

Лекция 7

Мицеллярные растворы ПАВ

Солюбилизация

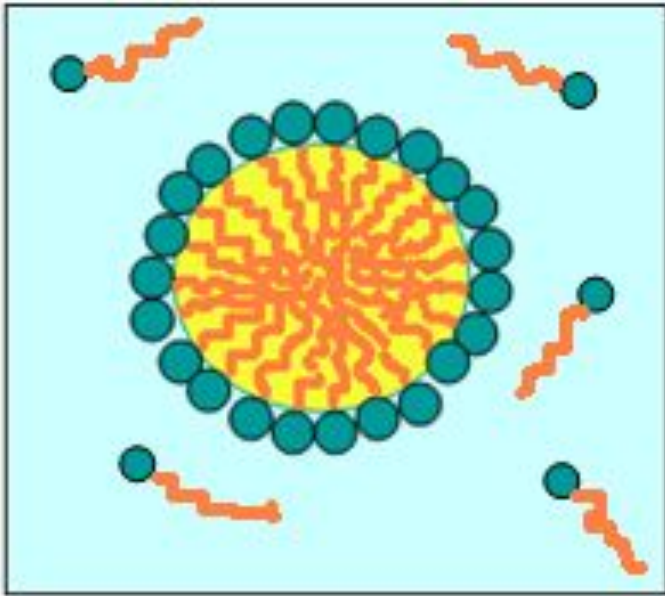
Микроэмульсии

Автор: Задымова Н.М.

**Мицеллярные растворы ПАВ как термодинамически
устойчивые самоорганизованные системы**

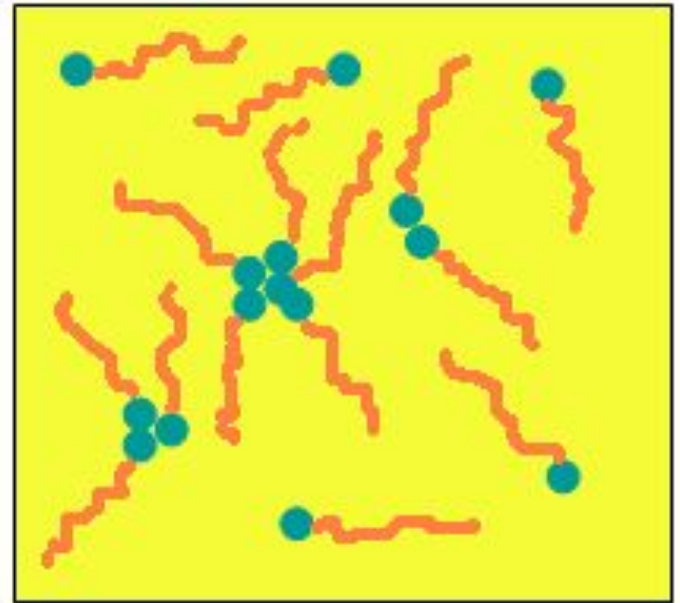
Самоорганизация ПАВ в мицеллы в воде и в неполярных средах

В водных растворах ПАВ



Присутствуют агрегаты молекул ПАВ («**прямые**» мицеллы) и неассоциированные молекулы.

В растворах ПАВ в неполярных растворителях

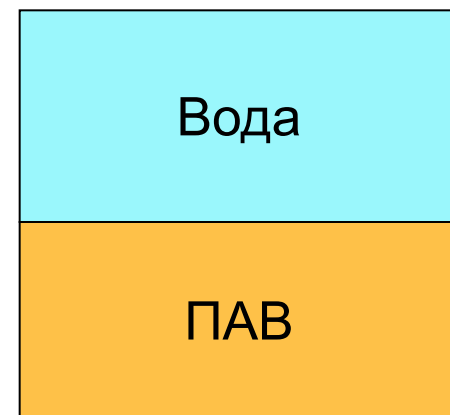
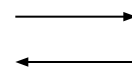
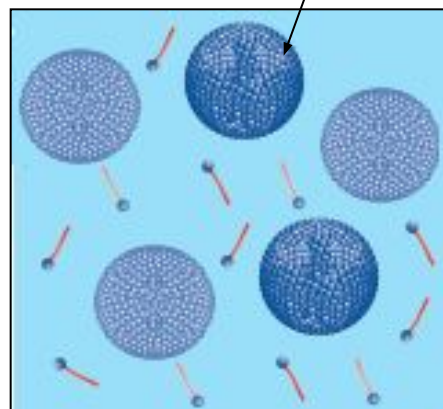
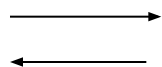
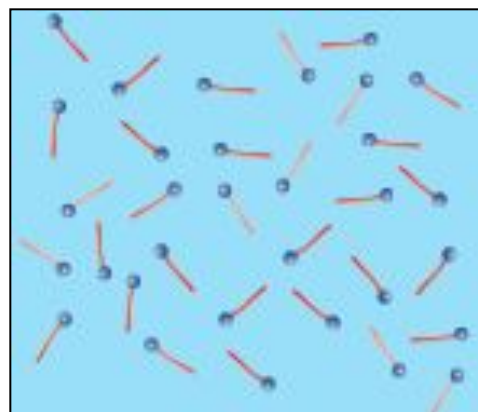
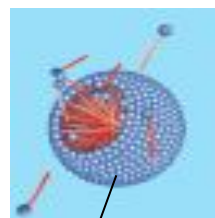


Присутствуют агрегаты молекул ПАВ («**обратные**» мицеллы) и неассоциированные молекулы.

Мицеллообразование ПАВ в водных растворах

Квазихимический подход
(мицеллообразование
как химическая реакция)

Фазовое
разделение



Истинный раствор ПАВ

Мицеллярный
раствор ПАВ

Фазовое разделение



Повышение концентрации
ПАВ выше ККМ

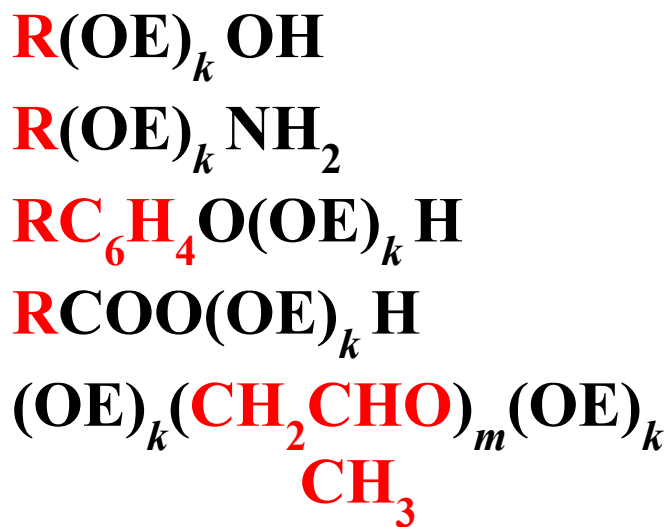


Самодиспергирование
макрофазы ПАВ

Мицеллообразующие в водной среде ПАВ (ГЛБ ≥ 12–13)

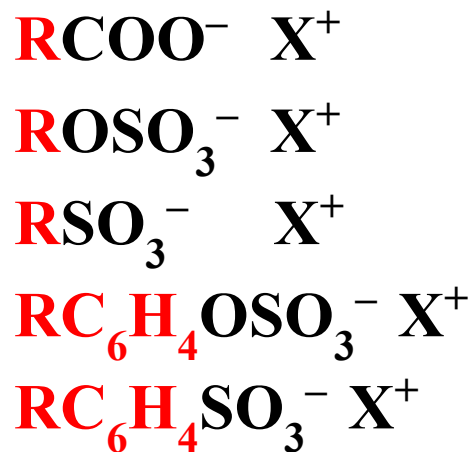
Углеводородная цепь (R) содержит от 8 до 18 атомов углерода

Неионогенные ПАВ



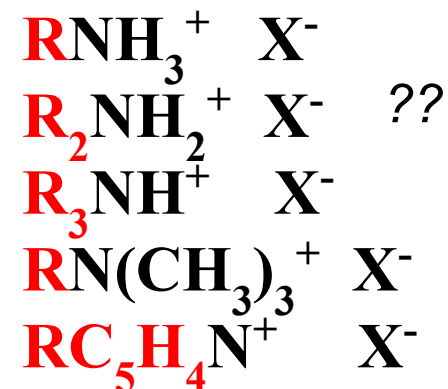
где
 OE – (OCH₂CH₂);
k, m варьируются от
 единиц до сотен

