

Лекция № 9 Тема: Ассоциативные коллоиды. Системы с самопроизвольным мицеллообразованием

Ассоциативные коллоиды - это системы с самопроизвольным мицеллообразованием. Часто они носят другие названия: **полуколлоиды** или **семиколлоиды**, а также **ПАВ дифильного строения**). Это системы, которые в одних условиях могут представлять истинные растворы, а в других – становятся золями или более грубодисперсными системами с непрерывным переходом между состояниями.

Ребиндером было показано, что **при очень низких значениях межфазного натяжения σ** может происходить самопроизвольное превращение микрогетерогенных систем в термодинамически равновесные **лиофильные коллоидные системы**. Для этого необходимо изменить концентрацию дисперсной фазы, температуру, рН среды или ввести в систему электролит. Для таких систем существует обратимый переход и соответствующее термодинамическое равновесие:



Изменяя условия существования системы, можно получать либо гомогенную систему, содержащую молекулы, либо гетерогенную систему, частицы которой представляют собой объединение множества молекул. Такие частицы представляют собой не ассоциаты, а **мицеллы, состоящие в основном из одних и тех же молекул**.

Примером лиофильных коллоидных систем являются мицеллярные растворы, критические эмульсии, растворы ВМС. **Образование лиофильных коллоидных систем особенно характерно для ПАВ, обладающих ионогенной или большой по размеру неионогенной полярной группой и длинной углеводородной цепью**. Дисперсность таких систем характеризуется равновесными кривыми распределения частиц по размерам.

Классификация коллоидных ПАВ:

По химической природе органические ПАВ с дифильным строением делят на **ионогенные (анионные, катионные, амфолитные) и неионогенные**. Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешёвые и достаточно универсальные анионактивные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства; до 30 % со-

ставляют неионогенные ПАВ, ~ 10 % – катионные и лишь доли процента – синтетические амфолитные ПАВ.

1. **Ионогенные ПАВ** – распадаются в воде на ионы:

а) **анионные ПАВ** – диссоциируют в воде с образованием ПА-аниона:

- карбоновые кислоты и их соли (мыла) с общей формулой RCOOMe : $\text{RCOONa} \leftrightarrow \text{RCOO}^- + \text{Na}^+$, где R – органический радикал $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$, Me обозначает Na^+ (в твёрдых мылах), K^+ (в жидких мылах) или NH_4^+ ;

Для технических целей особое значение имеют натриевые мыла пальмитиновой, стеариновой и ненасыщенной олеиновой кислот, получаемых в больших количествах из животных жиров:

Пальмитат натрия	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$
Стеарат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$
Олеат натрия	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$
Схематично стеарат-ион можно изобразить так:	
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}^+$	COO^-
гидрофобная часть (углеводородный радикал)	гидрофильная часть (полярная группа атомов)

Мыла с двух- и трёхвалентными катионом (кальциевые, магниевые, алюминиевые, железные и т.п. мыла) нерастворимы в воде, образуют полукolloидные системы в углеводородных средах и используются в консистентных смазках на минеральном масле, а также для стабилизации эмульсий второго рода (В/М);

- алкилсульфонаты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3^+\text{Me}^-$, где обычно $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$;

- алкиларилсульфонаты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$, где Me обозначает Na^+ , K^+ , NH_4^+ ;

- алкилсульфаты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-SO}_3\text{Me}$ (эфиры H_2SO_4 с высшими спиртами), где углеводородная часть состоит из $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$;

- вещества, содержащие другой вид ПА-анионов: фосфаты – соли эфиров фосфорной кислоты, различные соли тиосульфокислот, ксантогенаты, тиофосфаты.

Анионные ПАВ используют как смачиватели, основные компоненты моющих средств, пенообразователи.

