

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫЕ
(ЛИОФИЛЬНЫЕ) ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.**

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ.

КРИТЕРИЙ

САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СВОБОДНОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma N_1 - T\Delta S$$

N_1 – число частиц дисперсной фазы

N_2 – число молекул дисперсионной среды

$$\Delta S = k \left(N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$$

При $N_1 \ll N_2$ $\Delta S = kN_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right)$ $\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 = \beta = 15 \div 30$

$$\Delta F = (4\pi r^2 \sigma - \beta kT) N_1 \gtrless 0$$

КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k T$$

Критическое поверхностное натяжение

$$\sigma_{\text{кр}} = \frac{\beta k T}{4\pi r^2}$$

При $r \sim 10^{-8}$ м $\sigma_{\text{кр}} = 0,01$ мДж/м²

$\sigma < \sigma_{\text{кр}}$	Термодинамически устойчивые (лиофильные) дисперсные системы
-------------------------------	--

Псевдолиофильные дисперсные системы

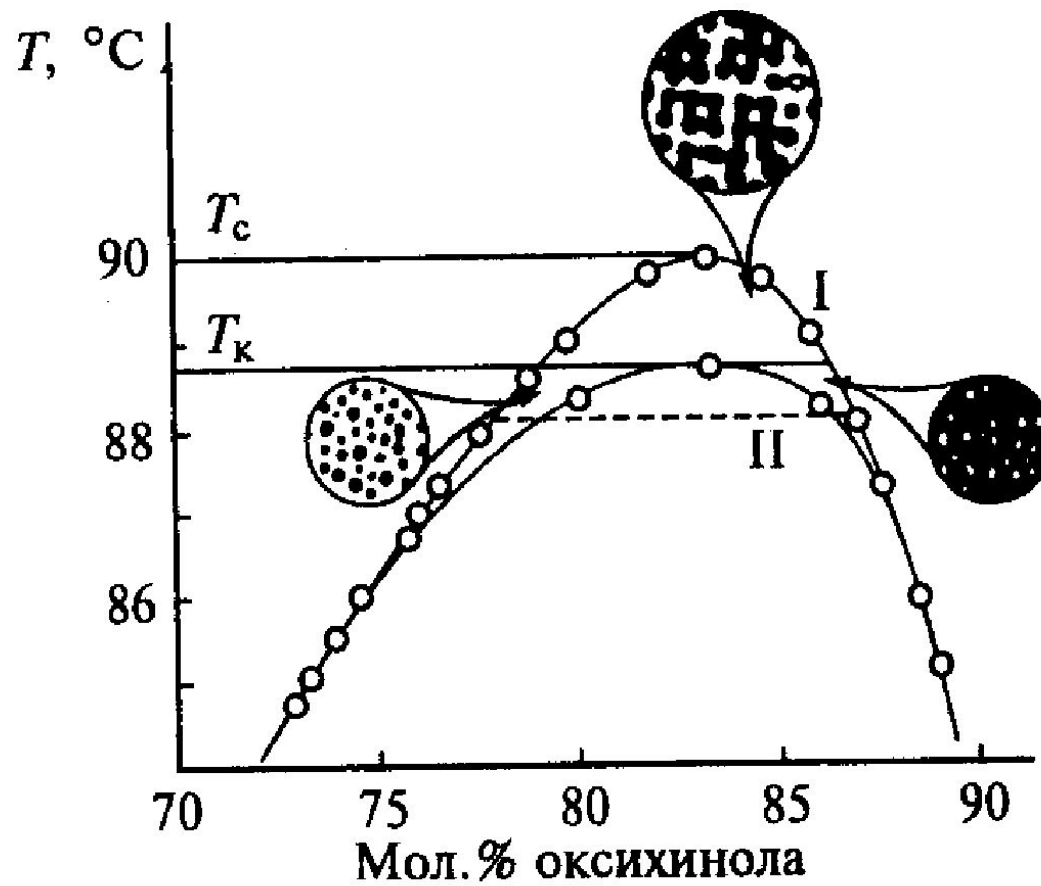
$\sigma > \sigma_{\text{кр}}$	Термодинамически неустойчивые (лилофобные) дисперсные системы
-------------------------------	--

ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

- **Критические эмульсии**
- **Мицеллярные растворы ПАВ**
- **Микроэмульсии**

ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

КРИТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИИ

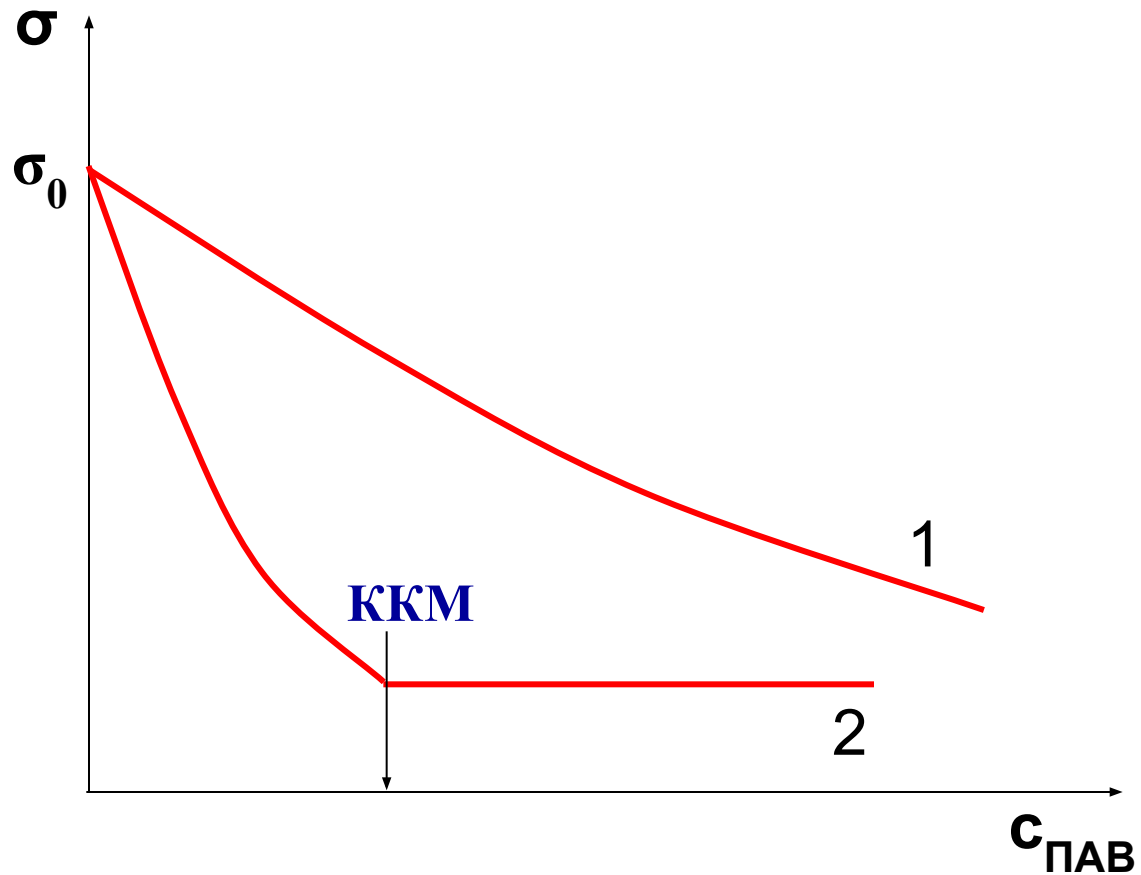


Пример: Образование сырой нефти (эмульсия воды в нефти)

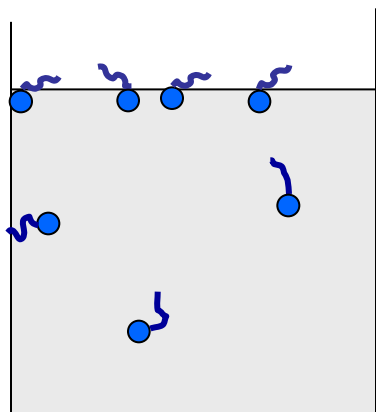
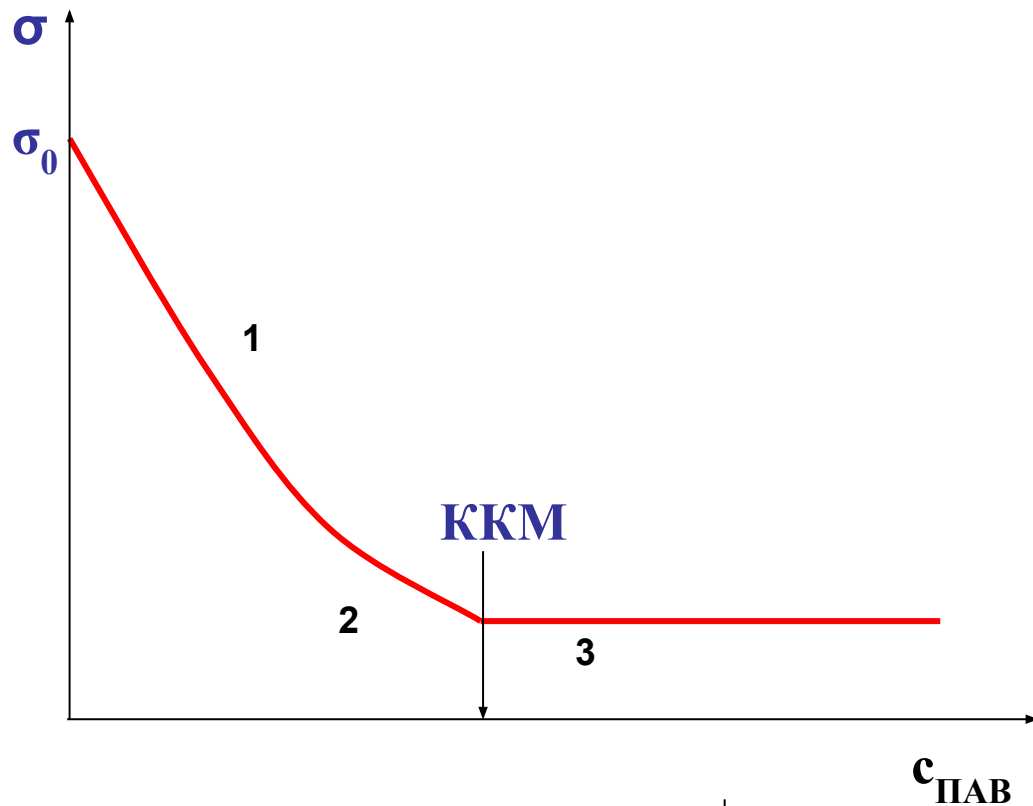
МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ

ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

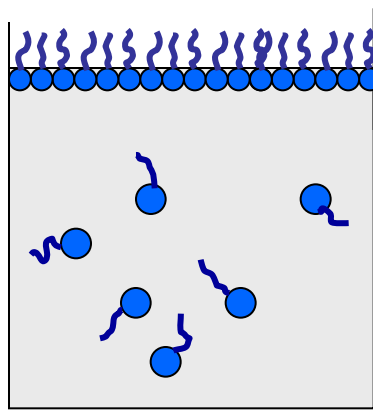
НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (1) И
МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (2) ПАВ



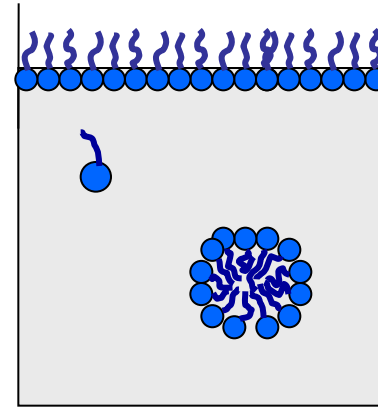
ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ПАВ



1



2



3

ПРИМЕРЫ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

ПАВ	Формула
Додецилсульфат натрия (ионогенное, анионное ПАВ)	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
Децилтриметиламмоний бромид (ионогенное, катионное ПАВ)	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$
Оксиэтилированные жирные спирты (неионогенное ПАВ)	$R_n(OCH_2CH_2)_mOH$ $n=10-20, m=6-12$

Молекулярная растворимость ионогенных ПАВ $\sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ моль/л,
неионогенных ПАВ $\sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ моль/л

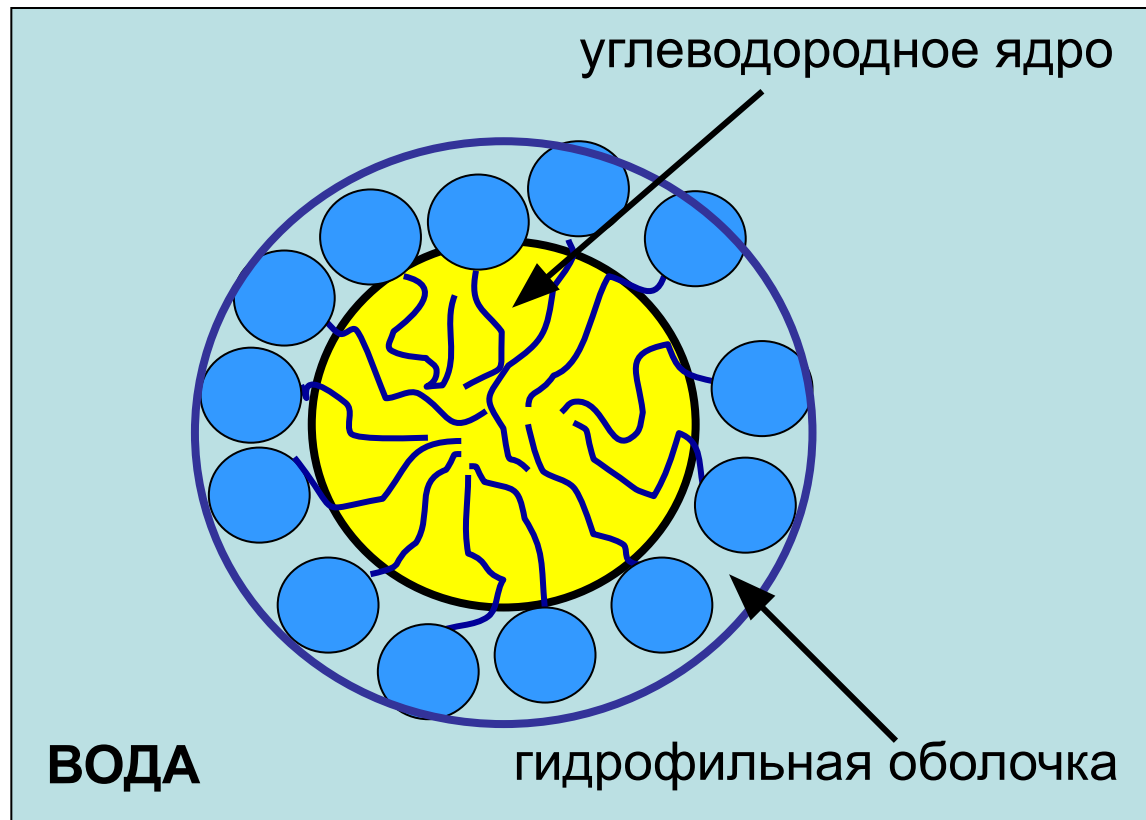
ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)

$$\text{ГЛБ} = \sum V_i + 7$$

Групп	Групповое	Групп	Групповое
	число		число
α -SO ₃ Na	38.7	α -ОН	1.9
-COOK	21.1	-O-	1.3
-COONa	19.1	-(C ₂ H ₄ O)-	0.33
\equiv N	9.4	-(C ₃ H ₆ O)-	-0.15
-COOH	2.1	=CH-, -CH ₂ -, -CH ₃	-0.475

ПАВ	ГЛБ
Додецилсульфат натрия	40.0
Олеат калия	20.0
Олеат натрия	18.0
Бутиловый спирт	7.0
Моностеарат глицерина	3.8
Олеиновая кислота	1.0

СХЕМАТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПРЯМОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ МИЦЕЛЛЫ



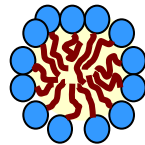
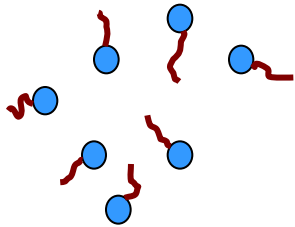
Число агрегации $m =$
 $20 \div 100$

Радиус сферической мицеллы \sim длина молекулы ПАВ

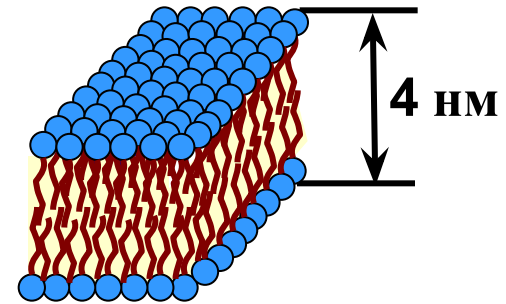
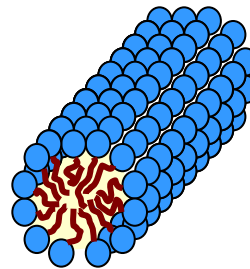
ЭВОЛЮЦИЯ МИЦЕЛЛ

Прямые мицеллы

Молекулы ПАВ



Цилиндрические мицеллы

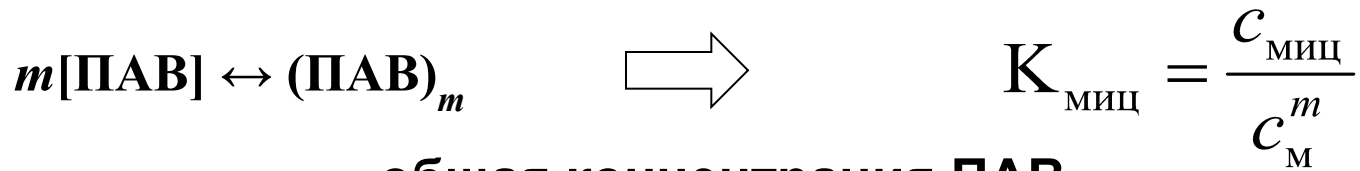


Сферические мицеллы

Ламеллярные мицеллы

Молекулярный раствор ↔ Сферические мицеллы ↔ Анизометрические мицеллы ↔ Гель ↔ Кристаллы

РАВНОВЕСИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ



c_0 – общая концентрация ПАВ

$c_{\text{м}}$ – концентрация молекулярно растворенного ПАВ

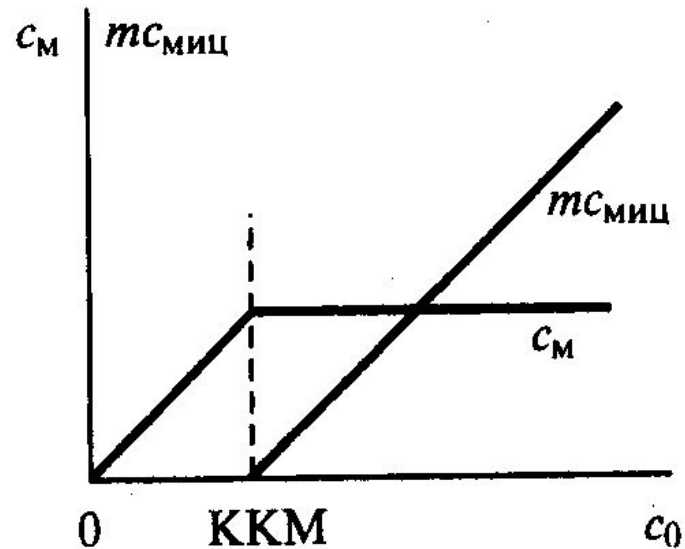
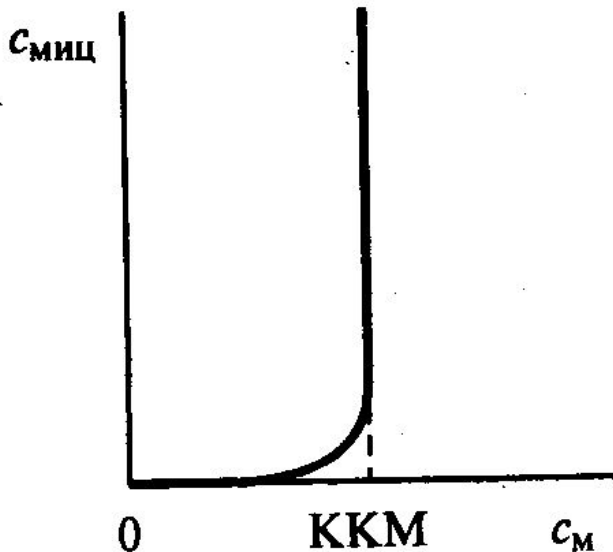
$n_{\text{миц}}$ – число мицелл в единице объема

$c_{\text{миц}} = n_{\text{миц}} / N_{\text{А}}$ – концентрация мицелл

$$c_0 = c_{\text{м}} + m c_{\text{миц}} \quad m = 20 \div 100$$

Зависимость концентрации мицеллярной ($c_{\text{миц}}$) формы от концентрации молекул ПАВ ($c_{\text{м}}$)

Зависимость концентраций молекулярной ($c_{\text{м}}$) и мицеллярной ($c_{\text{миц}}$) форм от общей концентрации ПАВ (c_0)



ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

$$\Delta G(m) = -RT \ln K_{\text{миц}} = -RT \ln c_{\text{миц}} + mRT \ln c_{\text{м}}$$

Изменение энергии Гиббса на 1 моль ПАВ в мицеллярной форме:

$$\Delta G_{\text{миц}} = \frac{\Delta G(m)}{m} = -\frac{RT}{m} \ln c_{\text{миц}} + RT \ln c_{\text{м}}$$

$c_{\text{миц}} \ll c_{\text{м}} = \text{ККМ}$

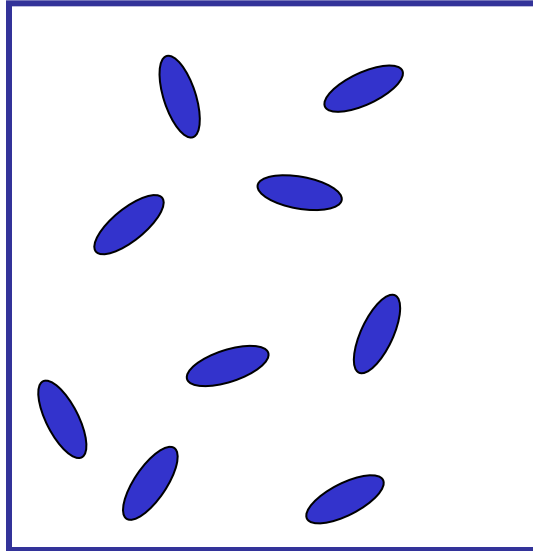
$$\Delta G_{\text{миц}} \cong RT \ln(\text{ККМ})$$

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{миц}}}{T} \right)}{\partial (1/T)} = -RT^2 \frac{d(\ln \text{ККМ})}{dT}$$

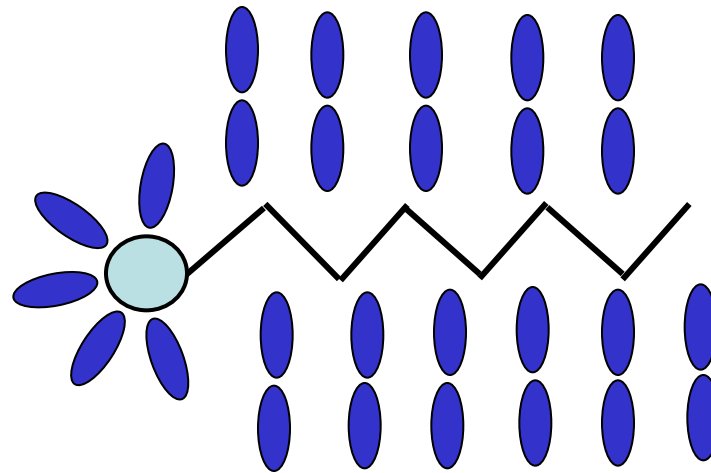
ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

