

Лиофильные коллоиды.
Коллоидные растворы ПАВ
Мицеллярные растворы

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)].

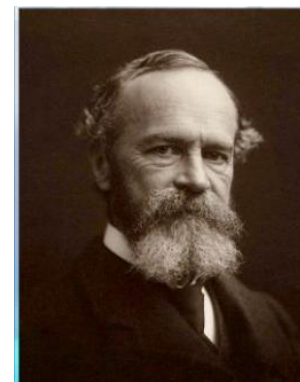
В 1913 году канадский химик **Джеймс Уильям МакБейн**. постулировал существование мицелл для объяснения хорошей электролитической проводимости растворов пальмитиновой кислоты



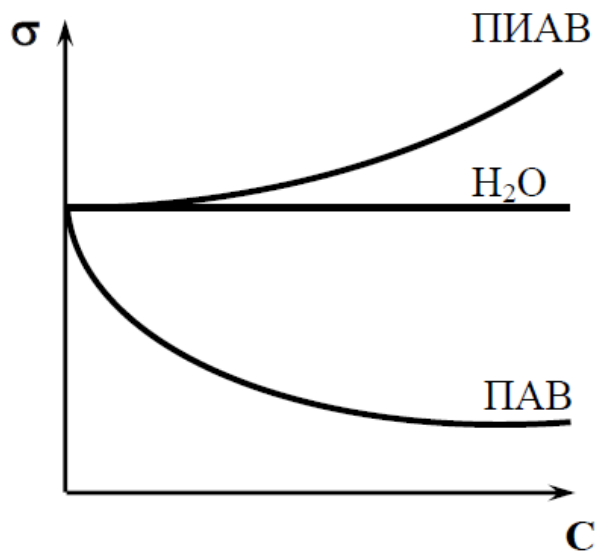
**Карл Вильгельм фон
Негели
1817-1891**



**Георг Вольфганг Крафт
(1701—1754)**



**Джеймс Уильям Мак Бейн
1882-1953**



ПИВ (поверхностно-инактивные вещества) — вещества, повышающие поверхностное натяжение водных растворов. Сильные неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи.

ПНВ (поверхностно-неактивные вещества) — вещества, не изменяющие поверхностное натяжение водных растворов. Многоатомные спирты, углеводы.

Поверхностно-активными

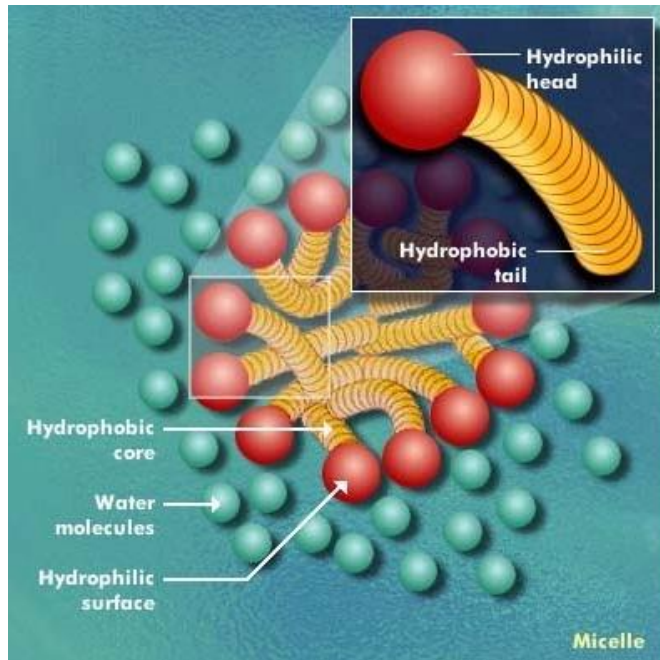
называются такие вещества, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии.

Ионогенные ПАВ — органические кислоты, амины и их соли.

Неионогенные ПАВ — спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры.

Мицеллы

Мицеллы – это структуры, образующиеся в результате самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ в водных растворах



Мицеллы имеют структуру, в которой **гидрофильная головка** ПАВ обращена к воде, а **гидрофобный хвост** находится внутри мицеллы. Это позволяет мицеллам растворять гидрофобные вещества, такие как масла и жиры, в воде.

Мицеллы образуются

1.благодаря способности ПАВ к самоорганизации в растворе.

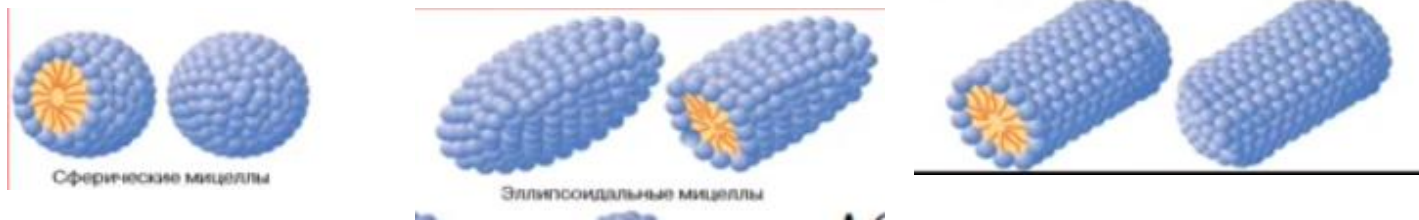
2.Они образуются автоматически при достижении критической концентрации ($ККМ_{ПАВ}$) в растворе.

3. Это происходит из-за различия в аффинности ПАВ к воде и гидрофобным веществам.

4.при содержании атомов углерода в хвосте молекул больше 10

Мицеллы

Форма мицеллы зависит от концентрации ПАВ



Рост концентрации ПАВ

Истинный
раствор

Сферические
мицеллы

Анизометрические
мицеллы

Гель

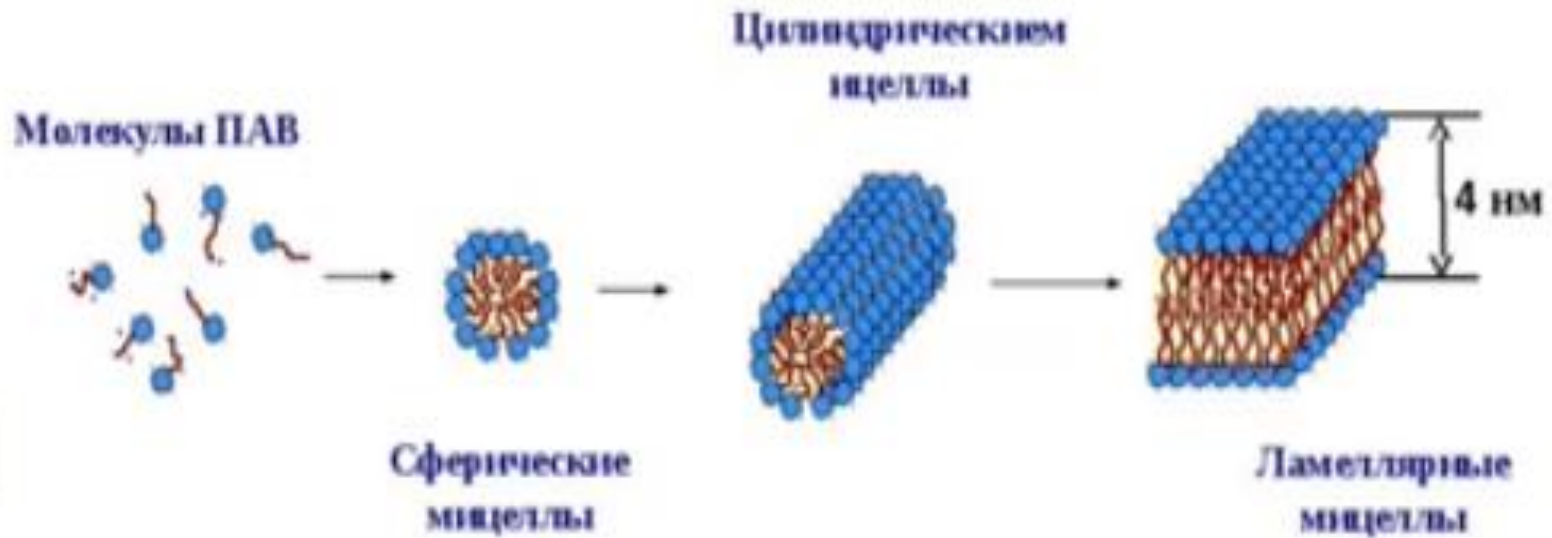
Кристаллы в
растворе

Мицеллы Гартли – Ребиндера – сферические мицеллы

Мицеллы Мак Бейна – пластинчатые мицеллы

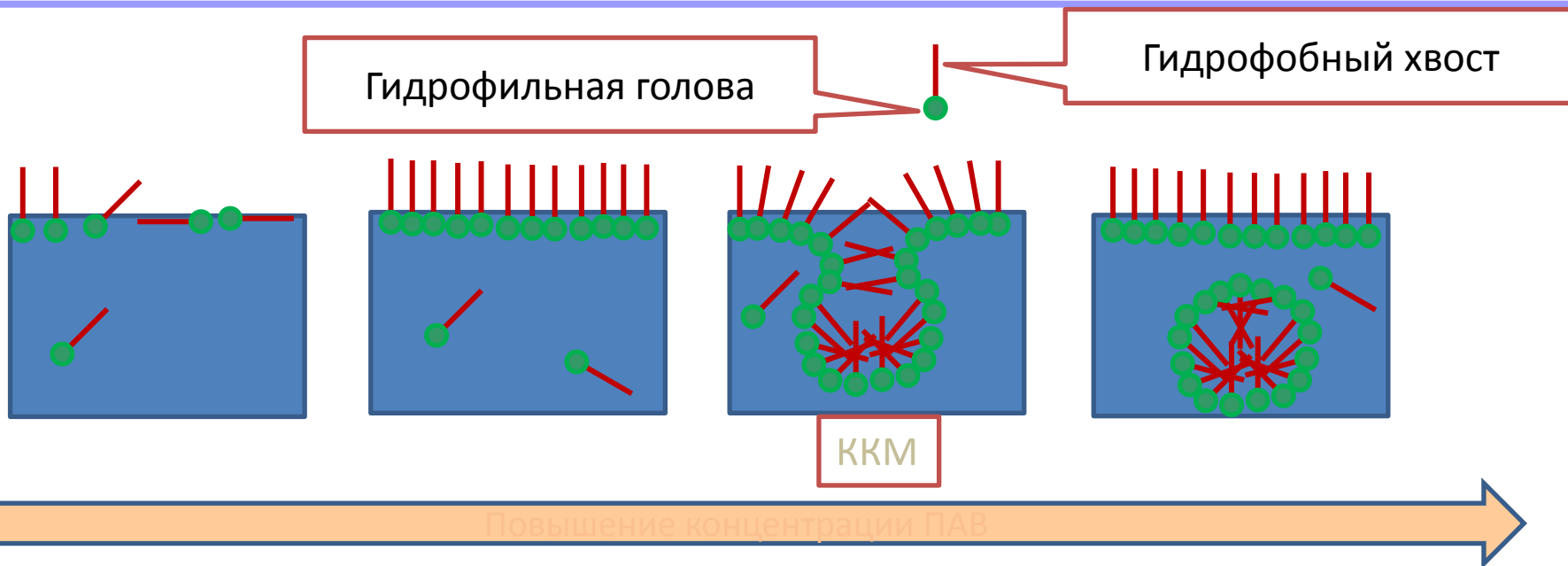
Жидкие кристаллы – системы с упорядоченным расположением молекул, обладающие оптической анизотропией и механическими свойствами, промежуточными между истинными жидкостями и твердыми телами.

