрата аммония.

3.9.3.1. Свойства обратных микроэмульсий Tergitol NP-4 + со-ПАВ + NH_4NO_3

Исследование обратномиецеллярных растворов Tergitol NP-4 и Tergitol NP-4 + соПАВ, содержащих нитрат аммония в декане проводили методом ФКС. Получение ультрадисперсных порошков водорастворимых солей методом ИММК производится при испарении воды из обратномиецеллярных растворов при 25–45 °С [174]. Как и для нитрата калия было проведено исследование влияния типа соПАВ, его концентрации на гидродинамический диаметр в зависимости от температуры. В качестве соПАВ были выбраны те же вещества. Полученные в ходе экспериментов данные представлены на рис. 45. Наблюдается общая тенденция к уменьшению гидродинамического диаметра с ростом температуры в области 8–20 °С. При высоких температурах (свыше 50 °С) гидродинамический диаметр резко возрастает, и системы теряют устойчивость. Установлено влияние природы соли: по сравнению с KNO_3 для NH_4NO_3 (слабая катионная кислота NH_4^+ $K_a = 5,5 \cdot 10^{-10}$ [181] характерна более низкая температурная устойчивость мицелл в присутствии АОТ и высокие значения D_h (70–125 нм) в случае ЦТАБ. Следует также отметить наличие слабо выраженных максимумов в области температур 24–40 °С для смесей Tergitol NP-4+ДДС и Tergitol NP-4+Span 80 и солюбилизированной соли NH_4NO_3 (рис. 45). Для проведения изотермической микроэмульсионной кристаллизации

была выбрана температура 35 °С, так как влияние со-ПАВ, типа соли и солубилизационной емкости на гидродинамический диаметр выражено в меньшей степени.

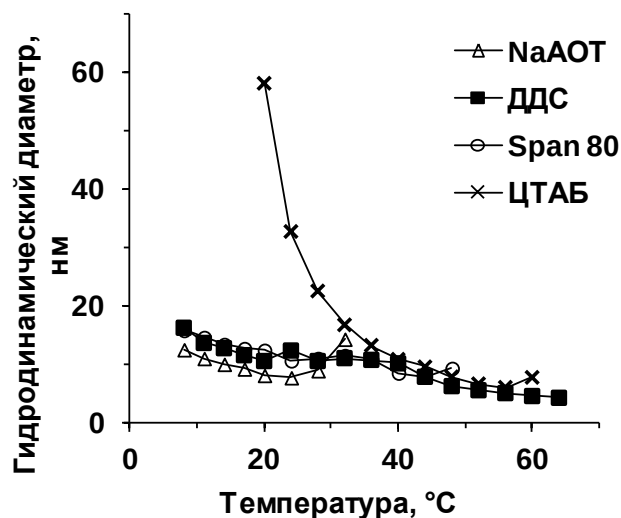


Рис. 45. Зависимость величины гидродинамического диаметра мицелл от температуры для обратномиецеллярных растворов Tergitol NP-4 + со-ПАВ + 2% 7М NH₄NO₃.

3.9.3.2. Кристаллизация нитрата аммония в обратных микроэмульсиях Tergitol NP-4 + соПАВ

Методом изотермической кристаллизации при данной температуре, варьируя концентрацию соПАВ ($2.0 \cdot 10^{-3}$ – $6.0 \cdot 10^{-2}$ М) получали порошки нитрата аммония. Размер и морфологию частиц в порошках выделенных солей изучали методом сканирующей микроскопии. Установлено, что наибольшее влияние на эти параметры среди со-ПАВ оказывает NaAOT (рис. 46, 47), получают высокодисперсные частицы типа вискеро. В случае остальных со-ПАВ форма частиц напоминает кубическую, а размер частиц превышает 10 мкм. Кроме того, по результатам элементного анализа образцов нитрата аммония, полученных в обратных микроэмульсиях при добавке со-ПАВ, следует отметить увеличение содержания углерода и водорода в несколько раз в случае введения ЦТАБ, что свидетельствует о его адсорбции (табл. 16).

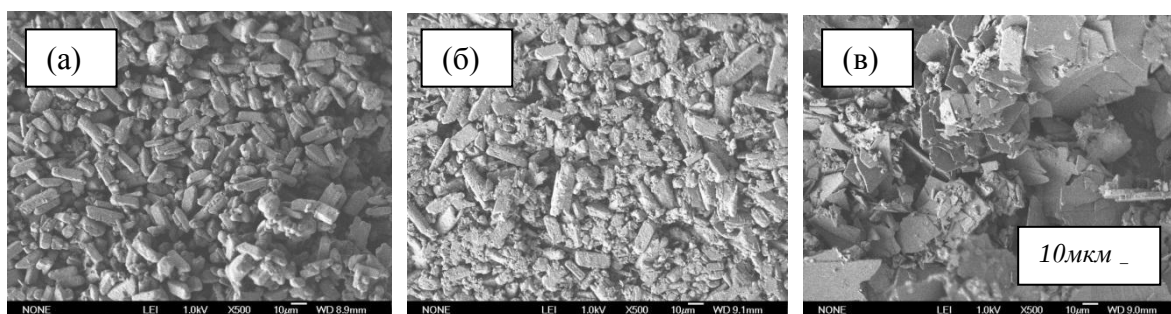


Рис. 46. Влияние различных со-ПАВ на морфологию частиц NH_4NO_3 , полученных из растворов в декане Tergitol NP-4 + со-ПАВ и 2.0 об. % 7 М NH_4NO_3 . Концентрация со-ПАВ: 0.06 М Span 80 (а); 0.01 М ДДС (б); 0.03 М ЦТАБ (в).

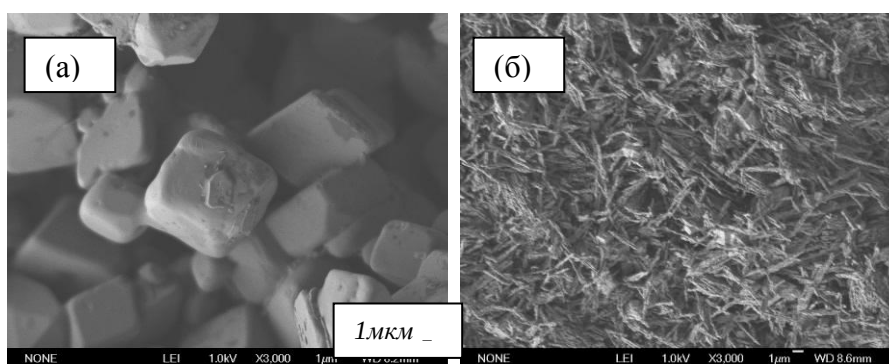


Рис. 47. Порошки NH_4NO_3 , полученные методом ИММК из растворов в декане 0.25 М Tergitol NP-4 (а) и 0.19 М Tergitol NP-4 + 0.06 М NaAOT (б). Состав солюбилизированной водной фазы 1.0 об.% 4 М NH_4NO_3 .

Факт повышения дисперсности порошков с введением NaAOT подтверждается и при использовании в качестве разбавителя дизельного топлива (рис. 48). Несмотря на то, что в смешанных микроэмульсиях не наблюдается образование частиц типа вискеро, однако, отмечается тенденция к уменьшению размеров, что говорит о непосредственном влиянии анионного NaAOT.

