

# Лекция 7

## СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В ПРЯМЫХ И ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ

# Солюбилизация в прямых мицеллах ПАВ

Под *солюбилизацией* понимают растворение слабо растворимых в обычных условиях в дисперсионной среде веществ (жидких, твердых, газообразных) за счет их перераспределения в мицеллы и им подобные агрегаты ПАВ с образованием термодинамически и агрегативно устойчивого раствора.

Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называют *солюбилизатом*, а ПАВ — *солюбилизатором*.

Большой вклад в исследование закономерностей и механизма солюбилизирующего действия ПАВ принадлежит Дж. Мак-Бэну, Х. Клевенсу, У.Д. Гаркинсу, П.А. Ребиндеру. Явление солюбилизации представляет как большой теоретический интерес, так и находит широкое практическое применение.

Явление солюбилизации характеризуется следующими основными особенностями:

1. Солюбилизирующее действие растворов ПАВ начинает проявляться лишь при концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). В основе явления лежит поглощение молекул солюбилизата мицеллами ПАВ. Поэтому солюбилизацию еще называют *внутримицеллярным растворением*.
2. Солюбилизация — самопроизвольно протекающий процесс, сопровождающийся убылью свободной энергии.
3. В присутствии солюбилизата раствор ПАВ сохраняет мицеллярную структуру.

Солюбилизацию следует отличать от внешне сходного с ней явления - эффекта повышения растворимости олеофильных веществ в воде в присутствии гидротропных агентов, снижающих полярность воды. **В результате гидротропии образуются истинные растворы.**

**Солюбилизирующую способность** растворов ПАВ обычно характеризуют величиной, называемой **молярной солюбилизацией** при насыщении  $S_m$ :

$$S_m = \frac{n_s - n_w}{c - c_k}, \text{ (моль/моль)}, \quad (1.1)$$

$n_s$  — полная растворимость солюбилизата,  $n_w$  — его растворимость в воде,  $c$  — общая концентрация ПАВ в водном растворе,  $c_k$  — ККМ ПАВ.

Другим существенным параметром является **коэффициент распределения солюбилизата  $K_p$** :

$$K_p = \frac{n_s - n_w}{n_w} \quad (1.2) \text{ Объединяя уравнения 1.1 и 1.2, получаем:}$$

$$K_p = \frac{S_m \cdot (c - c_k)}{n_w} \quad (1.3)$$

Коэффициент распределения  $K_p$  зависит от концентрации ПАВ.

$K_M$  — молярный коэффициент распределения.

$$K_M = \frac{S_m \cdot (1 - c_k)}{n_w} \quad (1.4)$$

Общее количество ( $m_\infty$ ) солюбилизированных молекул в растворе ПАВ данной концентрации:

$$m_\infty = \bar{m} \cdot v$$

$\bar{m}$  — среднее количество молекул солюбилизата в мицелле при насыщении

Равновесная солюбилизация от концентрации ПАВ выражается уравнением:

$$S_\infty = \frac{\bar{m}}{\bar{n}(c - c_k)} = K(c - c_k) \quad (1.6)$$

Равновесная солюбилизация определяется соотношением трех характеристик, а именно: **солюбилизационной емкостью мицелл, числом агрегации и концентрацией мицелл.**

# Механизм и кинетика солюбилизации

Солюбилизация характеризуется равновесным распределением гидрофобного вещества между водным раствором и мицеллярной псевдофазой ПАВ, а сам процесс включает в себя следующие стадии:

- 1) растворение солюбилизата в воде (ему способствует перемешивание);
- 2) диффузию молекул солюбилизата из объема раствора в мицеллы ПАВ;
- 3) распределение молекул солюбилизата в мицеллах (солюбилизация или внутримицеллярная раствоимость).

Часто солюбилизат мало растворим в воде, и тогда система в начальной стадии процесса состоит из частиц (капелек) солюбилизата, насыщенного водного раствора и ненасыщенных мицелл, поэтому процесс солюбилизации можно считать односторонним переносом.

При интенсивном перемешивании лимитирующей будет третья стадия, а скорость солюбилизации будет определяться количеством вакантных мест в мицеллах и факторами, влияющими на структуру сольватных оболочек.

Скорость солюбилизации *растет с уменьшением* диаметра капель и с увеличением концентрации .

# Подходы к описанию кинетики солюбилизации

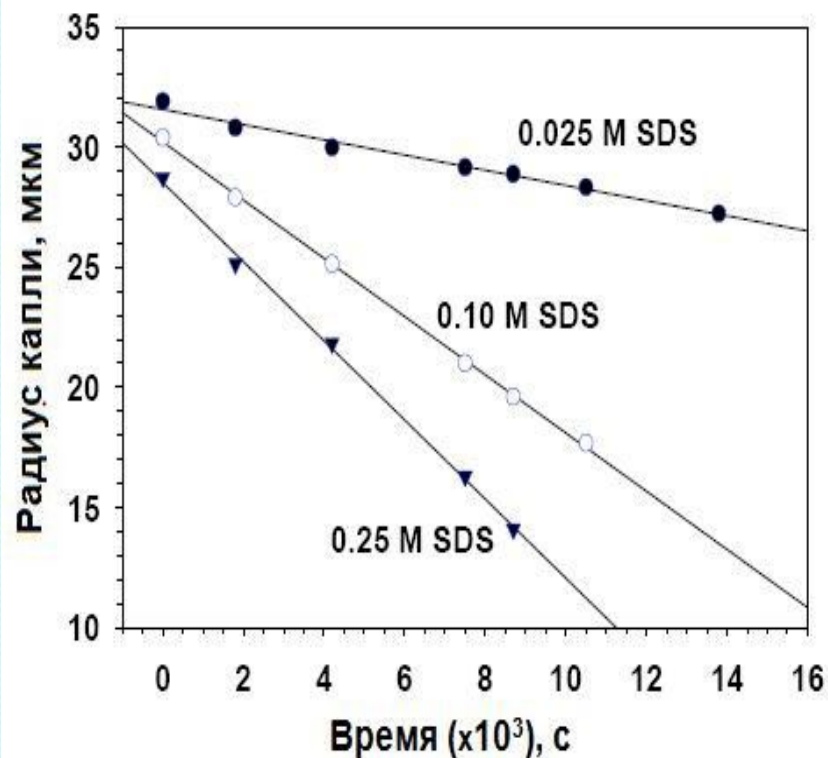
- 1) *диффузионный механизм* проникновения молекул солюбилизата через поверхностный слой мицеллы;
- 2) *диссоциативный механизм* — диссоциация "пустых" мицелл с последующей ассоциацией молекул ПАВ совместно с молекулами солюбилизата.
- Время релаксации по данным акустических исследований для диффузионного процесса составляет  $10^{-6}$  с, тогда как для диссоциативного —  $10^{-3}$  с. Это связано с тем, что вероятность диссоциации мицелл без солюбилизата выше, т.к. энергия Ван-дер-Ваальсова взаимодействия углеводородных радикалов молекул ПАВ в них меньше, чем в насыщенных солюбилизатом мицеллах.

# *Влияние концентрации ПАВ и скорости перемешивания на кинетику солюбилизации*

Повышение концентрации ПАВ в растворе влияет на кинетику процесса из-за:

- роста общего числа мицелл в единице объема системы;
- увеличения площади поверхности мицелл пропорционально числам агрегации.
- Скорость солюбилизации растет в том случае, если при увеличении  $C$  ПАВ соотношение количества молекул солюбилизата и чисел агрегации не изменяется, и уменьшается при росте размера мицелл.
- Перемешивание системы ускоряет процесс.