Мицеллы

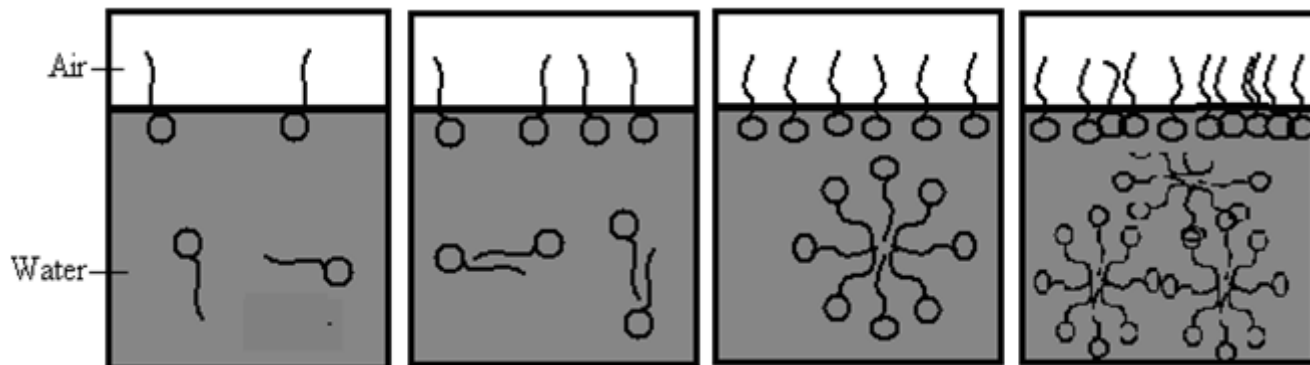


Молекулярный раствор \rightleftharpoons Сферические мицеллы \rightleftharpoons Анизометричные мицеллы \rightleftharpoons Гель \rightleftharpoons Кристаллы ...

Мицеллообразование

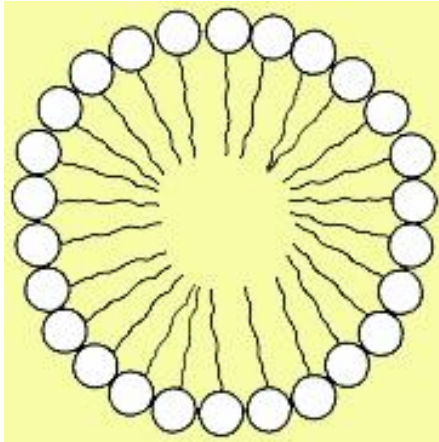


Аналогично происходит процесс и в объеме:

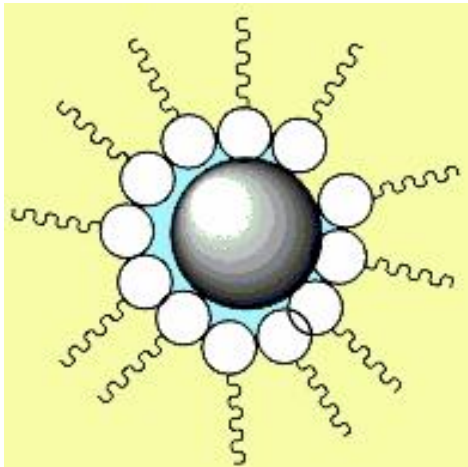


При повышении концентрации ПАВ выше ККМ происходит увеличение числа мицелл, но не их размеров.

Мицеллы



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.

Мицеллообразование

Мицеллообразование в неводных средах

В неполярных средах ПАВ не понижают поверхностное натяжение, но мицеллообразование все же идет. При этом образуются т.н. **обратные мицеллы** (обращенные полярными концами внутрь).

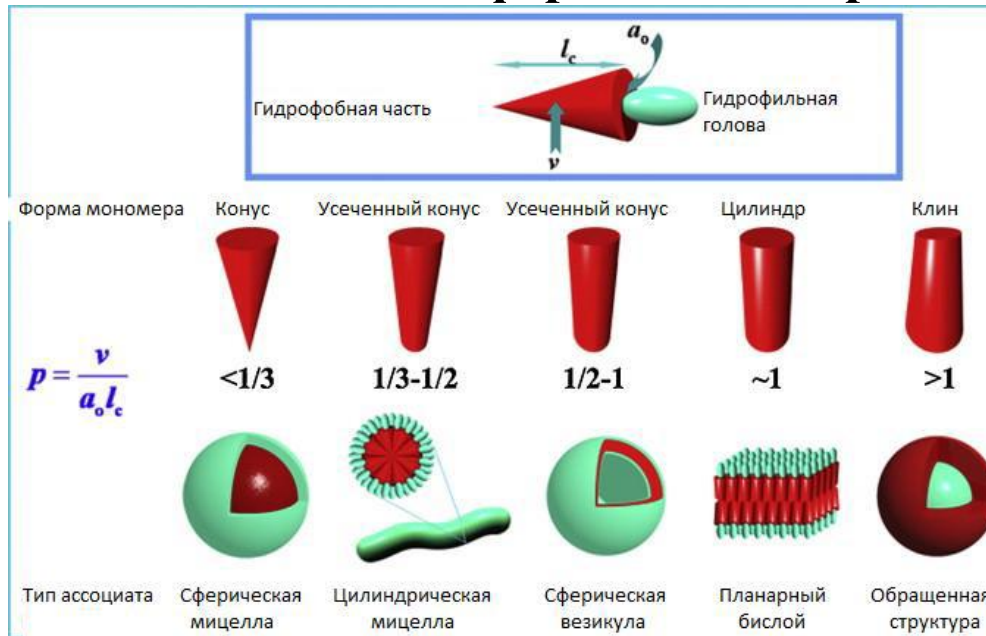
Движущая сила – замена взаимодействия «полярная группа – неполярная жидкость» на «полярная группа – полярная группа»

Особенности обратных мицелл:

- 1) Число агрегации намного меньше, чем для прямых мицелл;
- 2) Ионогенные ПАВ в обратных мицеллах практически не диссоциированы;
- 3) Образование мицелл стимулируется следовыми количествами воды.

Мицеллы

Форма мицеллы зависит от формы мономера ПАВ



Танфорд и Израелашвили предложили ввести в использование параметр, характеризующий молекулярную упаковку мономеров в сложный ассоциат.

Критический параметр упаковки (КПУ или CPP) связан с геометрией мономера

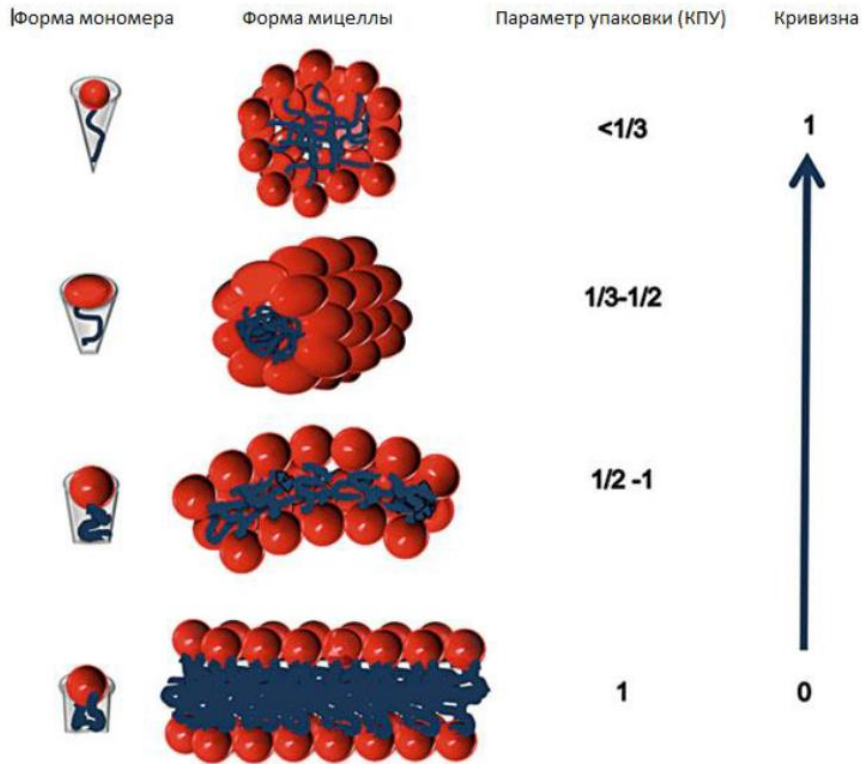
отношением $\frac{V_0}{a \cdot l_0}$, где V_0 – объем хвостовой гидрофобной части мономера, l_0 – его длина, a –

площадь поперечного сечения, приходящаяся на одну молекулу. Тогда параметр упаковки связан

с формой ассоциатов следующим образом: $0 \leq \frac{V_0}{a \cdot l_0} \leq \frac{1}{3}$ для сферических мицелл, $\frac{1}{3} \leq \frac{V_0}{a \cdot l_0} \leq \frac{1}{2}$ для

цилиндрических мицелл и $\frac{1}{2} \leq \frac{V_0}{a \cdot l_0} \leq 1$.

