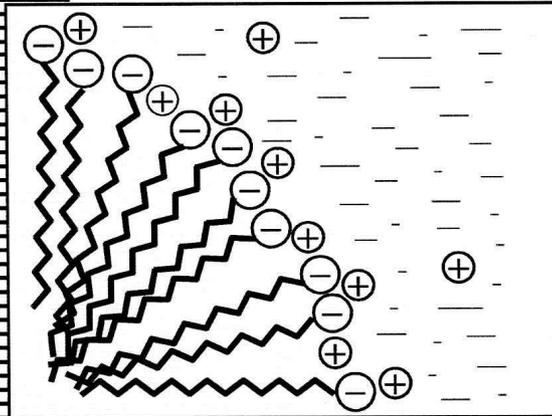


Министерство образования и науки Украины



Харьковский
национальный
университет
имени В. Н. Каразина

МЕТОДИЧЕСКАЯ
ЛИТЕРАТУРА



Н. О. Мчедлов-Петросян
А. В. Лебедь
В. И. Лебедь

**КОЛЛОИДНЫЕ
ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

2-е издание

Харьков - 2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. Н. КАРАЗИНА

**Н. О. Мчедлов-Петросян,
А. В. Лебедь, В. И. Лебедь**

**КОЛЛОИДНЫЕ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ
ВЕЩЕСТВА**

Учебно-методическое пособие

ХАРЬКОВ 2009

УДК 544.77(075.8)

ББК 24.6 я 73
24.58 я 73

М 93

*Рекомендовано Научно-методическим советом Харьковского
национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 5 от 19.02.09)*

Рецензенты:

Доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры теоретической
химии Харьковского национального университета имени
В. Н. Каразина **В. О. Черановский**;

Кандидат химических наук, доцент кафедры процессов
горения Университета гражданской защиты Украины
А. А. Киреев;

Кандидат химических наук, доцент кафедры физической и
коллоидной химии Харьковского национального
фармацевтического университета **Л. Д. Грицан**

М 93

Мчедлов-Петросян Н. О., Лебедь А. В., Лебедь В. И. Коллоидные поверхностно-активные вещества: Учебно-методическое пособие. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. – 72 с., 21 ил., 24 библиогр. наим. – 2-е изд.–

Учебное пособие посвящено изложению основ физико-химии растворов коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – одному из важнейших разделов общего курса коллоидной химии. Рассмотрены следующие вопросы: строение и свойства различных типов ПАВ, термодинамика мицеллообразования в водных растворах, строение прямых мицелл ПАВ и полиморфизм мицелл, жидкокристаллические системы, явления солубилизации и мицеллярного катализа, строение и свойства биологических мембран и обращенных мицелл ПАВ, адсорбция коллоидных ПАВ на различных границах раздела фаз, моющее действие и другие области применения ПАВ.

Пособие составлено в соответствии с программой курса коллоидной химии для химических факультетов университетов и может быть полезным для изучающих коллоидную химию в высших учебных заведениях химического профиля.

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2009

© Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Лебедь,
В. И. Лебедь, 2009

© Макет обложки, И. Н. Дончик, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс коллоидной химии – физико-химии дисперсных систем и поверхностных явлений – завершает общехимическое образование и является неотъемлемой частью программы обучения на химических факультетах университетов. Для успешного усвоения этого курса необходимы знания, приобретенные в ходе изучения курсов неорганической, органической и физической химии. В сущности, коллоидная химия – это физическая химия реальных тел.

Вместе с тем, коллоидная химия включает в себя целый ряд довольно обширных разделов, многие из которых весьма бурно развиваются. Одним из таких разделов является физико-химия растворов коллоидных поверхностно-активных веществ.

Эти вещества не только способны эффективно снижать межфазное натяжение, стабилизируя тем самым многие дисперсные системы, но могут и сами по себе образовывать в диспергированном состоянии коллоидные растворы. При этом, в отличие от большинства дисперсий, такие коллоидные растворы термодинамически устойчивы.

Исключительное многообразие синтетических и природных веществ указанного типа позволяет решать с их помощью самые разные задачи: модифицировать поверхности раздела фаз, воздействовать на характер смачивания, растекания и адсорбции, управлять структурообразованием, влиять на свойства биологических мембран, обеспечивать пенообразование, эмульгирование и суспендирование, а в некоторых случаях, напротив, разрушать эмульсии, суспензии и золи и проводить пеногашение. В ряду практически полезных свойств таких систем следует также отметить их высокое моющее действие, способность резко повышать растворимость веществ, которые в данном растворителе практически нерастворимы, а также значительно ускорять протекание ряда реакций.

Сведения о коллоидных поверхностно-активных веществах буквально "пропизиывают" как общий курс коллоидной химии, так и научную литературу, посвященную поверхностным явлениям и дисперсным системам.

В учебном пособии, предназначенном для студентов, изучающих курс коллоидной химии, излагаются основы физико-химии растворов коллоидных поверхностно-активных веществ. Рассмотрены вопросы, касающиеся строения молекул и ионов этих веществ, процессы мицеллообразования в растворах, свойств мицелл, адсорбции на границах раздела фаз, моющего действия и ряд сопредельных проблем.

Данное учебное пособие должно помочь в освоении программы курса коллоидной химии и в работе с научно-технической литературой и документацией.

Содержание

Введение	5
1. Лиофильные дисперсии. Коллоидные ПАВ	9
1.1. Общая характеристика лиофильных коллоидных систем	9
2. Растворы высокомолекулярных соединений и их свойства	15
2.1. Краткие сведения о высокомолекулярных соединениях	15
2.2. Высокомолекулярные соединения в растворах	17
2.3. Полиэлектролиты и их растворы	19
3. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде	24
4. Разновидности коллоидных ПАВ и значение их ККМ	29
5. Термодинамика мицеллообразования коллоидных ПАВ	36
6. Строение мицелл ПАВ. Полиморфизм мицелл	41
7. Явления сольubilизации, связывания и мицеллярного катализа	48
8. Обратные мицеллы коллоидных ПАВ	53
9. Применение коллоидных ПАВ	56
9.1. Моющее действие коллоидных ПАВ	56
9.2. Другие области применения коллоидных ПАВ	59
10. Бислои фосфолипидов. Биологические мембраны	65
Литература	70

Введение

Область знаний, традиционно называемая «коллоидной химией», представляет собой науку о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Последние обусловлены наличием поверхности раздела фаз и протекают, следовательно, в гетерогенных системах.

Поверхность раздела фаз может иметь различный характер (например, поверхности раздела жидкость – газ, жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость и т. п.). Однако практически всегда она является областью ненасыщенности поля межмолекулярных сил; соответственно и создание новой поверхности раздела фаз требует совершения работы. Количественной мерой этой ненасыщенности является коэффициент пропорциональности между избыточной свободной энергией поверхности G^s и площадью межфазной поверхности s – коэффициент межфазного натяжения, или просто межфазное натяжение σ (для границы раздела жидкость – газ используется термин «поверхностное натяжение»):

$$G^s = \sigma \cdot s . \quad (1)$$

Например, на границе раздела вода - воздух значение σ при 25°C равно 0.072 Дж/м².

Многие вещества при введении в ту или иную гетерогенную систему обнаруживают тенденцию к самопроизвольному концентрированию на границе раздела фаз и снижают значение σ , проявляя тем самым *поверхностную активность*. Эти вещества получили название поверхностно-активных веществ, сокращенно – ПАВ. В результате такого самопроизвольного «сгущения», называемого, как известно, *адсорбцией*, в тонком межфазном слое в равновесном состоянии возникает избыток ПАВ по сравнению с концентрацией его в объемной фазе. В итоге по достижении адсорбционного равновесия этот избыток i -го ПАВ может быть охарактеризован значением гиббсовской адсорбции Γ_i , равной избыточному (по сравнению с объемной фазой) числу молекул (ионов) в адсорбционном слое, приходящемуся на единицу площади поверхности раздела фаз ($\Gamma_i = n_i^s / s$).

Если из объемной фазы на межфазной границе адсорбируется только одно ПАВ, то связь между величинами $\Gamma_{\text{ПАВ}}$, σ и химическим потенциа-

лом ПАВ в объемной фазе $\mu_{\text{ПАВ}}$ дается фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса в следующей простой форме:

$$\Gamma_{\text{ПАВ}} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{ПАВ}}} \right)_{p,T}, \quad (2)$$

из которого видно, что снижение значения σ есть движущая сила рассматриваемой здесь так называемой «физической» адсорбции (при химической адсорбции, или «хемисорбции», сгущение адсорбирующегося вещества на межфазной границе происходит за счет протекания химической реакции с образованием нового соединения; значение σ может при этом даже возрастать).

ПАВ различны по своей химической природе. Кроме того, вещество, проявляющее заметную поверхностную активность в одной гетерогенной системе, может вовсе не проявлять ее в другой системе. В воде поверхностную активность проявляют спирты, кетоны, карбоновые кислоты и многие другие органические соединения. Высокое значение поверхностного натяжения жидкой ртути (0.47 Дж/м^2) может быть снижено почти на треть при введении в ртуть долей процентов натрия, калия и особенно цезия.

Особую роль поверхностные явления играют в дисперсных системах, когда по крайней мере одна из фаз находится в высокораздробленном состоянии (от латинского *dispersus* – раздробленный). Измельченное тело образует *дисперсную фазу*, а непрерывная (сплошная) среда, в которой распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*. Количественной мерой дисперсности, или просто дисперсностью называется величина D , обратная линейному размеру частицы d :

$$D = \frac{1}{d}. \quad (3)$$

Коллоидная степень дисперсности достигается при образовании особо мелких частиц дисперсной фазы с размерами от 1 до 100 нм. Такие частицы невидимы в обычные микроскопы, но обнаруживаются при помощи ультрамикроскопов и электронных микроскопов; они проходят через обычные фильтры и не осаждаются в обычных центрифугах, но задерживаются ультрафильтрами и осаждаются в ультрацентрифугах.

Принято говорить о *коллоидном состоянии вещества*. Например, сульфид мышьяка может находиться в коллоидном состоянии в воде, а хлорид натрия – в бензоле. Некоторые коллоидные растворы могут быть получены очень легко. Так, добавив несколько капель одеколона или ду-

хов в стакан воды, можно получить устойчивый мутный гидрозоль эфирных масел.

Коллоидное состояние характеризуется двумя отличительными признаками: гетерогенностью и высокой дисперсностью.

Большинство окружающих нас тел при ближайшем рассмотрении оказываются дисперсными системами. Например, речная вода содержит множество веществ не только в истинно-растворенном (молекулы, ионы), но и в коллоидном состоянии (суспензии, золи). Дисперсными системами являются почва, находящиеся в атмосфере облака, пыль и дым. К дисперсным системам относятся нефть, лаки, краски, моющие средства, полимеры, бумага, ткани, молоко, масло, другие продукты питания. Поэтому коллоидная химия называется еще и химией реальных тел.

Ниже пойдет речь о дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой.

Большая раздробленность обуславливает высокую удельную поверхность. Следовательно, в таких системах имеется большой избыток поверхностной свободной энергии. Поэтому многие коллоидные системы не образуются самопроизвольно ($\Delta G_{дисп} > 0$), и для их образования требуется затрата энергии. Такие системы называются лиофобными. Они термодинамически неустойчивы; слипание частиц приводит к снижению избытка поверхностной свободной энергии G^s , однако благодаря наличию определенных факторов устойчивости это слипание может происходить крайне медленно, и ускоряется лишь при введении электролитов (коагуляция). Введение в такие системы ПАВ позволяет снизить значения σ на границе раздела фаз и резко повысить агрегативную устойчивость (устойчивость к слипанию).

Впрочем, в некоторых случаях адсорбция ПАВ может, напротив, приводить к быстрому разрушению лиофобной дисперсии.

Однако есть дисперсные системы, образующиеся самопроизвольным диспергированием ($\Delta G_{дисп} < 0$), термодинамически устойчивые, называемые лиофильными. Причем существует практически лишь один тип действительно лиофильных дисперсных систем – термодинамически устойчивых, обратимых, самопроизвольно образующихся. Это дисперсии, образованные особым типом ПАВ – дифильными ПАВ с гидрофильной частью и с гидрофобным углеводородным радикалом.

Эти ПАВ получили название коллоидных ПАВ, так как они не только адсорбируются на различных поверхностях, снижая, в частности, значение σ воды с 0.07 до 0.03–0.04 Дж/м², но и способны по достижении определенной «пороговой», или «критической» концентрации самопроизвольно образовывать в различных растворителях, и прежде

всего в воде, коллоидные растворы. При этом частицы дисперсной фазы представляют собой ассоциаты, состоящие из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Такие ассоциаты называют *кластерами* (от английского *cluster* – «гроздь»), роями, ансамблями, агрегатами, а чаще всего – *мицеллами* (от латинского *mīca* – «частичка», «крошка»).

Такие мицеллярные растворы обладают отличным *моющим действием*, способны растворять многие нерастворимые в воде вещества (явление *солюбилизации*), вплоть до образования термодинамически устойчивых *микроэмульсий*, ускорять протекание многих реакций (явление мицеллярного катализа), а при высоких концентрациях – образовывать *жидкие кристаллы*, в том числе *мезофазы* холестерического типа, обладающие оптической активностью, ценными электрооптическими и другими свойствами и благодаря этому нашедшие применение в технике. Некоторые коллоидные ПАВ (фосфолипиды) могут образовывать структуры типа *бислоев*, являющихся основой *биологических мембран*. Описано несколько тысяч коллоидных ПАВ как синтетического, так и природного происхождения.

Таким образом, имеется широкий круг соединений, которые, с одной стороны, проявляют поверхностную активность, а с другой – способны служить дисперсной фазой, образуя коллоидные растворы.

Этим веществам и посвящено настоящее учебное пособие.

1. Лиофильные дисперсии. Коллоидные ПАВ

1.1. Общая характеристика лиофильных коллоидных систем

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой принято относить к *лиофильным* (в частности, когда дисперсионной средой является вода – к *гидрофильным*), если они образуются самопроизвольным диспергированием ($\Delta G_{дисп} < 0$). Такие дисперсные системы находятся в состоянии термодинамического равновесия и являются термодинамически устойчивыми, поэтому они должны быть *обратимыми*. Например, если после испарения растворителя он снова будет добавлен в том же количестве, то вновь возникающая дисперсная система ничем не будет отличаться от первоначальной.

Принято считать, что вполне термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами являются лишь мицеллярные растворы *коллоидных ПАВ* и являющиеся их разновидностью *микроэмульсии*, а также молекулярные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) в «хороших» растворителях. Здесь мы рассматриваем прежде всего лиофильные дисперсные системы с водной дисперсионной средой, т. е. гидрофильные дисперсии, которые представляют наибольший практический интерес.

Растворы ВМС в «хороших» растворителях называют *молекулярными коллоидами*. В отличие от «истинно коллоидных» эти системы являются истинными молекулярными растворами, однофазными, термодинамически устойчивыми и обратимыми. Однако огромные размеры макромолекулы (молекулярная масса ВМС составляет обычно от $\sim 10^4$ до $\sim 10^6$) обуславливают сходство целого ряда свойств таких молекул в растворах со свойствами частиц дисперсной фазы.

Макромолекулы, как и частицы других коллоидов, имеют достаточное статистическое количество атомов ($\sim 10^3 \div 10^9$), что позволяет, с определенной степенью вероятности, говорить о наличии в них поверхности раздела и свойств фазы. Мономолекулярность же частицы ВМС не противоречит данному Дж. Гиббсом определению фазы. Примером молекулярных коллоидов могут служить водные растворы природных ВМС: полисахаридов, желатина и других белков, ДНК и РНК.

Термодинамические свойства растворов ВМС обусловлены гибкостью цепей макромолекул, обладающих большим числом конформаций.

Согласно современным воззрениям, основанным на данных рентгеновских и других исследований, макромолекулы с длиной, более чем в тысячу раз превосходящей поперечник, в растворах обнаруживают гибкость и обычно свернуты в *статистический клубок* со степенью асимметризации не более 10 (рис. 1, а).

Хотя вследствие теплового движения конформации свернутой нити все время изменяются, в среднем клубок имеет форму вытянутого эллипсоида вращения. Молекулярный клубок не плотен, и растворитель проникает внутрь. Энтропийная составляющая энергии образования растворов ВМС в «хороших» растворителях компенсирует поверхностную энергию, что обеспечивает лиофильность таких систем. Самопроизвольное растворение достигается как за счет сольватации, так и за счет возможности конформаций макромолекул в жидкой среде.

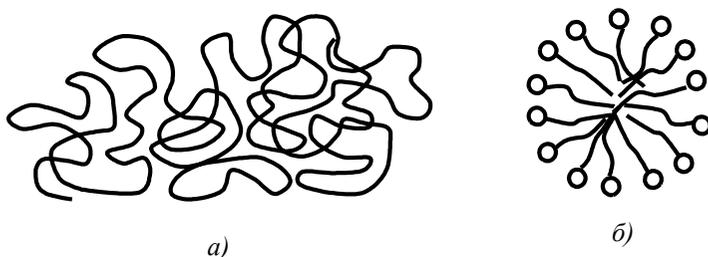


Рис. 1. Частицы дисперсной фазы лиофильных дисперсий:

а) статистический клубок ВМС в растворе; б) мицелла коллоидного ПАВ в воде

Изучению коллоидных ПАВ в последние десятилетия было посвящено особенно много работ ученых в различных странах. Лиофильные дисперсии коллоидных ПАВ образуют в растворах ассоциаты (мицеллы), состоящие из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (или ионов). Вследствие способности образовывать ассоциаты такие вещества называются «*ассоциативные ПАВ*», или «*самоассоциирующие ПАВ*». Благодаря своим сильно выраженным моющим свойствам эти ПАВ называются также «*детергентами*». Они не только адсорбируются на разных поверхностях, снижая, в частности, значение σ воды с 0.07 до 0.03–0.04 Дж/м² (поэтому их иногда называют *тензидами*, от английского *tension* – натяжение), но и самопроизвольно образуют в воде дисперсные системы – мицеллярные растворы. Причем происходит это не при любых концентрациях (поэтому ранее их называли «*полукolloидами*», или же «*семикolloидами*»), а только по достижении некоторой пороговой концентрации, которую назвали *критической концентрацией мицеллооб-*

разования (ККМ; по-английски: *critical micelle concentration*, СМС). Обычно значение ККМ довольно мало, и уже при концентрациях 0.01–0.001 моль/л, часто даже при комнатной температуре, в водных растворах возникают агрегаты.