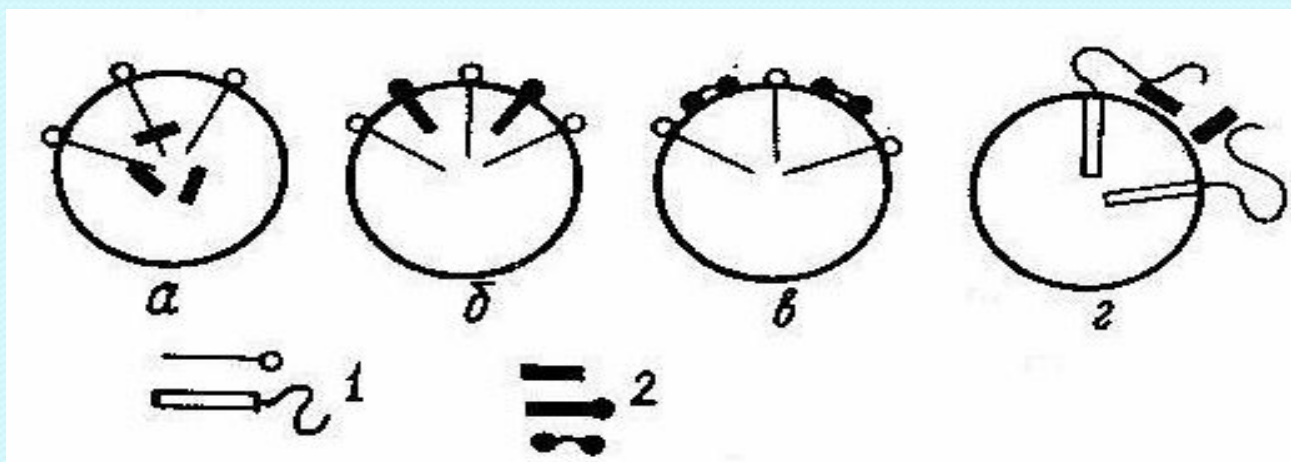
В отсутствие перемешивания скорость сольubilизации *n*-декана из микрокапель (рис. 1), растет с уменьшением диаметра капель и с увеличением концентрации додецил-сульфата натрия (SDS). Скорость сольubilизации бензола в аналогичных условиях по крайней мере в 20 раз выше, что связано с большей скоростью диффузии его молекул и лучшей растворимостью в воде, чем декана. Скорость сольubilизации триглицеридов (типа триолеина), мало растворимых в воде, наоборот, существенно ниже.



*Рис. 1. Скорость сольubilизации декана при 27 °С в режиме диффузии мицеллярными растворами SDS, контролируемая по убыли диаметра микрокапель.*

## Способы включения молекул олеофильных добавок в сферические мицеллы ПАВ

На основании данных рентгенографии, УФ- и ЯМР-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и других физических методов исследования предложены различные способы локализации молекул солюбилизируемого в мицелле.



**Рис. 2.** Солюбилизация в мицеллах ПАВ: неполярных углеводов (а), длинноцепочечных спиртов и аминов (б), полярных веществ (в), ароматических соединений в мицеллах неионного ПАВ (z); 1 — ПАВ, 2 — солюбилизируемые.



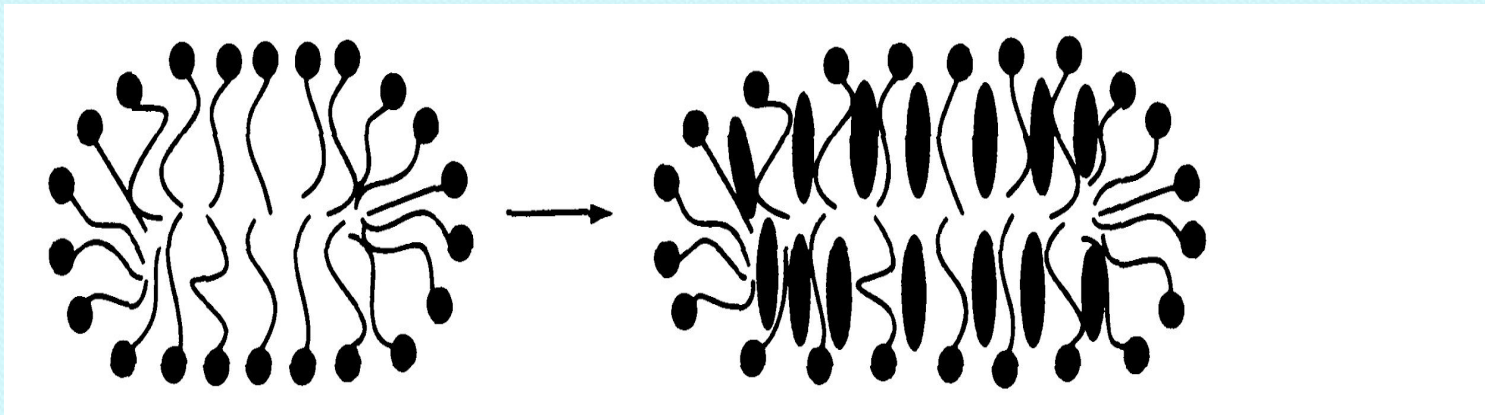
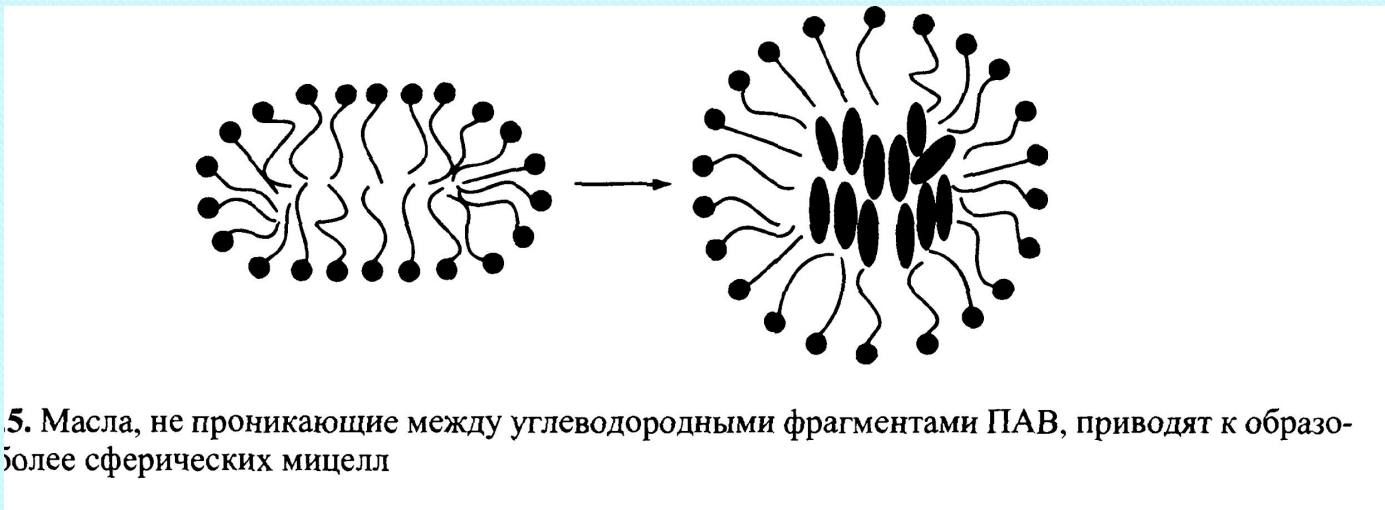


Рис. Масла, проникающие в углеводородный слой ПАВ приводят к образованию удлиненных мицелл



5. Масла, не проникающие между углеводородными фрагментами ПАВ, приводят к образованию более сферических мицелл

# Способы включения солюбилизата в пластинчатые мицеллы и липидные бислои

Исследование дифракции рентгеновских лучей в концентрированных растворах ПАВ, содержащих солюбилизат, показали, что растворение углеводов вызывает увеличение расстояния между смежными слоями углеводородных цепей  $d_1$ . Образуется прослойка из солюбилизата. Толщина водной прослойки  $d_2$  не изменяется.

В случае полярных солюбилизатов расстояния  $d_1$  и  $d_2$  не изменяется, однако возрастает расстояние между заряженными полярными группами.

