

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

На правах рукописи

Бабинцев Илья Александрович

**Исследование кинетики мицеллообразования и  
релаксации сферических и цилиндрических  
мицелл на основе уравнения Беккера-Дёринга**

01.04.02 — теоретическая физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Научный руководитель:** д. ф.-м. н., профессор, Аджемян Лоран Цолакович.

**Официальные оппоненты:**

*Кукушкин Сергей Арсеньевич*, д. ф.-м. н., профессор, Институт проблем машиноведения РАН, зав. лаб. структурных и фазовых превращений в конденсированных средах,

*Сибирев Николай Владимирович*, к. ф.-м. н., Санкт-Петербургский Академический университет - научно-образовательный центр нанотехнологий РАН (Академический университет), старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:** Институт высокомолекулярных соединений РАН.

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.24 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр., В.О., д. 41/43, ауд. 304.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького СПбГУ и на сайте

<http://spbu.ru/science/disser/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по адресу 198504, Санкт-Петербург, Ульяновская ул., д.1, корп. И, каб. 446.

Ученый секретарь диссертационного совета

д. ф.-м. н.

Аксенова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Способность молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) собираться в устойчивые агрегаты – мицеллы при концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) известна давно. Мицеллярные системы вызывают интерес из-за огромного числа различных физико-химических и технологических приложений и своеобразия самого механизма мицеллообразования. В частности, интерес связан с полиморфизмом мицелл – способностью молекул ПАВ образовывать агрегаты разной формы (сферической, цилиндрической, нитевидной) и формировать бислои, способные выполнять функции мембран. Одним из свойств мицеллярных систем, вытекающим непосредственно из строения молекул ПАВ, является солюбилизация, т.е. внедрение молекул мало- или практически нерастворимых в данном растворителе веществ в мицеллы, что приводит к резкому увеличению эффективной растворимости этих веществ в мицеллярных растворах. Применение свойства солюбилизации: эмульсионная полимеризация, мицеллярный катализ, пищевая промышленность, создание новых лекарств. В настоящее время мицеллы используются как контейнеры для создания монодисперсных наночастиц различной природы.

Главным физическим механизмом агрегации в мицеллы является лиофобный (при участии воды - гидрофобный) эффект, обусловленный тем, что полярные молекулы (в том числе, входящие в головные группы молекул ПАВ) взаимодействуют между собой заметно сильнее, чем неполярные группы, составляющие большую часть молекулы ПАВ — неполярные хвосты молекул ПАВ. В результате в полярных растворителях до определенной концентрации молекулы ПАВ вытесняются из раствора на поверхность, а при более высоких концентрациях начинают формировать агрегаты, в центре которых собираются неполярные группы. Теоретическое описание и равновесий, и кинетики процессов в такой системе требует применения методов статистической физики. Проблема построения развернутого статистического описания мицеллярных систем остается важной и актуальной. Конкретной актуальной задачей в рамках этой проблемы является исследование кинетики мицеллообразования и релаксации сферических и цилиндрических мицелл на основе уравнения

Беккера-Дёринга.

**Степень разработанности темы исследования.** Несмотря на широкое применение мицеллярных растворов, достигнутое за счет объединения усилий химиков, физиков и химических инженеров разных направлений, фундаментальные закономерности агрегации молекул ПАВ в мицеллы и их дальнейших полиморфных превращений изучены мало. Основы кинетической теории мицеллообразования и релаксации в мицеллярных растворах были заложены в 70-ых годах прошлого века. Современный обзор теоретических и экспериментальных работ по релаксации мицеллярных растворов представлен в книге Заны [1]. В 2000-ых годах кинетическая теория мицеллообразования была значительно расширена, систематизирована и представлена в терминах теории нуклеации на основе континуального уравнения Беккера-Дёринга в цикле работ, выполненных на кафедре статистической физики СПбГУ.

Образование мицелл происходит как за счет молекулярного механизма агрегации при последовательном присоединении отдельных молекул ПАВ, так и за счет слияния и распада агрегатов. В настоящее время есть экспериментальные свидетельства, показывающие, что молекулярный механизм играет основную роль, по крайней мере, при не очень больших концентрациях ПАВ.

