

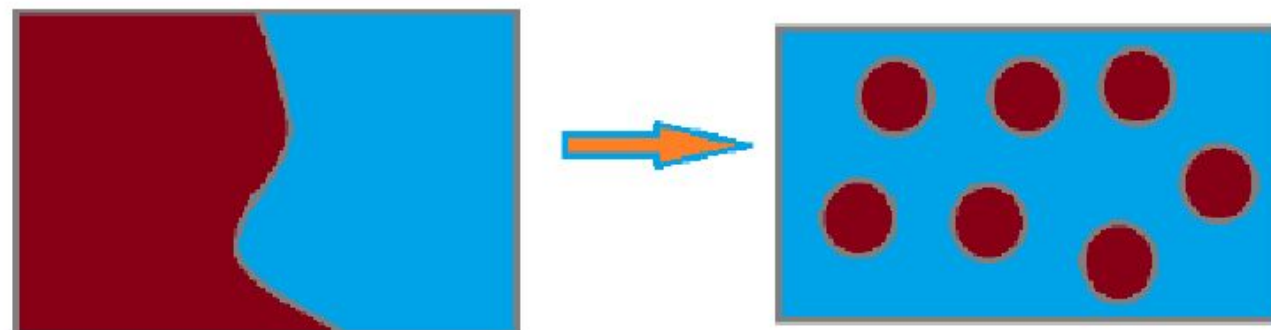
КОЛЛОИДНЫЕ

ПАВ

Коллоидные системы, обладающие термодинамической устойчивостью, называются *лиофильными*. Они образуются при самопроизвольном диспергировании макрофаз.

Рассмотрим теперь условия, при которых происходит самопроизвольное диспергирование (*критерий Ребиндера-Щукина*).

В равновесии система должна иметь минимальную свободную энергию Гельмгольца. Определим изменение свободной энергии при диспергировании одной жидкости в другой, т.е.



при формировании эмульсии.

Свободная энергия, связанная с образованием новой поверхности,

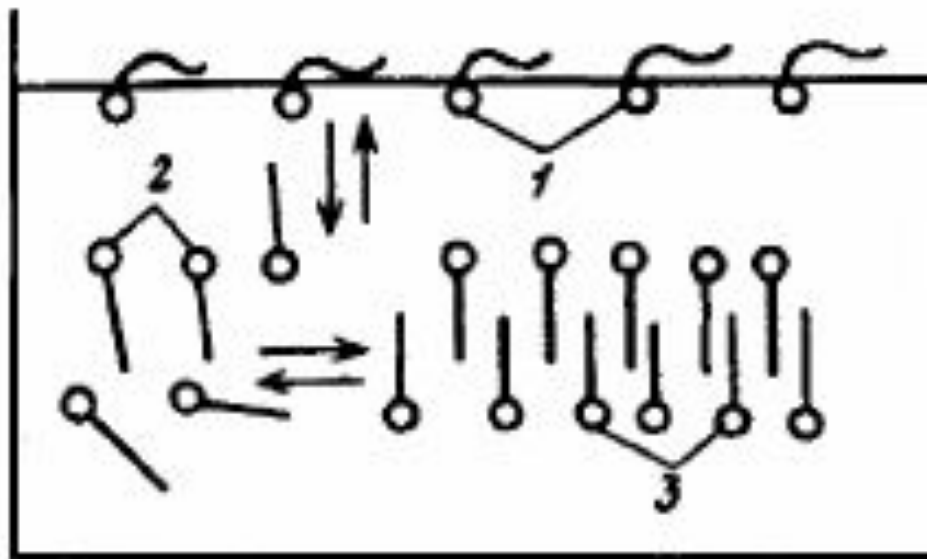
очевидно, равна $4\pi r_d^2 \sigma N_1$, где r_d

- радиус капель, σ - межфазное натяжение, N_1 - число капель. Свободная энергия смешения определяется выражением

$$\mathcal{F}_{\text{mix}} = -T\Delta S = kT \left[N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) + N_2 \ln\left(\frac{N_2}{N_1 + N_2}\right) \right], \quad (1)$$

где N_2 - число молекул дисперсионной среды.

Коллоидные ПАВ могут находиться в трех различных состояниях: на поверхности раздела фаз в виде адсорбционного слоя, в качестве истинного и коллоидного растворов



Состояние коллоидных ПАВ в растворе: 1 – адсорбционный слой на границе раздела фаз; 2 – истинный раствор; 3 – коллоидный раствор (пластинчатая мицелла)

Мицеллообразование в растворах ПАВ

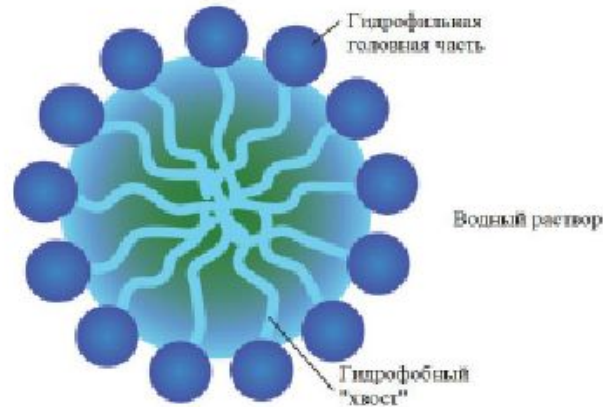
Термин ***мицеллы*** был введен в **1877 г. Нагелем** для агрегатов органических молекул ограниченного размера, но не точной стехиометрии [C.W.von Nageli, Das Mikroskop Theorie und Anwendung desselben., Leipzig 1877].

Существование агрегатов молекул в растворах мыл было установлено **Крафтом** в **1896 г.** [F.Krafft, Ber.Dtsch. Ges. 29, 1334 (1896)].

Первое описание мицелл сурфактантов было дано **Рейхлером** в **1913 г.** [A.Reychler, Zeitschrift fur Chemie und Industrie der Kolloide 12, 277 (1913)]

Мицеллы

При повышении концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) в водном растворе могут формироваться агрегаты их молекул (или их фрагментов - ионов), содержащие большое



(несколько десятков) молекул. Агрегаты имеют сферическую форму и называются *мицеллами* или *мицеллами Гартли-Ребиндера*. **Важно:** Способностью к мицеллообразованию обладают не все ПАВ, только те, что имеют оптимальное соотношение между гидрофобной и гидрофильной частями, что определяется гидрофильно-липофильным балансом. В склонности ПАВ к мицеллообразованию существенную роль играет способность полярных групп экранировать

углеводородное ядро от контакта с водой.

Важно: образование агрегатов молекул ПАВ идет по другим законам, чем образование агрегатов низкомолекулярных неорганических соединений в насыщенных и пересыщенных растворах.