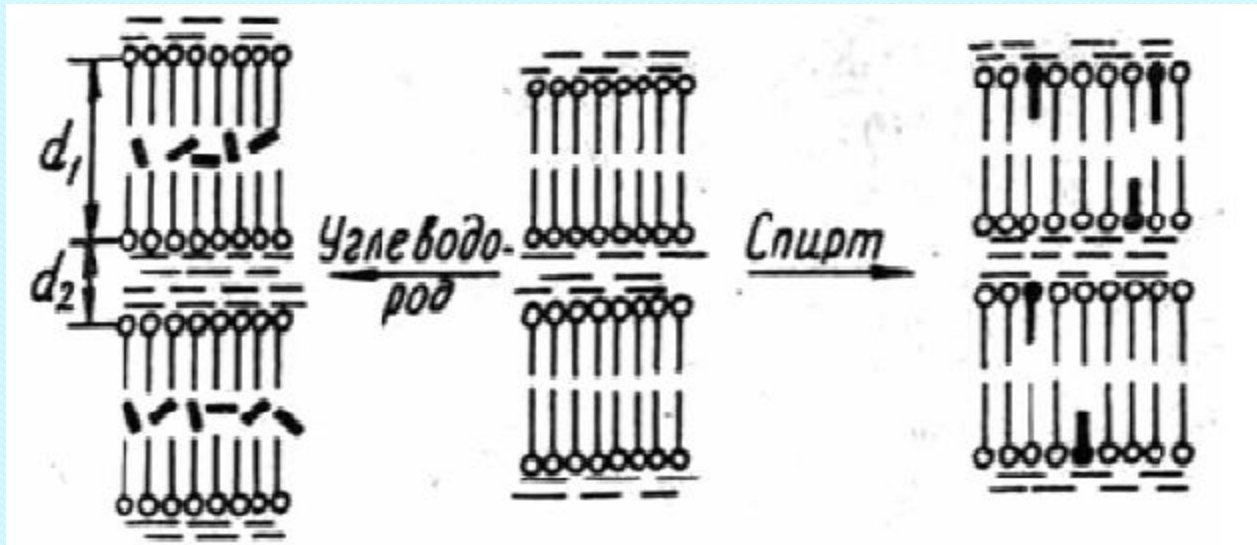


Рис. 3. Солюбилизация углеводов и алифатического спирта в пластинчатых мицеллах.

# Влияние органических добавок на структуру мицелл

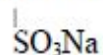
## различного типа

Таблица 1.1

Изменение размеров и гидродинамических характеристик мицелл некоторых ПАВ при солюбилизации лимонена, используемого в косметических отдушках

ПАВ	$C_{\text{ПАВ}} \times 10^3$ , моль/л	$C_{\text{лимонена}} \times 10^3$ , моль/л	Средний радиус, нм	Мицел- лярная масса	Коеф-т диффузии, см <sup>2</sup> /с
ДАЭСС*	1,53	1,2	280	55340	7,6
	1,69	2,4	290	61484	7,4
	2,25	2,4	290	61484	7,2
	2,82	3,6	350	108080	6,0
	3,95	4,7	390	14954	—
ОДАПБ**	0,63	1,2	390	14954	5,6
	1,58	1,2	430	20043	5,0
	3,15	2,4	430	20043	5,0
	4,7	2,4	480	27880	4,4
	6,3	3,6	490	29659	4,0
ОДЛ***	0,7	1,2	260	—	8,2
	1,7	1,2	280	55340	7,6
	3,5	1,2	300	—	7,2

\* ДАЭСС — динатрийалкилетоксисульфосукцинат:  
 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{COCH}_2\text{CHCOONa}$



\*\* ОДАПБ — октадеканамидопропилбетаин:  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

\*\*\* ОДЛ — октадецил-трис-полиоксиэтиленаммония лактат:  
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3) \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$ ,  
 где  $\text{R}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ ,  $\text{R}_2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ,  $\text{R}_3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ ,  
 $x + y + z = 5$ .

Характер и степень перестройки мицеллярных структур при солюбилизации олеофильных веществ в растворах ПАВ определяются:  
 - типом мицелл;  
 - природой и концентрацией добавки.

### Сферические мицеллы

Солюбилизация углеводородов растворами ПАВ, содержащих сферические мицеллы, вызывает увеличение вязкости и светорассеяния, снижение коэффициента диффузии. Это указывает на повышение мицеллярной массы и размера мицелл.

# асимметризации сферических мицелл в растворах ПАВ.

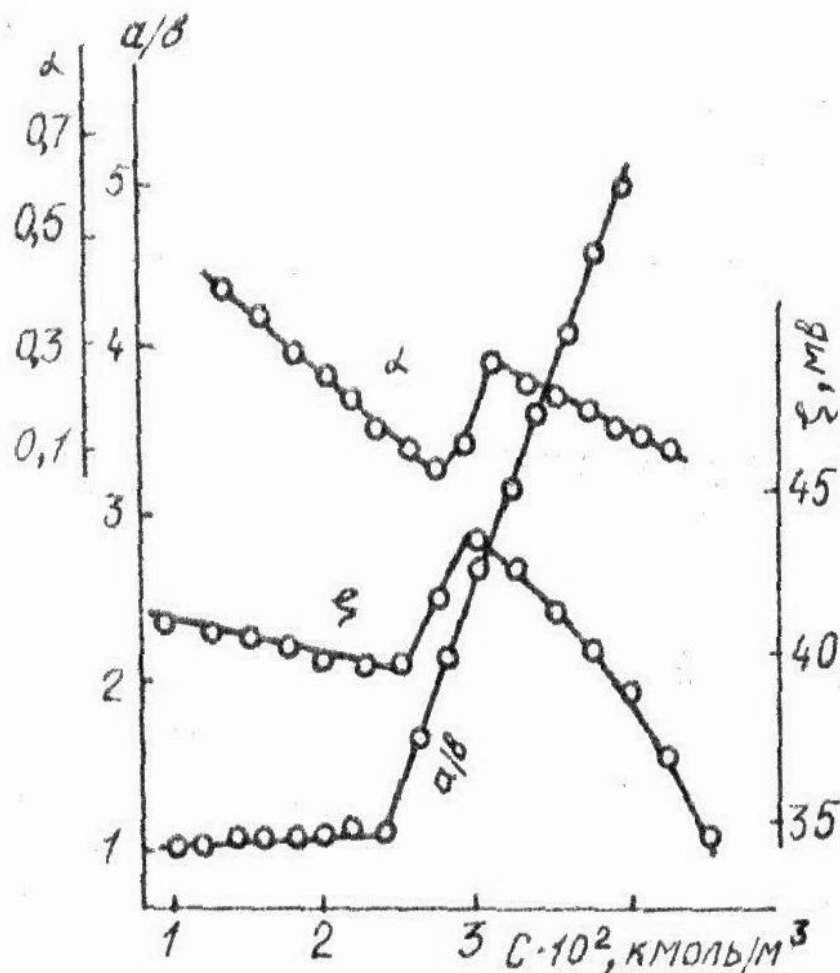


Рис. 4. Зависимость соотношения полуосей ( $a/b$ ),  $\zeta$ -потенциала и степени ионизации ( $\alpha$ ) мицелл СРС от концентрации солюбилизированного  $\alpha$ -нафтола ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ПАВ}} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$ ).

Введение органических веществ по-разному влияет также на форму сферических мицелл в растворах ПАВ.

Добавки органических соединений типа  $\alpha$ -нафтола,  $\alpha$ -нафтиламина, бутиловых эфиров  $n$ -аминобензойной и  $n$ -оксибензойной кислот и др. при введении в растворы катионных ПАВ при концентрации, меньшей  $\text{ККМ}_2$  приводят к перестройке сферических мицелл в несферические. Изменение формы мицелл наблюдается при определенной критической концентрации ( $C_{\text{кр}}$ ), которая определяется соотношением органической добавки и ПАВ.

Такие изменения характерны для органических добавок, образующих водородные связи с противоионами ПАВ и усиливающих гидрофобные взаимодействия.

Солюбилизация *n*-октана, *n*-декана, толуола, нитро- и хлорбензола, которые не способны образовывать водородные связи с ПАВ, практически не влияет на плотность упаковки молекул ПАВ в мицеллах и их гидрофобное взаимодействие, не изменяют форму мицелл.

