

КОЛЛОИДНЫЕ

ПАВ

Отличие лиофильных систем от лиофобных

Для *лиофобных* дисперсных систем характерны:

- Имеет место слабое межмолекулярное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой.
- Гетерогенность: наличие четко выраженной межфазной границы.
- Высокая степень раздробленности дисперсной фазы.
- Процесс диспергирования является несамопроизвольным, требует затраты энергии.
- Наличие большого избытка свободной поверхностной энергии, что обуславливает стремление к коагуляции.

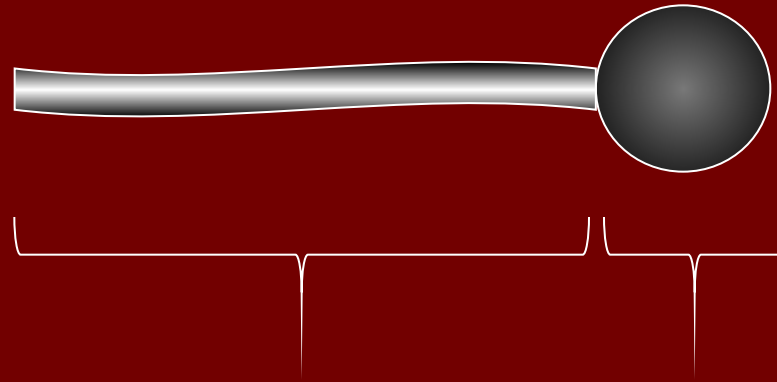
Для *лиофильных* дисперсных систем характерно

- Образование этих систем происходит *самопроизвольно*, часто с выделением энергии.
- Имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой.
- Межфазовое поверхностное натяжение очень мало, а межфазовая граница размыта.
- Системы являются *термодинамически устойчивыми*, что означает постоянство во времени концентрации и размеров частиц.

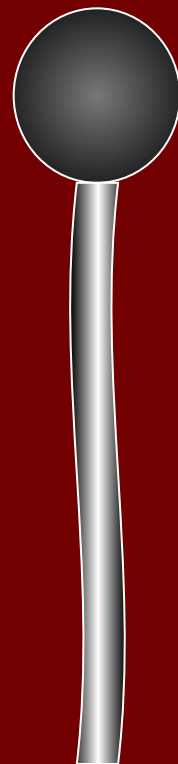
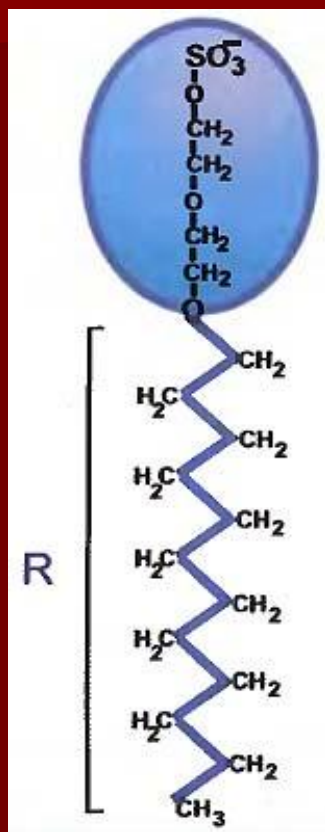
К лиофильным системам относятся:

- *растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ)*
- *растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)*

Условное изображение дифильной молекулы



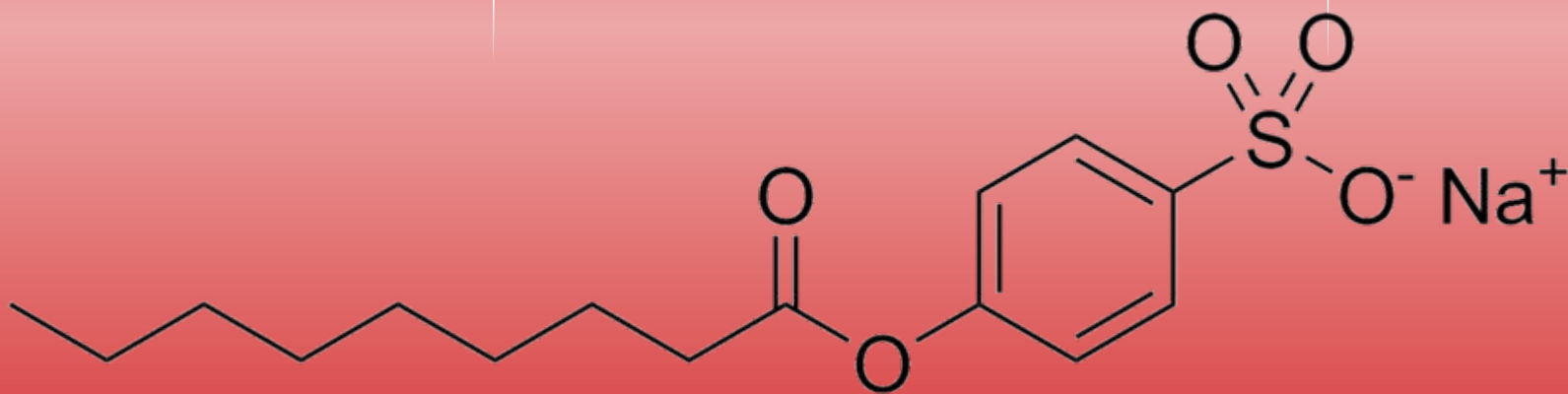
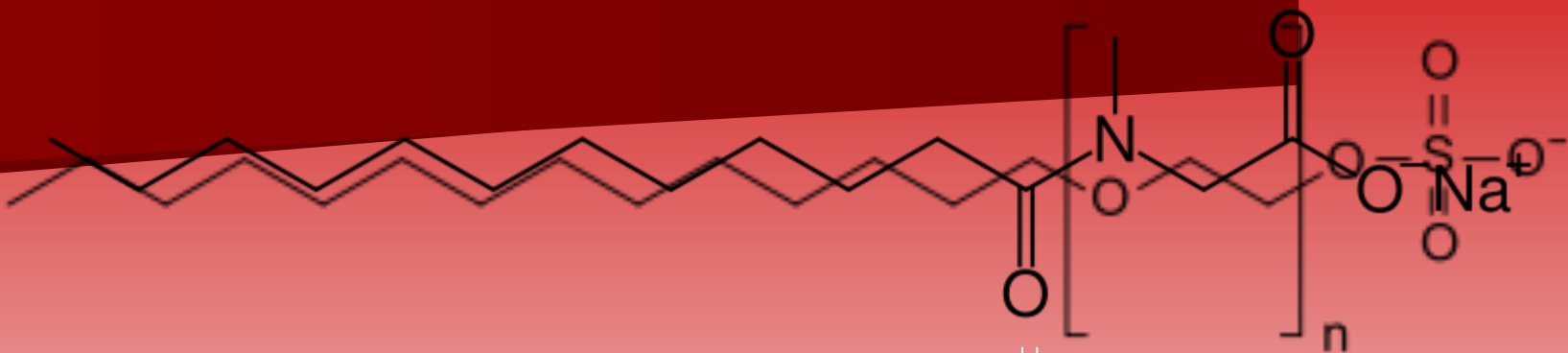
Молекулы лауретсульфата имеют полярную головку и незаряженный хвост
($R = C_{12}-C_{14}$)



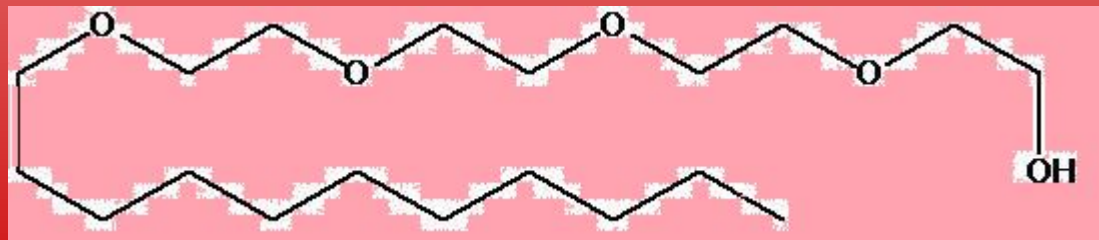
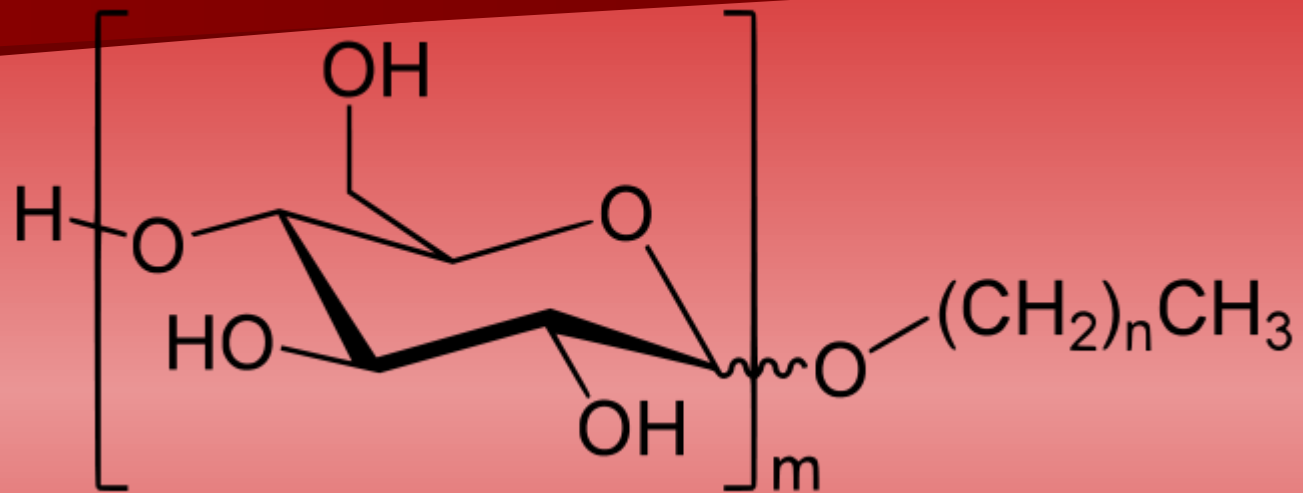
Классификация коллоидных ПАВ