Общепринятый критерий лиофильности коллоидных систем – самопроизвольность, энергетическая выгодность диспергирования в данной жидкой среде ($\Delta G_{дисп} < 0$). Наряду с этим П. А. Ребиндер и Е. Д. Щукин предложили несколько другой критерий лиофильности, исходя из того, что самопроизвольное отщепление от макрофазы частиц размером d оказывается возможным, если работа, затрачиваемая на образование новой поверхности раздела фаз, компенсируется выигрышем энергии за счет участия образующихся частиц в тепловом движении:

$$\pi d^2 \sigma \leq \beta k_B T, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, β – численный коэффициент. Самопроизвольное диспергирование становится возможным при снижении удельной свободной поверхностной энергии ниже некоторого критического значения:

$$\sigma \leq \sigma_{крит} = \frac{\beta' k_B T}{d^2}. \quad (5)$$

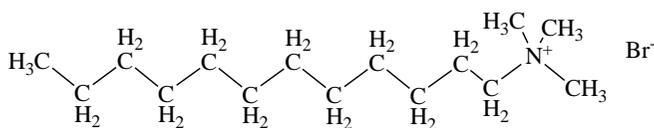
Коэффициент β' зависит также и от формы частиц. Применение критерия Ребиндера – Щукина для частиц с размерами, характерными для мицелл, приводит к значениям σ до 0.01–0.001 мДж/м² (по некоторым другим данным, величина σ может достигать 0.5 мДж/м²).

В лиофильных дисперсиях межфазная граница «сглажена»; значения σ , по Ребиндеру и Щукину, составляют $\sim 10^{-5}$ Дж/м² и ниже. Столь незначительная избыточная поверхностная энергия и объясняет высокую стабильность систем. В самом деле, в то время как гидрофобные дисперсные системы разрушаются (коагулируют) под действием очень малых добавок электролитов, гидрофильные системы высаливаются лишь под действием больших концентраций солей.

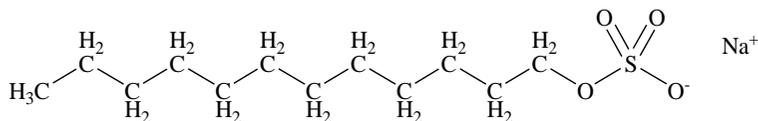
Однако при внимательном рассмотрении обоих критериев лиофильности может возникнуть вопрос: если диспергирование исходной фазы (например, твердой фазы), образующей в конечном счете микрофазу, энергетически выгодно, если молекулы данного вещества хорошо сольватированы в данной дисперсионной среде (в частности, гидратированы), то почему же диспергирование коллоидных ПАВ не идет до отдельных молекул? В этом отношении более понятна ситуация с «молекулярными

коллоидами» – здесь диспергирование в конечном счете доходит до предела: до отдельных молекул (впрочем, гигантских).

Ответ дает строение молекул (ионов) коллоидных ПАВ. Несмотря на огромное разнообразие коллоидных ПАВ, они обладают общим признаком – все они дифильны, т. е. имеют явно выраженную гидрофильную и гидрофобную части. В качестве последней обычно выступает углеводородный радикал. Причем мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородного радикала от 7–8 атомов углерода и более. Типичными представителями коллоидных ПАВ являются, например, *n*-додецилтриметиламмоний бромид:



или *n*-додецилсульфат натрия:



Молекулярная (ионная) растворимость таких соединений примерно равна ККМ и невелика, но благодаря возможности образования агрегатов, в которых гидрофобный углеводородный радикал «спрятан» (экранирован) от воды гидрофильными «головками», такие структуры термодинамически устойчивы и находятся в состоянии постоянного обмена с мономерными ПАВ, присутствующими в растворе. Схематически такие агрегаты представлены на рис. 1, б (гидрофильная часть ПАВ обозначена кружком, а углеводородный радикал криволинейным «хвостом»). Поэтому диспергирование до отдельных молекул (ионов) энергетически невыгодно и было бы ограничено малой растворимостью (что и имеет место для ПАВ с коротким радикалом, неспособных к образованию агрегатов). Мицеллярный же раствор коллоидного ПАВ можно получить очень концентрированным.

Наличие агрегатов в растворах мыл было показано Ф. Крафтом еще в 1896 году. Существование мицелл в растворах дифильных ПАВ с достаточной длиной углеводородного радикала было доказано работами А. Райхлера и Дж. МакБена (начиная с 1913 года), Г. Хартли, У. Харкинса и М. Коррина, К. Гесса (30-е – 40-е годы XX в). Поскольку мицеллы, самопроизвольно образуемые такими ПАВ в растворах средних concentra-

ций, обычно имеют размеры порядка нескольких нанометров, эти системы можно отнести к ультрамикрорегетерогенным дисперсиям (для которых, как известно, $D \approx 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$). При этом налицо главные признаки коллоидного состояния: гетерогенность и высокая дисперсность.

Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ характеризуются огромными значениями удельной поверхности $s_{y\partial}$. Так, водный раствор (0.01–0.1 моль/л) додецилсульфата натрия представляет собой дисперсию с $s_{y\partial} \approx (2-3) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$, что на порядок превышает значение $s_{y\partial}$ для типичного гидрофобного золя As_2S_3 .

С другой стороны, именно вследствие особенностей своего строения мицеллы коллоидных ПАВ, несмотря на малость их размеров, нельзя рассматривать как зародышевую фазу. Как подчеркивает А. И. Русанов, они являются даже противоположностью зародышевой фазы. И действительно, несмотря на высокую кривизну поверхности мицелл, коллоидные ПАВ не подчиняются закону Оствальда – Фрейндлиха и не «перекачиваются» автоматически в более крупные частицы. Можно считать это следствием существенного снижения значения σ . Итак, мицеллы коллоидных ПАВ образуют термодинамически устойчивый коллоидный раствор, причем процессу мицеллообразования в водных растворах коллоидных ПАВ присущи самопроизвольность и обратимость. Например, мицеллы коллоидных ПАВ самопроизвольно возникают при достижении ККМ, распадаются при разбавлении мицеллярного раствора до $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ и снова образуются при испарении растворителя из разбавленного раствора.

ПАВ с недостаточно длинным углеводородным радикалом в водном растворе мицелл не образуют, и потому к коллоидным ПАВ не относятся.

Существует также ряд промежуточных по своей лиофильности дисперсных систем. Так, гидрозоли оксида трехвалентного железа $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}(\text{OH}), \text{Fe}(\text{OH})_3]$, хотя и относятся к гидрофобным системам, но явно более гидрофильны, чем типичные гидрофобные золи, такие как As_2S_3 , Au , AgI . Сходным образом ведут себя гидрозоли других оксидов и гидроксидов – кремния, олова, алюминия, титана. Для кремнезема в воде характерны процессы полимеризации с образованием цепочек $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Трудно определить, что образуется при возникновении частиц золя: мицелла или макромолекула. Образованием неорганических полимеров и существованием цепочечных макромолекул в свежеприготовленных коллоидных растворах H_2SiO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и алюмосиликатов объясняется их относительная лиофильность. Еще ближе к лиофильным системам дисперсии бентонитовых глин – минералов группы монтморрилонита. Они набухают и самопроизвольно диспергируются в воде, а наощупь «мылятся»; возможно, это одни из самых древних моющих средств.

С другой стороны, гидратированность поверхности частиц даже вполне гидрофобных золь (например, гидрозоль серебра) может быть заметно улучшена добавлением адсорбирующихся на их поверхности стабилизаторов, главным образом ВМС. Такие «поверхностно-лиофилизированные» дисперсные системы могут вести себя как вполне обратимые; если сначала испарить, а потом вновь добавить воду, они самопроизвольно диспергируются. Это, однако, связано с тем, что гидрофобная поверхность полностью «скрыта» от контакта с водой.

К лиофильным коллоидным системам условно можно отнести критические системы. Действительно, по мере приближения системы к критическому состоянию (например, по мере приближения температуры двухфазной жидкой системы к температуре, при которой происходит неограниченное смешение) значение σ устремляется к нулю.

Однако все эти системы, которые условно могут быть отнесены к лиофильным, мы здесь не рассматриваем. Далее будут рассмотрены лишь типично лиофильные системы: растворы коллоидных ПАВ в воде и в неводных средах, а также родственные им термодинамически устойчивые микроэмульсии и истинные растворы высокомолекулярных соединений («молекулярных коллоидов»).

2. Растворы высокомолекулярных соединений и их свойства

2.1. Краткие сведения о высокомолекулярных соединениях

Огромный класс ВМС образуют продукты полимеризации («высокополимеры») или поликонденсации как природного, так и синтетического происхождения. Молекулярная масса при этом может достигать нескольких миллионов углеродных единиц; к ВМС относят вещества с молекулярной массой не меньше $(10-15) \cdot 10^3$. Протяженность таких исполинских молекул (макромолекул) на много порядков превышает их поперечник. Например, линейные размеры молекулы целлюлозы и каучука достигают 0.4–0.8 мкм при поперечном размере $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ мкм. Характерной особенностью ВМС является их *полидисперсность*, поскольку при синтезе обычно получают смесь макромолекул разных размеров и разной массы. Поэтому обычно указывают их усредненные параметры.

Полимеры содержат повторяющиеся *звенья* и бывают линейными (натуральный каучук), разветвленными (крахмал), с пространственной структурой (фенолформальдегидные смолы), сшитыми, с сетчатой пространственной структурой (эбонит).

Важнейшим свойством макромолекул является гибкость их цепей. Как известно, соседние атомы углерода не могут поворачиваться относительно друг друга произвольно. Но на протяжении десятков атомов в исполинской цепи угол поворота может накапливаться и расти. Часть цепи, в которой вследствие суммарного вращения атомов совершается полный оборот (360°), называется *сегментом*. Наиболее гибкие макромолекулы у каучука (сегмент состоит из 15–20 звеньев), а наиболее жесткие – у целлюлозы (сегмент состоит из нескольких сотен мономерных звеньев).

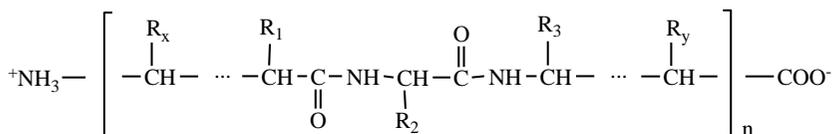
Фундаментальным для физико-химии ВМС является понятие *конформации*. Конформациями называются энергетически неравноценные формы макромолекул, которые возникают при простом повороте звеньев без разрыва химических связей и переходящие друг в друга за счет свободного внутримолекулярного вращения.

Природные полимеры – белки (протеины), нуклеиновые кислоты, полисахариды и подобные им соединения имеют, как известно, решающее значение для жизни на Земле. Белки, будучи важнейшими биополимерами, входят в состав кожи, мышц, сухожилий, нервов и крови, ферментов

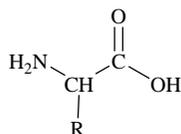
и гормонов. Шерсть и шелк являются нерастворимыми белками волокнистого строения. Широкое применение на практике находят также желатин (смесь белков, которая добывается из костей животных), казеин (содержится в молоке), яичный альбумин.

Белки являются продуктами поликонденсации и синтезируются внутри живой клетки, в рибосомах. Даже в самых простых организмах – бактериях – синтезируется около трех тысяч белков.

Белки являются полиамидами. Основу их строения составляет так называемая полипептидная цепь (поэтому они относятся к полипептидам). Полипептидную цепь белков принято изображать таким образом:



В полипептидной цепи остатки аминокислот расположены в различной последовательности, а пептидные связи $-\text{NH}-\text{CO}-$ возникают из амино- и карбоксильных групп аминокислот после отщепления воды в ходе поликонденсации. Из более чем пятисот аминокислот естественного происхождения в синтезе практически всех белков принимают участие только 20, все они относятся к α -аминокислотам:



Среди этих аминокислот – глицин ($\text{R} = \text{H}$), аланин ($\text{R} = \text{CH}_3$), валин ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), лизин ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), лейцин ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), серин ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$), глутаминовая кислота ($\text{R} = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) и другие. Последовательность расположения этих остатков в макромолекуле определяет *первичную структуру* белка.

Очевидно, что число различных вариантов первичной структуры практически не ограничено.

Пептидные группы $-\text{NH}-$ и $-\text{CO}-$ играют огромную роль в конформациях белков: они служат соответственно донорами и акцепторами водородных связей. Эти водородные связи обуславливают своеобразную спиральную укладку молекулы белка, создающую так называемую *вторичную структуру*. Расположение спиральной макромолекулы белка в пространстве определяет характер ее *третичной структуры*. Ее нарушение принято называть *денатурацией*.

Из всех природных ВМС лишь белки и нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК) имеют спиральную конфигурацию.

2.2. Высокомолекулярные соединения в растворах

Многие ВМС растворимы в различных растворителях. Растворение протекает через стадию *набухания*, т. е. увеличения объема и массы полимера во времени при контакте с «хорошим» растворителем. Как известно из курса химии ВМС, *набухание в «хороших» растворителях может приобрести неограниченный характер*, вследствие чего образуется истинный (молекулярный) раствор ВМС.

Как показал В. А. Каргин с сотрудниками, с точки зрения термодинамики макромолекулы должны рассматриваться как частицы твердой фазы. Набухание и растворение обусловлены ростом энтропии вследствие возрастания возможности образования разных конформаций макромолекул. Поэтому и стабильность возникающих коллоидных систем имеет энтропийную природу.

Растворы ВМС в «хороших» растворителях образуются самопроизвольно и являются термодинамически устойчивыми.

В противоположность этому, в «плохих» растворителях ВМС способны образовывать лиофобные дисперсии. Таковыми являются, например, натуральный и синтетические латексы.

Говоря о лиофильности и лиофобности дисперсий в жидкой среде, всегда нужно оговаривать, о каком растворителе идет речь. Так, дисперсия каучука в воде лиофобна, а в бензоле – лиофильна; лиофильный раствор белка в воде превращается в лиофобный золь при добавке этанола.

Однако далее речь будет идти лишь о лиофильных системах, которые образуются самопроизвольно. Они термодинамически устойчивы и не нуждаются в стабилизаторах.

Существенно, что эти растворы являются истинными, т. е. молекулярными. Но вследствие большого размера макромолекул растворы ВМС по своей малой диффузионной способности близки к типичным коллоидным системам. Для растворов ВМС характерно малое осмотическое давление: по коллигативным свойствам они напоминают ультрамикроретерогенные дисперсные системы. Несмотря на малый коэффициент диффузии, растворы ВМС имеют, как правило, высокую седиментационную устойчивость. Растворы ВМС способны рассеивать свет, хотя и в меньшей мере, чем типичные лиофобные коллоидные системы. Вследствие этого такие истинные (молекулярные) растворы называют «молекулярными коллоидами» и относят к коллоидным системам, несмотря на их гомогенность.

Согласно Каргину, «различия в свойствах коллоидных растворов и растворов полимеров связаны прежде всего с асимметричным строением и гибкостью полимерных молекул; если вследствие внутримолекулярного взаимодействия полимерные молекулы сворачиваются в клубки, то эти различия исчезают». Можно даже говорить о наличии в таких системах поверхности раздела фаз.

Показано, что лиофильность растворов ВМС объясняется не столько взаимодействием с растворителем, сколько энтропийной составляющей, обусловленной многочисленными конформациями макромолекулы, свернутой в клубок.

В «плохих» растворителях макромолекула свернута в компактную глобулу (рис. 2а). Имеющиеся в макромолекуле ВМС гидрофобные фрагменты могут вследствие гидрофобного взаимодействия собираться вместе, чтобы минимизировать поверхность, контактирующую с водным окружением.

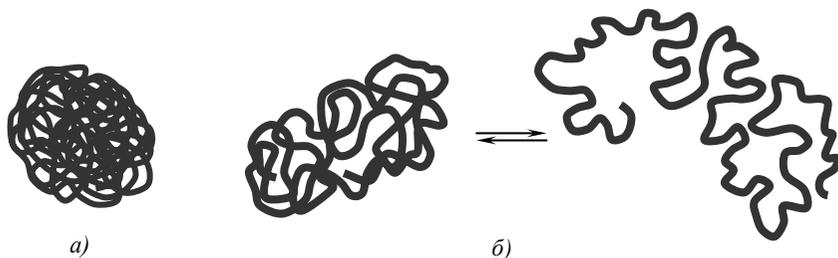


Рис. 2. Состояние макромолекулы ВМС в растворе: а) глобула ВМС в «плохом» растворителе; б) разворачивание статистического клубка полиэлектролита при низкой концентрации поддерживающего электролита

В определенных условиях может происходить обратимый переход «статистический клубок \rightleftharpoons глобула».

Таким образом, макромолекулы в зависимости от характера взаимодействия с растворителем могут существовать либо в виде статистических клубков, либо как плотные глобулы.

Нагревание растворов ВМС ведет к денатурации и к переходу в нерастворимое состояние; осаждаются белки также и электролитами (*высаживание*), этиловым спиртом, ацетоном.

Наконец, даже в «хороших» растворителях макромолекулы при высоких концентрациях начинают *ассоциировать* между собой, что приводит к процессам *застудневания*.