б) **катионные ПАВ** – диссоциируют в воде с образованием ПА-катиона:

- соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов: хлористый октодециламмоний $C_{18}H_{37}NH_2Cl \leftrightarrow C_{18}H_{37}NH_3^+ + Cl^-$, цетилтриметиламмонийхлорид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N \cdot Cl \leftrightarrow C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+ + Cl^-$. Они наиболее токсичные и наименее биологически разлагаемые. **Катионные ПАВ используются в качестве ингибиторов коррозии, бактерицидных и дезинфицирующих средств;**

в) **амфолитные (амфотерные) ПАВ** – содержат две функциональные группы: кислотную (чаще всего карбоксильную) и основную (обычно аминогруппу разных степеней замещения). В зависимости от pH среды они проявляют свойства как катионных ПАВ (при $pH < 4$), так и анионных (при $pH 9 - 12$). При $pH 4 - 9$ они могут вести себя как неионогенные соединения. К ним относятся:

- природные вещества, включая все аминокислоты и белки;

- алкиламиноокислоты – цетиламиноуксусная кислота $C_{16}H_{33}NH - CH_2COOH$, циттерийонные ПАВ, например бетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ с радикалом, содержащим 10 – 12 атомов углерода.

2. Неионогенные ПАВ – не способны к ионизации, растворимы как в кислой, так и щелочной среде. Получают присоединением окиси этилена к веществам с развитыми углеводородными радикалами:

оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты



полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот



оксиэтилированные алкилфенолы



где R – обычно $C_8 - C_9$; n – среднее число оксиэтильных групп.

Термодинамическое равновесие в самопроизвольно возникающих лиофильных дисперсных системах может быть достигнуто двух сторон:

1) со стороны объемной твердой или жидкой фазы путем ее коллоидного растворения в жидкой дисперсионной среде. Пример такой системы - образование так называемых критических эмульсий вследствие значительного понижения σ и самопроизвольного диспергирования за счет энергии теплового движения;

2) путем образования новой коллоидной фазы при повышенной концентрации образующего эту фазу компонента, находящегося в истинном растворе (образование новой коллоидной фазы из насыщенного раствора). Примером таких систем являются растворы мицеллообразующих поверхностно-активных веществ при концентрациях вещества в растворе выше некоторой определенной величины.

Специфические свойства лиофильных дисперсных систем на примере мицеллообразующих и (пав) — моющих средств или детергентов

Растворы ПАВ имеют ряд свойств обеспечивающих их широкое применение:

1) высокая поверхностная активность или способность понижать поверхностное натяжение воды. Понижение поверхностного натяжения воды обусловлено органической частью молекулы (поверхностное натяжение радикала очень мало);

2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. образованию лиофильных коллоидных растворов при концентрации ПАВ выше некоторого определенного значения – называемого **критической концентрации мицеллообразования (ККМ)**;

3) способность к **солюбилизации** – резкому увеличению растворимости веществ в растворах коллоидных ПАВ вследствие их «внедрения» внутрь мицелл;

4) высокая способность стабилизировать различные дисперсные системы.

Наиболее характерной особенностью ассоциативных коллоидов, как это было показано Ребиндером, Мак-Беном, Гаркинсом и другими исследователями, надо считать возникновение новой коллоидной (мицеллярной) фазы при определенной, четко выраженной критической концентрации $C = C_{\text{ккм}}$, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Ребиндер и Гартли (Хартли) одновременно и независимо пришли к выводу о том, что в водных растворах ПАВ существуют в широком интервале концентраций сферические мицеллы. При этом **отдельные молекулы ПАВ расположены в мицелле радиально и образуют компактное углеводородное ядро, а полярные группы покрывают поверхность, образуя гидрофиль-**

ную оболочку. Диаметр такой мицеллы равен удвоенной длине молекулы ПАВ, а число агрегации (число молекул в мицелле) составляет от 30 до 2000 молекул.