Мицеллы



Параметр упаковки зависит

- от размеров и формы молекулы липида,
- от состава буферного раствора (рН среды)
- от температуры
- от типа растворителя

Зависимость формы ассоциатов от КПУ молекул мономера

КЛАССИФИКАЦИИ ПАВ

1. по механизму их действия на поверхность раздела фаз (смачиватели, диспергаторы, стабилизаторы, моющие вещества).
2. органических ПАВ по молекулярному строению: ионогенные (анион- и катион-активные, амфолитные), неионогенные.
3. По молекулярной массе: высокомолекулярные ПАВ и низкомолекулярные ПАВ.
4. По природе адсорбции из водной и углеводородной фаз на межфазной поверхности: водо- и маслорастворимые ПАВ.
5. По способу получения: синтетические и природные ПАВ.

Классификация ПАВ

по физико-механическому механизму их воздействия на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом (Ребиндер П.А.)

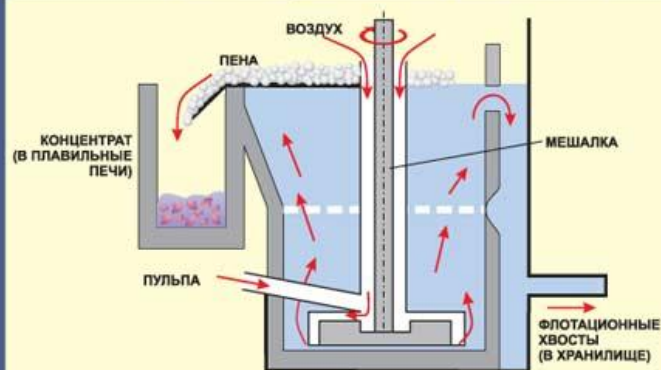
ПАВ на границе вода-воздух (алифатические спирты и кислоты, природные вещества). Это умеренно действующие смачиватели, пенообразователи для малоустойчивых пен. Октиловый и изоамиловый спирты применяются как пеногасители.

ПАВ на разных границах конденсированных фаз: Т/Ж, Ж/Ж. Диспергаторы и эмульгаторы. Позволяют управлять избирательным смачиванием.

ПАВ, способные образовывать гелеобразные структуры. Высокомолекулярные вещества с большим количеством полярных групп: белки, глюкозиды, производные целлюлозы, ПВС. Их используют как стабилизаторы дисперсных систем, пластификаторы.

ПАВ, обладающие моющим действием. Они смачивают, диспергируют, стабилизируют и пластифицируют дисперсные системы, способны к мицеллообразованию, солюбилизации. Ионные и неионогенные ПАВ.

ФЛОТАЦИОННАЯ МАШИНА



МЕХАНИЗМ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ



Флотация (flotation), процесс разделения мелких твёрдых частиц (главным образом минералов), основанный на различии их в смачиваемости водой.

Гидрофобные (плохо смачиваемые водой) частицы избирательно закрепляются на границе раздела фаз, обычно газа и воды, и отделяются от гидрофильных (хорошо смачиваемых водой) частиц.

При флотации пузырьки газа или капли масла прилипают к плохо смачиваемым водой частицам и поднимают их к поверхности.

Флотореагенты делятся на :

1) *Коллекторы, или собиратели* – ПАВ, хемосорбирующиеся на поверхности нужного материала и гидрофобизирующие «намамливающие» ее. Анионные ПАВ для минералов основного типа и катионные ПАВ для силикатов.

Для сульфидных руд – ксантогенаты $[\text{ROC}(\text{S})\text{S}]\text{Me}$, и тиофосфаты (аэрофлоты) $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]\text{Me}$

2) *Активаторы* действия собирателей – электролиты. модифицирующие поверхность частиц и облегчающие хемосорбцию (NaS при флотации оксидных минералов).

3) *Депрессоры* – ПАВ или иные добавки, усиливающие смачивание водой тех минералов, которые не должны флотироваться (крахмал, декстрин, силикаты)

4) Слабые *пенообразователи*, обеспечивающие образование умеренно устойчивой пены, способной удерживать минеральные частицы и содержать мало воды.

Классификация по химическому строению (1960 г., 3-й конгресс по ПАВ, ISO)

неионогенные

Неионногенные ПАВ не
диссоциируют в растворах на
ионы

ионогенные

Катионные
R⁺ A⁻

Анионные
R⁻ K⁺

Амфолитные
(цвиттерионные)
K⁺ · R · R⁺ A⁻

Классификация по химическому строению

Анионные ПАВ – диссоциируют в воде с образованием ПА-анионов; используют как смачиватели, компоненты моющих средств, пенообразователи.

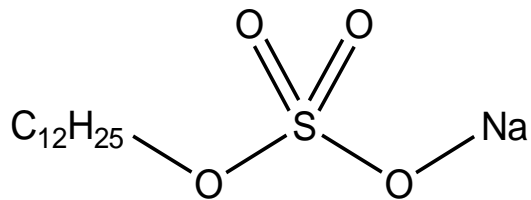
Выделяют 6 групп АнПАВ:

- 1) соли карбоновых кислот (мыла) RCOO-Me , C8-C20
- 2) алкиларилсульфонаты (70%) $\text{R-ArSO}_3\text{-Me}$ C10-C15
алкилсульфонаты $\text{RSO}_3\text{-Me}$; C10-C20 (тетрапропиленбензол-сульфонат, пропил- и бутил-нафталин-сульфонаты натрия (некали)), сульфонаты сложных эфиров;
- 3) алкилсульфаты, алкиларилэтилсульфаты $\text{ROSO}_3\text{-Me}$; C10-C18
- 4) сульфо- и карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфоэтоксилаты карбоновых кислот;
- 5) азотсодержащие ПАВ: амидосульфонаты, амиды сульфокарбоновых кислот, амидосульфаты, сульфамиды;
- 6) соли перфторированных карбоновых кислот, сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов и др.

Анионные ПАВ

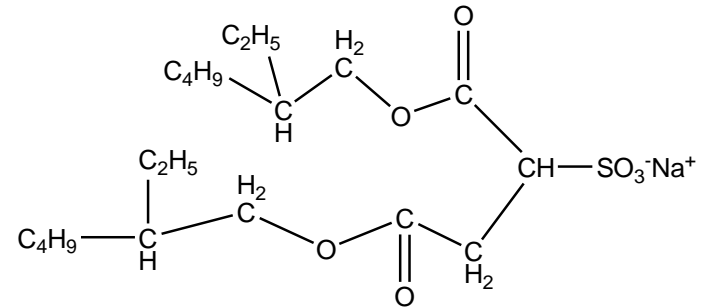
Алкилсульфаты

додецилсульфат натрия
(ДДС, SDS)

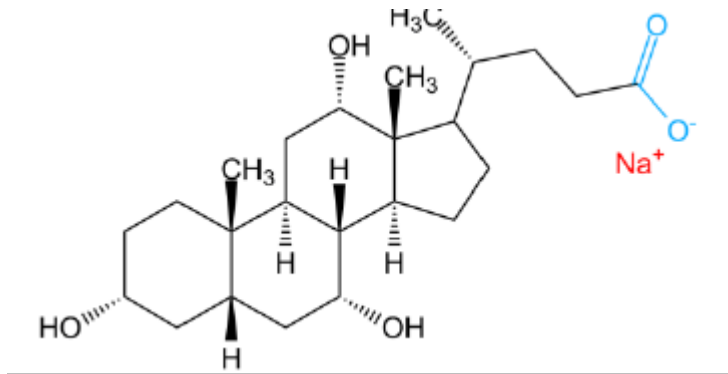


Алкилсульфонаты

бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия,
АОТ



Производные карбоновых кислот
Cholate Na



Классификация по химическому строению

Катионные ПАВ - диссоциируют в воде с образованием ПА-катионов; используют в качестве ингибиторов коррозии, флотореагентов, бактерицидных, дезинфицирующих средств, в текстильной промышленности:

1) жирные амины RNH_2 и их соли;

2) моно- и бис- четвертичные соли аммониевых оснований $R_4N^+Hal^-$;
 $[RR_2'-N-R''-N-R_2'R]^{2+}2X^-$

3) четвертичные аммониевые соединения с функциональными группами в гидрофобной цепи

4) соединения с атомом N в гетероцикле: RPu^+Hal^- ; C12-C18
производные пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола, бензотиазола, пирролидина, имидазола, пиперидина, морфолина.

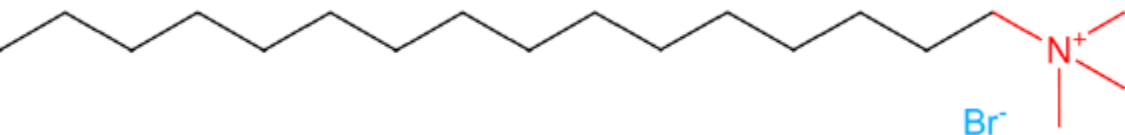
5) оксиды аминов $RR'R''NO$

6) полимерные поливинилпиридиний галогениды

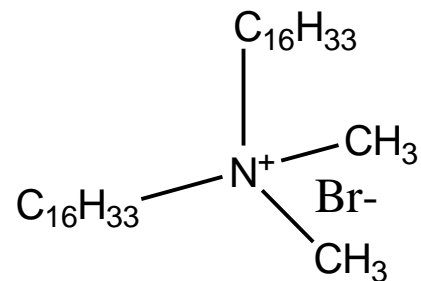
Катионные ПАВ

Алкилы аммония

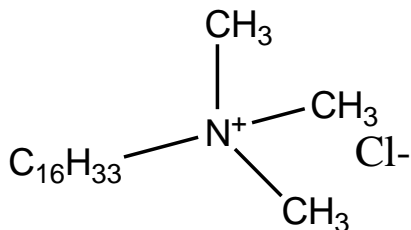
Цетил-тетраметиламмоний бромид
(СТАВ)



Дицетилдиметиламмоний
бромид (DCDMAВ)

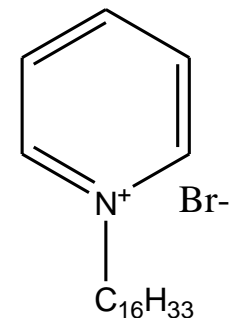


Цетилтриметиламмоний хлорид
(СТАС)



Производные пиридина

Цетилпиридиный
бромид (СРВ)



Катионные ПАВ

На рынке катионных ПАВ четвертичные аммониевые соли (quats) занимают первое место. Это "рабочая лошадка индустрии ПАВ" (Анна Гиллис - обозреватель американского сообщества нефтехимиков). В США ежегодно производят 90 000 т.

