

Растворы коллоидных ПАВ

Данный раздел целесообразно начать с классификации поверхностно-активных веществ , причем классифицировать их можно по разным признакам:

а) по способности к диссоциации в полярном растворителе ;

б) по способности к образованию ассоциатов коллоидного размера ;

с) по назначению и др.

Классификация по первому признаку подразумевает пять типов ПАВ с различными ионогенными свойствами гидрофильной группы :

1) **анионактивные ПАВ** , которые способны диссоциировать с образованием поверхностно-активных анионов . Это карбоновые кислоты и их соли (мыла) , например , олеат или стеарат натрия ; алкилсульфаты $RO-SO_2-OMe$ и т.п.

2) **катионактивные ПАВ** при диссоциации образуют поверхностно-активные катионы , это соли алифатических и ароматических аминов и др.

3) **амфолитные ПАВ** , молекулы которых содержат , как минимум , две полярные группы , одна из которых имеет кислотный характер , а другая – основной . Такие ПАВ в зависимости от pH среды способны давать поверхностно-активные анионы или катионы .

Эти три типа объединяются названием
ионогенных ПАВ.

4) **цвиттер-ионные ПАВ** , занимающие промежуточное положение между ионогенными и неионными ПАВ . В них полярная группа в целом электронейтральна , но её противоположные заряды разделены углеводородным каркасом молекулы .

5) **неионные ПАВ** , молекулы которых в растворе не диссоциируют на ионы , например , оксиэтилированные эфиры жирных спиртов , кислот , аминов и т.п.

Представляет интерес и классификация ПАВ по их предназначению на :

эмульгаторы , солюбилизаторы , детергенты (моющие средства) , смачивающие агенты и т.д.

Свойства ПАВ, как эмульгаторов и солюбилизаторов, мы рассмотрим более подробно в дальнейшем .

Классификация по второму признаку делит ПАВ на две группы

неколлоидные и коллоидные .

К первым относятся водорастворимые органические соединения с небольшим углеводородным радикалом : низшие спирты , фенолы , кислоты , амины . Вещества этого типа в растворе находятся в виде молекул , а при повышении концентрации до состояния насыщенного раствора разделяются на две фазы .

Для нас представляют интерес коллоидные ПАВ , в молекулах которых не просто соблюдается принцип дифильности , а существует оптимальная сбалансированность между силой полярной и неполярной группы, которая так и называется **гидрофильно – липофильным балансом (ГЛБ)** .

Первая часть этого термина – гидрофильный , т.е. имеющий сродство к воде ; вторая – липофильный , т.е. имеющий сродство к маслу . Молекулы именно таких ПАВ способны к самоассоциации в растворах и к образованию частиц коллоидного размера (мицелл) .

Для начала попытаемся понять , почему не все ПАВ способны к мицеллообразованию , а только группа (хотя и достаточно большая) коллоидных ПАВ . Для ответа на поставленный вопрос нам понадобится более внимательно разобрать такую важную характеристику ПАВ , как ГЛБ , и выяснить какие физические величины позволяют охарактеризовать этот термин количественно .

Для характеристики ГЛБ применяется шкала **Гриффина – Дэвиса**, где каждому ПАВ приписывается некоторое число в интервале от нуля до 40.

(Так как эта шкала первоначально создавалась для выбора ПАВ в качестве эмульгаторов, то в качестве критерия при выборе наиболее гидрофильного и наиболее липофильного ПАВ, рассматривалась именно их способность к образованию устойчивых эмульсий).

Чем выше гидрофильность, тем больше число ГЛБ (так, для олеата натрия число ГЛБ = 18, а для самой олеиновой кислоты только 1).

Зная числа ГЛБ для **первого и последнего** ПАВ в шкале, действие промежуточных членов можно было рассматривать, как действие смеси этих известных ПАВ в том или ином процентном соотношении и, тем самым, рассчитать число ГЛБ для неизвестного ПАВ.

Дэвисом были подобраны так называемые групповые числа g_i , т.е. числа не для молекул, а для групп атомов в них (для гидрофильных групп $g_i > 0$, а для липофильных $g_i < 0$).

Приведем несколько значений g_i в качестве примера :
 $-\text{SO}_4\text{Na} = 38,1$; $-\text{COONa} = 19,1$; $-\text{COOH} = 2,1$; $-\text{OH} = 1,9$;
($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ и т.п.) = $-0,475$.

Теперь, зная групповые числа и химическую формулу вещества, можно вычислить число ГЛБ по формуле (9) :

$$\text{HLB} = 7 + \sum_i g_i .$$

Формула (9) была в дальнейшем переработана и в настоящее время выглядит, как (10) :

$$\text{HLB} = 7 + 0,36 \omega^{\alpha\beta} / \text{кТ} ,$$

где : $\omega^{\alpha\beta}$ - работа переноса молекулы ПАВ из полярной (α) в неполярную (β) фазу .

Из этой формулы становится понятно , что групповые числа в формуле (9) – это парциальные работы переноса отдельных групп молекулы ПАВ , взятые с некоторым коэффициентом :

$$(11) \quad g_i = 0,36 \omega^{\alpha\beta} / kT .$$

Значения работ переноса $\omega^{\alpha\beta}$ для большинства веществ известны , так для гомологических рядов органических соединений существует эмпирическая формула :

$$(12) \quad \omega^{\alpha\beta} / kT = a - b n_C , \text{ где:}$$

n_C – число атомов углерода в радикале (липофильной части молекулы) ; a и b – некоторые константы .

Например , для жирных кислот при распределении их между полярной фазой (вода) и неполярной фазой (гептан) , значения этих констант равны :

$$a = 7,19 ; b = 1,39 .$$

Подставляя (12) в (10) получим (13) :

$$HLB = 7 + 0,36 (a - bn_C) .$$

Если $HLB > 7$, то ПАВ лучше растворимо в воде ;
если $HLB < 7$, то такое ПАВ лучше растворимо в масле .

Значение $HLB = 7$ означает , что гидрофильная и липофильная части молекулы ПАВ энергетически идеально уравновешены , а значит $\omega^{\alpha\beta} = 0$.

Отсюда можно вычислить при каком числе атомов углерода гидрофильные свойства молекулы переходят в липофильные : когда $a - bn_C = 0$, то $n_C = a/b$.

Для карбоновых кислот эта величина составит :

$$n_C = 7,19 / 1,39 = 5,17 ,$$

т.е. смена гидрофильности на липофильность происходит при переходе от пентановой кислоты к гексановой .

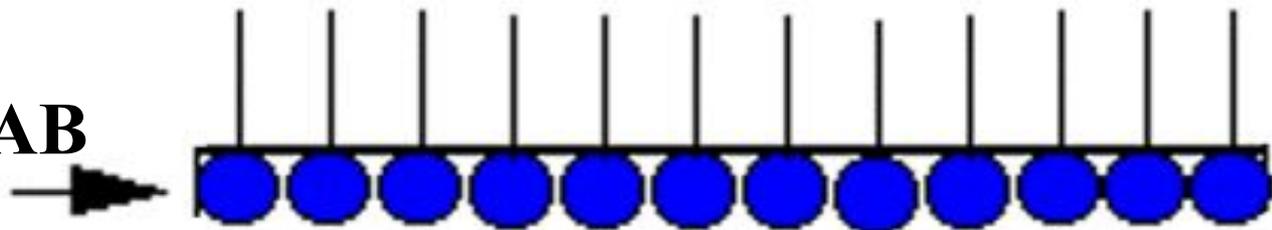
Что представляет из себя процесс мицеллообразования ? По мере увеличения концентрации вещества усиливается взаимодействие между молекулами ПАВ в растворе, при этом возрастает доля ассоциатов, включающих по несколько молекул ПАВ. По достижении некоторой зоны, называемой (**ККМ**) — критической концентрацией мицеллообразования, в растворе появляются более крупные и компактно упакованные агрегаты — **мицеллы**, которые будут термодинамически более устойчивыми, чем единичные молекулы ПАВ .

В водной среде возникают прямые мицеллы , в которых молекулы ПАВ обращены своими полярными группами наружу, т.е. в воду.

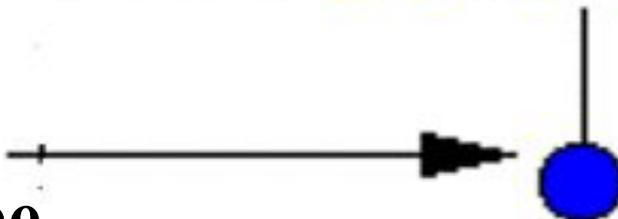
В неводных (масляных) средах, напротив, могут возникать обратные мицеллы , где молекулы ПАВ обращены наружу липофильной частью .

