

УДК 54-14/-16:661.185

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

НОВЫЕ ПОНЯТИЯ КОЛЛОИДНОЙ НАУКИ: НАНО-АДСОРБЕНТ КАК КОМПОНЕНТ РАСТВОРА И АДСОРБЦИОННАЯ ПРОТОМИЦЕЛЛА

© 2023 г. Академик РАН А. И. Русанов^{1,2,*}, Т. Г. Мовчан¹, Е. В. Плотникова¹

Поступило 06.12.2022 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принято к публикации 23.03.2023 г.

Крупные молекулы красителей или других веществ могут играть роль нано-адсорбента в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) и, покрытые молекулами ПАВ, напоминают мицеллы с солюбилизатором. Такие мицеллоподобные частицы были названы протомицеллами (точнее, как в этой статье, — адсорбционными протомицеллами). Их образование не требует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и начинается сразу при введении ПАВ в раствор. В данном спектрофотометрическом исследовании нильского красного (НК) в водных растворах нонановой кислоты (НОК) впервые продемонстрирован случай, когда протомицеллы оказываются важнее мицелл. Показано, что солюбилизация НК как в домицеллярном, так и в мицеллярном растворе осуществляется через протомицеллы, а не мицеллы НОК. В теоретической части статьи на основе химического потенциала нано-адсорбента доказывается, что прибавление ПАВ к раствору всегда увеличивает растворимость нано-адсорбента. Рассмотрена зависимость адсорбции от кривизны поверхности нано-адсорбента и показано, что для искривленных поверхностей с большой точностью можно использовать уравнения адсорбции для плоских поверхностей.

Ключевые слова: нильский красный, нонановая кислота, ПАВ, мицеллообразование, солюбилизация, протомицеллы, нано-адсорбент

DOI: 10.31857/S2686953523700218, **EDN:** JWVTOC

Понятия нано-адсорбент и протомицелла были введены в науку в наших публикациях [1, 2]. В настоящей работе они разъясняются и уточняются как новыми соображениями, так и экспериментальными данными. Нам приятно посвятить эту работу юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой — “королеве” российской органической химии!

Начнем с нано-адсорбента. Известно, что адсорбент часто измельчается перед опытом. Казалось бы, измельчили до нано-размера — вот вам и нано-адсорбент, работайте дальше. С одной стороны, это так, но дело обстоит не только в прибавлении к термину сакральной приставки “нано” (слово “нано-адсорбент” не ново, но обычно используется не по назначению), а в кардиналь-

ном изменении термодинамического подхода. Обычный адсорбент — это другая макроскопическая фаза, на границе которой с раствором и происходит адсорбция. Иными словами, обычная адсорбционная система всегда гетерогенна. Если же размер частицы адсорбента так мал, что она становится участником броуновского движения, нано-адсорбент становится равноправным компонентом раствора, и мы имеем гомогенную систему. Проверить это очень просто. “Гомогенный” — значит “однородный”, и если мы мысленно поместим наблюдателя за каким-либо свойством (скажем, плотностью) в какую-то точку раствора, то на протяжении времени, достаточном для усреднения, получим один и тот же результат для всех точек раствора. Однако результат такого мысленного эксперимента изменится, если закрепить центр масс одной из частиц. Он тут же становится центром новой фазы, как бы ни мала была частица, и систему нужно квалифицировать как гетерогенную.

Как и любой компонент раствора, нано-частица адсорбента обладает химическим потенциалом μ (это понятие применимо и к дисперсным части-

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: airusanov@mail.ru

цам [3]). Он зависит от размера и формы частицы, так что для адсорбента, приготовленного путем измельчения, его описание на языке химического потенциала становится очень сложным. Но положение резко упрощается, если роль nano-адсорбента играет другое вещество. Тогда все частицы nano-адсорбента одинаковы и являются молекулами этого вещества. Движущиеся частицы раствора взаимодействуют друг с другом и могут образовывать ассоциаты, но на адсорбцию это похоже, когда одна молекула может связать много других частиц раствора. Такая ситуация требует большой разницы в размерах частиц, и мы должны положить, что молекулы nano-адсорбента гораздо крупнее частиц адсорбата.

