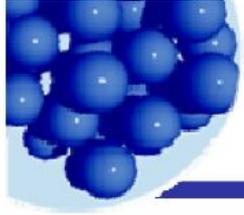




Laboratory of
Physical Chemistry
of Supramolecular
Systems



ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ-I



МОРОЖЕНОЕ

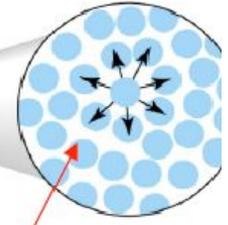
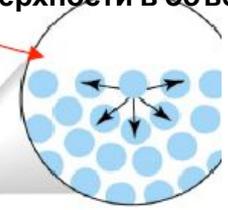
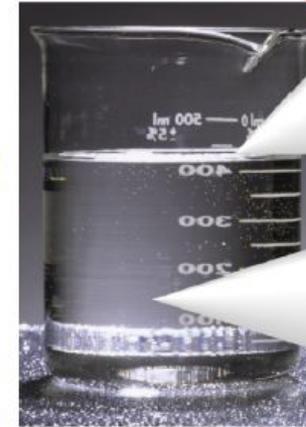


Поверхностное натяжение

- любая межфазная граница (жидкость/жидкость, жидкость/твердое тело, жидкость/газ и т.д.) имеет определенную поверхностную энергию
- молекулы внутри капли жидкости окружены другими такими же молекулами; молекулы на поверхности взаимодействуют с другими молекулами, расположенными с боковых сторон и снизу
- этот эффект некомпенсированного (неодинакового) межмолекулярного притяжения молекул направлен в объем капли. Поэтому равновесная форма капли – сферическая.
- Сфера это геометрия с минимально возможной площадью поверхности
- Слой молекул на межфазной границе ведет себя как «кожа» на поверхности жидкости.

**межфазная граница
жидкость/воздух**

молекулы
выталкиваются
с поверхности в объем



все направления
равноправны

жидкость в объеме



BASF

Поверхностное натяжение



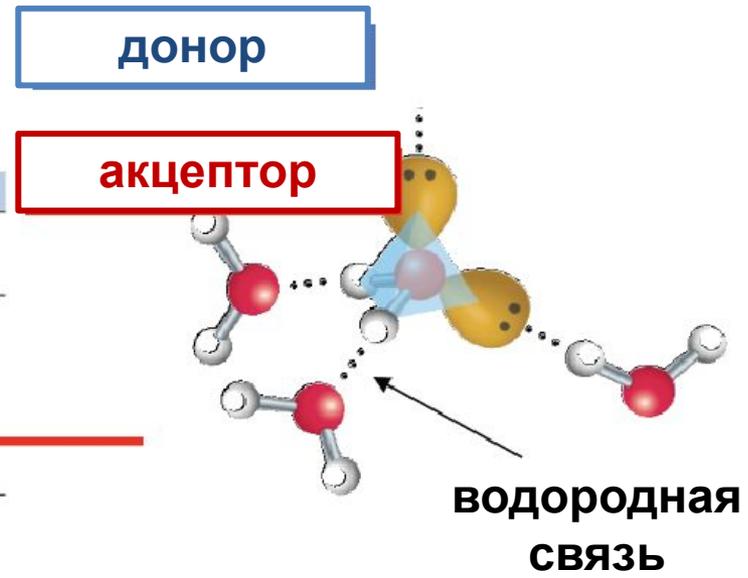
- ❑ Молекулы на поверхности стремятся «уйти» в объем
- ❑ Чтобы увеличить площадь поверхности, молекулы должны перейти из объемной фазы на межфазную границу, преодолев силы межмолекулярного притяжения. Это требует затрат энергии!
- ❑ Сопротивление среды увеличению площади своей поверхности называется поверхностным натяжением вещества. Поверхностное натяжение имеют твердые тела и жидкости.
- ❑ Поверхностное натяжение γ это энергия, которая требуется для того, чтобы увеличить поверхность на единицу площади. Единицы измерения Дж/м²=Н/м.

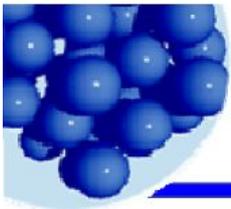
Поверхностное натяжение

- чем сильнее взаимодействия между молекулами, тем выше поверхностное натяжение
- полярные растворители, такие, как вода, имеют более высокое поверхностное натяжение из-за сильных межмолекулярных взаимодействий за счет водородных связей

Table 12.3 Surface Tension and Forces Between Particles

Substance	Formula	Surface Tension (J/m^2) at 20°C	Major Force(s)
Diethyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1.7×10^{-2}	Dipole-dipole; dispersion
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2.3×10^{-2}	H bonding
Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.5×10^{-2}	H bonding; dispersion
Water	H_2O	7.3×10^{-2}	H bonding
Mercury	Hg	48×10^{-2}	Metallic bonding





ЭТИМОЛОГИЯ КОЛЛОИДОВ

Русский	Гречески й	Латынь
масло	липо-	олео-
вода	гидро-	аква-
растворит ель	лио-	сольво-
оба	амфи-/ди-	би-/дуо-
течение	рео-	
сродство	-фильный	
отсутстви е сродства	-фобный	
наука	-логия	

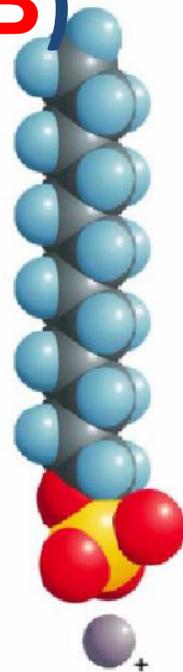
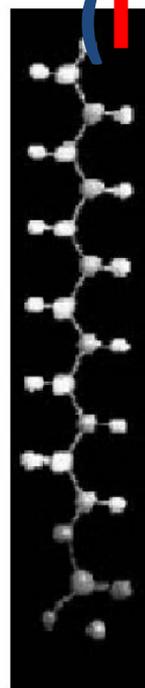
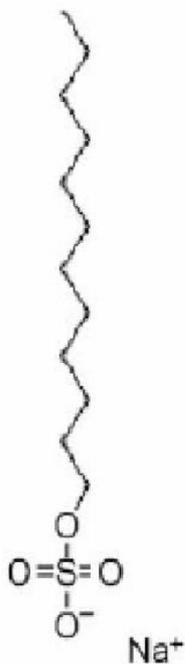
Русские значения слов не образуются с помощью буквального перевода! Технические термины (неологизмы) образуются с помощью комбинаций слов.

⟨а о

гидрофильный = имеющий сродство к воде
липофильный = имеющий сродство к жиру/маслу
лиофильный = имеющий сродство к растворителю
гидрофобный = отталкивающий воду
липофобный = ?
лиофобный = ?
дифильный = ?

Поверхностно-активные вещества

(ПАВ)



гидрофобная часть
(липофильная)

гидрофильная
часть

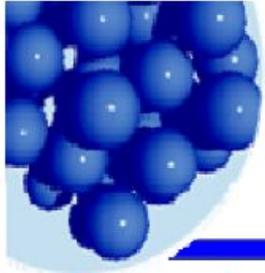
лаурилсульфат натрия (SLS/SDS)

ПАВ понижают поверхностное натяжение воды за счет разрыва водородных связей при адсорбции на границе воздух/вода

Классификация ПАВ

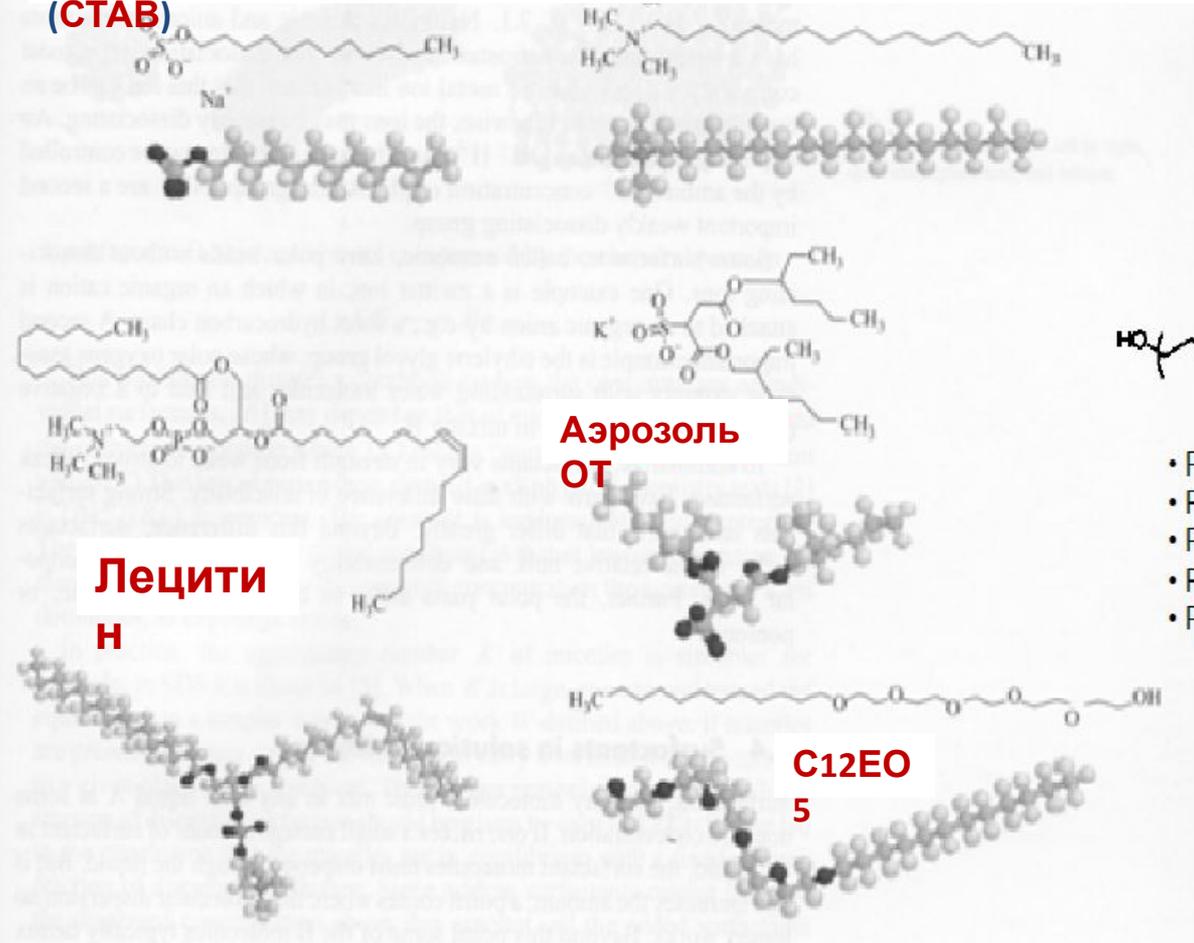
Классификация по строению гидрофильной группы:

- **Анионны** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
 - карбоксильные
 - сернокислые эфиры
 - алкилсульфаты
 - фосфаты, фосфорилы и т.д.
- **Катионны** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
 - соли аминов (первичные, вторичные, третичные)
 - четвертичные аммониевые соли
- **Неионогенны** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-OH}$
 - Эфиры (простые и сложные)
 - Амиды
- **Амфотерные**



Классические ПАВ

Додecilсульфат натрия/Лаурилсульфат натрия (СТАВ) Цетилтриметиламмоний бромид



- PEO20 sorbitan monolaurate – Tween 20
- PEO20 sorbitan monopalmitate – Tween 40
- PEO20 sorbitan mono-oleate – Tween 80
- PEO20 sorbitan tristerate – Tween 65
- PEO20 Sorbitan trioleate – Tween 85)

**Аэрозоль
ОТ**

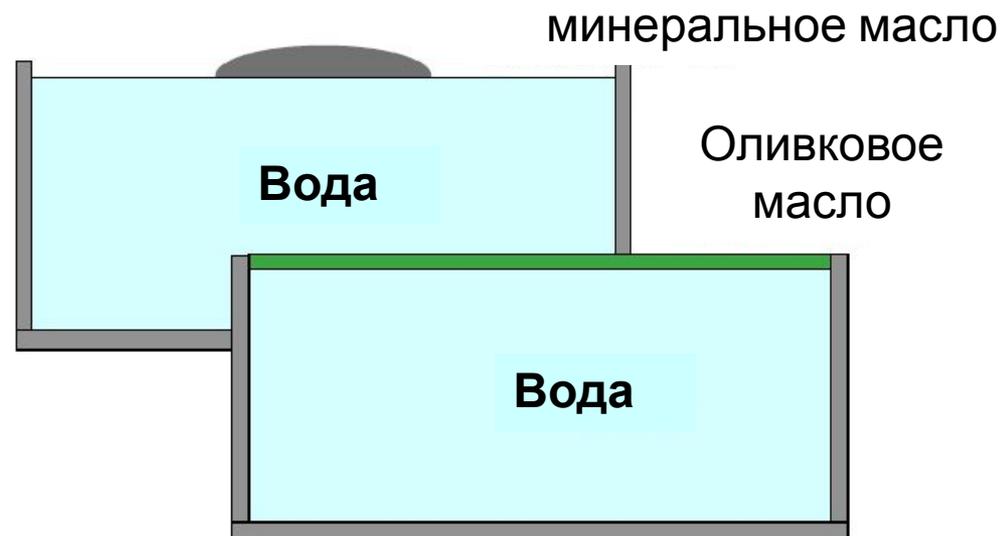
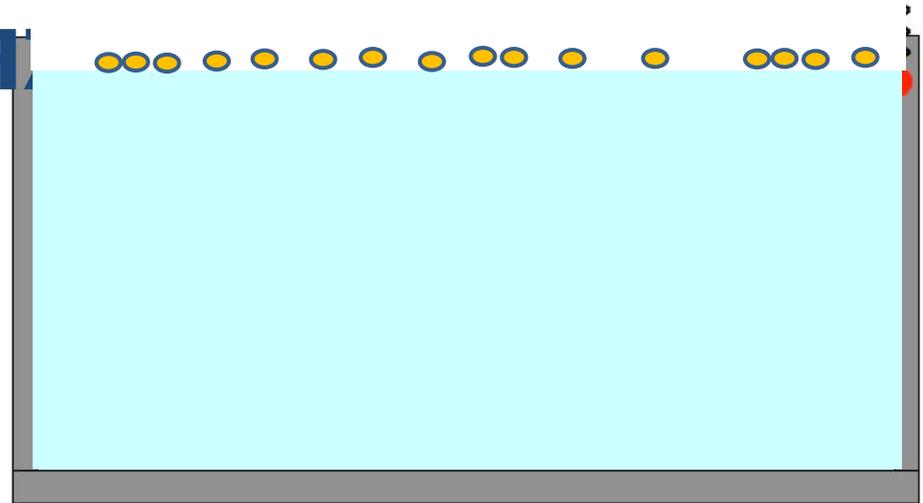
Лецитин

**C12EO
5**

ПАВ и поверхностное

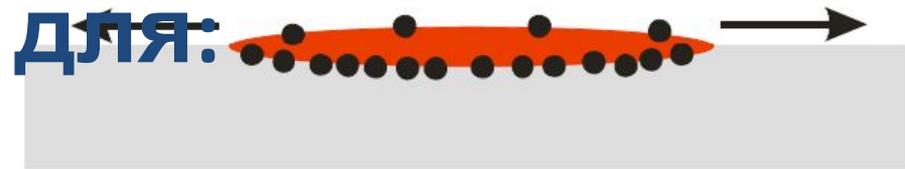
натяжение

- кювета с водой и серным порошком на поверхности
- частицы не тонут из-за поверхностного натяжения воды
- При добавлении мыла поверхностное натяжение уменьшается и поверхность не может удерживать частицы – они тонут

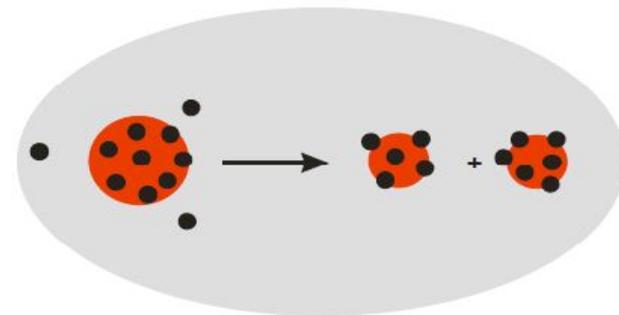


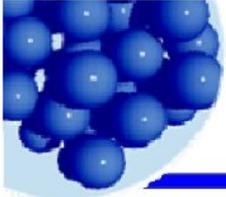
Адсорбция ПАВ на межфазной границе уменьшает работу, необходимую для:

Смачивания и
растекания



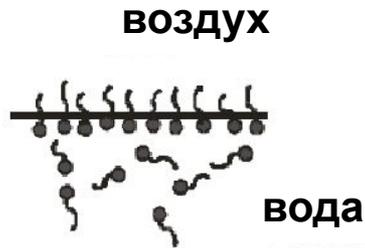
Эмульгирования и
диспергирования





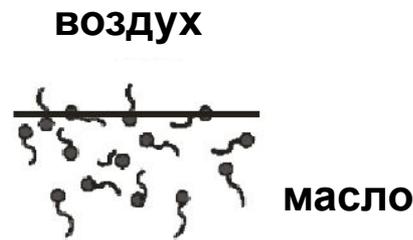
Адсорбция ПАВ на межфазных границах

воздух/вода



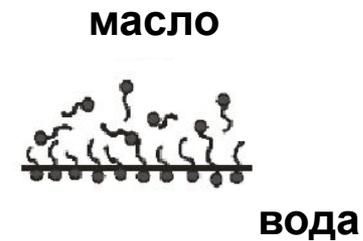
сильная адсорбция,
значительное
понижение
поверхностного
натяжения

воздух/масло

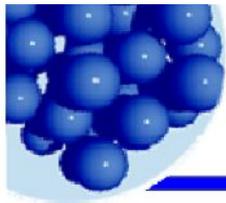


слабая адсорбция,
незначительное
понижение
поверхностного
натяжения

масло/вода



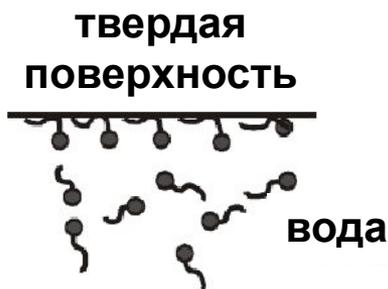
сильная адсорбция,
значительное
понижение
поверхностного
натяжения



Адсорбция ПАВ на межфазных границах

ПАВ должен быть растворим в жидкости!