Анионные ПАВ



где
 X⁺ – Na⁺, K⁺, NH₄⁺

Катионные ПАВ

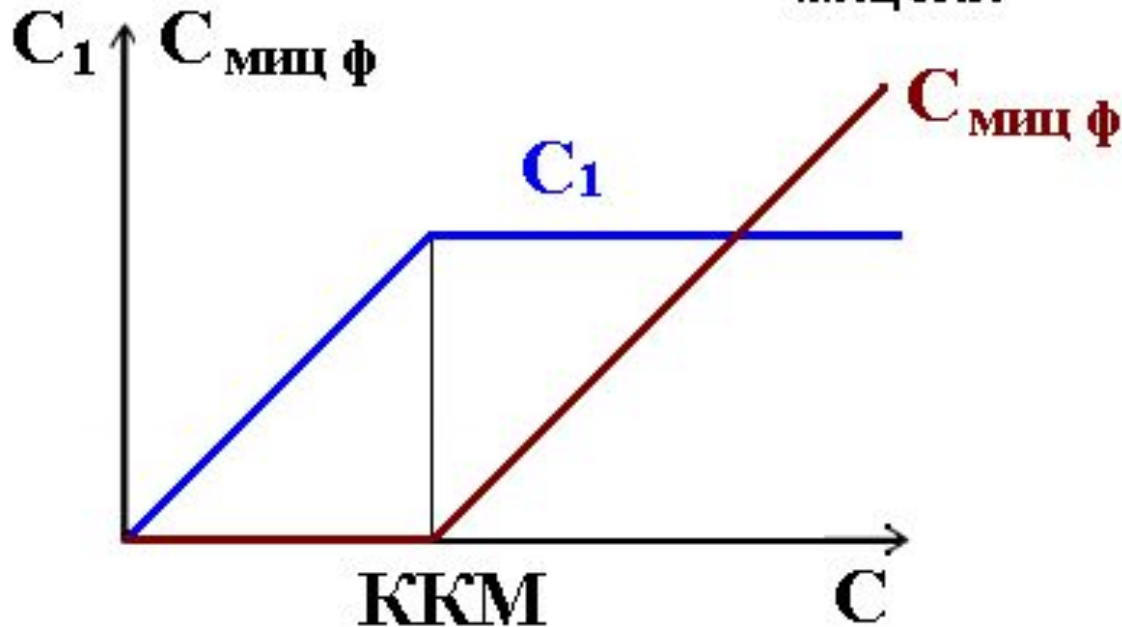


где
 X⁻ – Cl⁻, Br⁻

Что такое критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)?

Фазовый подход:
ККМ – максимально возможная концентрация неассоциированного ПАВ в растворе.

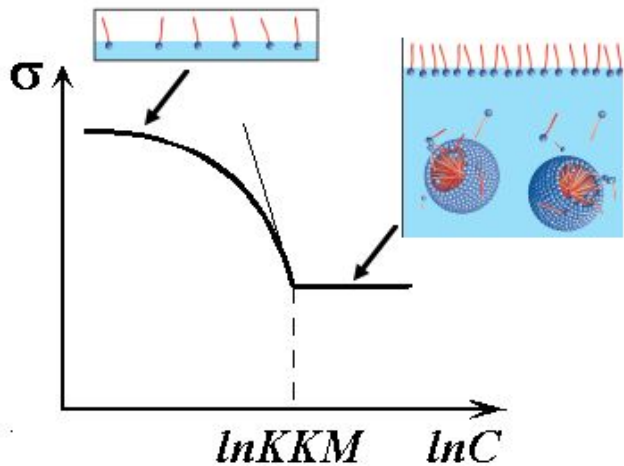
Квазихимический подход:
ККМ – минимальная концентрация ПАВ, при которой экспериментально фиксируется наличие мицелл



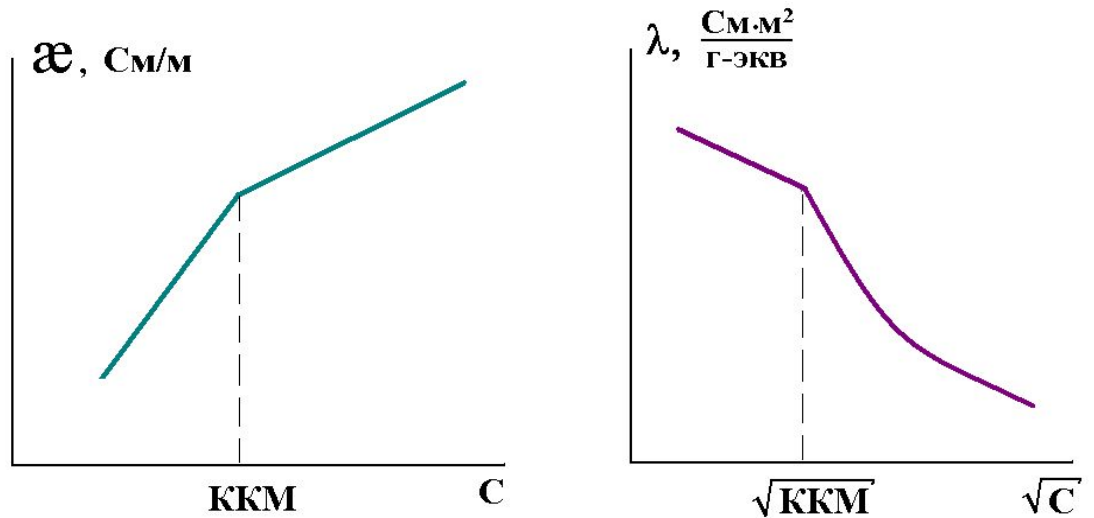
Зависимости концентрации ПАВ в молекулярной (C_1) и в мицеллярной ($C_{\text{миц ф}}$) формах от общей концентрации ПАВ в растворе.

Методы определения ККМ

Тензиометрия



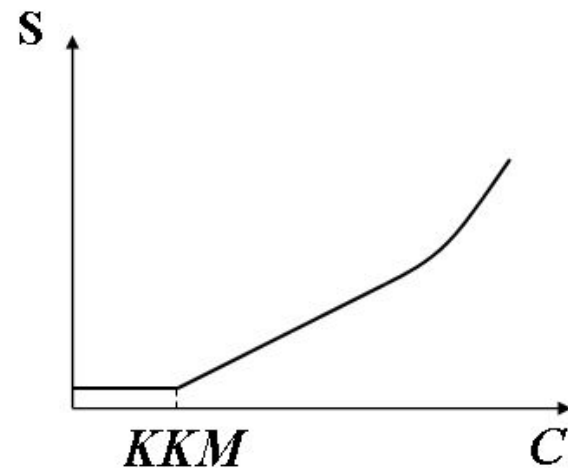
Кондуктометрия



Статическое светорассеяние

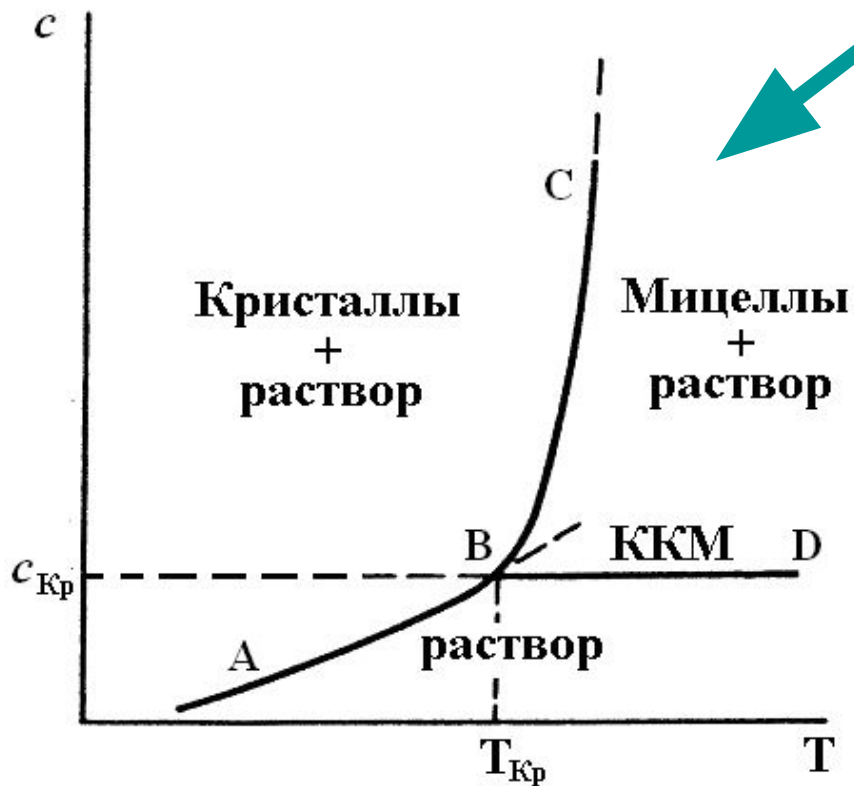


Солюбилизация красителя



Мицеллы ПАВ в водных растворах существуют лишь в определенном интервале температур

Точка Крафта ионогенных ПАВ



Фазовая диаграмма состояния бинарной системы **ионогенное мицеллообразующее ПАВ – вода**

Точка Крафта (точка В) – тройная точка фазовой диаграммы, характеризуется двумя параметрами ($c_{кр}$ и $T_{кр}$)

Производная $\partial ККМ / \partial T$ близка к 0, она может быть как положительна, так и отрицательна

При $T < T_{кр}$ мицелл нет!