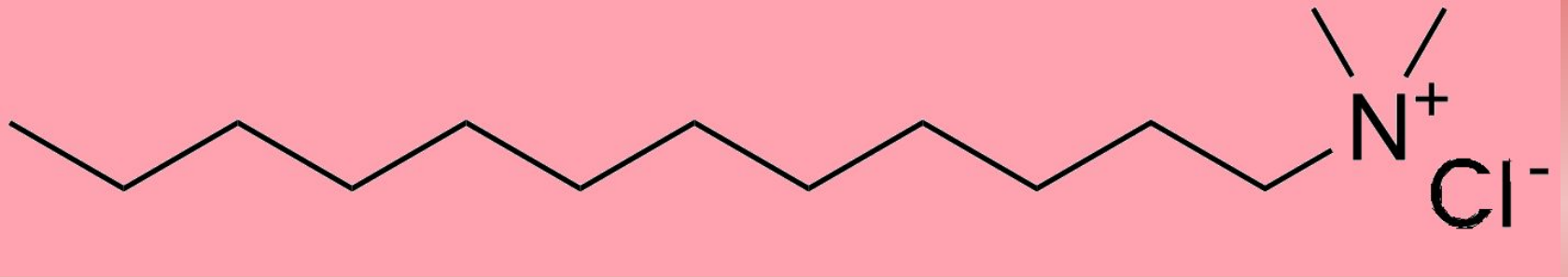
Примеры коллоидных ПАВ



Примеры коллоидных ПАВ

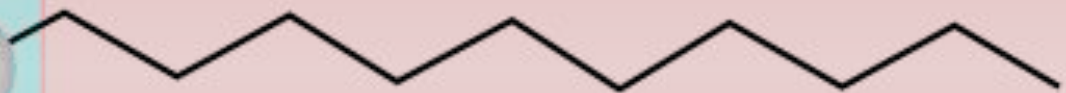
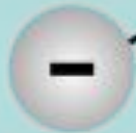


Примеры коллоидных ПАВ

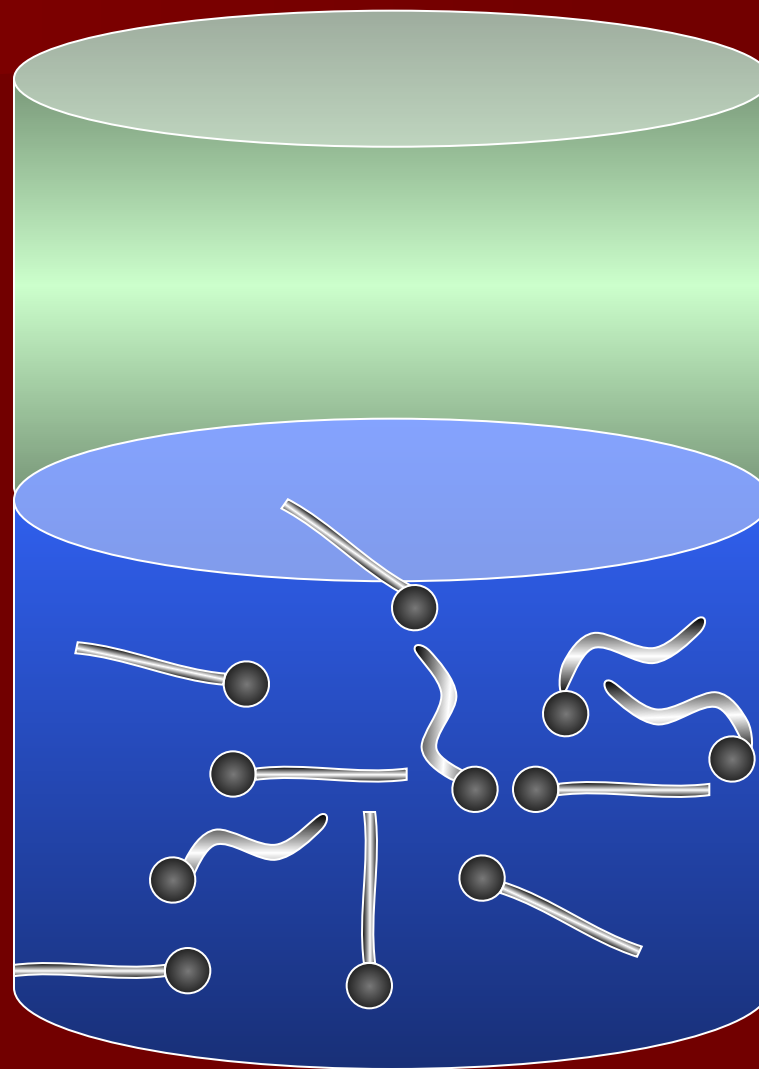


hydrophil

hydrophob

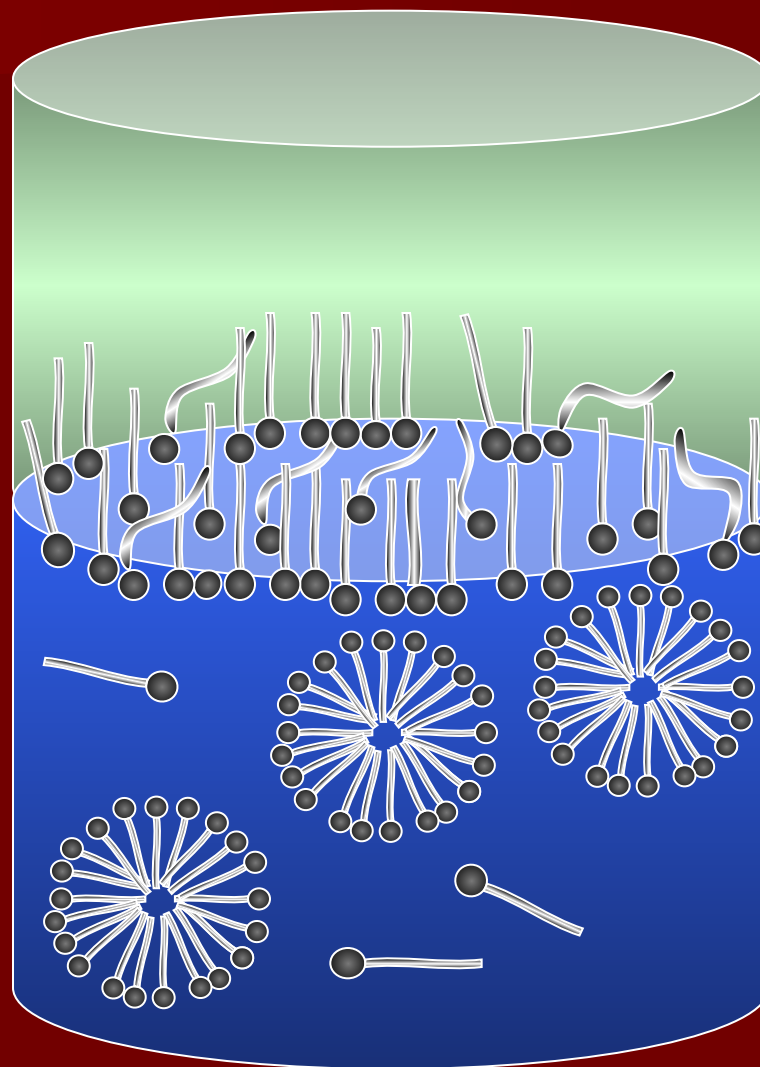
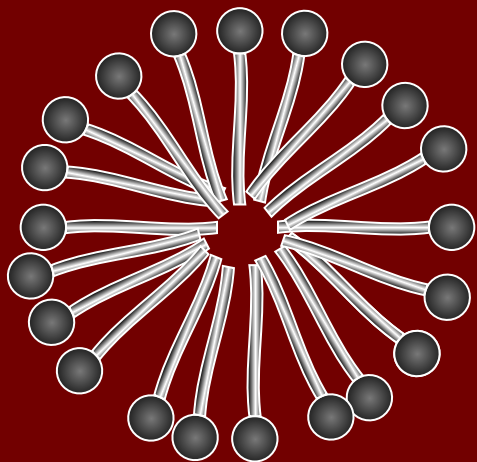


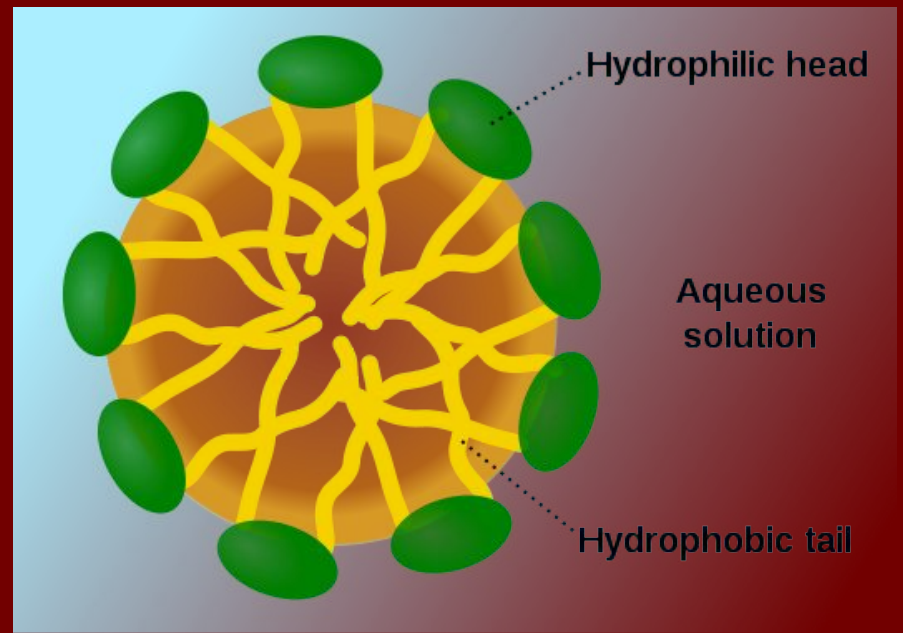
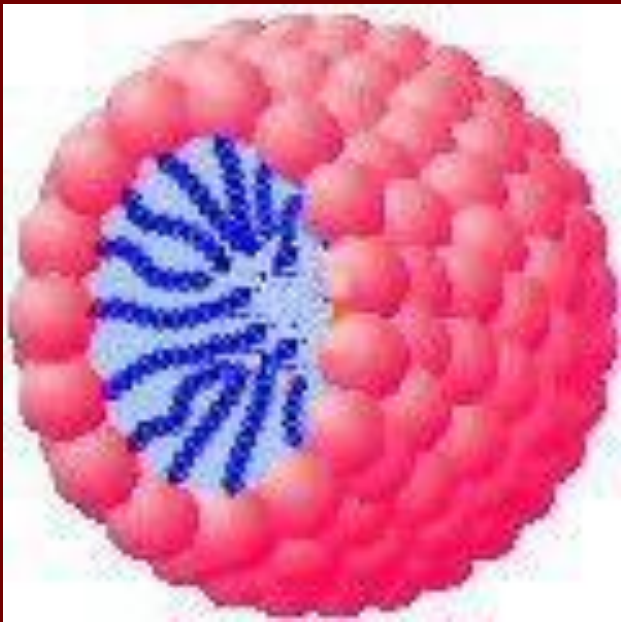
*Система гомогенная
ПАВ находятся в молекулярно-дисперсном состоянии*