Таким образом, в растворах ПАВ существует термодинамическое равновесие между мицеллами и ПАВ в молекулярной форме. В области низких концентраций образуется в основном молекулярный раствор ПАВ, и лишь незначительное количество вещества находится в ассоциированном состоянии, при концентрациях выше ККМ начинается интенсивное образование мицелл в растворе. При этом концентрация молекулярного раствора остается практически постоянной, а вводимое вещество переходит в раствор в виде мицелл.

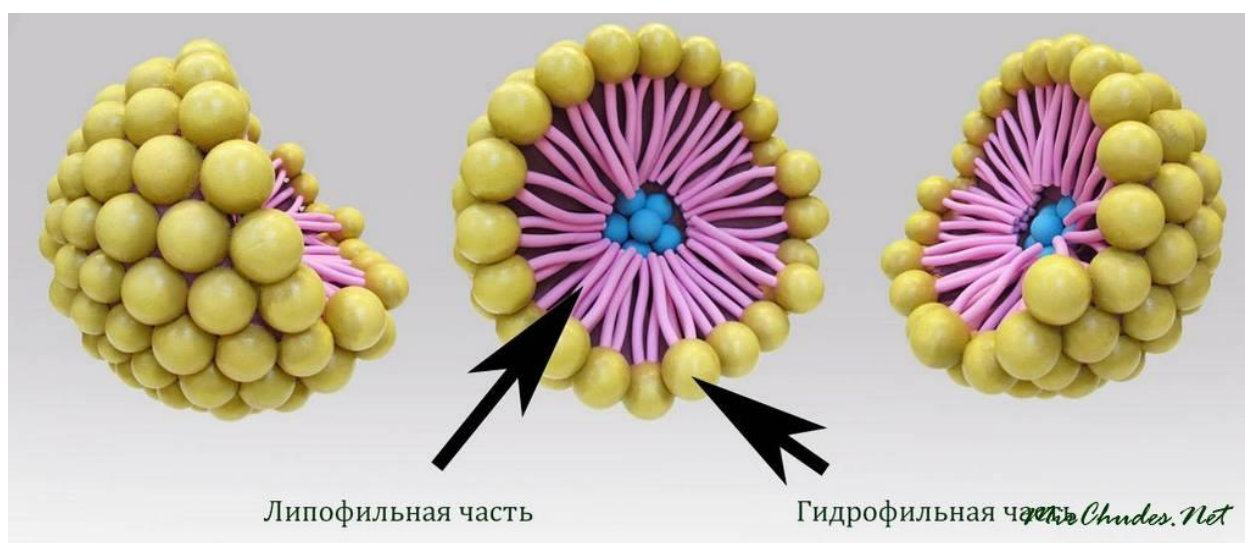


Рис. 1 - Схема мицелл Хартли

С повышением содержания мыла в растворе при $C_{\text{ккм}}$ в системе отдельных молекул мыла образуются *мицеллы Хартли* – это сферические агрегаты, в которых молекулы слиплись углеводородными частями и обращены наружу ионогенными, сильно полярными группами. Частично диссоциированные в воде ионогенные группы образуют ДЭС.

Причина образования мицелл: с одной стороны – это силы притяжения между углеводородными частями молекул, с другой стороны – силы электрического отталкивания между одноименно заряженными гидротированными ионогенными группами молекул.

Причина ассоциации (толкование Гартли): взаимопритяжение молекул воды, они как бы вытесняют углеводородные цепи из раствора, что приводит к их слипанию друг с другом.

Изотермы поверхностного натяжения ПАВ характеризуются резким понижением σ и наличием перегиба в области чрезвычайно малых концентраций, отвечающих истинной растворимости (10^{-3} - 10^{-6} моль/л), выше которой σ

остается практически постоянным. Такой вид зависимости σ от C для ПАВ можно объяснить тем, что поверхностная активность растворов таких ПАВ обуславливается преимущественно индивидуальными молекулами, а симметричные, равномерно гидратированные со всех сторон мицеллы снижают поверхностное натяжение растворов. С увеличением концентрации вещества в растворах ПАВ форма мицелл изменяется. В области малых концентраций (но выше ККМ) мицеллы всегда симметричны, сохраняют сфероидальную форму и равномерно покрыты с поверхности гидратированными полярными группами. Когда концентрация мицелл возрастает, происходит их взаимодействие друг с другом, что вызывает перестройку их формы. Они теряют сферичность и превращаются сначала в эллипсоиды Мак-Бена, а затем в цилиндры (червеобразные мицеллы) - Дэвиса.