Равновесное распределение сферических мицелл по числам агрегации (по числам молекул ПАВ в агрегатах) настолько узко, что для него широко используется аппроксимация моноразмерных мицелл. Другой тип молекулярной упаковки в агрегатах ПАВ при более высоких числах агрегации приводит к формированию цилиндрических мицелл, равновесное распределение которых по числам агрегации характеризуется длинным экспоненциальным хвостом.

В последнее десятилетие теоретическое кинетическое описание в рамках уравнений Беккера-Дёринга было расширено на растворы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами [2].

Заключительные стадии быстрой и медленной релаксации мицеллярных систем, на которых отклонения от финального равновесного распределения малы, описываются линеаризованным кинетическим уравнением Беккера-Дёринга. Задача описания сильных отклонений, когда линеаризация не применима, была аналитически решена в работах [2] и [3]. Результаты нелинейной

аналитической теории еще не проверялись экспериментально или численно. Линейная аналитическая теория мицеллярной релаксации экспериментально проверялась для систем со сферическими мицеллами.

**Цель работы.** Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию процессов релаксации и мицеллообразования в мицеллярных растворах неионных ПАВ на основе численного решения кинетических дифференциальных уравнений Беккера-Дёринга. В рамках данного исследования рассмотрены и определены динамические характеристики трех видов систем: мицеллярной системы только со сферическими мицеллами, мицеллярной системы только с цилиндрическими мицеллами и мицеллярной системы с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Для всех систем были решены следующие задачи. Был проведен анализ линеаризованных дискретных уравнений Беккера-Дёринга и определен спектр времен релаксации. Было выполнено численное решение дискретных уравнений Беккера-Дёринга для случая сильных начальных отклонений от равновесного состояния, включая мицеллообразование из начального состояния молекулярного раствора. Было проведено сравнение полученных результатов с предсказаниями аналитических теорий, и определены области применимости последних.

**Научная новизна** работы состоит в том, что с помощью численного анализа модельных нелинейных уравнений Беккера-Дёринга впервые была показана возможность немонотонного характера процесса релаксации концентрации мономеров и агрегатов в мицеллярных системах с цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Впервые была обнаружена промежуточная стадия релаксации, характерная только для систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. На ней происходит установление квазиравновесного распределения во всей мицеллярной области за счет флуктуационного перехода сферических и цилиндрических агрегатов через потенциальный горб работы агрегации. В диссертационной работе выявлен ряд особенностей процессов релаксации и мицеллообразования, которые нельзя получить в рамках аналитического подхода. В частности, аналитическая теория предсказывает, что время и мода быстрой релаксации как функции концентрации ПАВ испытывают скачкообразный переход

с одного аналитического выражения на другое. Исследование полного спектра матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга показало, что такой переход происходит непрерывным образом.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты, содержащиеся в диссертации, существенно расширяют теоретические представления о характере процессов, протекающих в различных мицеллярных системах, и могут быть основой для расчетов конкретных систем. Материалы диссертации могут быть использованы в учебном процессе в рамках курса по кинетике мицеллообразования.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на следующих международных конференциях: The 8<sup>th</sup> Liquid Matter Conference (Wien, Austria, 2011), XVI<sup>th</sup> Research Workshop Nucleation Theory and Applications (Dubna, Russia, 2012), IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Россия, Москва, 2013), II Всероссийский симпозиум по ПАВ (Россия, Москва, 2013), 27<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society (Sofia, Bulgaria, 2013), International Soft Matter Conference 2013 (Rome, Italy, 2013), XVIII<sup>th</sup> Research Workshop Nucleation Theory and Applications (Dubna, Russia, 2014), 28<sup>th</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society (Limassol, Cyprus, 2014).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 3 статьи в высокорейтинговых международных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Список публикаций приведен в конце автореферата.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты получены соискателем лично, либо при его прямом участии в неразделимом соавторстве. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации – 110 страниц, включая библиографию из 59 наименований. Работа содержит 45 рисунков, размещенных внутри глав.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, дан краткий обзор состояния исследований по теме диссертации, сформулирована цель работы, описаны методы исследования и структура работы.