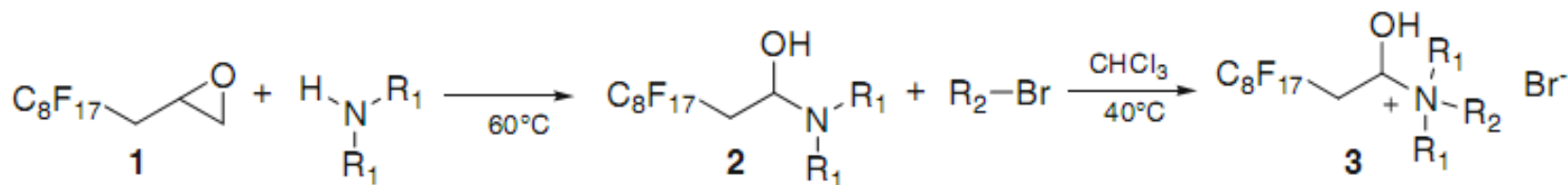
Катионные ПАВ приобрели известность 70 лет назад, когда показали их бактерицидные свойства [G.Domagk, Dtsch.Med.Wascht.61:828(1935).]

Применение катионных ПАВ:

| | |
|-------------------------|-----|
| Смягчение тканей | 66% |
| Добавки в асфальт | 2% |
| биоциды | 8% |
| текстиль | 1% |
| покрывающие клеи(глины) | 16% |
| нефтепромышленность | 6% |

Ингибиторы коррозии в гальванических ваннах - первичные амины (C12-C18), но четвертичные аммониевые соли, в особенности триалкилбензиламмоний, алкилхинолиниум, и алкилизохинолиниум наиболее эффективны.

Новые фторированные ПАВ

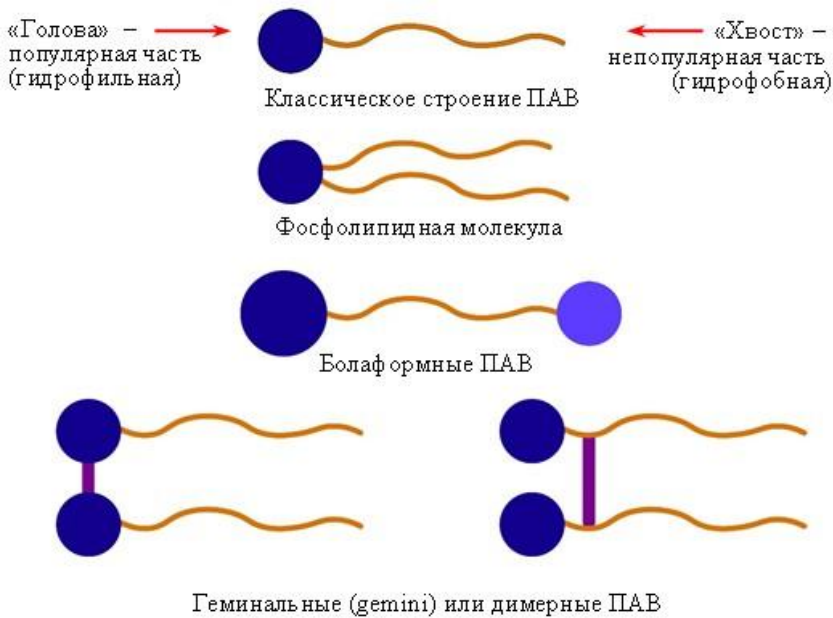


Активные ФПАВ (производные перфтороктановой к-ты и перфторолигоэфиркарбоксилат аммония) **снижают поверхностное натяжение воды** с 72,7 до 12-15 мН/м при концентрации порядка 10^{-3} моль/л, тогда как углеводородные ПАВ - лишь до 25-28 мН/м. Для поверхностей, покрытых монослоем перфтордекановой кислоты, составляет 6 мН/м, покрытых монослоем гидроперфторундекановой кислоты - 15 мН/м.

1. эмульгаторы при получении политетрафторэтилена и поливинилиденфторида методом **эмульсионной полимеризации**;
2. **добавки в гальванич. ванны** при электролитич. травлении или электроосаждении металлов
3. Препараты "Хромин" (таблетированная смесь перфторэтилцик-логексансульфоната $4\text{-C}_2\text{F}_5\text{C}_6\text{F}_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ и Na_2CO_3) и "Хромоксан" [основа - перфторолигоэфирсульфонат $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$] применяют при **электролитич. хромировании металлов**.
4. ФПАВ - компоненты наиб. эффективных пленкообразующих ср-в пожаротушения, напр. типа "легкой воды" **при тушении горящих нефтепродуктов** "Эпилам"), предотвращающие растекание масел по пов-сти металла, увеличивающие износостойкость металлорежущего инструмента, улучшающие смазочное действие машинного масла.

ФПАВ не подвержены разложению микроорганизмами; поэтому их промышленное применение требует соблюдения строгих мер экологической защиты.

Схематическое изображение строения поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных типов



Болаформные ПАВ представляют собой амфифильные молекулы, которые имеют гидрофильные группы с обоих концов в значительной степени длинной гидрофобной углеводородной цепи, что придает такого рода ПАВ более высокую растворимость в воде и повышенную ККМ.

Особенностями **геминальных** ПАВ являются высокая поверхностная активность, аномально низкая ККМ (по сравнению с мономерными ПАВ аналогичной структуры), низкая температура Крафта, солюбилизующая способность и многообразие морфологий образующихся агрегатов. Они состоят из двух полярных головных частей и двух гидрофобных неполярных хвостовых частей, соединенных между собой спейсерной группой (глицерин, аминокислоты, олигометиленовые группы, полиэтиленгликоли и т. д.)

Классификация по химическому строению

Неионогенные ПАВ – малое пенообразование

Оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты:

$RO(CH_2CH_2O)_nH$; полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот,:

$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$; оксиэтилированные алкилфенолы, сульфамиды,

эфиры фосфорной кислоты: $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$; **R - C8-C9**

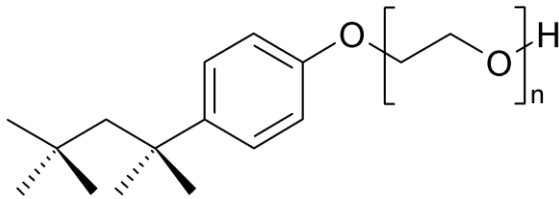
Плюроники (проксанолы) – блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена, M_w 2000-20000.

Тетроники (проксамины) - блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена, получаемые в присутствии этилендиамина.

глицериды; глюкозиды; сахараиды

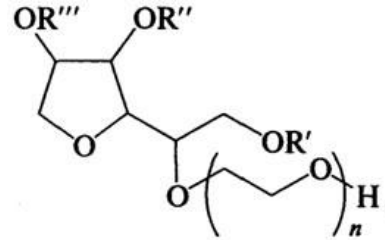
Неионогенные ПАВ

Полимеры этиленоксида



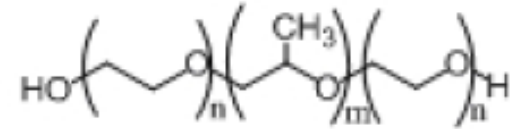
n=10, M=646

TX-100



n=20, M=2300

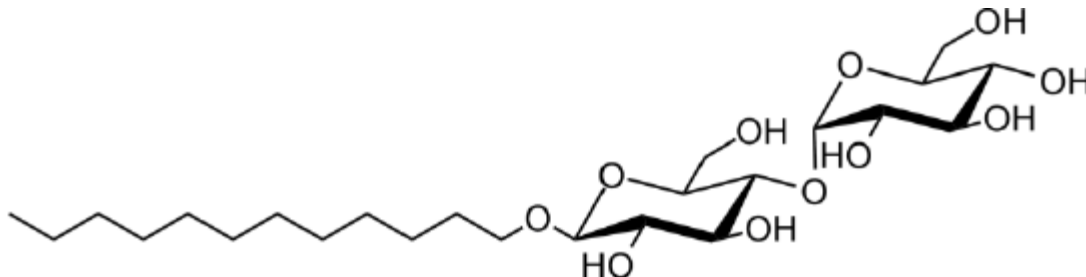
TWEEN 65



n=76, m=30, M=8400

Плюроник F68

Гликозидные детергенты в качестве полярной группы содержат углевод, обычно глюкозу или мальтозу, и неполярный хвост, алкильную цепь длиной 7–14 атомов углерода. Для выделения гидрофобных и мембранных белков, когда необходимо сохранить активность, часто применяют мягкий гликозидный детергент лаурилмальтозид или додецилмальтозид (n-dodecyl- β -D-maltoside; DDM, ДДМ)



Неионогенные ПАВ

Плюроник 123 (Pluronic123), состоит из двух блоков по 20 мономерных звеньев окиси этилена, разделенных блоком из 70 звеньев окиси пропилена. Его строение выражается формулой



Полиэтиленгликоли свойства и применение



Низкомолекулярный полиэтиленгликоль используют

- как текстильно-вспомогательное вещество;
- в составе средств, обладающих слабительным действием;
- как диспергирующий агент в зубных пастах;
- в качестве загустителя, например, в гидравлических жидкостях;
- в фармацевтической и косметической промышленности как связующее и основа для таблеток, кремов, свечей. Основное действующее вещество препарата Фортранс (российский аналог - Лавакол);
- при изготовлении форм для керамики, порошковой металлургии, литья как связующее, стабилизирующее форму изделия;
- как олигомер в производстве полиуретанов;
- для получения неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) путем ковалентного связывания с гидрофобными молекулами (например, с касторовым маслом).