ВОЗДУХ

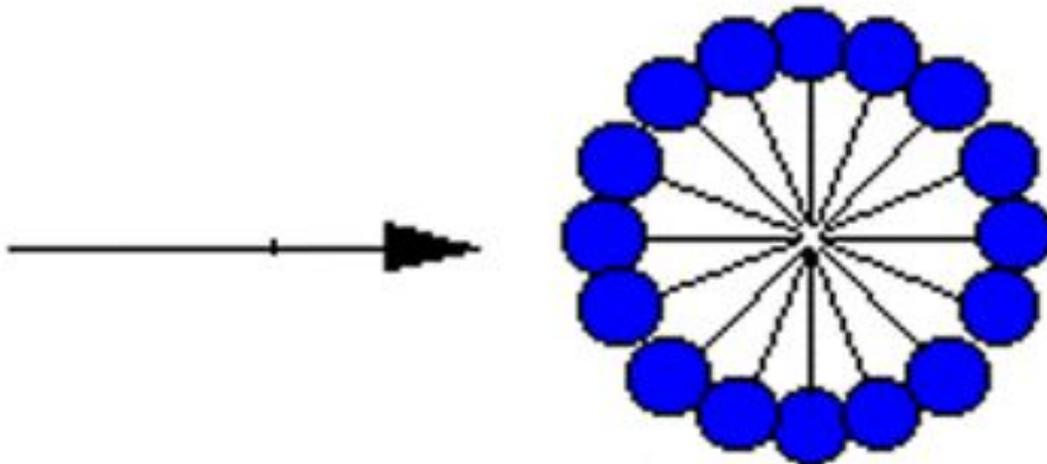
монослой ПАВ



**Мономер ПАВ
в водном растворе**



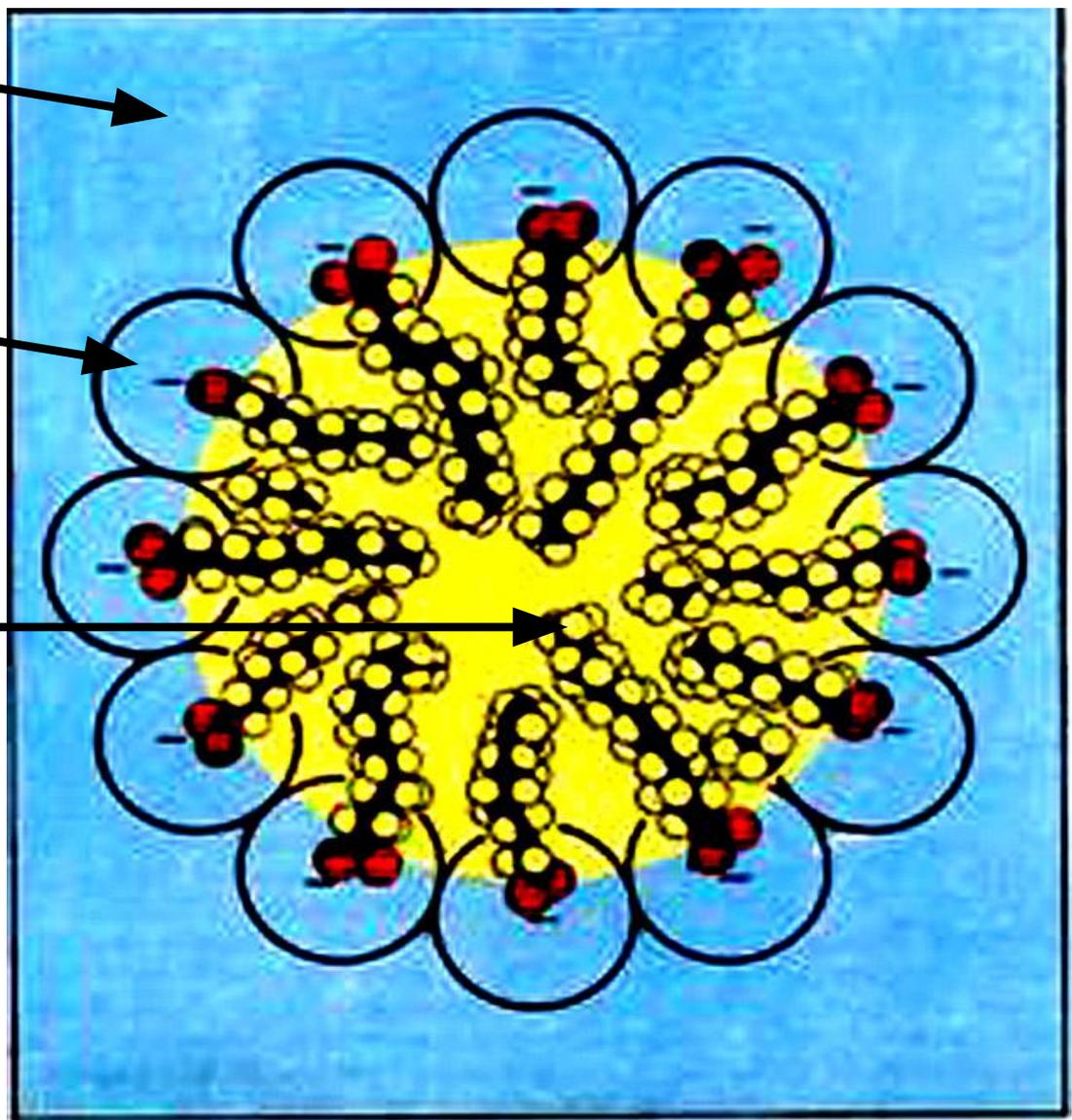
**прямая
мицелла**



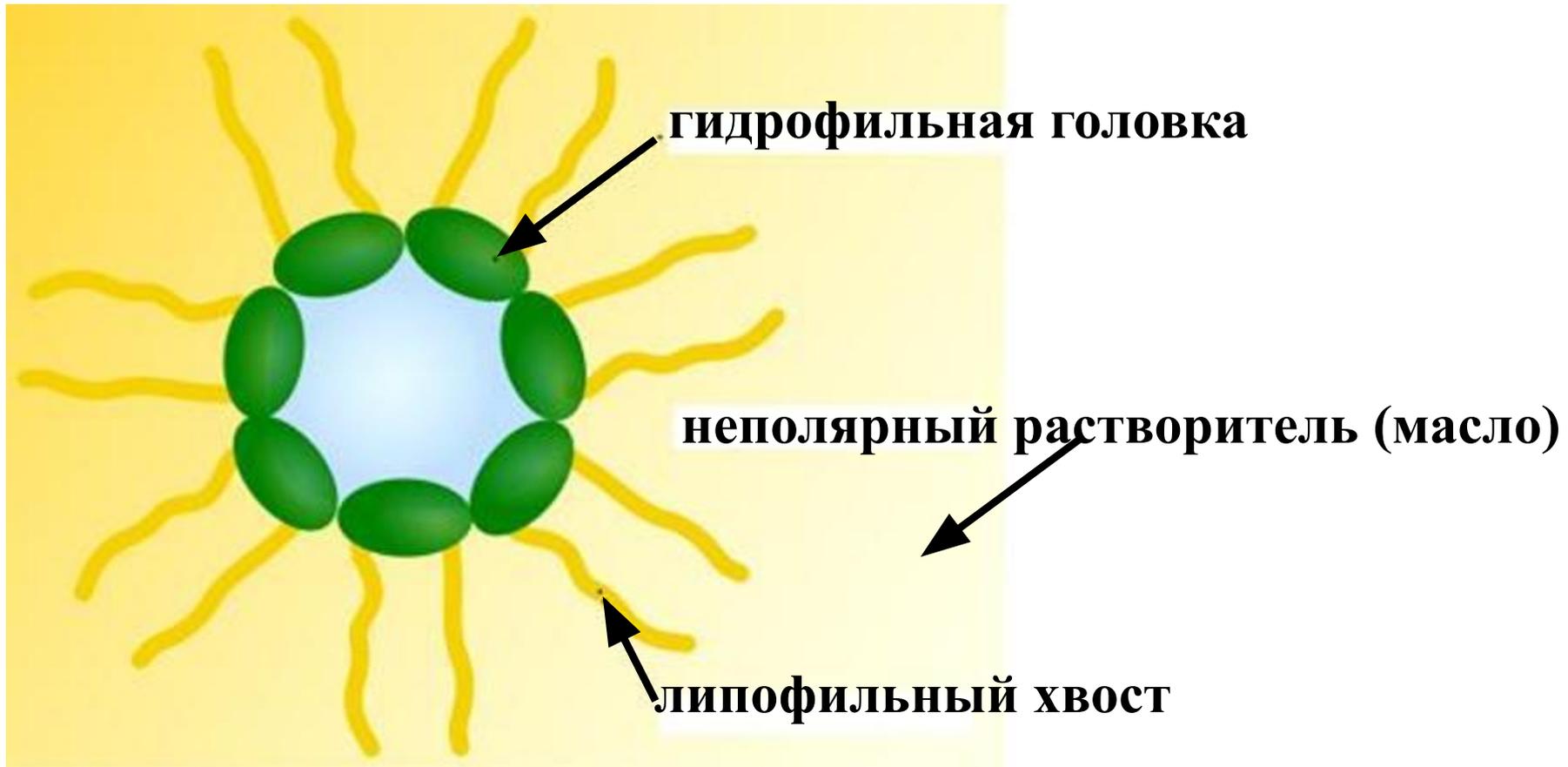
полярный растворитель →

гидрофильная головка →

**углеводородные хвосты
(липофильное ядро)** →



Обратная мицелла



Из этих рисунков ясно, что мицелла — это замкнутый
монослой ПАВ

Рассмотрим на примере образования прямых мицелл процесс внесения в растворитель (воду) двух упомянутых ранее частей дифильной молекулы :
гидрофильной и липофильной .

Изменение энергии Гиббса (ΔG) в этом случае :

$$(13) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad , \text{ где :}$$

ΔH – изменение энтальпии системы (в нашем случае это теплота растворения, с обратным знаком) ;
 T – температура ; ΔS – изменение энтропии .

Для самопроизвольного процесса изменение свободной энергии Гиббса ΔG должно быть меньше 0 , а это возможно только тогда, когда $T\Delta S > \Delta H$,
(даже , если $\Delta H > 0$) .

Понятно , что гидрофильная часть молекулы ПАВ хочет перейти в водную фазу (согласно принципу независимости поверхностного действия Лэнгмюра) .

А как насчет липофильной части молекулы ?

Может быть она предпочитает воде неполярную фазу , например , воздух ? Оказывается дело вовсе не в этом .

Перенос молекулы углеводорода из газа в воду энергетически выгоден и при $\Delta H < 0$, т.е. липофильное вещество “любит” воду .