В **первой главе** диссертации сформулированы кинетические уравнения мицеллообразования и термодинамические модели агрегативного равновесия, распределения молекулярных агрегатов по числам агрегации. В случае молекулярного режима роста агрегатов соответствующие кинетические уравнения называются уравнениями Беккера-Дёринга:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N-1} a_i \left( c_1 c_i - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_i}{\tilde{c}_{i+1}} c_{i+1} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -a_2 \left( c_1 c_2 - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_2}{\tilde{c}_3} c_3 \right) + \frac{1}{2} a_1 \left( c_1^2 - \frac{\tilde{c}_1^2}{\tilde{c}_2} c_2 \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -a_n \left( c_1 c_n - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_n}{\tilde{c}_{n+1}} c_{n+1} \right) + a_{n-1} \left( c_1 c_{n-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{n-1}}{\tilde{c}_n} c_n \right), \quad n = 3, \dots, N-1, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = a_{N-1} \left( c_1 c_{N-1} - \frac{\tilde{c}_1 \tilde{c}_{N-1}}{\tilde{c}_N} c_N \right), \quad (4)$$

где  $c_n(t)$  – концентрация агрегатов с числом агрегации  $n$  как функция времени,  $\tilde{c}_n$  – ее равновесное значение,  $a_n$  – коэффициент присоединения (частота столкновений мономеров и агрегата с числом агрегации  $n$  в единице объема за единицу времени),  $t$  – время. Равновесное распределение  $\tilde{c}_n$  агрегатов по числам агрегации имеет вид больцмановской экспоненты  $\tilde{c}_n = \tilde{c}_1 e^{-W_n}$ , в показателе которой стоит работа агрегации  $W_n$ , зависящая от концентрации мономеров и числа агрегации  $n$ . Работа  $W_n$  выражена в тепловых единицах  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Удобно ввести работу образования  $\bar{W}_n$ , которая не зависит от концентрации мономеров  $c_1$  в приближении идеального раствора, соотношением  $W_n = \bar{W}_n - (n-1) \ln c_1$ . Предполагается, что концентрация мономеров измеряется в относительных единицах, и работы  $W_n$  и  $\bar{W}_n$  просто совпадают при  $c_1 = 1$ .

Для систем со сферическими мицеллами использовалась капельная модель-мицеллы с работой агрегации следующего вида:

$$\bar{W}_n = w_1(n-1)^{\frac{4}{3}} + \bar{w}_2(n-1) + w_3(n-1)^{\frac{2}{3}}. \quad (5)$$

Слагаемые  $w_1(n-1)^{4/3}$ ,  $\bar{w}_2(n-1)$ ,  $w_3(n-1)^{2/3}$  связаны, соответственно, со вкладом электрического отталкивания в двойном электрическом слое на поверхности агрегата, с гидрофобным эффектом погружения углеводородного хвоста внутрь агрегата и с поверхностным натяжением агрегата. Для коэффициентов присоединения  $a_n$  были рассмотрены две модели. Первая — диффузионная  $a_n = \left(1 + n^{1/3}\right)^2 / n^{1/3}$ , которая предполагает, что акты встречи агрегатов с мономерами происходят в результате их диффузионного блуждания в растворе. Также считаем, что, если встреча произошла, то произошло и слияние. Чтобы выявить чувствительность времен релаксации к профилю коэффициентов  $a_n$  как функции  $n$ , была рассмотрена также модель  $a_n = 1$ .

Для систем с предмицеллярными сферическими агрегатами и цилиндрическими мицеллами была использована следующая модель работы агрегации

$$\bar{W}_n = \begin{cases} w_1(n-1)^{4/3} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3} & , 1 \leq n \leq n_0 \\ \frac{n-n_0}{\bar{n}_* - n_0} + \bar{W}_0 & , n > n_0 \end{cases} , \quad (6)$$

которая состоит из двух частей. Первая — это капельная модель (5) для малых сферических агрегатов, вторая — это линейная модель [4] для цилиндрических мицелл, где  $n_0$  — это наименьшее число агрегации цилиндрической мицеллы (с которого начинается линейный рост работы),  $\bar{n}_*$  — это среднее число агрегации цилиндрических мицелл.