Теперь посмотрим на выражение для химического потенциала молекулы компонента раствора i , даваемое статистической механикой:

$$\mu_i = \mu_i^0 + w_i + kT \ln a_i + kT \ln \Lambda_i^3, \quad (1)$$

где μ_i^0 — химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс в вакууме, w_i — работа переноса молекулы из вакуума в определенную точку внутри растворителя (не обязательно чистого вещества), a_i — активность компонента i (учитывающая взаимодействия со всеми частицами, кроме растворителя), Λ_i — длина волны де-Бройля для одной молекулы компонента i (величина, связанная со статсуммой поступательного движения и зависящая только от температуры), kT имеет обычный смысл. Применительно к nano-адсорбенту выражение, стоящее в правой части (1), за исключением последнего слагаемого, представляет собой химический потенциал молекулы с покоящимся центром масс, и, значит, она действует как обычный адсорбент. Это позволяет опираться на довольно развитую к настоящему времени теорию адсорбции с известными уравнениями (типа уравнения Ленгмюра) и подходами. Роль растворителя может играть любая смесь веществ, за исключением nano-адсорбента. Очевидно, перенос молекулы nano-адсорбента из вакуума в растворитель может сопровождаться самопроизвольной адсорбцией некоторых компонентов растворителя, что приведет к снижению работы w_i в выражении (1):

$$w_i = w_i^0 - \sum_j u_j n_j. \quad (2)$$

Здесь w_i^0 — значение w_i в отсутствие адсорбции, u — работа отрыва молекулы адсорбата от поверхности адсорбента, n — число молекул адсорбата, индекс j нумерует адсорбаты, если их несколько.

Число n_{j0} адсорбционных мест на единице поверхности адсорбента — одно из важнейших понятий теории Ленгмюра, но вся эта теория адресована плоским поверхностям. Поверхность же

частицы nano-адсорбента вообще-то нельзя считать плоской, а потому приложимость уравнения Ленгмюра к nano-адсорбентам требует оценки погрешности. Сделаем ее. Пусть частица nano-адсорбента сферическая и имеет радиус R , частица адсорбата (для простоты считаем его единственным) имеет объем v и протяженность d по нормали к поверхности в адсорбированном состоянии. Нужно задать еще тип упаковки, от которой зависит распределение пустот. Соответственно введем коэффициент η , показывающий долю заполненного пространства. Объем адсорбционного монослоя дается выражением

$$V = \frac{4\pi}{3} [(R + d)^3 - R^3], \quad (3)$$

а эффективный объем, занимаемый молекулами адсорбата, есть $V\eta$. Тогда число адсорбционных мест в монослое оценивается как Vh/v , а число на единицу поверхности n_0 — дополнительным делением на срединную площадь монослоя:

$$n_0 = \frac{V\eta}{4\pi v(R + d/2)^2}. \quad (4)$$

В пределе больших R для плоской поверхности адсорбента получаем

$$n_0|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \bar{n}_0 \equiv \frac{d\eta}{v}, \quad (5)$$

после чего запись (4) можно упростить к виду

$$\frac{n_0}{\bar{n}_0} = \frac{R^2 d + R d^2 + d^3/3}{d(R + d/2)^2} = \frac{1 + \delta + \delta^2/3}{(1 + \delta/2)^2} \approx 1 + \frac{\delta^2}{12}, \quad (6)$$

где $\delta \equiv d/R$ — малый параметр. Выражение (6) показывает, что при превосходстве частицы nano-адсорбента в размерах можно смело пользоваться адсорбционными соотношениями для плоских поверхностей (погрешность очень мала, уже при $\delta = 1/3$ она менее 1%).

Особенно хорошо адсорбируются ПАВ. Они же связаны с нашим понятием протомицеллы. Когда молекула nano-адсорбента покрыта молекулами или ионами ПАВ, она очень напоминает мицеллу ПАВ с солюбилизационным ядром. Эта мицеллоподобная частица и обрела наименование протомицеллы, которая в своей распространенности не уступает истинным мицеллам. Если для образования последних нужна определенная концентрация раствора ПАВ (критическая концентрация мицеллообразования, ККМ), то протомицеллы возникают при любых концентрациях, лишь бы адсорбция ПАВ была положительной (что для них характерно). В работах [4, 5] термин “protomicelle” уже употреблялся (хотя только раз и без пояснений). Видимо, в полимерной химии он ранее использовался, и, во избежание недоразумений, будем теперь называть нашу протомицеллу

“адсорбционной протомицеллой” (именно так нужно понимать слово “протомицелла” ниже).