Это вода “не любит” принимать в себя молекулы липофильного вещества , т.к. для этого ей приходится создавать внутри своей фазы специальную полость для приема гидрофобной молекулы . Такой процесс требует слишком большой работы , направленной на перестройку внутренней структуры воды , что связано с уменьшением энтропии

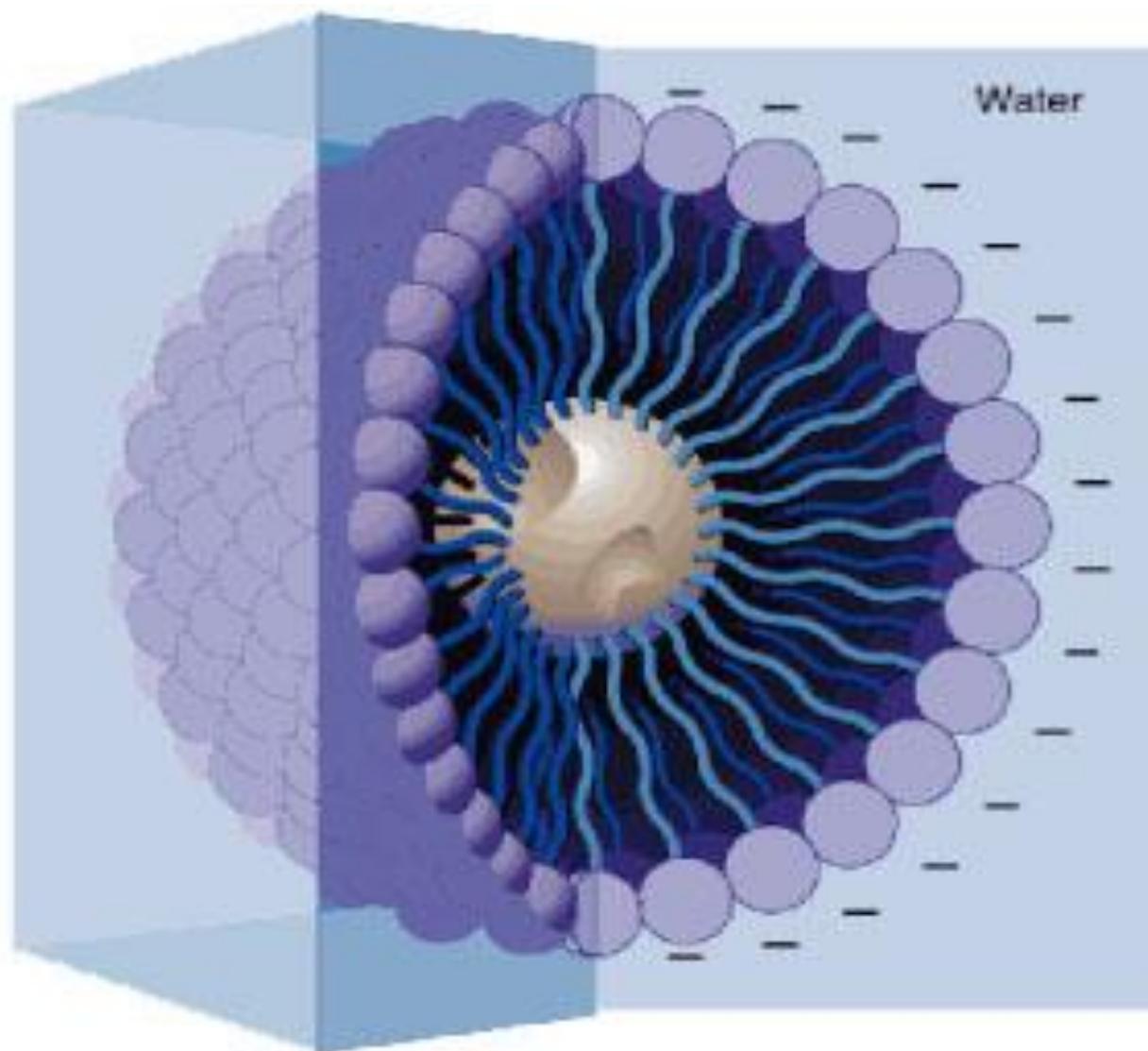
Именно нежелание воды выполнять такую работу объясняет наличие **гидрофобного эффекта** – главной причины низкой растворимости липофильных углеводов в воде .

Поэтому молекула ПАВ располагается на границе раздела полярной и неполярной фаз таким образом , что даже достаточно сильной полярной группе удастся втянуть за собой в воду не более 1-2 групп $-\text{CH}_2-$ из длинного углеводородного хвоста дифильной молекулы .

Это положение на границе раздела фаз характеризуется **гидрофильно – гидрофобным балансом (ГГБ)** , когда *стремление полярной группы быть втянутой в полярную фазу полностью уравновешивается тормозящим действием гидрофобного эффекта липофильной группы .*

При увеличении концентрации ПАВ в воде , там увеличивается и доля липофильных хвостов молекул ; вода стремится вытолкнуть эти хвосты из себя . Приемлемым вариантом решения вопроса оказывается ассоциация молекул ПАВ таким образом , чтобы **липофильные хвосты оказались внутри агрегата, наружная поверхность которого состоит только из полярных групп** – это и есть **мицелла** .

Мицеллообразование – это самопроизвольный процесс , т.к. удаление из воды углеводородных цепей молекул ПАВ “разупорядочивает” структуру воды , в результате чего энтропия системы увеличивается , а энергия Гиббса уменьшается .

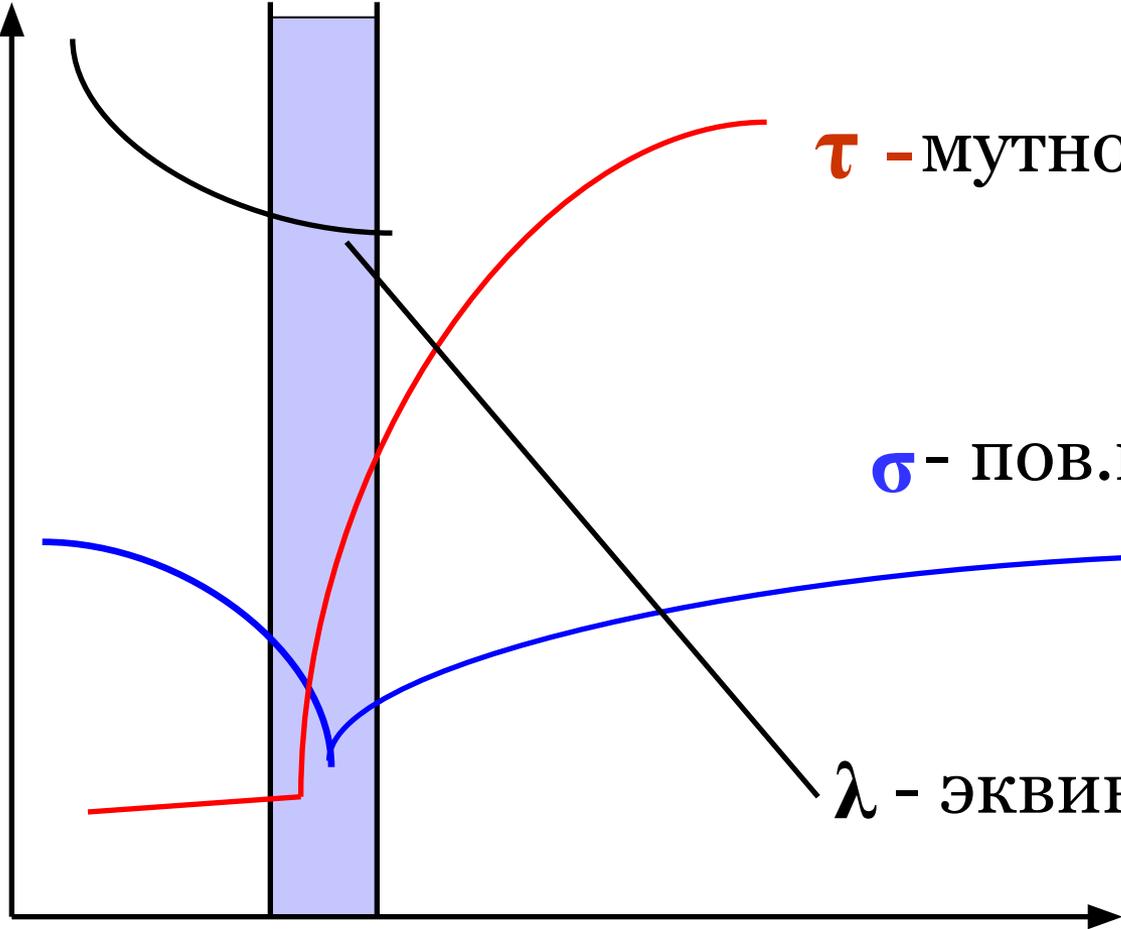


Очень узкая область концентраций , в пределах которой интенсивно нарастает мицеллообразование — **(область ККМ)** , характеризуется довольно резкими изгибами на кривых зависимости поверхностного натяжения σ , эквивалентной электропроводности λ , мутности τ и других свойств от концентрации растворов ПАВ .
На изменениях указанных свойств основаны методы измерения области ККМ .

Кстати , дать однозначное определение ККМ не так уж просто . Дело в том , что на вышеупомянутых кривых “свойство – состав” наблюдается не излом , а изгиб , а это обстоятельство весьма затрудняет определение ККМ , как точки на кривой какой-то зависимости .

Область
ККМ

Свойства
ПАВ



τ - мутность

σ - пов.натяж.

λ - эквив. эл/пров.