В случае систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами применялась модель с полиномиальной интерполяцией для второго горба работы в области перехода от сферических к цилиндрическим мицеллам:

$$\bar{W}_n = \begin{cases} w_1(n-1)^{4/3} + w_2(n-1) + w_3(n-1)^{2/3} & , 1 \leq n < \bar{n}_s^{(1)} \\ v_1(n - \bar{n}_s^{(1)})^4 + v_2(n - \bar{n}_s^{(1)})^3 + v_3(n - \bar{n}_s^{(1)})^2 + \bar{W}_s^{(1)} & , \bar{n}_s^{(1)} \leq n < \bar{n}_0 \\ \bar{k}(n - \bar{n}_0) + \bar{W}_0 & , n \geq \bar{n}_0 \end{cases} , \quad (7)$$

где  $\bar{n}_s^{(1)}$  — среднее число агрегации сферических мицелл, параметр  $\bar{k} \equiv (\bar{n}_* - n_0)^{-1}$ . В качестве модели для коэффициентов присоединения молекул к агрегатам бралась общая модель  $a_n = n^{1/3}(n + n_0)^{2/3}/n_0$ , которая имеет асимптотику  $a_n \sim n^{1/3}$  для малых чисел агрегации и  $a_n \sim n$  для



больших, что соответствует диффузионному блужданию малых сферических агрегатов и мономеров и диффузионному потоку мономеров на практически неподвижную цилиндрическую мицеллу.

В конце главы проведена линеаризация уравнений Беккера-Дёринга (1)-(4), которые записаны в векторной форме с симметричной матрицей  $\hat{\mathbf{A}}$  коэффициентов. Абсолютные значения собственных чисел этой матрицы имеют смысл обратных времен релаксации, а собственные вектора связаны с модами релаксации.

**Вторая глава** посвящена расчетам динамики мицеллярных систем со сферическими мицеллами. Аналитическая теория быстрой и медленной релаксации дает времена быстрой и медленной релаксации как функции равновесной концентрации мономеров, а также концентрации мономеров, сферических и цилиндрических мицелл как функции времени. Будем называть эти времена и концентрации "аналитическими". Также аналитическая теория предсказывает вырождение времени быстрой релаксации и скачкообразный переход с одной аналитической моды на другую. Был исследован полный спектр времен релаксации, полученный из матрицы  $\hat{\mathbf{A}}$ . Характерные времена и моды, полученные из матрицы  $\hat{\mathbf{A}}$ , будем называть "численными". Численные времена быстрой и медленной релаксации как функции концентрации  $\tilde{c}_1$  показали хорошее согласие с аналитическими. Однако, анализ численных мод релаксации показал, что переход с одной аналитической моды релаксации на другую происходит непрерывно, и вырождение характерного времени быстрой релаксации отсутствует (см. рис. 1). Здесь и далее время безразмерно  $\hat{t} = t \cdot kT\tilde{c}_1/\eta$  (далее шляпки опущены), где  $\eta$  — вязкость растворителя.

Аналитические времена релаксации зависят от значения коэффициента  $a_n$  только в точках минимума и максимума работы агрегации. Численные же характерные времена зависят от полного профиля коэффициентов присоединения. Сравнение результатов при двух моделях коэффициентов  $a_n$  показало, что зависимость от профиля модели коэффициентов  $a_n$  слабая. Это подтверждает предположения, сделанные в аналитической теории. Заметим, что времена быстрой и медленной релаксаций различаются на шесть порядков.