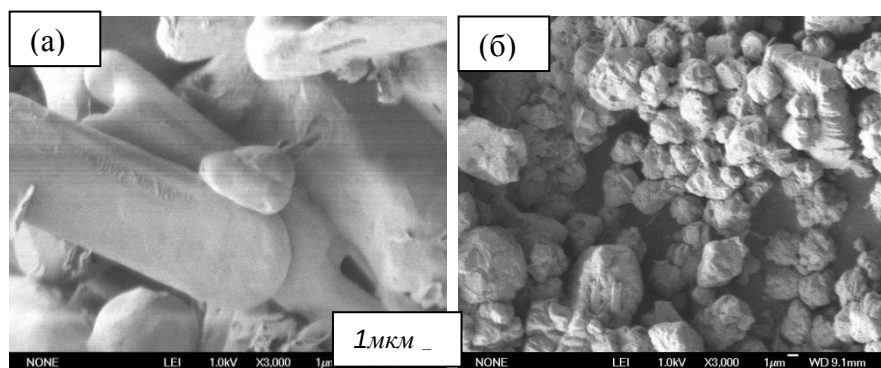


Рис. 48. Порошки NH_4NO_3 , полученные в обратномиецеллярных растворах 0.25 М Tergitol NP-4 (а) и 0.19 М Tergitol NP-4 + 0.06 М NaAOT (б) в дизельном топливе. Концентрация NH_4NO_3 - 7 М.

Т а б л и ц а 16

Результаты элементного анализа образцов нитрата аммония ($m = 1-4$ мг, $n = 2$), полученных в обратномиецеллярных растворах 0,25 М (Tergitol NP-4 + соПАВ) в декане (2 % об. 7 М NH_4NO_3)

соПАВ	C _{соПАВ} , М	Растворитель	Концентрация, % масс.		
			С	N	Н
-	-	декан	2.0	31.8	5.0
ДДС	0.02	декан	5.9	29.9	5.7
ЦТАБ	0.01	декан	22.2	21.8	8.4
	0.03		51.6	10.4	10.4
Расчётное значение					
NH ₄ NO ₃	-	-	-	34.98	5.04

Заключение

Таким образом, в работе кристаллизацией из смешанных микроэмульсий получены и охарактеризованы ультрадисперсные порошки нитрата калия. Установлены физико-химические закономерности кристаллизации нитрата калия в обратных простых и смешанных микроэмульсиях Tergitol NP-4 и NaAOT. Показано, что для кристаллизации в смешанных микроэмульсиях требуются гораздо большие пересыщения (до 13 М), чем в простых микроэмульсиях (4 М), что свидетельствует о формировании зародышей малого размера. Мицеллы с насыщенным раствором KNO_3 сосуществуют с зародышами и являются поставщиками «строительного» материала для роста кристаллитов. Адсорбция NaAOT на боковых гранях кристаллитов приводит к анизотропному росту кристаллов и, как следствие, увеличению дисперсности порошка. С помощью численного моделирования продемонстрирована возможность обмена ионов Na^+ в поверхностном слое на ионы K^+ в ядре мицеллы в начале кристаллизации и обратного перехода во время испарения воды.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что ультрадисперсные порошки KNO_3 типа вискероов толщиной 0.2-0.5 мкм и длиной 5-10 мкм формируются только в смешанных микроэмульсиях Tergitol NP-4+NaAOT. Увеличению дисперсности способствуют снижение температуры кристаллизации (до 35 °C), уменьшение солюбилизационной емкости (до 0.5 об.%), уменьшение концентрации KNO_3 (до 1.5 М) и увеличение концентрации NaAOT (до 0.05 М).
2. Сопоставлением гидродинамических диаметров мицелл и содержания в них воды и соли, а также морфологии кристаллов на различных стадиях кристаллизации KNO_3 , установлено:
 - в смешанных микроэмульсиях при низкой солюбилизационной емкости (0.5 об%) формируются зародыши меньшего размера, о чем свидетельствуют большие пересыщения (до 13 М) и меньшие диаметры полярной полости (до 0.6 нм);
 - в процессе кристаллизации в простых (Tergitol NP-4) и в смешанных (Tergitol NP-4+NaAOT) микроэмульсиях мицеллы с раствором KNO_3 сосуществуют с

кристаллитами, поставляя строительный материал для их торцевого наращивания, однако выход соли в смешанных микроэмульсиях на 20% меньше;

- добавки NaAOT приводят к адсорбции аниона AOT^- на гранях $hk0$ кристаллита KNO_3 и блокировке их роста и бокового сращивания.

3. Численным моделированием электростатических взаимодействий показано, что локализация ионов Na^+ и K^+ в смешанных мицеллах зависит от соотношения энергий кулоновского взаимодействия ионов и степени их гидратации:

- на начальных стадиях процесса разность энергий гидратации является определяющей, и ионы калия переходят из ядра мицеллы в поверхностный слой; концентрации образовавшейся в ядре соли NaNO_3 (2-4 М) недостаточно для ее кристаллизации, это дает возможность увеличить время испарения и получить мицеллы с меньшим размером полярной полости;

- с уменьшением содержания воды главным фактором становится электростатическое взаимодействие противоионов с AOT^- ; это приводит к обратному переходу ионов K^+ в ядро мицеллы. В результате выделяются только кристаллы KNO_3 , а натрий присутствует в виде примеси NaAOT (0.6%-3%).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Marciano V., Minore A., Liveri V.T.* A simple method to prepare solid nanoparticles of water-soluble salts using water-in-oil microemulsions // *Colloid Polym. Sci.* – 2000. – V. 278. – P. 250-252.
- [2] *Calandra P., Longo A., Liveri V.T.* Preparation and Characterisation of Na₂S and ZnSO₄ nanoparticles in water/sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/n-heptane microemulsions // *Colloid. Polym. Sci.* – 2001. – V. 279. – P. 1112-1117.
- [3] *Giordano C., Longo A., Liveri V.T., Venezia A.M.* Physico-chemical investigation of the solubilization of cobalt nitrate in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reversed micelles // *Colloid. Polym. Sci.* – 2003. – V. 281. – P. 229-238.
- [4] *Abdelkader E., Buckner S.W.* Synthesis of NaX (X=F, Cl, Br, I) Nanoparticles // *Soft Nanosci. Lett.* – 2013. – V. 3. – P. 22-27.
- [5] *Tyagi H., Phelan P.E., Prasher R., Peck R., Lee T., Pacheco J.R., Arentzen P.* Increased Hot-Plate Ignition Probability for Nanoparticle-Laden Diesel Fuel // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8, N.5. – P. 1410-1416.
- [6] *Zarko V.E., Simonenko V.N., Anisiforov G.I., Aparin A.V.* Combustion characterization of hydrazinium nitrate/energetic binder/Alex based model propellants // *Aerospace Sci. Tech.* – 2007. – V. 11. – P. 13-17.
- [7] *Barreto-Caban M., Pacheco-Londoño L., Ramirez M.L., Hernandez-Rivera S.P.* Novel method for the Preparation of Explosives Nanoparticles. // *Proc. SPIE.* – 2009. – V. 6201. – P. 620129-1-620129-11.
- [8] *Барон В.Л., Кантор В.Х.* Техника и технология взрывных работ в США // М.: Недра. – 1989. – 376 с.
- [9] *Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И.* Промышленные взрывчатые вещества // М.: Недра. – 1988. – 358 с.
- [10] *Кук М.А.* Наука о промышленных взрывчатых веществах. Под ред. Демидюка Г.П. и Бахаревиц Н.С.) // М.: Недра. – 1980. – 453с.
- [11] *Oxley J.C., Smith J.L., Rogers E., Yu M.* Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochimica Acta.* - 2002. – V. 384. – P. 23-45.
- [12] *Шеменив В.Г., Маторин А.С., Лебедкин Ю.М.* Методика формирования рецептурного состава ВВВ и определения его основных взрывчатых характеристик. Теория и практика взрывного дела: Международная конф.