0,2

0,4

0,6

Концентрация
ПАВ, вес. %

Нельзя сказать также , что ККМ – это концентрация раствора ПАВ , по достижении которой впервые появляются мицеллы , т.к. в небольших количествах они существовали и ранее . Не намного лучше и официальное (по словарю ПАВ) определение ККМ – как *“концентрации ПАВ , при которой в его растворе возникает большое число мицелл , находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами и резко меняется ряд свойств растворов”* . Чтобы покончить с этим непростым вопросом приведем ещё одно определение ККМ , пусть и не слишком строгое , зато остроумное , согласно которому можно **рассматривать ККМ , как равновесную концентрацию ...**

“ при которой кончается химия поверхностных явлений и начинается коллоидная химия ” [К. Миттел] .

Что же представляют собой мицеллы :
какую они могут иметь форму , каково строение
отдельной мицеллы и т.д.?

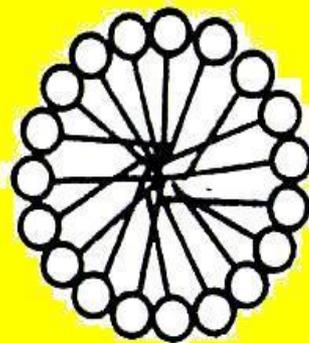
Мицеллы характеризуют :
числом агрегации n_a (это число молекул в мицелле) и
мицеллярной массой m_m (это сумма молекулярных
масс молекул, образующих мицеллу) .

В прямых мицеллах молекулы ПАВ объединены
углеводородными цепями , в обратных – полярными
группами

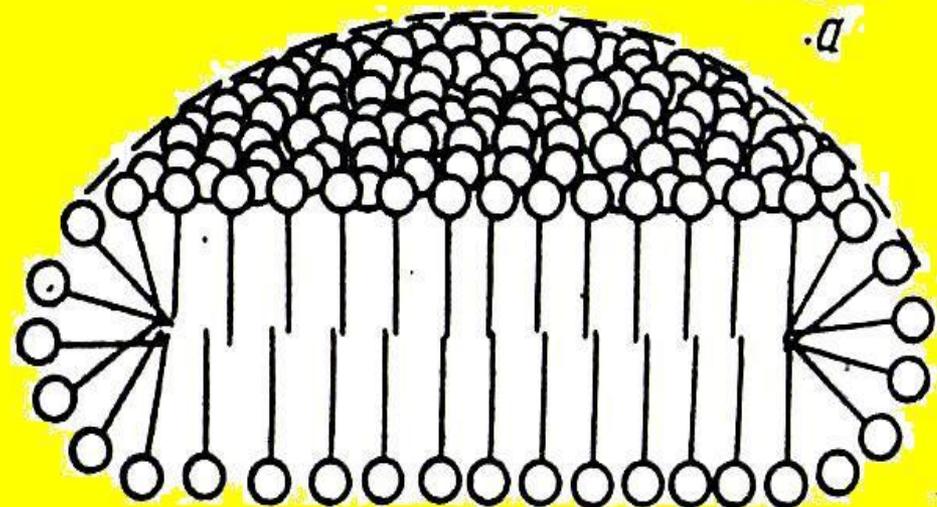
Три классические формы мицелл : сферическая ,
цилиндрическая и плоская — называют соответственно
мицеллами Хартли , Дэвиса и Мак-Бена .

При определенных условиях возможен переход одной
формы в другую , зависит это от длины молекулы ПАВ и
способов их упаковки внутри мицеллы.