2.3. Полиэлектролиты и их растворы

Специфические особенности проявляют *полиэлектролиты*. Полиэлектролитами называют ВМС, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные в растворах диссоциировать на ионы. В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты можно разделить на три типа: *поликислоты* (содержащие кислотную группу, например, $-\text{COOH}$), *полиоснования* (содержащие основную группу, например, $-\text{NH}_2$) и содержащие одновременно и кислотную, и основную группы – так называемые *полиамфолиты*.

Вследствие диссоциации возникают *полиионы*, которые содержат, например, группы $-\text{COO}^-$ (гуммиарабик, алгинаты, растворимый крахмал), группы $-\text{OSO}_3^-$ (агар), группы $-\text{NH}_3^+$ (в природе не встречаются, но могут быть синтезированы).

Полиамфолиты могут содержать, например, группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$.

Из синтетических полиэлектролитов можно назвать полиакриловую, полистиролсульфоновую кислоты и полиэтиленимин.

По способности функциональных групп диссоциировать в растворе различают также *сильные* и *слабые* полиэлектролиты.

Не все полиэлектролиты растворимы; как правило, растворимыми являются ВМС с линейной или слаборазветвленной структурой. Полиэлектролиты же сильноразветвленные, а особенно сшитые, обычно нерастворимы. Примером нерастворимых полиэлектролитов являются ионообменные смолы.

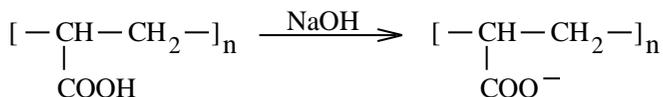
Водные растворы полиэлектролитов представляют собой важнейший частный случай истинных растворов ВМС в воде. Важнейшими представителями полиамфолитов являются белки; схематически фрагмент белковой молекулы можно представить как $^+\text{H}_3\text{N}-\text{P}-\text{COO}^-$, где П – полипептидная цепь. К полиэлектролитам относятся также носители генетической информации – ДНК и РНК.

Обычно для полиэлектролитов характерна высокая плотность расположения ионогенных групп: по одной на звено. Но у белков на 6–7 остатков аминокислот приходится лишь одна группа ($-\text{COO}^-$ или $-\text{NH}_3^+$). В итоге на каждую тысячу единиц молекулярной массы приходится до 2 элементарных зарядов.

Наличие повторяющихся вдоль длины макромолекулы ионогенных групп сказывается на способности к конформациям и на других свойствах ВМС в растворах. Электростатическое взаимодействие в полиионе ведет к значительной деформации гибких цепей. Благодаря отталкиванию одноименно заряженных групп полиионы занимают намного больший объ-

ем, чем соответствующие им электронейтральные макромолекулы, и степень асимметризации в них также намного выше (рис. 2, б).

Например, при диссоциации всех карбоксильных групп полиакриловой кислоты в разбавленном водном растворе образовавшийся полиион занимает объем, более чем в 100 раз превосходящий объем статистического клубка макромолекулы недиссоциированной полиакриловой кислоты:



Такие изменения объема макромолекулы приводят к значительному увеличению вязкости раствора. Изучая зависимость вязкости раствора полиэлектролита от разбавления, рН или других факторов, можно сделать вывод об их влиянии на конформацию макромолекул полиэлектролита.

Гигантский полиион окружен множеством противоионов (в случае полианиона это могут быть ионы H^+ или Na^+). Возникает своеобразный двойной электрический слой.

При малых и средних концентрациях электролиты экранируют поверхностный заряд, препятствуя разворачиванию полииона. Поскольку в случае белков и нуклеиновых кислот это позволяет предотвратить разрушение спиралевидных структур ВМС (денатурацию), такие электролиты называют *поддерживающими*. Но слишком большие концентрации электролитов могут вызвать высаливание ВМС.

На диссоциацию кислотных и основных групп полиамфолитов в водных растворах существенное влияние оказывает значение рН. Некоторые полиамфолиты могут при понижении или повышении значения рН среды перейти в поликатион или в полианион, соответственно; это приводит к развертыванию макромолекулы и увеличению вязкости раствора. При средних же значениях рН в таких полиионах имеются как положительные, так и отрицательные заряды, взаимодействие между которыми способствует свертыванию макромолекулы и ведет к уменьшению вязкости раствора.

При определенном значении рН число положительных зарядов в макромолекуле полиамфолита (например, белка) становится равным числу отрицательных зарядов. Это значение рН отвечает *изоэлектрической точке* (ИЭТ) полиамфолита. При этом конформация статистического клубка макромолекулы наиболее компактна, а вязкость раствора – минимальна.

В кислой среде, например, в присутствии HCl, вследствие избытка водородных ионов ионизация карбоксильных групп подавляется, что отвечает следующей реакции:



Молекула белка, ведущая себя в этом случае как основание, приобретает положительный заряд. Вследствие взаимодействия одноименно заряженных групп, расположенных по всей длине молекулы, свернутая до этого в плотный клубок цепная молекула белка в кислой среде будет стремиться распрямиться.

При pH выше $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$, например, в щелочной среде, ионизация основной группы белковой молекулы из-за избытка ионов OH^- подавляется, и в растворе протекает следующая реакция:



Молекула белка ведет себя как кислота, приобретает отрицательный заряд и вследствие отталкивания одноименно заряженных групп стремится распрямиться.

Поскольку белки обычно являются более сильными кислотами, чем основаниями, то для большинства белков $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} < 7$.

Минеральные кислоты и щелочи в больших концентрациях могут не только обеспечивать полное смещение кислотно-основного равновесия, но и экранировать поверхностный заряд. Это можно упрощенно представить себе таким образом. При большом избытке HCl из-за избытка ионов Cl⁻ степень диссоциации сильного полиэлектролита $\text{HOOC}-\text{P}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ несколько понизится, и молекулы снова начнут сворачиваться в клубок. То же происходит с полиэлектролитом $\text{H}_2\text{N}-\text{P}-\text{COO}^-$ в сильно щелочной среде при избытке ионов Na⁺.

Поскольку в концентрированных солевых растворах возможна нейтрализация зарядов полиамфолита не только ионами водорода и гидроксила, но и другими катионами и анионами, вводится понятие *изоионной точки* (ИИТ). Изоионная точка отвечает такому значению pH, при котором количество поглощенных из раствора ионов H⁺ и OH⁻ одинаково. В бессолевых растворах изоионная и изоэлектрическая точки совпадают.

В последние годы интенсивно изучается еще один класс соединений, представляющих интерес как полиэлектролиты – *дендримеров*. Дендримеры (от греческого «дендрос» – дерево) представляют собой каскадные полимерные молекулы с трехмерным регулярно разветвляющимся остовом и терминальными (конечными) функциональными группами (рис. 3). Молекулы дендримеров обычно имеют размеры и молярные массы, про-

межуточные между обычными органическими молекулами и классическими ВМС.

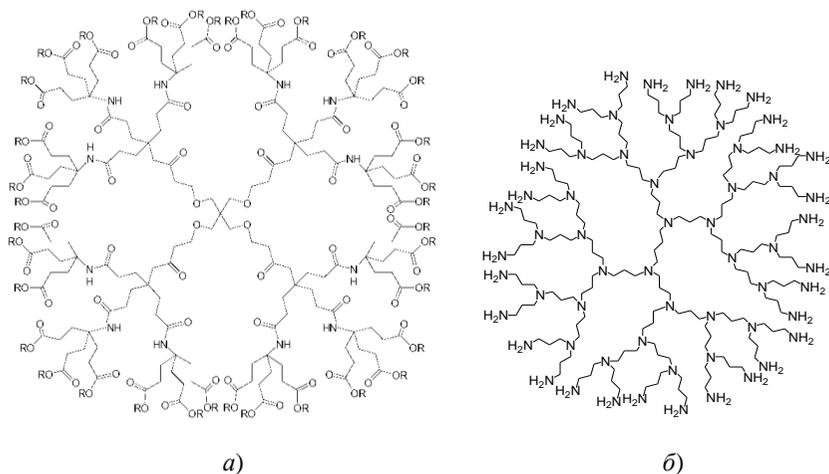


Рис. 3. Примеры структуры некоторых дендримеров: а) арборол Ньюкома; б) поли(пропиленимин) дендример

На сегодняшний день синтезировано большое количество самых разнообразных дендримеров, отличающихся как строением и числом звеньев основной части, так и характером терминальных функциональных групп. Интерес к растворимым дендримерам обусловлен прежде всего их уникальными возможностями к взаимодействию по типу «хозяин–гость». Благодаря особенностям структуры, дендримеры могут сочетать в себе широкий ряд способностей: к комплексообразованию по электростатическому или хелатному типу, к образованию водородной связи, к гидрофобному взаимодействию, к взаимодействию по клатратному типу или инкапсуляции. Модифицируя структуру дендримера («хозяина»), можно добиться высокой эффективности и селективности связывания с молекулами вещества-«гостя», что открывает широкие перспективы для практического применения этих соединений.

При растворении дендримеры образуют истинные растворы, однако, благодаря своему большому размеру, молекулы дендримеров по многим свойствам подобны мицеллам, что дает основание рассматривать растворы дендримеров как лиофильные дисперсии. При соблюдении определенных условий можно синтезировать дендримеры с совершенно

однородной структурой и при растворении получить, таким образом, монодисперсную систему.

Терминальные функциональные группы (а иногда и фрагменты остова), как правило, способны к диссоциации, поэтому дендримеры в растворах являются полиэлектролитами. Описанные выше особенности свойств растворов полиэлектролитов характерны и для растворов дендримеров. Вблизи поверхности молекул формируется двойной электрический слой, а конформация молекул дендримера в растворе существенно зависит от характера растворителя и от pH или ионной силы раствора (рис. 4).

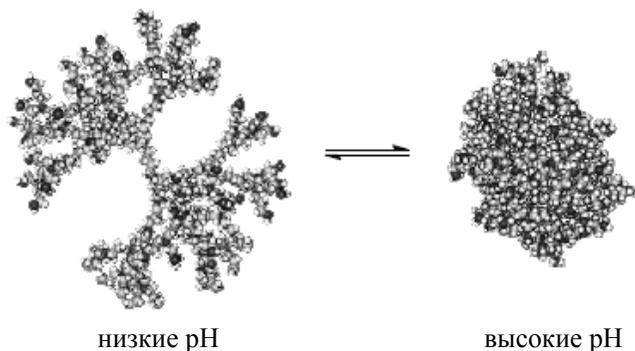


Рис. 4. Конформации amino-функционализованного поли(пропиленимин) дендримера при различных pH (источник: B.Coussens, DSM Research, The Netherlands)

Поведение различных участков дендримерных молекул может моделировать свойства некоторых природных соединений. Так, микроокружение внутренних пустот некоторых дендримеров служит моделью центров активности энзимов.

3. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Характерным признаком образования мицелл ПАВ является излом зависимостей «свойство – концентрация». В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления и другие (рис. 5). Наличие излома можно объяснить следующим образом. По достижении ККМ введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономера остается неизменной. Поэтому, например, вклад новых порций ионного ПАВ в электрическую проводимость становится иным, нежели до ККМ, поверхностное натяжение не изменяется (монослой на границе раздела вода – воздух уже заполнен), мутность же, незначительная до достижения ККМ, начинает, наоборот, резко возрастать.

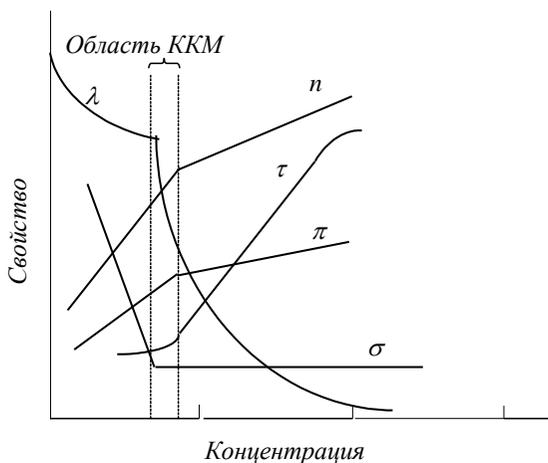


Рис. 5. Зависимость свойств растворов ПАВ от концентрации: λ – молярная электрическая проводимость; n – показатель преломления света; τ – мутность; π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

Можно считать, что ККМ – это минимальная концентрация растворенного поверхностно-активного вещества, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Согласно

определению, принятому ИЮПАК, ККМ – это сравнительно узкий интервал концентраций, обозначающий предел, ниже которого мицеллы практически не обнаруживаются, а выше которого практически все добавляемое ПАВ образует мицеллы. Можно также определить ККМ как узкий диапазон, в котором зависимости многих свойств растворов ПАВ от концентрации претерпевают существенные изменения. Нужно, однако, иметь в виду, что излом не всегда соответствует ККМ и не обязательно свидетельствует о мицеллообразовании.

Известны десятки методов определения ККМ, и для данного ПАВ разные методы при умелом их применении дают сравнительно близкие значения ККМ. Наиболее распространены методы определения ККМ, основанные на измерении поверхностного натяжения, электрической проводимости, плотности, показателя преломления, скорости звука, осмотического давления, понижения температуры замерзания воды, давления пара растворителя, мутности, вязкости, растворимости ПАВ, а также на определении парциальных мольных объемов.

Многие водорастворимые красители при появлении в растворе мицелл могут связываться ими (в частности, адсорбироваться на их поверхности). При этом, вследствие изменения ближнего окружения хромофорной системы, может измениться спектр поглощения или/и флуоресценции. Изменения окраски могут фиксироваться даже визуально, что и используется для определения ККМ.

В свою очередь, нерастворимые в воде красители могут «коллоидно растворяться» лишь в присутствии мицелл; водный раствор ПАВ, находящийся в контакте с твердой фазой красителя, окрашивается лишь при достижении ККМ.

Особенно распространено для определения ККМ использование измерений поверхностного натяжения (рис. 6).

На начальной стадии мицеллообразования, при концентрациях вблизи ККМ, мицеллы обычно сферичны, и коллоидная система практически монодисперсна. При более высоких концентрациях ПАВ возможен рост мицелл и изменение их формы.

Количество мономеров ПАВ, связанных в агрегат (ассоциат), называется *числом агрегации* (N_{agr}). Существует ряд методов экспериментальной оценки значений N_{agr} . Весьма распространено использование светорассеяния, например, определение мутности τ . При массовых (г/л) концентрациях $c > ККМ$ можно оценить мицеллярную массу $M_{миц}$ по уравнению Дебая:

$$\frac{H(c - ККМ)}{\tau - \tau_{ККМ}} = \frac{1}{M_{миц}} + 2A_2(c - ККМ), \quad (6)$$

где H – константа, A_2 – второй вириальный коэффициент, характеризующий энергию взаимодействия мицелл с растворителем, $\tau_{ККМ}$ – мутность

раствора до ККМ (см. также рис. 5). Поскольку мицеллярная масса является суммой молярных масс всех составляющих мицеллы, то, зная $M_{миц}$, нетрудно оценить значения $N_{агр}$. Для мицелл, которые образуются вблизи ККМ, $N_{агр}$ обычно составляет от 20–30 до 100–200, но иногда достигает нескольких тысяч.

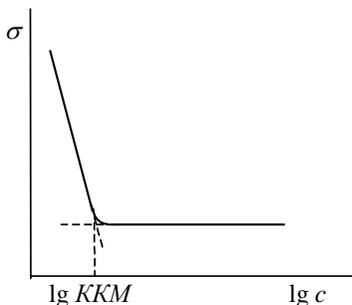


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения раствора от логарифма концентрации ПАВ

Для выяснения причин мицеллообразования рассмотрим состояние мономерной молекулы или иона коллоидного ПАВ. Например, для иона *n*-додецилтриметиламмония длина углеводородного радикала составляет 1.7 нм, а объем 0.35 нм^3 . При концентрации ниже ККМ бромид додецилтриметиламмония полностью диссоциирует и существует поэтому в виде ионов. Такие ПАВ называют ионными (катионными и анионными), а также «коллоидными электролитами». Вследствие гидрофобного взаимодействия вокруг длинного углеводородного радикала происходит уплотнение ажурной структуры воды и создается «льдоподобная» область (рис. 7).

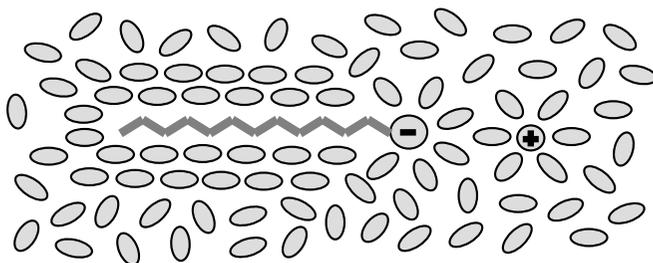


Рис. 7. Мономер ионного ПАВ в воде: «льдоподобная» область воды вокруг углеводородного радикала

Исследования объемных свойств разбавленных растворов ПАВ в целом подтверждают, что гидратация мономеров носит в значительной мере гидрофобный характер, хотя гидратация гидрофильной части, особенно в случае ионных ПАВ, диссоциирующих на ионы, также вносит свой вклад. Если углеводородный радикал достаточно длинный, то становится возможной ассоциация мономеров ПАВ в мицеллы, в которых углеводородные радикалы «спрятаны» от воды и сольватируют друг друга. Порции добавляемого ПАВ идут на образование новых мицелл, а в ряде случаев – на укрупнение уже существующих.

Итак, движущей силой образования надмолекулярных структур (ассоциатов ПАВ) есть стремление воды «избавиться от чужеродных тел», т. е. гидрофобные взаимодействия. Возникающая при этом мицелла представляет собой «каплю масла» (углеводородные радикалы), окруженную гидратированной оболочкой из гидрофильных групп. В дисперсионной среде концентрация молекулярно растворенных мономеров остается неизменной; поэтому значение ККМ может рассматриваться как мономерная растворимость.