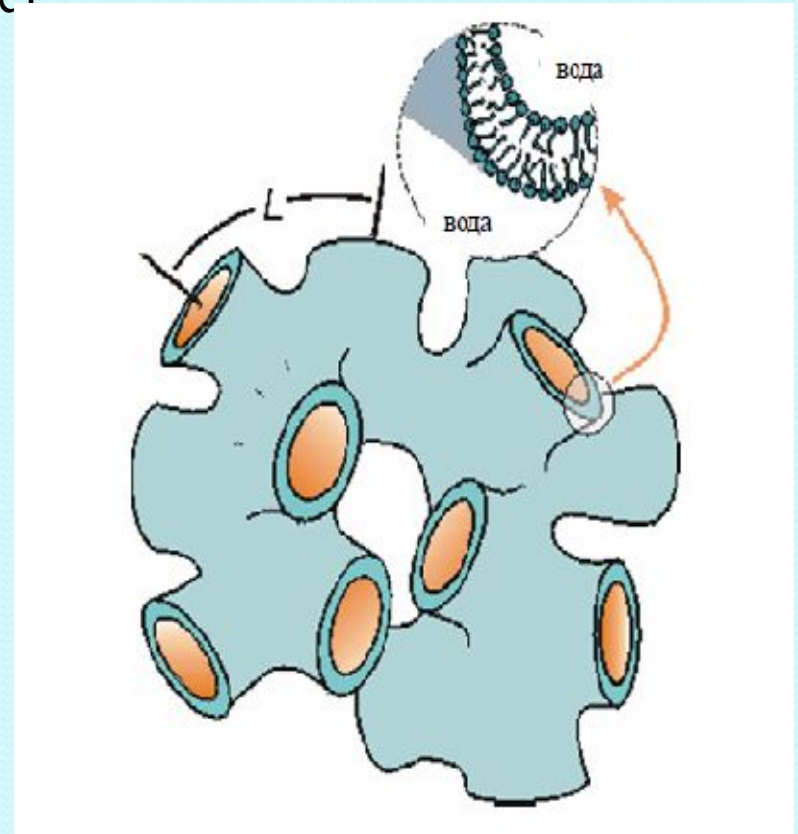
Присутствие водорастворимых или ограниченно растворимых органических соединений может, с одной стороны, уменьшать размер и концентрацию мицелл, а, с другой - существенно повышать солюбилизационную емкость по отношению к углеводородам. При этом полярный солюбилизат (его роль нередко выполняют спирты  $C_2-C_7$ ) часто играет роль синергической добавки — так называемого соПАВ, которая служит для получения наполненной углеводородом солюбилизированной системы с внешней водной фазой, называемой прямой *микроэмульсией*.

## Пластинчатые мицеллы

В области существования пластинчатых мицелл солюбилизация может приводить к глубоким изменениям мицеллярной структуры, что подтверждается уменьшением вязкости мицеллярных растворов в присутствии солюбилизаторов. Так, **солюбилизация углеводов** в 10 %-м водном растворе олеата натрия ПАВ, образующих пластинчатые мицеллы, вызывает **разжижение системы**. Эти эффекты объясняются превращением пластинчатых мицелл в меньшие по размеру симметричные сферические (или сфероидальные)

**Введение полярных солюбилизаторов, например, гексилового спирта, способно резко загущать систему.** Это указывает на увеличение размера и асимметричности мицелл мыла и вызывает усиление структурированности системы, что обусловлено возникновением вязкой гексагональной мезофазы, состоящей из цилиндрических мицелл.

Также могут возникать биконтинуальные структуры, строением напоминающие пористую губку (рис. 5), которые часто рассматривают как разновидность микроэмульсии.



*Рис.5. Биконтинуальная структура, образующаяся в концентрированных растворах ПАВ.*

## Термодинамика солюбилизации

Процесс солюбилизации обычно рассматривают как самопроизвольное распределение олеофильного вещества между двумя фазами.

Равновесное распределение солюбилизата между фазами характеризуется отношением мольных долей солюбилизата в мицеллах и в водной фазе, т.е. коэффициентом распределения (см. уравнение 1.2).

Величину  $K_p$  можно принять равной константе распределения.

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln K_p \quad (1.7)$$

Подставляя уравнение (1.7) в выражение второго закона термодинамики, получим

$$-RT \ln K_p = \Delta H_s^\circ - T \Delta S_s^\circ$$

или

$$\ln K_p = \Delta S_s^\circ / R - \Delta H_s^\circ / RT \quad (1.8)$$

где  $\Delta S_s^\circ$  и  $\Delta H_s^\circ$  — стандартные энтропия и энтальпия процесса солюбилизации.

Уравнение (1.8) показывает, что  $\ln K_p$  линейно зависит от обратной абсолютной температуры, что позволяет по температурной зависимости коэффициента распределения рассчитывать значения энтальпии и энтропии солюбилизации.

Экспериментально установлено, что энтальпия процесса солюбилизации углеводов в мицеллярных растворах мыл положительна  $\Delta H_s^\circ \approx 4-20$  кДж/моль,  $\Delta S_s^\circ \sim 30-100$  Дж/моль·К,  $\Delta G_s^\circ$  составляет от  $-17$  до  $-25$  кДж/моль.

- При солюбилизации спиртов наблюдается отрицательное изменение энтальпии. Это приводит к возникновению в системе благоприятного энергетического фактора, обусловленного специфическим взаимодействием полярных групп солюбилизата и ПАВ (ион-дипольное взаимодействие и образование водородных связей), усиливающее гидрофобное взаимодействие.
- **Процесс солюбилизации, как и мицеллообразование, является энтропийным по своей природе, т. е. его движущая сила — положительное изменение энтропии.** Молекулы углеводов в водной среде промотируют структурообразование растворителя, а именно возникновение дополнительных водородных связей между молекулами воды, в результате чего вокруг неполярных молекул возникает льдоподобная оболочка из структурированной воды. Внутримицеллярное растворение углеводов сопряжено с разрушением «айсберговых» структур.



Таблица 1.2

Изменение энергии Гиббса (кДж/моль) при переносе спиртов из водного окружения в мицеллы SDS

Методы определения	Пропанол	Бутанол	Пентанол	Гексанол	Гептанол
ЯМР	-2,9	-5,2	-6,4	-13,0	
Калориметрия	-6,5	-8,0	-11,0	-13,14	-15,8
Газовая хроматография		-7,7	-9,8	-12,6	-15,1
Объемные измерения		-7,7	-9,7	-12,6	-15,2
	-4,9	-7,9	-10,4	-13,1	
		-8,7	-11,1		
Тушение флуоресценции				-13,1	

Удлинение углеводородной цепи на одну метиленовую группу приводит к росту энергии Гиббса примерно на 2 кДж/моль.

**Процесс солюбилизации, как и мицеллообразование, обусловлен гидрофобными взаимодействиями и связан со структурными изменениями растворителя при переходе гидрофобных молекул из водной фазы в мицеллы и носит преимущественно энтропийный характер.**

# Влияние различных факторов на солюбилизацию

Процесс солюбилизации обусловлен многообразием факторов, зависящих:

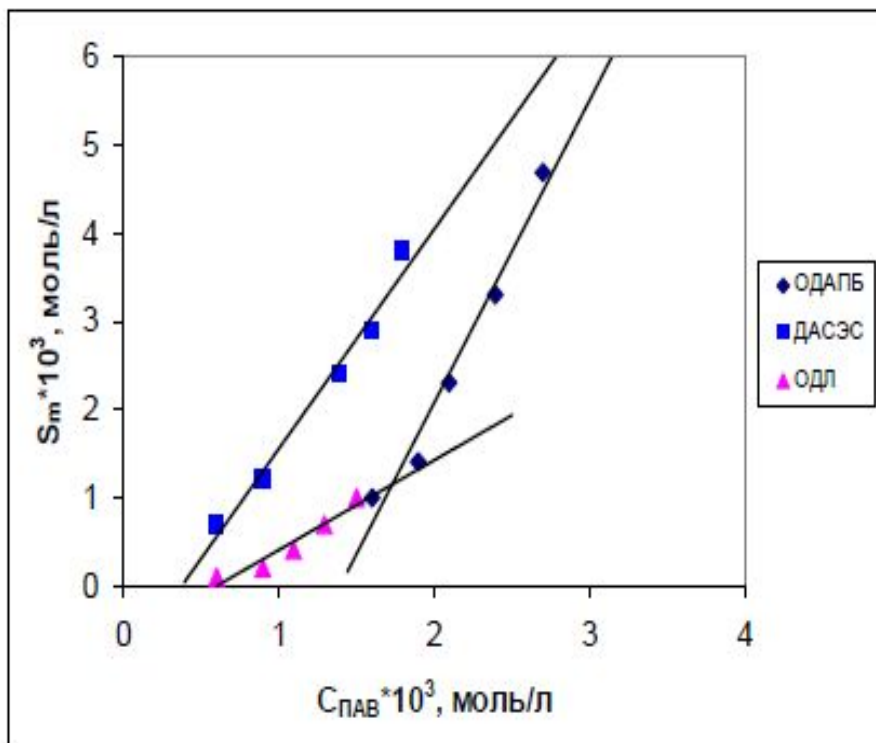
- от свойств, строения, молекулярной природы ПАВ;
- от природы солюбилизата и растворителя;
- от добавок полярных и неполярных веществ, полимеров, электролитов, температуры.