В классической теории адсорбции вопрос о растворимости адсорбента даже не поднимается, но для нано-адсорбента это понятие естественно. Растворимость — это равновесная концентрация вещества в растворе при его контакте с фазой чистого вещества (например, твердым осадком), что при заданной температуре делает химический потенциал вещества постоянным. Из условия $d\mu_i = 0$ и выражений (1) и (2) следует:

$$kTd \ln a_i = d \sum_j u_j n_j, \quad (7)$$

где n_j — число адсорбированных молекул (оно же число агрегации компонента j для протомицелл), индексы i и j относятся к нано-адсорбенту и адсорбату соответственно. Величины n_j и концентрация компонента j в растворе c_j связаны уравнением изотермы адсорбции, причем всегда $dn_j/dc_j > 0$. Тогда (7) приводит к заключению, что прибавление адсорбата (ПАВ) к раствору всегда вызывает повышение активности, а значит, и концентрации, т.е. растворимости нано-адсорбента. Приведенная теория показывает, что смысл термина нано-адсорбент не в самом этом слове, а в том понимании, которое вкладывает в него термодинамика.

Переходя к эксперименту, прежде всего отметим, что первые опыты с нано-адсорбентами и протомицеллами мы проводили на фталоцианинах [6, 7]. Теперь мы работаем с другим красителем — нильским красным (НК, его химическое название 9-диэтиламино-5Н-бензо[а]феноксазин-5-он), молекулы которого также обладают плоской структурой (рис. 1), также гидрофобны и мало растворимы в воде (около 2 мкМ [8]). Уже проведены исследования водных растворов НК в сочетании с классическими ионными ПАВ — бромидом тетрадецилтриметиламмония [8] и додецилсульфатом натрия [9], и пора переходить к ПАВ другого вида. В данной работе в качестве ПАВ используется нанановая кислота (НОК), демонстрирующая целый ряд переходных свойств. Во-первых, это переход от ионных к неионным ПАВ: НОК представляет собой слабый электролит и в адсорбированном состоянии находится, в основном, в недиссоциированной форме (на границе вода—воздух число нейтральных молекул в адсорбционном слое в 272 раза превышает число адсорбированных ионов НОК [10]). Во-вторых, это переход от коллоидных (способных формировать мицеллы в данной среде) к неколлоидным (у которых эта способность отсутствует) ПАВ, хотя НОК формально относится к первой категории и образует мицеллы в воде при концентрации ме-

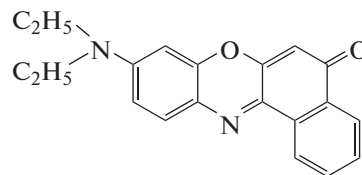


Рис. 1. Структурная формула НК.

нее 1 мМ, согласно рисункам работы [10] (ниже мы определим эту величину точнее).

Реальное число агрегации мицелл НОК неизвестно, но, пользуясь методикой Тэнфорда [11], мы можем рассчитать теоретическое число агрегации n как (уравнение (25.6) в [12–14]; числа в скобках выражены в ангстремах в числителе и кубических ангстремах в знаменателе):

$$n = \frac{4\pi(1.5 + 1.265n_c)^3}{3(27.4 + 26.95n_c)}, \quad (8)$$

где n_c — число атомов углерода в углеводородном “хвосте” молекулы ПАВ. В нашем случае $n_c = 8$, и формула (8) дает $n = 27.1$. Это минимальное из возможных значений числа агрегации НОК, поскольку в (8) подразумевается, что каждый углеводородный заместитель целиком входит в углеводородное ядро мицеллы. В действительности молекулы ПАВ “торчат” из мицеллы, что увеличивает ее реальный размер. Например, для классического ПАВ додецилсульфата натрия это увеличение примерно в 1.3 раза. Если применить такой критерий к нашему случаю, можно ожидать число агрегации НОК в районе 35. При этом критическая концентрация мицелообразования (ККМ) НОК близка к ее растворимости.

Последняя нуждается в особом комментарии. Речь идет о кристаллизации мицеллярного раствора, и неудивительно, что в данных о растворимости НОК в воде имеется большой разброс [15]. По нашей оценке, при 30°С (наша рабочая температура) минимальное значение растворимости составляет около 1.65 мМ. Все сказанное делает НОК важной для исследования домицеллярной сольюбилизации и связанных с нею протомицелл.

В данной работе объектом исследования была тройная система НОК—НК—вода, где НОК исполняла роль сольюбилизатора, а НК — сольюбилизата. НОК и НК — препараты фирмы “Acros Organics” с содержанием основного вещества 98 и 99% соответственно. Исследуемые растворы готовили на дистиллированной воде с pH 6, измеренного на приборе Seven Multi (Mettler Toledo) при использовании комбинированного электрода InLab Expert Pro pH. Причиной формирования слабокислой среды в дистиллированной воде является поглощение углекислого газа из воздуха.