твердое тело/вода



Адсорбция обусловлена сильными взаимодействиями алкильных «хвостов» с поверхностью и энтропийным фактором (**гидрофобный эффект**)

твердое тело/масло

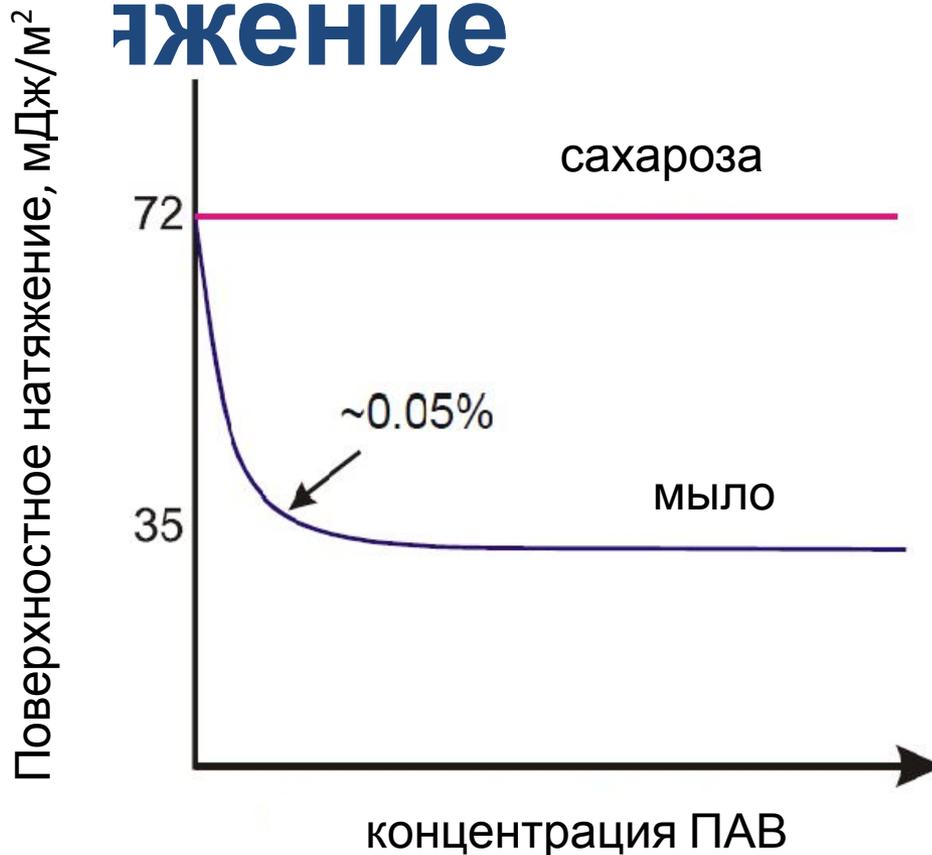


Адсорбция обусловлена взаимодействиями гидрофильных групп с поверхностью

ПАВ и поверхностное

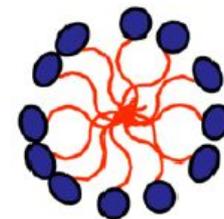
натяжение

Поверхностное натяжение падает, но только до определенного предела!

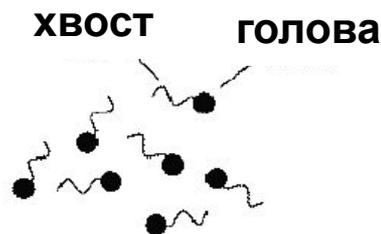


Самосборка молекул ПАВ в

МИЦЕЛЛЫ

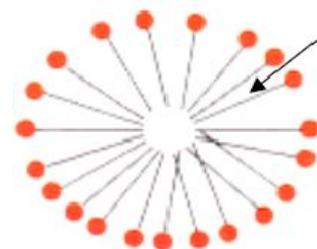


- По мере добавления ПАВ в воду, молекулы ПАВ адсорбируются на границе воздух/вода, но остаются свободными (неагрегированными) в растворе
- При достижении определенной концентрации они спонтанно агрегируют в растворе с образованием мицелл. Эта концентрация называется **критической концентрацией мицеллообразования** (ККМ или c.m.c.).



мономеры (индивидуальные молекулы) ПАВ

Минимизация взаимодействий цепей с водой



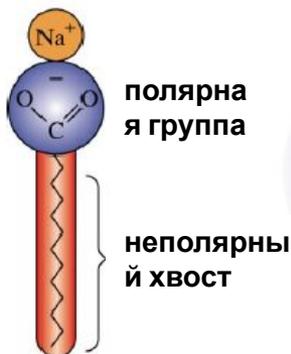
Гидрофобные взаимодействия между цепями
Не так идеально!!!

- «Мыльный» раствор содержит как индивидуальные молекулы ПАВ, так и их агрегаты (мицеллы). Смесь мыла и воды это дисперсия мицелл в воде. Поскольку мицеллы обычно имеют относительно большие размеры, они рассеивают свет, и раствор выглядит мутным.

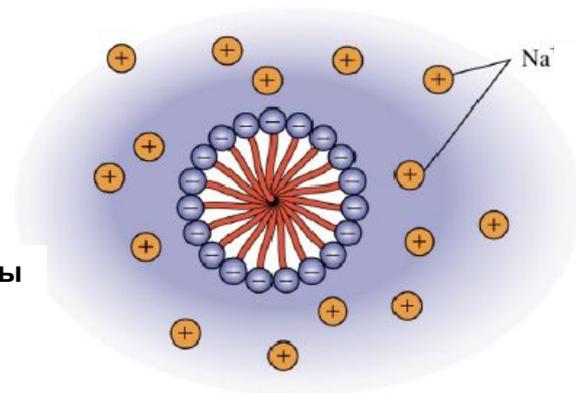
Мыл



мыло



поперечное сечение мицеллы в воде



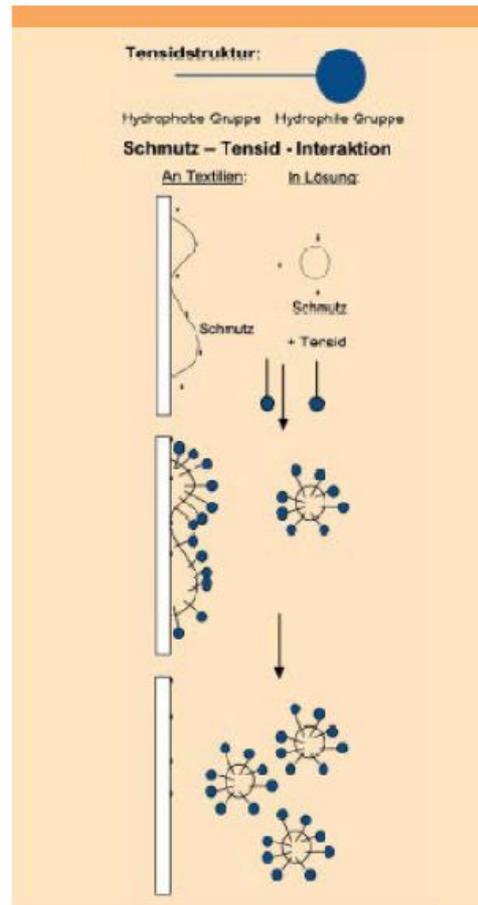
- ❑ Большая часть того, что мы называем загрязнением, неполярные вещества. Жир состоит из длинноцепочечных углеводов.
- ❑ Мыла можно рассматривать как эмульгаторы, поскольку их действие направлено на то, чтобы растворить в воде жир, который с ней несовместим.
- ❑ Из-за своей способности «помогать» воде в смачивании и растворении неполярных веществ, мыло представляет собой поверхностно-активное вещество, «смачиватель».

Моющее действие/солюбилизация

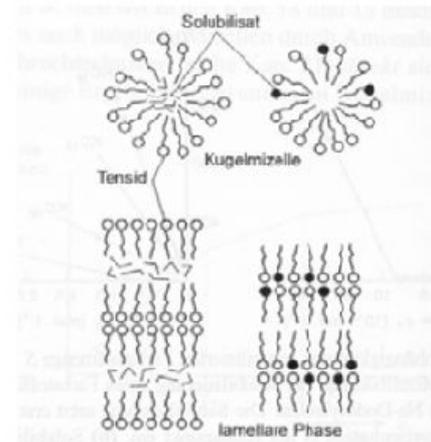


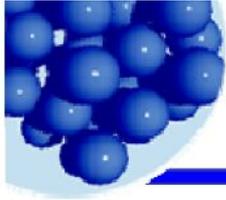
Chiuz, 2003

Что происходит при стирке?



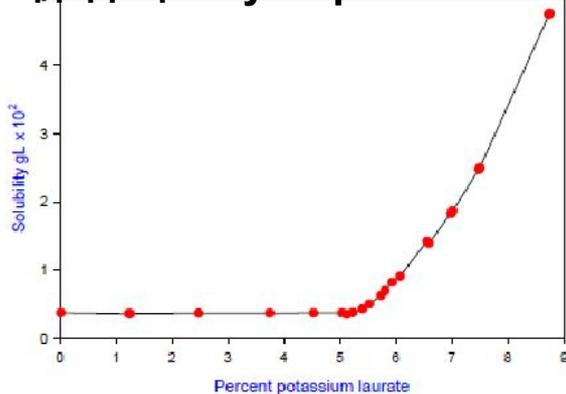
Солюбилизация!