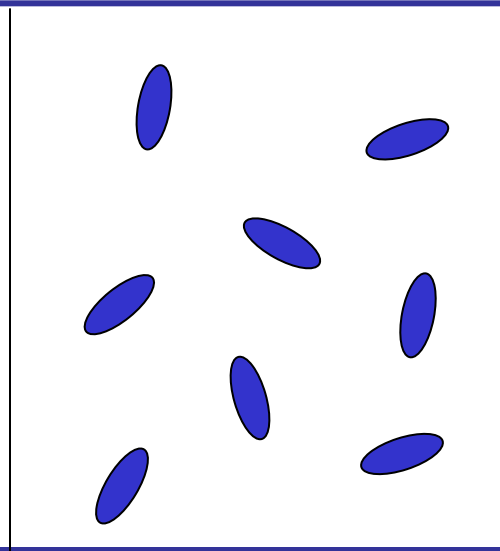
H₂O



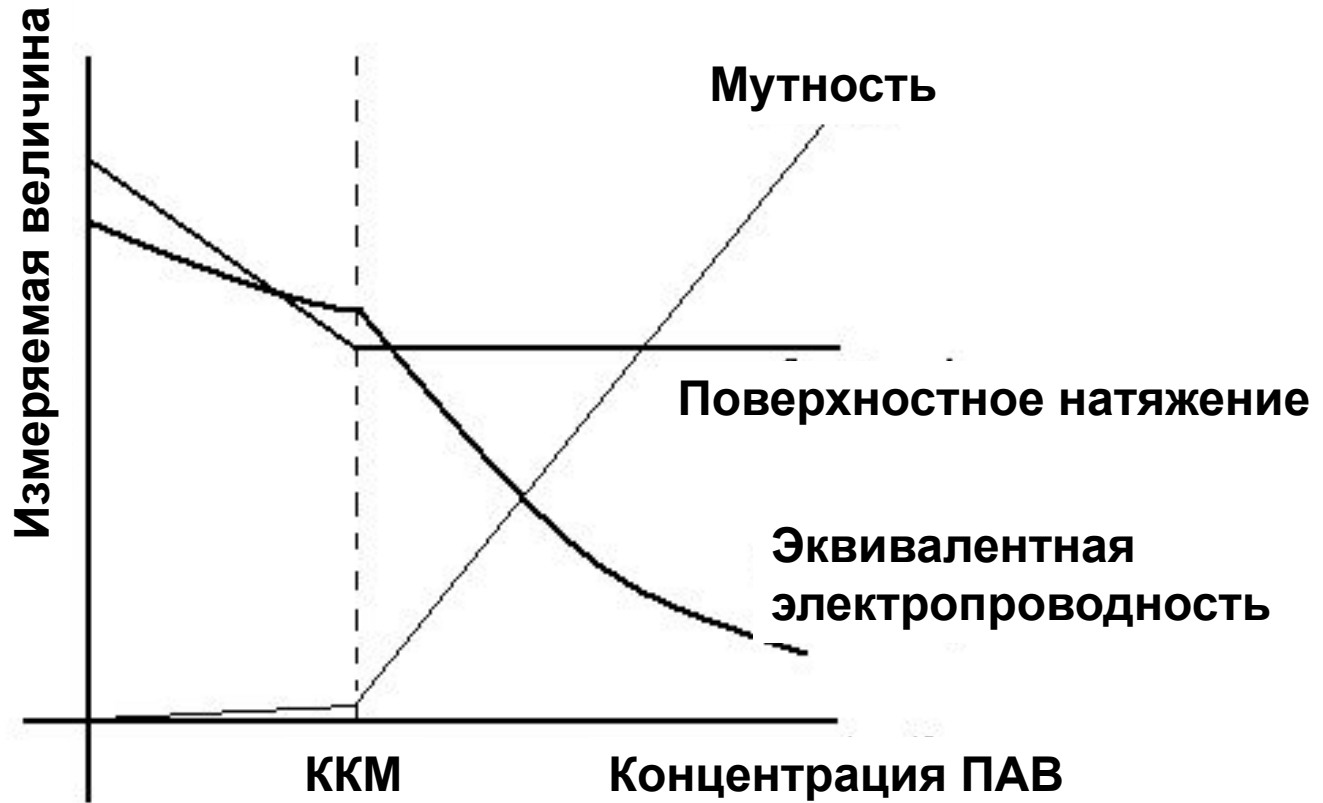
H₂O + ПАВ



H₂O



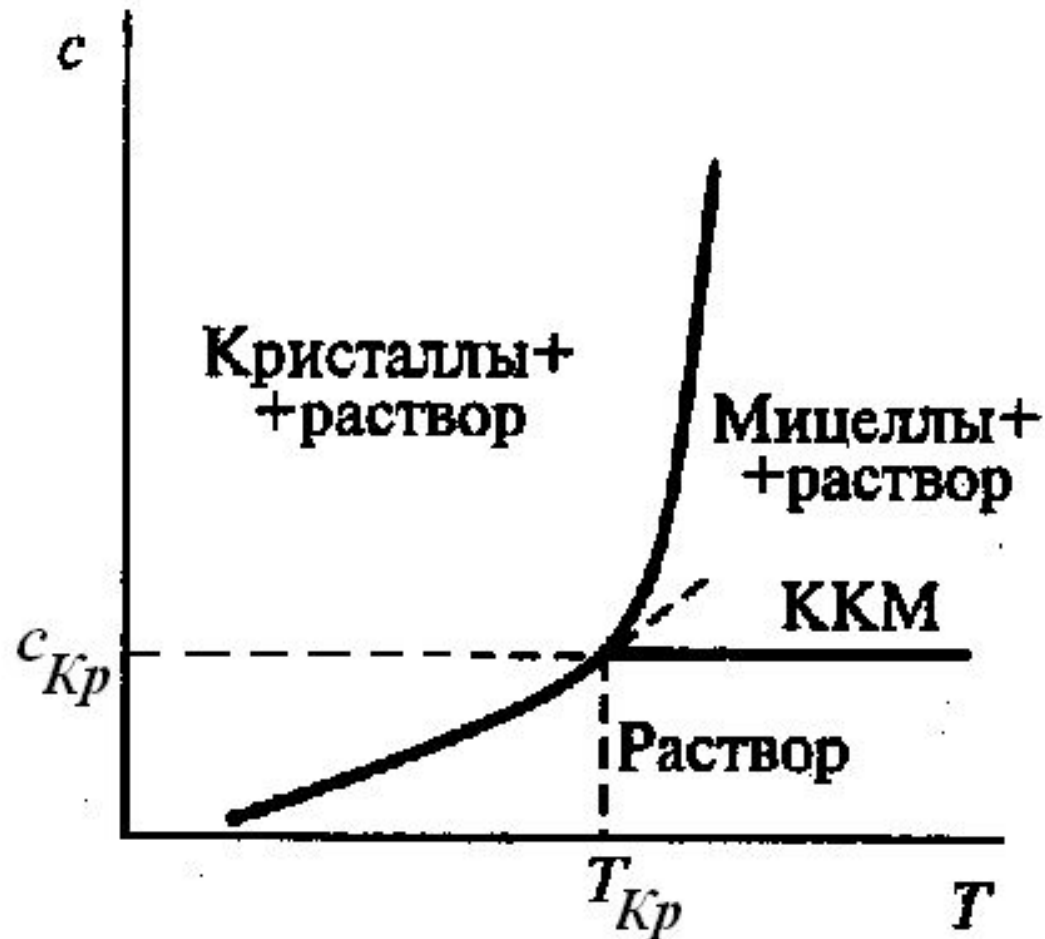
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ККМ



**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЕЛИЧИНУ КРИТИЧЕСКОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ**

ТОЧКА КРАФТА

Диаграмма состояния системы :
ионногенное мицеллообразующее ПАВ - вода



1. В гомологических рядах мицеллообразующих ПАВ:

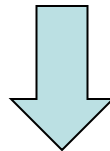
- ККМ уменьшается ~ в 3÷3,5 раза;
- предельное снижение $\sigma_{жг}$ постоянно при увеличении длины цепи на одну $-\text{CH}_2-$ группу

2. Природа полярной группы в молекуле мицеллообразующего ПАВ

Молекулярная растворимость:

ионогенных ПАВ ~ $10^{-2} \div 10^{-3}$ моль/л,

неионогенных ПАВ ~ $10^{-5} \div 10^{-6}$ моль/л.



ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ с одинаковой по размеру углеводородной частью молекулы ???

3.ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ККМ И ЧИСЛО АГРЕГАЦИИ

ПАВ	Добавка электролита	ККМ (моль/л)	Число агрегации
Додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	Вода	$8,1 \cdot 10^{-3}$	80
	0,02 М NaCl	$3,8 \cdot 10^{-3}$	94
	0,2 М NaCl	$8,3 \cdot 10^{-4}$	118
Тетрадецилтриметил-аммоний бромид $C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	Вода	$3,0 \cdot 10^{-3}$	75
	0,013 М NaCl	$1,8 \cdot 10^{-3}$	96

4. ВЛИЯНИЕ НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

а) Введение примесных добавок спирта в

раствор

снижает ККМ

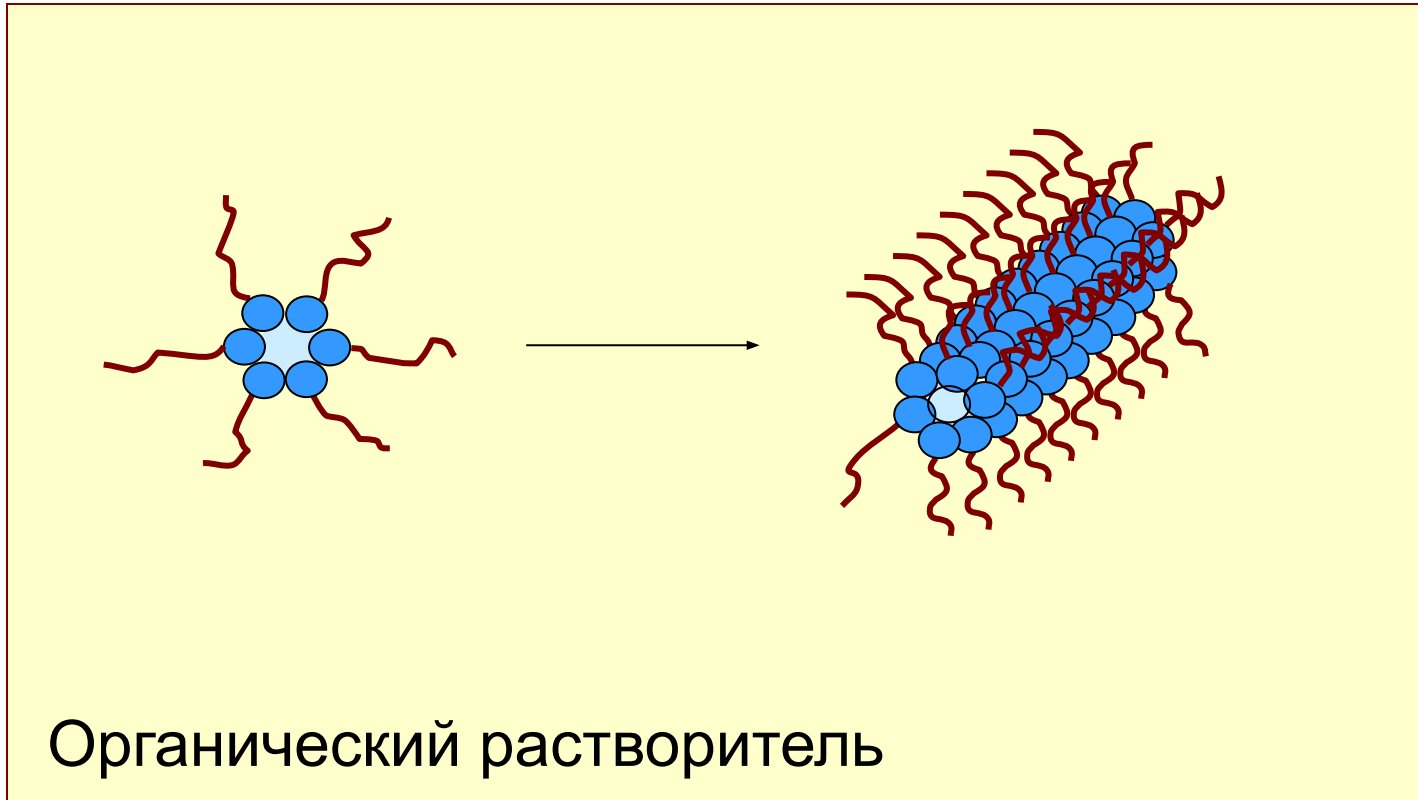
мицеллообразующего ПАВ

б) Высокие концентрации спирта приводят к
повышению ККМ (вплоть до предотвращения мицеллообразования)

КРИТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ПАВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

ПАВ	Название	Полярная группа	ККМ (моль/л)
Анионный $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	Додецилсульфат натрия	$-OSO_3^-$	8.1×10^{-3}
Катионный $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	Децилтриметиламмоний бромид	Me_3-N^+	6.8×10^{-2}
Неионногенный $R_n(OCH_2CH_2)_mOH$	Полиоксиэтилированные спирты	$-(OCH_2CH_2)_mOH$	8.7×10^{-5} (для $m=6$; $n=12$)

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ. ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ



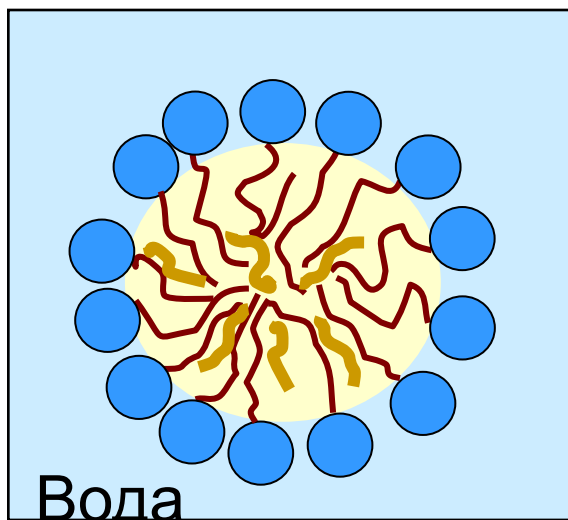
Мицеллообразующие ПАВ:

1. **Маслорастворимые**
2. **ГЛБ сдвинут в сторону олеофильности**
3. **Низкая степень агрегации**
 $m=3-40$

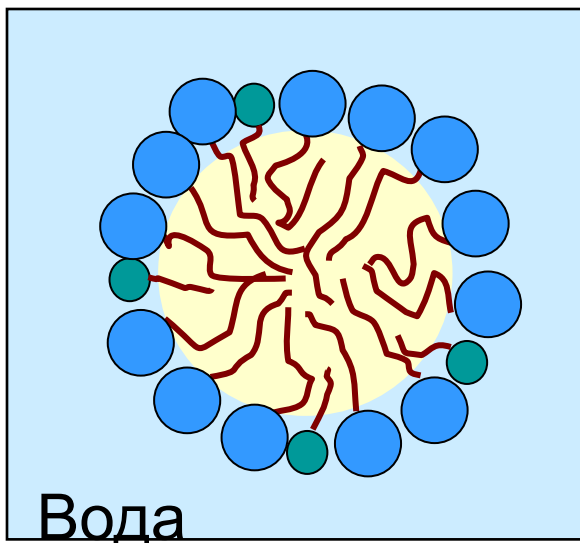
Необходимо слабое взаимодействие полярная группа - растворитель

При низких концентрациях ПАВ формируются предмицеллярные агрегаты

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В Р-РАХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ



- УГЛЕВОДОРОД



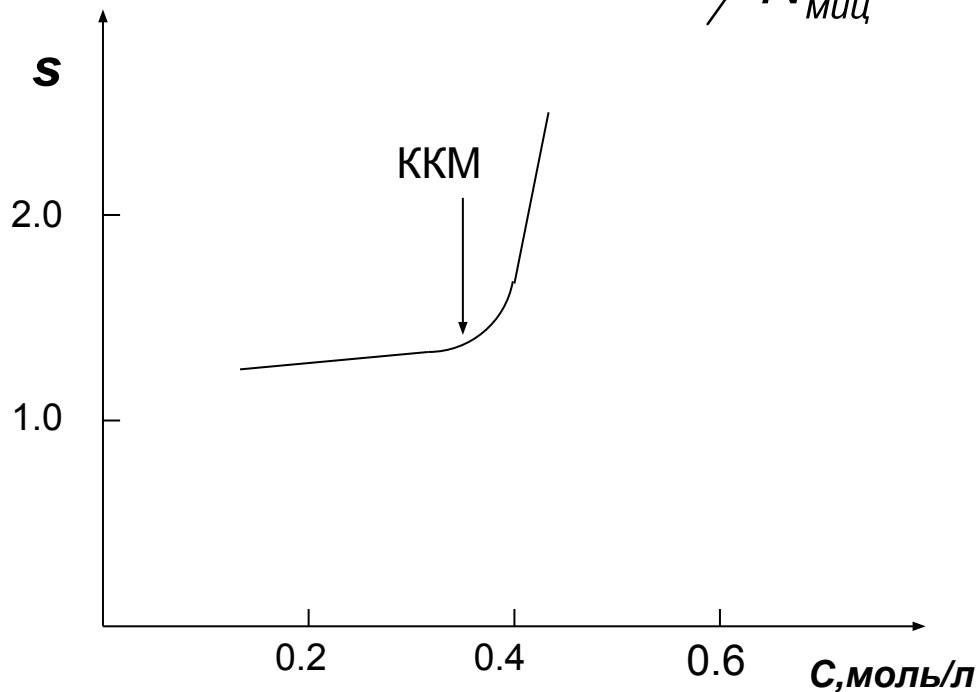
- СПИРТ

Растворимость октана:

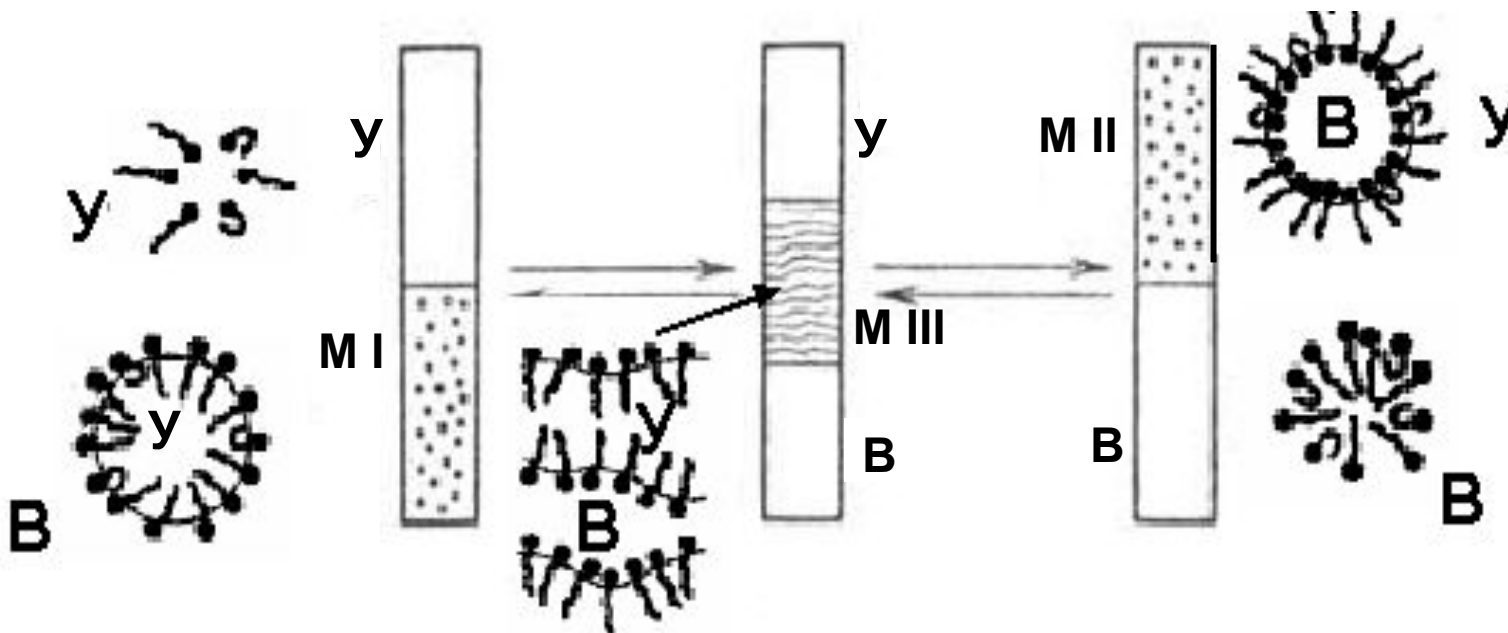
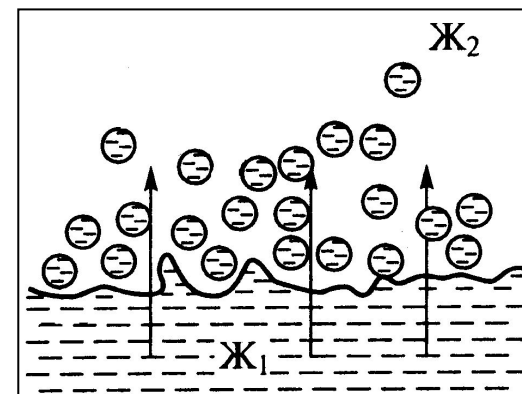
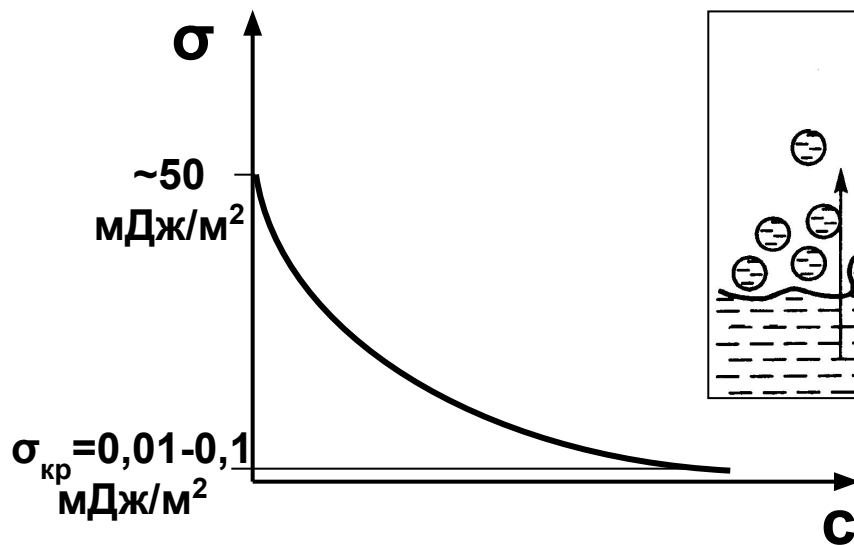
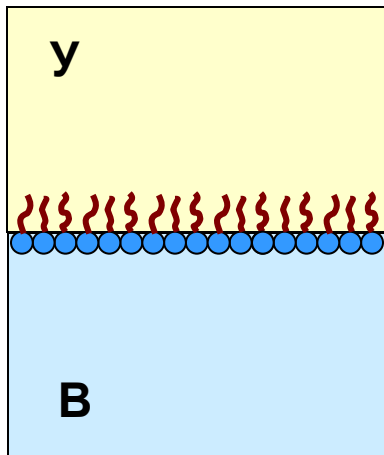
- в воде – 0.0015%
- в 10% р-ре олеата Na – 2%