Полиэтиленгликоли свойства и применение



Высокомолекулярный полиэтиленгликоль используют

- как флокулянт и коагулянт при обогащении руд, концентрировании осадков, взвесей, бумажной массы, угольной пыли;
- как агент для снижения гидродинамического сопротивления в технике и медицине при инъекциях;
- для упаковки пищевых продуктов (водорастворимые пленки);
- в сельском хозяйстве для создания систем точного высева (семялента), упаковки агрохимикатов;
- как связующее и загуститель в красках и латексах;
- как основа для ионопроводящих композиций, в том числе и для производства литий-полимерных элементов аккумуляторов.
- как полярная стационарная фаза для газовой хроматографии.

Классификация по химическому строению

Амфолитные (амфотерные) ПАВ

при $\text{pH} < 4$ – катионные,

а при $\text{pH} \geq 9-12$ – анионные

алкиламинокарбоновые кислоты;

алкилбетаины – цвиттер-ионные ПАВ: $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$

а) алкил-бетаины б) сульфо-, сульфат-, фосфат-бетаины;

в) амидобетаины; г) оксиэтилированные бетаины;

производные алкилимидазолинов;

алкиламиноалкансульфонаты и сульфаты;

полимерные амфолитные ПАВ: природные (белки, нуклеиновые к-ты);

модифицированные природные ПАВ;

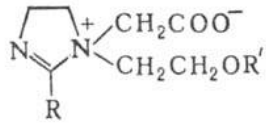
(гидролизаты белков, сульфатированный хитин и т.д.);

Синтетические амфолиты

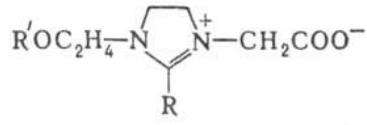
Полимерные амфолитные ПАВ:

природные (белки, нуклеиновые к-ты и т.п.); модифицированные природные ПАВ (олигомерные гидролизаты белков, сульфатированный хитин); продукты ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина, жирных к-т; производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп;

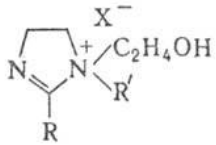
синтетические, в молекулах которых сочетаются структурные особенности всех приведенных выше групп амфотерных ПАВ.



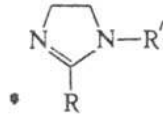
VII



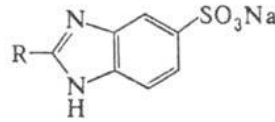
VIII



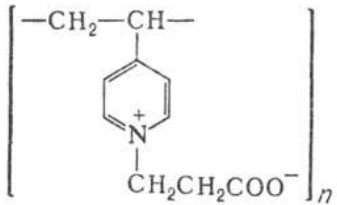
IX



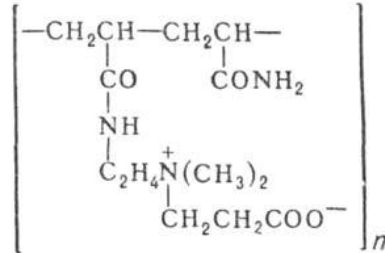
X



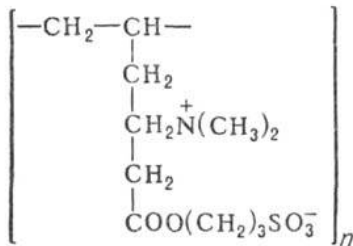
XI



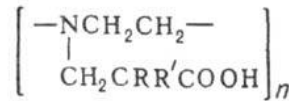
XII



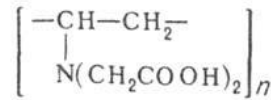
XIII



XIV



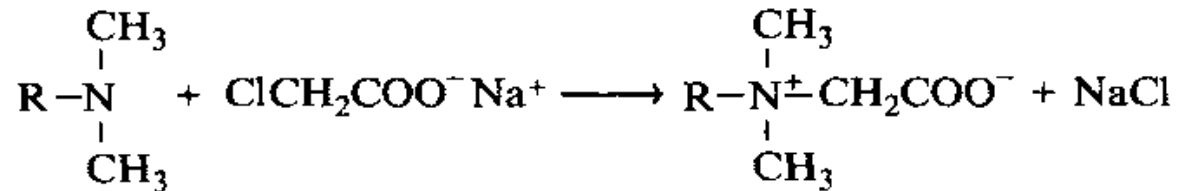
XV



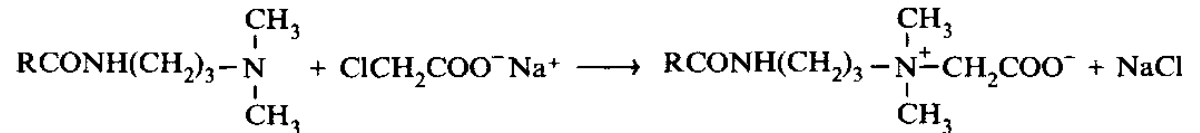
XVI

Цвиттер-ионные ПАВ

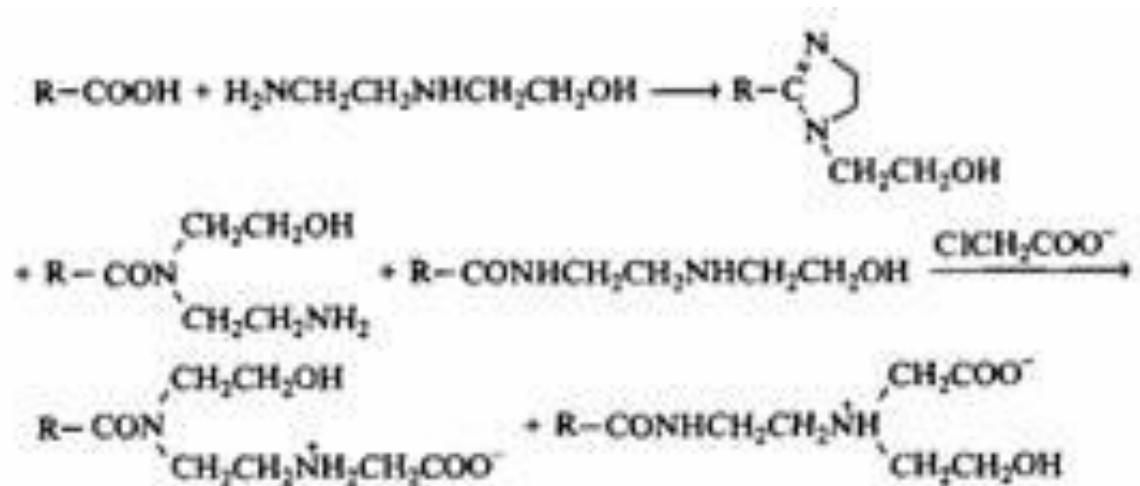
N-алкилпроизводные
простых аминокислот,
бетаина R_2NCH_2COOH),
аминопропионовой
кислоты)



Производные
амидобетаина



Имидазолины синтезируют
по реакции жирной
кислоты с
аминоэтилэтаноламином с
последующей обработкой
хлорацетатом



Цвиттер-ионные джемини-ПАВ

Цвиттер-ионные ПАВ содержат в молекулах две противоположно заряженные группы. Положительный заряд почти всегда обеспечивается аммониевой группой, а отрицательно заряженные группы могут быть разные; чаще всего отрицательный заряд обеспечивает карбоксилат-ион. Такие ПАВ нередко относят к амфотерным, но, как отмечалось выше, эти термины не идентичны. Заряды амфотерного ПАВ изменяются в зависимости от рН, при этом при переходе от кислых к щелочным рН изменяется тип ПАВ от катионного через цвиттер-ионное до анионного. Ни кислотные, ни основные группы не несут постоянного заряда и цвиттер-ионом такое ПАВ становится только в определенном интервале рН.

1. Это самый небольшой класс ПАВ.
2. Они совместимы со всеми другими типами ПАВ.
3. Нечувствительны к жесткой воде.
4. Стабильны в кислой и щелочной средах. В частности, бетаины сохраняют поверхностную активность в сильнощелочной среде.
5. В большинстве случаев не оказывают раздражающего действия на кожу и глаза, поэтому входят в составы шампуней и других средств личной гигиены.

Характеристика мицелл

Агрегационное число или Число ассоциаций (АЧ) $m[\text{ПАВ}] \rightleftharpoons (\text{ПАВ})_m$.

m – среднее количество мономеров, приходящееся на одну сферическую мицеллу.

Мицеллярная масса M – $M = m(\text{ПАВ})$

Критическая концентрация мицеллообразования ККМ – минимальная концентрация, при которой происходит мицеллообразование. обычно она равна 283-293 К

Точка помутнения - верхний температурный предел мицеллообразования неионогенных ПАВ, обычные ее значения 323-333 К; при более высоких температурах система ПАВ-растворитель теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы

Поверхностная активность – изменение поверхностного натяжения при ККМ (для ионогенных необходимо учитывать диссоциацию)

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}$$

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, НЛВ) - числовая мера того, в какой степени вещество является гидрофильным либо липофильным.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, HLB)

Первой попыткой сделать ГЛБ количественной характеристикой ПАВ была 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 приписывалось число в определенном интервале 1-35. Шкала строилась по принципу аддитивности по эмульгирующей способности ПАВ. Выбирали крайние члены ряда: наиболее липофильное – ГЛБ = 1 и наиболее гидрофильное ГЛБ = 35; если синтезировали новое ПАВ с большим ГЛБ, шкалу расширяли. В настоящее время шкала 1 – 40.