- «Взрывное дело - 99». Сбор. материалов/ МГГУ. – М.: Изд. МГГУ, 1999. – С. 82-88.
- [13] Барон Л. И., Росси Б. Д., Левчик С. П. Дробящая способность взрывчатых веществ для горных работ // М. – 1960. – 111 с.
- [14] Hasan T., Phillips J. Potassium nitrate based rocket propulsion. // North Carolina School of Science and Mathematics: NC. – 15 p.
- [15] Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Коротких А.Г. Твердые ракетные топлива на основе двойного окислителя, содержащие ультрадисперсный порошок алюминия. // Известия Томского Политехнического Университета. - 2009. – Т. 314, № 3. – С. 18-22.
- [16] Шевченко В.Г. Направления модификации дисперсного алюминия для энергетических конденсированных систем. // Вестник Государственного Южно-Уральского университета. Серия «Машиностроение». – 2012. – Т. 20, № 33. – С. 101-106.
- [17] Попок В.Н., Бояринова Н.В. Исследование горения и термического разложения энергетических конденсированных систем на основе смешанного окислителя нитрат аммония/перхлорат аммония // Ползуновский вестник. – 2010. - № 4-1. – С. 67-71.
- [18] Frolov Yu.V., Pivkina A.N., Ul'yanova P.A., Zav'yalov S.A. Synthesis of Energy-Rich Nanomaterials // Comb., Expl., Shock Waves. – 2002. – V. 38, N. 6. – P. 709-713.
- [19] Brown S.D., Charsley E.L., Goodall S.J., Laye P.G., Rooney J.J., Griffiths T.T. Studies on the ageing of a magnesium-potassium nitrate pyrotechnic composition using isothermal heat flow calorimetry and thermal analysis techniques. // Thermochimica Acta. – 2003. – V. 401. – P. 53-61.
- [20] Уваров Н.Ф. Ионика наногетерогенных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т.76, № 5. – С. 454-473.
- [21] Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307-329.
- [22] Бабук В.А., Зеликов А.Д., Салимуллин Р.М. Нанотермодинамика как инструмент описания наноразмерных объектов естественного мира // Ж. Техн. Физ. – 2013. – Т. 82, № 2. – С. 1-7.

- [23] *Верёжников В.Н.* Избранные главы коллоидной химии // Воронежский государственный университет. – 2011. – 237 с.
- [24] *Petrescu S., Curteanu S.* Mass transfer at isohydric crystallization in non-adiabatic and non-isothermal state // *Hungar. J. Indust. Chem.* – 1998. – V. 26, N. 3. – P. 189-194.
- [25] *Орехов В.С., Леонтьева А.И.* Кристаллизация водорастворимых примесей из суспензий органических продуктов // *Фунд. исслед.* – 2012. – Т. 11. – С. 158-163.
- [26] *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности // М.: Химия. – 1968. – 304 с.
- [27] *Хамский Е.В.* Кристаллизация в химической промышленности // М.: Химия. – 1979. – 343 с.
- [28] *Ржечицкий Э.П., Ржечицкий А.Э., Степанов В.Т., Дубровинский Р.Л.* Патент RU 2102107. Способ кристаллизации солей из растворов. B01D9/02.
- [29] *В.Д. Кузнецов.* Кристаллы и кристаллизация // ГИТТЛ: Москва. – 1953. – С. 412.
- [30] *T.P. Shakhtshneider, F. Danede, F. Capet, J.F. Willart, M. Descamps, S.A. Myz, E.V. Boldyreva, V.V. Boldyrev.* Grinding of drugs with pharmaceutical excipients at cryogenic temperatures // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2007. – V. 89, N. 3. – P. 699-707.
- [31] *Огиенко А.Г., Болдырева Е.В., Манаков А.Ю., Зевак Е.Г., Огиенко А.А., Мызь С.А., Анчаров А.С., Шинкоренко М.П., Ильдяков А.В.* Применение порошковой дифракции *in situ* для исследования процессов, происходящих при отжиге замороженных растворов в системах с клатратообразованием в работах по созданию высокоэффективных лекарственных форм нового поколения // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 152-155.
- [32] *Amos F.F., Sharbaugh D.M., Talham D.R., Gower L.B.* Formation of Single Crystalline Aragonite Tablets/Films via an Amorphous Precursor // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 1988-1994.
- [33] *Арсланов В.В.* Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Политиофены // *Успехи химии.* – Т. 69. – С. 963-980.

- [34] *Fricke M., Volkmer D., Krill III C.E., Kellermann M., Hirsch A.* Vaterite Polymorph Switching Controlled by Surface Charge Density of an Amphiphilic Dendron-calix[4]arene // *Cryst. Growth. Des.* – 2006. – V. 6. – P. 1120-1123.
- [35] *Aizenberg J., Black A.J., Whitesides G.M.* Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 495-498.
- [36] *Lee S., Sanstead P.J., Wiener J. M., Bebawee R., Hilario A.G.* Effect of Specific Anion on Templated Crystal Nucleation at the Liquid-Liquid Interface // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 9556-9564.
- [37] *Raman A., Gawalt E.S.* Self-Assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition // *Langmuir.* – 2007. – V. 23. – P. 2284-2288.
- [38] *Nakanishi T., Banno N., Matsunaga M., Asahi T., Osaka T.* Crystallization of Leucine on a Self-Assembled Monolayer with Covalently Attached Enantiomeric Leucine Molecules // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2006. – V. 284. – P. 270-275.
- [39] *Dressler D.H., Mastai Y.* Enantioselective Crystallization of Histidine on Chiral Self-Assembled Films of Cysteine. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2007. – V. 310. – P. 653-660.
- [40] *Гладкова Е.В., Дышловенко П.Е., Титаренко Ю.Г., Чернятьев Д.В.* Упругие постоянные двумерного коллоидного кристалла в модели уравнения Пуассона-Больцмана. // *Изв. Самар. научн. центра РАН.* – 2012. – Т. 14, № 4(3). – С. 808-811.
- [41] *Yue W., Kulak A.N., Meldrum F.C.* Growth of Single Crystals in Structured Templates // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 408-416.
- [42] *Li C., Hong G., Wang P., Yu D., Qi L.* Wet Chemical Approaches to Patterned Arrays of Well-Aligned ZnO Nanopillars Assisted by Monolayer Colloidal Crystals // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 891-897.
- [43] *Qiu H., Cambridge G., Winnik M.A., Manners I.* Multi-Armed Micelles and Block Co-Micelles via Crystallization-Driven Self-Assembly with Homopolymer Nanocrystals as Initiators // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 12180-12183.
- [44] *Knez M., Kadri M., Wege C., Gosele U., Jeske H., Nielsch K.* Atomic Layer