1. Термодинамически выгодно существование мицелл с *определенным числом агрегации m* , тогда как для низкомолекулярных веществ агрегаты характеризуются широким разбросом значений числа молекул в них.

2. Образование мицелл наблюдается при достижении определенного значения концентрации ПАВ – *критической концентрации мицеллообразования – ККМ* (в случае низкомолекулярных неорганических соединений твёрдая фаза (агрегаты) образуется при достижении предела растворимости, для ПАВ – ККМ – предел растворимости).

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, HLB) - характеристика коллоидно-химических свойств ПАВ

1. **Шкала ГЛБ Гриффина** (Griffin W.C.// J.Soc.Cosmetic Chem. **1949**. V.1.P.311-326; 1954. V.5.P.249-262), в которой каждому ПАВ приписывается число в определенном интервале 1 – 40 (по эмульгирующей способности ПАВ).
2. В **1960 г. Д.Дэвис** разработал аддитивную шкалу ГЛБ от 0 до 40, согласно которой каждой группе атомов, входящей в молекулу ПАВ, приписывается групповое число:

ГЛБ = 7 + Σ гидрофильных гр. чисел + Σ гидрофобных гр. Чисел

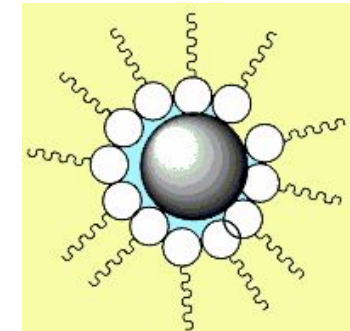
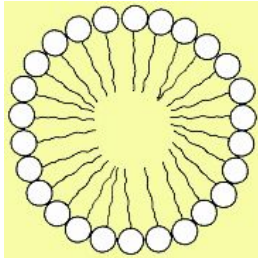
$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln C_B / C_M$$

$$A = k_B T \ln C_B / C_M$$

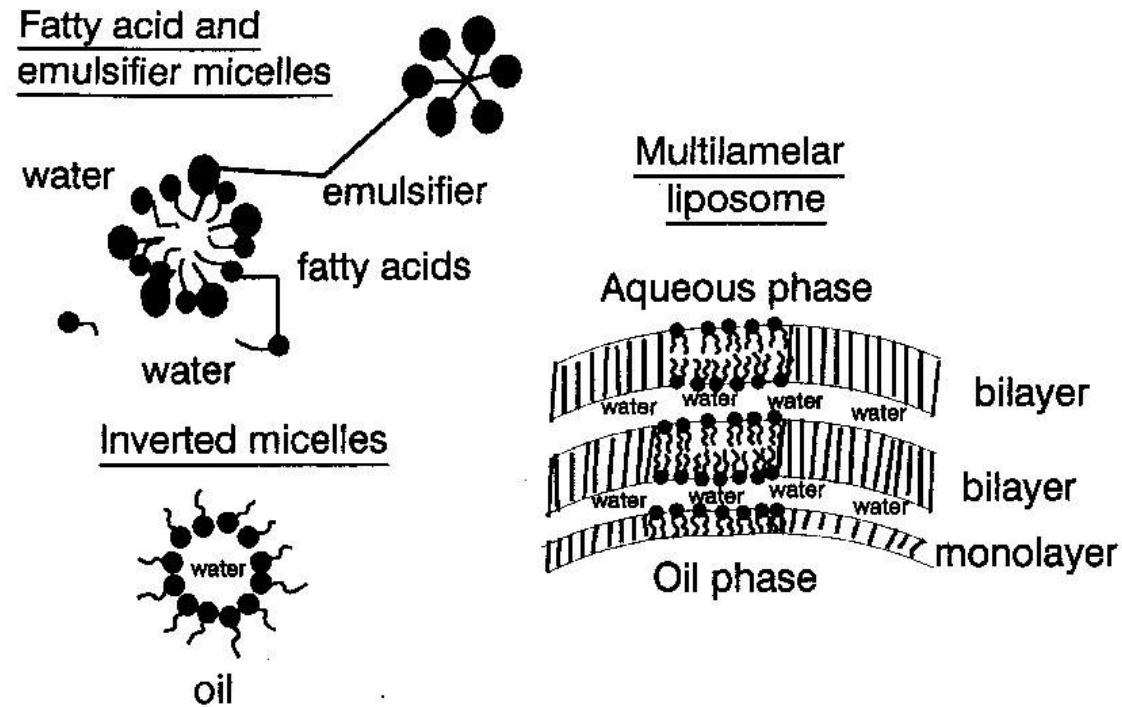
$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 A / (k_B T)$$

$$\Sigma q_i = 0,36 A / (k_B T)$$

Прямые мицеллы - это агрегаты ПАВ в непрерывной водной фазе, в которых гидрофильные фрагменты молекул ПАВ направлены к воде, а углеводородные фрагменты составляют гидрофобное ядро мицеллы.



Обращенные мицеллы (inverted, reversed micelles)- агрегаты ПАВ в непрерывной органической фазе, в которых гидрофильные фрагменты молекул ПАВ направлены вовнутрь мицеллы, образуя полярное ядро, а углеводородные фрагменты направлены в объем органической фазы.



Мицеллы Гартли – Ребиндера – сферические мицеллы

Мицеллы Мак Бена – пластинчатые мицеллы

Жидкие кристаллы – системы с упорядоченным расположением молекул, обладающие оптической анизотропией и механическими свойствами, промежуточными между истинными жидкостями и твердыми телами.