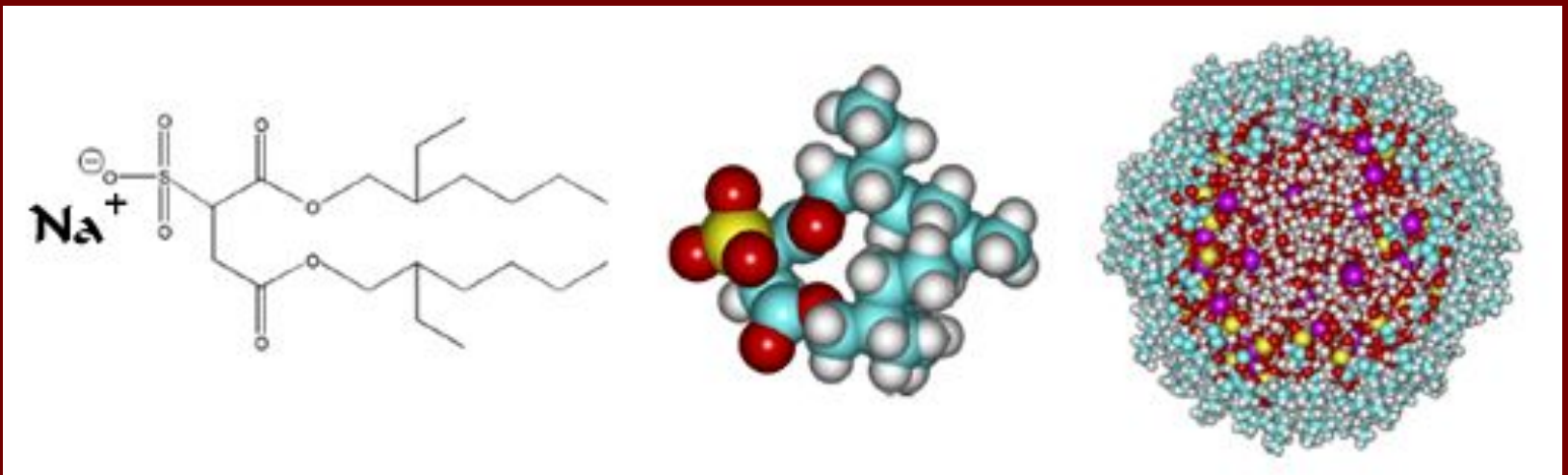
Система гетерогенная

В растворе наряду с молекулами ПАВ присутствуют мицеллы, т.е. появляется новая фаза

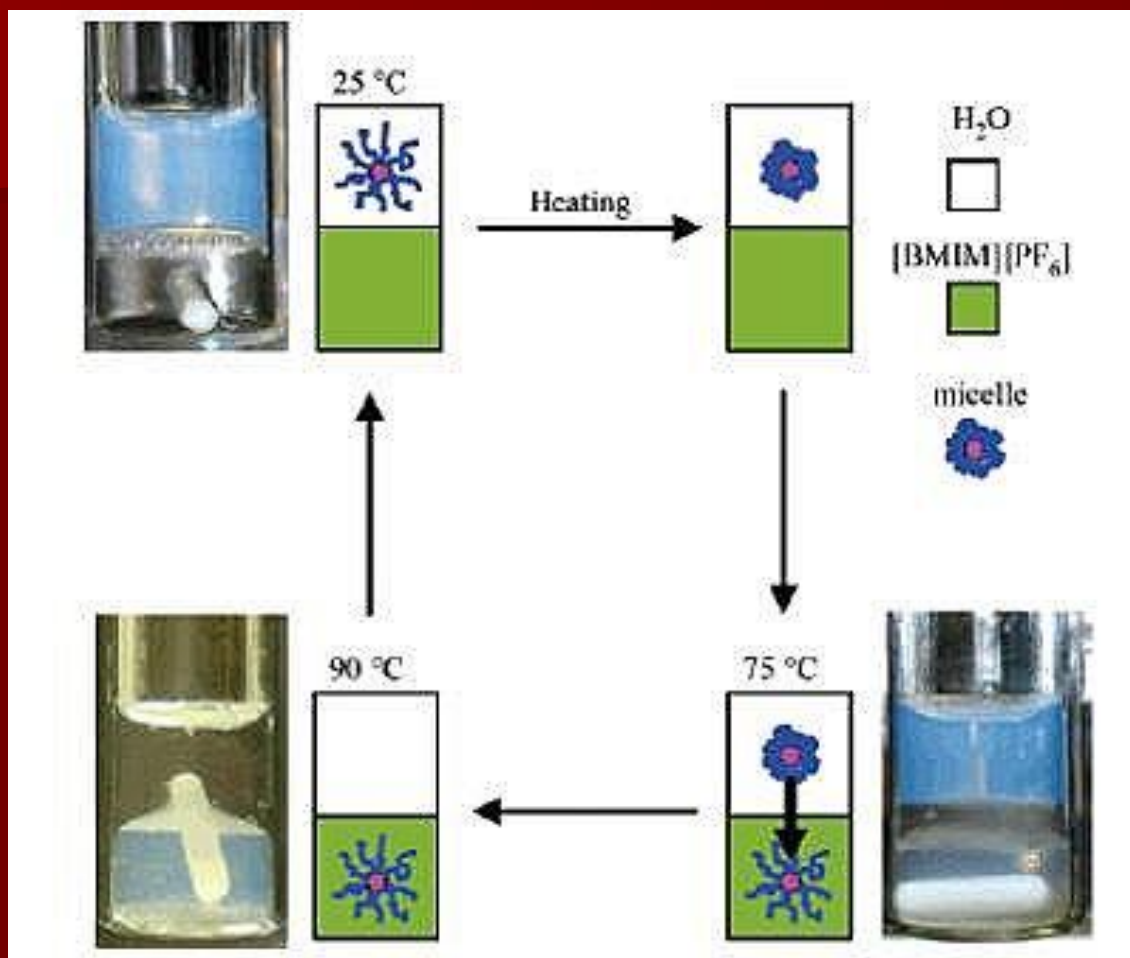




Структура **обратной сферической мицеллы** (разрез) и
молекулы ПАВ:
бис(2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия



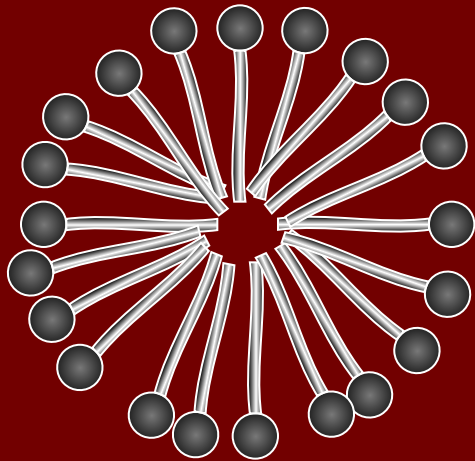
Схематическая иллюстрация перемещения мицелл РВ-РЕО (блоксополимера 1,2-бутадиена и окиси этилена) между ионной жидкостью (нижний слой) и водой (верхний слой)



Ионная жидкость – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIM][PF_6]$) представляет собой бесцветную жидкость, имеющую плотность 1.36 г/см^3 , не смешивается с водой. Размер мицелл РВ-РЕО как в $[BMIM][PF_6]$, так и в воде составляет около 80 нм, что обеспечивает интенсивно голубую окраску коллоидных растворов в обоих растворителях и позволяет визуально определить локализацию мицелл в двухфазной системе, просто ориентируясь на окраску фаз.

Можно четко увидеть, что при 25 градусах Цельсия большая часть мицелл остается в водной фазе (верхний слой), при 90 градусах мицеллы мигрируют в ионную жидкость (нижний слой). При температуре переноса, равной 75 градусам, мицеллы можно наблюдать как в воде, так и в ионной жидкости.

В неполярных растворителях формируются
обращенные мицеллы



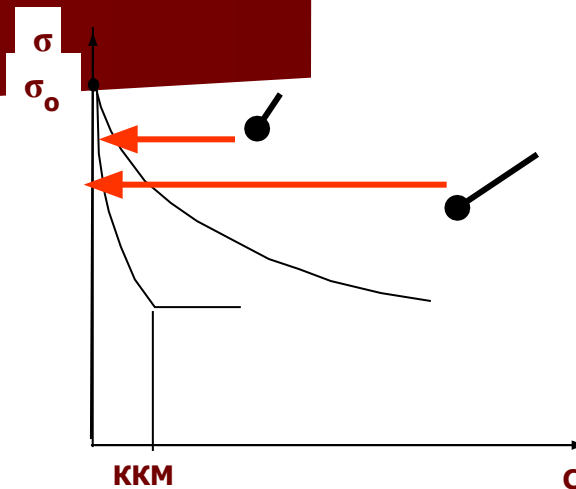
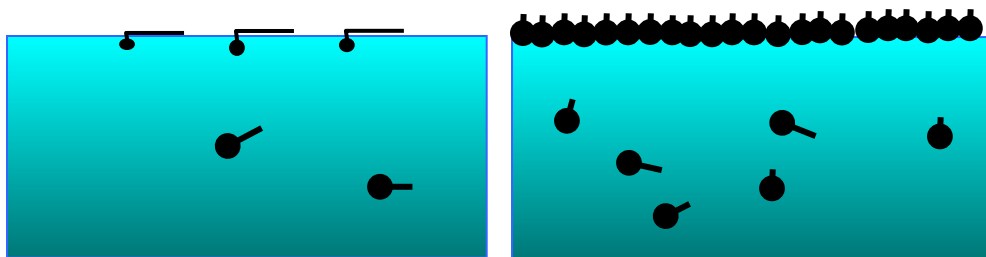
Определение

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определенных концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы

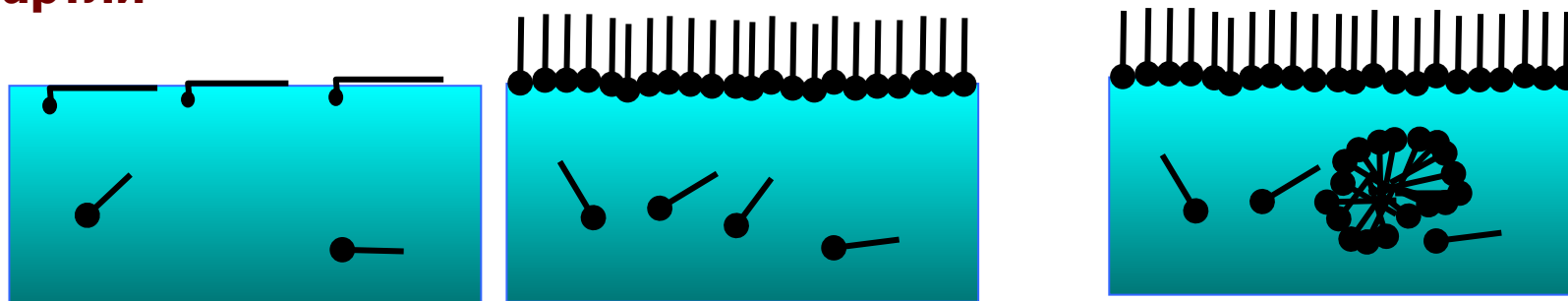
Отличие коллоидных ПАВ от обычных ПАВ заключается только в длине углеводородного радикала:

способность молекул ПАВ объединяться в агрегаты, содержащие десятки молекул - называемые мицеллами, возникает при удлинении углеводородной цепи до 8-10 атомов углерода

Влияние длины углеводородных радикалов ПАВ на свойства их водных растворов



короткохвостые» ПАВ не образуют мицелл Гартли



в водных растворах длинноцепочечных ПАВ при достижении некоторой критической концентрации (ККМ) самопроизвольно образуются сферические агрегаты (мицеллы Гартли).

Концентрация, при которой начинается образование мицелл, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*

На величину ККМ влияют:

- Строение и длина углеводородной цепи
- Характер полярной группы
- Наличие в растворе индифферентных электролитов и неэлектролитов
- Температура

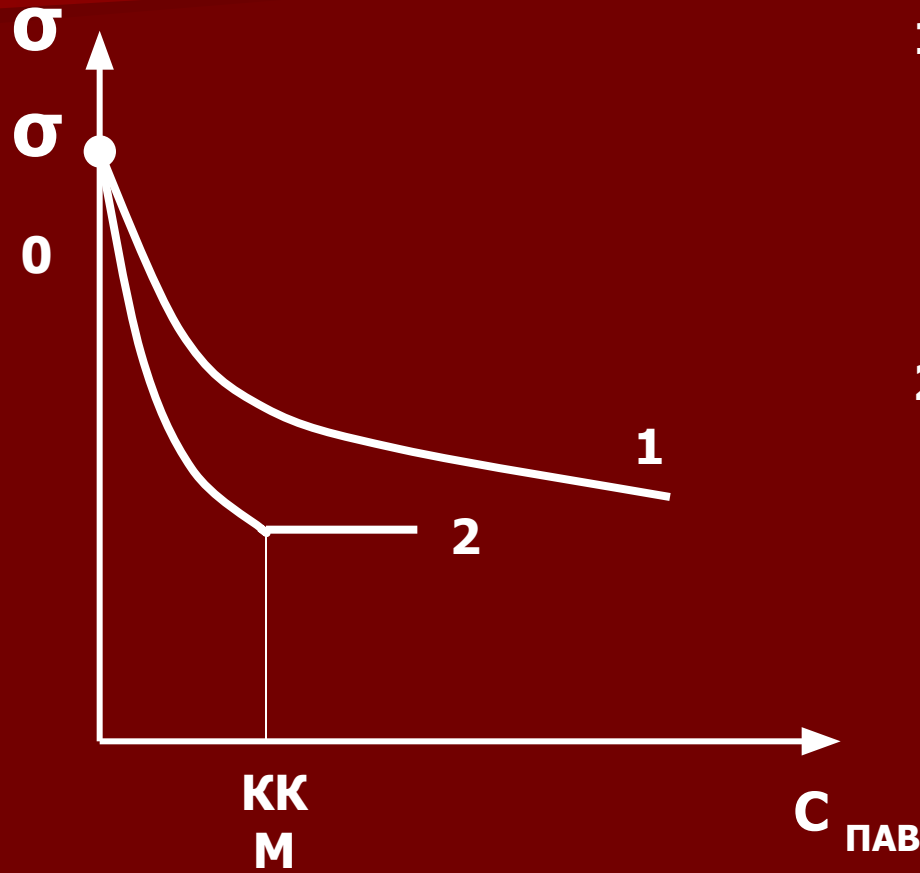
Методы определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

Методы определения ККМ основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ при появлении в нем *новой фазы*, т.е. при образовании мицелл ПАВ

Две группы методов:

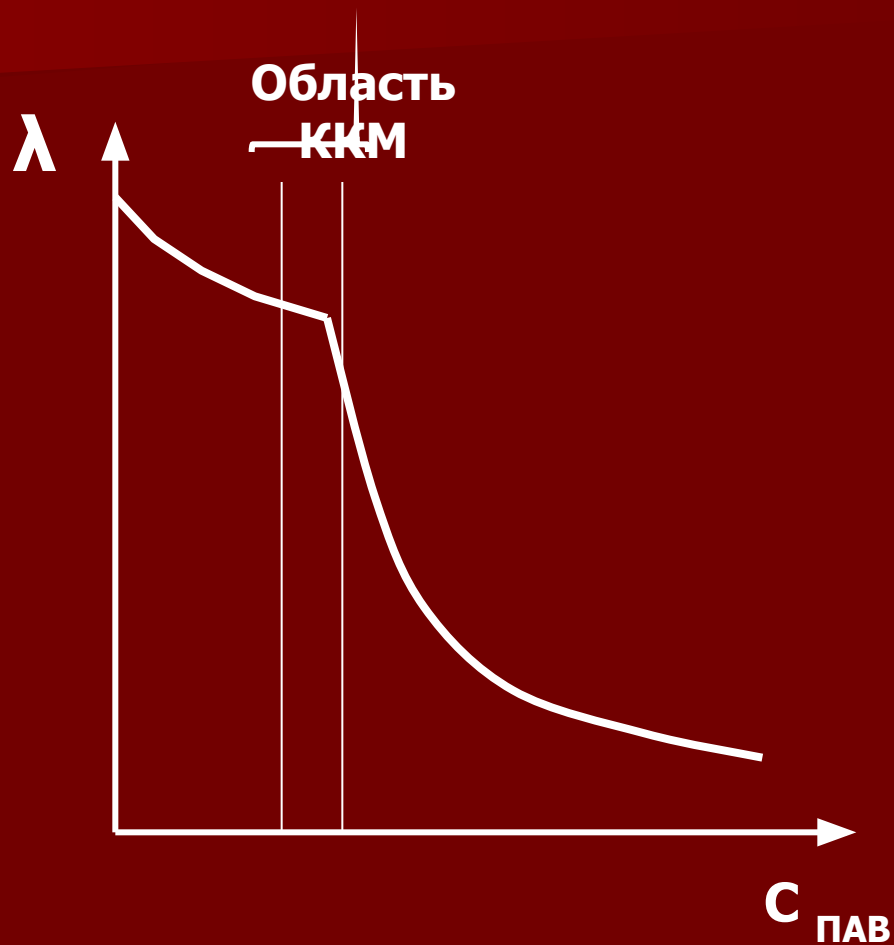
- *I группа* включает методы, не требующие введения в систему ПАВ – растворитель дополнительных компонентов
- *II группа* методов основана на добавлении в исходную систему дополнительных компонентов, которые солюбилизуются образующимися мицеллами ПАВ

Метод определения ККМ по изменению поверхностного натяжения

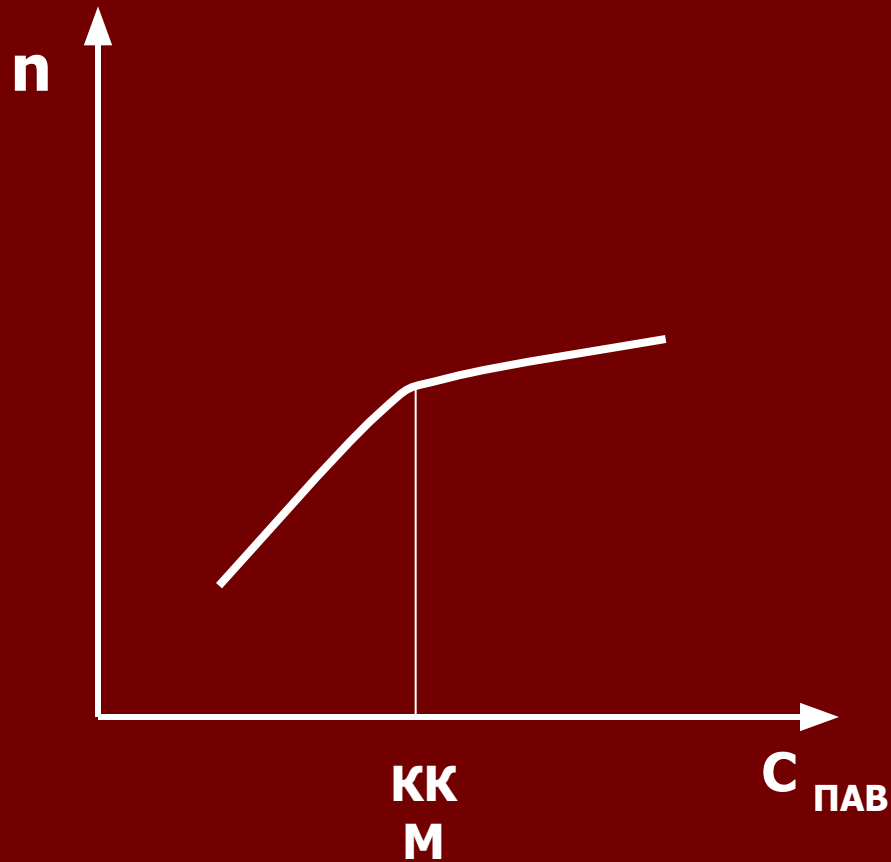


1. Изотерма поверхностного натяжения для растворов короткоцепочечных ПАВ
2. Изотерма поверхностного натяжения для растворов длинноцепочечных ПАВ