Температура помутнения

- Для **неионогенных полиоксиэтилированных ПАВ** температурная область существования мицеллярных водных растворов **ограничена сверху температурой помутнения (T_{II})**, выше которой происходит фазовое разделение.
- Это следствие уменьшения растворимости НП АВ в воде из-за дегидратации оксиэтилированных звеньев дифильных молекул при повышении температуры,
- В качестве T_{II} принята температура помутнения 1 мас. % раствора неионогенных ПАВ.
- T_{II} растет с увеличением степени оксиэтилирования молекулы НП АВ.

Термодинамика мицеллообразования неионогенных ПАВ в водных растворах

Рассмотрим мицеллообразование **неионогенного** ПАВ (НПАВ) с позиций **квазихимического подхода**, в котором мицеллы являются продуктом обратимой химической реакции:



где M_1 – молекула НПАВ; M_n – мицелла
 n – число молекул НПАВ в мицелле (число агрегации)

При условии равенства единице коэффициентов активности компонентов, константа равновесия данной реакции запишется так:

$$K_p = c_m / c_1^n, \quad (2)$$

где c_m и c_1 – соответственно концентрация мицелл и концентрация неассоциированного НПАВ в растворе.

В изобарно–изотермических условиях стандартная энергия Гиббса для данной реакции **в расчете на 1 мицеллу**:

$$\Delta G_m^0 = -kT \ln K_p, \quad (3)$$

где **k** – константа Больцмана.

Энергия Гиббса мицеллообразования **в расчете на 1 моль ПАВ, находящегося в мицеллярной форме**, с учетом того, что в 1 моле ассоциированного ПАВ содержится N_A/n мицелл, можно выразить:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \left(\frac{N_A}{n} \right) \Delta G_m^0 = -\frac{N_A}{n} kT \ln K_p = -\frac{RT}{n} \ln K_p = \\ &= -\frac{RT}{n} \ln \left(\frac{c_m}{c_1^n} \right) = -RT \left[\underbrace{\frac{1}{n} \ln c_m}_{\text{можно пренебречь}} - \frac{\cancel{n}}{\cancel{n}} \ln c_1 \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

можно
пренебречь

$c_1 \approx \text{ККМ}$

Таким образом:

$$\Delta G^0 = RT \ln KKM = RT \ln \left(\frac{KKM_c}{k_0} \right), \quad (5)$$

где KKM и KKM_c – соответственно критическая концентрация мицеллообразования, выраженная в **мольных долях** и в **моль/л**;

k_0 – коэффициент пересчета от мольных долей к молярной концентрации ПАВ.

Поскольку концентрация ПАВ в растворе пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией растворителя, поэтому k_0 можно считать равным молярной концентрации воды при данной температуре (например, при 20°C $k_0 = \rho_w [\text{г/л}] / M_w [\text{г/моль}] = 55,46 \text{ моль/л}$).

Важно: Уравнение (5) справедливо не только для водных растворов неионогенных ПАВ, но и для ионогенных ПАВ в присутствии избытка неорганического электролита, подавляющего диссоциацию.

Термодинамика мицеллообразования ионогенных ПАВ в водных растворах

Как правило, мицеллообразующие ионогенные ПАВ являются 1:1 валентными электролитами.

Строение мицеллы анионного 1:1 валентного ПАВ

n – число дифильных ионов в мицелле, равное числу противоионов

Степень связывания противоионов мицеллой:

$$\beta = \frac{m}{n}$$

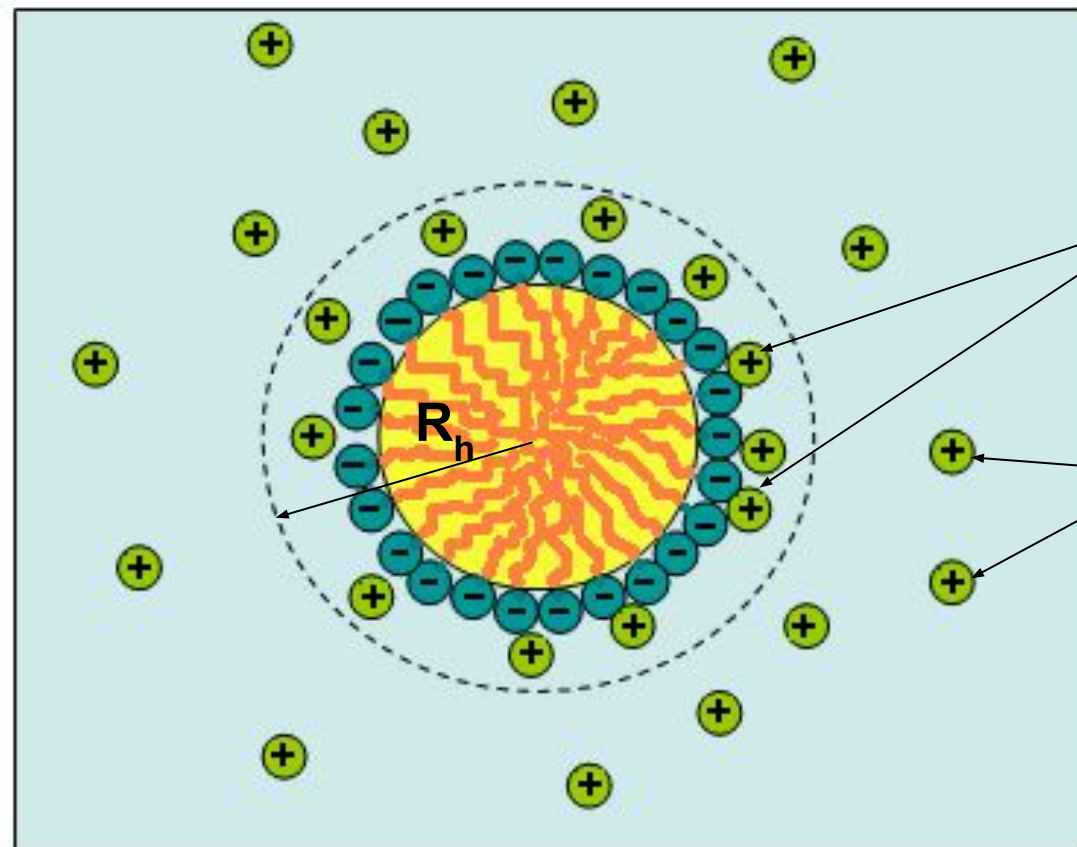
Противоионы, связанные с мицеллой (m – их количество)

Свободные противоионы ($n - m$) – их количество

Степень ионизации мицеллы:

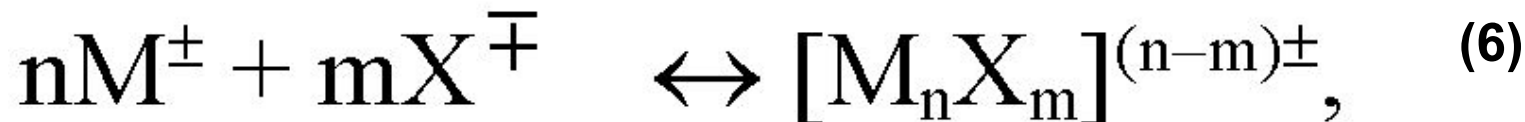
$$\alpha = \frac{n - m}{n}$$

$$\alpha + \beta = 1$$



Пунктир – граница «кинетической» мицеллы

В рамках квазихимического подхода образование «кинетической мицеллы» может быть выражено следующей обратимой химической реакцией:



где M^{\pm} – ион ПАВ; X^{\mp} – противоион.

Константа равновесия этой обратимой реакции:

$$K_p = \frac{c_m}{c_1^n \cdot c_2^m}, \quad (7)$$

где c_m , c_1 и c_2 – соответственно концентрации мицелл, неассоциированных ионов ПАВ и неассоциированных противоионов; n – число дифильных ионов в мицелле; m – противоионы, связанные с мицеллой

Стандартная энергия Гиббса в расчете на **1 мицеллу** запишется:

$$\Delta G_m^0 = -kT \ln K_p = -kT \ln \left(\frac{c_m}{c_1^n \cdot c_2^m} \right). \quad (8)$$

В расчете на 1 моль мицеллярного ПАВ:

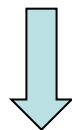
$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \left(\frac{N_A}{n} \right) \Delta G_m^0 = -\frac{N_A}{n} kT \ln K_p = -\frac{RT}{n} \ln K_p = \\ &= -RT \left[\underbrace{\frac{1}{n} \ln c_m}_{\text{можно пренебречь}} - \frac{n}{n} \ln c_1 - \frac{m}{n} \ln c_2 \right]. \quad (9) \end{aligned}$$

МОЖНО
пренебречь

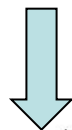
$$c_1 = c_2 = \text{ККМ}$$

В итоге:

$$\Delta G^0 \cong RT [\ln \text{ККМ} + \beta \ln \text{ККМ}]$$



$$\Delta G^0 \cong RT (1 + \beta) \ln \text{ККМ} \cong RT (2 - \alpha) \ln \text{ККМ}$$



$$\Delta G^0 \cong RT (1 + \beta) \ln \left(\frac{\text{ККМ}_c}{k_0} \right) \cong RT (2 - \alpha) \ln \left(\frac{\text{ККМ}_c}{k_0} \right) \quad (10)$$

Важно:

- Для оценки ΔG^0 необходимо определить **ККМ** и α (или β)
- Для широкого круга ионогенных ПАВ по данным кондуктометрии и статического рассеяния света при температуре 20–25°C значения степени ионизации мицелл (α) находятся в диапазоне **0,2 ÷ 0,3**.