**истинный
раствор**

↔

**сферические
мицеллы**

↔

**анизометрические
мицеллы**

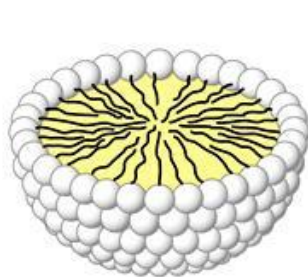
↔

гель

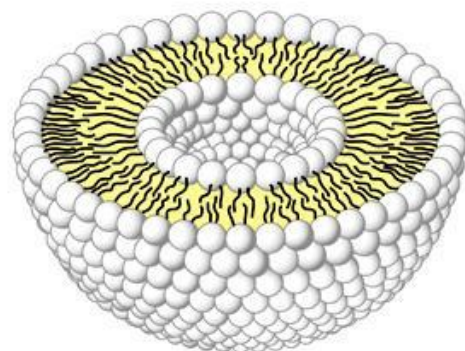
↔

**кристаллы в
растворе**

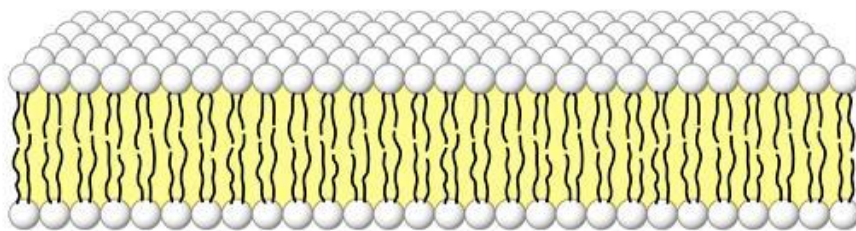
Мицеллы



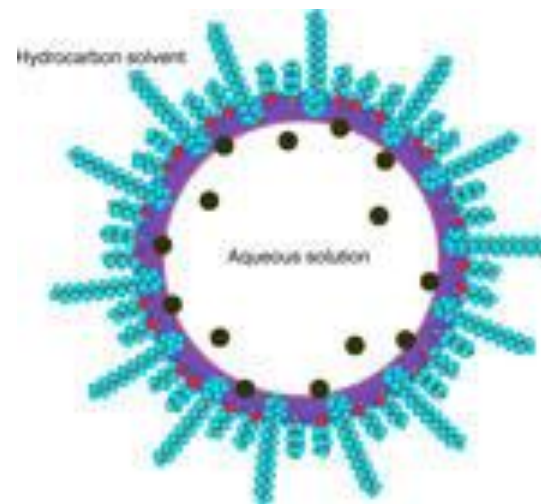
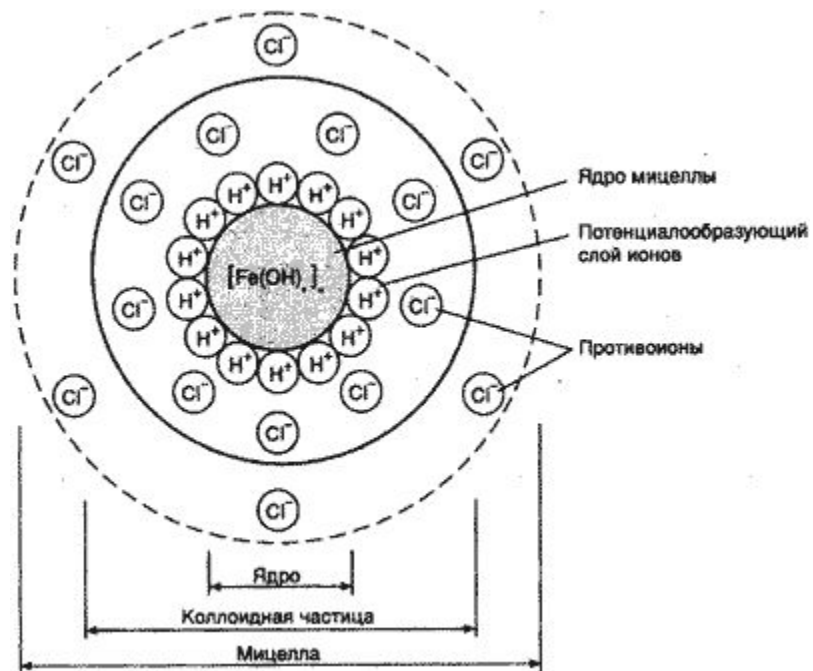
Micelle

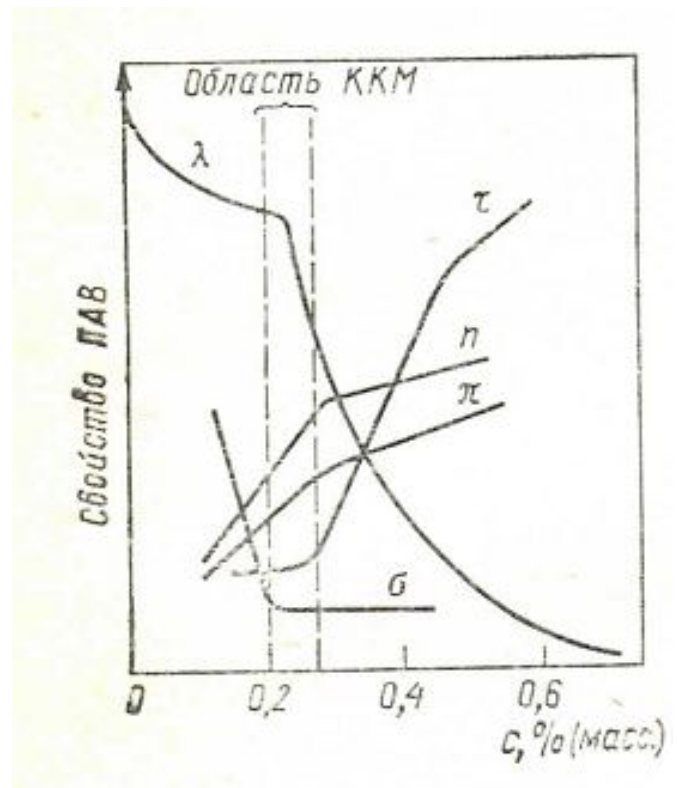


Liposome



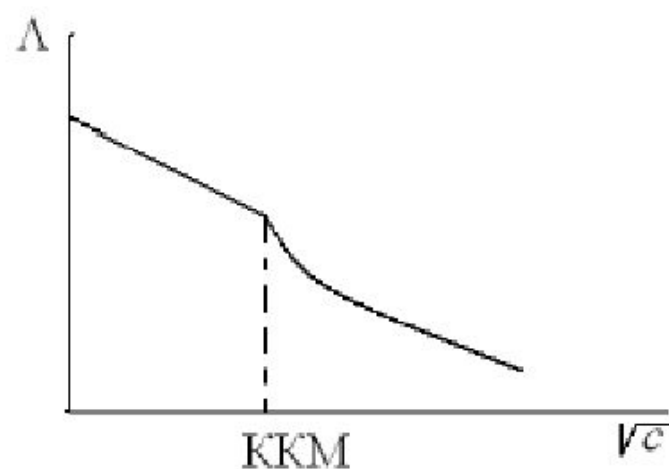
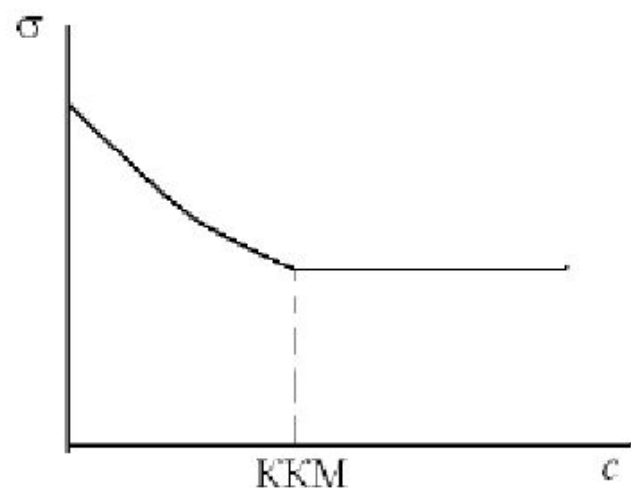
Bicouche de phospholipides