- Deposition on Biological Macromolecules: Metal Oxide Coating of Tobacco Mosaic Virus and Ferritin // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – P. 1172-1177.
- [45] *Mao C., Solis D.J., Reiss B.D., Kottmann S.T., Rozamond Y.S., Hayhurst A., Georgiou G., Iverson B., Belcher A.M.* Virus-Based Toolkit for the Directed Synthesis of Magnetite and Semiconducting Nanowires // *Science.* – 2004. – V. 303. – P. 213-217.
- [46] *L.J. Wang, X.Y. Guan, H.Y. Yin, J. Moradian-Oldak, G.H. Nancollas.* Mimicking the self-organized microstructure of tooth enamel // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 5892-5899.
- [47] *Zhang Z.P., Sun H.P., Shao X.Q., Li D.F., Yu H.D., Han M.Y.* Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 42-47.
- [48] *Antonietti M., Breulmann M., Goltner C.G., Colfen H., Wong K.K.W., Walsh D., Mann S.* Inorganic/Organic Mesostructures with Complex Architectures: Precipitation of Calcium Phosphate in the Presence of Double-Hydrophilic Block Copolymers // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – P. 2493-2500.
- [49] *McGrath N., Patil A.J., Watson S.M.D., Horrocks B.R., Faul C.F.J., Houlton A., Winnik M.A., Mann S., Manners I.* Conductive, Monodisperse Polyaniline Nanofibers of Controlled Length Using Well-Defined Cylindrical Block Copolymer Micelles as Templates // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. – P. 13030-13039.
- [50] *Черных Е.В., Бричкин С.Б.* Супрамолекулярные комплексы на основе циклодекстринов // *Химия высоких энергий.* – 2010. – Т. 44. – С. 115-133.
- [51] *Han C.P., Li H.B.* Novel β -cyclodextrin modified quantum dots as fluorescent probes for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Chin. Chem. Lett.* – 2008. – V. 19, N. 2. – P. 215-218.
- [52] *Bocanegra-Diaz A., Mohallem M.D.S., Sinisterra R.D.* Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2003. – V. 14, N. 6. – P. 936-941.
- [53] *Kumar S., Singh P., Mahajan A., Kumar S.* Aggregation Induced Emission Enhancement in Ionic Self-Assembled Aggregates of Benimidazolium Based Cyclophane and Sodium Dodecylbenzenesulfonate // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. –

P. 3400-3403.

- [54] *S. Mann, H. Cölfen.* Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 43. – P. 2350-2365.
- [55] *Грицкова И.А., Панич Р.М., Воюцкий С.С.* Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных ПАВ // *Успехи химии.* – 1965. – Т. 34. – С. 1989-2019.
- [56] *Шевкун Е.Б., Лещинский А.В., Языков А.В.* Применение эмульсионных веществ в обводненных скважинах большой глубины // *Горный информ.-аналит. бюлл.* – 2012. – Т. 3. – С. 353-357.
- [57] *Maeda H., Okada M., Fujii S., Nakamura Y., Furuzono T.* Pickering-Type Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions toward Multihollow Nanocomposite Microspheres // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 13727-13731.
- [58] *Zhang Y., Shen Y., Jin C., Cao Y., Gao W., Cui L.* Synthesis of zeolite NaY in anionic, cationic and nonionic emulsions // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – V. 45. – P. 651-653.
- [59] *Еремин В.В.* Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. // [Электрон. текст. дан.] – Физматлит.: 2009-2011. – Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article513>.
- [60] *Bujan M., Sikiric M., Fillipovic-Vincekovic N., Vdovic N., Garti N., Furedi-Milhofer H.* Effect of Anionic Surfactants on Crystal Growth of Calcium Hydrogen Phosphate Dihydrate // *Langmuir.* – 2001. – V. 17. – P. 6461-6470.
- [61] Волков В.А. Коллоидная химия. (Поверхностные явления и дисперсные системы) // М.: МГТУ. – 2000. – 640 с.
- [62] *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1976. – V. 72. – P. 1525-1568.
- [63] *Mehta S.K., Kaur G.* Microemulsions: Thermodynamic and dynamic properties (Ed. by Mizutani T. In Thermodynamics.). // *Intech. Rijeka: Croatia.* – 2011. – P. 381-406.
- [64] *D. Langevin.* Micelles and Microemulsions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1992. – V. 43. – P. 341-369.

- [65] *Goyal P.S., Aswal V.K.* Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies // *Curr. Sci.* – 2001. – V. 80, N. 8. – P. 972-979.
- [66] *Du N., Huo W.-G., Song S.-E.* A Novel Composite: Layered Double Hydroxides Encapsulated in Vesicles // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 13909-13913.
- [67] *Dag O., Alayoglu S., Uysal I.* Effects of Oins on the Liquid Crystalline Mesophase of Transition-Metal Salt: Surfactant (C_nEO_m) // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 8439-8446.
- [68] *Ui S.-W., Lim S.-J., Lee S.-H., Choi S.-C.* Control of the Size and Morphology of Nano-size Silica Particles Using a Sodium Silicate Solution // *J. Ceramic Processing Research.* – 2009. – V. 10. – P. 553-558.
- [69] *Chen Y., Shi X., Han B., Qin H., Li Z., Lu Y., Wang J., Kong Y.* The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41 // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – V. 12. – P. 1-11.
- [70] *Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K., Sharma U., Ahalawat S.* Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials // *Nanomater. nanotechnol.* – 2011. – V. 1. – P. 44-51.
- [71] *Belhaken A., Bengueddach A.* Catalytic Properties and Acidity of Modified MCM-41 Mesoporous Materials with Low Si/Al Ratio: Heptan Isomerisation // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* – 2006. – V. 20. – P. 99-112.
- [72] *Dutt G.B.* Does the onset of water droplet formation alter the microenvironment of the hydrophobic probes solubilized in nonionic reverse micelles? // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 7944-7949.
- [73] *Abel S., Sterpone F., Bandyopadhyaya S., Marchi M.* Molecular modeling and simulations of AOT-water reverse micelles in isooctane: structural and dynamic properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 19458-19466.
- [74] *Fenn E.E., Wong D.B., Giammanco C.H., Fayer M.D.* Dynamic of water at the interface in reverse micelles: measurements of spectral diffusion with two-dimensional infrared vibrational echoes // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115, N. 40. – P. 11658-11670.
- [75] *Piletic I.R., Tan H.-S., Fayer M.D.* Dynamics of nanoscopic water: vibrational echo and infrared pump-probe studies of reverse micelles // *J. Phys. Chem. B.* –

2005. – V. 109, N. 45. – P. 21273-21284.
- [76] *Gochman-Hecth H., Bianco-Peled H.* Structure modifications of AOT reverse micelles due to protein incorporation // *J. Colloid Inter. Sci.* – 2006. – V. 297. – P. 276-283.
- [77] *Невидимов А.В., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б.* Моделирование обратных мицелл методом молекулярной динамики // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* – 2011. – Т. 9. – С. 275-282.
- [78] *Ravikumar C., Singh S.K., Bandyopadhyaya R.* Formation of nanoparticles of water-soluble molecules: experiments and mechanism // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 8806-8813.
- [79] *Lisiecki I., Pileni M.P.* Copper metallic particles synthesized “in situ” in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N. 14. – P. 5077-5082.
- [80] *Lisiecki I., Pileni M.P.* Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. - V. 115, N. 10. – P. 3887-3896.
- [81] *Petit C., Lixon P., Pileni M.P.* In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N. 49. – P. 12974-12983.
- [82] *Hirai T., Sato H., Kamasawa T.* Mechanism of formation of CdS and ZnS ultrafine particles in reverse micelles // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. - V. 33, N. 12 – P. 3262-3266.
- [83] *Zulaif M., Eicke H.-F.* Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H₂O/Aerosol-OT/Isooctane as studied by photon-correlation spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83, N. 4. – P. 480-486.
- [84] *M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, M.C. Blanco, Tojo C.* Synthesis of Nanoparticles in Microemulsions. (Ed. by Liz-Marzan L.M., Kamat P.V. Nanoscale materials). // Kluwer Academic Publishers: USA. – 2003. – P. 135- 153.
- [85] *M.P. Pileni.* Water in oil colloidal droplets used as microreactors // *Adv. Colloid. Interface Sci.* – 1993. – V. 46. – P. 139-163.
- [86] *Nomura T., Mori T., Arima H., Konishi Y.* Shape and Size Control of Barium Chromate Nanoparticles Using Reverse Micelle // *Adv. Powder Technol.* – 2009. – V. 20. – P. 101-105.
- [87] *Reddy K.S.N., Salvati L.M., Dutta P.K., Abel P.B., Suh K.I., Ansari R.R.* Reverse