Эти факторы оказывают влияние на ККМ, размер и форму мицелл, что, в свою очередь, влияет на внутримицеллярную растворимость.

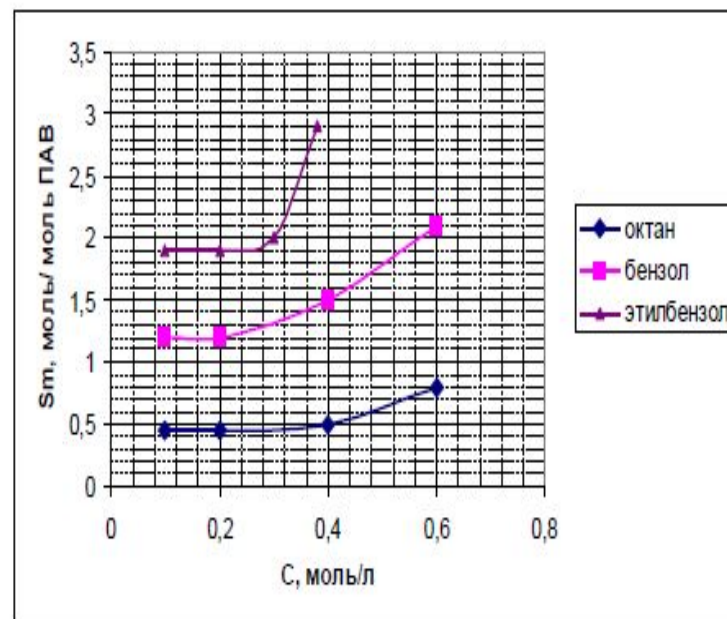
Солюбилизирующая способность растворов ПАВ увеличивается во всех случаях, когда те или иные изменения молекулярной структуры приводят к повышению гидрофобных свойств их молекул. ***Sm*** растворов ПАВ возрастает при увеличении длины углеводородного радикала (рис.7).

## Концентрация и природа ПАВ

Солюбилизующая способность возрастает при повышении концентрации ПАВ. Характер концентрационной молярной солюбилизации  $S_m$  различным для конкретных систем (рис.5 и рис.6)



**Рис. 6.** Изотермы солюбилизации лимонена водными растворами ионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые цепи.

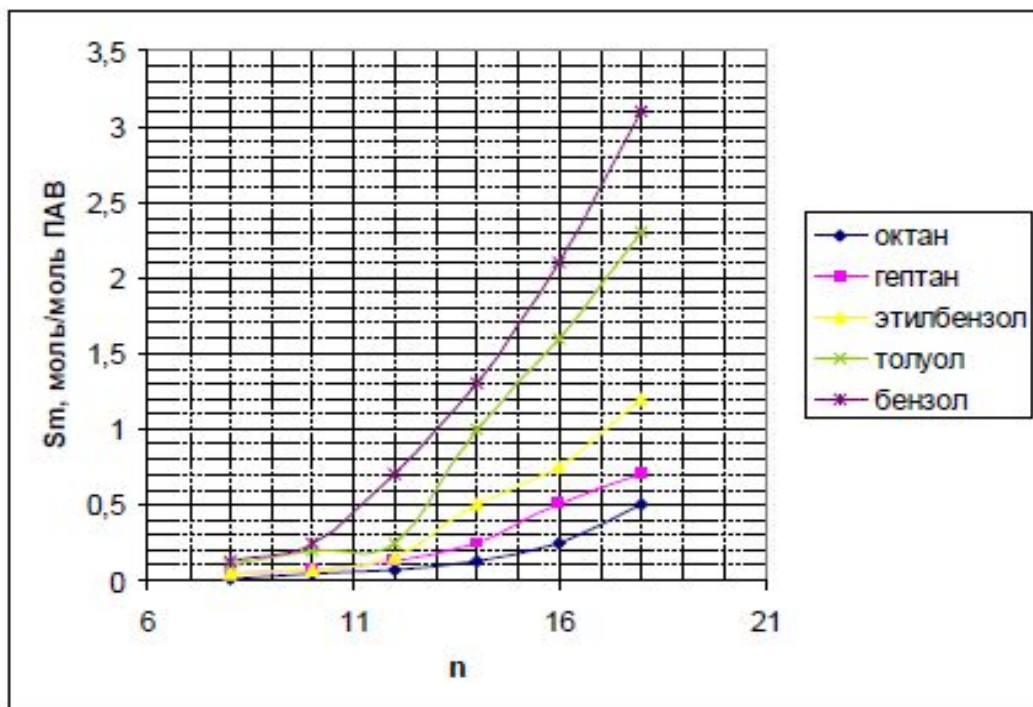


**Рис. 7.** Зависимость молярной солюбилизации углеводородов от концентрации олеата натрия.

## Влияние длины углеводородного радикала

Солубизирующая способность растворов ПАВ увеличивается во всех случаях, когда те или иные изменения молекулярной структуры приводят к повышению гидрофобных свойств их молекул.

$S_m$  растворов ПАВ возрастает при увеличении длины углеводородного радикала (рис.7).



**Рис.8.** Солубилизация углеводородов в 0,1 М растворах натриевых мыл в зависимости от длины цепи.

## Строение углеводородного радикала

Солубилизирующая способность снижается при введении в углеводородный радикал полярных групп, кратных связей, гетероатомов, т. е. при снижении его гидрофобности.

## Природа полярной группы и противоионов

Внутри классов анионных и катионных ПАВ природа полярной группы и противоионов слабо влияют на солубилизацию. Однако при переходе от анионоактивных к катионоактивным ПАВ при одинаковом углеводородном радикале наблюдается заметное повышение солубилизирующей способности. Высокой солубилизирующей способностью обладают неионогенные ПАВ.

## Добавки электролитов и неэлектролитов

Влияние различных добавок на солубилизацию обусловлено воздействием их на свойства мицелл (размер, форму, степень диссоциации и гидратации полярных групп).

Введение электролитов в растворы коллоидных ПАВ вызывает понижение их эффективной степени диссоциации и гидратации, т. е. происходит гидрофобизация мицелл. Поэтому **солубилизация неполярных веществ при введении электролитов обычно заметно возрастает.**

Солубилизация полярных органических веществ при введении электролитов, как правило, уменьшается, т.к. присутствие электролитов понижает их растворимость. Введение неионных гидрофильных полимеров (например, поливинилового спирта или полиэтиленоксида) мало влияет на солубилизирующую способность растворов ПАВ.

## Природа солюбилизата

Внутримицеллярная растворимость органических веществ зависит от их олеофильности, на которую влияет длина углеводородной цепи, циклизация, разветвление, наличие полярных групп, кратных связей.

### ***Солюбилизация повышается при уменьшении олеофильности растворяемого вещества.***

Внутримицеллярная растворимость углеводородов при прочих равных условиях повышается:

- 1) при уменьшении длины цепи у нормальных парафинов или алкильного заместителя в бензольном кольце (*n*-гептан > *n*-октан; толуол > этилбензол);
- 2) при циклизации углеводородной цепи и с появлением ароматического цикла (толуол > *n*-гептан; этилбензол > *n*-октан).
- 3) при разветвлении углеводородного радикала.