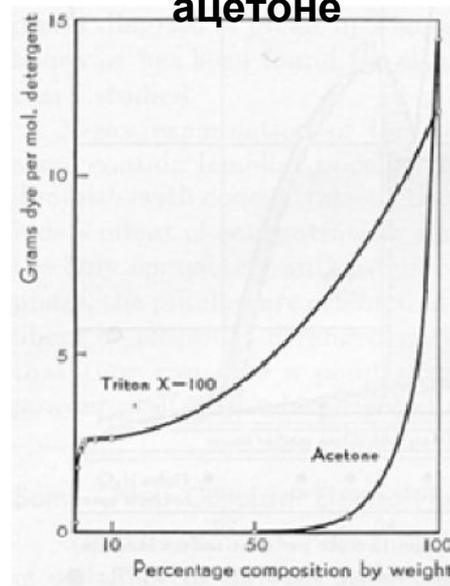
Солубилизация выше ККМ

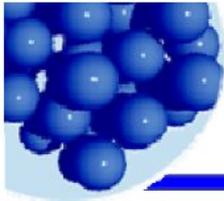
растворимость 2-
нитродифениламина в
водном растворе
додецилсульфата калия



Растворимость газа резко
возрастает после того, как
образуются мицеллы (выше
ККМ)

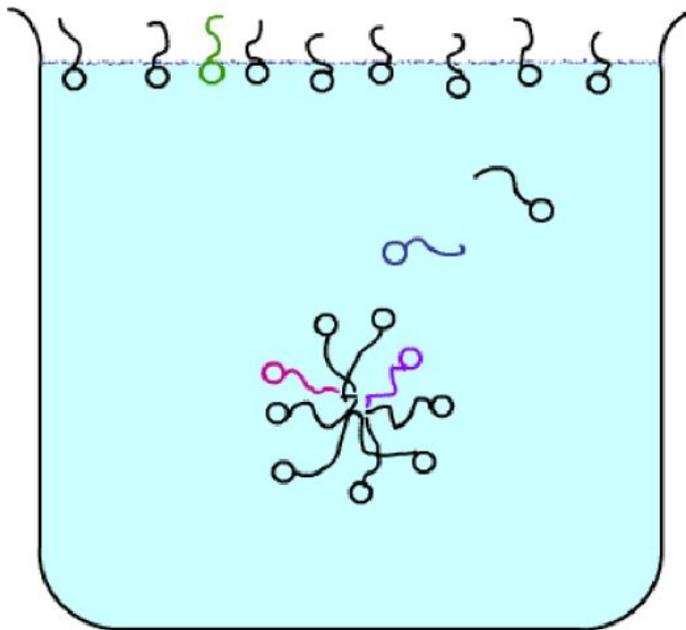
растворимость пигмента в
водном растворе Тритон X-100 в
сравнении с растворимостью в
ацетоне



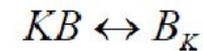


Солубилизация выше

ККМ



Равновесие мицеллообразования

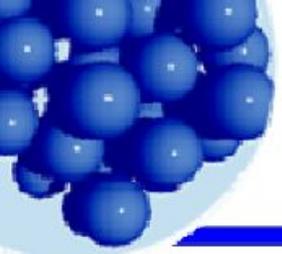


По закону действующих масс

$$\frac{[B]^K}{[B_K]} = K$$

Величина K может быть довольно большой, например, для SDS она составляет около 64. Поэтому равновесие может выглядеть как фазовое разделение.

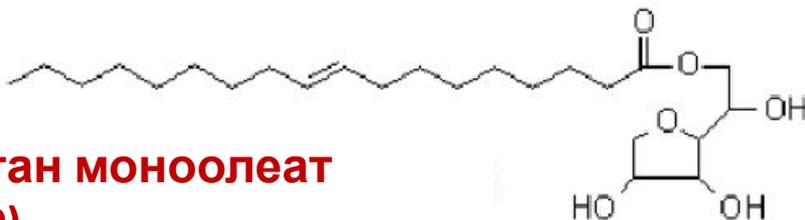
Адсорбция и мицеллообразование это конкурирующие процессы



Жирорастворимые ПАВ

Сорбитан моноолеат (Span-80)

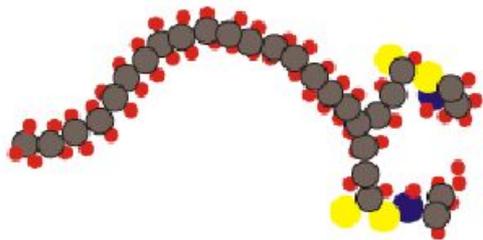
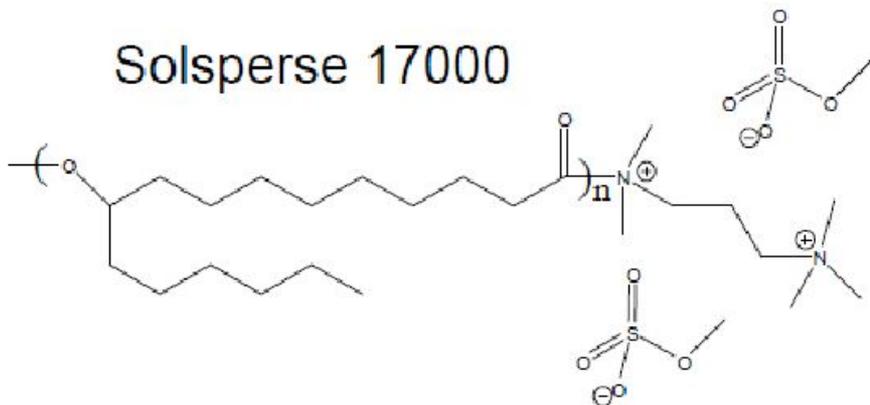
сложный эфир ангидросорбита и
жирной кислоты



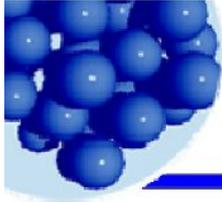
Реакция с жирными кислотами:

сорбитан монолаурат
сорбитан монопальмитат
сорбитан моноолеат
сорбитан тристеарат
сорбитан триолеат

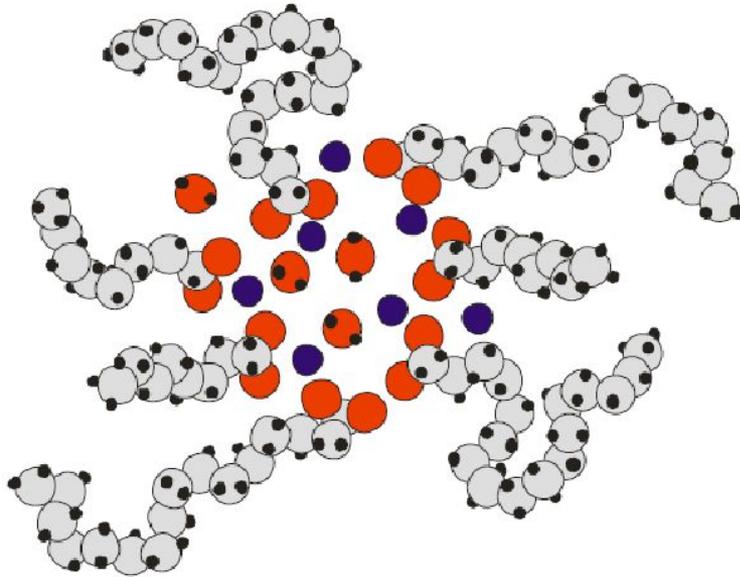
Solsperse 17000



Полиизобутилен сукцинимид
(присадка к моторным маслам)



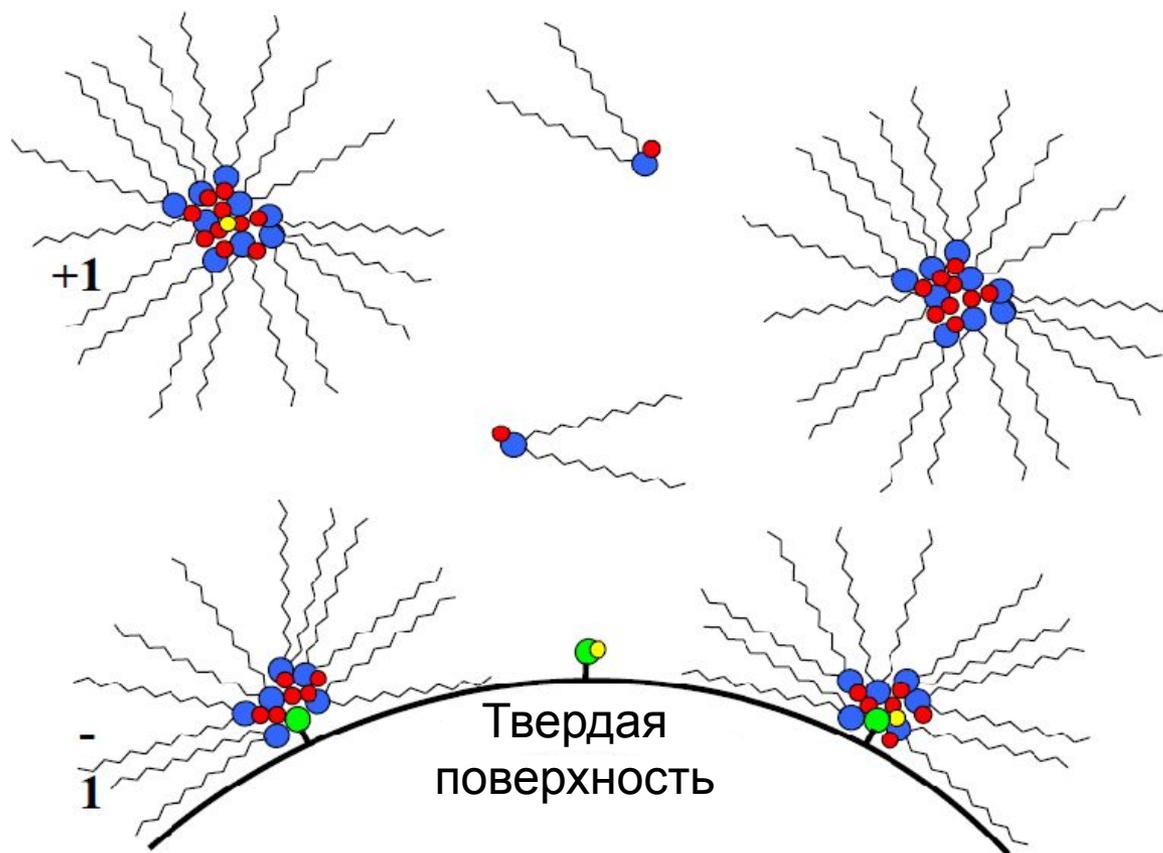
Жирорастворимые ПАВ: обратные мицеллы



**Ядро обратной мицеллы
обладает высокой
полярностью.**

Диаметр мицеллы составляет
десятки нанометров. Одной
молекулы полимера может
быть достаточно для
образования обратной
мицеллы!