- Micelle Based Growth of Zincophosphate Sodalite: Examination of Crystal Growth // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 9870-9880.
- [88] *Missel P.J., Mazer N.A., Carey M.C., Benedek G.B.* Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. - P. 8354-8366.
- [89] *Chen D., Shen G., Tang K., Liang Z., Zheng H.* AOT-microemulsion-based formation and evolution of PbWO_4 crystals // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 11280-11284.
- [90] *Qi L., Cölfen H., Antonietti M., Li M., Hopwood J.D., Ashley A.J., Mann S.* Formation of BaSO_4 fibres with morphological complexity in aqueous polymer solutions // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7, N. 16. – P. 3526-3532.
- [91] *Fan L., Guo R.* Growth of dendritic silver crystals in CTAB/SDBS mixed-surfactant solutions // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8, N. 7. – P. 2150-2156.
- [92] *Gu F., Wang Z., Han D., Guo G., Guo H.* Crystallization of rare earth carbonate nanostructures in the reverse micelle system // *Cryst. Growth Des.* - 2007. – V. 7, N. 8. – P. 1452-1458.
- [93] *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 996-1012.
- [94] *Colloid Science: Principles, Methods and Applications.* (Ed. by Cosgrove T.). Wiley-Blackwell. - 2010. – 394 p.
- [95] *Helfrich W.* Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments // *Z Naturforsch C.* – 1973. – V. 28. – P. 693-703.
- [96] *Qi L.* Synthesis of Inorganic Nanostructures in Reverse Micelles. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* (Ed. by Somasundaran P.) // NY: Taylor & Francis. – 2006. – P. 6183-6207.
- [97] *Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L.* Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles // *Adv. Colloid. Int. Sci.* – 2006. – V. 128-130. – P. 5-15.
- [98] *Nazario L.M.M., Hatton T.A., Crespo J.P.S.G.* Nonionic Cosurfactants in AOT Reversed Micelles: Effect on Percolation, Size and Solubilization Site // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 6326-6335.
- [99] *J.F. Rivadulla, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas.* Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions // *J. Phys.*

- Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 8997-9004.
- [100] *Evans D.F., Ninham B.W.* Molecular forces in the self-organization amphiphiles // J. Phys. Chem. – 1986. – V. 90. – P. 226-234.
- [101] *Natarajan U., Handique K., Mehra A., Bellare J.R., Khilar K.C.* Ultrafine metal particle formation in reverse micellar systems: effects of intermicellar exchange on the formation of particles // Langmuir. – 1996. – V. 12. – P. 2670-2678.
- [102] *Kashchiev D., Exerova D.* Nucleation mechanism of rupture of Newtonian black films // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – V. 77, N. 2. – P. 501-511.
- [103] *Дерягин Б.В., Гутон Ю.В.* Теория разрушения свободных пленок. // Коллоид. ж. 1962. Т. 24, № 4, С. 430-437.
- [104] *Tojo C., de Dios M., Barroso F.* Surfactant effects on microemulsion-based nanoparticle synthesis // Materials. – 2011. – V. 4. – P. 55-72.
- [105] *Wei K., Lai C., Wang Y.* Formation of monetite nanoparticles and nanofibers in reverse micelles // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 5340-5346.
- [106] *Li M., Schnablegger H., Mann S.* Coupled Synthesis and Self-Assembly of Nanoparticles to Give Structures with Controlled Organization // Nature. – 1999. – V. 402. – P. 393-395.
- [107] *Mann S.* The Chemistry of Form // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – V. 39. – P. 3392-3406.
- [108] *Imura Yo., Tanuma H., Sugimoto H., Ito R., Hojo S., Endo H., Morita C., Kawai T.* Water-dispersible ultrathin Au nanowires prepared using a lamellar template of a long chain amidoamine derivative // Chem. Comm. – 2011. – V. 47. – P. 6380-6382.
- [109] *Singh R., Dutta P.K.* Crystal Growth of Faujasitic Microporous Zincophosphate Crystals Using Reverse Micelles as Reactants // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 4148-4153.
- [110] *Simmons B.A., Li S., John V.T., McPherson G.L., Bose A., Zhou W., He J.* Morphology of CdS Nanocrystals Synthesized in a Mixed Surfactant System // Nano Lett. – 2002. – V. 2. – P. 263-268.
- [111] *Summers M., Eastoe J., Davis S.* Formation of BaSO₄ Nanoparticles in Microemulsions with Polymerized Surfactant Shells // Langmuir. – 2002. – V. 18. – P. 5023-5026.

- [112] *Chen D., Shen G., Tang K., Liang Z., Zheng H.* AOT-Microemulsions-Based Formation and Evolution of PbWO_4 Crystals // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – P. 11280-11284.
- [113] *Roth M., Hempelmann R.* Nanocrystalline LiF via Microemulsion Systems // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – P. 493-497.
- [114] *Calandra P., Longo A., Liveri V.T.* Synthesis of Ultra-small ZnS Nanoparticles by Solid-Solid Reaction in the Confined Space of AOT Reversed Micelles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 25-30.
- [115] *Longo A., Ruggirello A., Liveri V.T.* Physicochemical Investigation of Nanostructures in Liquid Phases: Ytterbium Nitrate Ionic Clusters Confined in Ytterbium Bic(2-ethylhexyl)sulfosuccinate Reversed Micelles and Liquid Crystals // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1127-1133.
- [116] *Zumstein R.C., Rousseau R.W.* The Influence of Surfactants on the Crystallization of L -Isoleucine // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1989. – V. 28. – P. 334-340.
- [117] *Богданова Ю.Г., Должикова В. Д., Сумм Б. Д.* Влияние смесей поверхностно-активных веществ на смачивание // *Вест. МГУ. Серия Химия.* – 2000. – Т. 41, № 3. – С. 199-201.
- [118] *Ковтун А. И., Хилько С. Л., Жолоб С. А., Рыбаченко В. И.* Влияние низших спиртов на адсорбционные характеристики растворов додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость-газ // *Коллоид. журн.* – 2010. – Т. 72, № 3. – С. 380-386.
- [119] *Прохорова Г.В., Глухарева Н.А.* Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды // *Коллоид. журн.* – 2011. – Т. 73, № 6. – С. 842-846.
- [120] *Zhang H., Hongfei Li, Deqian Li, Meng S.* Synthesis and characterization of ultrafine CeF_3 nanoparticles modified by cationic surfactant via a reverse micelles route. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 302. – P. 509-515.
- [121] *Singh S., Bhardwaj P., Singh V., Aggarwal S., Mandal U. K.* Synthesis of nanocrystalline calcium phosphate in microemulsion – effect of nature of surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 319. – P. 322-329.
- [122] *Деркач С.Р. Берестова Г.И., Мотылева Т.А.* Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии

пластов // Вестник МГТУ. – 2010. – Т.13, № 4/1. – С. 784-792.