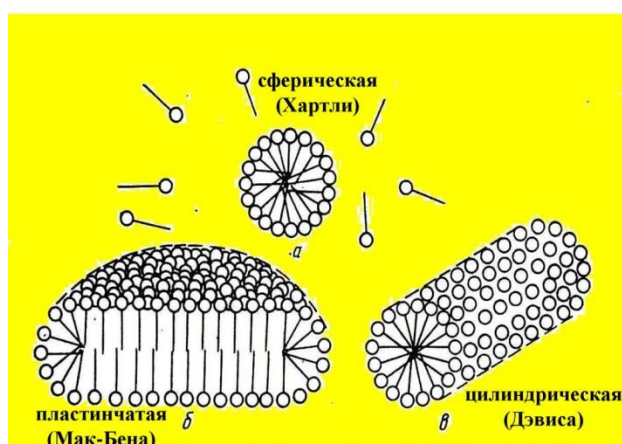


Рис. 2 – Усложнение формы мицелл с ростом концентрации

Цилиндры при увеличении их концентрации как правило формируют гексагональную фазу (**нематический жидкий кристалл**) (Рис.3)

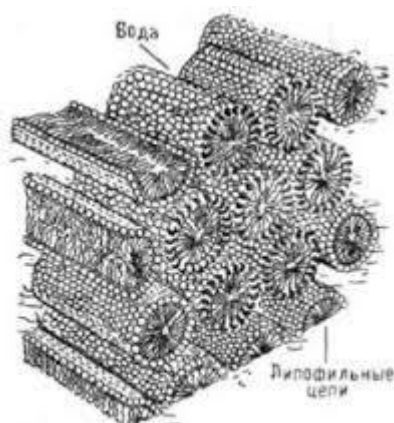


Рис. 11. Схема упаковки молекул в гексагональной фазе жидкого кристалла.

Рис. 3 – Гексагональная фаза жидкого кристалла.

Возможно формирование ламеллярной фазы (**смектический ЖК**).

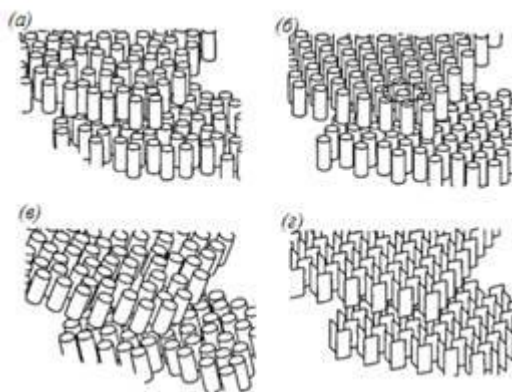


Рис. 4 – Сметические жидкие кристаллы – ламеллярная фаза.

При дальнейшем удалении дисперсионной среды образуется твёрдый кристалл – мыло.

Признаки мицеллообразования:

1. ККМ отличает резкое увеличение светорассеяния раствора, т.к. он становится гетерогенным;
2. растворы коллоидных ПАВ невозможно очистить с помощью диализа, т.к. ПАВ способны проходить через мембрану. Объяснение: в результате отделения молекулярно-дисперсной части смещается равновесие между истинно растворимым ПАВ и ПАВ в коллоидном состоянии. Равновесие восстанавливается из-за распада мицелл (10^{-5} - 10^{-2} моль/л – концентрация).