τ - мутность, λ - экв. электропроводность,
 σ - поверхностное нат., η - показатель преломления,
 π - осмотическое давление в растворе SDS

Определение ККМ



Появление мицелл фиксируется по следующим физико-химическим явлениям:

1. Резкое усиление светорассеяния.
2. На изотерме поверхностного натяжения появляется излом
3. Излом появляется и на концентрационной зависимости эквивалентной проводимости раствора мицеллообразующего ПАВ. Эквивалентная проводимость

$\Lambda \propto \frac{\lambda_e}{c}$ (рис. 6.4). Для обычных электролитов

выполняется закон **Кольрауша** (теория Онзагера)

$$\Lambda = \Lambda_0 - B\sqrt{c}.$$

4. Возможно определение ККМ по концентрационной зависимости вязкости растворов.

5. ККМ можно определить путем измерения коэффициентов диффузии ПАВ.

6. ККМ находятся по изменению спектров ЯМР и флуоресценции.

Термодинамика образования мицелл



$$K_{\text{mic}} = n_{\text{mic}} / (N_A \cdot C^m)$$

При $C < \text{KKM}$ $n_{\text{mic}} = 0$;

При $C = \text{KKM}$ $n_{\text{mic}} = K_{\text{mic}} (N_A \cdot C^m)$;

При $C > \text{KKM}$ $n_{\text{mic}} \sim C^m$;

$$\Delta G = -(RT/m) \ln K_{\text{mic}}$$

$$\Delta G \approx RT \ln C_{\text{KKM}}$$

$$\Delta H = -RT^2 (d \ln C_{\text{KKM}} / dT)$$

$$\Delta S = -R \ln C_{\text{KKM}} - RT(d \ln C_{\text{KKM}} / dT)$$

Для ионных ПАВ: $mK^+ + nA^- \rightleftharpoons M^{(n-m)-}$

$$K = a_M / (a_K^m a_R^n) = c_M / (c_K^m c_R^n) \cdot \gamma_M / (\gamma_K^m \gamma_R^n)$$

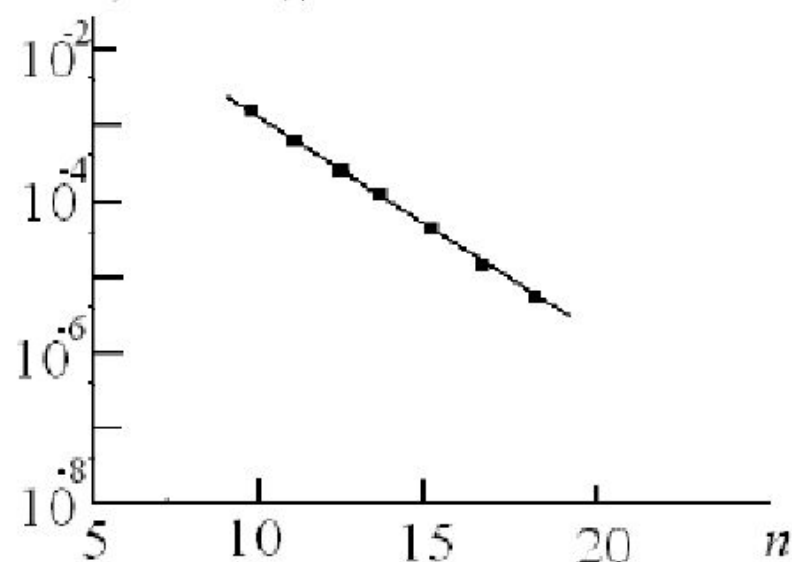
$$\Delta G = (RT/n) \ln C_{\text{KKM}}^{m+n} = (1 + m/n) RT \ln C_{\text{KKM}}$$

$$\Delta H = -(1 + \beta) RT^2 (d \ln C_{\text{KKM}} / dT)$$

$m/n = \beta$ - параметр связывания

$$\Delta S = -(1 + \beta) R [\ln C_{\text{KKM}} + T(d \ln C_{\text{KKM}} / dT)]$$

ККМ, молярные доли



Зависимость ККМ от строения молекул.
 Зависимость $\lg \text{ККМ}$ от числа атомов углерода в алкильной цепи, как правило, носит линейный характер. На рисунке дана зависимость ККМ для алкилсульфатов натрия $\text{C}_n\text{OSO}_3\text{Na}$ – солей эфиров серной кислоты.

Термодинамика мицеллообразования

Рассмотрим равновесие между мицеллами, содержащими m молекул ПАВ (m – число агрегации), и мономерами в растворе. Имеется раствор с концентрацией мономеров ПАВ C_1 и концентрацией мицелл C_m . Общая концентрация ПАВ $C_0 = C_1 + mC_m$. Используем *квазихимический подход* и запишем условия равновесия между раствором и мицеллами