Увеличение олеофильности растворяемых веществ должно, казалось бы, способствовать повышению их растворимости в мицеллярной микрофазе ПАВ – вода. Однако, из приведенных данных видно, что *S<sub>m</sub>* напротив снижается.

Увеличению олеофильности добавки повышает ее сродство к мицеллярной фазе. Однако при этом наблюдается снижение истинной растворимости добавки в водной фазе и, хотя равновесие распределения смещается в сторону перераспределения в мицеллы, общая растворимость (предельная молярная солюбилизация) нередко снижается.

## Зависимость $S_m$ от структуры мицелл

- Мицеллярные растворы полидисперсны и характеризуются равновесным распределением мицелл по размерам и форме.
- Каждый «сорт» мицелл обладает определенной  $S_m$ , причем увеличение размера мицелл и объема их углеводородной части повышает их «олеофильную емкость».
- С повышением концентрации раствора ПАВ самопроизвольная перестройка мицелл смещает равновесие в сторону образования более крупных и более олеофильных (несферических, в пределе пластинчатых) мицеллярных агрегатов, что проявляется в повышении  $S_m$  раствора. Такая перестройка может происходить в достаточно узких интервалах концентраций, между которыми лежат области существования мицелл преимущественно одного типа с характерной для них олеофильностью. В подобных случаях часто наблюдается изменение  $S_m$  раствора с концентрацией ПАВ

# Солюбилизация в обратных мицеллах ПАВ

## Строение обратных мицелл ПАВ

- Обратные мицеллы ПАВ в неполярных растворителях представляют собой ассоциаты молекул ПАВ, внутренняя часть которых образована полярными группами, а внешний слой – углеводородными цепями.
- Процесс мицеллообразования в неполярной среде описывается двумя моделями:
- 1) в рамках модели действия масс, предполагающей существование равновесия между неагрегированными молекулами ПАВ и мицеллами по типу «все или ничего»;
- 2) ступенчатой моделью, согласно которой в растворе присутствует набор агрегатов с различным числом агрегации, находящихся в
- равновесии друг с другом.



## **Размер и форма обратных мицелл тесно связаны с механизмом мицеллообразования:**

в случае механизма действия масс мицеллы имеют форму, близкую к сферической,

в случае ступенчатого механизма преобладают вытянутые стержнеобразные или ламеллярные структуры.

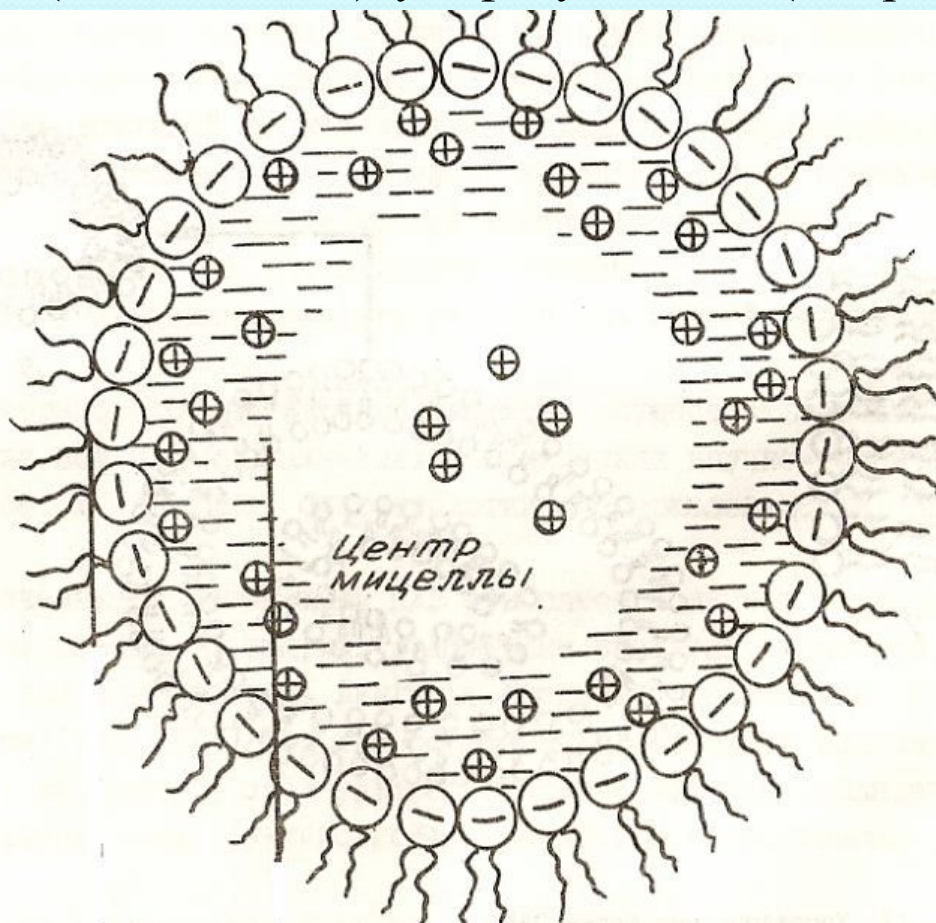
Линейные размеры обратных мицелл не превышают нескольких нанометров.

Мицеллы, которые образуются по механизму действия масс, характеризуются обычно узким распределением по размерам и форме, не зависящим от концентрации ПАВ. Эта закономерность распространяется главным образом на системы с анионными ПАВ.

В случае ПАВ, ассоциирующих по ступенчатому механизму (как правило, это катионные ПАВ, металлические мыла), мицеллы являются полидисперсными, причем распределение сдвигается в сторону более крупных ассоциатов с увеличением концентрации ПАВ.

# Свойства обратных мицелл АОТ

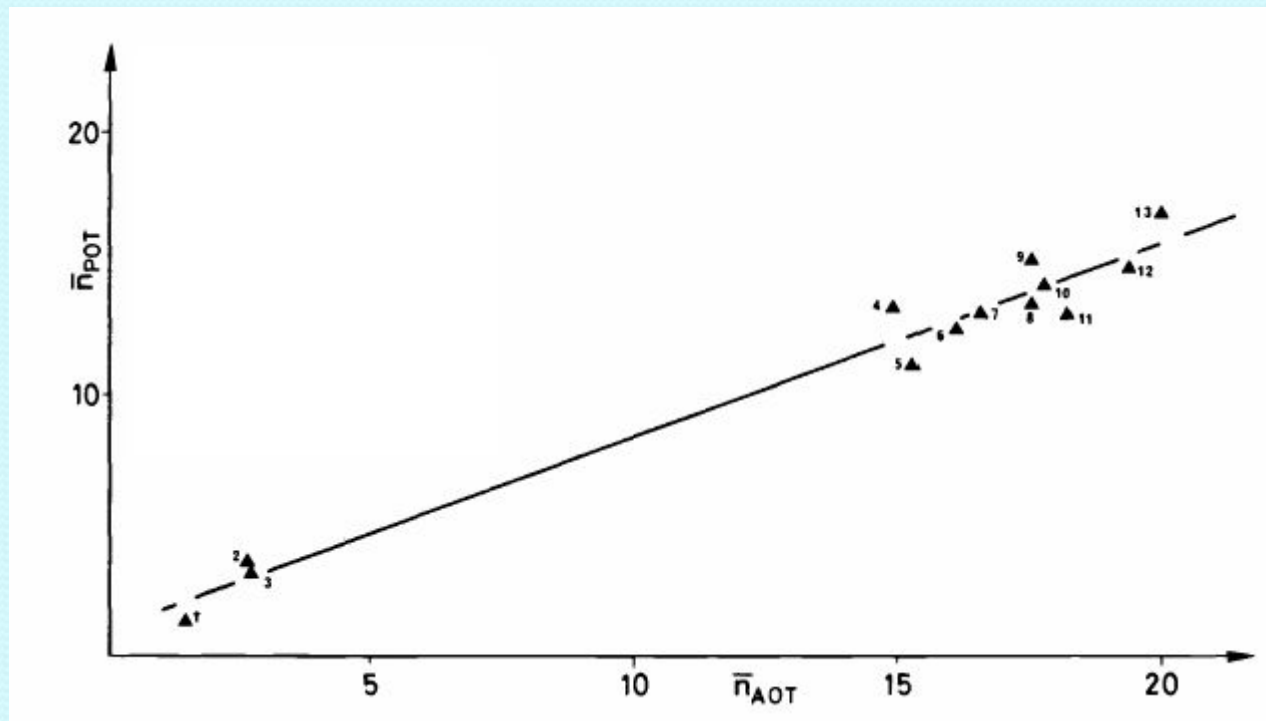
Свойства обратных мицелл хорошо изучены на примере или Na соли ди (2-этилгексил)сульфосукцината («Аэрозоль ОТ» или АОТ).