Численное решение уравнений Беккера-Дёринга позволило вычислить кон-

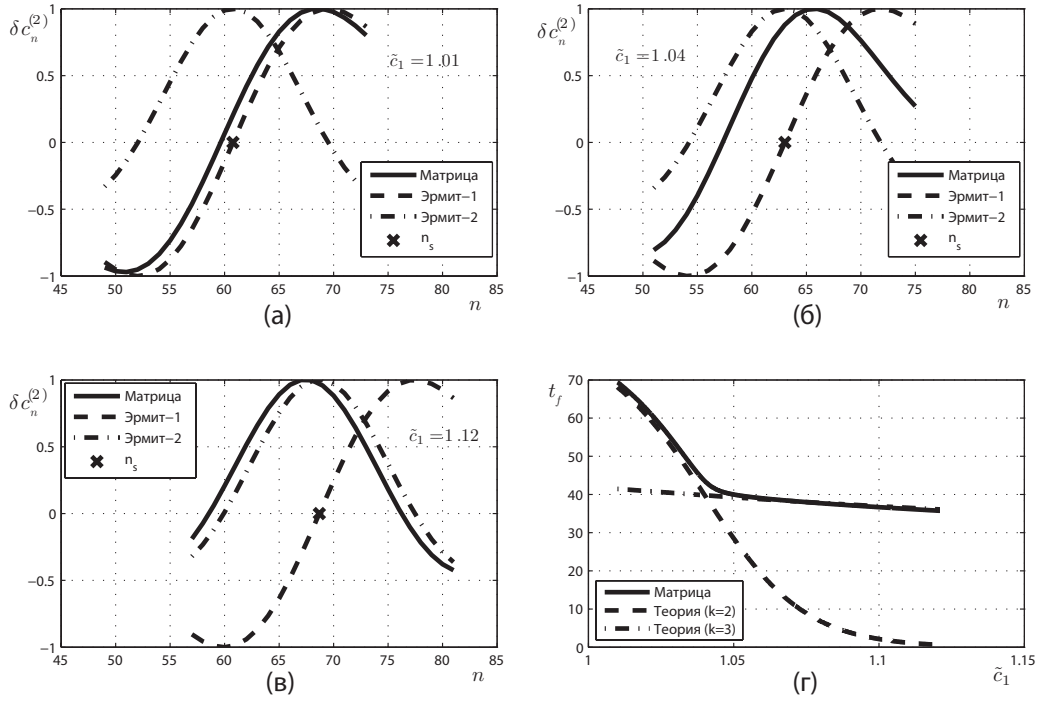


Рис. 1: Переход между аналитическими модами  $\delta c_n^{(2)}$  и  $\delta c_n^{(3)}$  и поведение характерных времен  $t_f$  быстрой релаксации с увеличением финальной равновесной концентрации мономеров  $\tilde{c}_1$ .

центрации агрегатов как функции времени при любом числе агрегации  $n$ . Это позволило проверить предположение аналитической теории об установлении в конце стадии быстрой релаксации квазиравновесного распределения в мицеллярной области чисел агрегации. Отличием квазиравновесного распределения  $\check{c}_n = A\tilde{c}_1^n \exp(-\overline{W}_n)$  от равновесного является наличие не зависящего от  $n$  множителя  $A$ . Для наблюдения выхода на квазиравновесное распределение была введена нормированная функция распределения агрегатов по числам агрегации

$$A_n(t) = \frac{c_n(t)}{c_1^n(t) \exp(-\overline{W}_n)}. \quad (8)$$

Установление квазиравновесия в некоторой области чисел агрегации соответствует формированию плато нормированной функции распределения в этой области (см. рис. 2).

Были найдены значения параметров работы агрегации, при которых аналитическая теория теряет свою применимость.

**Третья глава** посвящена расчетам динамики мицеллярных систем с ци-

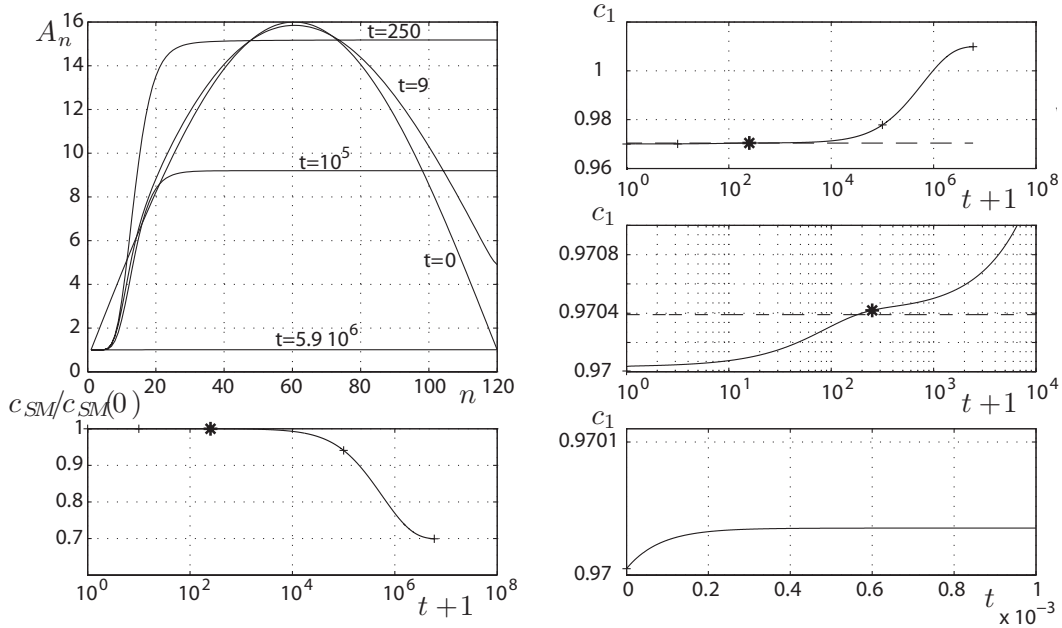


Рис. 2: Нормированная функция распределения  $A_n$ , относительная концентрация сферических мицелл  $C_{SM}(t)/C_{SM}(0)$  и концентрация мономеров  $c_1$  как функции времени  $t$ .