Методы определения ККМ основаны на том, что в области ККМ на кривых зависимости свойство-состав обычно появляется излом, свидетельствующий об изменении физико-химических свойств растворов (например, поверхностное натяжение, электропроводность, вязкость и другие свойства). Одна из ветвей таких кривых описывает свойства системы в молекулярном состоянии, другая – в коллоидном. Точку перелома считают соответствующей переходу молекул в мицеллы, т. е. соответствующей ККМ.

Метод кондуктометрии – строится график зависимости эквивалентной электропроводности (λ) от концентрации ПАВ (C).

Эквивалентная проводимость мыл, содержащих 12 и более атомов углерода в цепи, резко падает в области разбавленных растворов и достигает своего минимального значения в точке, отвечающей образованию мицелл, а затем несколько увеличивается (рис. 5). С увеличением молекулярного веса этот минимум сдвигается в сторону меньших концентраций и становится более выраженным.

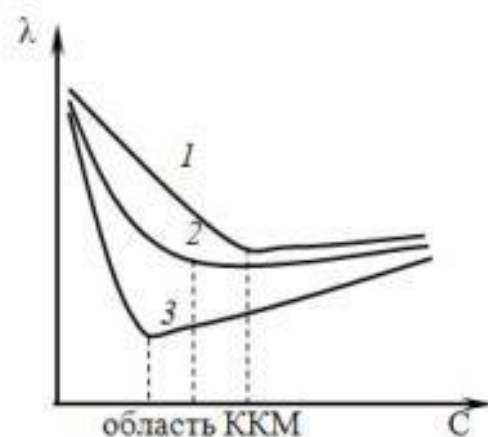


Рис. 5 - Зависимости эквивалентной электропроводности (λ) растворов мыл от концентрации ПАВ.

1. **Метод поверхностного натяжения.** Поверхностная активность ПАВ в водных растворах обуславливается преимущественно индивидуальными молекулами, т.е. мицеллы при достаточной величине лишаются асимметрии и становятся равномерно гидратированными со всех сторон. В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция в области концентрации до точки излома соответствует образованию мономолекулярного слоя, а выше ККМ достигает предельно большого и постоянного значения, что подтверждается измерениями адсорбции с помощью меченых атомов. Поскольку выше ККМ концентрация молекулярно растворенного ПАВ и, следовательно, его химический потенциал остаются практически постоянными, то и поверхностное натяжение должно оставаться постоянным.

Строится график зависимости поверхностного натяжения σ от концентрации ПАВ (рис. 6).

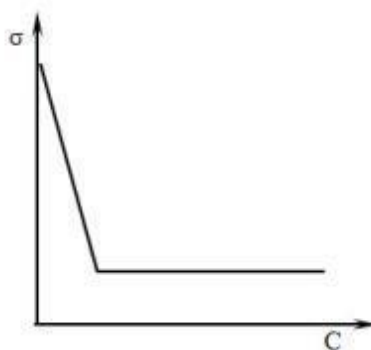


Рис. 6 - Зависимость поверхностного натяжения от концентрации мицеллообразующего ПАВ.

Мицеллообразование происходит в определенном для каждого ПАВ интервале температур, важнейшими характеристиками которого являются точка Крафта и точка помутнения.

Точка Крафта - нижний температурный предел мицеллообразования ионогенных ПАВ, обычно она равна 283 - 293К; при температурах ниже точки Крафта растворимость ПАВ недостаточна для образования мицелл.

3. Также можно определить ККМ оптическим методом, по мутности τ , осмотическому давлению π , показателю преломления n .

Гидрофильно - липофильный баланс (ГЛБ)

Термин гидрофильно - липофильный баланс (ГЛБ) впервые был предложен Клейтоном и относился к соотношению гидрофильной и липофильной частей молекулы ПАВ. Позднее Гриффин разработал концепцию ГЛБ для эмульгаторов на основе их растворимости в воде. Значение ГЛБ — это экспериментальное число, изначально относящееся к неионогенным ПАВ и получаемое на основе множества тестов эмульсий. Теперь эта концепция не ограничена лишь данной группой ПАВ и применяется к катионным и анионным ПАВ.