**сферическая
(Хартли)**

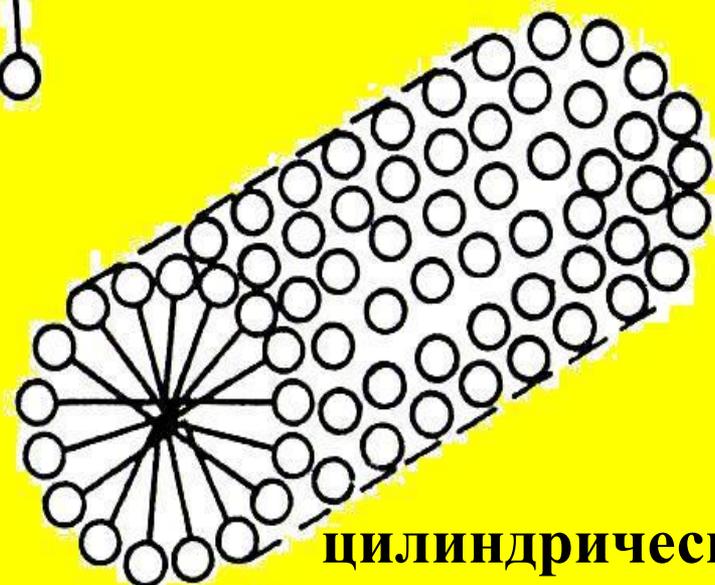


d



**пластинчатая
(Мак-Бена)**

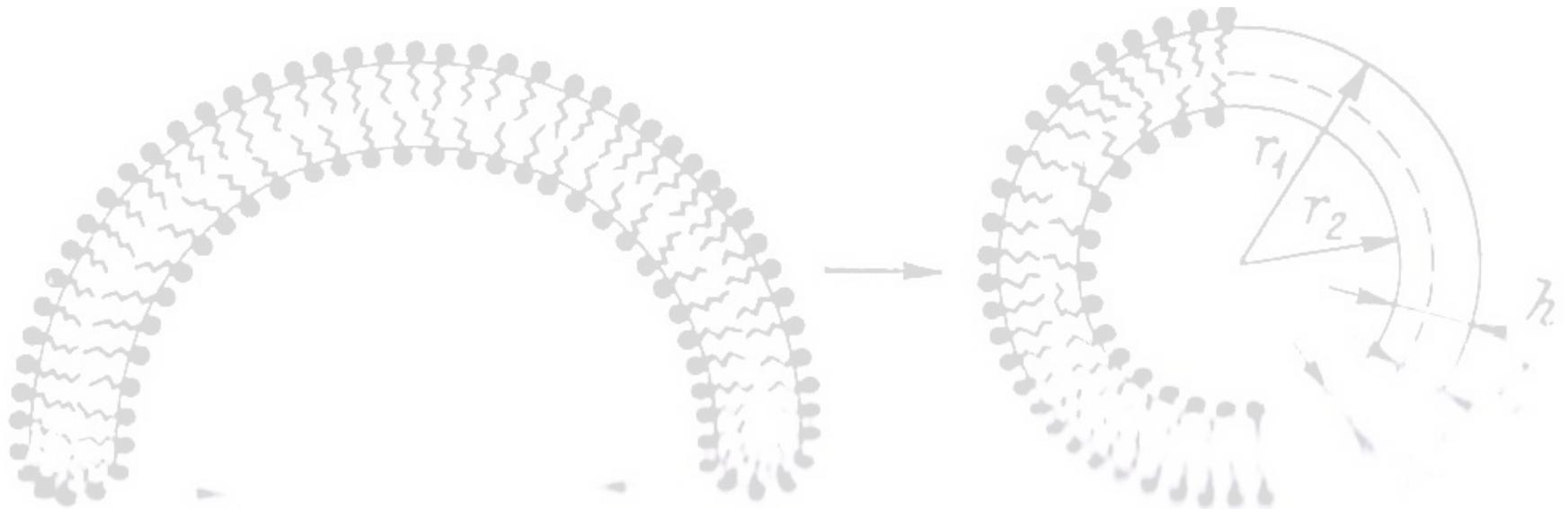
б



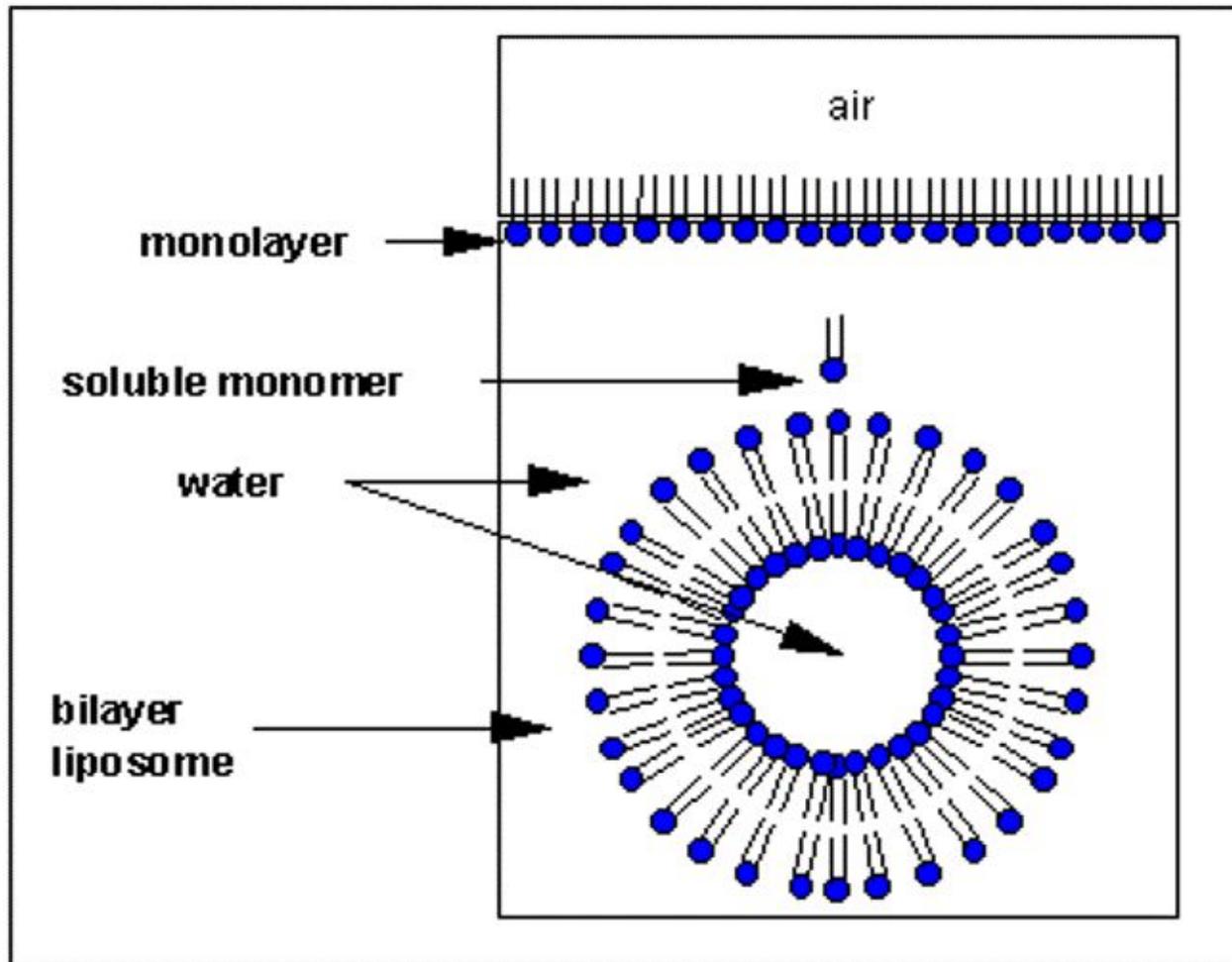
**цилиндрическая
(Дэвиса)**

в

Особой формой агрегации молекул ПАВ в растворе являются **везикулы** . Они могут образоваться , как из **сферических мицелл** , во внутреннюю полость которых поместился ещё один монослой ПАВ , так и из **пластинчатых мицелл** . Когда отношение диаметра пластинчатой мицеллы к её толщине становится чрезмерно большим , происходит искривление такой мицеллы . В конце концов её края соединяются и образуется везикула (рис.9) .



Мы определили мицеллу как замкнутый **монослой** ПАВ ; везикула – это замкнутый **бислой** .
Здесь уже несомненно существование полости внутри везикулы и совершенно ясно , чем она заполнена – веществом окружающей среды ..



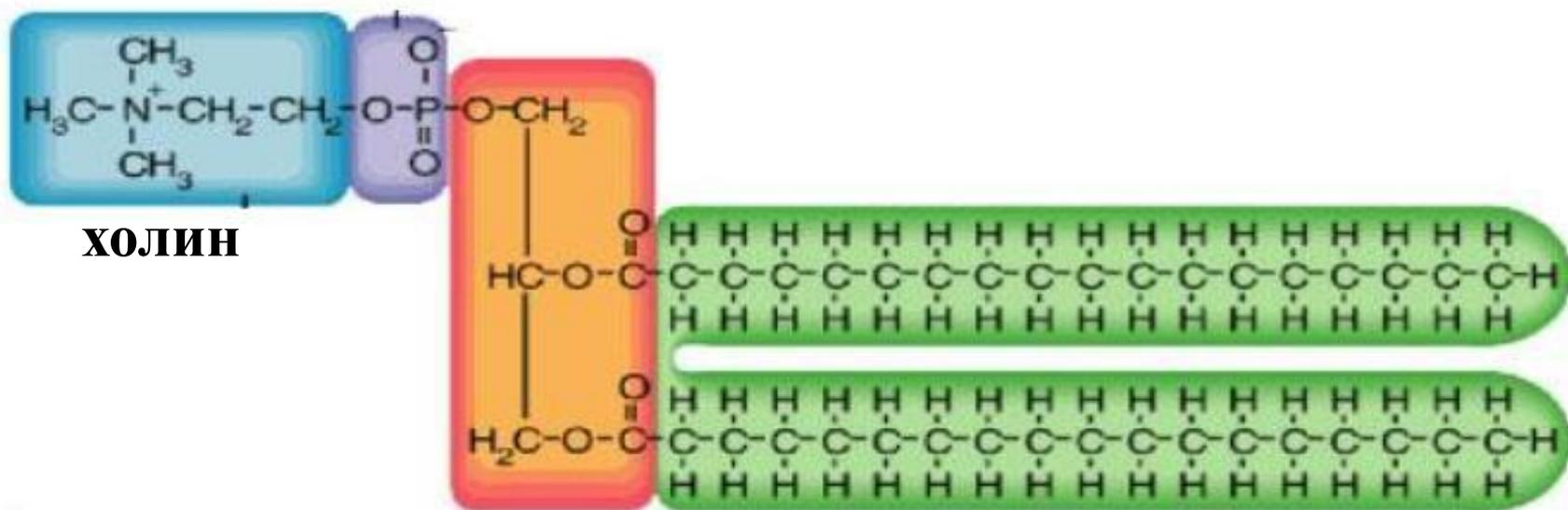
Наиболее естественная форма везикулы – **сферическая**

Основное отличие везикулы от сферической мицеллы – это то , что в ней есть сразу и выпуклый и вогнутый монослой ПАВ .

Поскольку упаковка полярных групп в этом случае оказывается более компактной , чем у пластинчатой мицеллы (там на краях мицеллы плотная упаковка полярных групп просто неосуществима) , то возникает возможность самопроизвольного образования везикул .

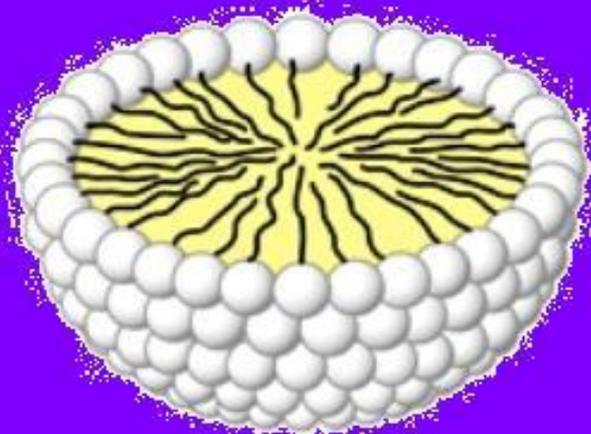
Хорошо известны **везикулы биологических фосфолипидов**, молекулы которых имеют по две углеводородных цепи, содержащих по 16-18 атомов углерода. При наличии большой объемной неполярной части такие молекулы неспособны к образованию глобулярных структур в водных растворах.

фосфат

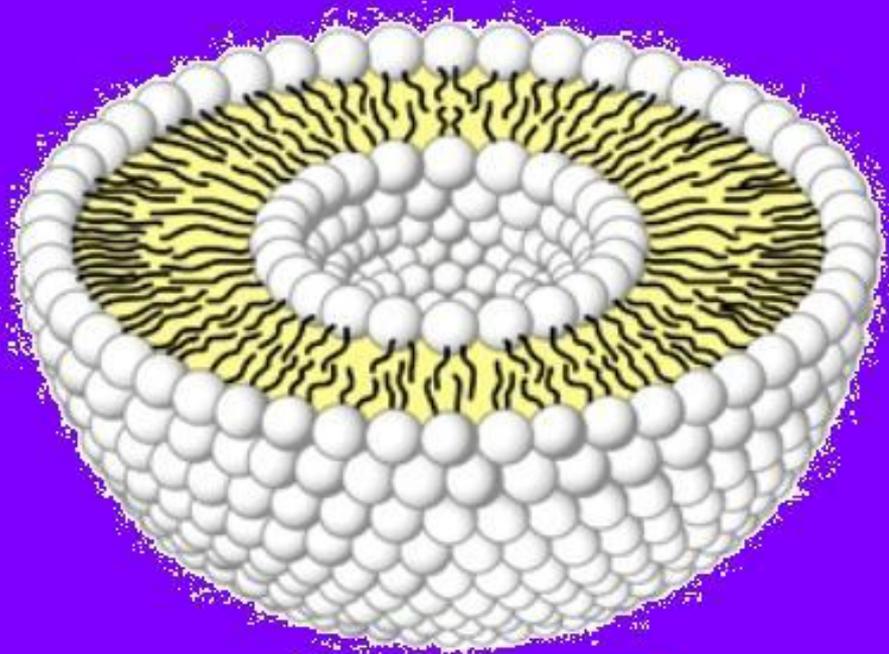


Биологические мембраны тоже состоят из дифильных молекул — фосфолипидов. У них по два углеводородных хвоста, тут уж мицеллу не образует. И фосфолипиды выстраиваются в двойной слой, чтобы спрятать хвосты от воды.