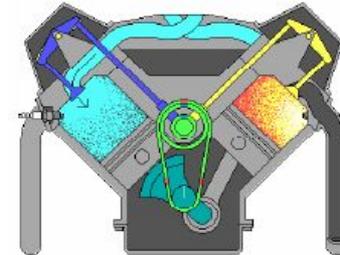
Жирорастворимые ПАВ: зарядка частиц в неполярных жидкостях



Применение

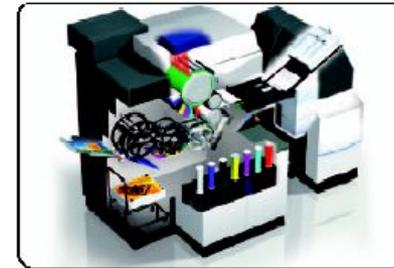
- **Присадки в автомобильных маслах**

<http://www.autoshop-online.com/auto101/eng1.html>



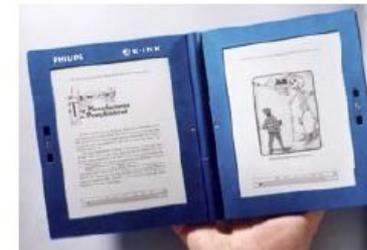
- **Струйная печать**

HP Indigo

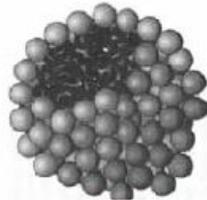


- **Электрофоретические дисплеи**

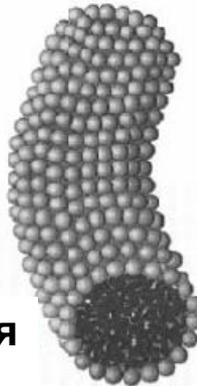
ридеры



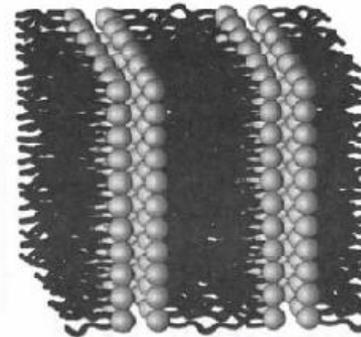
Морфологическое разнообразие агрегатов ПАВ



**сферическая
мицелла**

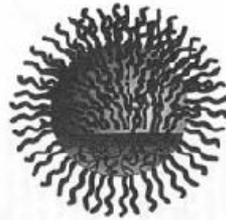


**цилиндрическая
мицелла**

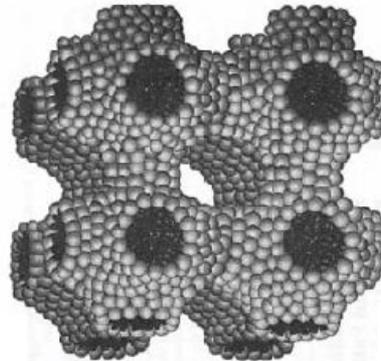


**ламеллярная
структура**

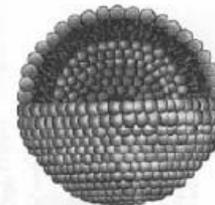
Мотив
упаковки:
ХВОСТ-ХВОСТ
ГОЛОВА-ГОЛОВА



**обратная
мицелла**

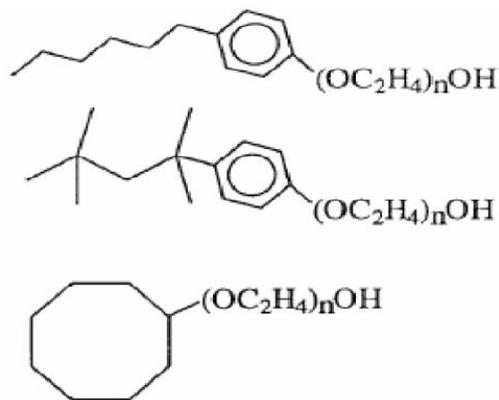
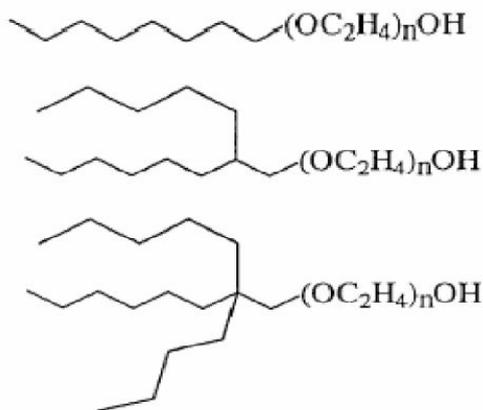


**бинепрерывна
я эмульсия**

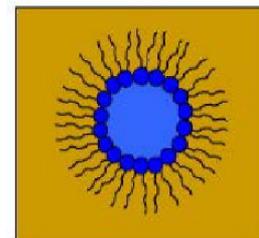


везикула

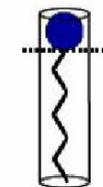
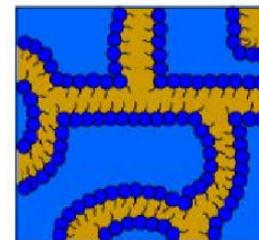
Строение ПАВ (параметр упаковки)



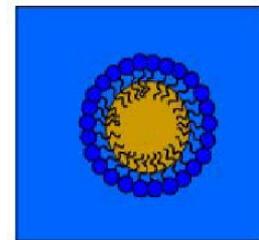
Строение влияет на адсорбционную способность, устойчивость, растворимость, температурные зависимости и т.д.



$P > 1$
вода-в-масле



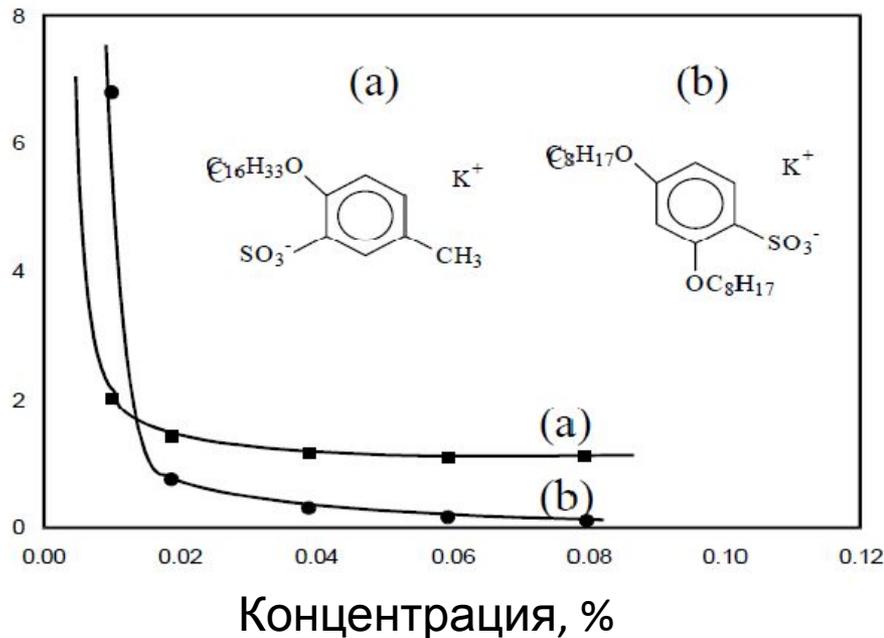
$P \sim 1$
бинепрерывные



$P < 1$
масло-в-воде
(прямые)

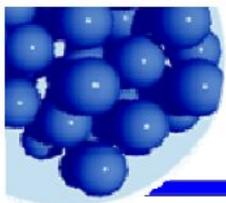
Влияние структуры ПАВ на адсорбцию и мицеллообразование

Межфазное натяжение, мН/м



Линейная молекула более эффективно понижает межфазное натяжение, но быстро образует мицеллы.

Разветвленная молекула снижает межфазное натяжение меньше и труднее образует мицеллы, поэтому позволяет получить более концентрированный раствор ПАВ.



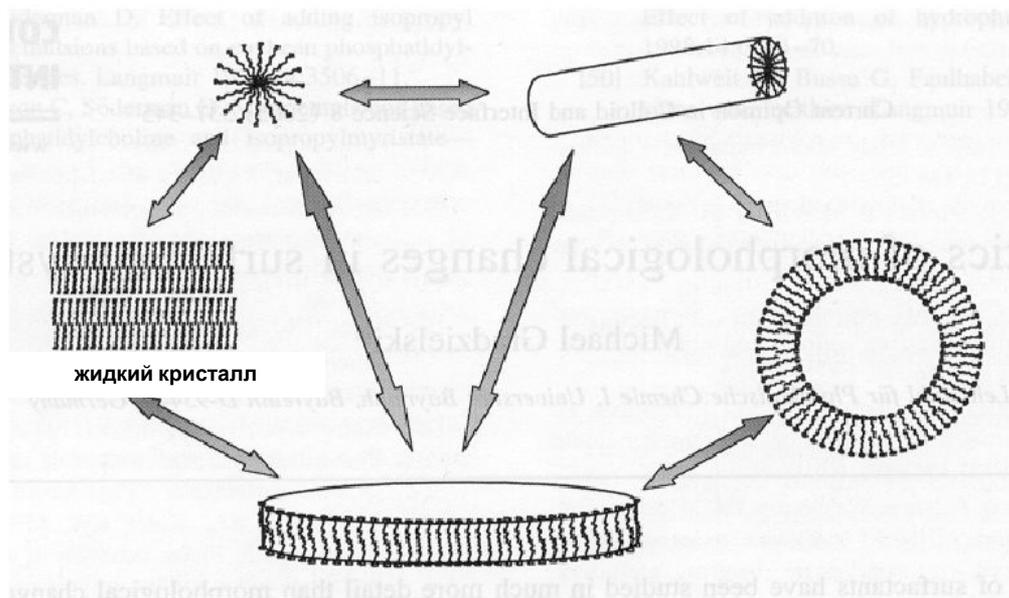
Динамика агрегации ПАВ

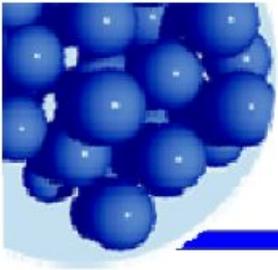
Переходы могут происходить между любыми фазами.