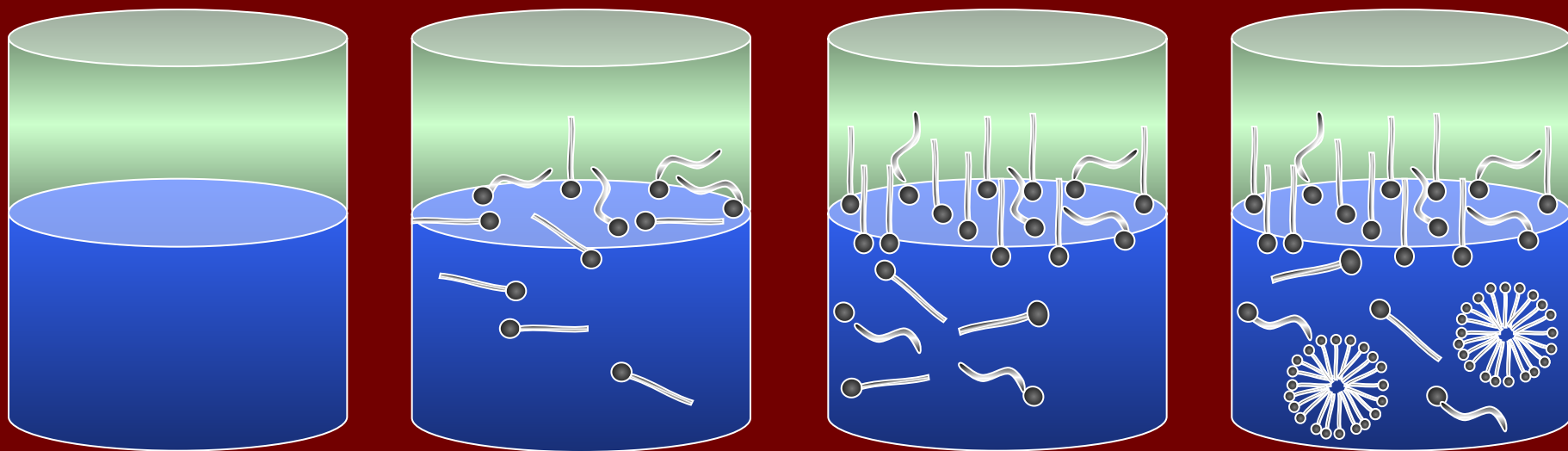
Кондуктометрический метод определения ККМ



Метод определения ККМ по изменению показателя преломления



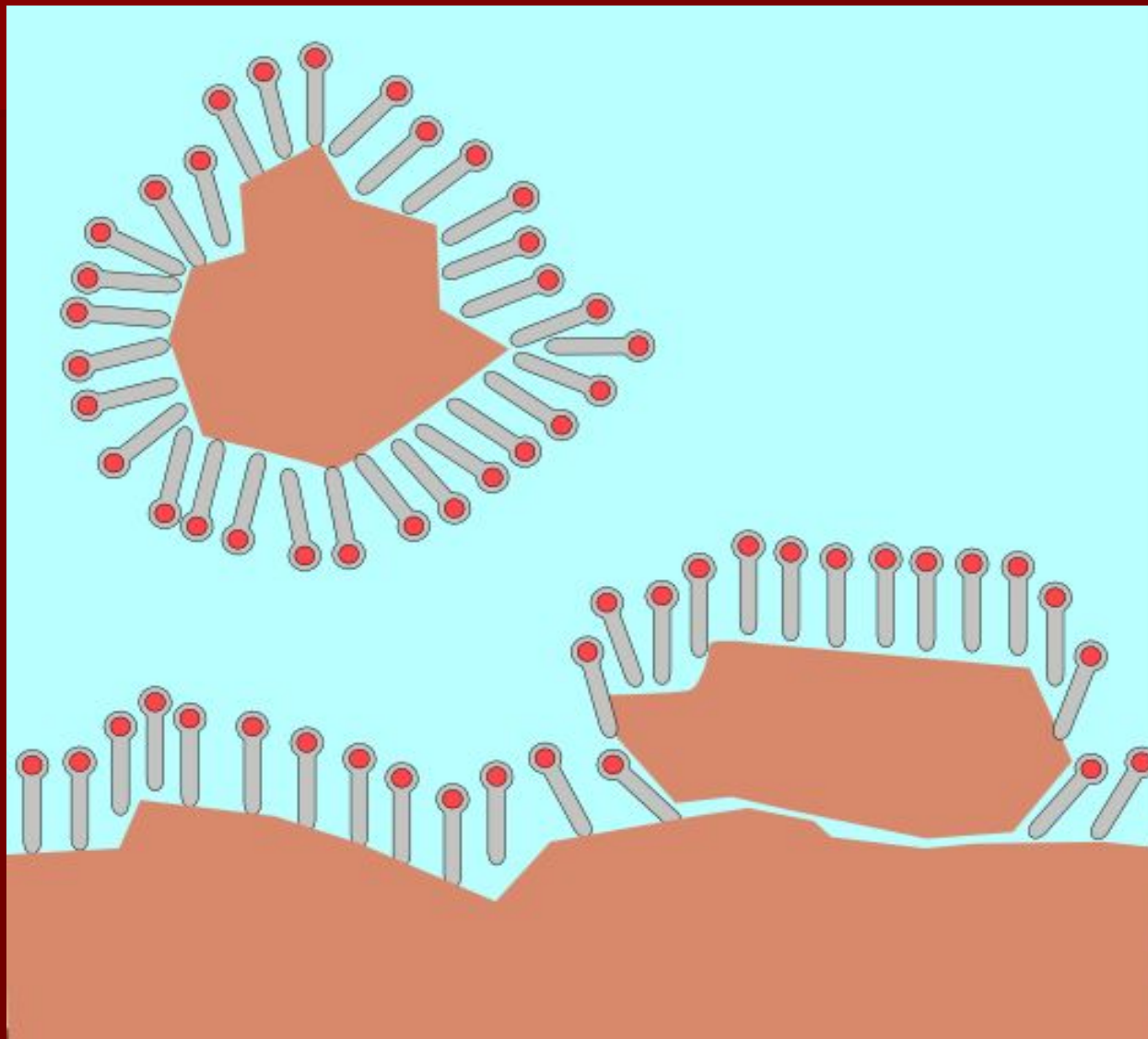
Состояние коллоидного ПАВ в водном растворе



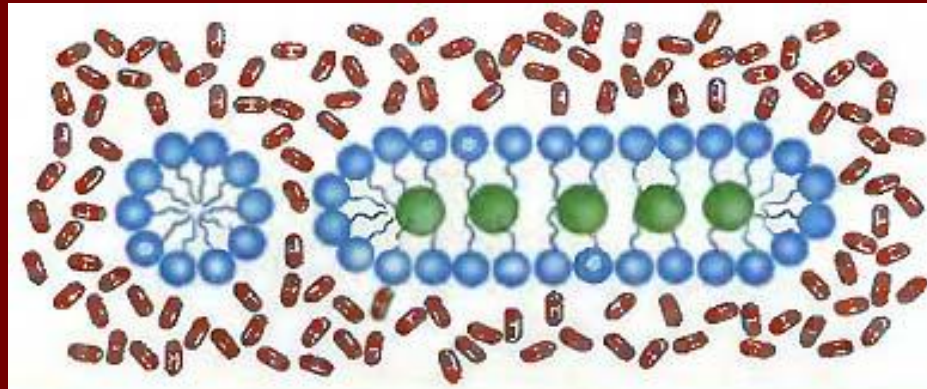
Моющее действие ПАВ

- ПАВ снижает поверхностное натяжение моющей жидкости и поэтому облегчает смачивание.
- ПАВ облегчает дробление плёнки жира и отрыв её от поверхности (эффект Ребиндера).
- ПАВ осуществляет коллоидную защиту капелек жира.
- Солюбилизация.
- Пенообразование и флотация.

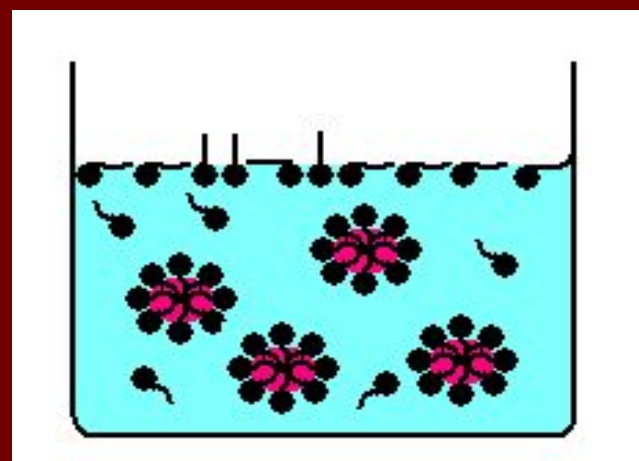
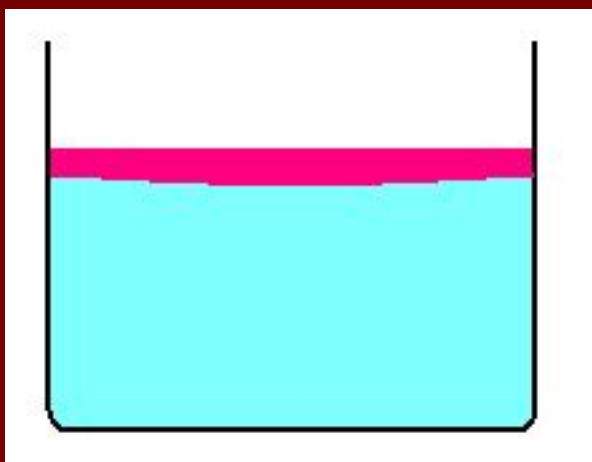
Диспергирование в присутствии ПАВ