ГЛБ < 10 - жирорастворимые ПАВ

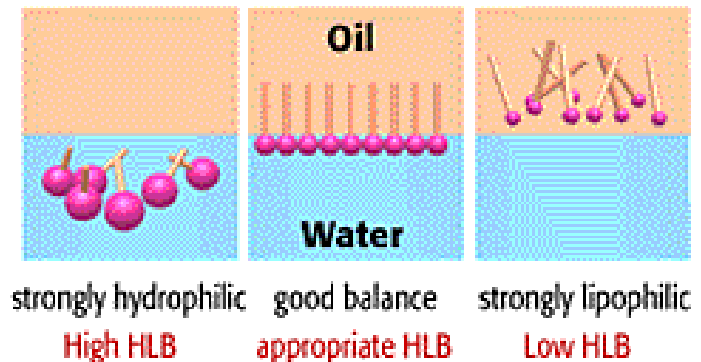
ГЛБ > 10 - водорастворимые ПАВ

ГЛБ = 0, если ПАВ не диспергируется в воде

Для неионогенных ПАВ

$$\text{ГЛБ} = 20 \cdot \frac{M_{\text{гидрофил}}}{M_{\text{всей ПАВ}}}$$

HLB and emulsifiers in water/oil



Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, HLB)

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:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum q_i$$

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum \text{гидрофильных гр. чисел} + \sum \text{гидрофобных гр. чисел}$$

Значения гидрофильных и гидрофобных групповых чисел

| Гидрофильные группы | | Липофильные | |
|------------------------------|------|-----------------|--------|
| $-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ | 38.7 | $-\text{CH}-$ | -0.475 |
| $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ | 19.1 | $-\text{CH}_2-$ | -0.475 |
| -N (третичный амин) | 9.4 | $=\text{CH}-$ | -0.475 |
| $-\text{COOH}$ | 2.1 | $-\text{CH}_3$ | -0.475 |

Значения HLB раствора

| HLB | Тип раствора |
|-------|----------------------|
| 4-6 | эмульсия вода-масло |
| 7-9 | смачивающее средство |
| 8-18 | эмульсия масло-вода |
| 13-15 | моющее средство |
| 10-18 | растворитель |

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ, HLB)

Гидрофильно-липофильный баланс - величина аддитивная, т.е. ГЛБ смеси эмульгаторов можно вычислить, сложив ГЛБ компонентов пропорционально их содержанию в смеси (α_i):

$$\text{ГЛБ}_{\Sigma} = \Sigma \alpha_i \text{ГЛБ}_i$$

Правило Банкрофта:

Эмульгатор (или смесь эмульгаторов) ускоряет образование и стабилизирует тот тип эмульсии, в дисперсионной среде которой он лучше растворим.

RCOO-K – прямая эмульсия «**масло-в-воде**»

(RCOO-)₂ Ca – обратная эмульсия «**вода-в-масле**»

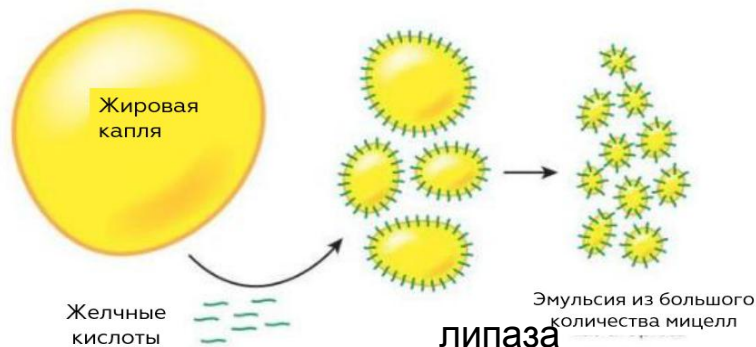
Эмульгаторы

Эмульгаторами называются химические соединения или их смеси, которые позволяют образовывать стабильную во времени эмульсию. Роль эмульгатора заключается в создании стабильных мицелл, которые образуются на границе раздела фаз вода-масло. Частицы эмульгатора накапливаются на границе раздела этих фаз, создавая сферические структуры. За пределами сферы находятся гидрофильные головки с высоким сродством к водной фазе. Внутри мицелл же находятся липофильные хвосты — углеродные цепи.

Основные группы эмульгаторов:

пенообразователи — это вещества, которые способствуют смешиванию газообразных составов в твердые и жидкие пищевые продукты;

стабилизаторы пены — это составы, которые входят в жидкие взбитые продукты с целью предотвращения разложения пены;



В качестве составляющих пищевых продуктов часто применяются натуральные эмульгаторы: яичный белок и желток и сапонины, гидроколлоиды животного и растительного происхождения (желатин, ланолин, агар, пектин, лецитин, интетические и полусинтетические полимеры (метилцеллюлоза, карбол)

Эмульгаторы

Природным эмульгатором является, например, **лецитин**, который диспергирует молекулы жира в водных растворах белков и углеводов. Вы можете найти его в яичном желтке. Благодаря ему при приготовлении майонеза горчица соединяется с растительным маслом. Лецитин является широко используемым эмульгатором в пищевой промышленности. Его добавляют в хлеб, маргарин, пирожные, печенье и шоколад. Его можно найти на этикетке пищевого продукта под символом **E322**.

Следующим пищевым эмульгатором являются **диглицериды жирных кислот и сложные эфиры жирных кислот, обозначенные символом E471**. Они используются для производства вафель, мороженого и соусов. Эти вещества получают из растительных и животных жиров. Они безопасны для здоровья, так как они усваиваются организмом и не вызывают негативных последствий после всасывания.

Существует определенно больше примеров эмульгаторов. Это также **агар, каррагинан, альгинаты**, полученные из морских водорослей, а также растительного происхождения **камедь** рожкового дерева, аравийская камедь или гуаровая камедь, которые широко используются в пище.

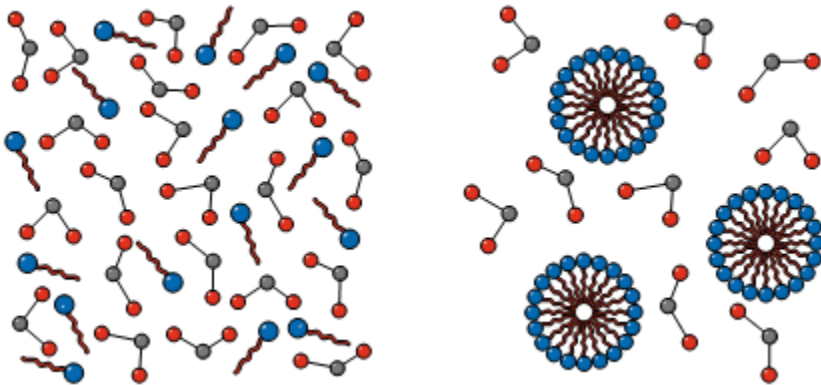
Механизм мицеллообразования

Мицеллообразование происходит, когда поверхностно-активные вещества формируют в растворе нековалентно-связанные кластеры. Движущей силой данного процесса является гидрофобный эффект.

Механизм мицеллообразования

Когда в водном растворе появляется неполярная группа, сеть **водородных связей**, формируемая молекулами **воды**, **разрывается**, и молекулы воды выстраиваются другим образом вокруг неполярного фрагмента.

Компенсация разрушенных гидрофобным "вторжением" водородных связей **достигается за счет образования дополнительных водородных связей**, таким образом, углеводородные радикалы провоцируют структурирование воды в своем окружении. Это приводит к уменьшению энтропии в водной системе



Поведение молекул детергента в воде при концентрациях ниже (слева) и выше значения ККМ (справа)

Термодинамика образования мицелл

Для неионных



$$c_{\text{миц}} = K_{\text{миц}} c_m^m$$

Micelle

$$\Delta G_{\text{миц}} = -\frac{RT}{m} \ln K_{\text{миц}}$$

$$\Delta G_{\text{миц}} = -\frac{RT}{m} (\ln c_{\text{миц}} - m \ln K_{\text{ККМ}}) = -RT \left(\frac{\ln c_{\text{миц}}}{m} - \ln K_{\text{ККМ}} \right)$$

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

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

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

Для ионных



$$c_{\text{миц}} = K_{\text{миц}} c_m^m c_{\text{эл}}^{(m-n)}$$

$c_{\text{эл}}$ — концентрация ионов K^* в растворе, которые могут входить не только в состав ПАВ, но и постороннего электролита с одноименным ионом.

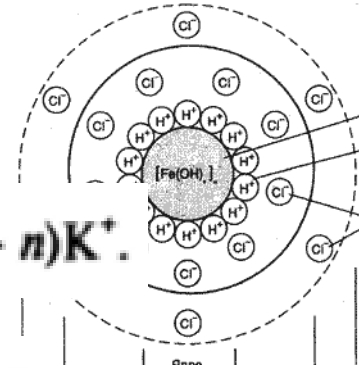
$$\lg K_{\text{ККМ}} = k - \frac{(m-n)}{m} \lg c_{\text{эл}} = k - \gamma \lg c_{\text{эл}}$$

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

$m/n = \beta$ - параметр связывания

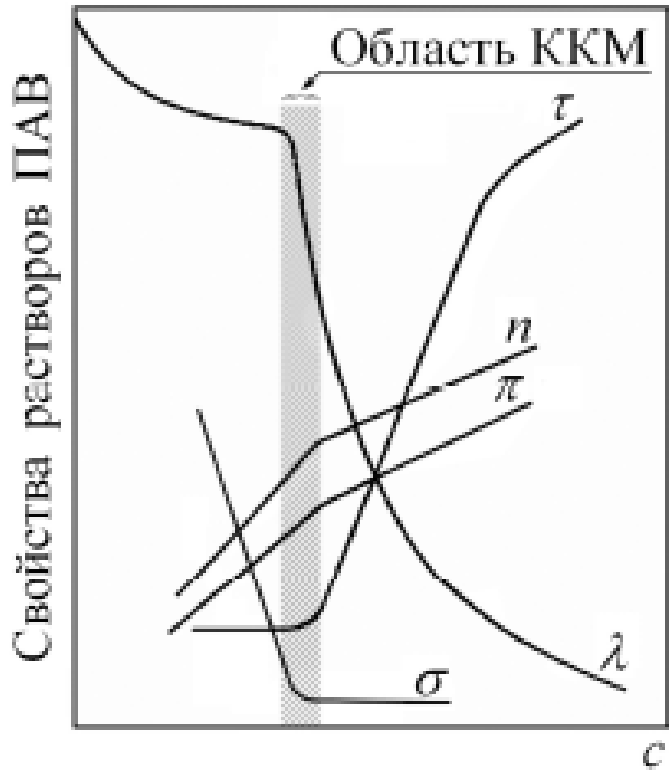
$$\Delta H = -(1+\beta) RT^2 (d \ln C_{\text{ККМ}} / dT)$$

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



Определение ККМ

Существует много методов определения ККМ. Все они основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному



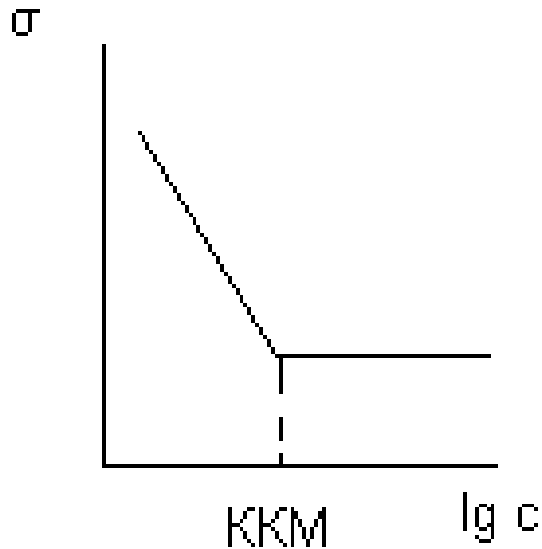
Все экспериментальные методы определения ККМ (их известно более 70) разделяют на две группы.