линдрическими мицеллами. Аналитическая теория дает времена быстрой и медленной релаксации, соответствующие моды быстрой релаксации как функции равновесной концентрации мономеров, концентрацию мономеров и полную концентрацию цилиндрических мицелл как функции времени. При этом из аналитического рассмотрения исключались малые неустойчивые сферические агрегаты.

Как и в предыдущей главе, был вычислен полный спектр матрицы  $\hat{\mathbf{A}}$ , и проведено сравнение с аналитическими результатами. Данный анализ показал хорошее согласие численных и аналитических времен медленной релаксации не только в области выше ККМ, как предсказывала аналитическая теория, но также и в окрестности ККМ, что существенно расширило область применимости аналитической теории медленной релаксации. Сравнение аналитического и численного времени быстрой релаксации подтвердило правильность аналитической теории быстрой релаксации в области ее применимости, т.е. при концентрациях выше ККМ. Как и в предыдущей главе, аналитическая теория предсказывает вырождение времени быстрой релаксации и скачкообразный переход с одной аналитической моды на другую при некоторой концентрации ниже ККМ. Несмотря на отсутствие согласия между аналитическими и численными

временами быстрой релаксации при концентрации ниже ККМ, численные моды релаксации хорошо описываются аналитическими даже в этой области концентраций. Анализ численных мод релаксации показал, что переход численной моды с одной аналитической моды на другую происходит непрерывным образом. В отличие от сферических мицелл, которые можно считать практически моноразмерными, наличие полидисперсности цилиндрических мицелл сильно увеличивает время быстрой релаксации. Отличие времен медленной и быстрой релаксации составляет уже не шесть порядков, как в случае мицеллярных систем со сферическими мицеллами, а только два, что делает стадию быстрой релаксации менее выраженной, но наблюдаемой.

Численное решение нелинейных уравнений Беккера-Дёринга (1)-(4) при различных начальных условиях показало существование начальных условий, при которых процесс релаксации имеет немонотонный характер. Несмотря на это, аналитическая теория хорошо описывает концентрацию мономеров как функцию времени на стадиях быстрой и медленной релаксации.

**Четвертая глава** посвящена расчетам динамики мицеллярных систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Существующая аналитическая теория быстрой и медленной релаксации мицеллярных систем с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами предсказывает наличие двух характерных времен медленной релаксации и двух серий характерных времен быстрой релаксации. Найденные численно характерные времена имеют иерархию масштабов. Первые два собственных числа,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , отличаются друг от друга на два порядка величины и хорошо согласуются с аналитическими значениями. Следующее собственное значение  $\lambda_3$  отличается от  $\lambda_2$  на полтора порядка и хорошо согласуется с аналитическим значением в области применимости аналитической теории. Иерархия численных времен подтверждает наличие наблюдаемых характерных стадий медленной и быстрой релаксации. Анализ спектра матрицы  $\hat{\mathbf{A}}$  показал, как и во всех предыдущих случаях, отсутствие скачкообразного поведения моды быстрой релаксации и отсутствие вырождения времени быстрой релаксации.

Аналитическая теория позволяет на стадиях медленной и быстрой релаксации найти концентрации мономеров  $c_1(t)$ , сферических  $C_{SM}(t)$  и цилиндри-