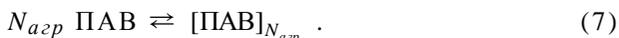
В случае ионных ПАВ, которые вследствие диссоциации существуют в растворе в виде отдельных ионов, электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп сделало бы невозможным существование ассоциатов. Однако включение в состав гидрофильной оболочки определенного количества противоионов (например, ионов Vg^- в случае додецилтриметиламмония, ионов Na^+ в случае додецилсульфата и т. п.) устраняет это препятствие. Количество прочно связанных противоионов составляет от 50 до 90% от количества ионов ПАВ в ассоциате. В результате на поверхности частиц дисперсной фазы возникает двойной электрический слой (ДЭС). Ионные части ПАВ в ассоциате образуют слой потенциалоопределяющих ионов, прочно связанные противоионы – адсорбционный слой, или слой Штерна, а другие противоионы распределены в диффузной части гидросферы. Следовательно, при мицеллообразовании «коллоидных электролитов» играют роль и электростатические взаимодействия.

Таким образом, есть определенное сходство такой структуры с мицеллой лиофобного золя (роль агрегата в случае мицелл ПАВ играет совокупность углеводородных «хвостов»). Впрочем, если в случае лиофобных зольей мицеллой принято называть коллоидную частицу (гранулу) вместе с окружающей ее диффузной частью ДЭС, т. е. в целом электрически нейтральное образование, то в физико-химии коллоидных ПАВ словом «мицелла» чаще обозначают только частицу дисперсной фазы – ассоциат из ионов ПАВ и плотно связанных с ними противоионов, т. е. частицу заряженную. Имеются данные о значениях электрокинетического потенциала для мицелл ионных ПАВ. Обычно это величина порядка нескольких десятков милливольт.

Существенно, что начало мицеллообразования носит скачкообразный характер – до критической концентрации мицеллы в растворе не обнару-

живаются, а после нее все добавляемое ПАВ идет на образование мицелл. Причина заключается в *кооперативном, коллективном* характере мицеллообразования. Как уже отмечалось, числа агрегации довольно велики. Так, для сферических мицелл додецилсульфата натрия $N_{agr} = 62$ (среднее значение, по данным разных авторов), а для сферических мицелл лаурата, мирилата и пальмитата натрия ($C_{11}H_{23}COONa$, $C_{13}H_{27}COONa$, $C_{15}H_{31}COONa$) значения N_{agr} равны 50, 95 и 170, соответственно. В то же время, системы вблизи ККМ практически монодисперсны; это означает, что при мицеллообразовании сразу же возникают именно большие ассоциаты. Это может объясняться тем, что для оптимального «экранирования» длинных углеводородных радикалов от воды необходимы вполне определенные значения N_{agr} . Доказано, что в некоторых случаях образуются малые предмицеллярные ассоциаты (обычно димеры). Возможность образования последних надо учитывать при экспериментальном определении ККМ, например, методом электрической проводимости. Вообще же для дальнейшего изложения допустимо принять, что до ККМ мицеллы отсутствуют вовсе.

С другой стороны, молекулы или ионы ПАВ, составляющие мицеллы, находятся в состоянии динамического (подвижного) равновесия с мономерами ПАВ в водной фазе. Скорость обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с. Для описания мицеллообразования предложены две приблизительно равноценные модели. Первая основана на представлении о мицеллах как о «псевдофазе», вторая, «квазихимическая», трактует мицеллообразование как возникновение крупной комплексной частицы:



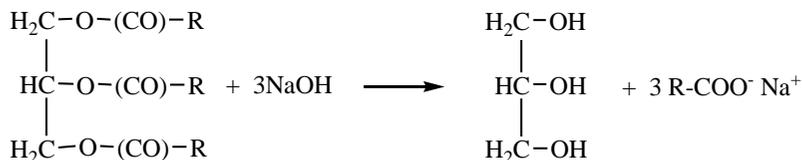
Применение закона действия масс позволяет связать число мицелл в единице объема N с константой равновесия мицеллообразования, $K_{миц}$, и равновесной концентрацией мономеров ПАВ в растворе, $x_{ПАВ}$:

$$\frac{N}{N_A} = K_{миц} \cdot (x_{ПАВ})^{N_{agr}} \quad (8)$$

(N_A – число Авогадро). Поскольку значение N_{agr} велико, то в ходе мицеллообразования небольшое увеличение $x_{ПАВ}$ приводит к резкому увеличению N , что качественно объясняет узость интервала концентраций, в котором происходит переход от раствора мономеров ПАВ к мицеллярному раствору.

4. Разновидности коллоидных ПАВ и значения их ККМ

Существует целый ряд поверхностно-активных веществ природного происхождения, из которых прежде всего нужно отметить «мыла», т. е. соли (обычно натриевые или калиевые) жирных кислот, например, олеат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}^- \text{Na}^+$. Мыла издавна получали из естественных жиров или масел путем их щелочной варки, например:



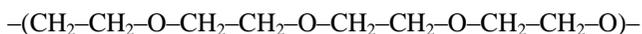
Парафиновые или олефиновые остатки R содержат обычно от 10 до 20 углеродных атомов. Для получения мыла можно использовать также технический стеарин – смесь пальмитиновой и стеариновой кислот ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), получаемых из кокосовых орехов и пальмовых зерен. Поверхностно-активными свойствами обладают также соли нафтеновых кислот, получаемые из нефти. Подобными приемами было получено множество анионных ПАВ, однако, ввиду малой растворимости кальциевых и магниевых солей высших кислот, применимость таких ПАВ ограничена. Поэтому большее распространение получили продукты сульфирования углеводородов, прежде всего – алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты.

Наряду с наименованиями по Женевской номенклатуре приняты также тривиальные названия ПАВ. Так, очень распространенный в научных исследованиях и для прикладных целей *n*-додецилсульфат натрия, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$, часто называют лаурилсульфатом натрия. Специальные названия особенно характерны для высших карбоновых кислот с четным числом атомов углерода (или с нечетным числом, если не учитывать группы COOH). Это связано с их распространенностью в жирах и маслах животного и растительного происхождения.

Из анионных ПАВ известны также тиосульфаты, фосфаты, соли желчных кислот (например, холат натрия) и другие соединения.

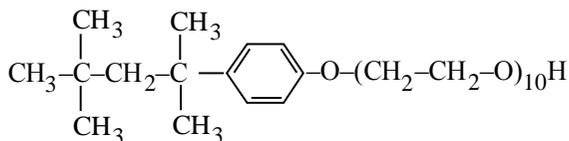
В наше время синтезировано множество катионных ПАВ, главным образом четвертичных аммониевых солей, таких, как упоминавшийся *n*-додецилтриметиламмоний бромид, или, например, *n*-цетилтриметиламмоний бромид, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$, а также ПАВ на основе пиридиниевых солей и четвертичных фосфониевых солей.

Кроме этих двух классов ПАВ (анионных и катионных) известен обширнейший класс неионных, или неионогенных ПАВ. Их гидрофильными частями являются не компактные ионные группировки, а электронеутральные оксиэтиленовые цепочки:

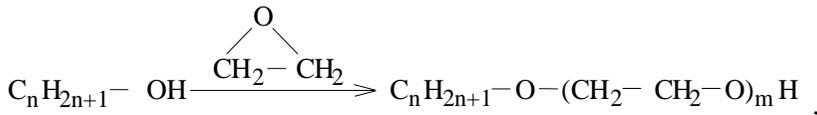


В растворе эти цепочки образуют клубки, связывая молекулы воды. Гидратация осуществляется за счет водородных связей (акцепторами которых являются неподеленные электронные пары атомов кислорода); возможность конформаций оксиэтиленового олигомера обуславливает также и энтропийный фактор гидрофильности цепочки.

Неионные ПАВ являются обычно полиоксиэтиленовыми производными соединений с длинными углеводородными радикалами, например, кислот $C_nH_{2n+1}(CO)O-(CH_2CH_2O)_mH$, спиртов $C_nH_{2n+1}O-(CH_2CH_2O)_mH$, а также метиловые эфиры оксиэтилированных кислот или спиртов $C_nH_{2n+1}(CO)O-(CH_2CH_2O)_mCH_3$, или оксиэтилированные алкилфенолы, например:



Синтез неионных ПАВ осуществляется путем оксиэтилирования:



поэтому их иногда называют «аддуктами» оксида этилена. Такие препараты, как правило, являются смесью гомологов с различным значением *m*. Поэтому степень приближенности каждого из препаратов к индивидуальному веществу зависит от способа очистки.

Значение ККМ является важнейшей характеристикой ПАВ. Этот параметр зависит от природы полярной группы и от строения, прежде всего

– от длины углеводородного радикала. В справочной литературе в настоящее время приводятся значения ККМ для нескольких тысяч ПАВ.

Таблица 1 показывает влияние строения на значение ККМ на примере ПАВ с линейными углеводородными радикалами $-C_{12}H_{25}$. Значения ККМ катионного ПАВ при фиксированном катионе несколько снижаются в последовательности $Cl^- > Br^- > I^-$, что согласуется с обычным «лиотропным рядом» и отражает ослабление гидратированности аниона от хлорида к йодиду.

Варьирование катиона щелочного металла не влечет за собой особенно существенных изменений в значениях ККМ анионных ПАВ $RCOO^- M^+$, $RSO_3^- M^+$, $ROSO_3^- M^+$ ($Li^+ \geq Na^+ \geq K^+ > Cs^+$). Сильнее изменяются значения ККМ при переходе к двухзарядным катионам металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} (здесь значения ККМ для сравнения с ККМ солей однозарядных катионов металлов нужно умножить на 0.5), а также к органическим катионам. Так, для солей додецилсульфата, $C_{12}H_{25}OSO_3^- NR_4^+$ от аммония ($R=H$) до тетрабутиламмония ($R=n-C_4H_9$) ККМ изменяется от 0.0062 до 0.0012 моль/л.

Природа гидрофильной части ПАВ также существенна для формирования значения ККМ. Как видно из таблицы 1, даже при очень большой длине оксиэтиленовой цепочки ($m = 23$) значения ККМ неионных ПАВ на 2 порядка меньше, чем для соответствующих ионных ПАВ с одинаковой длиной гидрофобной части ($n=12$). Напротив, для додецилфосфата натрия значение ККМ на порядок выше, чем у додецилсульфата натрия, что совершенно очевидно связано с большей гидрофильностью двухзарядного аниона $R-O-PO_3^{2-}$, чем однозарядного алкилсульфата. Удвоение же гидрофобной части может привести к снижению ККМ ионного ПАВ на 2 порядка, что видно при сравнении данных для хлоридов додецилтриметиламмония и дидодецилдиметиламмония (табл. 1).

Для додецилбензолсульфоната натрия гидрофобная часть представлена уже не только углеводородным радикалом C_{12} , но включает в себя и арильную группу ($C_{12}H_{25}-C_6H_4-$), в результате ККМ уже в 7.5 раз ниже, чем у додецилсульфоната натрия. Наиболее четко влияние размеров гидрофобной части ПАВ на значение ККМ можно проследить, рассматривая гомологические ряды. Например, для соединений $C_8H_{17}N(CH_3)_3^+ Br^-$ и $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$ значения ККМ при 25 °С равны 0.34 и 0.0009 моль/л, соответственно. Оказывается, существует линейная зависимость между длиной углеводородного радикала и значением ККМ:

$$\lg (\text{ККМ}) = A - Bn . \quad (9)$$

Таблица 1

Значения ККМ некоторых ПАВ в воде

ПАВ	Формула	ККМ, моль/л	t, °C
<i>n</i> -Тридеcanoат калия	$C_{12}H_{25}COO^- K^+$	0.0125	25
<i>n</i> -Тридеcanoат натрия	$C_{12}H_{25}COO^- Na^+$	0.0117	40
<i>n</i> -Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$	0.0083	25
<i>n</i> -Додецилсульфат калия	$C_{12}H_{25}OSO_3^- K^+$	0.008	50
<i>n</i> -Додецилсульфат лития	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Li^+$	0.009	25
<i>n</i> -Додецилсульфат магния	$(C_{12}H_{25}OSO_3^-)_2 Mg^{2+}$	0.00125	30
<i>n</i> -Додецилсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	0.009	20
<i>n</i> -Додецилбензол- сульфонат натрия	$C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^- Na^+$	0.0012	60
<i>n</i> -Додециламмоний хлорид	$C_{12}H_{25}NH_3^+ Cl^-$	0.014	30
<i>n</i> -Додецилтриметил- аммоний хлорид	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Cl^-$	0.016	30
<i>n</i> -Додецилтриметил- аммоний бромид	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^-$	0.0144	25
<i>n</i> -Додецилтрибутил- аммоний бромид	$C_{12}H_{25}N(C_4H_9)_3^+ Br^-$	0.0048	25
<i>n</i> -Додецилтриметиламмоний <i>n</i> -Додецил-сульфат	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ C_{12}H_{25}OSO_3^-$	0.00003	25
<i>n</i> -Додецилпиридиний хлорид	$C_{12}H_{25}-N^+ \text{ (пир.) } Cl^-$	0.016	25
<i>n</i> -Додецилпиридиний бромид	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+ Br^-$	0.014	25
<i>n</i> -Додецилпиридиний йодид	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+ I^-$	0.0045	30
<i>n</i> -Додецил-β-аланат калия	$C_{12}H_{25}-NH-C_2H_4-COO^- K^+$	0.0026	35
«Бридж 35»	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$	0.000062	25
<i>n</i> -Додецилфосфат натрия	$C_{12}H_{25}OPO_3^{2-} (Na^+)_2$	0.057	25
Ди- <i>n</i> -додецилдиметил- аммоний хлорид	$(C_{12}H_{25})_2N(CH_3)_2^+ Cl^-$	0.00018	25

Для большинства ионных ПАВ, как катионных, так и анионных, A обычно составляет 1.5–1.9, $B \approx 0.3$. Здесь напрашивается аналогия с правилом Дюкло – Траубе, согласно которому удлинение цепи в гомологическом ряду на одну группу $-\text{CH}_2-$ увеличивает поверхностную активность ПАВ примерно в 3.2 раза. Это вполне естественно, поскольку величину ККМ можно трактовать как молекулярную растворимость ионного ПАВ: речь идет о работе раздвижения диполей воды, затрачиваемой на внедрение дополнительной группы $-\text{CH}_2-$ в водную фазу. Однако, в то время как поверхностная активность при удлинении углеводородного радикала ПАВ на одну метиленовую группу увеличивается в среднем в 3.2 раза (что отвечало бы значению $B = 0.50$), значения ККМ ионных ПАВ обычно уменьшаются всего в 2 раза ($B = 0.3$). Это связано с электростатическими взаимодействиями, имеющими место при мицеллообразовании.

Электростатические взаимодействия отсутствуют в случае неионных ПАВ, и здесь значение B уже приблизительно равняется $\lg 3$, но линейность зависимости (9) сохраняется на более узком интервале n , чем для ионных ПАВ (обычно лишь до $n = 12$).

Удлинение оксиэтиленовой цепочки при прочих равных условиях ведет, наоборот, к росту значения ККМ. Например, для ПАВ типа $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ значения ККМ (в моль/л) составляют:

m	9.5	10.5	15	20	30	100
ККМ	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.001

Если при большой длине оксиэтиленовой цепочки углеводородный радикал короткий, то значения ККМ настолько возрастают, что мицеллообразование может и не происходить, и такое ПАВ в растворе приобретает свойства полиэтиленгликоля.

Вообще, соотношение гидрофильной и гидрофобной частей должно определять поведение ПАВ в растворах. Например, для серии неионных ПАВ можно проследить влияние отношения числа оксиэтиленовых звеньев и числа углеродных атомов в гидрофобной части, m/n , на целый ряд свойств (растворимость в воде и в органических растворителях, константа распределения между водой и растворителями, которые практически не смешиваются с водой, межфазное натяжение, теплота адсорбции, ККМ и другие). Однако наиболее распространенной характеристикой гидрофильно-гидрофобного (иначе гидрофильно-олеофильного, или гидрофильно-липофильного) баланса являются «числа ГЛБ», отражающие способность данного ПАВ к эмульгированию прямых и обратных эмульсий (масло/вода и вода/масло, соответственно).

Эта шкала была предложена более полувека назад У. Гриффином, который вычислял значения ГЛБ неионных ПАВ как долю от общей молекулярной массы, которая приходится на гидрофильную часть молекулы ПАВ, выраженную в % и разделенную на 5.

Значения чисел ГЛБ смесей ПАВ вычисляются по аддитивной схеме, и на основании этих данных разрабатываются оптимальные рецептуры эмульгаторов, причем и соответствующее «масло» также характеризуется определенным значением ГЛБ. Индивидуальные ПАВ или смеси ПАВ с низкими значениями ГЛБ стабилизируют обратные эмульсии, а с высокими значениями – прямые.

Со временем были разработаны методики экспериментальной оценки ГЛБ методами ядерного магнитного резонанса и газожидкостной хроматографии. Цель создания шкалы ГЛБ – получение некой количественной характеристики для выбора наиболее подходящего эмульгатора. Однако этой эмпирической шкале часто пытались придать и более глубокий смысл. Так, Дж. Дэвис предположил, что вклады различных функциональных групп в значения ГЛБ аддитивны, и нашел соответствующие «групповые числа» из данных о скоростях разрушения прямых и обратных эмульсий (табл. 2). Результирующее значение вычисляется по формуле:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{гидрофильн}} + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{гидрофобн}}. \quad (10)$$

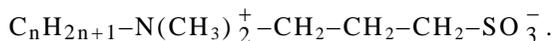
Так, значение ГЛБ для олеиновой кислоты равно 1; для «бриджа 35» (табл. 1) – 10.8; для олеата натрия – 18; а для додецилсульфата натрия – 40.