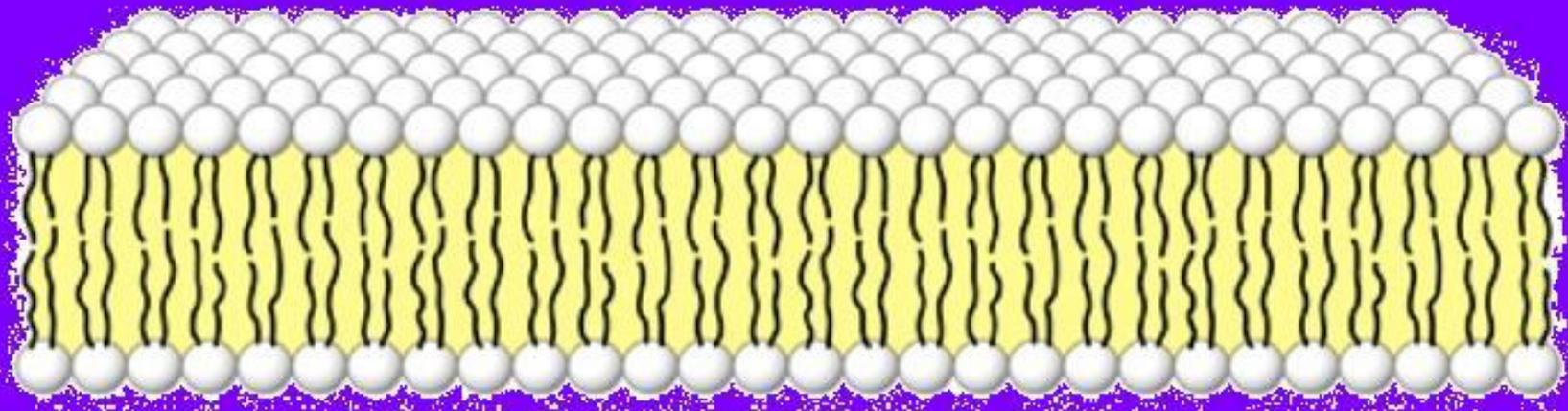
Если концентрация фосфолипида в водном растворе меньше некоторого критического значения, двойной слой делится на фрагменты, которые самопроизвольно сворачиваются в пузырьки. Причина все та же: стремление избежать контакта гидрофобных частей с водой. Размеры пузырьков — от сотых долей до десятков микрон. Толщина мембраны не превышает четырёх нанометров (0,004 мкм). Внутри — капля раствора. Это и есть **липосома**.



мицелла

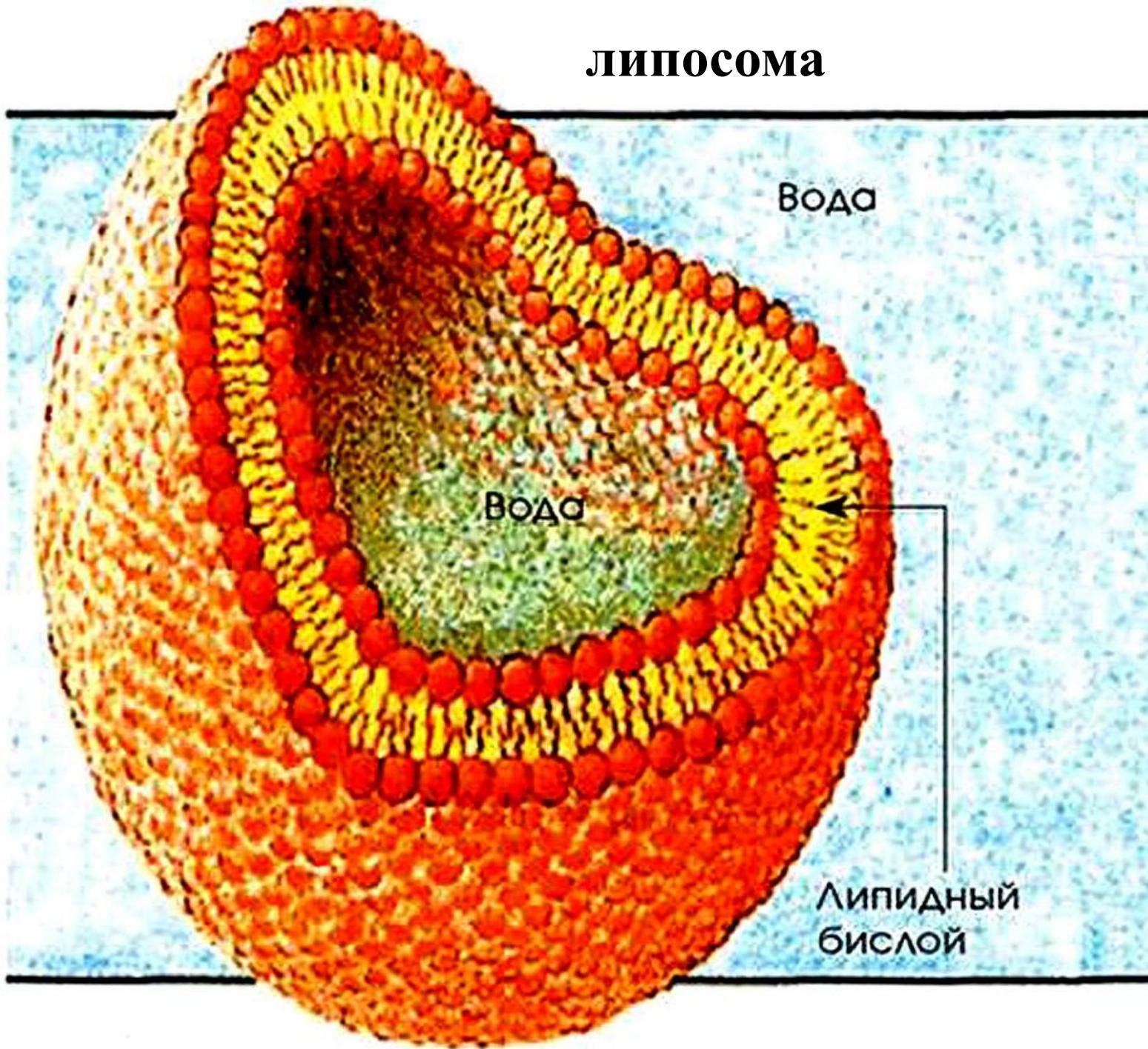


везикула



бислой фосфолипида

ЛИПОСОМА



Первоначально липосомы использовали как модель для изучения проницаемости клеточных мембран.

Однако, с 70-х годов липосомы стали использовать уже не только как модели, но и как инструмент для воздействия на клетку. Дело в том, что бислойные мембраны липосом и клеток близки по свойствам, они могут слипаться, после чего клетка как бы всасывает в себя содержимое пузырька. Поэтому **липосому можно использовать как емкость для транспортировки лекарств.**

Обычные медицинские препараты поступают в кровь и с ней разносятся по организму. Они действуют не только на больной орган, но и на все остальные, и действие это не всегда благотворно.

Противотуберкулёзные препараты нарушают зрение и слух, противоопухолевые поражают сердце, печень, почки, кроветворную систему. С помощью липосом можно доставлять клеткам лекарства, не растворяя их в крови. У каждой разновидности клеток организма своя неповторимая структура клеточной мембраны.

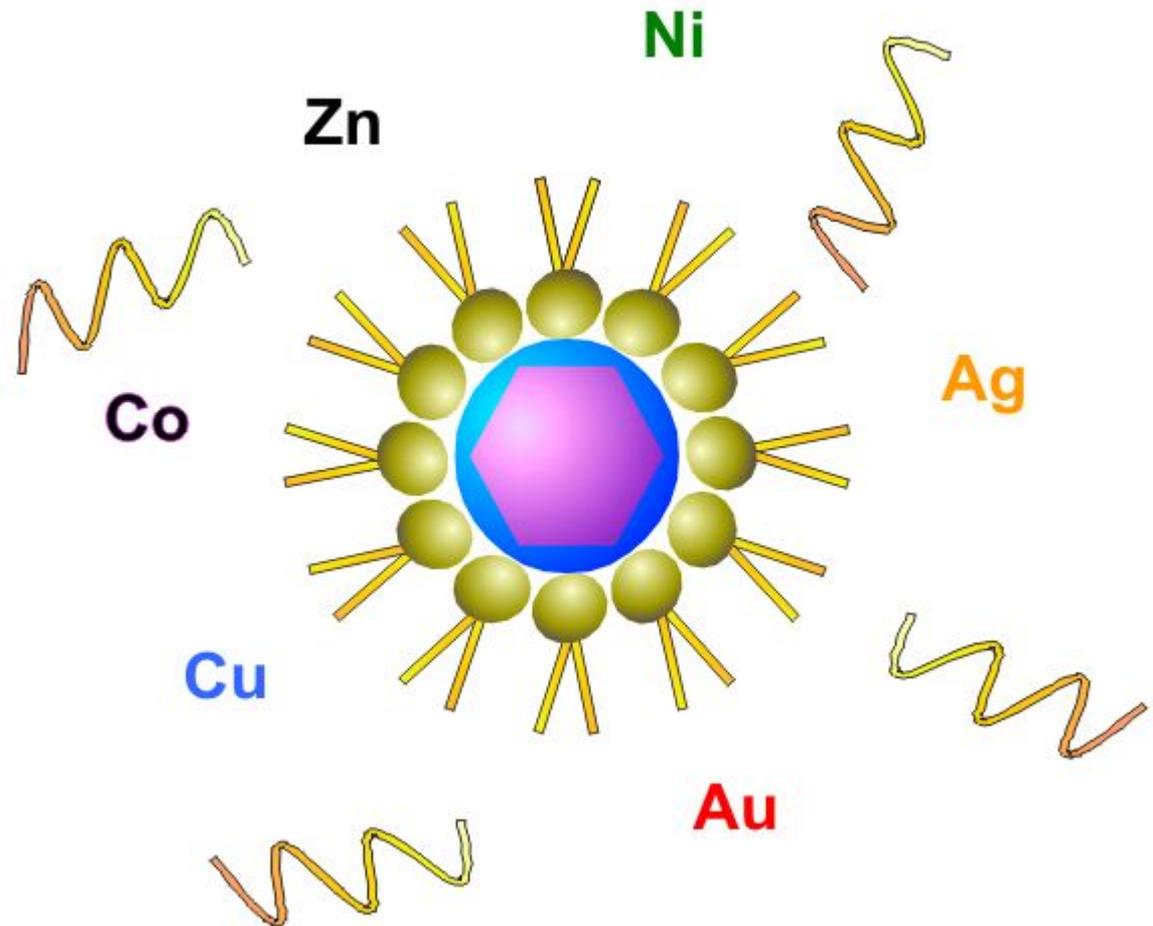
Можно приготовить липосомы, которые будут взаимодействовать только с мембранами избранного типа клеток, например печёночных. И доставят лекарство только им, минуя все прочие. Теоретически возможно нацелить липосомы на раковые клетки — их оболочки отличаются от оболочек здоровых клеток. Эффективность лекарства многократно возрастёт, ведь повышению его концентрации в очаге болезни не препятствует опасность отравить ни в чём не повинные здоровые органы.