Относительная солюбилизация s :

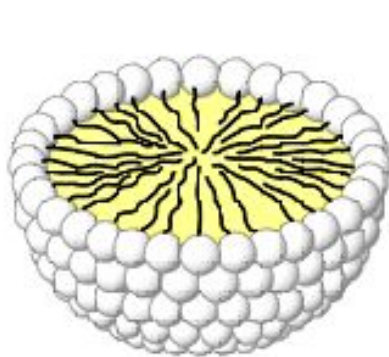
$$s = \frac{N_{\text{сол}}}{N_{\text{миц}}}$$



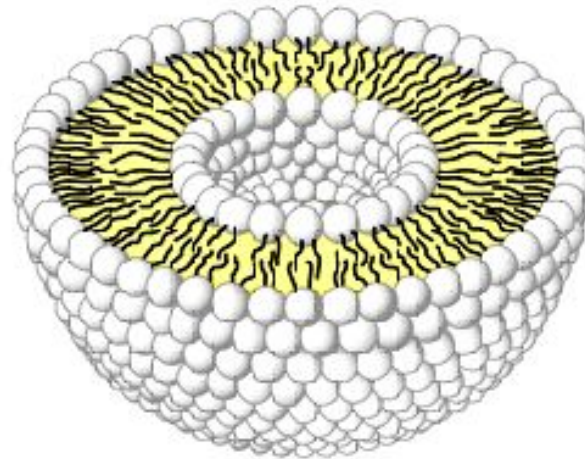
ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. МИКРОЭМУЛЬСИИ



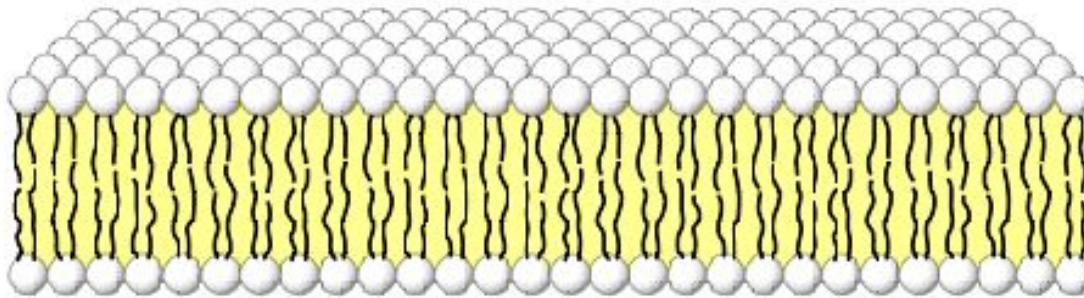
ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПАВ С ОДНИМ И ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ



Мицелла



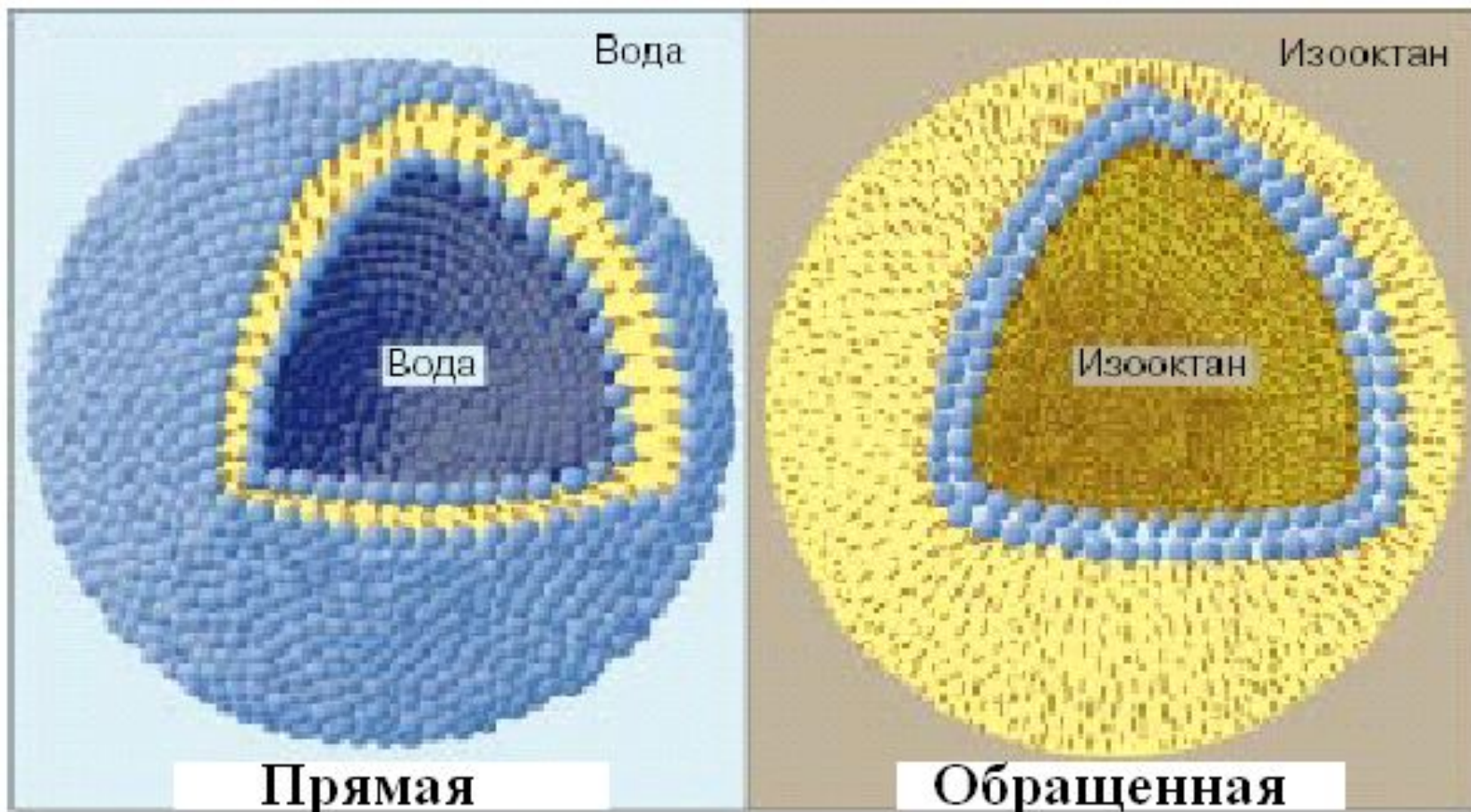
Липосома



Фосфолипидный бислой

Липосомы – микрокапсулы диаметром 10^{-7} - 10^{-5} м, содержащие внутри воду, окруженную одним или несколькими бислоями из молекул фосфолипидов или сфинголипидов.

ПРЯМЫЕ И ОБРАЩЕННЫЕ ЛИПОСОМЫ



- Липосомы** широко используют в качестве модельных систем для:
- изучения принципов молекулярной организации и механизмов функционирования **биологических мембран**;
 - изучения пассивного транспорта ионов и малых молекул через **липидный бислой**. Изменяя состав липидов в липосомах, можно направленно менять свойства мембран;
 - изучения действия на мембраны лекарственных средств и др. биологически активных веществ в иммунологических исследованиях, вводя в них различные **антигены** или ковалентно присоединяя к липосомам антитела. Во внутренний водный объем липосом можно включать лекарства, пептиды, белки и нуклеиновые кислоты, что создает возможность практического применения липосом в качестве средства доставки разных веществ в определенные органы и ткани.