Факторы, влияющие на ККМ

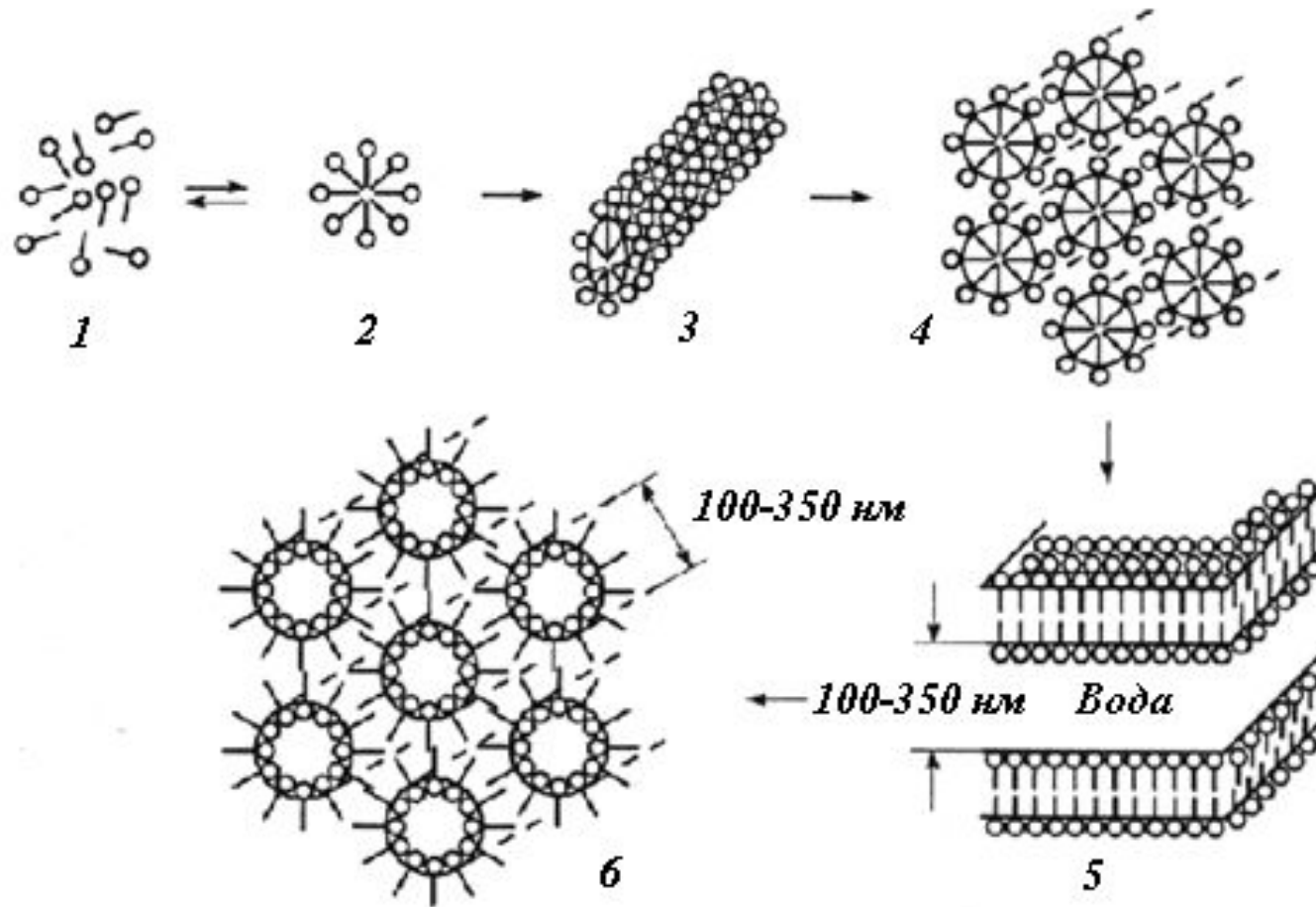
1. Природа ПАВ
2. Электролиты
3. Низкомолекулярные амфифилы
4. Полимеры
5. Температура

Факторы 2-5 по-разному влияют на мицеллярные растворы ионных и неионных ПАВ!!!

1. Природа ПАВ

Коллоидные характеристики некоторых ПАВ (25°C)

ПАВ	ККМ(моль/л)	Число агрегации
Додецилсульфат натрия	0,0081	62
ЦТАБ	0,0013	78
полиоксиэтилен(6)додеканол $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	0,00009	400
SB-12 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-$	0,003	55
Хлорид додециламмония	0,0147	



Структуры, возникающие в растворах ПАВ.

1 – мономер, 2 – мицелла, 3 – цилиндрическая мицелла, 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, 5 – ламинарная мицелла, 6 – гексагонально упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе



$$\text{KKM} = e^{A - Bn}$$

где А и В – постоянные, изменяющиеся с переходом к другому гомологическому ряду, n – число атомов С в углеводородной части;

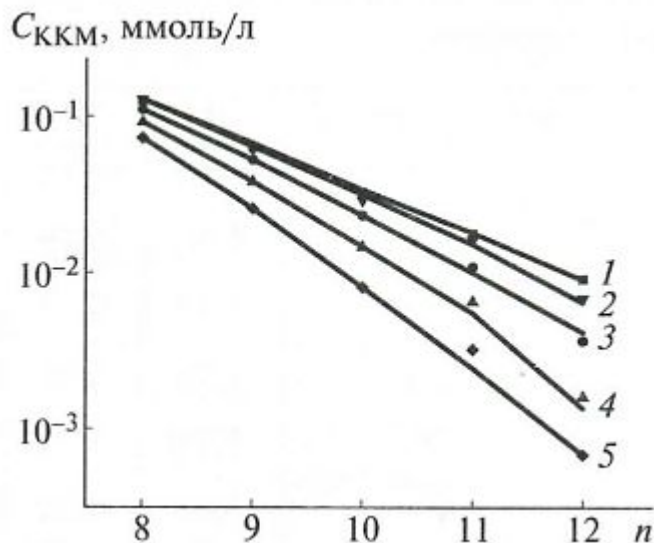
$$\ln \text{KKM} = A - B \cdot n$$

$$B \approx \lg 2$$

ПАВ	А	В
Карбоксилаты Na	1,85	0,30
Хлориды алкиламмония	1,25	0,27
Бромиды алкилпиридиния	1,70	0,31
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OR}$	1,82	0,49

2. Влияние электролитов

Ионные ПАВ



Уменьшение ККМ в растворах алкилсульфатов натрия при увеличении длины углеводородной цепи (n) и концентрации соли NaCl
[NaCl], mM: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 100;
5 – 300

Неионные ПАВ

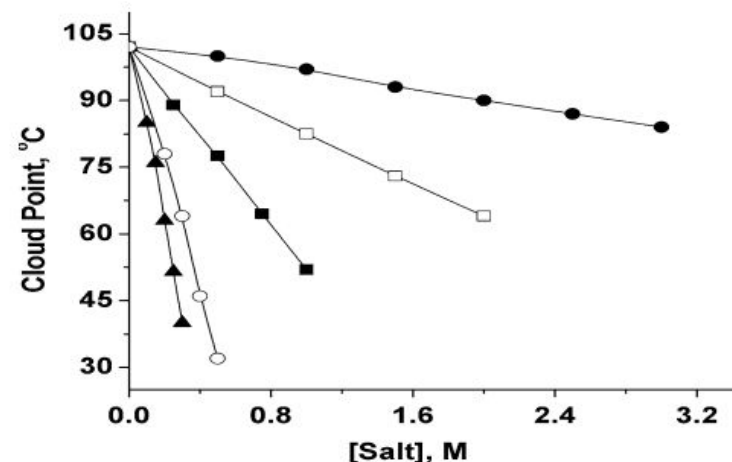
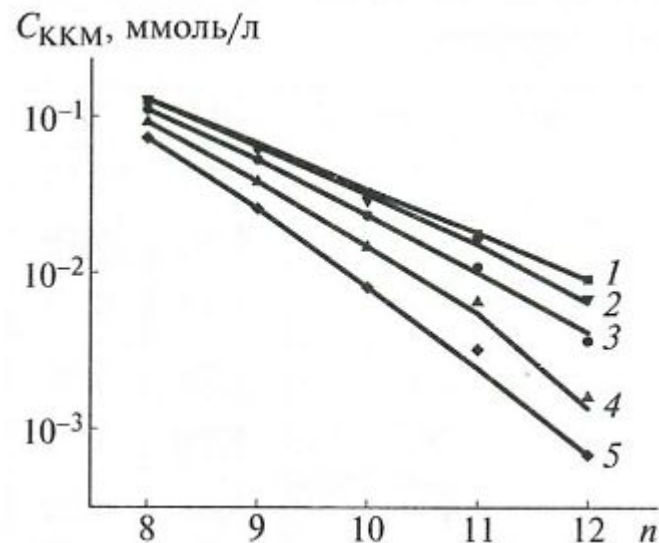


Fig. 1 Cloud point measurements for 2.5% TBP aqueous solution in the presence of different sodium halides: filled squares NaF, open squares NaCl, filled circles NaBr, open circles Na_2SO_4 and filled triangles Na_3PO_4

The effect of different salts in influencing the CP was found in the order $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$.