Таблица 2

Групповые числа ГЛБ			
Группа	ГЛБ	Группа	ГЛБ
–O–SO ₃ Na	38.7	–CH ₃	–0.475
–COOK	21.1	–CH ₂ –	–0.475
–COONa	19.1	=CH–	–0.475
–COOH	2.1	—CH—	–0.475
–OH	1.9		
–O–	1.3	–CH ₂ –CH ₂ –O–	0.33

Помимо рассмотренных выше ПАВ довольно распространены фторсодержащие соединения (фторирование углеводородного радикала повышает гидрофобность и снижает значение ККМ). Известны ионные ПАВ, содержащие разветвленный радикал, а также различающиеся по

ложением гидрофильной группы. В наше время все чаще применяются и цвиттерионные ПАВ типа:



Значения ККМ такого ПАВ для $n = 12$ приведены в таблице 1. Типичным амфолитным ПАВ является *n*-додецил- β -аланин, молекула которого электронеутральна в «изоэлектрическом» состоянии:



а в достаточно кислой и щелочной средах превращается в катион или анион, соответственно. В случае ПАВ-амфолитов и ПАВ-кислот (карбоновые кислоты и алкилфосфорные кислоты с длинным радикалом $C_nH_{2n+1}-$, холевая кислота) и их солей на процесс мицеллообразования оказывает существенное влияние значение рН раствора.

Вообще, в настоящее время известны десятки различных типов ПАВ. Существуют ПАВ, молекулы которых содержат две гидрофильные группы и два гидрофобных радикала. Синтезированы также ионные ПАВ, молекулы которых содержат, помимо ионной части и углеводородного радикала, еще и оксиэтиленовую цепочку $-(CH_2CH_2O)_m-$. Модификация химического строения синтетических ПАВ вызвана стремлением получить новые ПАВ, которые бы по тем или иным свойствам превосходили ранее известные.

5. Термодинамика мицеллообразования коллоидных ПАВ

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для процесса мицеллообразования может быть записано следующим образом:

$$\Delta G_{миц} = \Delta H_{миц} - T\Delta S_{миц} . \quad (11)$$

Если на сравнительно узком интервале температур считать значения ΔH и ΔS постоянными, то их можно оценить как параметры температурной зависимости логарифма ККМ. Действительно, если для мицеллообразования принять псевдофазную модель и использовать вместо активности концентрации, то:

$$\Delta G_{миц} = RT \ln(\text{ККМ}) . \quad (12)$$

Так, среднюю оценку теплового эффекта мицеллообразования на данном интервале температур при постоянном давлении можно получить с помощью выражения (13), вытекающего из уравнения Вант-Гоффа:

$$\Delta H_{миц} = -2.303RT_{миц}^2 \frac{d(\lg \text{ККМ})}{dT} . \quad (13)$$

В мицеллообразовании важную роль играют электростатические и гидрофобные взаимодействия, когезия углеводородных радикалов и их конформации, а также гидратация гидрофильных частей (в случае неионных ПАВ – конформация оксиэтиленовых цепочек). В случае ионных ПАВ возникает двойной электрический слой. Перечисленные эффекты в итоге компенсируют избыточную свободную энергию вновь возникающей поверхности, в том числе и путем снижения межфазного натяжения σ . Упрощенно можно считать, что значение энтальпии характеризует химическое взаимодействие ПАВ в растворе, а значение энтропии – структурные факторы, в том числе гидрофобные взаимодействия. Так, для рассмотренных выше неионных ПАВ $\Delta H_{миц} > 0$, но значения $\Delta S_{миц}$ велики, что и предопределяет довольно низкие значения ККМ. Для ионных ПАВ обычно $\Delta H_{миц} < 0$, а значения $\Delta S_{миц}$ несколько ниже, чем для неион-

ных. Такое отличие нужно считать проявлением электростатических взаимодействий.

В то время как в мицеллах ионных ПАВ отталкивание гидрофильных частей мономеров вызвано электростатическими силами, в случае мицелл неионных ПАВ оно обеспечивается осмотическим эффектом (повышение концентрации в периферической части мицелл).

Внутри мицелл конформационная энтропия углеводородных цепочек повышается по сравнению с их состоянием в воде. Однако возникновение очень больших мицелл привело бы к слишком большой убыли энтропии, не компенсирующейся указанными конформациями и «высвобождением» воды в объемной фазе. Поэтому в результате образуются мелкие мицеллы.

Удлинение углеводородных радикалов ионных ПАВ приводит к росту значений N_{agr} , поскольку таким путем достигается экранирование гидрофобной части от воды. Так, для $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3^+ Br^-$ N_{agr} составляет 36, а для $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$ – 169. Удлинение же оксиэтиленовой цепочки неионных ПАВ (при неизменной длине углеводородного радикала) позволяет обеспечить экранирование гидрофобной части при меньших значениях N_{agr} . Так, значение N_{agr} составляет 373 для $C_8H_{17}-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_8H$ и 35 – для $C_8H_{17}-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_{20}H$.

При больших числах агрегации речь идет обычно лишь о средних значениях N_{agr} , и полидисперсность коллоидной системы становится явно выраженной.

При рассмотрении таблицы 1 возникает вопрос: почему значения ККМ некоторых ПАВ приведены не при 25 °С или при комнатной (18–20 °С) температуре, а при более высокой? Оказывается, мицеллообразование становится возможным лишь выше некоторой критической, пороговой температуры. Резкое повышение растворимости ионного ПАВ в воде при достижении этой температуры впервые обнаружил Ф. Крафт (1895 г.). Эта температура называется *точкой Крафта* (T_{Kp}), но фактически это не точка, а узкая область температур. Практически это означает, что при температурах, которые превышают T_{Kp} даже на несколько градусов, почти любое количество ионного ПАВ переходит в раствор (рис. 8). Резкое повышение растворимости при $T > T_{Kp}$ связано с тем, что в этих условиях уже начинается мицеллообразование.

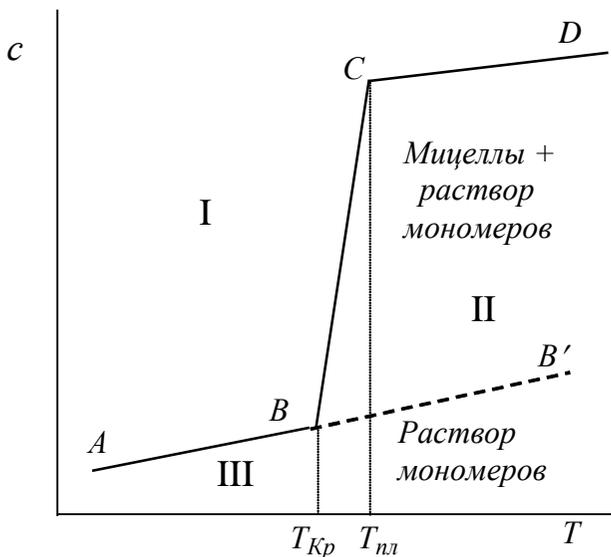


Рис. 8. Зависимость растворимости ионного ПАВ от температуры

При температуре ниже T_{Kp} в водном растворе нет предпосылок для образования мицелл: очевидно, энтропийный фактор еще не обеспечивает достаточного вклада в ΔG процесса мицеллообразования. По достижении T_{Kp} создаются условия для мицеллообразования, за счет которого линия растворимости резко, почти вертикально, поднимается вверх (BC). В то же время рост значения ККМ («мономерной растворимости») с температурой совсем не столь велик (ABB'). Таким образом, на рис. 6 область I отвечает существованию твердого ПАВ или его кристаллогидратов, II – область мицеллярного раствора, а III – область истинного раствора, в котором ПАВ существует в виде отдельных ионов. Сверху область растворимости ($ABCD$) ограничена областью существования кристаллогидратов в условиях дефицита воды.

Точку Крафта (B) можно рассматривать как тройную точку на диаграмме состояния системы, в которой сосуществуют ионы, мицеллы и кристаллы ПАВ. Можно точку Крафта также считать нижней температурной границей существования мицеллярной области. Если же рассматривать мицеллообразование как процесс выделения из пересыщенного раствора новой высокодисперсной фазы, то переход из области I в область II – это процесс фазового перехода ПАВ из гидратированных кристаллов в жидкую фазу. Тогда T_{Kp} – это точка плавления кристаллогидратов, которые находятся в равновесии с раствором.

Чем короче углеводородный радикал ионного ПАВ, тем выше растворимость и тем ниже T_{Kp} , и чем длиннее радикал, тем выше T_{Kp} . Так, для анионных ПАВ $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ и $C_{14}H_{29}OSO_3^- Na^+$ значения T_{Kp} равны 16 °С и 30 °С соответственно.

Мицеллы не подходят под классическое определение фазы, поскольку включают конечное число молекул и не являются однородными, и потому обозначаются терминами «псевдофаза», или «микрофаза». Однако, по А. А. Абрамзону, сам вид диаграммы (рис. 8) показывает, что мицеллы можно рассматривать как фазу: «наличие точки плавления геля означает, что имеет место внезапное резкое увеличение растворимости выше очень узкой области температур». Правило фаз Гиббса в обычной форме

$$f = K - \Phi + 2 \quad (14)$$

(f – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число фаз) для раствора ПАВ при постоянном давлении приобретает вид:

$$f = 3 - \Phi . \quad (15)$$

Тогда в точке B , где сосуществуют три фазы (твердая фаза – набухший гель, истинный раствор ионного ПАВ и мицеллы), $f = 0$.

Однако все же линия BC не является точно вертикальной, что может быть объяснено с привлечением квазихимической модели, которая трактует образование мицелл как химическую реакцию (ур. 7).

Строго говоря, поскольку в мицеллярной системе есть границы раздела фаз с искривленной поверхностью, применение правила фаз Гиббса в обычной форме (14) некорректно, поскольку число 2 в правой части уравнения появляется вследствие предположения об одинаковости как температуры, так и давления во всех точках равновесной системы. Если дисперсные фазы вообще не учитывать при подсчете числа фаз, то в области Крафта $f = 2$, что отвечает линии BC .

Впрочем, исходя из критерия лиофильности Ребиндера–Щукина (ур. 4, 5), значение σ на границе раздела мицелла – вода достигает 0.01–0.001 мДж/м², что приводит к значениям лапласовского давления порядка $\sim 10^3 - 10^4$ Па, т. е. существенно ниже атмосферного, даже для самых мелких сферических мицелл. При существенно более высоких значениях σ правило фаз Гиббса необходимо записывать в форме $f = K - \Phi + 3$.

Во всех случаях T_{Kp} можно считать точкой сосуществования трех фаз, включая псевдофазу.

Для неионных ПАВ существование температуры Крафта не характерно. Большинство этих веществ при комнатной температуре являются жидкостями и неограниченно смешиваются с водой. Значения же ККМ в

них обычно настолько малы ($\leq 10^{-4}$ моль/л), что оказываются ниже растворимости неионного ПАВ в воде. Повышение температуры ослабляет гидратацию оксиэтиленовых групп, что способствует укрупнению мицелл, и при некоторой температуре наступает помутнение, а затем и разделение фаз. Эта температура называется *точкой помутнения* ($T_{\text{помутн}}$). У неионных ПАВ с очень длинным углеводородным радикалом могут быть характерны и $T_{\text{Кр}}$ и $T_{\text{помутн}}$. Таким образом, в отличие от ионных ПАВ, здесь существует не нижняя, а верхняя температурная граница. Чем длиннее оксиэтиленовая цепочка ПАВ, тем выше $T_{\text{помутн}}$. Растворы ПАВ, имеющих очень большую гидрофильную часть, могут оставаться прозрачными даже при 100 °С.

6. Строение мицелл ПАВ. Полиморфизм мицелл

На начальной стадии мицеллообразования в водном растворе, вблизи ККМ, обычно образуются сферические мицеллы одинаковых размеров.

На рис. 9 дано строение типичной мицеллы на примере анионного ПАВ; наличие поверхностного заряда обеспечивает хорошую гидратацию мицелл. Толщина плотной части ДЭС (области Штерна) составляет доли нанометров, диффузная часть ДЭС простирается вглубь непрерывной водной фазы на десятки нанометров. Введение в раствор электролитов (например, NaCl) приводит, в соответствии с теорией ДЭС, к сжатию диффузной части. Если добавляемый в систему электролит содержит противоионы другого типа (например, в случае мицелл додецилсульфата натрия – ионы H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , $N(CH_3)_4^+$ и т.п.), то наряду со сжатием диффузной области ДЭС устанавливается ионообменное равновесие в адсорбционном слое, причем доля того или другого противоиона от общего количества плотно связанных ионов определяется его местом в стандартном лиотропном ряду.

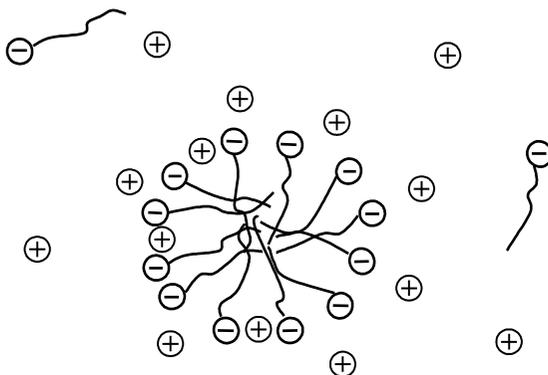


Рис. 9. Структура сферической мицеллы ионного ПАВ в воде

Классическая модель Хартли трактует мицеллу коллоидного ПАВ как «сферическую каплю масла» в гидрофильной оболочке. Но это справедливо лишь в первом приближении. Хотя жидким углеводородам вообще свойственна некоторая упорядоченность, жидкое состояние углеводород-

ных радикалов в мицелле отличается от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп углеводородные хвосты частично фиксированы, и вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобно жидким пленкам.

Свойства мицеллярных растворов коллоидных ПАВ хорошо объясняет «блочная» модель П. Фромхерца (1981), согласно которой «мгновенная картина» мицеллы ионного ПАВ – плотноупакованный куб, собранный из блоков, причем углеводородные части в определенной мере контактируют с водой. Вследствие усреднения во времени движений (поступательных, вращательных, колебательных) составляющих мицеллу частей она в ходе экспериментальных исследований проявляет себя как сферическая частица. Ядро же не является абсолютно «сухим», т. е. обезвоженным. В итоге утвердилось представление о мицеллах как о *сильно разупорядоченных и гидратированных пористых кластерах*.

Строение сферической мицеллы неионного ПАВ представлено на рис. 10. Углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть представляет собой «мантию» из сильно скрученных оксиэтиленовых цепочек $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m$. Переплетение и скручивание оксиэтиленовых цепочек наиболее выгодно для взаимодействия с молекулами воды, прежде всего за счет водородных связей, образованных атомами водорода воды с атомами кислорода оксиэтиленовой цепочки.

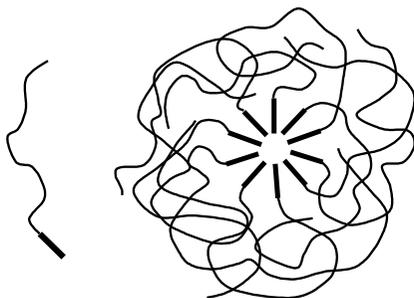


Рис. 10. Структура сферической мицеллы неионного ПАВ

Экспериментально доказано, что форма мицелл коллоидных ПАВ бывает не только сферической. Легко понять, что начиная с определенных размеров сферические мицеллы уже невозможны, поскольку полярные группы будут входить во внутреннюю углеводородную часть мицеллы. Различают три основных типа мицелл (рис. 11):

– сферические мицеллы («мицеллы Хартли», рис. 11а);

– пластинчатые и дискообразные мицеллы («мицеллы МакБена», рис. 11б);

– палочкообразные, или стержнеобразные, или цилиндрические мицеллы («мицеллы Дебая», рис. 11в).

Кроме трех основных типов мицелл существует и ряд промежуточных. Все эти типы мицелл есть разновидности надмолекулярных структур, результат гидрофобного взаимодействия.

Существование анизометрических мицелл доказано многими методами, в том числе рентгенографическим, оптическим, реологическим, кондуктометрическим и другими. Так, пластинчатые мицеллы были идентифицированы главным образом по данным о дифракции рентгеновских лучей, палочкообразные – на основе данных о рассеянии света, эллипсоидальные – из исследования двойного лучепреломления. Широко применяются малоугловое рассеяние нейтронов и электронная микроскопия быстрозамороженных растворов.

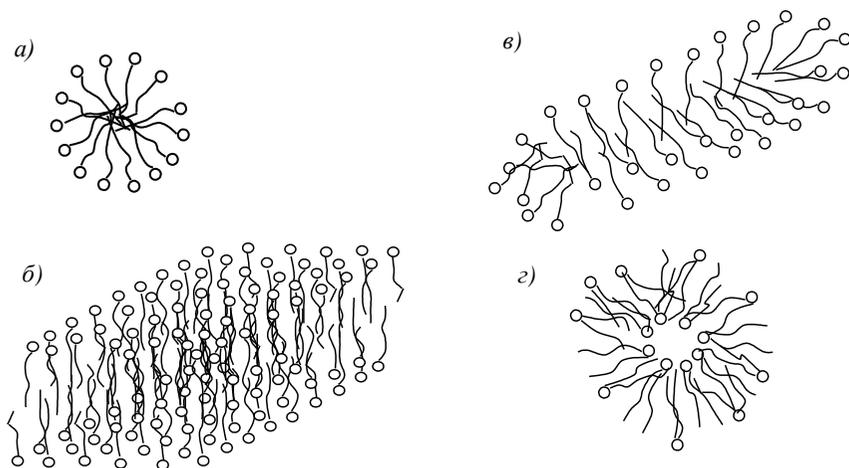


Рис. 11. Разные типы мицеллярных структур

Цилиндрические и пластинчатые мицеллы представляют собой соответственно одномерно-протяженные и двумерно-протяженные коллоидно-химические объекты. Они могут, в принципе, разрастаться в длину (а пластинчатые – даже по двум измерениям), в чем их отличие от сферических мицелл, для которых значения N_{agr} ограничены.