Молекулы агрегируют в мицеллу за миллисекунды.

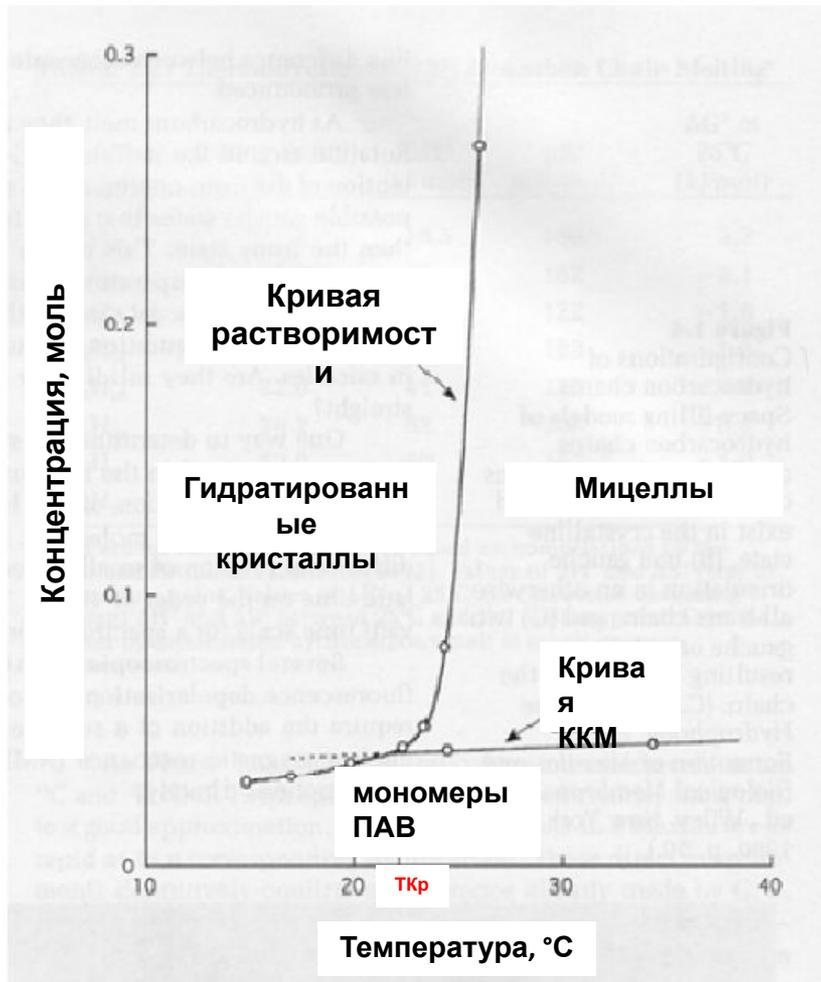
Мицелла распадается на молекулы за минуты.

Мицелла превращается в везикулу в течение часов.

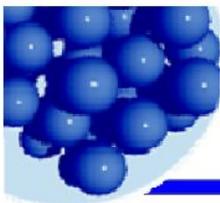




Критическая температура мицеллообразования

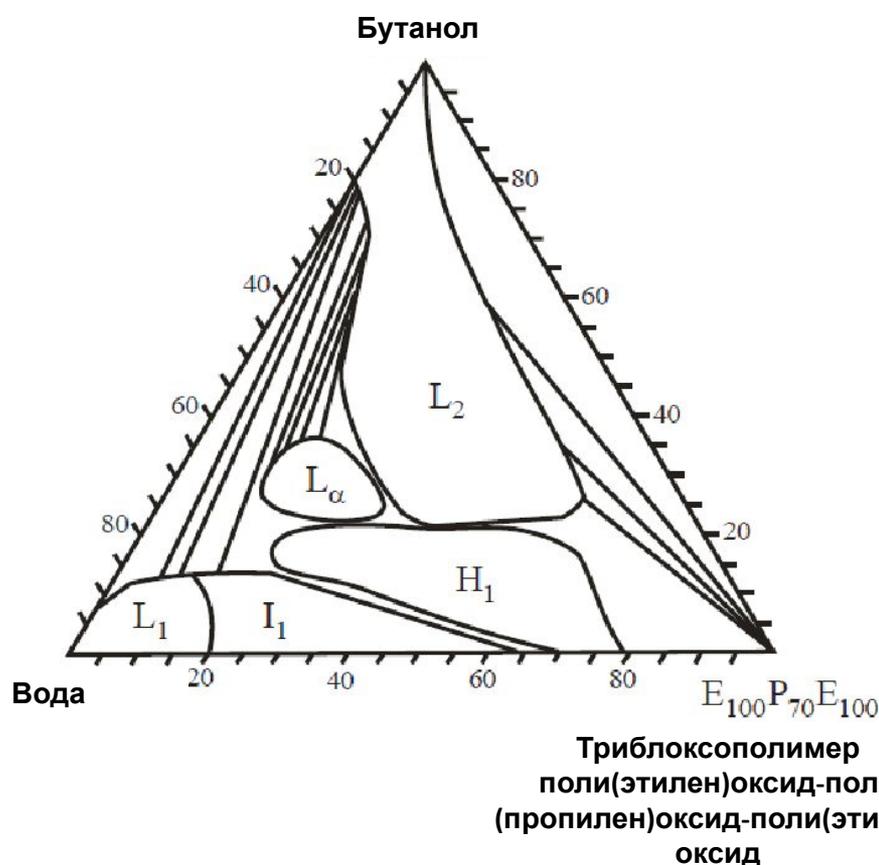


Температура (точка) Крафта это температура, при которой растворимость ПАВ равна критической концентрации мицеллообразования. Выше точки Крафта ПАВ находятся в дисперсной фазе, ниже точки Крафта молекулы ПАВ кристаллизуются из раствора в виде агрегированной гидратированной фазы.



Трехкомпонентная фазовая диаграмма состояния раствора

ПАР



Фазовая диаграмма тройной системы бутанол-вода-Pluronic F127 при 25 °С.

L_1 соответствует насыщенному водой мицеллярному раствору. I_1 кубическая жидкокристаллическая мицеллярная фаза (прямая, масло-в-воде). H_1 – гексагональная жидкокристаллическая фаза. L_α – ламеллярная жидкокристаллическая фаза. L_2 – насыщенный спиртом мицеллярный раствор.

**Граничные линии между фазами отвечают условиям двухфазных равновесий.

Правило Банкрофта

«Та жидкая фаза становится дисперсной средой, которая лучше растворяет эмульгатор»

ПАВ лучше растворяется в воде:
образуется прямая эмульсия масло-в-воде

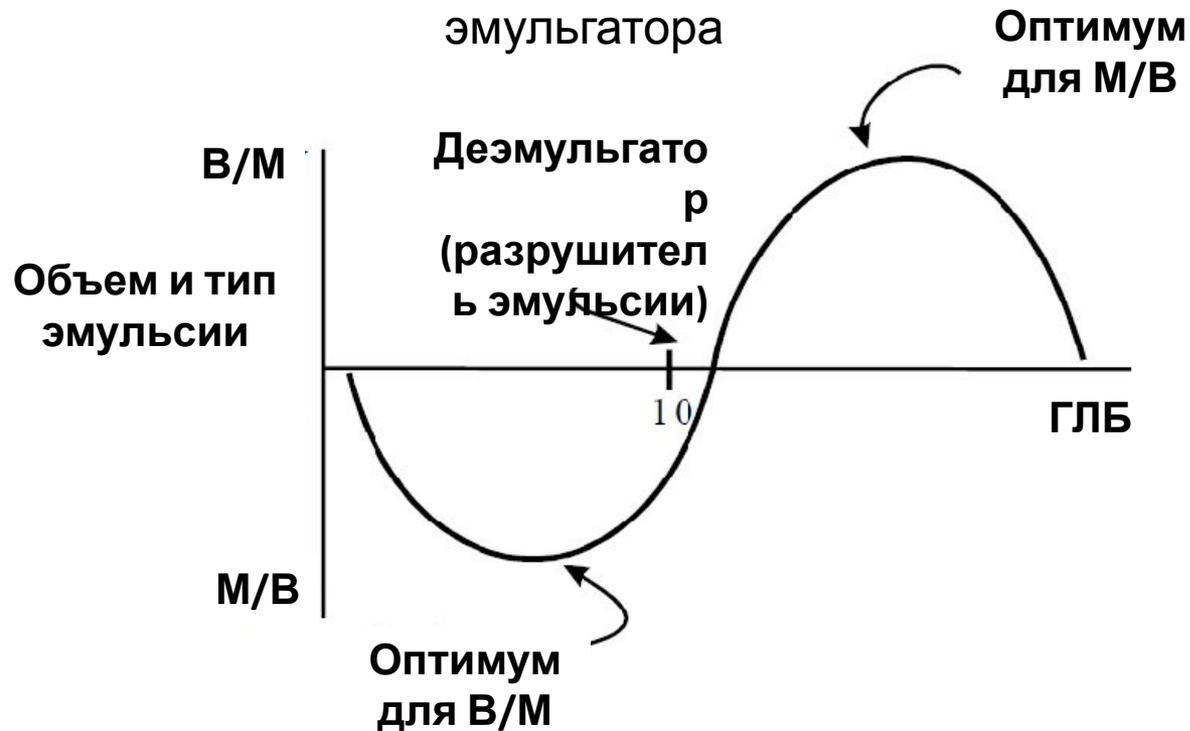


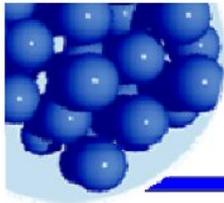
ПАВ лучше растворяется в масле:
образуется обратная эмульсия вода-в-масле



Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

Изменение типа и количества образующейся эмульсии в зависимости от ГЛБ эмульгатора





Подбор ГЛБ для различных систем по Гриффину

смешать два разных масла

- используем ПАВ с ГЛБ 1-3

получить эмульсию вода-в-масле

-используем ПАВ с ГЛБ 4-6

стабилизировать порошок в масле

-используем ПАВ с ГЛБ 7-9

получить самоэмульгирующееся масло

-используем ПАВ с ГЛБ 7-10

получить эмульсию вода-в-масле

-используем смесь ПАВ с ГЛБ 8-16

создать моющую композицию

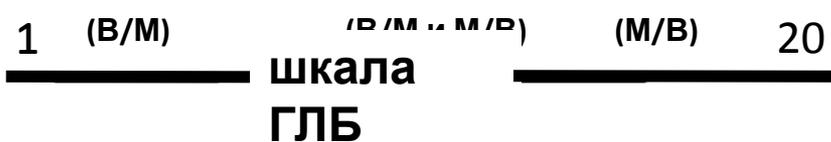
-используем ПАВ с ГЛБ 13-15

для солюбилизующих масел в воде (микроэмульгаторов)

-используем смесь ПАВ с ГЛБ 13-18

Шкала ГЛБ

	Липофильный предел			Гидрофильный предел		
	Стеарин Сульфат	Стеариновая кислота	Стеарат натрия	Лаурат натрия	Сахароза	натрия
Растворимость	Масло	Масло	Масло горячая вода	Масло (мало) вода	Вода	Вода
Поверхностное натяжение водных растворов	не растекается повышает	растекается	растекается	снижает	не влияет	
Межфазное натяжение масло/вода	не влияет повышает	снижает	снижает	снижает	не влияет	
Стабилизация коллоидов	не стабилизирует понижает	стабилизирует	стабилизирует	стабилизирует	стабилизирует	не стабилизирует



Наиболее широко используемые ПАВ

Химический класс

Применение

1. Анионные

алкиларилсульфонаты
сульфаты жирных спиртов
лигносульфонаты
продукты омыления минерального масла
продукты омыления древесной смолы
диалкилсульфосукцинаты

смс, эмульгаторы
смс, эмульгаторы
дисперсанты
анионные эмульгаторы
анионные эмульгаторы
смачиватели

2. Катионные

алкилтриметиламмоний хлорид
умягчитель

эмульгатор, ингибитор коррозии,
ткани, антибактериальный агент, смс

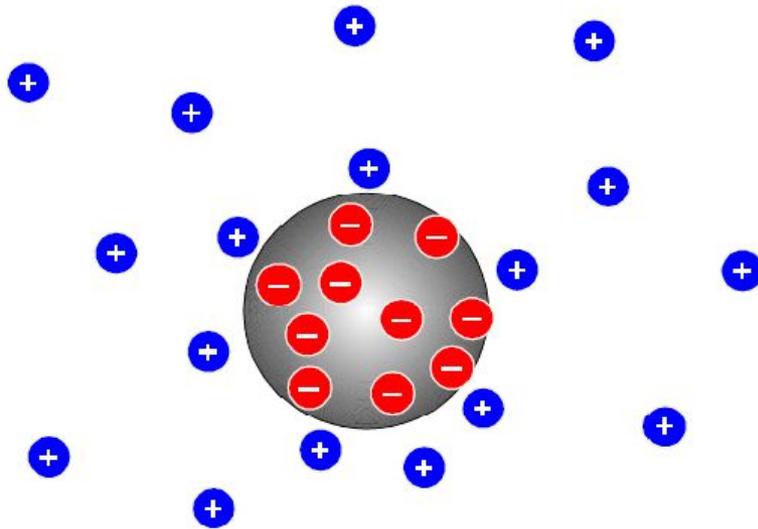
3. Неионогенные

алкиламидамы
глицериновые эфиры
этиленоксид-конденсаты алкилфенолов
этоксильированные алкилфенолы
дисперсанты
эфиры жирных кислот
этоксильированные жирные эфиры
полиалкилсукцинимиды
лецитины
стеараты переходных металлов

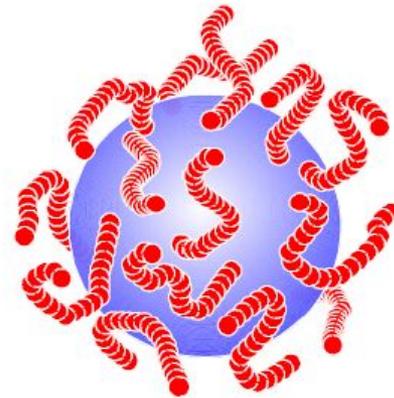
смс, стабилизаторы пен

эмульгаторы
эмульгаторы
смс, смачиватели, эмульгаторы,
пищевые эмульгаторы (масло-в-воде)
пищевые эмульгаторы (вода-в-масле)
маслорастворимые диспергаторы
маслорастворимые диспергаторы
маслорастворимые диспергаторы

Слои ПАВ на поверхности капель и частиц



**Ионогенные ПАВ
обеспечивают
электростатическую
стабилизацию
и возникновение заряда на
поверхности**



**Неионогенные ПАВ образуют
защитные покрытия за счет
структурно-механического
барьера**

Основные мировые производители и дистрибуторы ПАВ

1. Surfactant Producers

[3M Corp.](#)
[Air Products And Chemicals, Inc.](#)
[Akzo Nobel Surfactants America](#)
[Albemarle Corp.](#)
[Arizona Chemical](#)
[BASF Corp.](#)
[BFGoodrich Personal Care](#)
[\(Noveon\)](#)
[CK Witco \(Crompton\)](#)
[Clariant Corporation](#)
[The Cognis Group](#)
[Croda Inc.](#)
[DeForest Enterprises, Inc.](#)
[The Dow Chemical Co.](#)
[Dow Corning](#)
[DuPont](#)
[EAC Chemicals](#)
[Ethox Chemicals](#)
[Goldschmidt AG \(Degussa\)](#)
[Henkel KGaA \(The Henkel Group\)](#)
[Heterene Inc.](#)
[Huntsman Corp.](#)

[ICI in North America](#)
[Jeneil Biosurfactant Company](#)
[Lambent Technologies](#)
[Libra Chemicals Ltd](#)
[LidoChem, Inc.](#)
[Lonza Inc.](#)
[MacDermid, Inc.](#)
[McIntyre Group Ltd.](#)
[Montello Inc.](#)
[National Starch and Chemical](#)
[Company](#)
[Nikko Chemicals](#)
[Novo Nordisk A/S](#)
[Petroferm, Inc.](#)
[PILOT Chemical Company](#)
[Procter & Gamble Chemicals](#)
[Rhodia](#)
[Rohm and Haas](#)
[Shell Chemical](#)
[Stepan Co.](#)
[Taiwan Surfactant Co.](#)
[Tomah Products, Inc.](#)
[Uniqema](#)

2. Surfactant Distributors

[Barton Solvents](#)
[The M.F. Cachat Company](#)
[Casey Chemicals](#)
[Dawn Chemical Corp.](#)
[New Life Chemical & Equipment](#)
[Norman, Fox & Co.](#)
[Novo Pacific Corp.](#)
[Schibley Chemical Company](#)
[Spectrum Laboratory Products, Inc.](#)
[Surfactants, Inc.](#)
[Thornley Company](#)
[Van Waters & Rogers \(Vopak](#)
[USA\)](#)

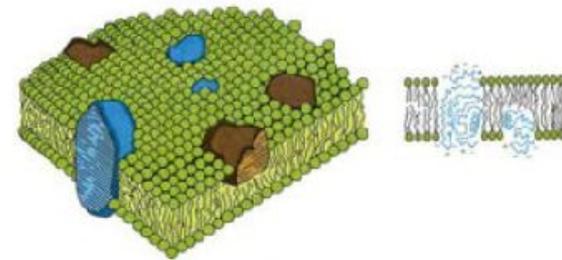
For this and other information, visit the [Surfactants Virtual Library](http://www.surfactants.net/) (<http://www.surfactants.net/>).

Мицеллы и эмульсии в биологии и технологиях

Живые организмы



Клетки=везикулы

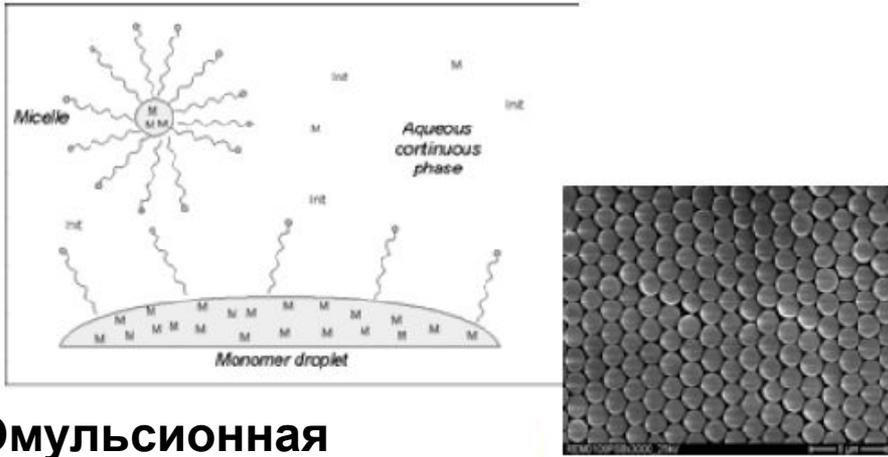


ПАВ в индустрии и в быту:
моющие/чистящие средства (~40%), текстиль, косметика,
производство бумаги, красок, продуктов питания,
горнодобывающая промышленность, косметика,
лекарства.....