Причины самоорганизации ПАВ в мицеллы в водной среде

- Процесс самопроизвольный:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 < 0$$

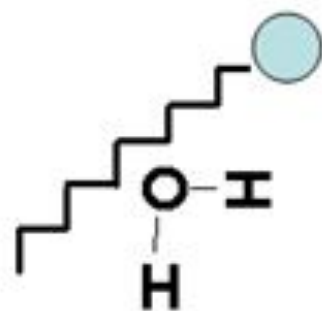
- Энтропийный характер процесса самоорганизации:

$$|T\Delta S^0| > |\Delta H^0|$$

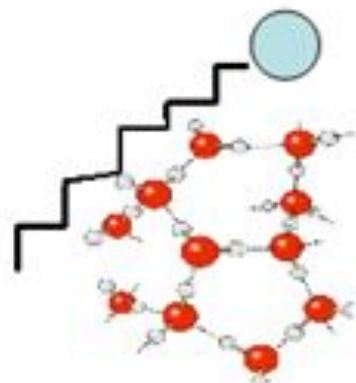
- Энтропия системы возрастает при мицеллообразовании вследствие гидрофобного эффекта, связанного с особенностями влияния гидрофобных частей молекул (ионов) ПАВ на структуру воды

- Аналогия с адсорбцией ПАВ из водных растворов

Гидрофобный эффект при формировании мицелл ПАВ в водной среде



дисперсионные взаимодействия между углеводородным радикалом ПАВ и молекулами воды



углеводородный радикал ПАВ промотирует формирование Н-связей между соседствующими с ним молекулами воды $\Delta S < 0$

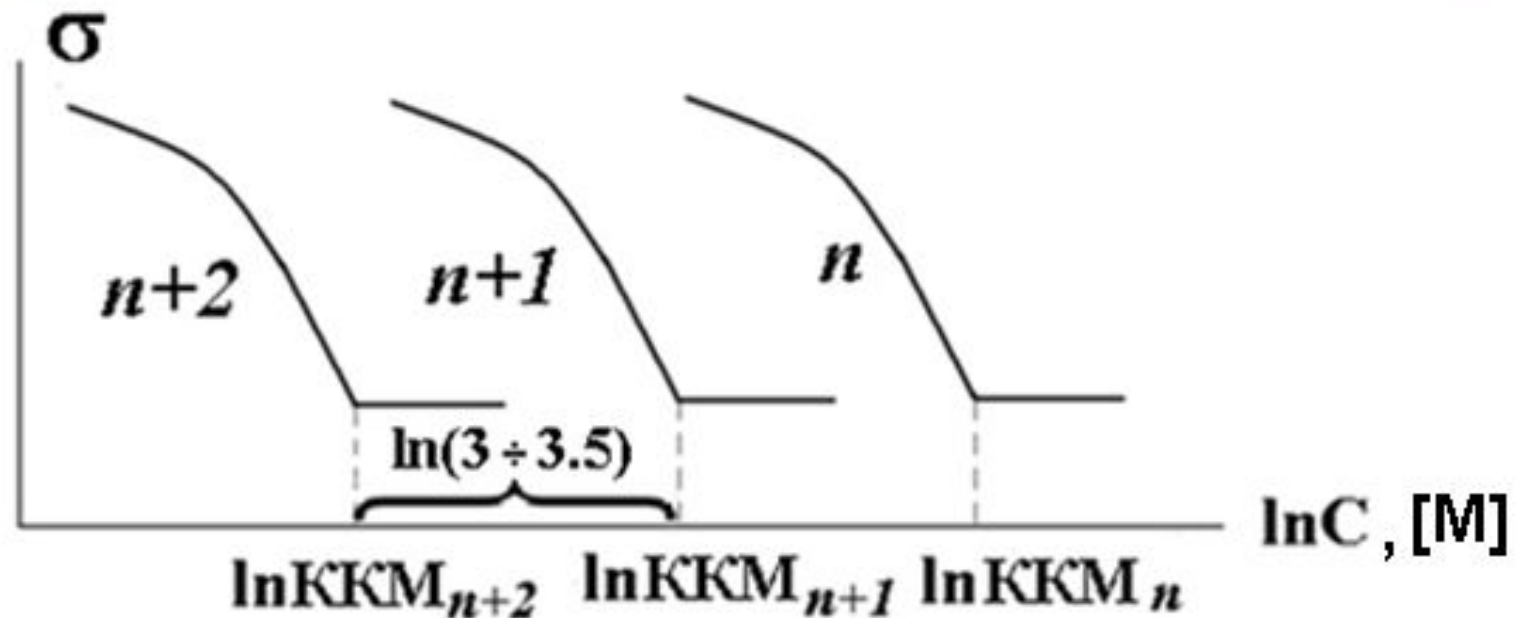


при встраивании молекулы ПАВ в мицеллу сетка Н-связей между молекулами воды, окружавшая ранее углеводородный радикал разрушается $\Delta S > 0$

Факторы, влияющие на мицеллообразование ПАВ в водных растворах

- Длина гидрофобной части молекулы ПАВ
- Природа полярной группы:
- Температура
- Неорганические электролиты
- Органические добавки, модифицирующие структуру воды

Влияние длины цепи неионогенных ПАВ на ККМ



Важно: В гомологическом ряду ККМ уменьшается примерно в 3 раза при увеличении длины углеводородной цепи ПАВ на каждую CH_2 -группу.

$$\frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} \simeq \frac{\text{ККМ}_{n+1}}{\text{ККМ}_{n+2}} \simeq 3 \div 3.5$$

Причины влияния длины цепи неионогенных ПАВ на ККМ

Для 2-х гомологов, с длиной цепи, различающейся на CH_2 -группу, с учетом выражения для ΔG° (ур. 5) можно записать:

$$\frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{\Delta G_n^\circ}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{n+1}^\circ}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{n+1}^\circ - \Delta G_n^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ = -RT \ln \frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} = -RT \ln(3 \div 3.5) = \text{const} < 0 \quad (11)$$

$\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ$ – инкремент энергии Гиббса мицеллообразования

Например, при 22°C :

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^\circ \approx -2.8 \text{ кДж/моль } \text{CH}_2\text{- групп} \quad (12)$$

Влияние длины цепи ионогенных ПАВ на ККМ

Эксперимент: для 1-1 валентных ПАВ ККМ уменьшается примерно в 2 раза при переходе к более длинноцепочечному гомологу:

$$\frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} \approx 2$$

В предположении постоянства β для 2-х гомологов, различающихся на CH_2 -группу, с учетом ур. (10) можно записать:

$$\frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{\Delta G_n^0}{RT(1+\beta)}\right)}{k_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{n+1}^0}{RT(1+\beta)}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G_n^0 - \Delta G_{n+1}^0}{RT(1+\beta)}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^0}{RT(1+\beta)}\right)$$

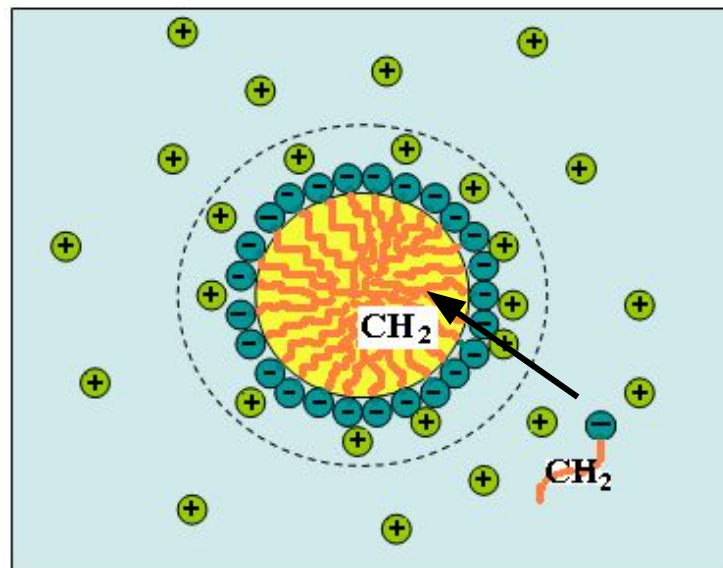
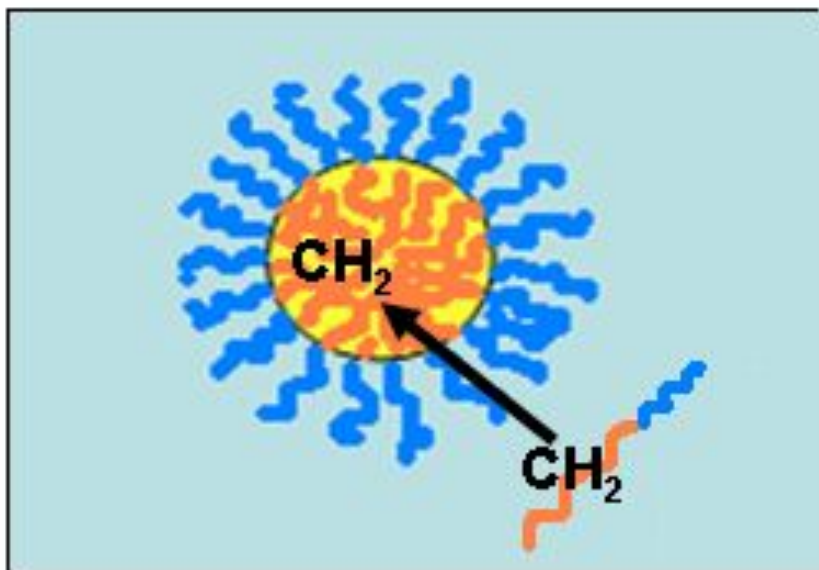
$$\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -RT(1+\beta) \ln \frac{\text{ККМ}_n}{\text{ККМ}_{n+1}} \approx -RT(1+\beta) \ln 2 \quad (13)$$