2. Влияние электролитов

Ионные ПАВ



Уменьшение ККМ в растворах алкилсульфатов натрия при увеличении длины углеводородной цепи (n) и концентрации соли NaCl
[NaCl], mM: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 100;
5 – 300

Неионные ПАВ

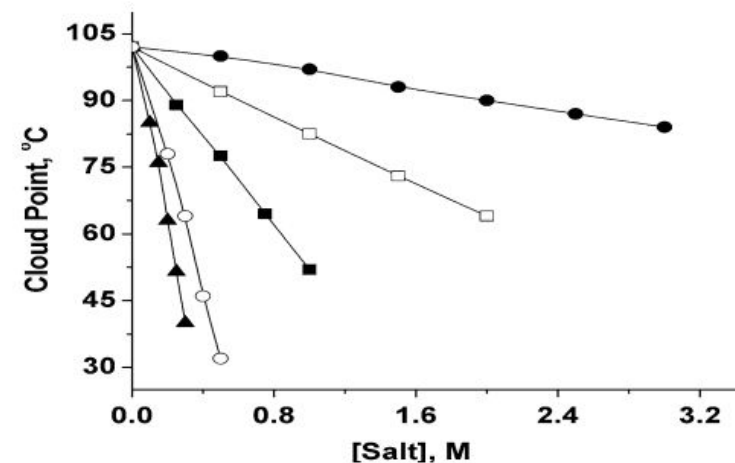
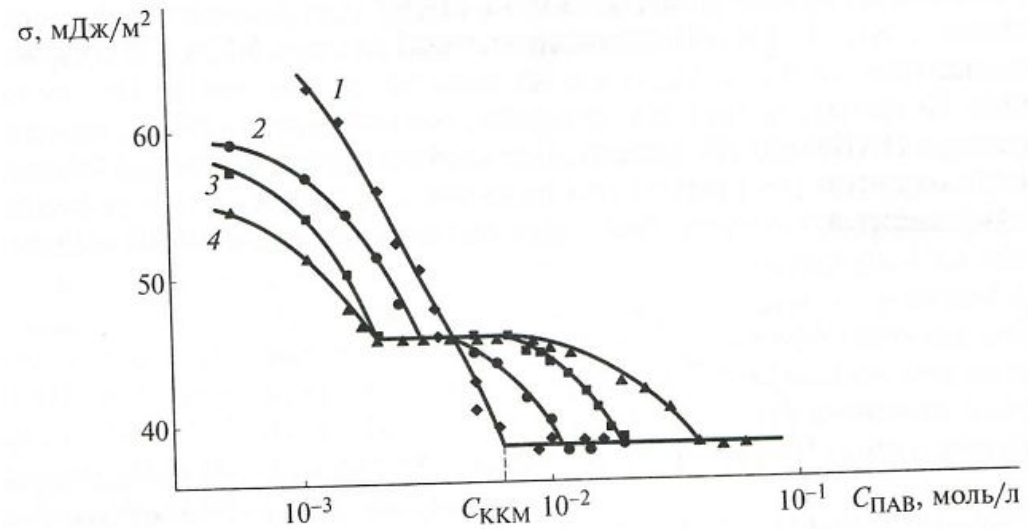


Fig. 1 Cloud point measurements for 2.5% TBP aqueous solution in the presence of different sodium halides: *filled squares* NaF, *open squares* NaCl, *filled circles* NaBr, *open circles* Na₂SO₄ and *filled triangles* Na₃PO₄

The effect of different salts in influencing the CP was found in the order $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$.



Изотермы поверхностного натяжения растворов додецилсульфата натрия с разными добавками поливинилпирролидона в г/л:
1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 10.

Несколько ККМ!!!

5. Температура

Факторы, влияющие на точку Крафта

1. Точка Крафта растет при увеличении n .
2. Добавление электролита повышает точку Крафта.
3. Для бромидов точка Крафта выше, чем для хлоридов и иодидов.
4. Точка Крафта выше для поливалентных противоионов



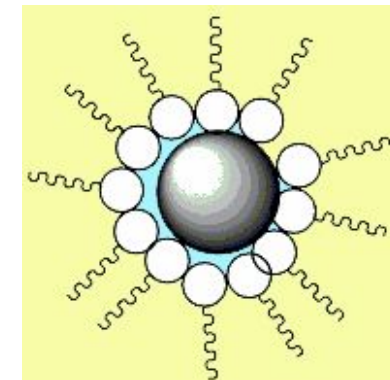
Для понижения точки Крафта:

1. Разветвленная углеродная цепь;
2. Ненасыщенные связи;
3. Оксиэтиленовый фрагмент в углеродной цепи рядом с полярным фрагментом.

Внутренняя полость гидратированных обращенных мицелл характеризуется высокой концентрацией электрических зарядов. Вследствие этого локальное значение pH водной полости может существенно отличаться от величины pH солюбилизированного водного раствора.

Для оценки кислотно-основных свойств, микросреды внутренней полости обращенных мицелл наиболее широко используется метод, основанный на сравнении наблюдаемых значений pKa различных индикаторов, растворенных в чистой воде и солюбилизированных обращенными мицеллами.