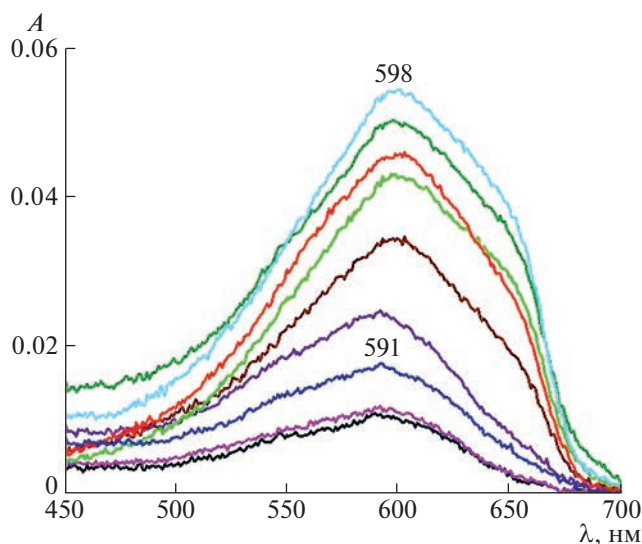


Рис. 2. Электронные спектры поглощения НК в водных насыщенных растворах в присутствии НОК с концентрацией (снизу вверх), мМ: 0.21, 0.3, 0.4, 0.5, 0.71, 0.9, 1, 1.23 и 1.42 при 30°C. A — оптическая плотность, λ — длина световой волны. Длина оптического пути $l = 5.07$ см.

Исследование методом спектрофотометрии описано в публикациях [1, 8]. По традиции [12–14] солюбилизатор (ПАВ) считается первым компонентом, а солюбилизат — вторым, так что концентрации НОК и НК будем обозначать, соответственно, c_1 и c_2 . Тогда формулу (7) можно записать в виде:

$$kT \frac{d \ln a_2}{dc_1} = \frac{d(u_1 n_1)}{dc_1} \approx u_1 \frac{dn_1}{dc_1} > 0, \quad (9)$$

где n_1 и c_1 связаны уравнением адсорбции и всегда изменяются симбатно. Работа отрыва углеводородного “хвоста” молекулы НОК от поверхности молекулы НК u_1 обусловлена гидрофобными взаимодействиями (т.е. свойствами воды) и потому почти не зависит от c_1 . По условиям термодинамической устойчивости $da_2/dc_2 > 0$, поэтому из неравенства (9) сразу следует условие:

$$\frac{dc_2}{dc_1} > 0. \quad (10)$$

Оно означает, что прибавление НОК к насыщенному раствору НК должно вызывать увеличение растворимости НК.

Безукоризненное выполнение этого правила видно с первого взгляда на рис. 2, где показаны спектры НК в водных растворах (насыщенных в отношении НК) с различной концентрацией НОК. Можно заметить, что в видимом диапазоне спектра НК с увеличением концентрации НОК изменяется как форма полосы поглощения, так и

интенсивность поглощения. При низких значениях c_1 (0.21–0.4 мМ) положение максимума ($\lambda = 591$ нм) и форма полосы характерны для мономерного состояния НК в воде [6]. При $c_1 > 0.5$ мМ положение максимума A на спектрах НК (кривые 5–9, снизу вверх) получило bathochromное смещение и находится на длине волны 598 нм. Левая часть полосы сужается, а в правой проявляется плечо, характерное для протонированной формы НК в кислой среде [16]. При наличии в воде не только мономеров, но и агрегатов НК (в виде Н-димеров, образующихся при стэкинге плоских молекул красителя) с коротковолновой стороны спектра поглощения появляется второй максимум, характерный для димеров красителя (543 нм [9], 536 нм [16]). Для протонированной формы молекул НК, проявляемой в кислых средах (вода + H_2SO_4 или этанол + HCl), значения максимумов поглощения (616 и 618 нм соответственно [16]) находятся в более длинноволновом диапазоне спектра, чем значения максимумов поглощения для нейтральной формы (593 нм [8, 9, 18]). Исходя из этого можно предполагать, что при концентрациях НОК $c_1 > 0.5$ мМ краситель в исследуемых системах находился преимущественно в протонированной форме.