При $\beta = 0.7$ и 22°C инкремент энергии Гиббса равен:

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^0 \approx -1.7RT \ln 2 = -2.89 \text{ кДж/моль} \quad (14)$$

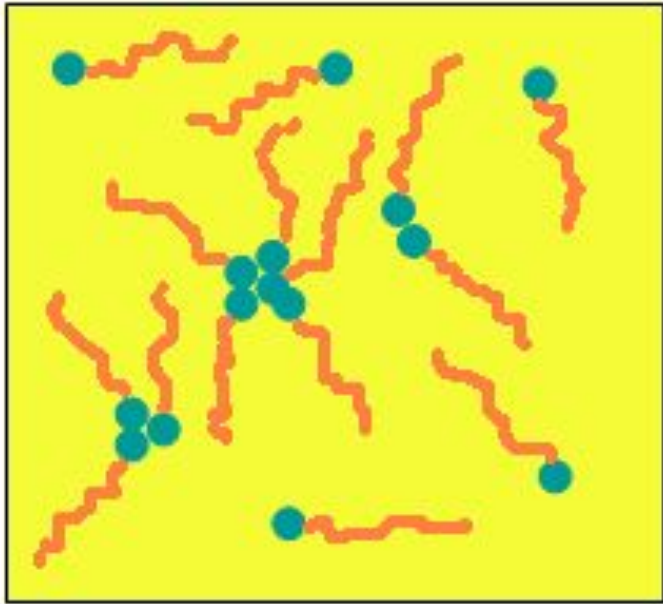
Важно:

Для неионогенных и ионогенных ПАВ переход каждой CH_2 -группы из водного микроокружения в мицеллу приводит к уменьшению энергии Гиббса на постоянную величину.



$$\Delta G_{\text{CH}_2}^0 \approx - 2.85 \pm 0.05 \text{ кДж/моль } \text{CH}_2\text{- групп}$$

Мицеллообразование ПАВ в неполярных средах

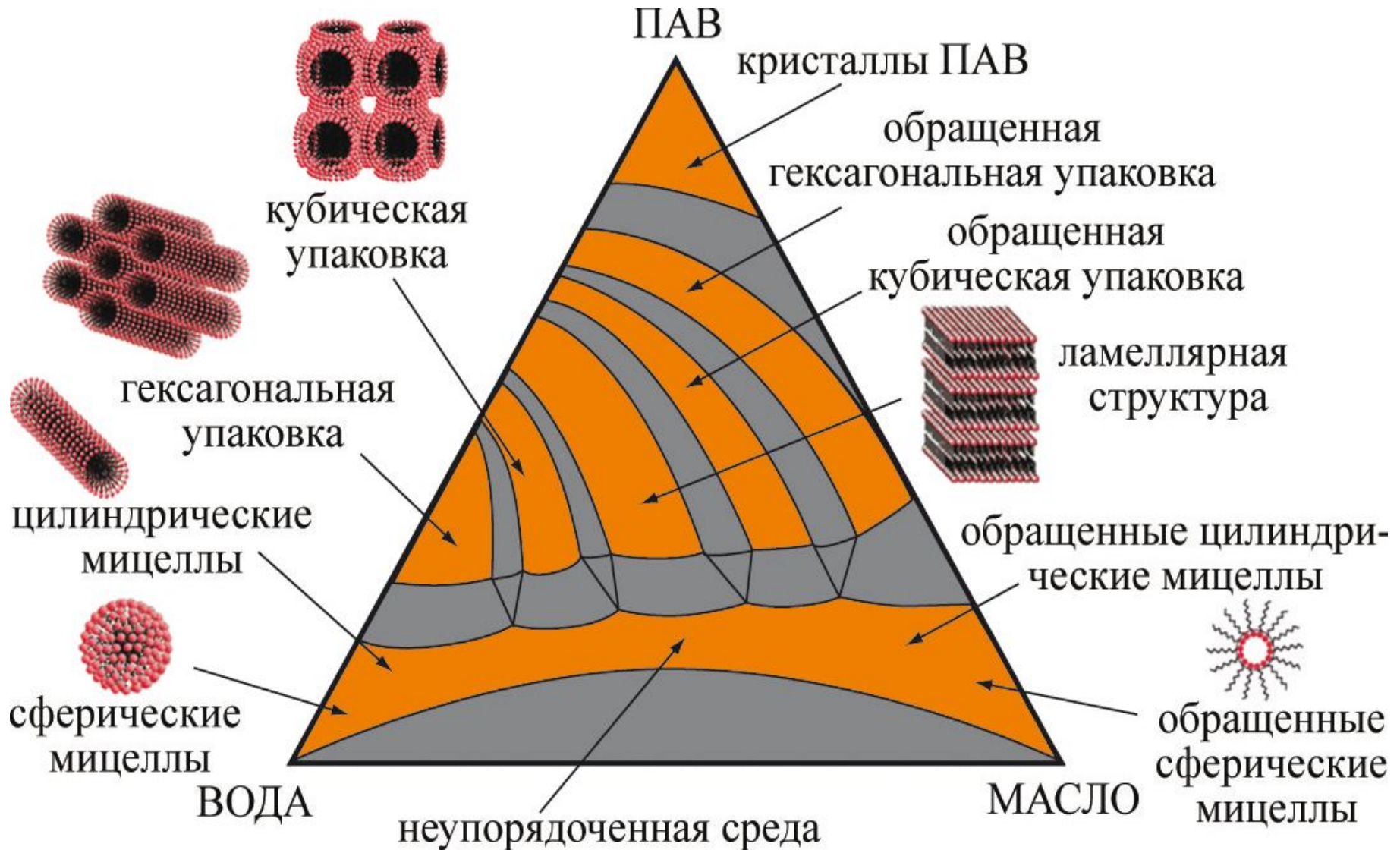


- Формируются обращенные мицеллы
- Ассоциация сопровождается убылью энтальпии ($\Delta H < 0$) вследствие взаимодействия полярных групп
- ККМ отсутствует, ассоциация ПАВ начинается при очень низких концентрациях ($10^{-9} \div 10^{-6}$ М) и носит ступенчатый характер:



- Числа агрегации мицелл не превышают 10 молекул

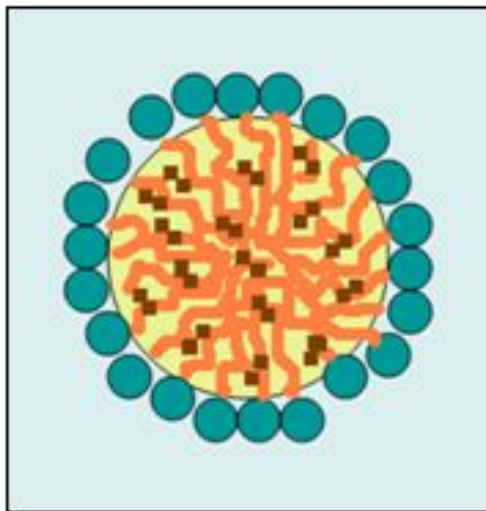
Полиморфизм мицелл с ростом концентрации ПАВ в водных и неполярных средах



Солюбилизация

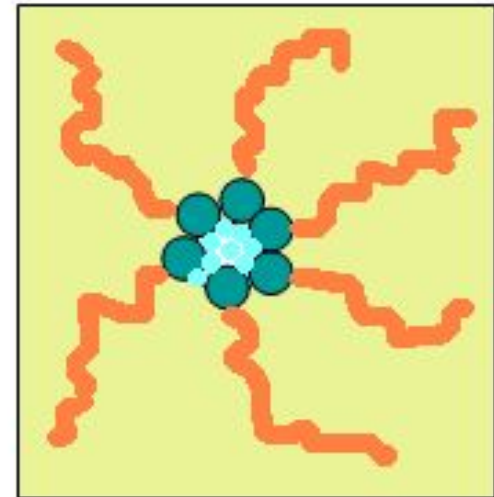
Солюбилизация – это заметное повышение растворимости нерастворимых или малорастворимых веществ за счет их включения в состав самоорганизованных ансамблей молекул (или ионов) ПАВ – мицелл.