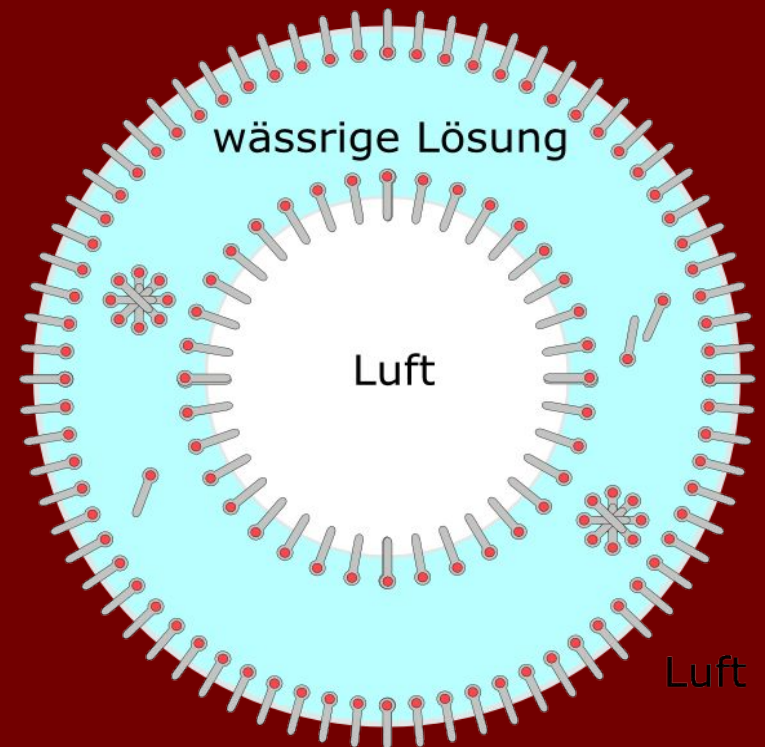
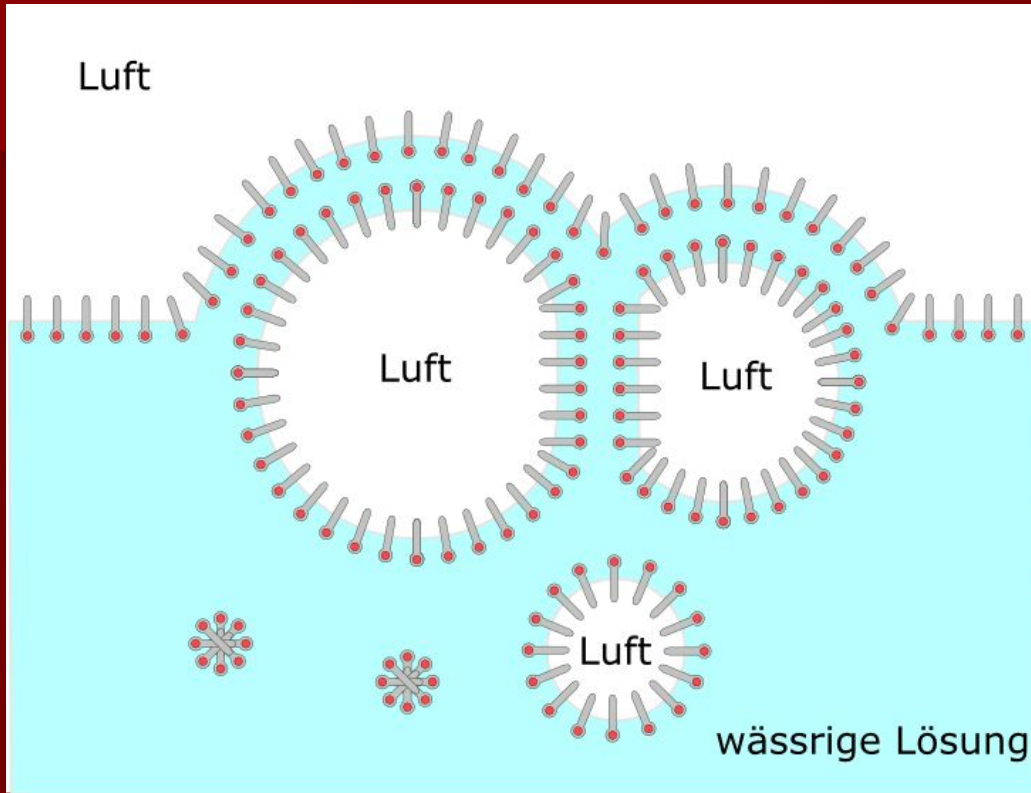
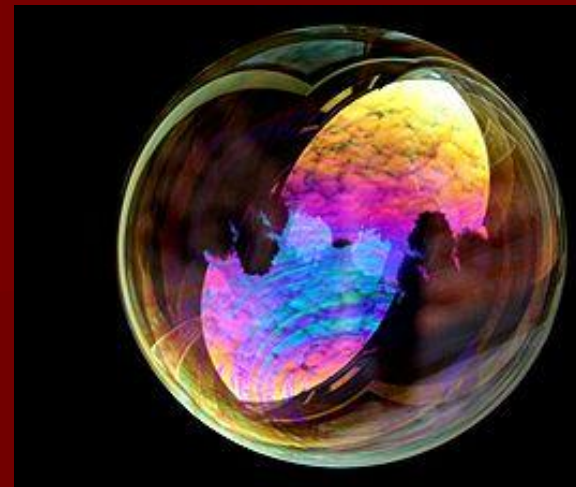
«Растворение» жироподобных веществ в мицеллах



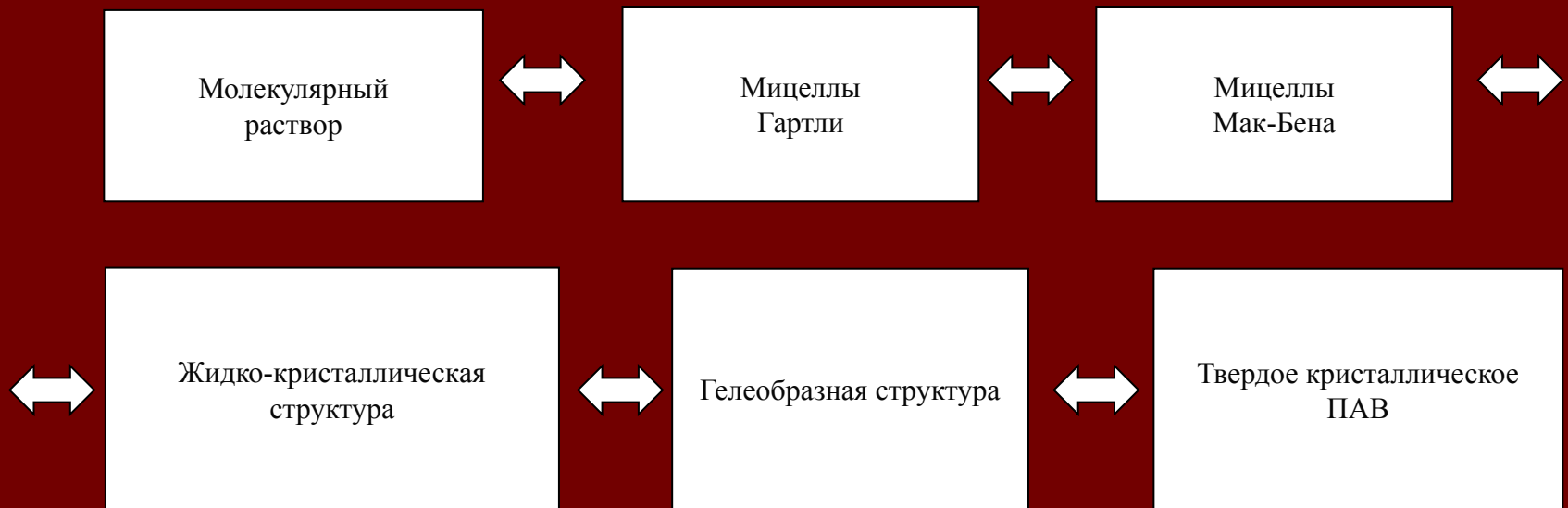
Солубилизация



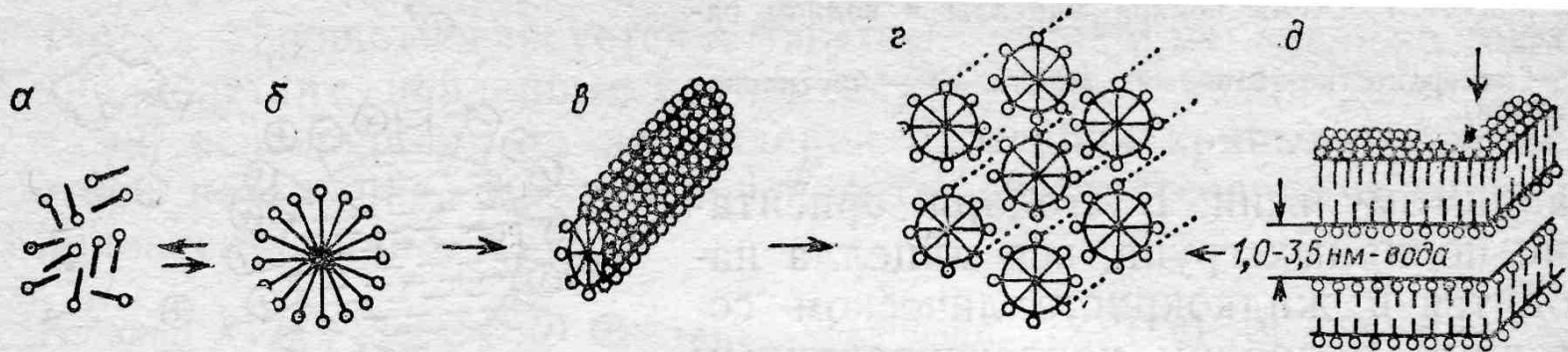
Структура пленки мыльного пузыря



Состояние коллоидного ПАВ в растворе



Мицеллообразование в растворах ПАВ



Образование структур в растворе ПАВ:

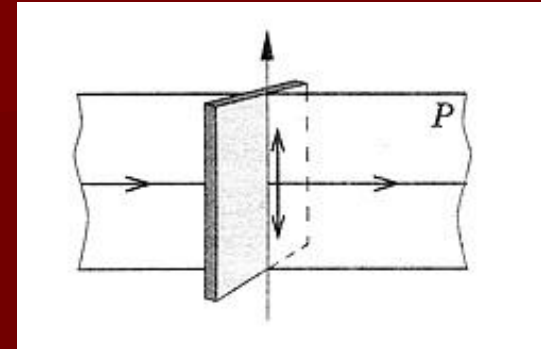
a — мономеры; *б* — сферическая мицелла; *в* — цилиндрическая мицелла (случайно ориентированная); *г* — гексагональная упаковка цилиндрических мицелл; *д* — пластинчатая мицелла.

- **Жидкие кристаллы** (сокращённо ЖК) — вещества, обладающие одновременно свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). По структуре ЖК представляют собой жидкости, похожие на желе, состоящие из молекул вытянутой формы, определённым образом упорядоченных во всем объёме этой жидкости. Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул под воздействием электрических полей, что открывает широкие возможности для применения их в промышленности

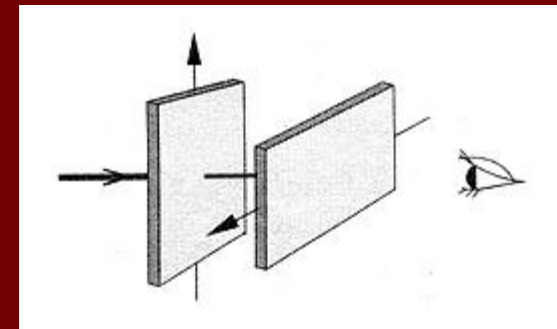


Принцип работы ЖК телевизоров

Работа ЖК панелей основана на принципе поляризации света в жидких и твердых кристаллах. Чтобы добиться нужного эффекта, на два пленочных фильтра тонким слоем напыляют кристаллы герпатита.