- [123] *Lin T.J.* Effect of Initial Surfactant Locations on the Viscosity of Emulsions // *J. Soc. Cosmetic Chemists* – 1968. – V. 19. – P. 683-697.
- [124] *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение (под ред. Зайченко Л.П.) // СПб.: Профессия. - 2004. – 240 с.
- [125] *Fan L., Guo R.* Growth of Dendritic Silver Crystals in CTAB/SDBS Mixed Surfactant Solutions // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8, №. 7. – P. 2150-2156.
- [126] *Ladj R., Kass M.E., Mugnier Ya., Le Dantec R., Fessi H., Galez C., Elaissari A.* SHG Active $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ Particles: From Spherical Nanocrystals to Urchin-Like Microstructures Through the Additive-Mediated Microemulsion // *Cryst. Growth. Des.* – 2012. – V. 12. – P. 5387-5395.
- [127] *Faeder J., Albert M.V., Ladanyi B.M.* Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles: A Comparison between Sodium and Potassium Counterions // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 2514-2520.
- [128] *Pal S., Vishal G., Gandhi K.S., Ayappa K.G.* Ion Exchange in Reverse Micelles // *Langmuir*. – 2005. – V. 21. – P. 767-778.
- [129] *Plucinski P., Nitsch W.* Mechanism of Mass Transfer between Aqueous Phase Water-in-Oil Microemulsions // *Langmuir*. – 1994. – V. 10. – P. 371-376.
- [130] *Bulavchenko A.I., Batischev A.F., Batischeva E.K., Torgov V.G.* Modelling of the Electrostatic Interaction of Ions in Dry, Isolated Micelles of AOT by the Method of Direct Optimization // *J. Phys. Chem. B.* - 2002. – V. 106. – P. 6381-6389.
- [131] *Aranberri I., Beverley K.J., Binks B.P., Clint J.H., Fletcher P.D.I.* How Do Emulsions Evaporate? // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – P. 3471-3475.
- [132] *Binks B.P., Fletcher P.D.I., Holt B.* Selective Retardation of Perfume Oil Evaporation from Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Either Surfactant or Nanoparticles // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 18024-18030.
- [133] *Clint J.H., Fletcher P.D.I., Todorov I.T.* Evaporation Rates of Water from Water-in-Oil Microemulsions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. – P. 5005-5009.
- [134] *Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G.* The preparation of monodisperse colloidal metal particles form microemulsions // *Colloids Surf.* – 1982. – V. 5. – P. 209-225.

- [135] *Pileni M.P., Lisiecki I., Motte L., Petit C., Cizeron J., Moumen N., Lixon P.* Synthesis “in situ” of nanoparticles in reverse micelles // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1993. – V. 93. – P. 1-9.
- [136] *Hirai T., Sato H., Komasaawa I.* Mechanism of formation of CdS and ZnS Ultrafine particles in reverse micelles // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – V. 33. – P. 3262-3266.
- [137] *Pillai V., Kumar P., Hou M.J., Ayyub P., Shah D.O.* Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1995. – V. 55. – P. 241-269.
- [138] *Ayyub P., Maitra A.N., Shah D.O.* Formation of theoretical-density microhomogeneous $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ using a microemulsion-mediated process // *Physica C.* – 1990. – V. 168. – P. 571-579.
- [139] *Kumar P., Pillai V., Bates S.R., Shah D.O.* Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor by coprecipitation of nanosize oxalate precursor powder in microemulsions // *Mater. Lett.* – 1993. – V. 16. – P. 68-74.
- [140] *Pillai V., Kumar P., Shah D.O.* Magnetic properties of barium ferrite synthesized using a microemulsion mediated process // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1992. – V. 116. – P. L299-L304.
- [141] *Pileni M.P.* Nanosized particles made in colloidal assemblies // *Langmuir.* – 1997. – V. 13. – P. 3266-3276.
- [142] *Sugimoto T.* Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 106-118.
- [143] *Hua R., Zang C., Shao C., Xie D., Shi C.* Synthesis of barium fluoride nanoparticles from microemulsion // *Nanotechnology.* – 2003. – V. 14. – P. 588-591.
- [144] *Curri M.L., Agostiano A., Manna L., Monica M.D., Catalano M., Chiavarone L., Spagnolo V., Lugarà M.* Synthesis and characterization of CdS Nanoclusters in a quaternary microemulsion: the role of the cosurfactant // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 8391-8397.
- [145] *Petit C., Lixon P., Pileni M.-P.* In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles // *J. Phys. Chem.* – 1993. - V. 97. – P. 12974-12983.

- [146] *Song R.-Q., Cölfen H.* Additive Controlled Crystallization // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 1249-1276.
- [147] *K.S. Cho, D.V. Talapin, W. Gaschler, C.B. Murray.* Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 7140-7147.
- [148] *Gong Q., Qian X.F., Ma X.D., Zhu Z.K.* Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMO_4 and SrMO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6, N. 8. – P. 1821-1825.
- [149] *Cason J.P., Miller M.E., Thompson J.B., Roberts C.B.* Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 2297-2302.
- [150] *Bagwe R.P., Khilar K.C.* Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT // *Langmuir.* – 1997. – V. 13. – P. 6432-6438.
- [151] *Kitchens C.L., McLeod M.C., Roberts C.B.* Solvent effects on the growth and cteric stabilization of copper metallic nanoparticles in AOT reverse micelle systems // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. - P. 11331-11338.
- [152] *Cölfen H., Mann S.* Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 2350-2365.
- [153] *Hom D., Rieger J.* Organic nanoparticles in the aqueous phase-theory experiment and use // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 4330-4361.
- [154] *Gebauer D., Volkel A., Cölfen H.* Stable prenucleation calcium carbonate clusters // *Science.* – 2008. – V. 322. – P. 1819-1822.
- [155] *Pouget E.M., Bomans H.H., Goos J.A.C.M., Frederik P.M., de With G., Sommerdijk N.A.J.M.* The initial stages of template-controlled CaCO_3 formation revealed by cryoTEM // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 1455-1458.
- [156] *Qi L.H., Ma J., Cheng H., Zhao Z.* Reverse micelle based formation of BaCO_3 nanowires // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 3460-3463.
- [157] *Rees G.D., Evans-Gowing R., Hammond S.J., Robinson B.H.* Formation and morphology of calcium sulfate nanoparticles and nanowires in water-in-oil microemulsions // *Langmuir* – 1999. – V. 15. – P. 1993-2002.

- [158] *Li M., Mann S.* Emergent nanostructures: water-induced mesoscale transformation of surfactant-stabilized amorphous calcium carbonate nanoparticles in reverse microemulsions // *Adv. Functional Mater.* – 2002. – V. 12. – P. 773-779.
- [159] *Cho K.S., Talapin D.V., Gaschler W., Murray C.B.* Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 7140-7147.
- [160] *Eastoe J., Towey T.F., Robinson B.H., Williams J., R.K. Heenan.* Structures of metal bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate aggregates in cyclohexane. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 1459-1463.
- [161] *Mefford O.T., Carroll M.R.J., Vadala M.L., Goff J.D., Mejia-Ariza R., Saunders M., Woodward R.C., Pierre T.G.St., Davis R.M., Riffle J.S.* Size analysis of PDMS-magnetite nanoparticle complexes: experiment and theory // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 2184 – 2191.
- [162] *Cottet H., Biron J.-Ph., Martin M.* Taylor dispersion analysis of mixtures // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – P. 9066-9073.
- [163] *Berne B., Pecora R.* Dynamic light scattering with application to chemistry, biology and physics // New York: Wiley-Interscience. – 1976. – P. 372.
- [164] *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений // М.: АН СССР. – 1963. – 320 с.
- [165] *Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Carey M.C.* Influence of Chain Length in the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, № 7. – P. 1294.
- [166] *Медведев П.И.* Физическая и коллоидная химия // М: Высшая школа. – 1954. – С. 270.
- [167] *Алексеев А.В., Громилов С.А.* Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов, представленных в микроколичестве // *Журн. структур. химии.* – 2010. – Т. 51, №4. – С. 772-784.
- [168] *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M.* New Station at the 4th beamline of the VEPP-3 Storage Ring // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A.* – 2001. – V. 470. – P. 80–83.
- [169] *Демидова М.Г., Бекетова Д.И., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.* Влияние