Солюбилизация неполярных веществ в прямых мицеллах ПАВ в водной среде



■ - малорастворимое в воде вещество (солюбилизат)

Солюбилизация полярных веществ в обратных мицеллах в неполярной среде

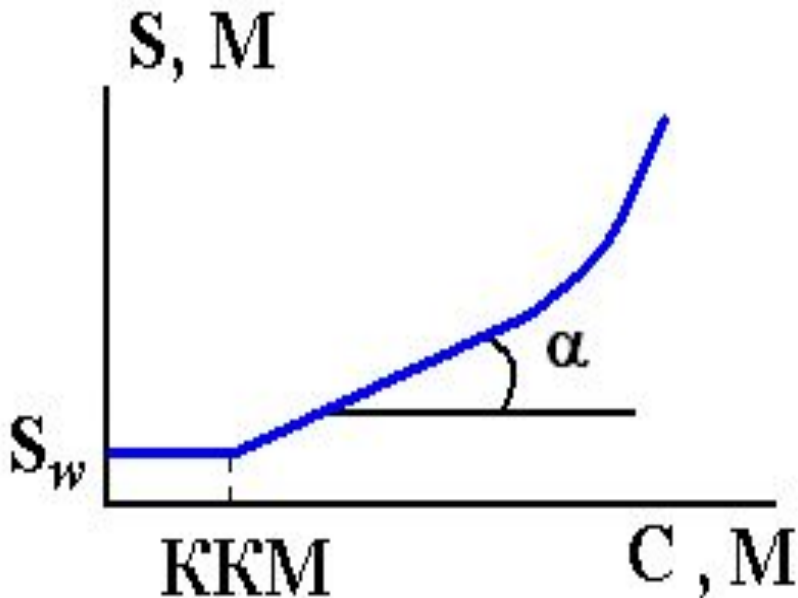


● - малорастворимое в масле вещество (солюбилизат)

Мицеллообразующее ПАВ - солюбилизатор

Типичная изотерма солюбилизации липофильного вещества в водных растворах мицеллообразующего ПАВ

$T = const$



- При $C > \text{ККМ}$ изотерма $S(C)$ линейна в широкой области концентраций, что означает постоянство формы и состава мицелл
- Солюбилизационная емкость (СЕ) мицелл ПАВ относительно данного солюбилизата:

$$CE = \frac{N_{sol}}{N} = tg \alpha \quad (15)$$

где N_{sol} и N – соответственно число молекул (или молей) солюбилизата и ПАВ в мицеллах.

Термодинамика солюбилизации олеофильных веществ в мицеллах ПАВ в водной среде

- Используется «фазовый» подход: мицеллы рассматриваются как высокодисперсная фаза (т.е. как «псевдофаза»)
- Стандартной энергия Гиббса солюбилизации:

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = -RT \ln K_{sol}, \quad (16)$$

где K_{sol} - константа распределения солюбилизата между мицеллярной «псевдофазой» и водной средой (т.е. водным раствором неассоциированного ПАВ, имеющим концентрацию порядка ККМ):

$$K_{sol} = \frac{X_{sol}^m}{X_{sol}^w}, \quad (17)$$

где X_{sol}^m и X_{sol}^w – соответственно мольные доли солюбилизата в мицеллах и в водной среде.

- Мольная доля солюбилизата в мицелле:

$$X_{sol}^m = \frac{N_{sol}}{N + N_{sol}} = \frac{CE}{1 + CE} \quad (18)$$

- В домицеллярной области растворимость солюбилизата слабо зависит от концентрации ПАВ и примерно равна его растворимости в воде (S_w , моль/л), значение X_{sol}^w определяется из соотношения:

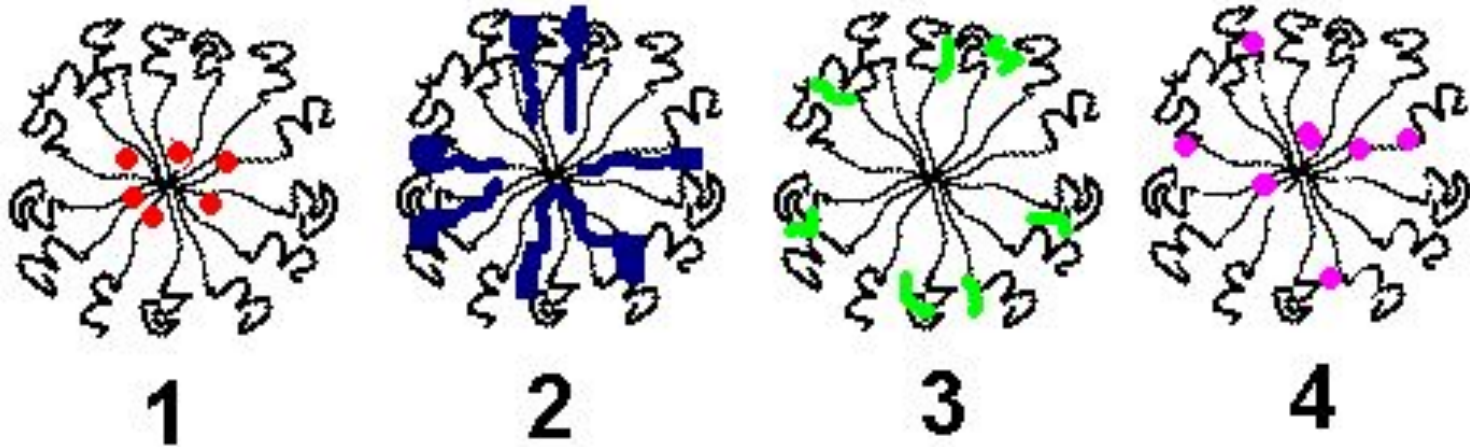
$$X_{sol}^w = \frac{N_{sol}^w}{N_w + N_{sol}^w} \stackrel{1 \text{ л}}{\approx} \frac{S_w}{k_0}, \quad (19)$$

k_0 – коэффициент пересчета, равный количеству молей воды в 1 л (55.4 моль/л при 25°C).

- Стандартная энергия Гиббса солюбилизации с учетом уравнений 16–19 выражается следующим образом:

$$\Delta G_{sol}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{k_0 CE}{S_w (1 + CE)} \right) \quad (20)$$

Локализация солюбилизата в мицеллах ПАВ в водной среде



- 1 – в углеводородном ядре мицеллы;
- 2 – располагается аналогично основному ПАВ;
- 3 – в поверхностном слое;
- 4 – распределяется между углеводородным ядром и гидрофильной частью.

Важно: солюбилизация в водных растворах ПАВ в основном имеет энтропийный характер, обусловленный гидрофобным эффектом.

В ряде случаев, когда солюбилизат локализован в полярной части мицеллы вследствие специфических взаимодействий, вклад энтальпии также может быть существенным.

В присутствии солюбилизата величина ККМ ПАВ может уменьшаться.

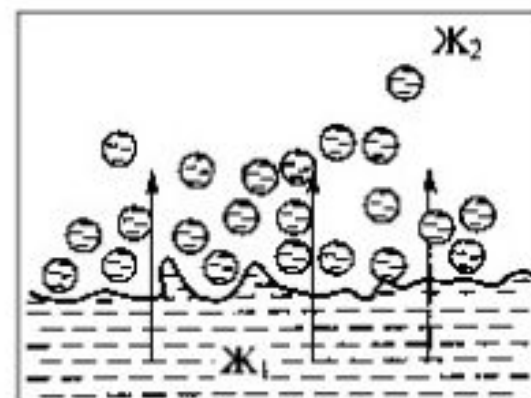
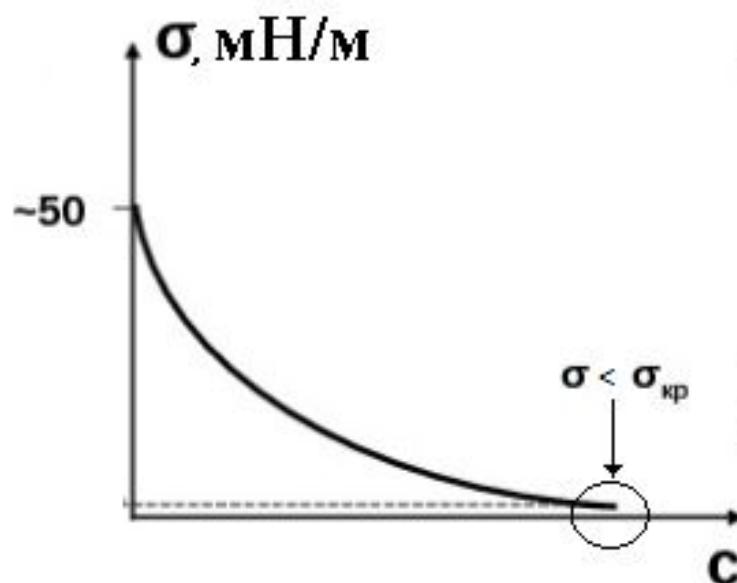
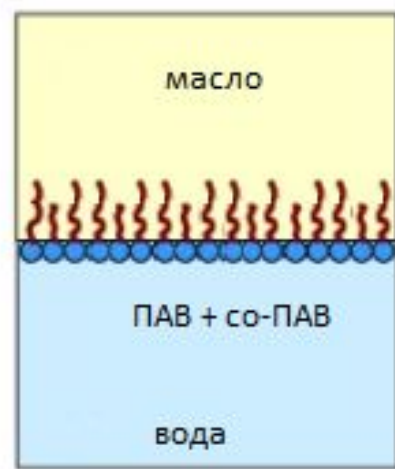
Микроэмульсии как термодинамически устойчивые дисперсные системы