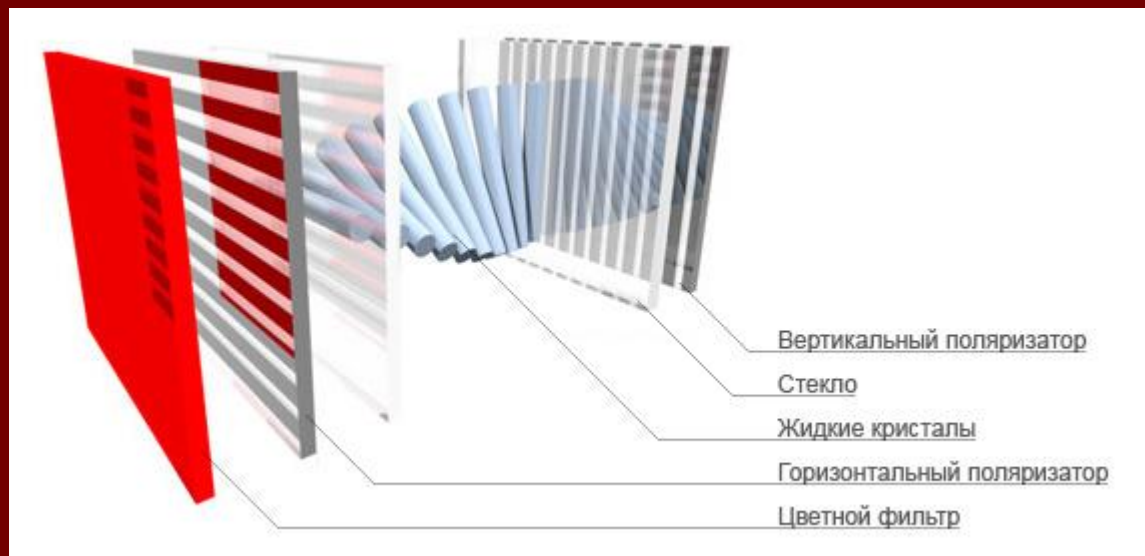
Каждый фильтр пропускает световые волны только в одном направлении. Первый - волны с горизонтальной поляризацией, а второй - с вертикальной. При параллельной установке кристаллов фильтров угол между осями составит 90 градусов и свет через такую систему не пройдет.



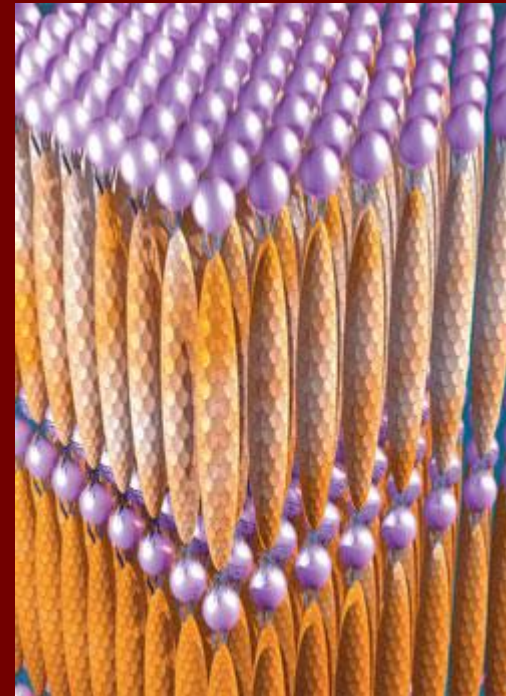
Но если между фильтрами поместить слой жидких кристаллов, направление света изменится, и на экране появится изображение.

Прозрачная стеклянная пластина с множеством мелких засечек придает нужное направление: попадая в углубления, узкие и длинные частицы придерживаются заданного вектора. Все последующие молекулы выстраиваются по спирали.

С разрядом электрического тока кристаллы меняют свое положение, регулируя интенсивность прохождения света. Чем выше напряжение, тем меньше света пропускают жидкие кристаллы. Таким образом, задается глубина изображения на дисплее. Как только все кристаллы развернутся параллельно световому потоку, ячейка «закрывается». В этом случае мы видим на экране черный цвет.



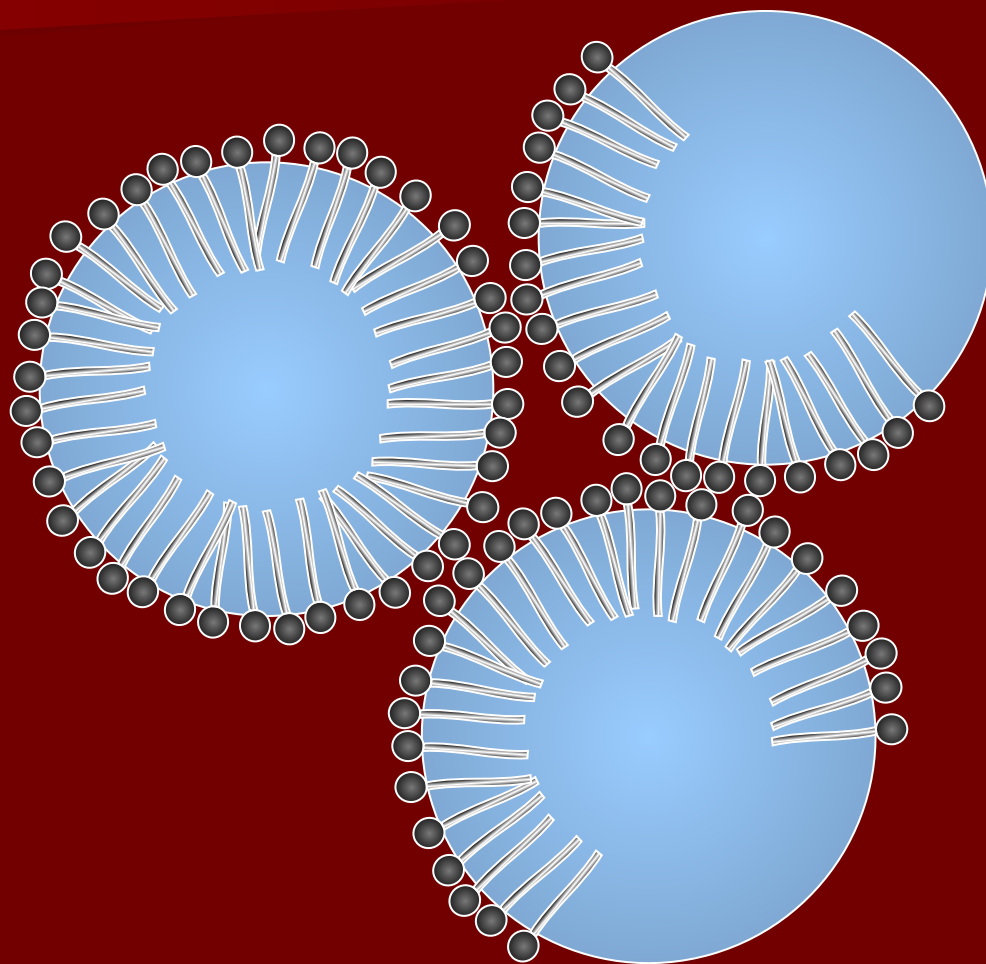
- Трехмерный жидкий кристалл состоит из множества экземпляров фага M13 (золотые), связанных с неорганическими нанокристаллами (сиреневые) и самоорганизовавшихся в упорядоченную структуру. Такие кристаллы можно использовать в гибких дисплеях



Коллоидные ПАВ добавляют в пищевые продукты с целью **создания и стабилизации** пищевых дисперсных систем

- Поверхностно-активные вещества, добавляемые в пищевые продукты с целью создания и стабилизации эмульсий, называются ЭМУЛЬГАТОРАМИ. Они отвечают за взаимное распределение двух несмешивающихся фаз, за консистенцию пищевого продукта, его пластические свойства, вязкость и ощущение "наполненности" во рту.
- Вещества, создающие условия для равномерной диффузии газообразной фазы в жидкие и твердые пищевые продукты, носят название ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ, а добавляемые в жидкие взбитые продукты для предотвращения оседания пены, называются СТАБИЛИЗАТОРАМИ пены. Стабилизаторы обладают поверхностно-активными свойствами: концентрируясь на поверхности раздела смешивающихся фаз, они снижают межфазное поверхностное напряжение.

ПЕНООБРАЗОВАНИЕ



ПАВ в пищевой промышленности

- Способность маргарина намазываться, пластичность теста и жевательной резинки, взбитость мороженого определяются **диспергирующим действием поверхностно-активных веществ**.
- Их взаимодействие с белками муки укрепляет клейковину, что в производстве хлебобулочных изделий приводит к увеличению удельного объема, улучшению пористости, структуры мякиша, замедлению черствения.
- В маргарине стабилизирующее действие веществ на поверхность раздела фаз и влияние на процесс кристаллизации жира определяет срок годности, разбрызгиваемость при нагревании и органолептические свойства.
- В производстве шоколада, шоколадных глазурей и т.д. такая добавка снижает вязкость шоколадных масс, улучшает их текучесть за счет влияния на кристаллизацию какао-масла, а при добавлении ее в сухое молоко, сухие сливки, супы и т.п. позволяет уменьшить размер жировых шариков и их распределение, что облегчает и ускоряет разведение сухих продуктов в воде.
- Поверхностно-активные вещества применяют для распределения нерастворимых в воде ароматизаторов, эфирных масел, экстрактов пряностей в напитках и пищевых продуктах.