- добавок ПАВ на размер и морфологию частиц нитратов аммония и калия, полученных кристаллизацией из обратномиецеллярных растворов Tergitol NP-4. // Журн. неорг. хим. – 2013. – Т. 58, №. 10. – С. 1-7.
- [170] *Merdas A., Gindre M., Ober R., Nicot C., Urbach W., Waks M.* Nonionic Surfactant Reverse Micelles of C₁₂E₄ in Dodecane Temperature Dependence of Size and Shape // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 15180-15186.
- [171] *Mitra R.K., Sinha S.S., Pal S.K.* Temperature-Dependent Solvation Dynamics of Water in Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate /Isooctane Reverse Micelles // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 49-56.
- [172] *Mitra R.K., Sinha S.S., Verma P.K., Pal S.K.* Modulation of Dynamics and Reactivity of Water in Reverse Micelles of Mixed Surfactant // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 12946-12953.
- [173] *Bulavchenko A.I., Demidova M.G., Beketova D.I.* Preparation of ultradispersed KNO₃ powders in Mixed Reverse Micelles of Tergitol NP-4 + AOT by Isothermal Evaporation Crystallization // Cryst. Growth Des. – 2013. – V. 13. – P. 485-490.
- [174] *Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г.* Температурные перестройки структур обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ // Журн. физ. хим. – 2011. – Т. 85. – С. 954-958.
- [175] *Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Образование новых поверхностей при деформировании и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде // Коллоид. журн. – 1958. – Т. 20. – С. 645-654.
- [176] *Bulavchenko A.I., Beketova D.I., Podlipskaya T.Yu., Demidova M.G.* Composition and Size of Reverse Micelles Tergitol NP-4 and Tergitol NP-4 + AOT in n-decane during Isothermal Mass Crystallization of KNO₃. // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14. – P. 1142-1148.
- [177] *Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г., Максимовский Е.А.* Изотермическая массовая кристаллизация солей нитратов аммония и калия из обратных микроэмульсий на основе Tergitol NP-4. // Коллоид. журн. – 2011. – Т. 73, № 6. – С. 751.
- [178] PDF. Powder diffraction files database. Inorganic Phases. Alphabetical Index. ICDD. USA. – 1995. – P. 994.
- [179] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Internet Version. Ed. by D.R. Lide

CRC Press, Boca Raton: FL. – 2005. - 2660 p.

- [180] Бекетова Д.И. , Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. Исследование кристаллизации нитрата калия из обратномиецеллярных растворов Tergitol NP-4 и АОТ. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2014. – Т. 8. – С. 1734-1739.
- [181] Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота // М.: Наука. – 1977. – С. 20.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Изменения энергии кулоновского взаимодействия, энергии гидратации и полной энергии для системы $C(\text{NaAOT})=0.01 \text{ M}$, $C(\text{KNO}_3) = 2 \text{ M}$, $V_s/V_o=106\%$, $D_{\text{ion dist}}$ (расстояние между ионами M^+ и AOT^-) $=r_M+r_{\text{AOT}}$ при испарении воды

Время (мин)	D_{NaAOT} (нм)	N_{Na^+}	$E_{++} \times 10^{17}$ (Дж)		$E_{--} \times 10^{17}$ (Дж)		$E_{+-} \times 10^{17}$ (Дж)		$\Delta E_{\text{cul}} \times 10^{17}$ (Дж)		$\frac{\Delta E_{\text{cul}}}{N_{\text{Na}^+}} \times 10^{19}$ (Дж/ион)	$\Delta E_h \times 10^{19}$ (Дж/ион)	$\frac{\Delta E_{\text{cul}}}{N_{\text{Na}^+}} + \Delta E_h \times 10^{19}$ (Дж/ион)
			Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+	Na^+	K^+			
0	3.6	68	14.92	15.09	13.64	13.65	-33.55	-33.09	-4.98	-4.36	0.91	-1.40	-0.49
5	3.4	61	12.77	12.88	11.60	11.56	-28.65	-28.38	-4.29	-3.94	0.57	-1.25	-0.68
10	3.2	54	10.65	10.74	9.607	9.58	-24.05	-23.77	-3.80	-3.45	0.65	-1.05	-0.40
15	2.9	44	7.81	7.88	6.96	6.93	-17.84	-17.63	-3.07	-2.82	0.58	-0.79	-0.21
20	2.75	40	6.80	6.89	6.02	6.01	-15.64	-15.44	-2.81	-2.55	0.66	-0.65	0.01
25	2.5	33	5.08	5.17	4.43	4.43	-11.93	-11.72	-2.42	-2.11	0.92	-0.45	0.46
30	2.3	28	3.99	4.06	3.44	3.43	-9.44	-9.26	-2.01	-1.77	0.86	-0.26	0.60
35	2.05	22	2.76	2.83	2.32	2.32	-6.69	-6.54	-1.61	-1.40	0.99	-0.06	0.93

E_{++} , E_{--} , E_{+-} - энергии электростатического взаимодействия между ионами M^+-M^+ , $\text{AOT}^--\text{AOT}^-$ и $M^+-\text{AOT}^-$ соответственно

N_{Na^+} - число ионов Na^+

ΔE_{cul} - энергия кулоновского взаимодействия

ΔE_h - энергия гидратации

Приложение 2

Изменение констант равновесия и состава поверхностного слоя в результате реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при испарении воды в системе $\text{C}(\text{NaAOT}) = 0.01 \text{ M}$, $\text{D}_{\text{ion dist}}$ (расстояние между ионами M^+ и AOT^-) = $r_{\text{M}} + r_{\text{AOT}}$ = 0.298 и 0.333 нм для $\text{M} = \text{Na}^+$ и K^+ соответственно

N	Время (мин)	V_s/V_o^* (об.%)	W^{**}	D_{pol}^{***} , (нм)	ΔG^{****} (Дж/ион)	K^{*****}	Концентрации ионов, связанных с AOT^- , (в пересчете на объем органической фазы)			Концентрации «гидратированных» ионов в полярной полости мицеллы	
							$\text{AOT}^- \text{Na}^+$ (М)	$\text{AOT}^- \text{K}^+$ (М)	AOT^- Na^+/AOT^- K^+	Na^+ (М)	K^+ (М)
1	0	0.98	2.05	7.2	-0.49	$1.02 \cdot 10^5$	$9.8 \cdot 10^{-8}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-6}$	1	1
2	5	0.83	1.83	6.8	-0.68	$5.55 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	1.12	1.12
3	10	0.7	1.54	6.4	-0.40	$1.2 \cdot 10^4$	$8.33 \cdot 10^{-7}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$8.33 \cdot 10^{-5}$	1.33	1.33
4	15	0.53	1.17	5.8	-0.21	$1.57 \cdot 10^2$	$6.25 \cdot 10^{-5}$	$9.94 \cdot 10^{-3}$	$6.29 \cdot 10^{-3}$	1.74	1.77
5	20	0.43	0.95	5.5	0.01	$7.4 \cdot 10^{-1}$	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$6.21 \cdot 10^{-3}$	0.609	1.34	2.98
6	25	0.3	0.66	5	0.46	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$9.94 \cdot 10^{-3}$	$6.07 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^2$	0.02	6.18
7	30	0.17	0.37	4.6	0.60	$7.23 \cdot 10^{-7}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$8.31 \cdot 10^2$	0.01	10.93
8	35	0.04	0.09	4.1	0.93	$3.07 \cdot 10^{-10}$	0.01	$2.48 \cdot 10^{-7}$	$4.04 \cdot 10^4$	0	46.50