ГЛБ служит для характеристики способности ПАВ ориентироваться относительно полярной и неполярной фаз. Чем выше число ГЛБ, тем выше поверхностная активность ПАВ в отношении полярной фазы. Числам ГЛБ гидрофильных групп приписывают знак «плюс», липофильных — «минус». Число ГЛБ вещества вычисляют, исходя из вклада различных групп в общий гидрофильно-липофильный баланс молекулы.

Числа ГЛБ имеют значение для определения назначения ПАВ (шкала Гриффина, 1949 и 1954 гг.).

Например, при значении ГЛБ 1—3 ПАВ должны быть пеногасителями,

3—6 — эмульгаторами для эмульсий типа вода/масло,

при 7—8 — моющими средствами,

при 8—13 — эмульгаторами типа масло/вода,

при 13—15 — детергентами,

выше 15 — солюбилизаторами.

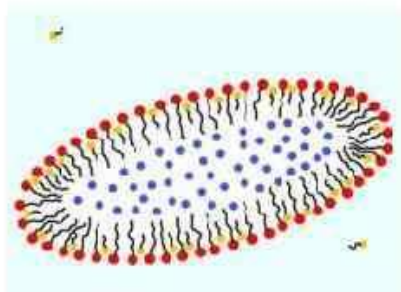
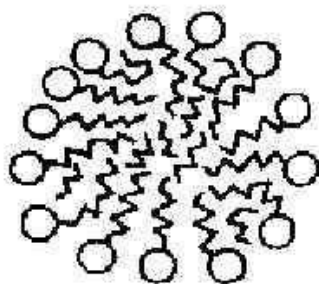
Солюбилизация и моющее действие

Одной из характерных особенностей водных растворов ПАВ при концентрациях выше ККМ является их способность к солюбилизации.

Солюбилизация – это коллоидное растворение в ядрах мицелл в растворах ПАВ практически нерастворимых в воде гидрофобных органических соединений, например, углеводов, красителей, жиров.

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Солюбилизация - способность мицеллярных дисперсий ПАВ растворять вещества, нерастворимые в дисперсионной среде данной мицеллярной системы



Схематическое изображение локализации молекул солюбилизата

$$s = N_{\text{сол}} / N_{\text{миц}}$$

величина *относительной солюбилизации*

$N_{\text{сол}}$ - число молей солюбилизированного вещества

$N_{\text{миц}}$ - число молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии

В водных растворах способ включения молекул растворенного вещества – солюбилизата в мицеллы зависит от природы вещества. Неполарные углеводороды, растворяясь в мицеллярной фазе, располагаются внутри углеводородного ядра мицеллы. Полярные органические соединения (спирты, амины, кислоты) встраиваются между молекулами ПАВ так, что их полярные группы обращены к воде, а гидрофобные части ориентируются параллельно углеводородным радикалам. При солюбилизации неполярных углеводородов во внутренней части мицелл углеводородные цепи раздвигаются, **размер мицелл увеличивается.**