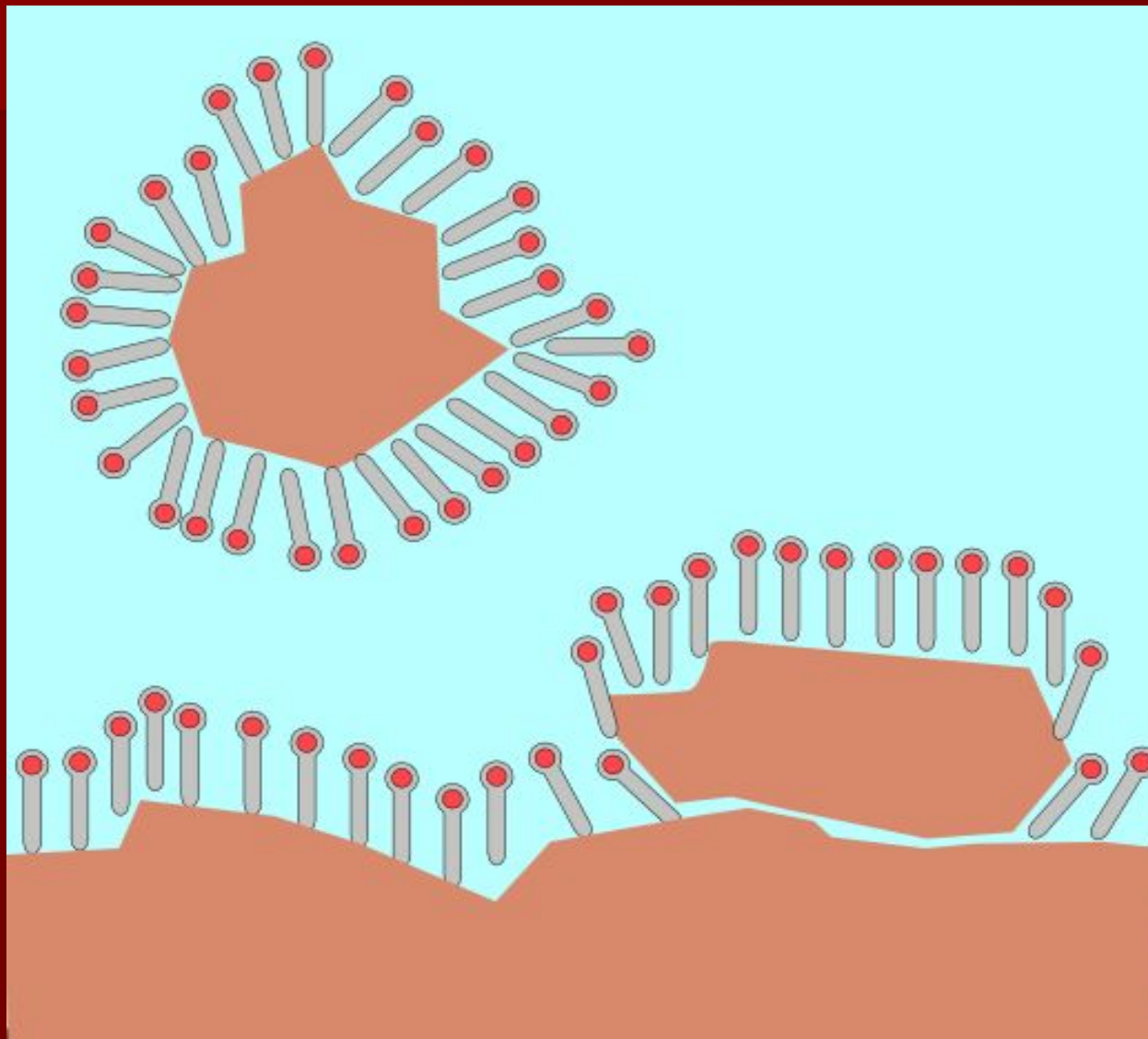
В качестве первых пищевых эмульгаторов использовались натуральные вещества: белок куриного яйца, природный лецитин и сапонины (например, отвар мыльного корня).

Наиболее популярными пищевыми эмульгаторами являются:

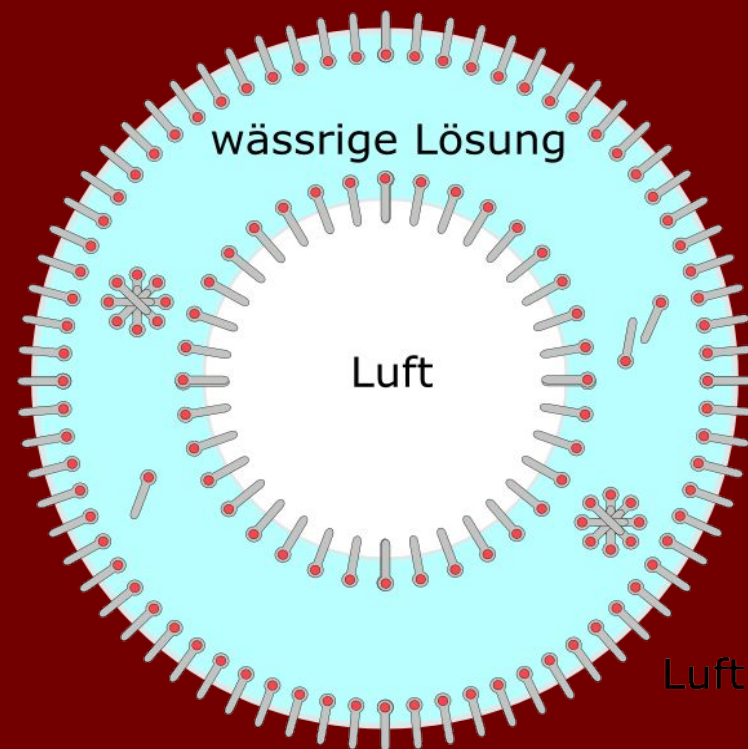
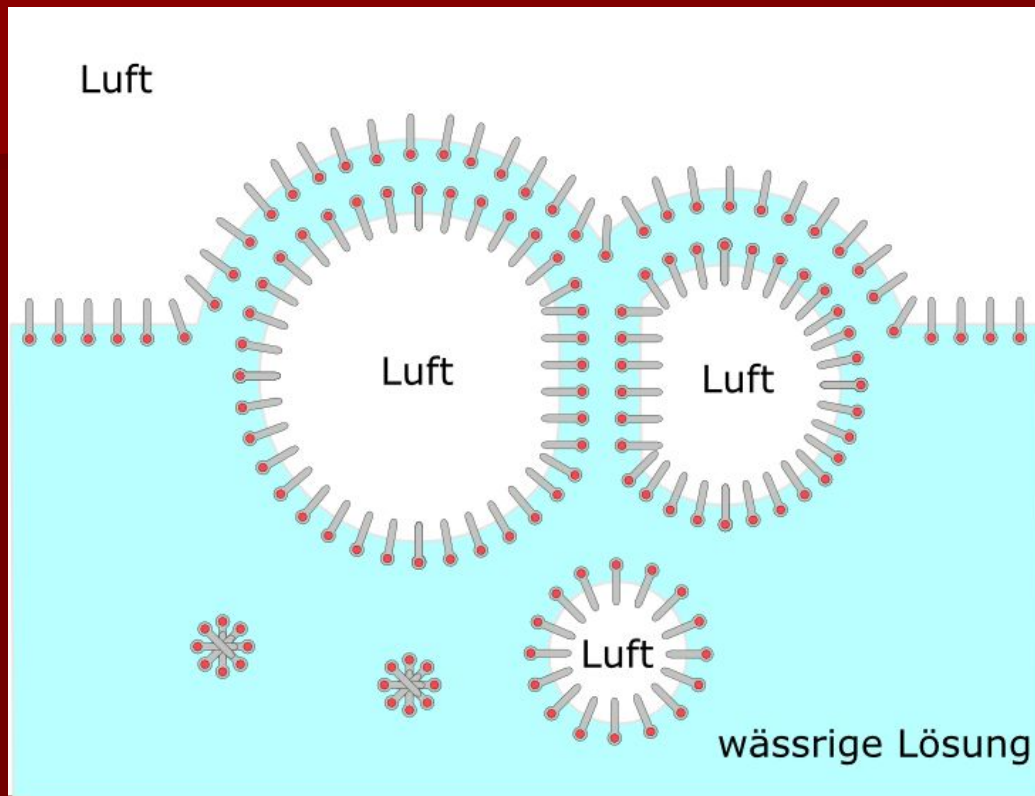
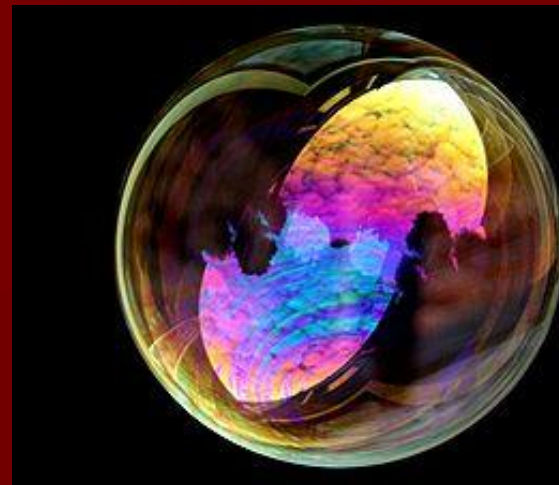
- моно- и диглицериды жирных кислот (E 471),
- эфиры глицерина, жирных и органических кислот (E 472),
- лецитины, фосфатиды (E 322),
- аммонийные соли фосфатидиловой кислоты (E 442),
- полисорбаты,
- твины (E 432...E 436),
- эфиры сорбитана,
- спэны (E 491...E 496),
- эфиры полиглицерина и взаимоэтерифицированных рициноловых кислот (E 473),
- стеароиллактаты натрия (E 481),
- стеароиллактаты калия (E 482).

- ПАВ в большинстве являются синтетическими веществами, нестойкими к гидролизу. В организме человека они расщепляются на природные, легкоусваиваемые компоненты: глицерин, жирные кислоты, сахарозу, органические кислоты (винную, лимонную, молочную, уксусную).
- Токсикологическими исследованиями Комитета по пищевым добавкам ФАО/ВОЗ установлено допустимое суточное поступление эмульгаторов в организм человека

Диспергирование в присутствии ПАВ



Структура пленки мыльного пузыря



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что общего и в чем состоит различие между низкомолекулярными и коллоидными ПАВ?
2. Как классифицируют коллоидные ПАВ?
3. Охарактеризуйте основные свойства водных растворов коллоидных ПАВ.
4. Какова структура мицеллы Гартли?
5. Что называется критической концентрацией мицеллообразования? Какие факторы влияют на величину ККМ?
6. Что характеризует величина ГЛБ?
7. Чем объяснить, что процесс мицеллообразования является самопроизвольным?
8. Какими методами можно определить величину ККМ?
9. Какое явление называется солюбилизацией?
10. На чем основано моющее действие коллоидных ПАВ?
11. Расскажите о состоянии коллоидного ПАВ в водном растворе.
12. Каково практическое значение коллоидных ПАВ?