К одной группе относят методы, не требующие введения в систему ПАВ-растворитель дополнительных компонентов: мутность (τ), эквивалентная электропроводность (λ), показатель преломления (n), осмотическое давление (π), поверхностное натяжения (σ)

Вторая группа методов измерения ККМ основана на добавлении в растворы дополнит. компонентов и их солюбилизации (коллоидном растворении) в [мицеллах](#) ПАВ, которую можно регистрировать с использованием спектральных методов, [флуоресценции](#), ЭПР и др.

--Концентрации ПАВ, при которых наблюдаются перегибы на графиках "свойство-состав", соответствуют ККМ

Факторы, влияющие на ККМ



- Природа ПАВ
- Индифферентные добавки
- Низкомолекулярные амфифилы
- Полимеры
- Температура

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

Факторы, влияющие на ККМ

1. Природа ПАВ

Строение молекул. Строение углеводородной цепи в молекуле ПАВ.

- число углеродных атомов в углеводородной цепи молекул ПАВ данного гомологического ряда ;
- число углеводородных цепей;
- наличие бензольного кольца в углеродных цепях молекул. Введение бензольного кольца в углеводородную цепь эквивалентно увеличению цепи примерно на 3,5 метиленовые группы
- наличие ненасыщенных связей. Наличие одной двойной связи увеличивает ККМ примерно в 3 - 4 раза по сравнению с насыщенным соединением
- наличие полярных заместителей в цепях. Замещение водорода в углеводородных цепях полярными группами приводит к резкому увеличению ККМ ПАВ. Замещение на одну ОН-группу соответствует увеличению значения ККМ в 4 раза или уменьшению длины цепи на 2 метиленовые группы

Факторы, влияющие на ККМ

1. Природа ПАВ

1 $RT \ln K_{KM} = a \pm bn$

Для прямых мицелл (в воде)

$$RT \ln K_{KM} = a - bn$$

Для обратных мицелл (в углеводородах)

$$RT \ln K_{KM} = a + bn$$

a – энергия растворения всех полярных групп

b – энергия растворения одной CH_2 группы, кДж/моль

n – число CH_2 групп в «хвосте» ПАВ

2 $RT \ln K_{KM} = a' - b'n - k \ln C$

C – концентрация электролита

k – константа

Факторы, влияющие на ККМ



$$\text{ККМ} = e^{A - Bn}$$

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

$$\ln\text{ККМ} = A - B \cdot n$$

$$B \approx \lg 2$$

| 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 |

Факторы, влияющие на ККМ

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 | |

Факторы, влияющие на ККМ

1. Природа ПАВ

Влияние длины гидрофобной хвостовой части на значение ККМ в воде для различных детергентов на примере алкилфосфохолинов

| Полное наименование детергента | Длина алкильной цепи, кол-во атомов углерода | Значение ККМ в воде, мМ |
|--------------------------------|--|-------------------------|
| n-Decyl-phosphocholine | 10 | 11 |
| n-Dodecyl-phosphocholine | 12 | 1,5 |
| n-Tetradecyl-phosphocholine | 14 | 0,11 |
| n-Hexadecyl-phosphocholine | 16 | 0,012 |

правило Дюкло-Траубе

Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну CH_2 – группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2 – 3,5

Факторы, влияющие на ККМ

Индифферентные добавки. Это те добавки, которые не вступают в химические реакции с головной группой ПАВ.

По характеру влияния на ККМ добавки можно разделить на следующие группы:

- добавки электролитов (влияние концентрации и валентности противоионов);
- добавки близких по составу ПАВ;
- добавки высших спиртов;
- добавки полярных органических соединений (метанола, диоксана, гликоля и др.);
- добавки неполярных углеводородов.

Факторы, влияющие на ККМ

Влияние электролитов.

Существенным фактором при введении добавок электролитов на ККМ является концентрация и валентность противоионов. Наблюдающиеся иногда небольшие изменения ККМ в присутствии различных противоионов объясняются, по-видимому, различием в их ионных радиусах и степени гидратации этих противоионов, а также различием в степени диссоциации самих электролитов. Имеется ряд противоионов, типа салицилат-ионов, которые резко снижают ККМ за счет увеличения объема мицелл

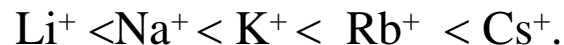
Закономерности (правила) коагулирующего действия электролитов

4) Правило размера коагулирующего иона:

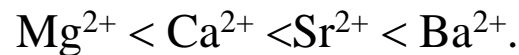
коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше его кристаллический радиус. Поэтому коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с неорганическими ионами.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называют **лиотропными рядами**, или **рядами Гофмейстера**

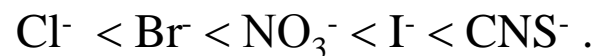
Одновалентные катионы можно поставить в следующий ряд по возрастающей адсорбционной способности:



В этой же последовательности возрастает и их коагулирующая способность. Для **двухвалентных катионов** этот ряд будет представлен следующими ионами:



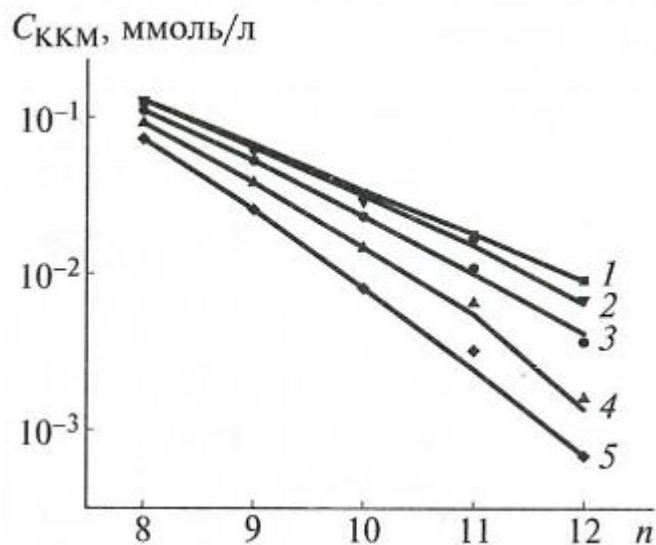
Одновалентные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в следующей последовательности:



Факторы, влияющие на ККМ

Влияние электролитов

Наличие ионов в растворе снижает ККМ (высаливание).



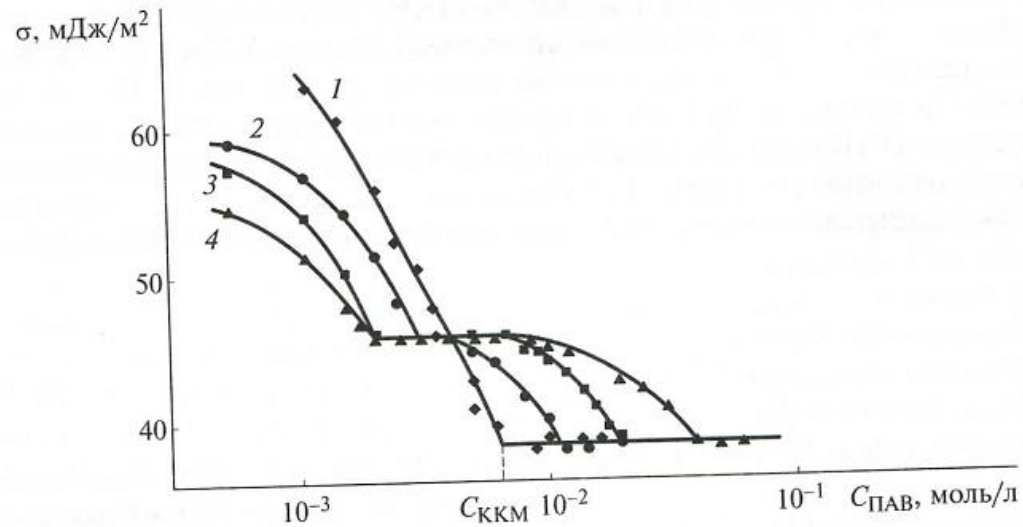
Уменьшение ККМ в растворах алкилсульфатов натрия при увеличении длины углеводородной цепи (n) и концентрации соли NaCl
[NaCl], mM: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 100; 5 - 300

Факторы, влияющие на ККМ

Влияние неэлектролитов. Введение неэлектролитов (органических растворителей) в водные растворы ПАВ тоже приводит к изменению ККМ. При наличии солюбилизации устойчивость мицелл повышается, т.е. уменьшается ККМ. Если солюбилизация не наблюдается (т.е. молекулы неэлектролита не входят внутрь мицеллы), то они, как правило, увеличивают ККМ.

Смеси ПАВ. Обычные препараты ПАВ почти всегда содержат в качестве примесей соответствующие гомологи. В двойных и тройных смесях ПАВ ККМ обычно имеют промежуточные значения по отношению к ККМ чистых ПАВ. В случае смеси двух коллоидных электролитов с резко различными ККМ один из них с более высоким значением ККМ может действовать как добавка соли по отношению к другому. Иногда наблюдается синергитическое уменьшение ККМ

Факторы, влияющие на ККМ



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

Несколько ККМ!!!

Факторы, влияющие на ККМ

Добавки высших спиртов - при добавлении к неионному ПАВ (лаурат калия) спиртов, таких как бутанол, пропанол или гексанол приводит к снижению ККМ. Причем ККМ системы снижается линейно с увеличением концентрации спирта. Известно, что молекулы спирта проникают внутрь ориентированной структуры мицелл, образуя смешанную мицеллу.

Добавки углеводов. *Углеводороды типа* бензола или гептана способны сольбилизоваться внутри мицелл. Сольбилизованный углеводород при этом увеличивает объем мицеллы и слегка изменяет кривизну ее поверхности и относительные размеры.