- Микроэмульсии – термодинамически устойчивые оптически прозрачные (или слегка опалесцирующие) многокомпонентные дисперсные системы на основе жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (масла и воды) и стабилизированные ПАВ и со-ПАВ
- Диаметр капель микроэмульсии находится в диапазоне 10 – 100 нм
- Микроэмульсии характеризуются ультранизкими значениями межфазного натяжения на границе раздела дисперсная фаза/дисперсионная среда, большой площадью удельной поверхности (до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$) и высокой солюбилизационной емкостью относительно полярных и неполярных веществ

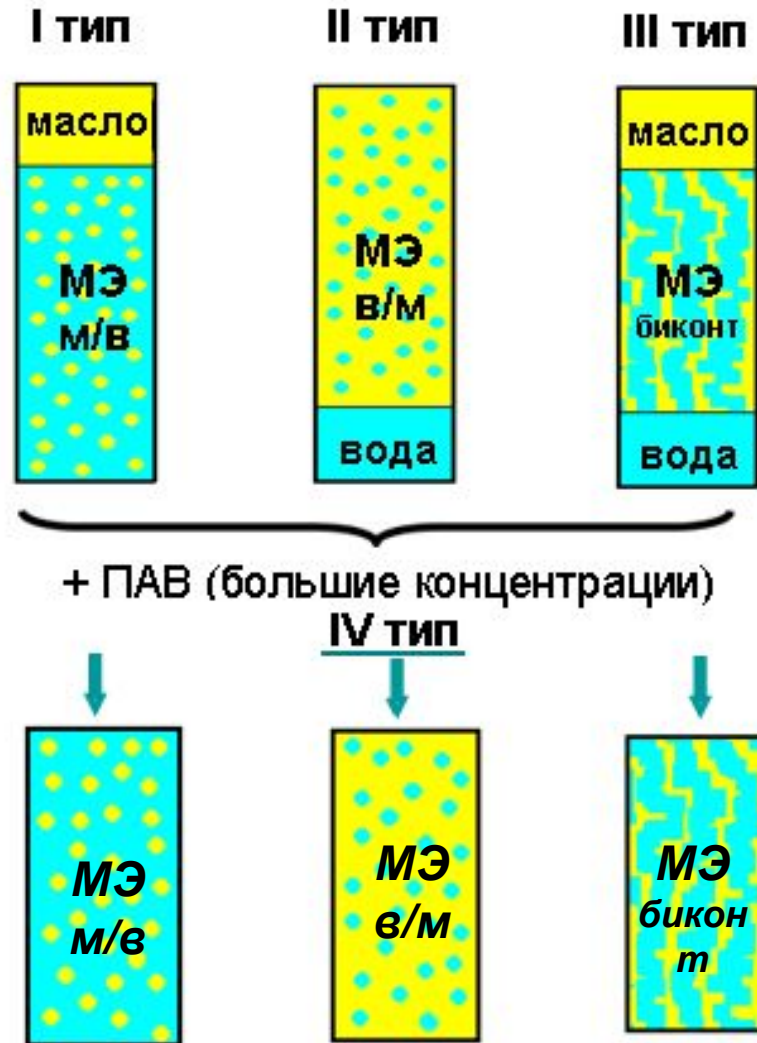
Условие самопроизвольного образования микроэмульсий

$$\Delta \mathcal{F} < 0 \text{ и } \sigma < \sigma_{\text{кр}} \approx \frac{\beta k T}{\pi d^2} \approx 10^{-3} \div 10^{-5} \text{ мН/м}$$

Минимизация σ за счет подбора состава
(ПАВ, со-ПАВ, электролит, соразтворитель).

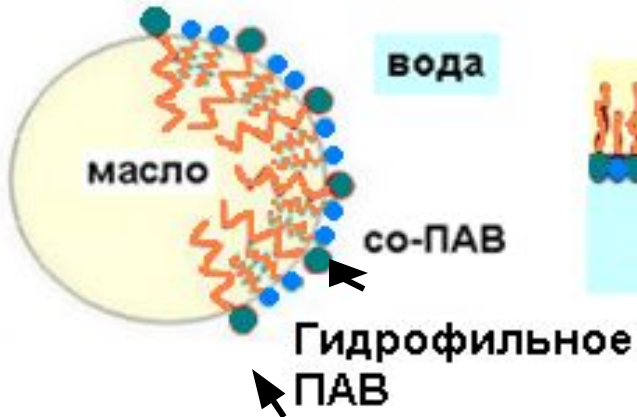


Классификация Винзора

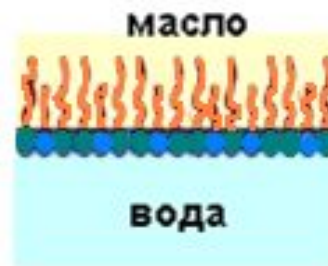
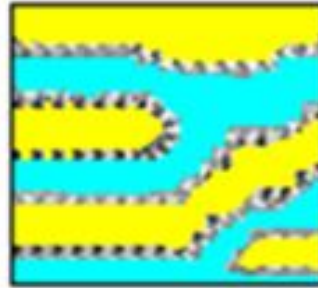


Типы микроэмульсий

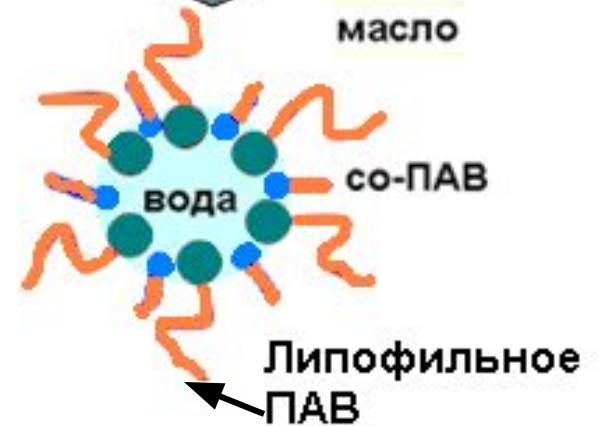
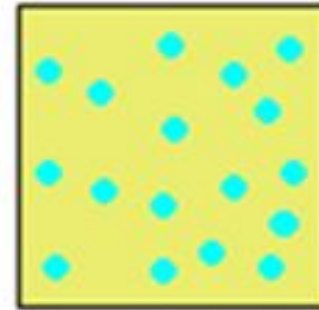
Масло в воде (М/В)



Биконтинуальные

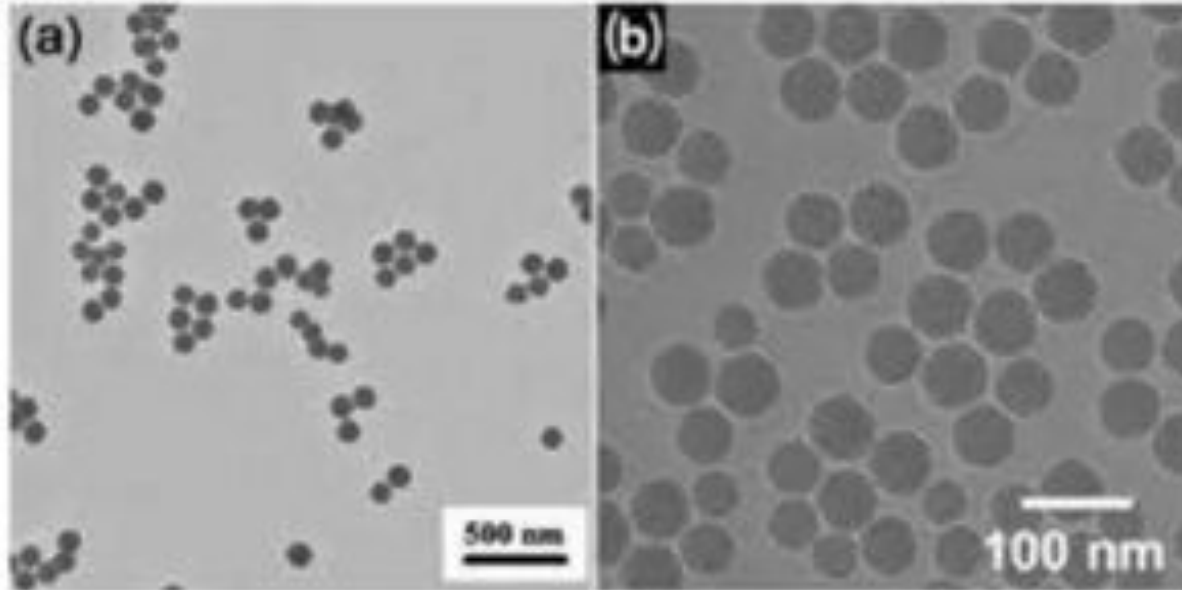


Вода в масле (В/М)