Мицелла состоит из периферийной части, образованной углеводородными радикалами молекул АОТ и полярного ядра, которое может солюбилизовать значительное количество воды и электролитов. По сравнению с мицеллами в водной среде обратные мицеллы характеризуются более низкими числами агрегации. Число агрегации мицелл АОТ в воде при  $25^{\circ}\text{C}$  равно 30–36. Для обратных мицелл в углеводородах в отсутствие добавок число агрегации редко превышает 20.

*Рис.9. Структурная модель обратной мицеллы АОТ.*

## Влияние природы органического растворителя на средние числа агрегации в обратных мицеллах.



**Рис. 10.** Корреляция между средними числами ассоциации  $n$  АОТ и ди(2-этилгексил)фосфата натрия в разных органических средах (25 °С): 1 — трет-амиловый спирт, 2 — этилацетат, 1,4-диоксан, 4 — гексан, 5 — бензол, 6 — пентан, 7 — 2,2-диметилбутан, 8 — 3-метилпентан, 9 — 2,3-диметилбутан, 10 — циклогексан, 11 — тетрахлорметан, 12 — 2,4-диметилпентан, 13 — 2-метилпентан.

**Числа ассоциации ПАВ снижаются симбатно росту полярности растворителя.**

При концентрации 0,2 моль/л в изооктане АОТ может солюбилизировать около 130 молей воды на моль ПАВ. Это соответствует достаточно высокой объемной доли воды в углеводороде — около 0,45. Такая система, по сути, представляет собой обратную микроэмульсию.

# Солюбилизация воды и электролитов в обратных мицеллах ПАВ

Солюбилизация воды растворами ПАВ в неполярных растворителях приводит к уменьшению асимметричности агрегатов, они приобретают почти сферическую форму. Это влечет увеличение их размера, молекулярной массы за счет образования внутри обратной мицеллы заполненной водой микрополости. Например, в обратных мицеллах Аэрозоля ОТ в изооктане увеличение молярного соотношения  $[H_2O]/[AOT]$  от 0 до 50 приводит к росту гидродинамического радиуса мицелл от 17 до 120 Å.

## Микросреда внутренней полости обратных мицелл

Вода, заполняющая внутреннюю полость обратных мицелл, отличается по своим физико-химическим свойствам от объемной воды.

Масштаб различий определяется *степенью гидратации* обратных мицелл  $W$ .

$$W = [H_2O]/[AOT]$$

При малых значениях  $W$  (порядка нескольких единиц) свойства мицеллярной и объемной воды сильно различаются. При этом количество прочно связанной воды составляет 4–10 молекул на молекулу ПАВ. Так называемая «свободная» вода внутри обратных мицелл появляется только после завершения гидратации ПАВ. Например, при малых значениях  $W$  вязкость воды превышает вязкость объемной воды более чем в 200 раз.

# Влияние типа катиона и аниона на солюбилизацию в обратных мицеллах ПАВ

- Солюбилизирующая способность мицелл ионогенного ПАВ в неполярных растворителях зависит от вида входящих в него ионов. Теплота солюбилизации и предельное количество воды, солюбилизированное натриевой, кальциевой и алюминиевой солями диалкилсульфосукцината меняются в ряду:  $Al > Ca > Na$ .
- Солюбилизация воды мицеллами АОТ определяется взаимодействием между молекулами воды и катионом ПАВ в мицелле, которое протекает по ион-дипольному или координационному механизму.
- Количество солюбилизированной воды уменьшается с ростом полярности органического растворителя из-за его конкуренции за молекулы воды и меньших чисел агрегации ПАВ в более полярном растворителе.

# Зависимость солюбилизующей способности обратных мицелл от типа электролита

На солюбилизацию в обратных мицеллах АОТ влияет тип вводимого в раствор катиона и аниона электролита.

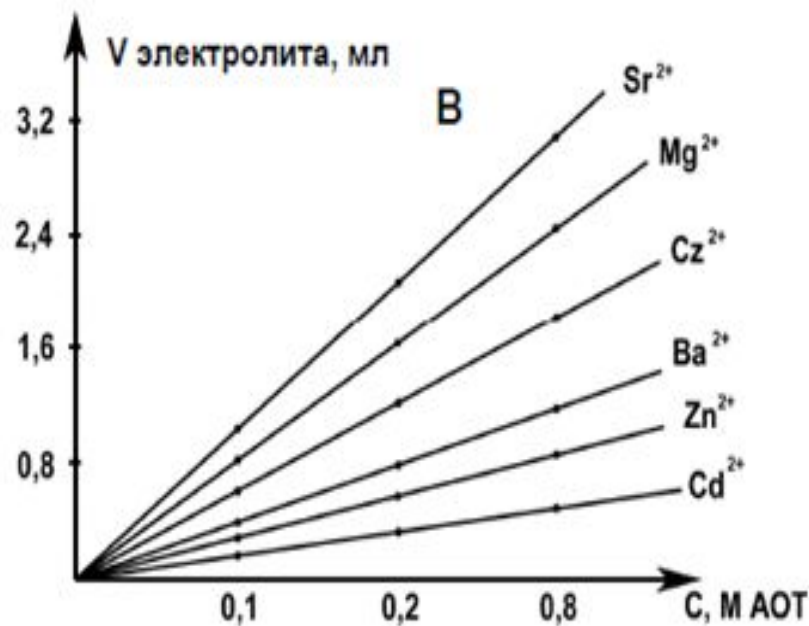
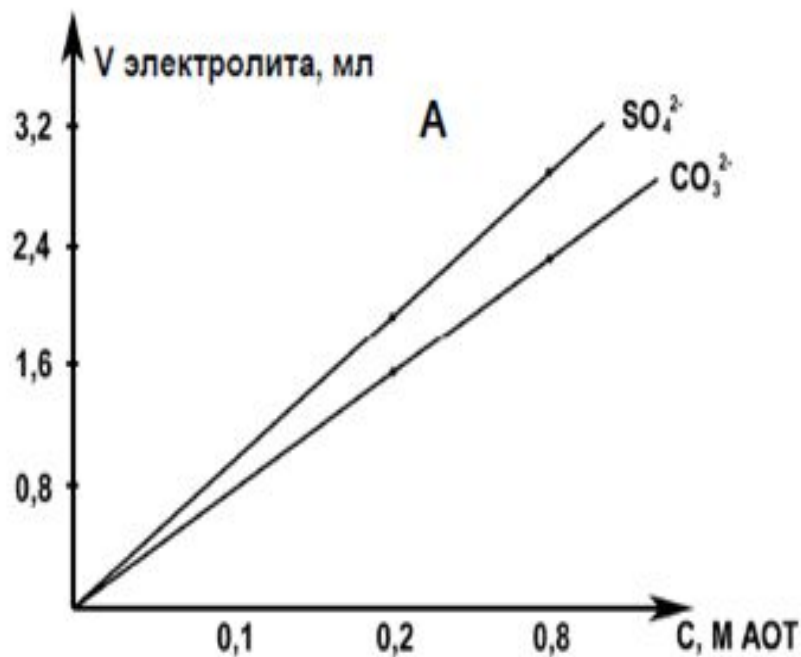


Рис. 11. Солюбилизация солей в обратных мицеллах АОТ в толуоле: влияние типа аниона (А) и катиона (В).

## Значение pH внутренней полости обратных мицелл

Внутренняя полость гидратированных обратных мицелл характеризуется высокой концентрацией электрических зарядов в силу ионизации полярных групп в молекулах ПАВ. Вследствие этого локальное значение pH водной полости может существенно отличаться от величины pH солюбилизированного водного раствора.