Максимальные точки пиков на рис. 2 представлены на рис. 3 в виде зависимости приведенной (κ длине $l = 1$ см) оптической плотности A/l от концентрации НОК c_1 . Кривую зависимости можно разбить на три участка. Участок слабой зависимости 1 отвечает еще низкой адсорбции НОК на твердой поверхности НК, когда процесс отрыва молекул НК от кристалла еще маловероятен. На участке 2 процесс отрыва уже начался и идет формирование протомицелл в растворе, которые, в отсутствие истинных мицелл, берут на себя всю работу по солюбилизации НК. Наконец, участок 3 характеризуется наличием мицелл. Они также участвуют в солюбилизации НК, но слабее, чем протомицеллы, о чем свидетельствует уменьшение наклона участка 3, по сравнению с участком 2. Это можно объяснить тем, что небольшие мицеллы НОК плохо поглощают молекулы НК и частично остаются пустыми. Отметим, что в предыдущих исследованиях [8, 9] формирование протомицелл заканчивалось вблизи ККМ, и участка 2 там вообще не было. В данной работе мы сталкиваемся с уникальным случаем, когда в процессе солюбилизации НК протомицеллы оказываются важнее мицелл.

Сочленение участков 2 и 3 (рис. 3) образует излом, который можно интерпретировать как ККМ НОК. Чтобы точнее найти точку излома и рассчитать ККМ, применим следующий прием. Аппроксимируем участки 2 и 3 уравнениями (c_1 измеряется в миллимолях в литре, мМ; поскольку уравнения связывают величины разной размер-

ности, численные коэффициенты также являются размерными):

$$A/l = 0.0108 - 0.0009, \quad R^2 = 0.9977, \quad (11)$$

$$A/l = 0.0034 + 0.0055, \quad R^2 = 0.9989, \quad (12)$$

где R^2 – квадрат смешанной корреляции, отражающий качество аппроксимации. Совместное решение уравнений (11) и (12) дает значение ККМ НОК $c_{lm} = 0.86$ мМ. Оно ниже, чем в чистой воде [10], но ведь доказано, что ККМ ПАВ в присутствии солюбилизатора всегда понижается [17].

Чтобы перейти к классической (мицеллярной) солюбилизационной кривой зависимости $c_2(c_1)$, нужно поделить уравнение (12) на коэффициент экстинкции НК ε_2 , который, к сожалению, в водной системе с НОК неизвестен и трудно определить. В работе [18] в расчетах солюбилизационной емкости Тритона X-100 использовано значение $\varepsilon_2 = 3.31 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$, полученное для НК в смеси диоксана с водой. Для системы с бромидом тетрадецилтриметиламмония мы имели $\varepsilon_2 = 2.713 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [8], а для системы с додецилсульфатом натрия – $\varepsilon_2 = 3.4 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [9]. Поэтому для грубой прикидки мы можем использовать значение $\varepsilon_2 = 3 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1} = 30 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$, к которому близки все указанные величины. Поделив на него уравнение (12), получаем уравнение солюбилизационной кривой в виде:

$$c_2 \approx 0.0001 + 0.00018, \quad (13)$$

где обе концентрации выражены в мМ.

Коэффициент при c_1 в уравнении (13) равен солюбилизационной емкости s мицелл НОК, что является отношением чисел агрегации солюбилизатора z и солюбилизатора n :

$$s \equiv \frac{z}{n} \approx 0.0001. \quad (14)$$

Из (14) видно, что при $z = 1$ (каждая мицелла НОК содержит одну солюбилизованную молекулу НК), число агрегации n уходит в область нереальных гигантских значений. Очевидно, среднее число z должно быть значительно меньше единицы, а это значит, что лишь небольшая часть мицелл принимает участие в солюбилизации. Отметим, что в мицеллярной области концентраций протомицеллы ничем не отличимы от обычных мицелл с солюбилизатором, так что весьма возможно, что все они и происходят от протомицелл. Последние из-за плоской структуры молекул НК выглядят как дискообразные мицеллы, тогда как “пустые” мицеллы НОК имеют сферическую форму. Возможно, что и в мицеллярной области рост числа молекул НК в растворе осуществляется через схему протомицелл (путем адсорбции молекул НОК на молекулах НК как нано-адсор-