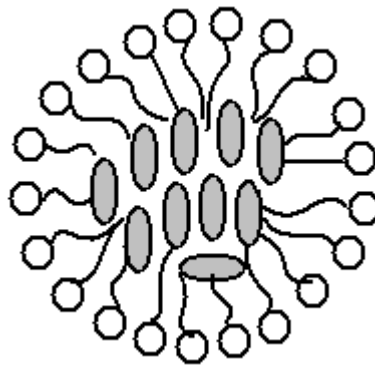


Рис. 7 – Схема солюбилизата

Моющее действие ПАВ

Моющее действие ПАВ заключается в следующем: гидрофобная часть иона ПАВ проникает в гидрофобное загрязняющее вещество (жир), в результате поверхность каждой частицы или капельки загрязнения оказывается как бы окружённой оболочкой гидрофильных групп. Они взаимодействуют с полярными молекулами воды («подобное растворяется в подобном»), что обуславливает возникновение расклинивающего давления ПАВ. Благодаря этому адсорбционная плёнка на поверхности частиц загрязнения придаёт этим частицам высокую агрегативную устойчивость и предупреждает их прилипание к поверхности ткани в другом месте, ионы моющего средства вместе с загрязнением отрываются от поверхности ткани и переходят в водную среду. Частицы загрязнения вследствие пониженной способности к смачиванию прилипают к пузырькам воздуха пены мыла. Пена содействует механическому уносу загрязнений или их флотации.



Контрольные тесты

1. Понятие поверхностной активности было введено для анализа уравнения адсорбции Гиббса. Какое определение наиболее полно раскрывает сущность понятия «поверхностно – активные вещества»? ПАВ – это вещества...

а) Обладающие моющей способностью – детергенты; б) Дифильного строения, обладающие гидрофильной и олеофильной частями, способные уменьшать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. в) Способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз; г) Обладающие положительным значением величины адсорбции.

2. Укажите основные типы ПАВ.

а) Ионогенные; б) Амфотерные; в) Неионогенные; г) Нейтральные; д) Оксиэтилированные.

3. Укажите основные технологические функции ПАВ.

а) Пластификаторы; б) Вспениватели; в) Смачиватели; г) Коагулянты; д) Гидрофобизаторы; е) Ионизаторы; ж) Эмульгаторы.

4. Какие физико–химические системы в современной научной литературе принято называть «ассоциативными коллоидами» вместо устаревших понятий «полуколлоиды», «семиколлоиды»?

а) Водные растворы низкомолекулярных органических веществ; б) Вещества, обладающие моющими свойствами, мыла или детергенты; в) Дифильные органические вещества, способные образовывать термодинамически устойчивые гетерогенные дисперсные системы; г) Истинно растворимые ПАВ.

5. Какие физико-химические свойства наиболее полно характеризуют ассоциативные коллоиды?

а) Поверхностная инактивность; б) Способность к самопроизвольному мицеллообразованию при определенных концентрациях; в) Высокая поверхностная активность; г) Способность образовывать истинные растворы в широком диапазоне концентраций; д) Способность к солюбилизации.

6. Какие физико-химические параметры позволяют количественно оценить ассоциативные или мицеллярные коллоиды?

а) Величина предельной мономолекулярной (Ленгмюровской) адсорбции; б) Значение ГБЛ – гидрофильно-липофильного баланса; в) Величина поверхностной активности; г) Величина ККМ – критической концентрации мицеллообразования.

7. Какое явление получило название «солюбилизации»?

а) Явление самопроизвольного растворения дифильных ПАВ в воде с образованием термодинамически устойчивых растворов;

б) Явление самопроизвольного перехода нерастворимых веществ в раствор с помощью мицелл ПАВ с образованием термодинамически устойчивого изотропного раствора;

в) Явление образования сферических мицелл Гартли;

г) Явление образования гелеобразной структуры.

9. Что такое «точка Крафта» для ассоциативных коллоидов?

а) Концентрация ПАВ в растворе, выше которой начинается мицеллообразование; б) Температура образования жидкокристаллической структуры; в) Критическая, пороговая температура, выше которой начинается мицеллообразование; г) Концентрация ПАВ, при которой наступает застуднение.

10. Вещества, обладающие моющим действием, называют **детергентами** или **тензидами**, так как при их адсорбции на поверхности раздела «раствор – воздух» поверхностное натяжение воды уменьшается с 0,07 до 0,03 - 0,04 Н/м. Какую геометрическую конфигурацию имеют: 1) мицеллы Гартли; 2) мицеллы Мак – Бена; 3) мицеллы Дебая?

а) Пластинчатую и дискообразную; б) Сферическую; в) Складчатую; г) Цилиндрическую; д) Нитеобразную.