Трансляционная подвижность протонов в дискретной среде обратных мицелл примерно в 40 раз ниже, чем в объемной водной среде.

## Реакционная способность воды, солюбилизированной обратными мицеллами

Скорость химических реакций с участием воды, как правило, резко возрастает при переходе от водного раствора к системе гидратированных ОМ, причем эффект ускорения может достигать  $10^6$  и более раз.

Эффект ускорения в основном обусловлен высокой реакционной солюбилизированной воды.

Наибольшей реакционной способностью обладает вода, либо участвующая в гидратации полярных групп молекул ПАВ, либо появляющаяся непосредственно после завершения гидратации.

Дальнейшее добавление воды приводит к образованию водородных связей между самими молекулами воды, участвующих в первоначальной гидратации ПАВ.

## Распределение молекул и ионов солюбилизатора в обратных мицеллах

- Присутствие молекул или ионов солюбилизатора в водной полости обратных мицелл значительно изменяет их физико-химические характеристики и форму. Солюбилизированные молекулы или ионы отнимают воду у молекулы ПАВ и образуют свою гидратную оболочку.
- Распределение солюбилизированных молекул в обратных мицеллах может быть **статистическим (пуассоновским)** и **кооперативным**, когда вследствие сил притяжения **гостевые молекулы преимущественно концентрируются в пределах отдельных мицелл**, оставляя другие незаполненными, и одиночными, когда вследствие действия сил отталкивания новая молекула солюбилизатора заполняет свободную мицеллу.

### Взаимодействие между обратными мицеллами

- Для понимания реакционной способности мицелл большое значение имеют процессы массообмена солюбилизатором. Обмен молекул между мицеллами, может протекать по двум механизмам: через образование переходного диаметра при столкновении мицелл или путем диффузии обменивающихся частиц через бислой ПАВ в месте контакта мицелл.



# Синтез ультрадисперсных частиц в организованных формах ПАВ

Упорядоченные образования ПАВ, к которым относятся прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии, везикулы, полимерные везикулы, монослои, нанесенные на подложку (пленки Ленгмюра-Блоджетт), бислойные липидные мембраны, позволяют проводить разные синтезы и могут включать в себя ультрадисперсные частицы (УДЧ), обладающие энергонасыщенностью, реакционной способностью и квантовыми эффектами.

- Микрогетерогенная водно-углеводородная среда, содержащая те или иные самоорганизованные структуры ПАВ, позволяет осуществлять в них различные реакции. Это объект науки, называемой **химией мембраноподобных систем**. Термин отражает сходство упорядоченных образований ПАВ с биомембранами в смысле выполнения трех основных функций биомембран: обособления клеток и отдельных ее частей, обеспечения селективного и направленного транспорта ионов и резкого увеличения скорости реакций при общей низкой концентрации реагентов.
- Химия мембраноподобных систем позволила осуществить многие инновационные подходы на важнейших направлениях научно - технологического прогресса - в энергетике, биотехнологии, материаловедении, информатике.

## Образование ультрадисперсных частиц в мембраноподобных системах

Мембраноподобные системы	Способы получения частиц	Методы, подтверждающие наличие УДЧ
Обратные мицеллы АОТ (0.2 М) – гептан- вода, АОТ: вода = 8:1; полиэтиленоксид ПЭГ-25 (0.2 М), гептан/вода	Частицы $AgCl$ Реакция обмена $AgNO_3$ с $NaCl$	Мутность, рефракция рентген. лучей (МУРР) указывает на монодисперсность частиц $AgCl$ ~60А
Микроэмульсия вода в масле SDS/ изопропанол/ бензол/вода	Частицы $AgCl$ Реакция обмена $AgNO_3$ с $NaCl$	Проточная микроскопия
Микроэмульсия вода в масле Полиоксиэтиленовый эфир/циклогексан или пропан/вода	Частицы $BaCO_3$ , получаемые барботированием $CO_2$ в $Ba(OH)_2$	Размер частицы зависит от состава микроэмульсии.
Микроэмульсия вода в масле АОТ – циклогексан-вода	Частицы $CaCO_3$ , получаемые барботированием $CO_2$ в $Ca(OH)_2$	—(o)—
Простые бислойные везикулы фосфатилхолин, $d = 30$ ч60 нм	Частицы $Ag_2O$ , $AgCl$ , $Ag_2S$ , $CoS$ , $CoCl_2$ , $Fe(OH)_3$ , $CoSiO_3$ , $Ag_2SiO_3$ , получаемые реакцией обмена из соответств. электролитов, локализованных внутри везикул	ЯМР спектроскопия и рентгеноструктурны й анализ

**Путем синтеза в упорядоченных образованиях ПАВ могут быть получены очень активные ультрадисперсные катализаторы, полупроводники и магнитные наночастицы.**

В микроэмульсиях вода/масло образуются частицы Me платиновой группы с диаметром 30 – 50 Å, которые служат катализаторами при жидкофазном гидрировании олефинов.

Ультрадисперсные полупроводники применяются для активируемого светом восстановления воды до водорода. Для этой цели используют соединения  $TiO_2$ ,  $CdS$ ,  $Fe_2O_3$ . Донорами электронов являются тиолы и спирты, катализаторами – Pt, Pd, Rh.

На кафедре коллоидной химии МИТХТ был осуществлен синтез *in situ* ультрадисперсных частиц сульфатов и карбонатов двухвалентных металлов и изучены свойства эластомеров и резин, модифицированных УДН.

Таблица 2.3

## Методы синтеза золей в эластомерах

Метод получения	Частицы	Размер частиц $\text{Ч}10^{-8}, \text{ м}$	Эластомерная матрица
Нейтрализация	$\text{CaCO}_3$	5,2	СКИ, СКД, СКИЛ СКДЛ, тэрмоэласто- пласты ИСТ
	$\text{ZnCO}_3$	2,5	
Ионный обмен	$\text{MgCO}_3$	2,18	СКИ, СКД, СКИЛ, СКДЛ, СКС
	$\text{ZnCO}_3$	2,7	
	$\text{Sr CO}_3$	3,1	
	$\text{Ca CO}_3$	4,2	
Гидролиз алкоксисиланов и конденсация кремниевой кислоты	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4,8	СКИ, БСК-30, латексы, СКН, СКС-С, ДМВП, ЛБК

Направленность изменения свойств каучуков, содержащих УДЧ в низких концентрациях, подобна той, которая наблюдается при введении в каучук обычных наполнителей, типа белой сажи (30–50 масс. долей на 100 масс. долей каучука). Модификация каучука УНД в концентрации 0,4–1,0 масс. долей сопровождается увеличением вязкости, жесткости, ростом скорости релаксации напряжения и его когезионной прочности. Ненаполненные вулканизаты, содержащие микродобавку УНД, характеризуются значительным повышением упруго-прочностных свойств.

# Практическое значение солюбилизации

Солюбилизирующая способность – одно из практически важных свойств, определяющих применение коллоидных ПАВ в технологических процессах и в быту.

- Важную роль играет явление солюбилизации в процессах получения синтетических каучуков и латексов эмульсионным способом. Все стадии процесса полимеризации осуществляются в мицеллах коллоидного ПАВ – эмульгатора, содержащих солюбилизованный мономер.
- Эффект мицеллярного катализа - ускорение или замедление органических реакций в результате солюбилизации реагентов мицеллами ПАВ.
- Использование микроэмульсионных систем вода – ПАВ – углеводород – спирт для полноты извлечения нефти из пластов. Углеводород (керосин, сырая легкая нефть) содержится в солюбилизованном состоянии в смешанных мицеллах.

- Солюбилизация используется при изготовлении эмульсионных смазочных и охлаждающих жидкостей, фармацевтических препаратов и косметических средств.
- Солюбилизация жировых загрязнений – один из факторов моющего действия мыл и синтетических моющих средств.
- Существенна роль солюбилизации в живых организмах – в процессах миграции и усвоения различных олеофильных веществ, например жиров, лекарственных средств, при взаимодействии белков с липидами. Функции солюбилизаторов в этом случае выполняют соли желчных кислот (холевой кислоты и ее производных).