Пластинчатая мицелла представляет собой двойной слой (бислой, или «ламелла», т. е. пластинчатая структура) молекул или ионов ПАВ, ориентированных гидрофильными частями в водную фазу. Изгибаясь,

анизометрические мицеллы в растворе становятся «червеобразными» или «ленточными». Бислой может также сворачиваться, превращаясь в так называемую «везикулу», структуру, внутри которой сохраняется вода (рис. 11z).

Различные типы мицелл характерны, во-первых, для разных типов ПАВ. Так, хорошо известно, что в силу структурных ограничений для ПАВ с двумя углеводородными хвостами предпочтительна ламеллярная структура ассоциатов и возникновение везикул. Во-вторых, одно и то же ПАВ под влиянием разных факторов может образовывать мицеллы разной формы, что позволяет говорить о *полиморфизме* мицелл. Вообще говоря, словом «полиморфизм» (по-гречески – «многообразие форм») сейчас принято обозначать способность твердых тел или жидких кристаллов существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе; взаимопревращения между такими полиморфными модификациями называются *полиморфными переходами*.

Главным фактором, способствующим превращению сферических мицелл в анизометрические, есть концентрация ПАВ; для ионных ПАВ характер полиморфных переходов очень сильно зависит как от природы противоиона, так и от добавок электролитов. Последние часто способствуют образованию стержнеобразных мицелл Дебая. Особенно резкие изменения наблюдаются при добавках к растворам катионных ПАВ органических противоионов (например, салицилата, тозилата и др.): растворы становятся настолько структурированными уже при концентрациях ПАВ $\approx 10^{-3}$ моль/л, что не вытекают из колбы при ее переворачивании.

Полиморфизм мицелл очень сильно сказывается на вязкости растворов, поэтому вискозиметрия широко применяется для выяснения формы коллоидных частиц. В простейшем случае, для сравнительно разбавленных водных растворов коллоидных ПАВ, справедливо уравнение Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi), \quad (16)$$

где η – вязкость коллоидного раствора, η_0 – вязкость воды при той же температуре, φ – объемная доля дисперсной фазы, α – коэффициент формы (для сферических частиц $\alpha = 2.5$). В концентрированных растворах ПАВ это уравнение уже неприменимо; при дальнейшем увеличении концентрации вязкость возрастает необычайно резко, и в конечном счете возникают жидкокристаллические и структурированные системы. П. А. Ребиндер с сотрудниками показал это еще в 50-х годах XX в. на примере олеатов натрия и аммония (ион NH_4^+ гидратирован хуже, чем

ион Na^+ , и вследствие этого мицеллы олеата аммония более склонны образовывать гибкие ленты).

Одной из причин превращения сферических мицелл в эллипсоидальные, стержнеобразные, червеобразные, пластинчатые, ленточные и другие структуры с явно выраженной асимметрией является взаимодействие (отталкивание) диффузных частей двойных электрических слоев: при дальнейшем сохранении сферической формы мицелл их ДЭС перекрывались бы слишком сильно. Кроме того, благодаря когезионным взаимодействиям в одномерно- и двумерно-протяженных структурах углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу, т. е. более упорядоченно, чем в сферических мицеллах. Такая компактность создает возможности для растворения новых порций ПАВ.

Термодинамическая устойчивость и обратимость в таких системах сохраняется, и можно считать, что каждой концентрации коллоидного ПАВ отвечает определенное состояние сложного равновесия, например:

СФЕРИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ \rightleftharpoons ЭЛЛИпсоИДЫ \rightleftharpoons ЦИЛИНДРЫ \rightleftharpoons ЛЕНТЫ (17)

Область концентраций, в которой происходит преобразование сферических мицелл в анизометрические, часто называют «второй критической концентрацией мицеллообразования» и обозначают как ККМ_2 , подразумевая, что «обычная» ККМ есть ККМ_1 . И действительно, на зависимости ряда свойств растворов ПАВ (например, электрической проводимости) от $c_{\text{ПАВ}}$ есть второй изгиб (рис. 12). Так, для олеата натрия: $\text{ККМ}_1 = 0.001$ моль/л, а $\text{ККМ}_2 = 0.2$ моль/л. Однако превращение происходит уже не так скачкообразно, как при образовании сферических мицелл из мономеров ПАВ.

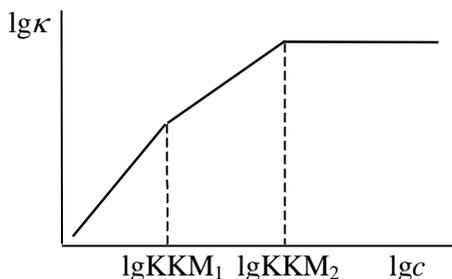


Рис. 12. Зависимость логарифма удельной электрической проводимости растворов ионных ПАВ от логарифма концентрации

Многие объекты, которые рассматриваются в данном пособии, при достаточной концентрации дисперсной фазы приобретают в целом жидкокристаллические свойства.

Жидкокристаллическое состояние – это такое состояние вещества, в котором оно имеет структуру и свойства, промежуточные между свойствами твердого кристалла и жидкости. Несмотря на отсутствие трехмерного дальнего порядка, жидкокристаллические системы проявляют спонтанную анизотропию многих свойств (оптических, электрических, магнитных), а также способность к изменению этих свойств при внешнем воздействии (слабые электрические и магнитные поля, механические усилия, нагрев). Эти свойства *жидких кристаллов* широко используют в технике, например, при формировании изображения на дисплеях систем обработки информации, в буквенно-цифровых индикаторах, оптических затворах и во многих других устройствах.

Водные растворы мыл, липидов, белков и ДНК могут обладать двойным лучепреломлением, оптической активностью и ценными электрооптическими свойствами. Причина такого поведения заключается в том, что структурными единицами здесь являются надмолекулярные образования типа сферических, цилиндрических (стержнеобразных), пластинчатых (дискообразных) и других частиц, имеющих к тому же тенденцию располагаться преимущественно параллельно друг другу.

Уже в мелких сферических мицеллах есть ряд признаков жидкокристаллического состояния. Однако мицеллярные растворы в целом при концентрациях коллоидных ПАВ, близких к ККМ, остаются системами изотропными. Рост концентрации коллоидных ПАВ в воде обычно, после стадии преобразования сферических мицелл в цилиндрические и пластинчатые, приводит к обратимому образованию сплошных гелеобразных систем:

РАСТВОР МОНОМЕРОВ ПАВ \rightleftharpoons МИЦЕЛЛЯРНЫЙ РАСТВОР \rightleftharpoons ГЕЛЬ (18)

Помимо концентрации ПАВ, на эти переходы влияют температура, добавки электролитов и неэлектролитов, а иногда и рН. Гель, возникающий при очень высокой концентрации ПАВ, представляет собой структурированную систему, уже в целом обладающую жидкокристаллическими свойствами. По своим механическим свойствам жидкокристаллические системы занимают промежуточное место между истинными жидкостями и твердыми телами. Особенно это проявляется в резком увеличении вязкости. Уже при концентрации ПАВ 7–8 % раствор может загустевать вследствие появления сплошных мицеллярных слоев.

Переходы осуществляются последовательно через несколько различающихся по структуре промежуточных псевдофаз, называемых *мезо-*

морфными фазами, или *мезофазами* («мезоморфное» состояние – это промежуточное состояние, от греческого слова «мезос» – промежуточный). По анизотропии они близки к кристаллам, по подвижности (текучести) – к жидким телам. Для жидкокристаллических систем на основе коллоидных ПАВ характерны следующие основные типы мезофаз:

– гексагональная упаковка цилиндрических мицелл, которая переходит в двумерно-гексагональные сплошные структуры («средняя» мезоморфная фаза, называемая иногда *смектической*, от греческого слова «смегма», т. е. «мыло»);

– пластинчатая, ламеллярная мезоморфная фаза, образованная гибкими параллельными пластинами, называемая также *нематической* («нема» по-гречески – нить).

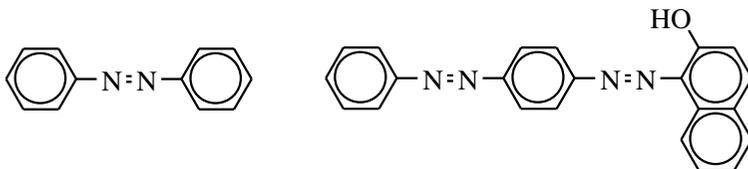
Обе фазы являются высоковязкими и оптически анизотропными.

7. Явления солюбилизации, связывания и мицеллярного катализа

Важным свойством мицеллярных растворов ПАВ в воде является их способность к солюбилизации (коллоидному растворению) практически нерастворимых в воде веществ.

Солюбилизацией называется самопроизвольное растворение мицеллярной фазой ПАВ веществ (твердых, жидких и газообразных), незначительно растворимых в обычных условиях в дисперсионной среде, с образованием термодинамически стабильного изотропного раствора. Так, хотя растворимость *n*-октана в воде очень мала (всего 0.0015%), она возрастает в тысячу раз в 10%-ном растворе олеата натрия. Растворимость многих газов, в том числе O_2 и CO_2 , в мицеллярных растворах ПАВ заметно выше, чем в воде.

Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе есть мицеллы ПАВ ($c_{ПАВ} > ККМ$). Коллоидное ПАВ в этом случае называется *солюбилизатором*, а коллоидно-растворенное вещество – *солюбилизатом*. Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ хорошо солюбилизуют бензол, гептан, минеральные масла, керосин и другие малополярные органические соединения и их смеси, в том числе маслорастворимые (жирорастворимые) азосоединения, например, азобензол и краситель судан III:



Раствор ПАВ при контакте с красителем окрашивается, когда $c_{ПАВ}$ превышает ККМ.

В зависимости от природы солюбилизаторов реализуются разные способы расположения их внутри мицеллы, схематически изображенные на рис. 13. Алифатические солюбилизаторы располагаются внутри «масляной капли», в области углеводородных «хвостов», ароматические – как внутри мицелл, так и вблизи поверхности.

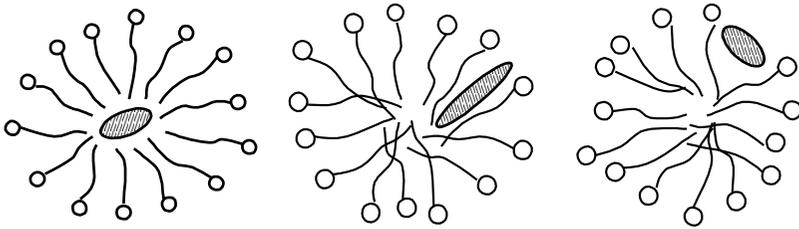


Рис. 13. Варианты локализации солюбилизаторов в мицеллах

Следует отличать солюбилизацию от других явлений, внешне на нее похожих, – от *гидротропии* и от *диспергирования*. Гидротропией называется увеличение растворимости различных веществ в воде вследствие добавления к последней гидротропов – веществ, которые изменяют ее структуру. Гидротропами являются, например, некоторые сульфоароматические соединения, карбамид и другие. Иногда к гидротропам относят вещества, которые образуют с трудно растворимыми веществами растворимые в воде аддукты. В ходе диспергирования (эмульгирования и суспендирования) поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности капелек масла или частиц суспензии, снижают межфазное натяжение и стабилизируют гидрофобные дисперсии.

Солюбилизация является одной из звеньев обмена веществ в живых организмах. Наравне с солюбилизацией важную роль в питании человека и животных играют гидротропное и диспергирующее действие ПАВ в водной среде по отношению к жирам. Решающую роль в усвоении жиров играют наиболее типичные биологические ПАВ – холевые кислоты, содержащиеся в желчи.

Солюбилизация широко применяется в фармации. Для этой цели особенно удобны неионные ПАВ, многие из которых вполне безопасны для организма. Они используются для солюбилизации витаминов, масел, барбитуратов, аспирина, что позволяет создать разнообразные формы этих и многих других лечебных веществ, которые хорошо усваиваются организмом. В мицеллах таких ПАВ различные солюбилизаты, в меру своей гидрофобности, занимают место либо исключительно в гидрофобном углеводородном ядре, либо в гидрофильной оксиэтиленовой части, либо в промежуточной области.

Другим явлением, родственным солюбилизации, является связывание различных водорастворимых соединений мицеллами коллоидных ПАВ. Такое связывание может в конечном счете приводить к образованию смешанных мицелл.

Бензол, толуол, гексан, октан и другие углеводородные растворители солюбилизуются мицеллами ПАВ довольно хорошо, и «разбухшие»

мицеллы благодаря масляной «начинке» уже начинают напоминать капли эмульсии; такие дисперсии, все еще лиофильные, называют *микроэмульсиями*. Термодинамическая устойчивость их достигается за счет большого количества ПАВ; оптимальным является использование смеси ПАВ со спиртами, ограниченно растворимыми в воде (обычно с бутан-1-олом или пентан-1-олом). Размеры сферических частиц таких микроэмульсий обычно на порядок больше размеров сферических мицелл ПАВ.

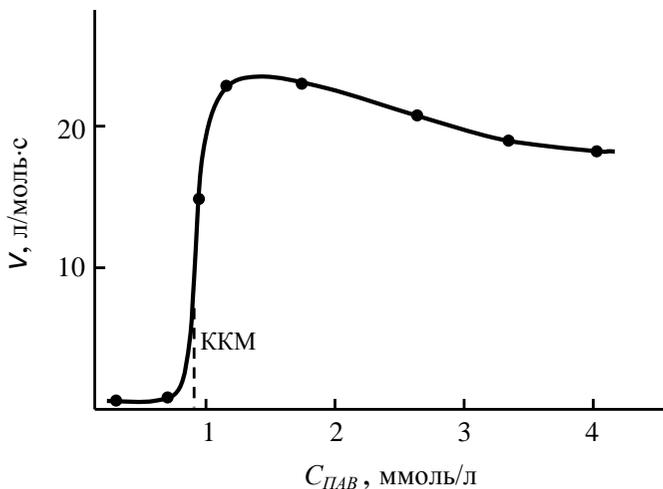


Рис. 14. Зависимость скорости реакции от концентрации ПАВ

Мицеллы коллоидных ПАВ, а также капли микроэмульсий могут влиять на протекание различных химических реакций. Одной из областей применения коллоидных ПАВ является так называемый *мицеллярный катализ*. При этом немаловажную роль играет относительная дешевизна наиболее часто используемых ПАВ, поскольку во многих случаях масса ПАВ, необходимая для ускорения различных реакций, намного меньше, чем масса необходимого для той же цели дорогостоящего органического растворителя (например, диметилсульфоксида, диметилформамида или ацетона). Явление мицеллярного катализа обусловлено изменением концентраций субстрата и реагентов вследствие связывания их мицеллами (концентрирования), а также влиянием мицелл на константы скорости и равновесия, вследствие изменения «микроокружения» реагентов по сравнению с водной фазой. Обычно реакции протекают в объеме мицелл или на их поверхности, а каталитическое действие проявляется при концентрациях ПАВ, превышающих ККМ. Даже когда мицеллярное окружение не оказывает существенного влияния на константу скорости реакции,

только за счет концентрирования реагентов в мицеллярной микрофазе скорости некоторых реакций увеличиваются в тысячи раз. Например, для реакции ацилирования салицилальдоксима *n*-нитрофениловым эфиром триметилуксусной кислоты в присутствии бромида цетилтриметиламмония при pH=7.2 концентрация реагентов в мицеллах ПАВ в 100–1000 раз больше, чем в водной фазе. При достижении ККМ происходит резкое возрастание скорости реакции (рис. 14), при оптимальной концентрации ПАВ скорость увеличивается в $2 \cdot 10^3$ раз.

Мицеллярный катализ используется для ускорения самых разнообразных химических реакций: нуклеофильного замещения – например, гидролиза простых и сложных эфиров, амидов, шиффовых оснований; электронного переноса с участием органических и неорганических окислительно-восстановительных пар; замещения лигандов в комплексах металлов; фото- и радиохимических реакций. Мицеллярный катализ используется также как модель для изучения ферментативного катализа.

Наиболее важным для промышленности проявлением мицеллярного катализа является *эмульсионная полимеризация*. Эта разновидность полимеризации непредельных углеводородов протекает в эмульсиях мономера, стабилизированных коллоидным ПАВ («мылом»), т. е. в эмульсии типа масло/вода. Общепринятой является схема А. И. Юрженко (рис. 15), согласно которой полимеризация идет внутри или на поверхности мыльных мицелл, причем последних в водной среде в миллионы раз больше, чем капелек эмульсии.

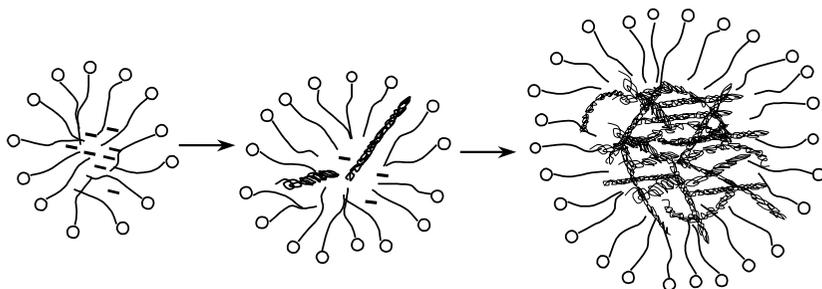


Рис. 15. Стадии эмульсионной полимеризации по А. И. Юрженко

Мицеллы ПАВ солюбилизируют углеводород-мономер, а также и олеофильный инициатор. Полимер оказывается также солюбилизированным мицеллами ПАВ, а новые порции мономера поступают в мицеллы за счет набухания образующегося полимера в собственном мономере. В результате происходит «разбухание» мицелл, превращение их в частицы микроэмульсий. Так искусственным путем происходит образование ла-

тексов с размерами частиц $d \sim 10 \div 100$ нм, что на 1–2 порядка меньше размеров капелек эмульсий исходных мономеров. Затем непрореагировавший мономер отгоняют, а коагуляцией латекса получают *искусственный каучук*, из которого в промышленности получают тысячи изделий.