Добавки диоксана, гликоля, метанола и других спиртов. влияние добавок этих растворимых неэлектролитов на ККМ очень мало. Только большие количества этих веществ могут изменить свойства среды, окружающей мицеллы, например ее растворяющую способность

Факторы, влияющие на ККМ

Влияние температуры. Важную роль в мицеллообразовании играет температурный фактор,

Влияние температуры на ККМ ионогенных ПАВ и неионогенных ПАВ различно.

ионогенные ПАВ

Повышение температуры приводит к увеличению ККМ ионогенного ПАВ из-за дезагрегирующего действия теплового движения, а также к уменьшению мицелл

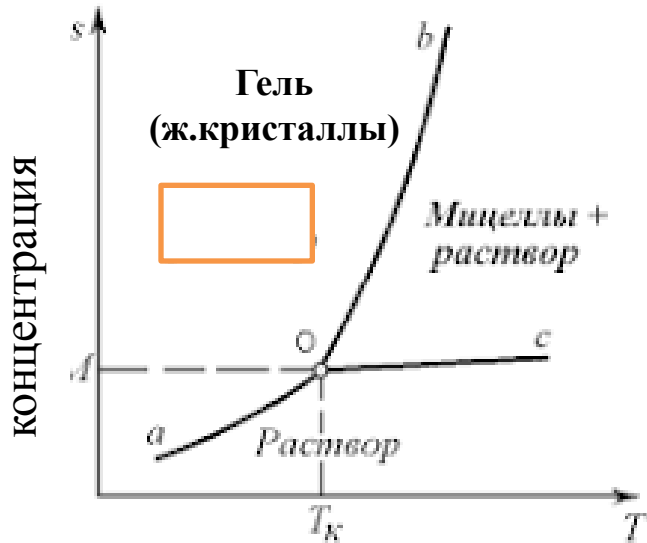
неионогенные ПАВ

Повышение температуры приводит к уменьшению ККМ неионогенного ПАВ за счет дегидратации оксиэтиленовых цепочек (неионогенные ПАВ всегда образованы полиоксиэтиленовыми цепочками и углеводородными «хвостами»)

Факторы, влияющие на ККМ

5. Температура

Кривая растворимости



Точкой Крафта называется температура, а точнее – узкий температурный интервал, в котором наблюдается резкий рост растворимости ПАВ, обусловленный образованием термодинамически устойчивого мицеллярного раствора

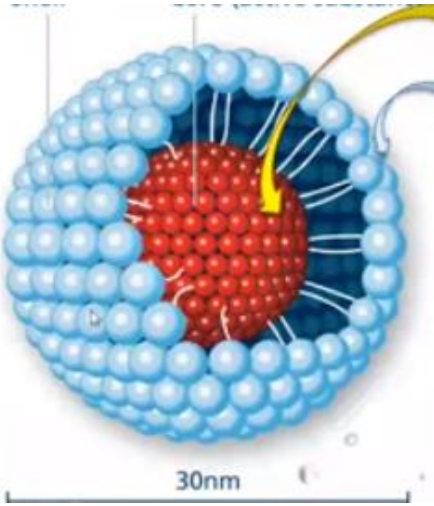
Факторы, влияющие на точку Крафта

Для понижения точки Крафта:

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

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

Солубилизация



Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называют солубилизацией.

Вещество, солубилизированное раствором ПАВ - **солубилизат**, ПАВ - **солубилизатор**.

Мольная солубилизация S_m - количество молей солубилизата, отнесенного к 1 молю мицеллярного ПАВ.

Способ включения молекул солубилизата в мицеллы зависит от природы вещества:

- неполярные углеводороды располагаются в углеводородных ядрах мицелл,

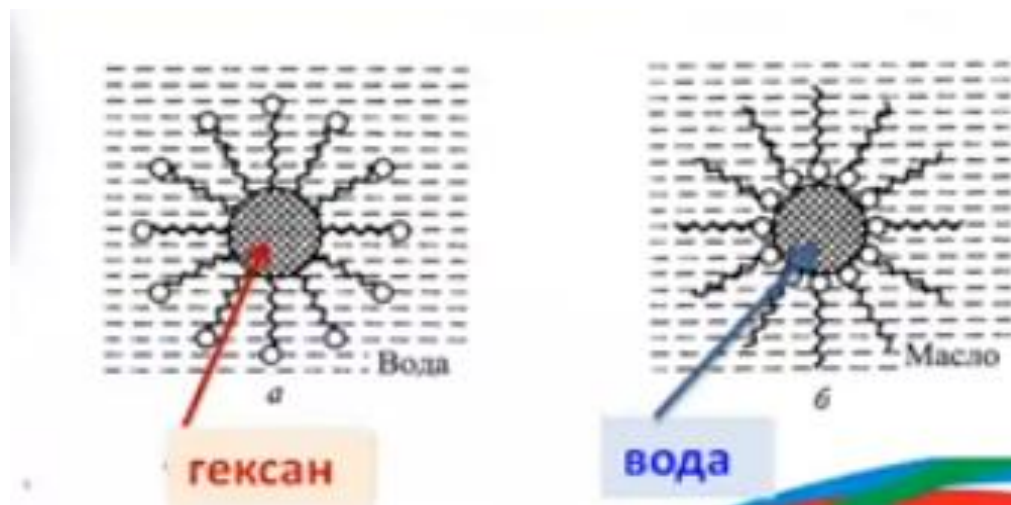
- полярные - встраиваются в мицеллу между молекул ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде.

Солубилизация - самопроизвольный процесс. В результате образуются устойчивые дисперсные системы. Солубилизация - важнейший фактор моющего действия ПАВ, играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов, являясь одним из звеньев процесса обмена веществ.

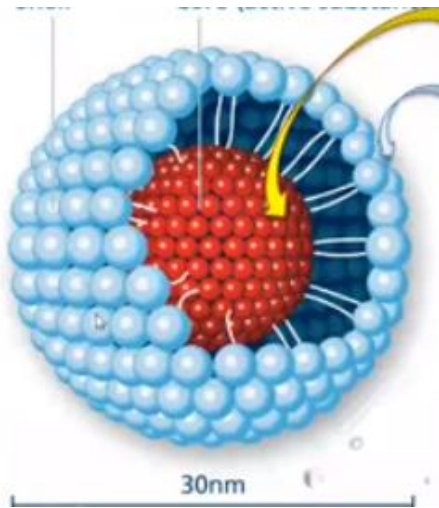
Солубилизация

Способ включения молекул солубилизата в мицеллы зависит от природы вещества:

- неполярные углеводороды располагаются в углеводородных ядрах мицелл,
- полярные - встраиваются в мицеллу между молекул ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде.



Солюбилизация



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.

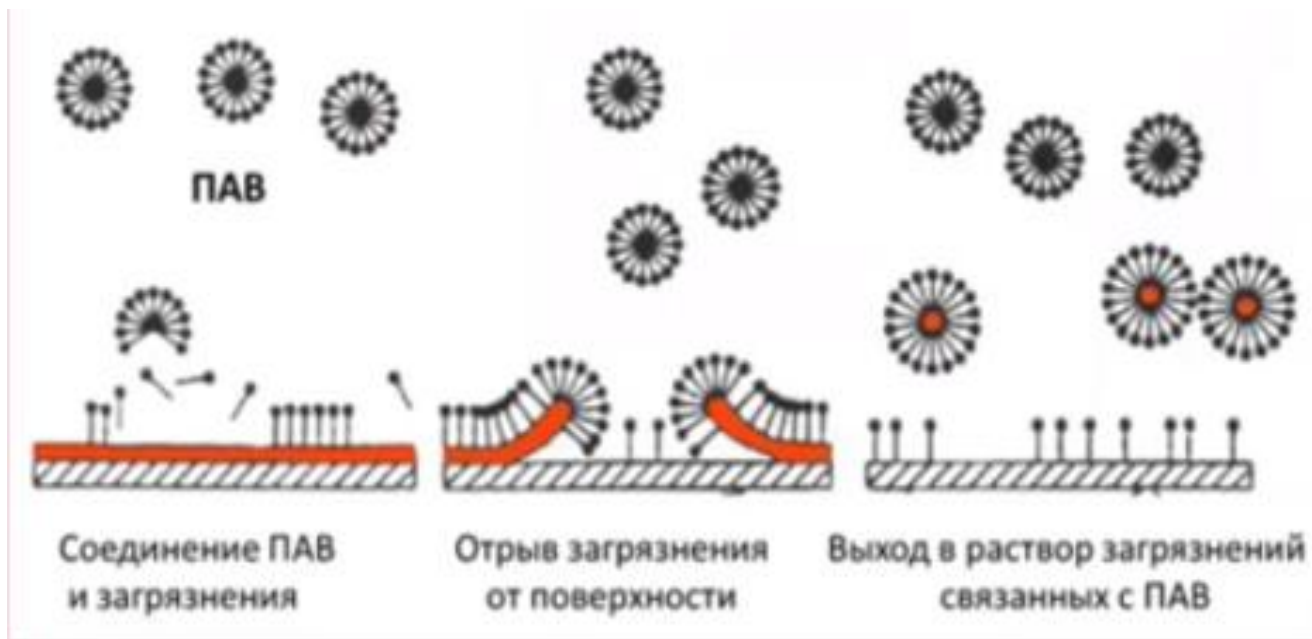
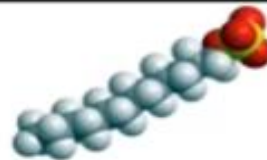
Для оценки кислотно-основных свойств, микросреды внутренней полости обращенных мицелл наиболее широко используется метод, основанный на сравнении наблюдаемых значений pK_a различных индикаторов, растворенных в чистой воде и солюбилизированных обращенными мицеллами

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

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.

Моющее действие ПАВ основано на

- ✓ **солюбилизации**
- ✓ **снижении поверхностного натяжения воды**
- ✓ улучшении смачиваемости поверхности
- ✓ адсорбции ПАВ и эффекте Ребиндера (расклинивающее давление)
- ✓ пенообразовании и флотации



Солюбилизация – процесс включения в состав мицелл третьего компонента, нерастворимого или малорастворимого в дисперсионной среде и перевод его таким образом в раствор (не в истинный!).