Приведенные выше примеры использования липосом для транспортировки лекарственных препаратов относятся к процессам **солюбилизации, т.е. возможности растворения какого-либо** вещества, нерастворимого в данном растворителе, в мицеллярной системе. Это явление в равной степени присуще прямым и обратным мицеллам, а вещество, поглощенное мицеллами — **солюбилизат**, может в зависимости от природы и формы мицелл локализоваться, как во внутренней, так и во внешней частях мицеллы.

Явление солюбилизации находит широкое применение в различных промышленных процессах, таких как : **эмульсионная полимеризация, получение наночастиц, получение фармацевтических препаратов и.т.п.**

Синтез в обратных мицеллах имеет то преимущество, что здесь образование наночастиц осуществляется в полярном ядре мицеллы, в более организованной среде, способствующей формированию наноструктурных агрегатов.

В то же время оболочка мицеллы создает определенные ограничения для роста этих агрегатов, позволяя получать частицы малых размеров.



Сравнение времен жизни наночастиц серебра, получаемых в водном растворе и в обратных мицеллах показало, что в последнем случае стабильность наночастиц значительно выше.

В настоящее время суперпарамагнитные наночастицы феррита марганца применяются для обнаружение раковых клеток непосредственно в самом организме с помощью метода магнитного резонанса. Для получения водорастворимых форм этих частиц их помещали внутрь липидной мицеллы.

Было установлено, что частицы, помещённые внутрь липидной мицеллы, гораздо более контрастны на изображении, чем наночастицы феррита марганца без какой либо модификации поверхности, причём наиболее ярко этот эффект проявляется для частиц размером порядка 6 нм.

Стабилизирующее действие ПАВ в эмульсиях .

Эмульсии – это коллоидные системы , в которых и дисперсная фаза , и дисперсионная среда находятся в жидком состоянии (**ж / ж**) . Поскольку одна из этих фаз , как правило , более , а другая менее полярна , то условно называют первую фазу “водой”, а вторую - “маслом”.

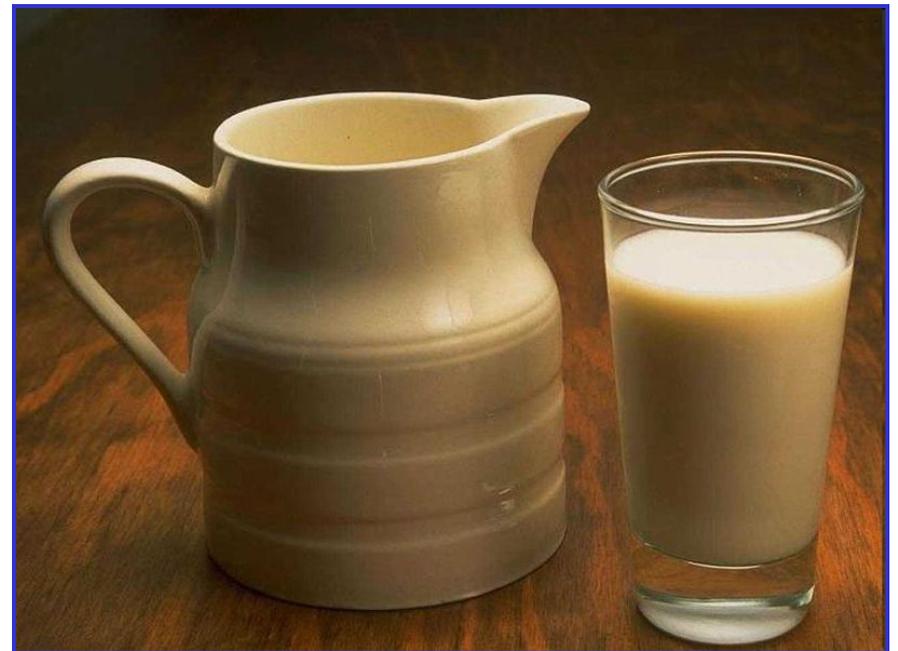
В соответствии с этим делят эмульсии на два типа :
прямые — их обозначают символом (м/в) , и обратные — (в/м) .

Тип эмульсии сравнительно мало зависит от массовой доли “масла” или “воды”, т.к. существуют высоко — концентрированные эмульсии , где дисперсионная среда приобретает вид тонких прослоек между капельками дисперсной фазы.

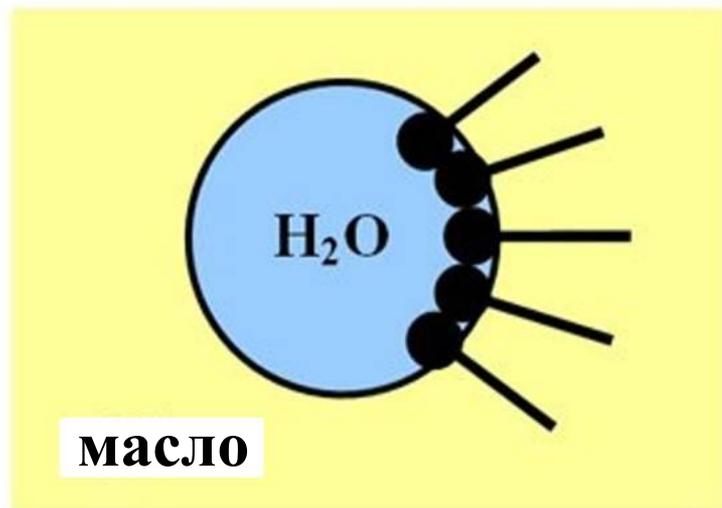
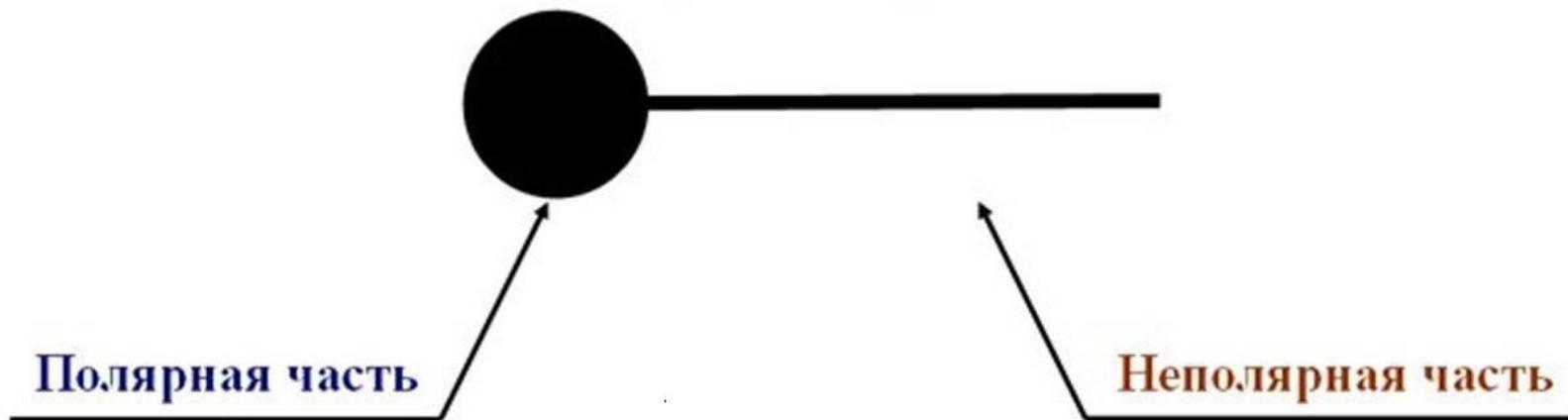
Зато тип эмульсии напрямую связан с типом эмульгатора.

Эмульсии

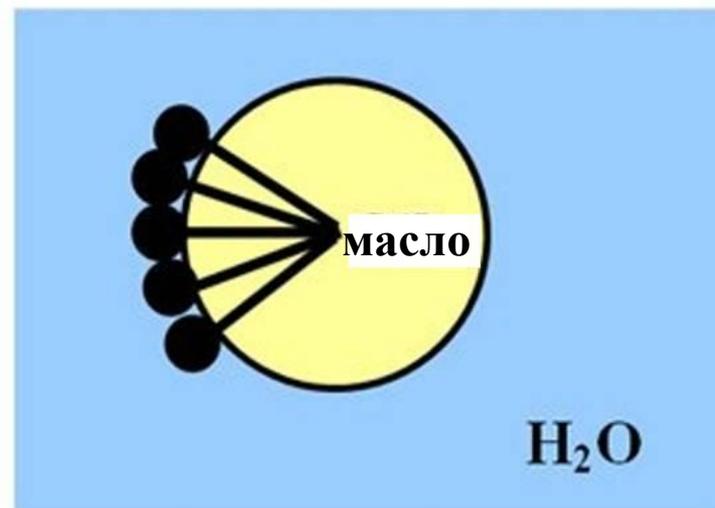
- Примерами наиболее известных эмульсий являются молоко и нефть.