В последнее время мицеллы коллоидных ПАВ и микроэмульсии часто используют в качестве сред для проведения различных реакций, в том числе в аналитической химии. Практически полная прозрачность мицеллярных растворов ПАВ создает возможность применения их для проведения фотохимических процессов. Применяются ультрамикроретерогенные системы данного типа также в лазерной технике, в качестве подвижной фазы в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и во многих других областях.

8. Обращенные мицеллы коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ могут образовывать мицеллярные растворы не только в воде. В малополярных растворителях – гексане, циклогексане, гептане, октане, других алифатических углеводородах, бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде – образуются уже *обратные*, или *обращенные мицеллы*. В этом случае углеводородные хвосты ПАВ ориентированы в сторону непрерывной фазы, а гидрофильные (они же – олеофобные, липофобные) группы образуют внутреннюю часть мицелл, экранированную углеводородными радикалами от контакта с неводной средой (рис. 16, а).

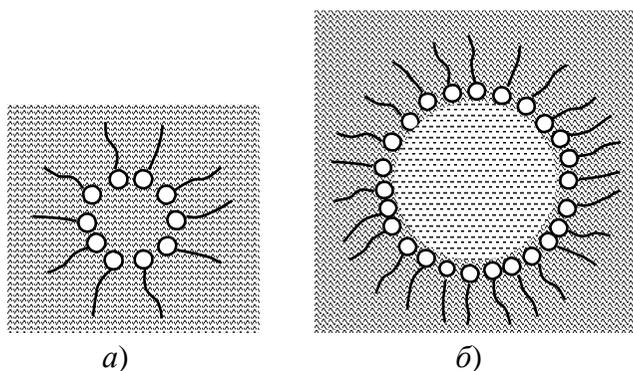


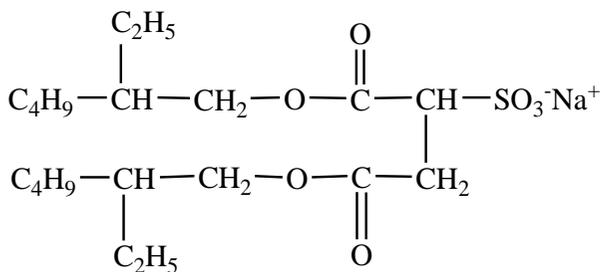
Рис. 16. Обратные мицеллы (а) и обратные микроэмульсии (б)

Однако многие особенности процесса образования обращенных мицелл заметно отличаются от мицеллообразования ПАВ в воде. Это становится понятным, если учесть уникальные свойства воды, которые обуславливают гидрофобные взаимодействия, являющиеся движущей силой мицеллообразования и имеющие энтропийную природу. Образование обращенных мицелл в малополярных средах имеет не столько энтропийную, сколько «силовую» природу. Значения чисел агрегации N_{agr} меньше, чем в случае прямых мицелл ПАВ в воде, и они обычно лежат в интервале от нескольких единиц (такие мицеллы уже нельзя считать диспергированной фазой) до ~ 40 .

Непрерывность процессов агрегирования (ассоциации) делает весьма ограниченной применимость понятия «ККМ», поскольку ступенчатый механизм ассоциации может преобладать над кооперативным (именно последний тип взаимодействий и приводит к «скачкообразному» переходу ПАВ в мицеллярное состояние в воде).

Обращенные мицеллы в малополярных растворителях могут образовываться обычными коллоидными ПАВ, рассмотренными выше. Такое мицеллообразование типично для неионных ПАВ с небольшим числом оксиэтиленовых групп. В значительной мере содействует образованию обращенных мицелл наличие в молекуле ПАВ двух углеводородных «хвостов». Это условие реализуется в случае фосфолипидов, а также мыл поливалентных металлов. В условиях, когда электролитическая диссоциация практически отсутствует, молекулы таких мыл можно также считать «двуххвостыми»: например, $(C_{11}H_{23}COO)_2Mg$.

Важнейшим свойством обращенных мицелл является их способность к «обратной солюбилизации», т. е. к коллоидному растворению воды. Молекулы воды локализуются в гидрофильной части мицелл, что ведет к «разбуханию» последних. Особенно эффективно способны солюбилизировать воду обращенные мицеллы ди-(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия («Аэрозоль ОТ»):



Обращенные мицеллы этого ПАВ в октане и в других малополярных растворителях могут солюбилизировать до 50 молей воды на один моль ПАВ. При этом по мере увеличения соотношения «вода : Аэрозоль ОТ» числа агрегации ПАВ возрастают до нескольких сотен, а число молекул воды, солюбилизированных в одной микрокапле, достигает нескольких тысяч.

Образующиеся таким образом в органическом растворителе мельчайшие частички («лужи») воды (рис. 16, б) образуют *обращенную микроэмульсию*. Предметом интенсивных исследований явился катализ ферментами, включенными в обращенные мицеллы ПАВ, поскольку это явление можно рассматривать, по И. В. Березину, как модель фермента-

тивного катализа.

Обращенные мицеллы используются для извлечения воды из нефти.

Обращенные микроэмульсии, как и прямые, в наше время интенсивно используются в качестве «микрореакторов». Например, наночастицы (т. е. частицы нанометровых размеров) полупроводников, диэлектриков и других материалов могут быть синтезированы внутри обращенных мицелл (например, частицы TiO_2 путем гидролиза $TiCl_4$), с последующим использованием полученных высокодисперсных систем в различных процессах, например, в фотосенсибилизации.

Алюминиевые мыла в бензоле и в других углеводородах образуют студни. Например, неводный гель (органогель), образованный смесью алюминиевых мыл различных жидких кислот – олеиновой, нафтеновой и кислот кокосового или пальмового масла, применяется в качестве зажигательного средства – «напалма».

9. Применение коллоидных ПАВ

9.1. Моющее действие коллоидных ПАВ

Важнейшей областью применения коллоидных ПАВ является использование их в качестве моющих средств.

Обычные загрязнения, которые оседают на поверхности волокон тканей – это многокомпонентная смесь жидких (маслянистых) и/или твердых (пыль, копоть) веществ, которые образуют иногда сильно структурированную систему. В этой связи становится понятным, почему отмывание загрязненных тканей даже при нагревании и механическом воздействии (в том числе ультразвуковой обработке) осуществляется с большим трудом, если не применять моющих средств.

В качестве таких средств (детергентов) используются прежде всего уже упоминавшиеся мыла – натриевые и калиевые соли жирных карбоновых кислот (например, $C_nH_{2n+1}COONa$) и другие анионные ПАВ того же типа. Однако, в связи с тем, что в кислой среде эти соли превращаются в малорастворимые карбоновые кислоты, а в жесткой воде в осадок выпадают кальциевые и магниевые соли карбоновых кислот, более универсальными и эффективными средствами для стирки оказались алкилсульфаты и алкилсульфонаты, которые составляют основу современных широко применяемых стиральных порошков.

Практика показала, что хорошими детергентами являются соединения с 10–18 атомами С в углеводородном радикале, т. е. именно те ПАВ, которым свойственна высокая поверхностная активность и способность к мицеллообразованию (по П. А. Ребиндеру, «полноценные ПАВ»). При этом взаимосвязь поверхностных и объемных свойств в растворах этих ПАВ такова, что значения максимальной адсорбции $\Gamma_{макс}$ на границе раздела вода – воздух часто достигаются уже при концентрациях, составляющих всего 10–30% от значения ККМ.

Для отрыва масляной капли от твердой поверхности, т. е. для образования свободной твердой поверхности, должно выполняться условие $\Delta G \leq 0$, что отвечает соотношению:

$$\sigma_{м/в} + \sigma_{т/в} - \sigma_{т/м} \leq 0, \quad (19)$$

где индексы м/в, т/в и т/м обозначают поверхности раздела масло/вода, твердое тело/вода и твердое тело/масло соответственно.

Рассмотрим основные факторы, которые обеспечивают моющее действие таких ПАВ.

1. Важным условием отмыwania тканей является хорошее смачивание их поверхностей моющей жидкостью и, в частности, проникновение воды в тонкие капилляры. Это достигается снижением значения поверхностного натяжения воды (обычно на 30–40 мДж/м²) при добавлении ПАВ.

2. Молекулы (ионы) мыла, адсорбируясь на поверхности волокна и на твердых и жидких частичках загрязнений, формируют хорошо гидратированный адсорбционный слой. Это создает предпосылки для отрыва от поверхности волокна частичек загрязнений и дальнейшего их дробления. При этом избирательное смачивание волокон ткани приводит к «оттеснению» масляных загрязнений с очищаемой поверхности.

3. Диспергирующее действие ПАВ сводится к приданию агрегативной устойчивости твердым и жидким (масляным) частичкам загрязнений, т. е. к суспендированию и эмульгированию, соответственно. Находящееся в растворе ПАВ адсорбируется на этих частичках, которые уже оторвались от поверхности ткани, и возникающие адсорбционные слои затрудняют повторное прилипание частичек к поверхности волокна.

В свою очередь, лиофилизация отмываемой поверхности предотвращает ресорбцию загрязнений.

4. Ионные коллоидные ПАВ являются мощными пенообразователями, стабилизирующими пену. Вспенивание же способствует как механическому уносу, так и флотации загрязнений.

5. Вероятно, загрязнения масляного характера могут солюбилизироваться внутри мицелл ПАВ. Такая точка зрения естественна, поскольку моющее действие наблюдается лишь при концентрациях выше ККМ. Высказывалось мнение, что солюбилизация и является главным фактором моющего действия ПАВ.

Вместе с тем, при дальнейшем повышении концентрации ПАВ свыше ККМ практически не наблюдается усиления моющего действия, и это позволяет считать, что последнее определяется лишь концентрацией мономеров, а мицеллы играют роль «депо» ПАВ, возмещающая убыль мономеров ПАВ, расходуемых на смачивание, диспергирование, пенообразование и т. п.

Как видим, хотя механизмы моющего действия разнообразны, но все они обусловлены высокой поверхностной активностью коллоидных ПАВ, проявляющейся в высокой адсорбционной способности, а также дифильностью, создающей условия для мицеллообразования.

В применяемых на практике синтетических моющих средствах содержание ПАВ составляет менее половины массы. В основном это алкилсульфаты, а также неионные ПАВ (оксиэтилированные спирты) и небольшое количество алкаламинов. В таких системах образуются смешанные мицеллы, которые состоят из ПАВ различных типов. Остальную часть массы составляют различные добавки, которые улучшают моющее действие коллоидных ПАВ. Полифосфат натрия добавляется для умягчения воды путем связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также для стабилизации частиц загрязнений. Буферная смесь из карбоната и силиката натрия позволяет регулировать значение рН и тем самым воздействовать на набухание волокон тканей. При стирке шерстяных тканей оптимальным является значение рН = 7–8, а при стирке хлопчатобумажных тканей – рН = 9–10. Применяются также добавки сульфата натрия и бентонитовых глин (последние еще в древности сами по себе употреблялись как моющее средство); карбоксиметилцеллюлоза обеспечивает лиофилизацию поверхностей. В некоторых случаях прибавляются специальные отбеливающие реагенты, а ферменты вводятся в микрокапсулированном состоянии с целью гидролиза белковых загрязнений.

Состав тех или иных моющих средств определяется прежде всего условиями применения и задачами отмытки. Так, обезжиривание очищаемой поверхности нежелательно, если речь идет о косметических мылах. Другой пример: хотя избыток неионных ПАВ снижает пенообразование, особенно при нагреве (когда дегидратация оксиэтиленовых цепочек ведет к дестабилизации мицелл), подобные составы моющих средств оптимальные для применения в автоматических стиральных машинах, где излишняя пена нежелательна.

Выпускаемые промышленностью шампуни имеют различные составы – в зависимости от свойств волос, для отмытки которых они рекомендуются.

В технике применяются разнообразные специальные составы, например, для отмытки двигателей от загрязнений, масла и нагара, для отмытки твердых поверхностей разных типов. Для технических целей ПАВ могут применяться при рН свыше 11, иногда – в смеси с органическими растворителями.

Катионные ПАВ используются как эффективные бактерицидные средства, например, для отмытки котлов и других емкостей на предприятиях общественного питания, для дезинфекции больничных помещений и т. п.

Синтетические моющие средства выпускаются промышленностью в виде порошков или паст.

9.2. Другие области применения коллоидных ПАВ

Приготовление моющих средств является важной, но далеко не единственной областью применения коллоидных ПАВ. Адсорбируясь на границах раздела фаз, ПАВ модифицируют их. На этом основано применение ПАВ в разных процессах, примеры которых приведены дальше.

Диспергирование твердых тел облегчается в присутствии ПАВ (эффект Ребиндера, который заключается в адсорбционном понижении прочности твердых тел).

ПАВ применяют для стабилизации зелей, суспензий, а также пен и эмульсий (в последнем случае количественным критерием служат числа ГЛБ).

Те же коллоидные ПАВ, которые обнаруживают и наибольшее моющее действие, т. е. с числом атомов углерода в радикале $n = 10-18$, являются наиболее типичными и ценными в качестве флотационных агентов и стабилизаторов.

С помощью ПАВ регулируют смачивание твердых поверхностей, в частности, улучшают или ухудшают смачивание поверхностей водой (гидрофилизация или гидрофобизация, соответственно).

Регулирование структурообразования в дисперсных системах также проводится с помощью ПАВ.

Во всех указанных случаях адсорбция ведет к формированию поверхностных слоев, а иногда и к изменению поверхностного заряда.

Поэтому рассмотрим некоторые особенности адсорбции коллоидных ПАВ на различных межфазных границах.

Адсорбция коллоидных ПАВ на границе раздела вода – масло является хорошей иллюстрацией правила уравнивания полярностей фаз Ребиндера. При этом углеводородные радикалы молекул адсорбционного слоя ориентированы в органическую фазу, а ионные части (или оксиэтиленовые цепочки) – в воду, демонстрируя дифильность, которая, по Хартли, приводит к «раздвоению личности» молекулы ПАВ. Одновременно может иметь место мицеллообразование в обеих фазах (в водной фазе образуются прямые мицеллы, а в масляной – обращенные).

При адсорбции коллоидных ПАВ на поверхности воды на изотерме поверхностного натяжения (рис. 6) наблюдается изгиб, который не может быть объяснен с использованием уравнения Шишковского и вызван мицеллообразованием. Существует связь между поверхностными и объемными свойствами растворов коллоидных ПАВ; в частности, чем ниже значение ККМ того или другого ПАВ, тем выше его поверхностная активность.

При адсорбции коллоидных ПАВ на твердой поверхности часто наблюдаются два типа изотерм (рис. 17).

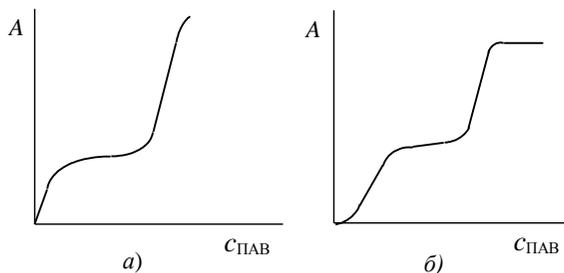


Рис. 17. Изотермы адсорбции ПАВ

Изотермы типа *a*) могут наблюдаться, например, при адсорбции неионных ПАВ; сначала происходит адсорбция на наиболее активных центрах, вследствие чего наблюдается кривая, которая напоминает изотерму мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, а потом происходит менее упорядоченное заполнение поверхности, характерное для полимолекулярной адсорбции.

Изотермы типа *b*) часто наблюдаются при адсорбции ионов ПАВ на противоположно заряженной поверхности, например, при адсорбции катионных ПАВ на отрицательно заряженной поверхности силикатов или алюминатов. Существует два объяснения такой двухступенчатой формы изотерм. В соответствии с одним из них, сначала заполняются более «активные» адсорбционные центры на поверхности, а затем – и все остальные. Другой причиной может быть первоначальное заполнение монослоя за счет нейтрализации отрицательных зарядов поверхности положительными зарядами ПАВ; подобное взаимодействие можно рассматривать как образование прочных ассоциатов, отчасти напоминающее хемисорбцию (рис. 18, *a*).

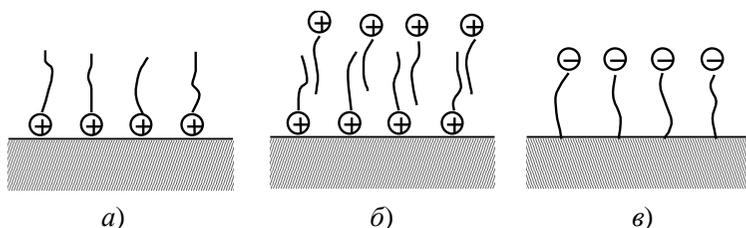


Рис. 18. Адсорбция ПАВ на твердых поверхностях (на примере отрицательно заряженной поверхности)

При этом поверхность гидрофобизируется; кажущееся противоречие с правилом уравнивания полярностей объясняется выгодностью электростатического взаимодействия. Из более концентрированных растворов происходит адсорбция второго слоя («хвост к хвосту»; рис. 18, б), и поверхность снова гидрофилизуется, а межфазное натяжение снижается, поскольку гидрофильные части ПАВ хорошо гидратированы. И действительно, в очень разбавленных растворах катионного ПАВ в воде смачивание поверхности стенок стеклянного капилляра водой ухудшается (гидрофобизация поверхности стекла), и вместо обычного капиллярного поднятия наблюдается капиллярное опускание (рис. 19), в то время как при повышении содержания катионного ПАВ в воде поверхность стекла снова гидрофилизуется, и уровень воды в капилляре вновь становится выше по сравнению с уровнем над ровной поверхностью.