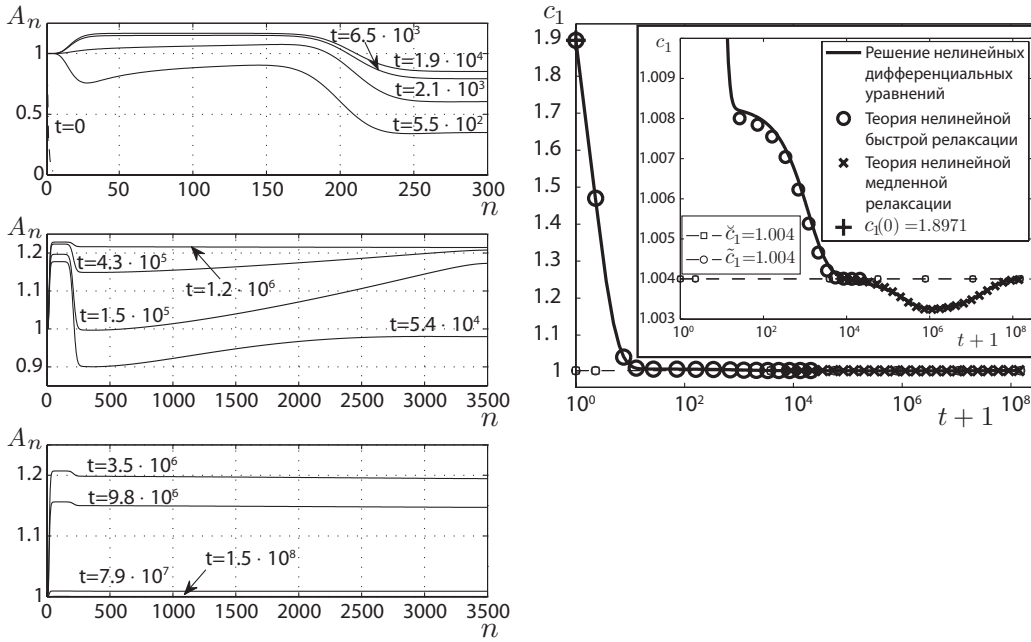


Рис. 3: При начальном избытке мономеров ПАВ и  $\tilde{c}_1 = 1.004$  ( $c_1(0) = 1.8971$ ); слева: нормированное распределение  $A_n(t)$  агрегатов на разных стадиях релаксации; справа: концентрация мономеров  $c_1(t)$ .

ческих  $C_{CM}(t)$  мицелл как функции времени. Также эти концентрации были получены в результате проведения численного решения уравнений (1)-(4). Анализ полученных решений позволил выявить некоторые особенности процесса релаксации, которые присущи системам только с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. На рис. 3, слева, видно, что квазиравновесное распределение (плато нормированной функции распределения  $A_n(t)$ ) устанавливается следующим образом. К моменту времени  $t = 5.5 \cdot 10^2$  формируется плато на уровне единицы в области предмицеллярных агрегатов. Затем, к моменту времени  $t = 2.1 \cdot 10^3$ , формируется плато на разных высотах в области сферических и малых цилиндрических мицелл. К моменту времени  $t = 1.2 \cdot 10^6$  формируется плато для всех цилиндрических мицелл. К моменту времени  $t = 7.9 \cdot 10^7$  высоты первого и второго мицеллярных плато выравниваются, что соответствует установлению локального равновесия между сферическими и цилиндрическими мицеллами. Такое поведение предсказывалось в аналитической теории, но ранее не наблюдалось. К моменту времени  $t = 1.5 \cdot 10^8$  единое плато достигает уровня единицы, что соответствует установлению полного агрегативного равновесия. На рис. 3, справа, видно, что поведение кон-

центрации мономеров носит сильно немонотонный характер. Несмотря на это, аналитическая теория хорошо описывает концентрацию мономеров как функцию времени на стадиях медленной и быстрой релаксации.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. На основе численного решения дискретных уравнений Беккера-Дёринга с модельными коэффициентами присоединения мономеров агрегатами детально исследован процесс релаксации к состоянию равновесия как для систем, содержащих только сферические или только цилиндрические мицеллы, так и для систем, содержащих мицеллы обоих видов.
2. Вычислен спектр соответствующих времен релаксации в широком диапазоне концентраций и проведено сравнение с результатами аналитических теорий. Показано, что область применимости последних шире, чем предполагалось ранее. Установлены ограничения континуального описания кинетики мицеллообразования.
3. Установлено, что в мицеллярной системе со сферическими мицеллами вид полного спектра матрицы коэффициентов линеаризованных уравнений Беккера-Дёринга малочувствителен к виду коэффициентов присоединения мономеров агрегатами.
4. Показано, что наличие широкого спектра размеров цилиндрических мицелл приводит к существенному увеличению времени быстрой релаксации по сравнению со случаем сферических мицелл.
5. Подтверждено, что в системах с сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами наличие связи между концентрациями сферических и цилиндрических мицелл приводит к появлению дополнительных времен быстрой и медленной релаксации.
6. Найдены численные решения уравнений Беккера-Дёринга для случая сильных начальных отклонений от состояния равновесия в системах со сферическими, цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами, описывающие как сам процесс мицеллообразования, так и релаксацию мицеллярных систем. Показано хорошее согласие полученных результатов с результатами аналитических теорий.