Эмульгатор



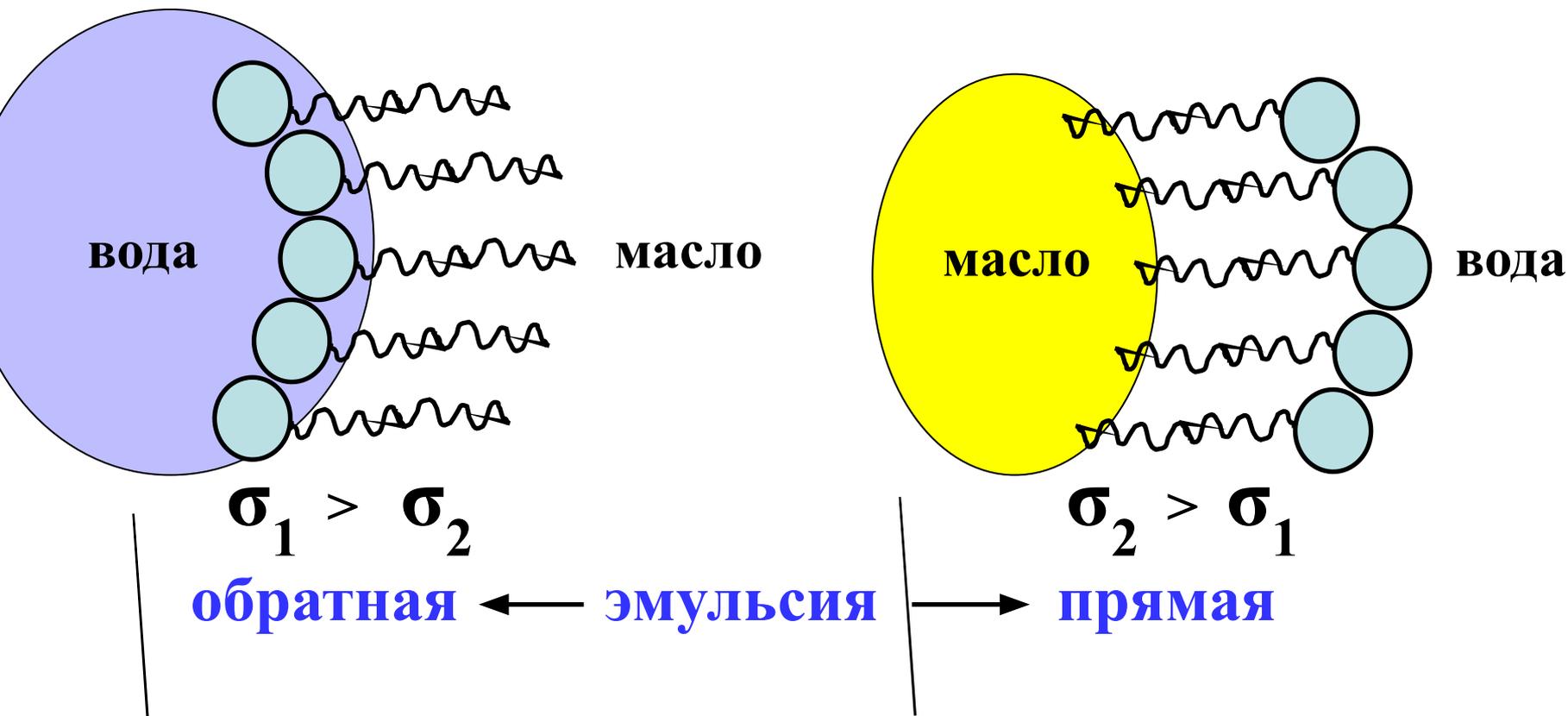
**гидрофобный эмульгатор
образует обратную
эмульсию (в/м)**



**гидрофильный эмульгатор
образует прямую
эмульсию (м/в)**

Эмульгатор — это ПАВ, которое адсорбируется на границе раздела фаз (эмульгатор/вода и эмульгатор/масло)

В результате граница раздела фаз изгибается таким образом, чтобы поверхность с меньшим значением σ становилась больше, а поверхность с большим значением σ становилась меньше.



Известно эмпирическое правило **Банкрофта** :

“стабилизирующее действие ПАВ сильнее , когда ПАВ находится в дисперсионной среде , чем когда ПАВ находится в дисперсной фазе”

Поэтому эмульсии типа $M/(V + ПАВ)$ и $V/(M + ПАВ)$ оказываются устойчивее , чем эмульсии типа $(M + ПАВ)/V$ и $(V + ПАВ)/M$.

Это правило оказывается действующим и в случае газовых эмульсий и пен . При сравнении действия ПАВ на пену и туман (в пене капельки газа распределены в жидкости, а в тумане – наоборот) оказывается , что будучи по своей сути нелетучим , ПАВ всегда находится в жидкой фазе , поэтому стабилизирует пену , а не туман .

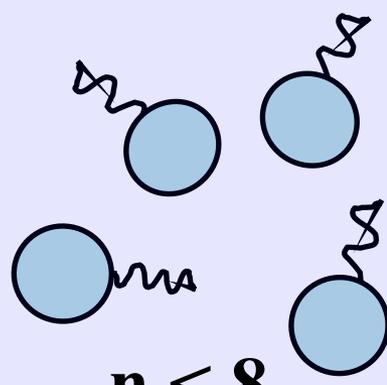
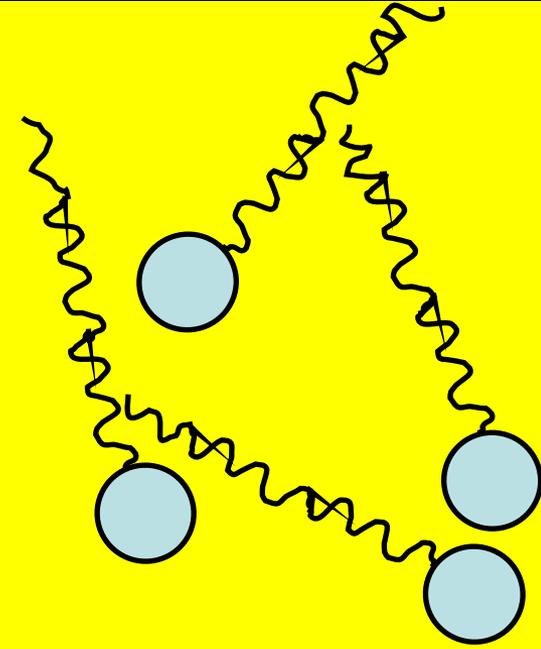
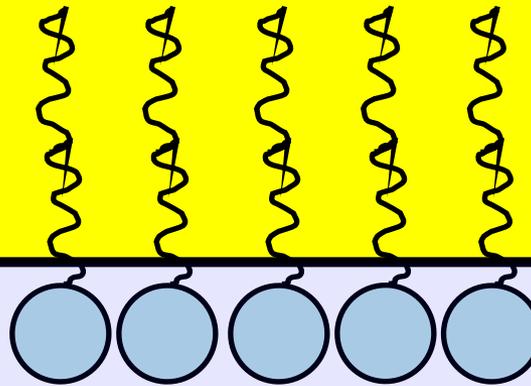
Эмульгирующая способность ПАВ напрямую связана с его числом ГЛБ:

прямую эмульсию дают эмульгаторы с числом ГЛБ = 8 – 13 ; а обратную – с числом ГЛБ = 3 – 6 .

Дифильная молекула хорошего эмульгатора должна обладать сродством как к полярным , так и к неполярным средам , т.е. **должна быть хорошо сбалансирована** .

Именно поэтому наиболее эффективными эмульгаторами для получения прямых эмульсий являются натриевые соли жирных кислот (мыла) с числом атомов углерода 8 – 10 и алкилсульфаты . Напротив , эмульгаторы , у которых действие неполярной группы молекулы превалирует над действием полярной группы , способствуют образованию обратных эмульсий .

масло



$10 < n < 20$

$n > 20$

$n < 8$

ВОДА

n

n

Эмульсиям свойственно очень интересное явление – обращение фаз, т.е. изменение знака кривизны межфазной поверхности, в результате чего дисперсная фаза и дисперсионная среда меняются ролями.

Это может происходить при введении в эмульсию вещества, изменяющего тип эмульгатора, а иногда это явление может быть вызвано механическим воздействием

Так, сбивание сливок (эмульсия типа м/в) приводит к получению масла (эмульсия типа в/м). Если изменение параметров состояния (Т, Р и т.п.) приводит к **переходу молекул ПАВ – эмульгатора из одной фазы дисперсной системы в другую**, то автоматически произойдет обращение фаз эмульсии, т.к. по правилу Банкрофта более устойчивой будет та эмульсия, в которой молекулы ПАВ находятся в дисперсионной среде.

Мы сталкиваемся с эмульсиями на каждом шагу : **это молоко , сливки , сливочное масло , майонез , соусы , косметические и лекарственные эмульсии .**

При этом характерно, что те лекарственные эмульсии , которые предназначены для внутреннего употребления — **прямые , т.к. организм человека усваивает воду гораздо легче , чем жир** ; те же, что предназначены для наружного употребления, **т.е. взаимодействуют с гидрофобной кожей человека — обратные .**

В нашем организме существуют природные эмульгаторы : лецитин и холестерин.

Лецитин хорошо стабилизирует **прямые** эмульсии, а **холестерин — обратные** .

При приеме в пищу жиров , которые сами по себе не должны усваиваться организмом , в верхний отдел кишечника вместе с желчью попадают холевые кислоты , являющиеся хорошими эмульгаторами . С их помощью при перистальтических сокращениях кишечника образуется мелкодисперсная прямая эмульсия , которая всасывается через стенки кишечника в организм .

Введение ПАВ в вену улучшает скольжение крови по сосудам, а при отёке легких экстренной помощью является инъекция ПАВ в кровь, которая доставит его в легкие , чтобы воспрепятствовать слипанию стенок альвеол .

Ну, вот и всё!