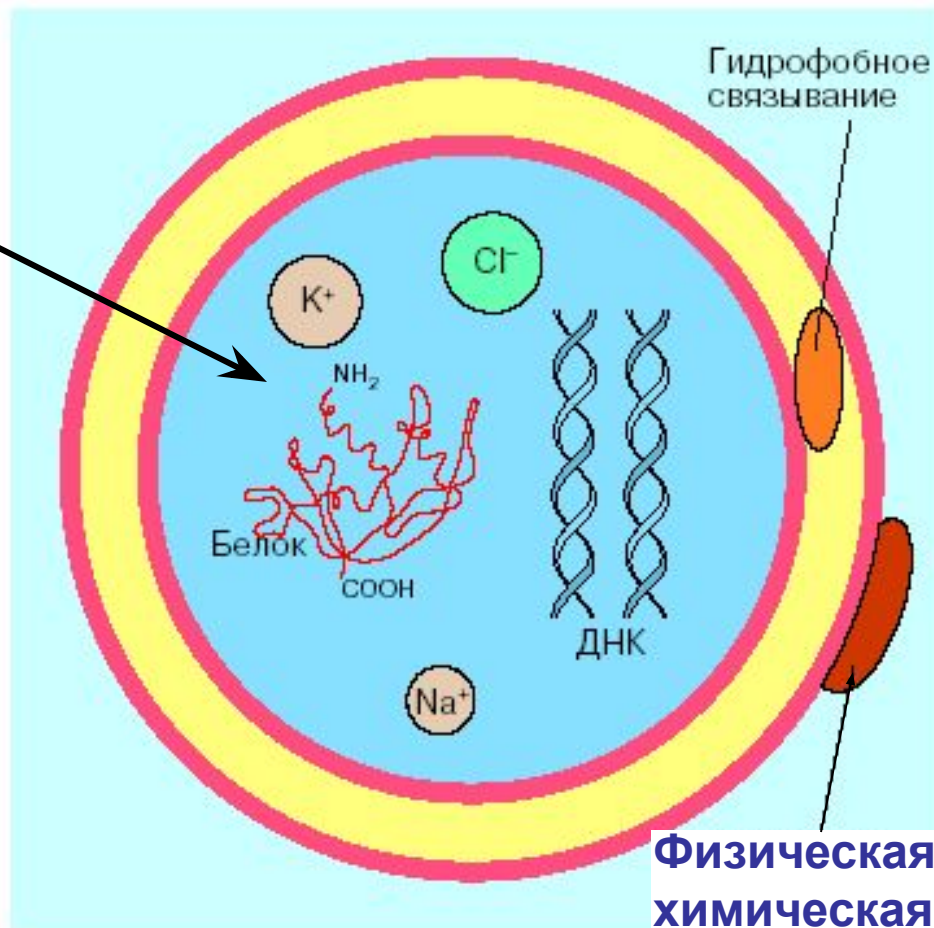
Включением мембранных белков в липидный бислой получают т. наз. протеолипосомы, которые используют для **моделирования разнообразных ферментативных, транспортных и рецепторных функций клеточной мембраны**.

СПОСОБЫ ВКЛЮЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛИПОСОМЫ

Наличие в бислое достаточно протяженной углеводородной области позволяет вводить в него гидрофобные вещества.

На поверхности бислоя можно адсорбировать различные вещества, а также химически связывать их с липидами или другими компонентами мембраны.

Водорастворимые
вещества



Физическая и
химическая адсорбция

Основой Биоактивных Липосом фирмы «ОНА» являются экологически чистые, высокоочищенные природные растительные фосфолипиды.

Уникальная оригинальная технология позволяет получать порошкообразные сухие липосомальные препараты высокой концентрации.

Эффективность включения вводимых в липосомы препаратов составляет 40 - 100%, в зависимости от характеристик вводимого вещества.

Строение

Мультиламеллярные и моноламеллярные липосомы

Размер

0,05 мкм – 2,0 мкм

Суммарный поверхностный заряд

Отрицательный

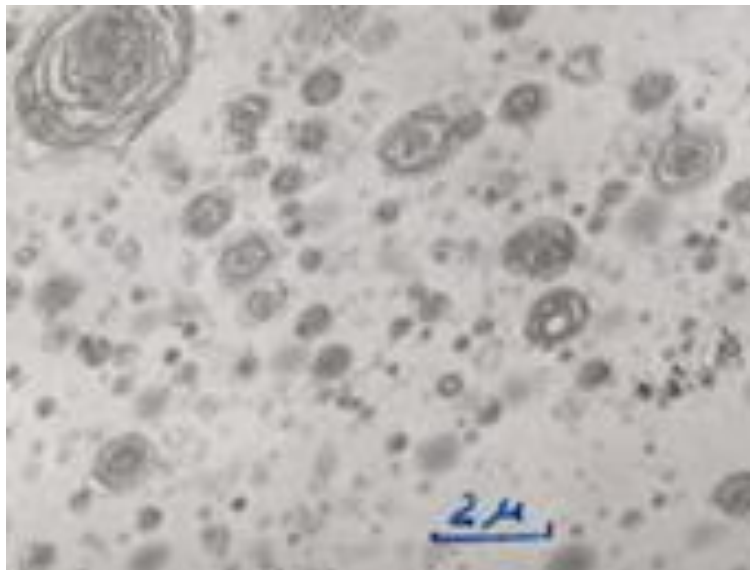
Включение веществ в липосомы

40% - 100%

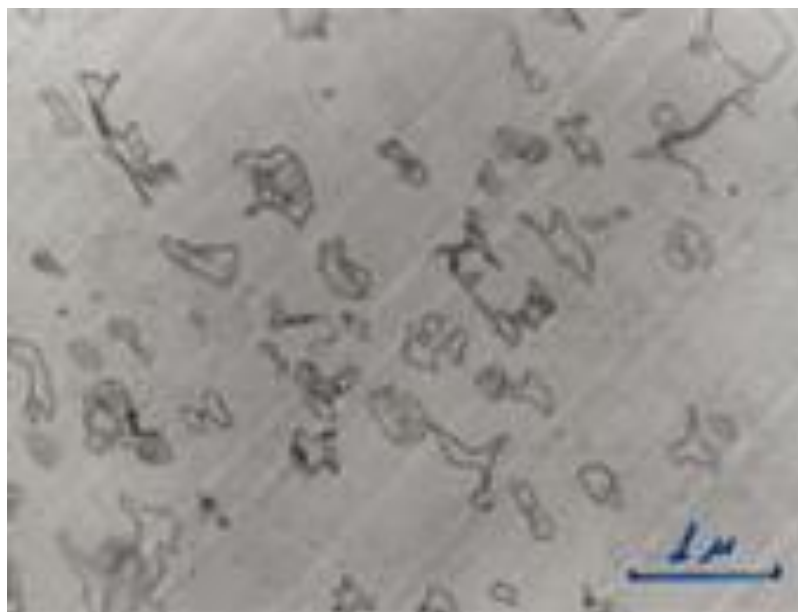
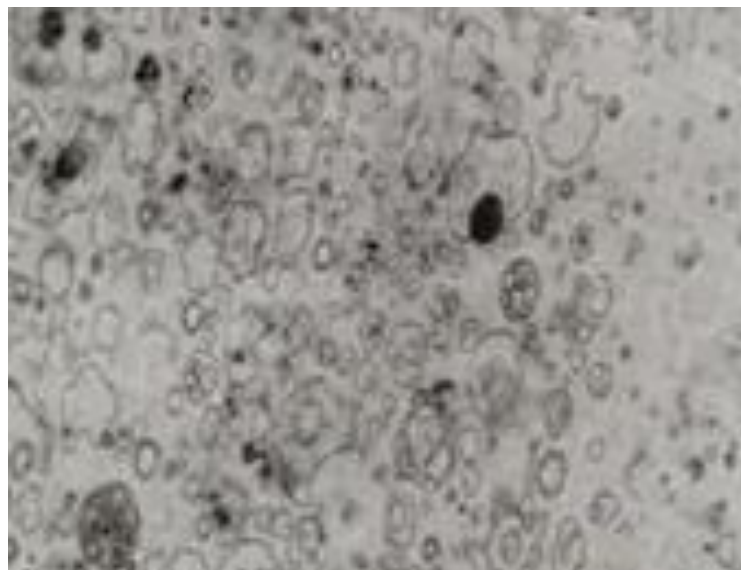
Деградация в биологических системах

Биодеградируемые

**Биоактивные Липосомы
без включений.**

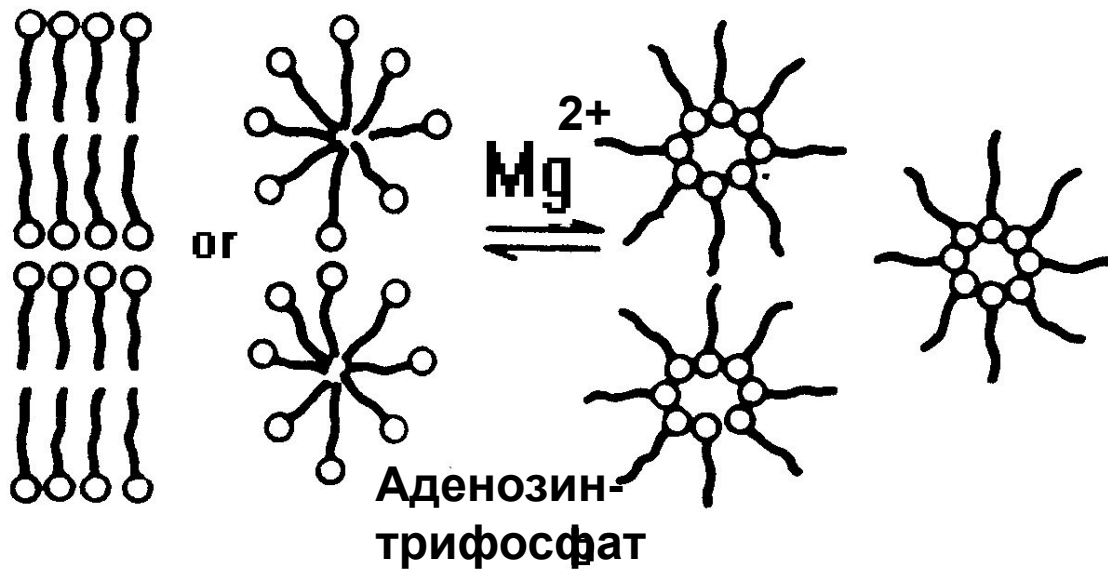
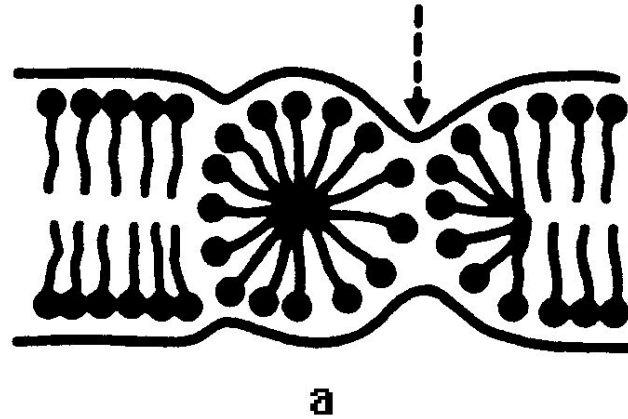