7. Показано, что существуют начальные условия, приводящие к немонотонному характеру процесса релаксации в системах с цилиндрическими и сосуществующими сферическими и цилиндрическими мицеллами. Объяснены причины этого явления.

#### **Список публикаций по теме диссертации из перечня ВАК**

1. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Micellization and relaxation in solution with spherical micelles via the discrete Becker–Döring equations at different total surfactant concentrations // *The Journal of Chemical Physics*, 2012, V. 137, n. 4, 044902 (p. 1 - 11).
2. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Kinetics of micellisation and relaxation of cylindrical micelles described by the difference Becker-Döring equation // *Soft Matter*, 2014, V. 10, n. 15, p. 2619 - 2631.
3. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Multi-scale times and modes of fast and slow relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles according to the difference Becker–Döring kinetic equations // *The Journal of Chemical Physics*, 2014, V. 141, n. 6, 064901 (p. 1 - 11).

#### **Список публикаций в других изданиях**

1. I.A. Babintsev, A.K. Shchekin, L.Ts. Adzhemyan, M.S. Kshevetskiy, O.S. Pelevina. Kinetics of micellar relaxation in solution with coexisting spherical and cylindrical micelles: the roles of molecular attachment-detachment and micellar fusion-fission // *Abstracts of 8th Liquid Matter Conference*, September 6 - 10, 2011, Wien, Austria, Poster Abstracts, p. 5.149.
2. И.А. Бабинцев, А.К. Щекин, Л.Ц. Аджемян. Релаксация мицеллярных растворов со сферическими и цилиндрическими мицеллами: численный расчет // II Всероссийский симпозиум по ПАВ, 02 – 04 июля, 2013, Москва, Россия, Изд. МГУ, П02, с. 4-5.
3. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Kinetics of micellization and relaxation of cylindrical micelles: numerical computations versus analytical theory. // *Abstracts of IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics*, 30 June – 5 July 2013, Moscow, Eds. V. Kulichikhin, V. Traskine, F. Kulikov-Kostyushko, L04K, p. 17-19.
4. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Different time scales in

relaxation of spherical and cylindrical micelles according to the Becker-Döring kinetic equation // Abstracts of 27th ECIS Conference, 1 - 6 September 2013, Sofia, Bulgaria, T3P2.

5. I.A. Babintsev, L.Ts. Adzhemyan, A.K. Shchekin. Numerical and Analytical Solutions of the Becker-Döring Equation in Kinetics of Coexisting Spherical and Cylindrical Micelles. // Book of poster abstracts, International Soft Matter Conference 2013, September 15 - 19, Rome, Italy, Sapienza Università di Roma, Ed. L. Rovigatti, SELF-1509, p. 520 - 521.
6. I.A. Babintsev, A.K. Shchekin, L.Ts. Adzhemyan, N.A. Volkov. Kinetic modeling of micellization and relaxation in solutions with coexisting spherical and cylindrical micelles at arbitrary initial state. // ECIS2014, Limassol, Cyprus, 7-12 September, 2014, <http://www.ecis2014.org/Document.aspx?did=212&miid=387>, Oral Presentations Abstracts, p. 35

## **Цитируемая литература**

1. R. Zana. Dynamics of surfactant self-assemblies: micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases In Surfactant Science Series, V. 125, Ch. 3, p. 75., Boca Raton, CRC Press, 2005.
2. M.S. Kshevetskiy A.K. Shchekin. Nonlinear kinetics of fast relaxation in solutions with short and lengthy micelles // The Journal of Chemical Physics, 2009, V. 131, n. 7, p. 074114.
3. A.K. Shchekin, F.M. Kuni, K.S. Shakhnov. Power-law stage of slow relaxation in solutions with spherical micelles // Colloid Journal, 2008, V. 70, n. 2, p. 244 - 256.
4. F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.I. Rusanov, A.P. Grinin. Boltzmann distributions and slow relaxation in systems with spherical and cylindrical micelles // Langmuir, 2006, V. 22, n. 4, p. 1534 - 1543.