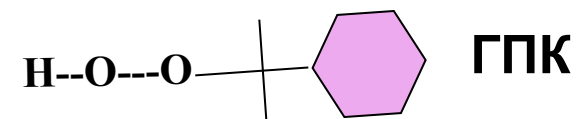
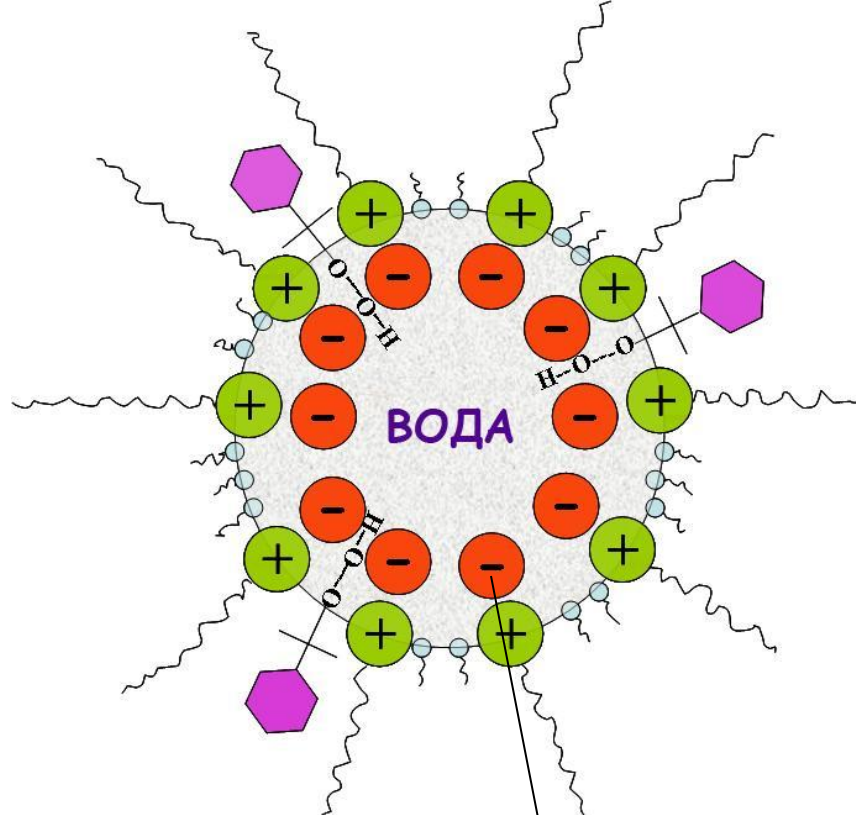
Анализ данных, полученных с помощью индикаторного метода, позволяет заключить, что микросреда внутренней полости обращенных мицелл является в общем более кислой по сравнению с исходным водным раствором в случае анионного ПАВ и более щелочной — в случае катионного. Сдвиг pH составляет величину порядка 1—2 единиц.



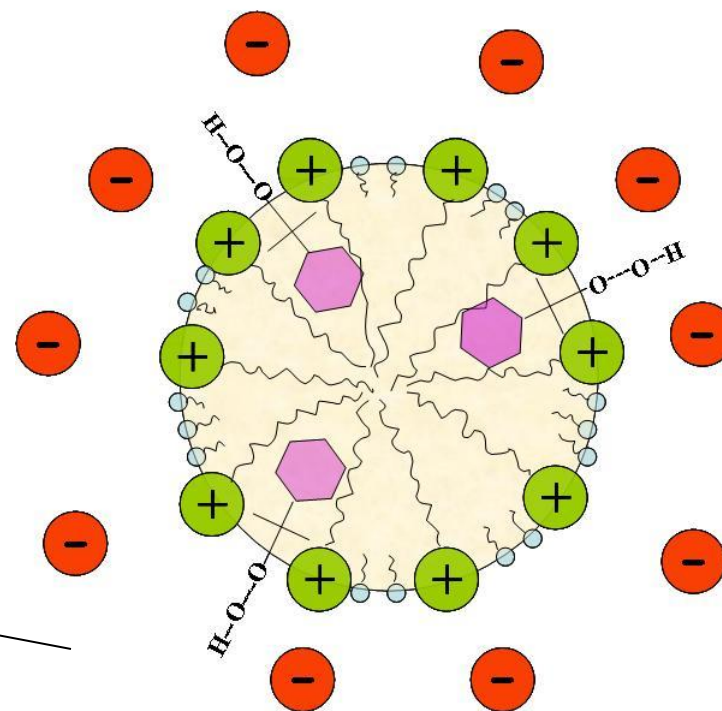
В неионных ПАВ кислотность внутренней полости мицелл практически не отличается от кислотности исходного водного раствора.

Следует отметить, что величина рН, как и другие характеристики солюбилизированной воды, различна в разных точках внутренней полости, и сдвиг рН по сравнению с исходным водным раствором максимален у границы водной полости (вблизи поверхности раздела) и минимален в ее центре.

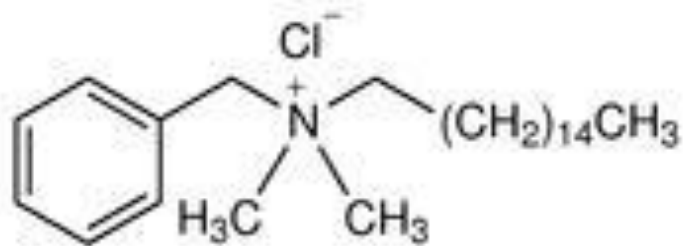
Скорость химических реакций с участием воды, как правило, резко возрастает при переходе от водного раствора к системе гидратированных обращенных мицелл, причем эффект ускорения может достигать 10^6 и более раз. Эффект ускорения в значительной мере обусловлен высокой реакционной способностью воды, солюбилизированной во внутренней полости обращенных мицелл, где протекает реакция. Например, нуклеофильная активность воды, солюбилизированной обращенными мицеллами АОТ, по крайней мере в 10^3 раз выше, чем воды объемной.



ROO[•]



Антибактериальное действие катионных ПАВ



Хлорид цеталкония

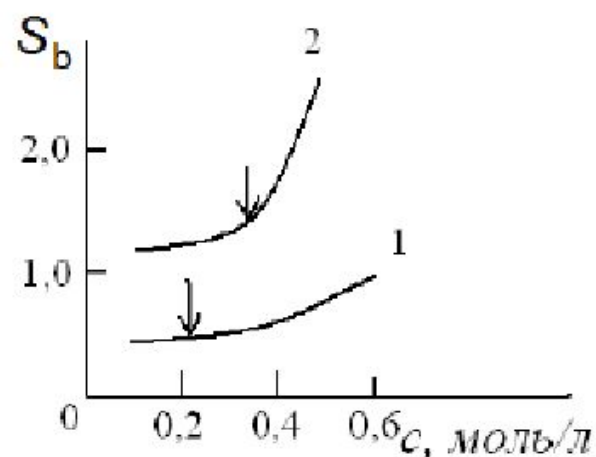
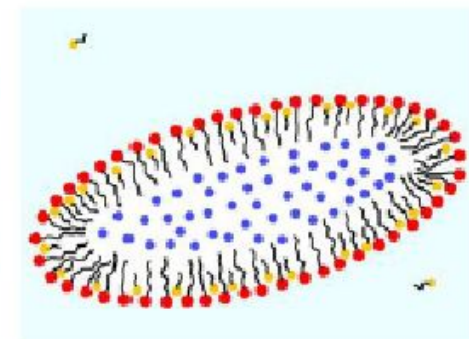


Скорости образования радикалов в системе:
20мМ гидропероксида + 1.5 мМ ПАВ в хлорбензоле и
водном растворе, 37°С

	ϖ_i , л/(моль·с), ГПК, хлорбензол	ϖ_i , л/(моль·с), ГПК, вода	ϖ_i , л/(моль·с), Н ₂ О ₂ , хлорбензол	ϖ_i , л/(моль·с) Н ₂ О ₂ , вода
Хлорид цеталкония	$3,5 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$4,6 \cdot 10^{-4}$	~ 0
СТАС	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Солюбилизация

Солюбилизацией называют включение третьего компонента в состав мицелл. Этот процесс возможен в прямых и обратных мицеллах. При этом нерастворимые в воде органические соединения растворяются в прямых мицеллах и наоборот.