**Биоактивные Липосомы
с витаминами Е и С.**



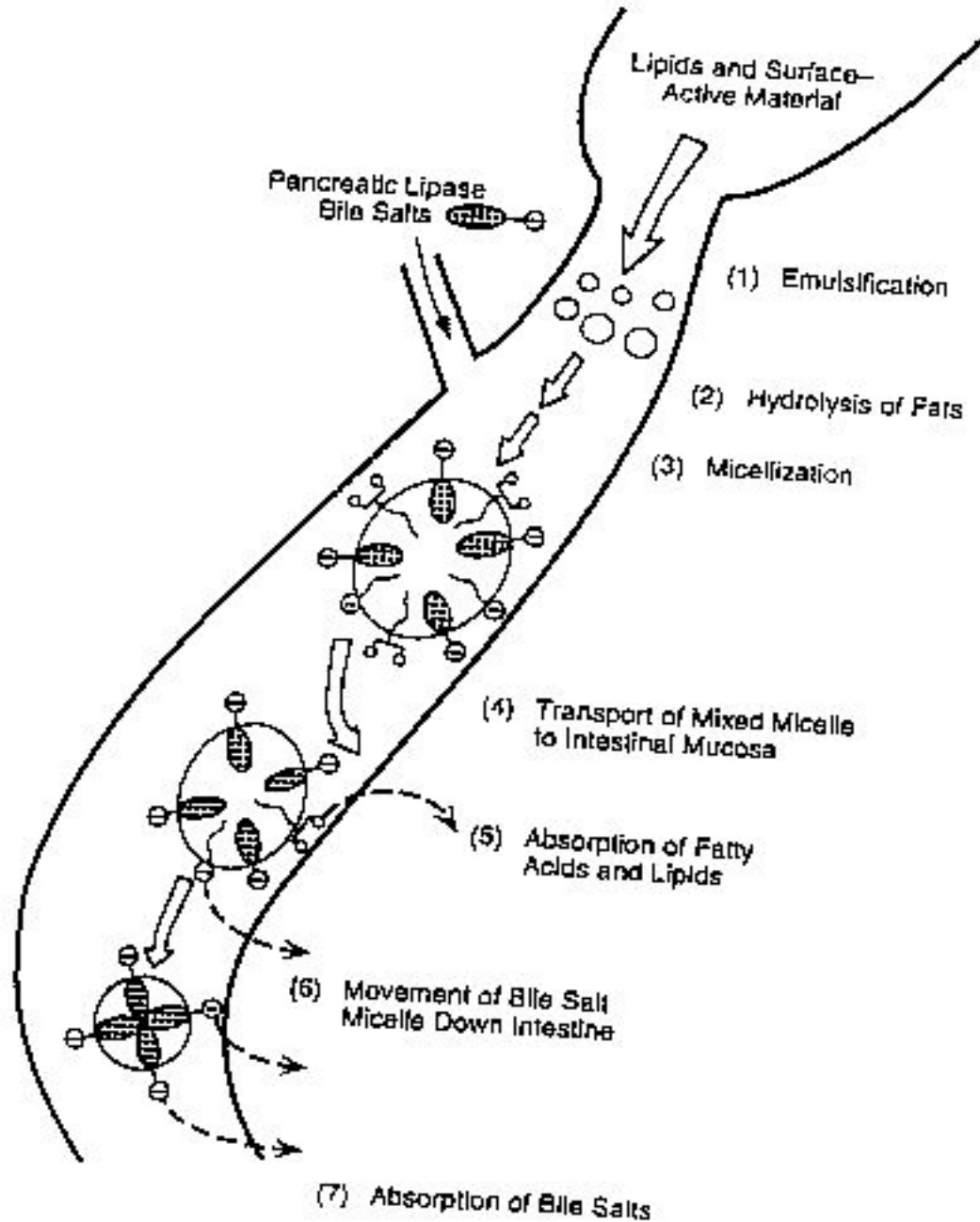
**Биоактивные Липосомы
с фруктовыми кислотами**

МОРФОЛОГИЯ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

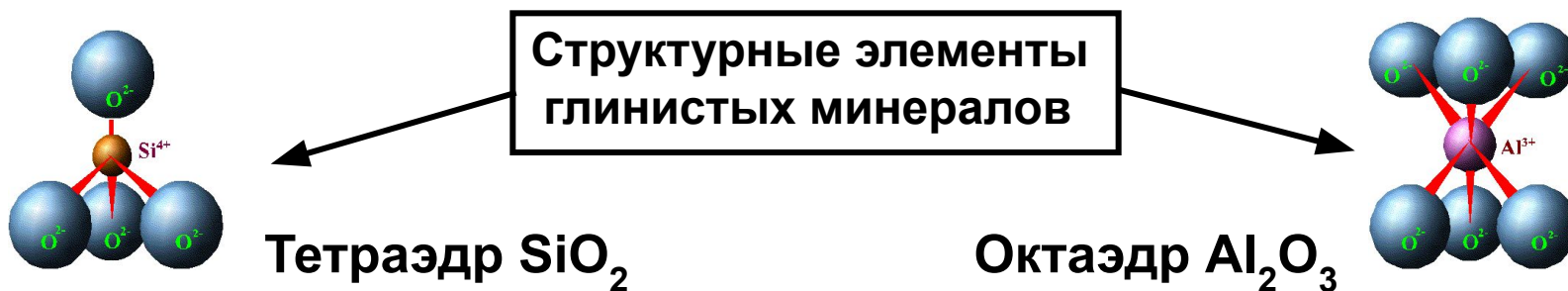


Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Под ред. Миттел К., 1980.

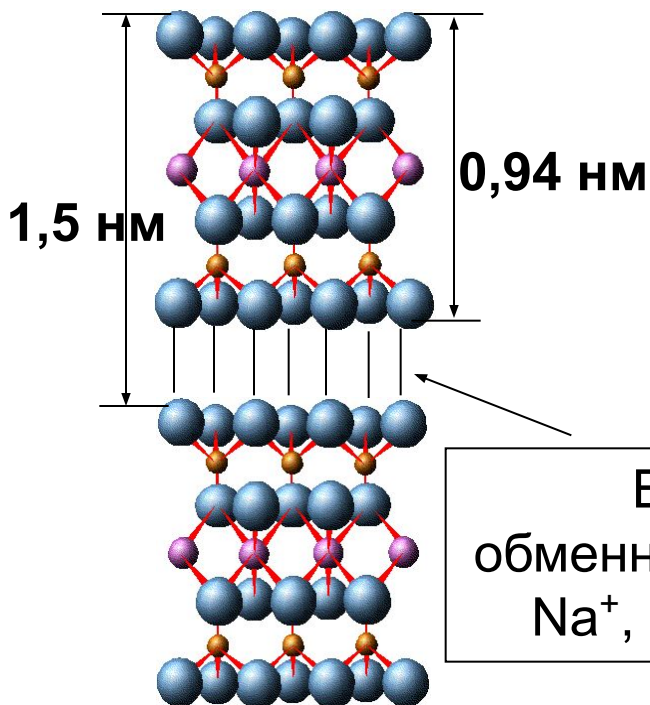
МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ ПРИ УСВОЕНИИ ЖИРОВ



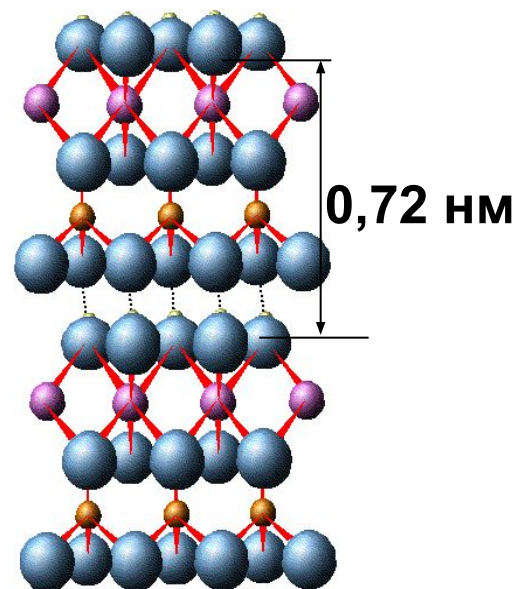
ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ СТРОЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ



Бентонит



Каолинит



ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

ПЕПТИЗАЦИЯ

$$\Delta F = \frac{1}{2} Z U_{\text{к}} N_1 - \beta' k T N_1 < 0$$

$$U_{\text{к}} < \frac{\beta' k T}{\frac{1}{2} Z}$$

N_1 – число частиц коллоидного размера в агрегате

Z – координационное число

$U_{\text{к}}$ – энергия сцепления в контакте

$\beta' = \ln(n_{\text{а}}/n_{\text{п}}) \approx 10 \div 20$

$n_{\text{а}}$ – число частиц в агрегированном состоянии

$n_{\text{п}}$ – число частиц в пептизированном