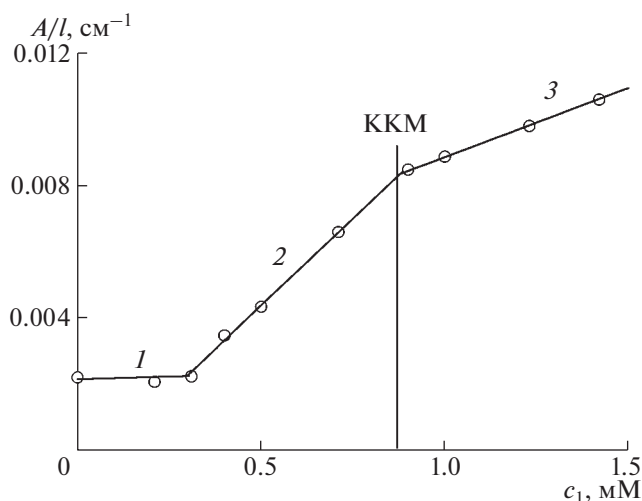


Рис. 3. Зависимость приведенной (к длине $l = 1$ см) оптической плотности НК A/l от концентрации НОК c_1 по спектральным данным рис. 2.

бенте). В любом случае роль мицелл НОК в солюбилизации НК оказывается малой, а роль протомицелл – определяющей.

Таким образом, можно сказать, что результаты настоящей работы усиливают значимость понятий протомицелла и нано-адсорбент.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641) и в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер темы № 122011300052-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 495. С. 60–65.
<https://doi.org/10.31857/S2686953520060126>
2. Rusanov A.I. // Colloids Surf., A. 2021. V. 629. P. 127453.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127453>
3. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Теор. Мат. Физ. 1970. Т. 2. С. 265–285.
4. Zhu P.W., Napper D.H. // Colloids Surf., A. 1996. V. 113. P. 145–153.
[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03520-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03520-0)
5. El-Ejmi A.A.S., Huglin M.B. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1281–1284.
[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00272-8)

6. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 335–343.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221030125>
7. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 443–448.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221040066>
8. *Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V.* // Russ J. Org. Chem. 22. V. 92. № 10. P. 2023–2032.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222100164>
9. *Rusanov A.I., Movchan T.G., Plotnikova E.V.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 7667.
<https://doi.org/10.3390/molecules27227667>
10. *Badban S., Hyde A.S., Phan C.M.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 5565–5573.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00960>
11. *Tanford Ch.* The hydrophobic effect. Micelles and biological membranes. New York: Wiley, 1973.
12. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
13. *Rusanov A.I.* Micellization in surfactant solutions. Harwood Academic Publishers: Reading, UK, 1996. 326 p. ISBN 90-5702-297-4.
14. *Русанов А.И., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016. 612 с.
15. *Yalkowsky S.H., He Y., Jain P.* Handbook of Aqueous Solubility Data. 2nd Ed. London: CRC Press, 2010. 1620 p.
16. *Селиванов Н.И., Самсонова Л.Г., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н.* // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 5. С. 85–90.
<https://doi.org/10.1007/s11182-011-9658-4>
17. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98–106.
<https://doi.org/10.31857/S0023291220060117>
18. *Kurniasih I.N., Liang H.P., Mohr P.Ch., Khot G., Rabe J.P., Mohr A.* // Langmuir. 2015. V. 31. P. 2639–2648.
<https://doi.org/10.1021/la504378m>

NEW CONCEPTS OF COLLOID SCIENCE: NANO-ADSORBENT AND PROTOMICELLE

Academician of the RAS **A. I. Rusanov^{a,b,#}**, **T. G. Movchan^a**, and **E. V. Plotnikova^a**

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russian Federation*

^b*St. Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: airusanov@mail.ru*

Large molecules of dyes or other substances can play the role of a nano-adsorbent in aqueous surfactant solutions and, coated with surfactant molecules, resemble surfactant micelles with a solubilizate. Such micelle-like particles were called protomicelles. Their formation does not require a critical micelle concentration (CMC) and begins immediately when the surfactant is introduced into the solution. In this spectrophotometric study of Nile red (NR) in aqueous solutions of nonanoic acid (NOA), the case where protomicelles are more important than micelles is demonstrated for the first time. It has been shown that the solubilization of NR in both premicellar and micellar solutions proceeds through protomicelles rather than NOA micelles. The article also contains a theoretical part. In it, on the basis of the chemical potential of the nano-adsorbent, it is proved that the addition of a surfactant to a solution always increases the solubility of the nano-adsorbent. The dependence of adsorption on the curvature of the nano-adsorbent surface is considered and it is shown that the adsorption equations for flat surfaces can be used for curved surfaces with high accuracy.

Keywords: Nile red, nonanoic acid, surfactant, micellization, solubilization, proto-micelles, nano-adsorbent