Относительная солюбилизация S_b – отношение числа молей солюбилизированного вещества к числу молей ПАВ, находящихся в мицеллярном состоянии

$$S_b = \frac{N_{sol}}{N_m}. \quad (15)$$

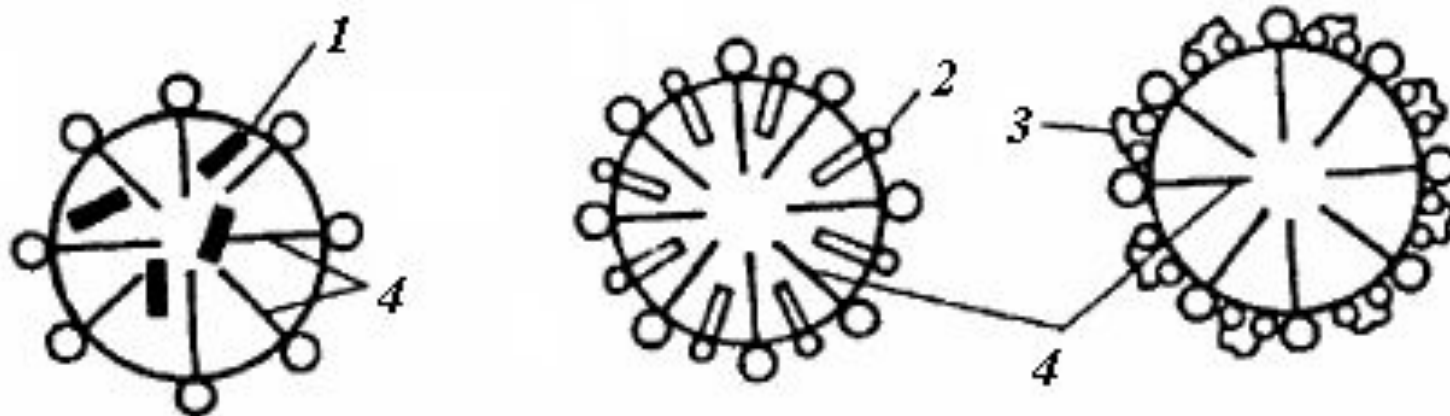
На рисунке показана зависимость относительной солюбилизации от концентрации ПАВ (олеат натрия; 1- солюбилизация октана, 2 – циклогексана). Рост солюбилизации наблюдается при концентрациях, отвечающих образованию анизотметричных мицелл, которые при поглощении вещества принимают опять сферическую форму.

Солюбилизация начинается при достижении ККМ и при увеличении концентрации идет более интенсивно.

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

Солюбилизация характеризуется *солюбилизационной емкостью* или *мольной солюбилизацией* S_m , которую определяют как отношение числа молекул солюбилизата и солюбилизатора в мицеллах.

Спектроскопическими методами установлено, что *солюбилизат* – может локализоваться, в зависимости от природы молекул и строения мицелл, в различных местах мицеллы



Солубилизация сферическими мицеллами различных веществ
1—неполярных; 2 — с одной полярной группой, 3 — содержащих
несколько полярных групп; 4—ядро мицеллы

Солюбилизация. Солюбилизацией называют процесс самопроизвольного растворения в мицеллярных системах нерастворимых в данном растворителе соединений. Например, в концентрированных водных растворах коллоидных ПАВ растворяются органические вещества, практически нерастворимые в воде: алифатические и ароматические углеводы, маслорастворимые красители и т.д. Солюбилизацию называют также *коллоидным растворением*. В результате солюбилизации образуется прозрачный стойкий раствор, относящийся не к истинным, а к коллоидным растворам, так как имеет коллоидную степень дисперсности. Солюбилизация состоит в проникновении солюбилизата в мицеллу. При солюбилизации в пластинчатых мицеллах вещество входит внутрь мицеллы, располагается между углеродными концами молекул ПАВ и этим раздвигает слои молекулярных цепей. На **рис. 5** показано, как нерастворимое вещество бензол, может быть солюбилизировано в воде с помощью ПАВ. Капля бензола окружается гидрофобными хвостами ПАВ, а полярные частицы ПАВ контактируют с водой.



Исключительно большую солюбилизирующую активность имеют соли желчных кислот - холат и дезоксихолат натрия, которые солюбилизируют и эмульгируют жиры в кишечнике. В фармации солюбилизацию применяют для получения водорастворимых препаратов из нерастворимых в воде веществ. **Йодофору** - это препараты йода, растворенного в поверхностно-активных веществах. При помощи ПАВ получают водорастворимые препараты стероидных гормонов, жирорастворимых витаминов и т.д. Такие ПАВ, как твины и плуроники используют в качестве стабилизаторов мазей и кремов. Катионо-активные ПАВ используют как бактерицидные, фунгицидные средства.

За способностью к солюбилизации нерастворимых в воде веществ, повязана моющая способность мыла, других косметических и промышленных детергентов. Она базируется на способности коллоидных ПАВ смачивать ткани, уменьшать межфазное напряжение, образовывать прочные адсорбционные слои, солюбилизировать жировые загрязнения.

За способностью к солюбилизации нерастворимых в воде веществ, повязана моющая способность мыла, других косметических и промышленных детергентов. Она базируется на способности коллоидных ПАВ смачивать ткани, уменьшать межфазное напряжение, образовывать прочные адсорбционные слои, солюбилизировать жировые загрязнения.

Пути влияния ПАВ на химические процессы

Физические факторы - микроструктурирование реакционной среды:

- разделение и совмещение реагентов и продуктов реакций;
- распределение реагентов между фазами;
- концентрирование реагентов на межфазной границе;
- обеспечение благоприятной для реакции взаимной ориентации молекул реагентов

Химические факторы - участие молекул ПАВ в реакциях:

- в качестве реагентов
- микроагрегаты ПАВ - аналоги ферментов