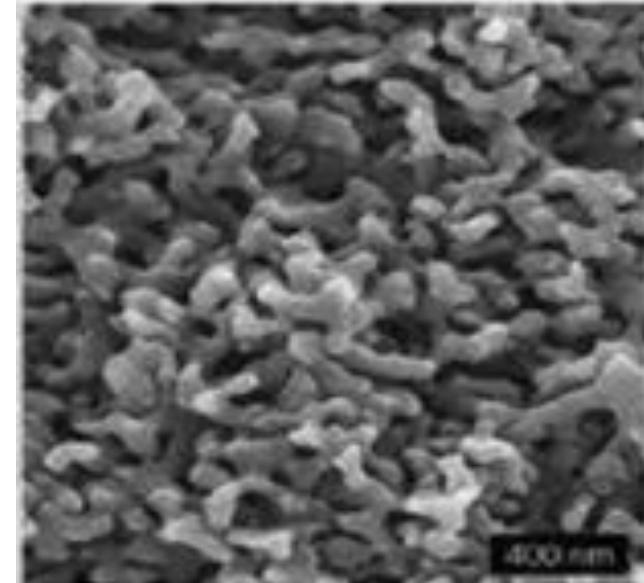
Структура микроэмульсий и размер частиц

Капельный тип МЭ



Просвечивающая
электронная микроскопия

Биконтинуальный
тип МЭ

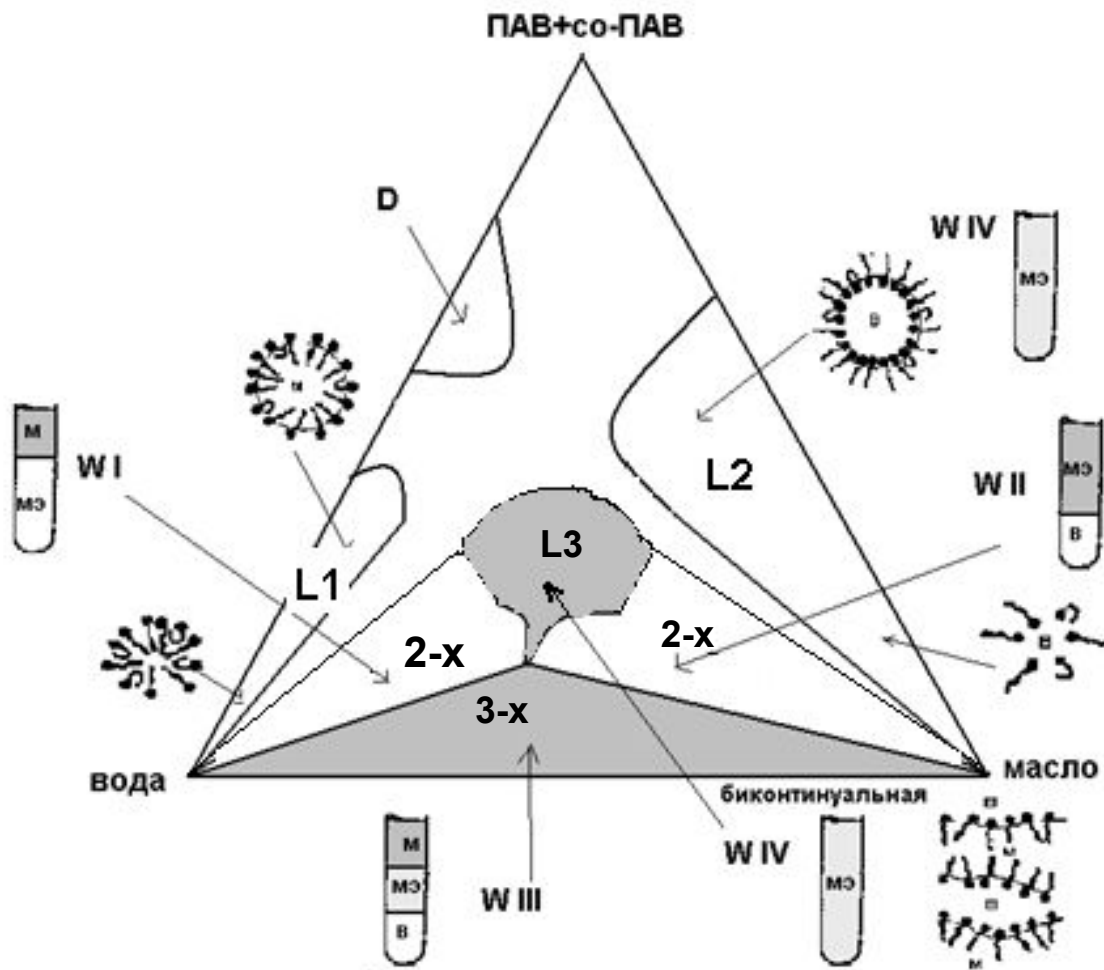


Сканирующая
электронная микроскопия

Фазовое состояние микроэмульсионных систем

- В основе описания фазового состояния – равносторонний треугольник, каждая вершина которого соответствует индивидуальному компоненту 3-х компонентной системы
- Для микроэмульсий, содержащих более 3-х компонентов, строят псевдо-трехкомпонентные фазовые диаграммы, считая одним компонентом смесь двух компонентов определенного состава, например:
ПАВ + со-ПАВ,
вода + электролит,
масло + со-ПАВ или
масло + со-растворитель и т.д.

Схематическая псевдо 3-х компонентная фазовая диаграмма для системы вода/масло/ПАВ + со-ПАВ при постоянных температуре и давлении



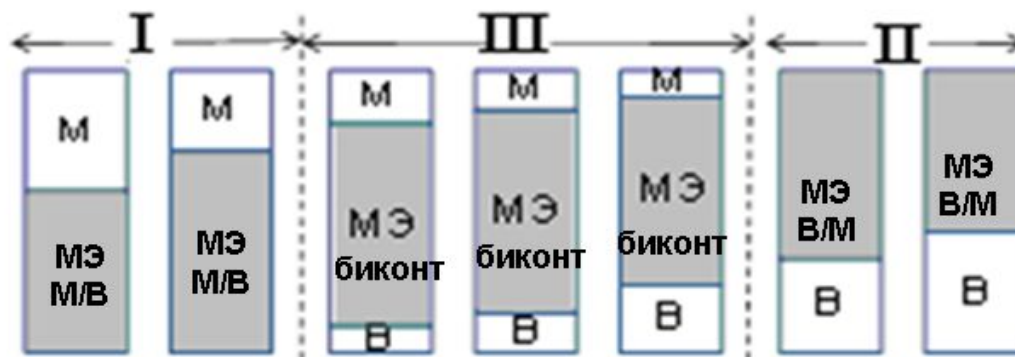
L1, L2, L3 – макроскопически однородные области (мицеллярные растворы, микроэмульсии)

Структурные превращения в микроэмульсиях

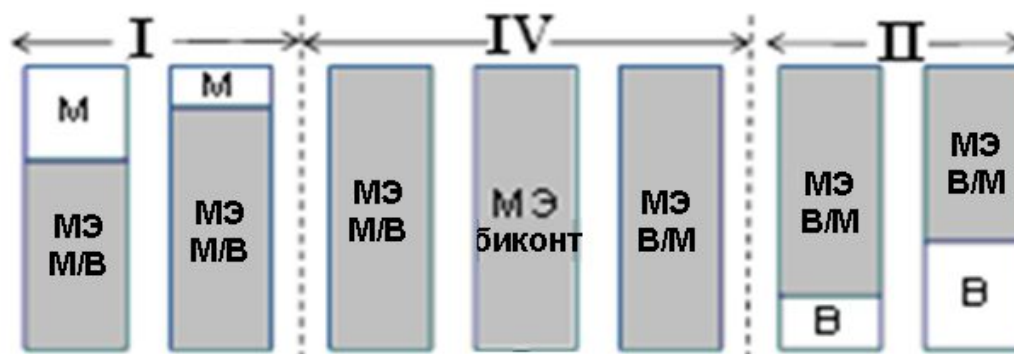
Для полиоксиэтилированных ПАВ с ростом температуры;
Для ионогенных ПАВ с ростом концентрации электролита.



а) Средняя концентрации ПАВ



б) Высокая концентрация ПАВ



Рекомендованная литература:

1. Практикум по коллоидной химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.Г. Куличихина. – М.: Вузовский учебник: ИНФРА-М, 2012 или 2014. Глава 6, стр. 141-172.
2. Коллоидная химия. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина.– М.: Высш. шк., неоднократно переиздан, глава 6, параграфы 2 и 3.

Со следующей недели чтение курса лекций по коллоидной химии продолжит профессор
Зоя Николаевна Скворцова

Спасибо за внимание!