* V_s/V_o – солюбилизационная емкость

** W – отношение молярных концентраций воды и ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$.

*** D_{pol} – диаметр полярной полости мицеллы

**** ΔG – изменение энергии Гиббса реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$

***** K – константа равновесия реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$

Изменение констант равновесия и состава поверхностного слоя в результате протекания реакции $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при испарении воды в системе $\text{C}(\text{NaAOT}) = 0.01 \text{ M}$, $\text{C}(\text{Tergitol NP-4}) = 0.24 \text{ M}$, $V_s/V_0 = 1$ об. % 2 М KNO_3 , $D_{\text{ion dist}}$ (расстояние между ионами M^+ и AOT^-) = 0.25 нм

N	Время (мин)	V_s/V_0^* (об. %)	W^{**}	D_{pol}^{***} (нм)	$\Delta G^{****} \times 10^{19}$ (Дж/ион)	K^{*****}	Концентрации ионов, связанных с AOT^- , в пересчете на объем органической фазы			Концентрации и «свободных» ионов в водной псевдофазе	
							$\text{AOT}^- \text{Na}^+$ (М)	$\text{AOT}^- \text{K}^+$ (М)	$\text{AOT}^- \text{Na}^+ / \text{AOT}^- \text{K}^+$	Na^+ (М)	K^+ (М)
1	0	0.98	2.05	7.2	-0.25	$3.58 \cdot 10^{-2}$	$2.77 \cdot 10^{-5}$	$9.97 \cdot 10^{-3}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$	1	1
2	5	0.83	1.83	6.8	0.06	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$8.55 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	5.89	0.16	2.08
3	10	0.7	1.54	6.4	0.19	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$8.65 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$	6.38	0.18	2.48
4	15	0.53	1.17	5.8	0.49	$9.84 \cdot 10^{-6}$	$9.96 \cdot 10^{-3}$	$4.42 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^2$	0.01	3.50
5	20	0.43	0.95	5.5	0.62	$4.62 \cdot 10^{-7}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$9.61 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^3$	0.02	4.32
6	25	0.3	0.66	5	0.83	$3.30 \cdot 10^{-9}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$8.12 \cdot 10^{-7}$	$1.23 \cdot 10^4$	0.03	6.20
7	30	0.17	0.37	4.6	0.85	$2.06 \cdot 10^{-9}$	$9.99 \cdot 10^{-3}$	$6.42 \cdot 10^{-7}$	$1.56 \cdot 10^4$	0.01	10.94
8	35	0.04	0.09	4.1	1.03	$3.00 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7.75 \cdot 10^{-8}$	$1.29 \cdot 10^5$	0	46.50

* V_s/V_0 – сольбилизационная емкость

** W – отношение молярных концентраций воды и ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$.

*** D_{pol} – диаметр полярной полости мицеллы

**** ΔG – изменение энергии Гиббса реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$

***** K – константа равновесия реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Изменение констант равновесия и состава поверхностного слоя в результате протекания реакции $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при испарении воды в системе $C(\text{NaAOT}) = 0.02 \text{ M}$, $C(\text{Tergitol NP-4}) = 0.23 \text{ M}$, $V_s/V_o = 106\%$ 2M KNO_3 , $D_{\text{ion dist}}$ (расстояние между ионами M^+ и AOT^-) = $r_{\text{M}} + r_{\text{AOT}} = 0.298$ и 0.333 нм для $\text{M} = \text{Na}^+$ и K^+ соответственно

N	Время (мин)	V_s/V_o (об. %)	W^{**}	D_{pol}^{***} (нм)	$\Delta G^{****} \times 10^{19}$ (Дж/ион)	K^{*****}	Концентрации ионов, связанных с AOT^- , в пересчете на объем органической фазы			Концентрации «свободных» ионов в водной псевдофазе	
							$\text{AOT}^- \text{Na}^+$ (M)	$\text{AOT}^- \text{K}^+$ (M)	$\text{AOT}^- \text{Na}^+ / \text{AOT}^- \text{K}^+$	Na^+ (M)	K^+ (M)
1	0	0.93	2.05	7.2	-0.36	$4.76 \cdot 10^3$	$2.86 \cdot 10^{-4}$	$1.97 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	1.94	0.06
2	5	0.83	1.83	6.8	0.04	0.39	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$7.69 \cdot 10^{-3}$	1.6	1.95	0.30
3	10	0.7	1.54	6.4	-0.07	4.84	$6.25 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$4.55 \cdot 10^{-1}$	1.35	1.30
4	15	0.53	1.17	5.8	0.35	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$1.97 \cdot 10^{-2}$	$3.21 \cdot 10^{-4}$	61.4	0.05	3.45
5	20	0.43	0.95	5.5	0.42	$5.48 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^2$	0.04	4.29
6	25	0.3	0.66	5	0.62	$4.62 \cdot 10^{-7}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^3$	0.03	6.20
7	30	0.17	0.37	4.6	0.72	$4.40 \cdot 10^{-8}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$4.19 \cdot 10^{-6}$	$4.77 \cdot 10^3$	0.06	10.94
8	35	0.04	0.09	4.1	1.21	$4.33 \cdot 10^{-13}$	0.02	$1.32 \cdot 10^{-8}$	$1.52 \cdot 10^6$	0	46.50

* V_s/V_o – солюбилизационная емкость

** W – отношение молярных концентраций воды и ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$.

*** D_{pol} – диаметр полярной полости мицеллы

**** ΔG – изменение энергии Гиббса реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$

***** K – константа равновесия реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$

Изменение констант равновесия и состава поверхностного слоя в результате протекания реакции $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$ при испарении воды в системе $\text{C}(\text{NaAOT}) = 0.02 \text{ M}$, $\text{C}(\text{Tergitol NP-4}) = 0.23 \text{ M}$, $V_s/V_0 = 1 \text{ об.}\%$ 2M KNO_3 , $D_{\text{ion dist}}$ (расстояние между ионами M^+ и AOT^-) = 0.25 нм

N	Время (мин)	V_s/V_0^* (об. %)	W^{**}	D_{pol}^{***} (нм)	$\Delta G^{****} \times 10^{19}$ (Дж/ион)	K^{*****}	Концентрации ионов, связанных с AOT^- , в пересчете на объем органической фазы			Концентрации «свободных» ионов в водной псевдофазе	
							AOT^-Na^+ (M)	AOT^-K^+ (M)	$\text{AOT}^-\text{Na}^+ / \text{AOT}^-\text{K}^+$	Na^+ (M)	K^+ (M)
1	0	0.93	2.05	7.2	-0.34	$2.78 \cdot 10^{-3}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-2}$	1.96	0.04
2	5	0.83	1.83	6.8	-0.20	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$9.41 \cdot 10^{-2}$	2.05	0.19
3	10	0.7	1.54	6.4	-0.02	1.53	$8.94 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$8.08 \cdot 10^{-1}$	1.47	1.18
4	15	0.53	1.17	5.8	0.14	0.04	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$3.15 \cdot 10^{-3}$	5.35	0.56	2.96
5	20	0.43	0.95	5.5	0.23	$4.06 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^1$	0.26	4.07
6	25	0.3	0.66	5.0	0.60	$7.75 \cdot 10^{-7}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^3$	0.03	6.19
7	30	0.17	0.37	4.6	0.90	$6.07 \cdot 10^{-10}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$4.93 \cdot 10^{-7}$	$4.06 \cdot 10^4$	0.05	10.94
8	35	0.04	0.09	4.1	1.00	$5.51 \cdot 10^{-11}$	0.02	$1.48 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^5$	0	46.50

* V_s/V_0 – солюбилизационная емкость

** W – отношение молярных концентраций воды и ПАВ, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$.

*** D_{pol} – диаметр полярной полости мицеллы

**** ΔG – изменение энергии Гиббса реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$

***** K – константа равновесия реакции обмена $\text{NaAOT} + \text{K}^+ \times n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KAOT} + \text{Na}^+ \times n\text{H}_2\text{O}$