Иногда есть основания полагать, что на поверхности образуются ассоциаты ПАВ – двумерные мицеллы (гемимицеллы); при высоких концентрациях ПАВ начинают образовываться уже трехмерные ассоциаты в адсорбционном слое.

Причиной адсорбции ионов ПАВ из воды на одноименно заряженной твердой поверхности может быть гидрофобное взаимодействие; в этом случае углеводородный радикал ориентируется в сторону твердой фазы, а гидрофильная часть – в воду (рис. 18, в).

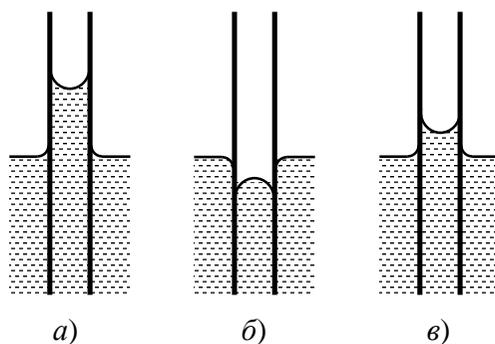


Рис. 19. Капиллярное опускание и поднятие: а) чистая вода; б) разбавленный раствор катионного ПАВ; в) концентрированный раствор катионного ПАВ

Введение ПАВ может влиять на характер смачивания поверхности твердого тела жидкостью, изменяя значение поверхностных натяжений $\sigma_{т/ж}$ и $\sigma_{ж/г}$. В некоторых случаях ПАВ может даже влиять на значение

$\sigma_{т/г}$, что особенно характерно для фторсодержащих ПАВ. В этом случае уравнение Юнга приобретает вид:

$$\sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж} = \sigma_{ж/г} \cos \theta + \pi, \quad (20)$$

где π – двумерное давление на твердой поверхности в присутствии ПАВ.

В общем, все многообразие применений коллоидных ПАВ в основном сводится к их влиянию на свойства поверхностных межфазных слоев – и тем самым к воздействию на процессы, которые протекают на границе раздела фаз.

Главными потребителями ПАВ являются:

– горнодобывающая и перерабатывающая промышленность (понижение прочности при дроблении, повышение отдачи нефтяных пластов, флотационное обогащение);

– металлообрабатывающая промышленность и транспорт (смазки и смазочно-охлаждающие жидкости, для снижения износа трущихся твердых поверхностей путем уменьшения трения между ними, понижения прочности при резании, защиты металлов от коррозии);

– текстильная промышленность (ПАВ используются почти на всех стадиях производства тканей);

– строительная индустрия (высокоэффективные добавки для увеличения пластичности керамических композиций, улучшения адгезии между наполнителем и связующим).

Широко применяются коллоидные ПАВ в производстве искусственного каучука (эмульсионная полимеризация), в лакокрасочной, пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности, в полиграфии, при пожаротушении (для пенообразования).

Исключительно важны коллоидные ПАВ и родственные им соединения для биотехнологии, хроматографии, синтеза наночастиц.

Стремление повысить эффективность применения ПАВ приводит к расширению их ассортимента. Так, кремнийорганические и другие элементоорганические ПАВ имеют повышенную термостойкость, а фторированные ПАВ более резко снижают поверхностное натяжение, чем обычные углеводородные ПАВ. Как ингибиторы коррозии наиболее эффективны катионные ПАВ.

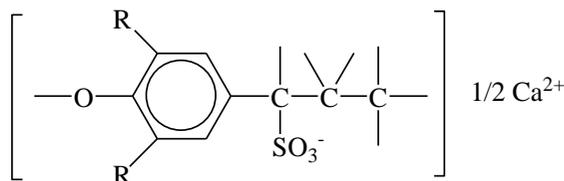
В последние десятилетия стали широко применяться блоксополимеры оксида этилена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) и оксида пропилена ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$), так называемые *плюроники* ($M \approx 10^3 - 5 \cdot 10^3$). «Искусственная кровь» представляет собой микроэмульсию фтороуглеродов, стабилизированную плюрониками.

Иногда полезные свойства смесей коллоидных ПАВ значительно превосходят свойства индивидуальных соединений. Это явление, которое принято обозначать термином «синергизм», обычно связано с образованием смешанных мицелл или смешанных адсорбционных слоев.

В некоторых случаях эффективны ПАВ, в молекулах которых соединены структурные элементы, характерные для разных классов. Так, широкое распространение находят ПАВ типа $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_m-SO_3^- Na^+$.

Требования, которые предъявляются к чистоте и индивидуальности ПАВ, зависят от их назначения. Так, в промышленности строительных материалов широко применяются добавки поверхностно-активных пластификаторов к цементным растворам и бетонам. В частности, пластификатор, образуя адсорбционные слои на поверхности цементных частиц, затрудняет их слипание и тем самым увеличивает подвижность цементного теста, способствуя равномерному перемешиванию, а после затвердения – повышению качества бетона. Для этих целей с успехом используются не индивидуальные соединения, а концентраты так называемой сульфитно-спиртовой барды – продукта из отходов целлюлозно-бумажной промышленности – которая остается после отгонки спирта из сброженного сульфитцеллюлозного экстракта.

Активными компонентами здесь выступают вещества типа углеводов и, главным образом, лигносульфонаты кальция:



При работе с коллоидными ПАВ необходимо помнить о том вредном воздействии, которое они могут оказать на кожу и на органы дыхания.

Необходимо, чтобы предлагаемые для использования в больших масштабах ПАВ и сопутствующие им компоненты обладали высокой биоразлагаемостью, во избежание нанесения урона окружающей среде. Так, оказалось, что полифосфат натрия, добавляемый в синтетические моющие средства для умягчения воды и придания агрегативной стойкости частичкам загрязнений, способствует размножению в водохранилищах синезеленых водорослей. Катионные ПАВ являются в общем более токсичными, чем анионные и неионные. Во всех случаях хуже разлага-

ются ПАВ с разветвленными углеводородными радикалами, чем с линейными.

Интересной областью применения ПАВ является микрокапсулирование. Микрокапсулирование различных веществ – это покрытие мелких частичек порошка или капель тонким слоем непроницаемой или ограниченно проницаемой защитной оболочки. Явление основано на способности ненасыщенных ПАВ к полимеризации; пленки, образованные ВМС, в некотором смысле близки к мембранам клеток. Пути микрокапсулирования – адсорбция ВМС на поверхности или коацервация. Потом пленки обрабатываются дубителем при определенной температуре и рН, для придания т.н. «твердоподобных» свойств. Для создания таких пленок используются желатин, альбумин, поливиниловый спирт, полисахариды, производные целлюлозы. Микрокапсулирование применяется в фармации, сельском хозяйстве, а также используется для хранения жидкого топлива в брикетах.

10. Бислой фосфолипидов. Биологические мембраны

Особое место среди лиофильных дисперсий занимают ассоциаты, образованные важнейшими природными ПАВ – липидами. *Липидами* (от греческого «*λιπος*» - жир) называют большую и довольно разнородную группу веществ, содержащихся в животных и растительных тканях, которые нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях – эфире, бензоле, хлороформе и т.п. В настоящее время выделено несколько тысяч липидных веществ, хотя в значительных количествах в тканях живых организмов встречается лишь несколько десятков из них. Ранее считалось, что липиды выполняют, в основном, роль энергетического запаса организма. Однако в настоящее время выяснено, что липиды выполняют и другие разнообразные биологические функции, среди которых первостепенное значение имеет их участие в формировании клеточных мембран.

По своей химической природе липиды относятся к самым разнообразным классам органических соединений. Так, к простым липидам относят воски – сложные эфиры жирных кислот с простыми спиртами, и жиры (масла) – сложные эфиры жирных кислот с многоатомными спиртами или аминоспиртами, в первую очередь с глицерином. Среди сложных липидов важнейшее значение имеют фосфолипиды и гликолипиды. Иногда к липидам относят также и жирные кислоты и соответствующие альдегиды, стероиды, простагландины, жирорастворимые витамины и гормоны. Абсолютное большинство липидов обладает типичной для всех ПАВ дифильностью, т.е. содержит в своем составе гидрофильную и гидрофобную части.

Сложные липиды играют ключевую роль при формировании естественных клеточных оболочек – мембран. Как показывают современные исследования, фосфолипиды не только являются структурной основой клеточных мембран, но и выполняют широкий спектр других биологических функций. Наиболее распространенным «строительным материалом» биомембран являются глицерофосфолипиды – производные фосфатидной кислоты (1,2-диацил-*sn*-глицерофосфорная кислота). Типичным примером являются фосфатидилхолины (лецитины) – производные фосфатидной кислоты и холина, содержание которых в тканях животных и

воды (рис. 20, б). Эти частицы, называемые *мультиламеллярными липосомами*, образуют мутноватую «мембранную суспензию», и при обработке ультразвуком («озвучивании») распадаются на мономеллярные липосомы в виде «мешочков», или «пузырьков», обычно размером $d \sim 25\text{--}30$ нм (рис. 20, в). В сущности, мономеллярные липосомы представляют собой везикулы фосфолипидов. Классическим примером липидных эмульсий природного происхождения являются липопротейны плазмы крови, основная функция которых состоит в переносе нерастворимых в воде веществ в организме теплокровных животных.

Ниже определенной температуры, которую можно рассматривать как температуру фазового перехода, бислои фосфолипидов затвердевают, переходя в состояние геля. Для одних фосфолипидов эта температура выше комнатной, а для других – даже ниже 0°C .

Синтетические, а также выделенные из клеток фосфолипиды в воде самопроизвольно образуют замкнутые системы – мембраны. Синтетические мембраны по многим свойствам напоминают природные, но есть и существенные отличия, например, электрическая проводимость у природных мембран в тысячи раз выше.

Верная модель строения природных биомембран была предложена в 30-е годы XX в. Дж. Даниэлли, а затем в 1972 г. усовершенствована С. Синджером и Г. Николсоном, предложившим т.н. жидкомозаичную модель. Согласно современным представлениям, биомембраны представляют собой сложную динамическую структуру, построенную из одного или нескольких липидных бислоев с вкраплениями молекул мембранных (плохо растворимых в воде) белков (рис. 21).

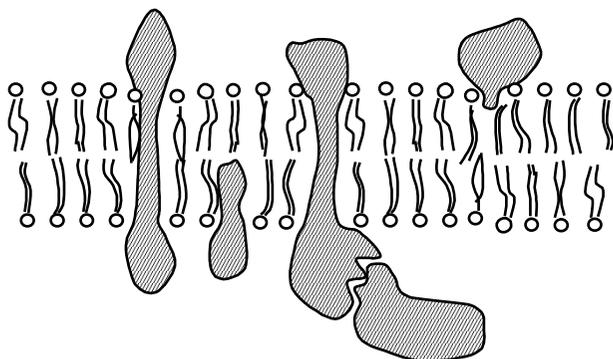
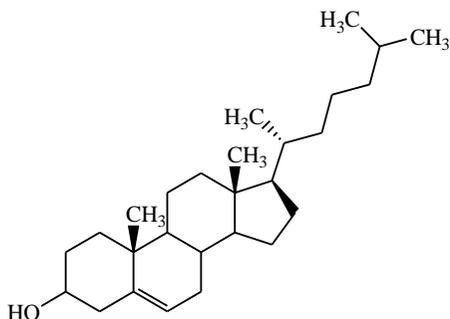


Рис. 21. Схема строения биомембраны (заштрихованы молекулы белков)

Липидно-белковые пленки имеют толщину $\sim 2.5\text{--}10$ нм. Липидный бислой образует «флюидную матрицу», своего рода двумерный растворимый

тель для белков и других компонентов мембран. Липидная матрица является динамическим образованием, все ее компоненты способны перемещаться и поступательно, и вращательно. Липидные молекулы могут легко мигрировать вдоль поверхности бислоя, коэффициент латеральной (т.е. по поверхности) диффузии лежит в пределах $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Это означает, что за 1 секунду липидная молекула совершает от одной до ста тысяч перемещений, равных ее поперечнику. В то же время их переход из одной стороны бислоя в другую, так называемый «флип-флоп», происходит очень медленно, полупериод миграции составляет от нескольких часов до нескольких дней.

Важную роль в функционировании биомембран играет также липид другого типа – холестерин (ККМ $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ моль/л):



Холестерин хорошо встраивается в ансамбли фосфолипидов. В плазматической мембране клеток печени холестерин составляет $\sim 30\%$ всех мембранных липидов. Гидрофобная часть холестерина расположена в мембране в области углеводородных хвостов фосфолипидов, а очень маленькая гидрофильная часть, которая состоит лишь из группы $-\text{OH}$, находится в области фосфатных групп. Холестерин играет важную роль в биомембранах, предохраняя их как от затвердения, так и от чрезмерного разжижения. Изменение содержания холестерина в живых клетках, в том числе и повышение содержания его, может приводить к тяжелым болезням; пониженная гидрофильность этого липида затрудняет выведение его из организма.

На границе раздела мембрана – вода возникает мембранный потенциал и двойной электрический слой. Отделяя клетку от окружающей среды и разделяя ее на несколько отдельных отсеков, мембраны обеспечивают в каждом из них специфические физико-химические условия (рН, температура, электрический потенциал, концентрации различных веществ). Благодаря функционированию мембран в природе идут процессы обмена и транспорта веществ, осуществляется регулирование проникновения

неорганических ионов и органических соединений вглубь клетки, а также целый ряд специальных функций клеток. Проникновение разных веществ вглубь клетки происходит через специальные каналы; селективная проницаемость мембран для воды и для ионов обеспечивается осмосом, доннановским равновесием и другими явлениями. Весьма ощутимо различие между живыми и мертвыми клетками: мертвые клетки проницаемы для способных к диффузии веществ, а живые клетки удерживают одни и пропускают другие вещества.

Еще в 1929 году Ф. Доннан отметил: «Живая клетка представляет собой не просто микрообъем, содержащий соли, белки, сахар, жиры и энзимы, в котором, как в стакане, происходят химические реакции. Она характеризуется своей организацией и прежде всего пространственным расположением. Ориентацию молекул и ионов на поверхности раздела мы можем воспринимать, может быть, как первые слабые признаки организованной структуры жизненного организма».

Вообще можно считать, что устойчивость мембранам придает прежде всего наличие в молекулах фосфолипидов двух углеводородных хвостов, гидрофобность которых удерживает мембраны в водной среде от «расползания».

Знание свойств мембран необходимо как для объяснения различных биохимических процессов, так и для развития новой области технологии – мембранной технологии.

Литература

1. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 462 с.
2. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
3. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
5. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах: Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
6. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
7. *Мчедлов-Петросян Н. О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.
8. *Мчедлов-Петросян М. О.,* Лебідь В. І., Глазкова О. М., Єльцов С. В., Дубина О.М., Панченко В. Г. Основи колоїдної хімії. Фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
9. *Шукин Е. Д.,* Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: МГУ, 1982. – 352 с.
10. *Саввин С. Б.,* Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М: Наука, 1991. – 251 с.
11. *Шинода К.,* Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества: – Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 320 с.
12. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии /* Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
13. *Русанов А. И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб: Химия, 1992. – 280 с.
14. *Плетнев М. Ю.* Косметико-гигиенические моющие средства. – М: Химия, 1990. – 272 с.
15. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
16. *Поверхностно-активные вещества: Справочник /* Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.

17. *Ямпольская Г. П.* Мицеллообразование. Мицеллярные системы. В Химической энциклопедии. – М.: Большая Российская Энциклопедия. Т. 3, 1992. – С. 181-185.
18. *Файнгольд С. И., Тихонов В. П.* Поверхностно-активные вещества. В Химической энциклопедии. – М.: Большая Российская Энциклопедия. Т. 3, 1992. – С. 1162-1170.
19. *Яцимирский А. К.* Мицеллярный катализ. В Химической энциклопедии. – М.: Большая Российская Энциклопедия. Т. 3, 1992. – С. 186.
20. *Ивков В. Г., Берестовский Г. Н.* Динамическая структура липидного бислоя. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
21. *Курський М. Д., Кучеренко С. М.* Біомембранологія. – Київ: Вища школа, 1993. – 260 с.
22. *Myrdal P. B., Yalkowsky S. H.* Solubilization of Drugs in Aqueous Media. In: Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. Marcel Dekker, 2002. – P. 2458-2480.
23. *Corrigan O. I., Healy A. M.* Surfactants in Pharmaceutical Products and Systems. In: Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. Marcel Dekker, 2002. – P. 2639-2653.
24. *Куликов А. Ю., Логинова Л. П., Самохина Л. В.* Мицеллярная хроматография в фармацевтическом анализе и других областях анализа (обзор) // Фармаком. – 2004. – Вып. 1. – С. 22-52.

Навчальне видання

Мчедлов-Петросян Микола Отарович

Лебідь Олександр Валентинович

Лебідь Валентин Ілліч

Колоїдні поверхнево-активні речовини

Російською мовою

Коректори О. В. Гавриленко, Л. Є. Ткаченко

Верстка О. В. Лебідь

Макет обкладинки І. М. Дончик

Підписано до друку 19.02.09. Формат 60×84/16

Папір офсетний. Друк ризографічний.

Обл.-вид. арк. 4,75. Умов.-друк. арк. 4,42. Наклад 120 прим.

61077, Харків, пл. Свободи, 4,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

Надруковано ХНУ імені В. Н. Каразіна

61077, Харків, пл. Свободи, 4.

Тел. 705-24-32

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3367 від 13.01.09