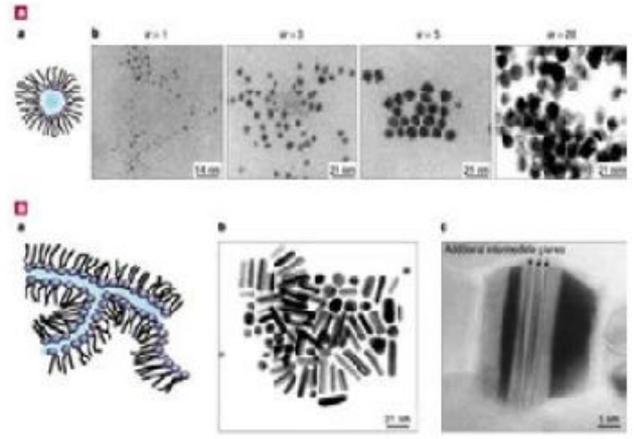
Мировое производство ПАВ в год ~ 40 млн тонн

Химические реакции в мицеллах



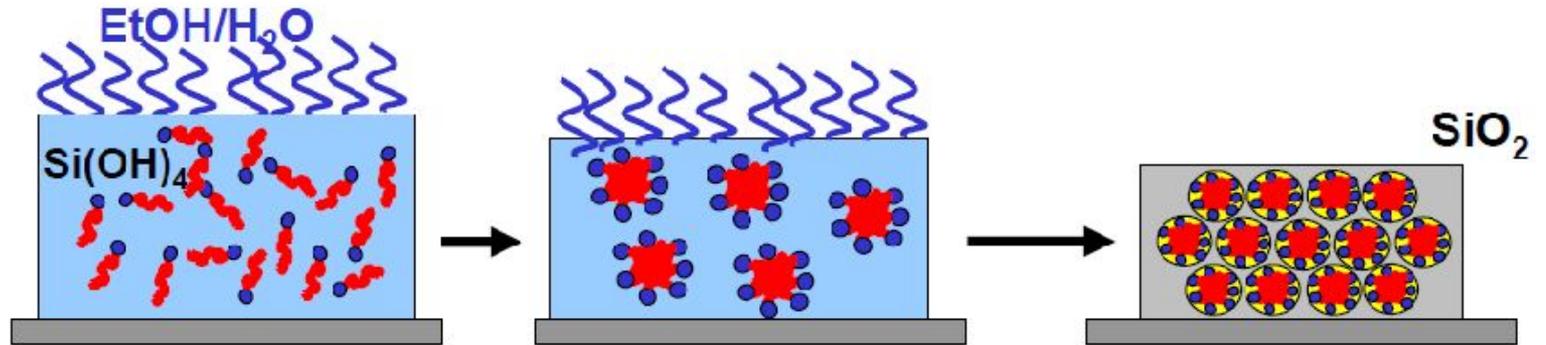
Эмульсионная полимеризация

Мицеллы как нанореакторы

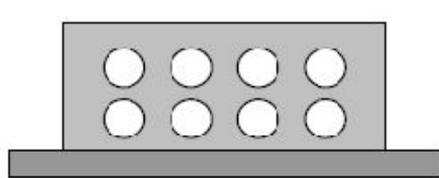
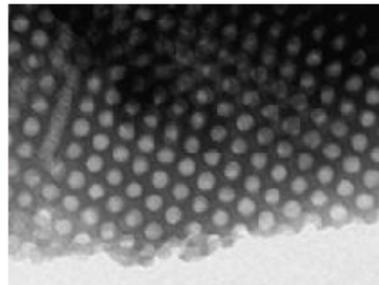


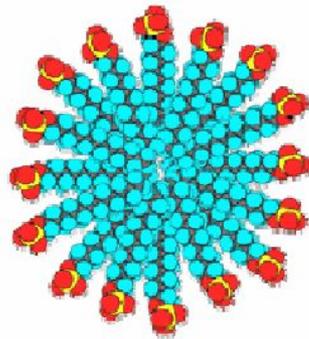
The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals
Nature Materials 2, 145–150 (2003)

Темплатный синтез новых материалов

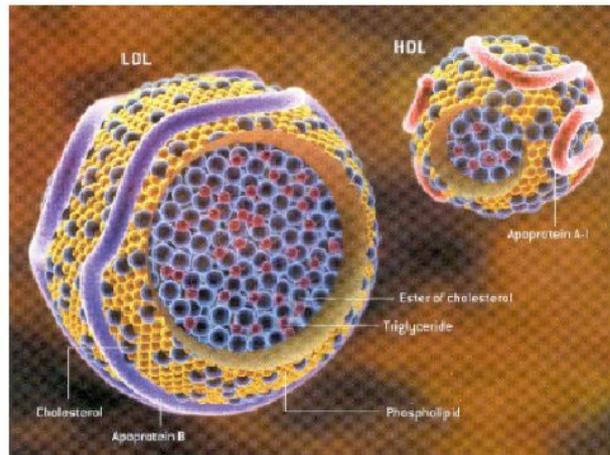
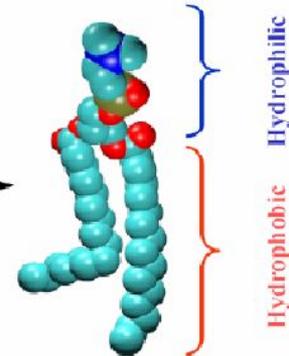


Пористый материал |





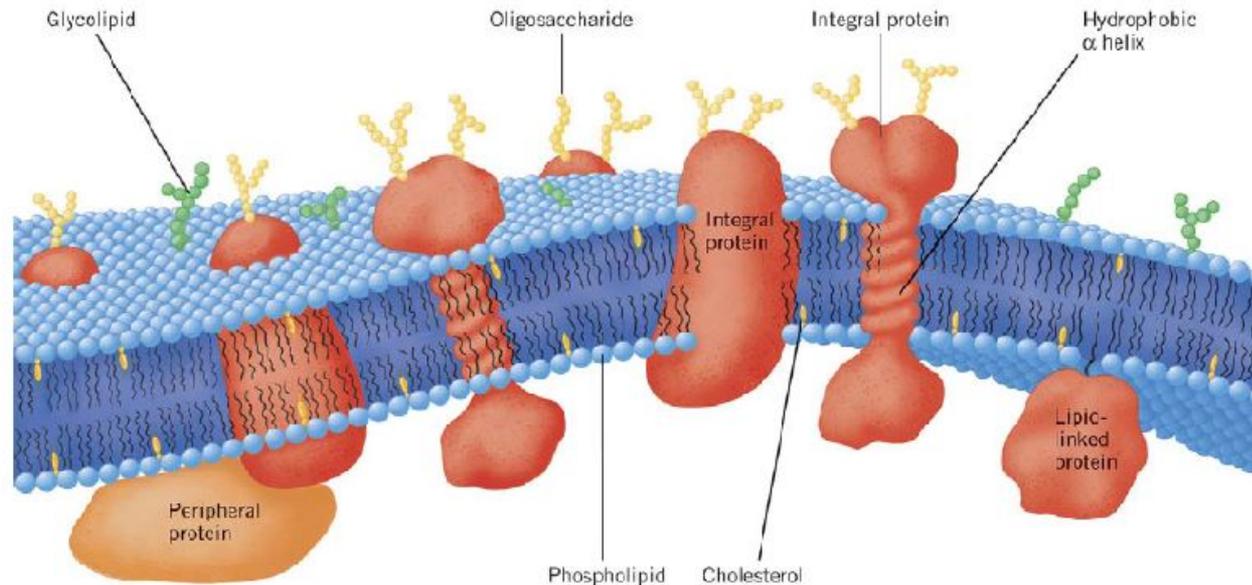
Micelles, self-assembled colloidal particles consisting of amphiphilic fatty acid or lipid molecules



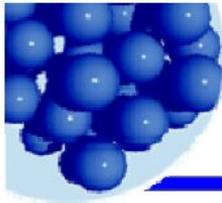
HDL, High-Density Lipoprotein, 8–11 nm sized biomolecule aggregates containing cholesterol, phospholipids, apolipoproteins A etc. ("good cholesterol")

LDL, Low-Density Lipoprotein, 18–25 nm sized similar aggregates ("bad cholesterol")

Surfactants as biocolloids



**plasma membranes are primarily lipid bilayers with associated proteins and glycolipids
(cholesterol is also a major component of plasma membranes)**



Biogenic monolayer: Lung surfactant

Surface tension is greatly reduced by compression on exhaled breath, regulating capillary pressure, promoting involuntary inhaling. Premature babies lack lung surfactant. The layers are strong – maximum spreading pressures of 68-72 mN/m compared to stearic acid of about 40 mN/m. The collapsed films relax slowly on expansion.

Fluorescence microscopy a **monolayer of phospholipids containing Rh-DPPC** at different surface pressures (in units of nMm^{-1}) during continuous compression at 0.03 nm^2 per molecule-min. The non-fluorescent area correspond liquid condensed domains, fluorescent areas correspond to liquid expanded domains. Highly fluorescent spots are collapsed structures.*

