

**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/м<sup>2</sup>

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

**Псевдолиофильные дисперсные системы**

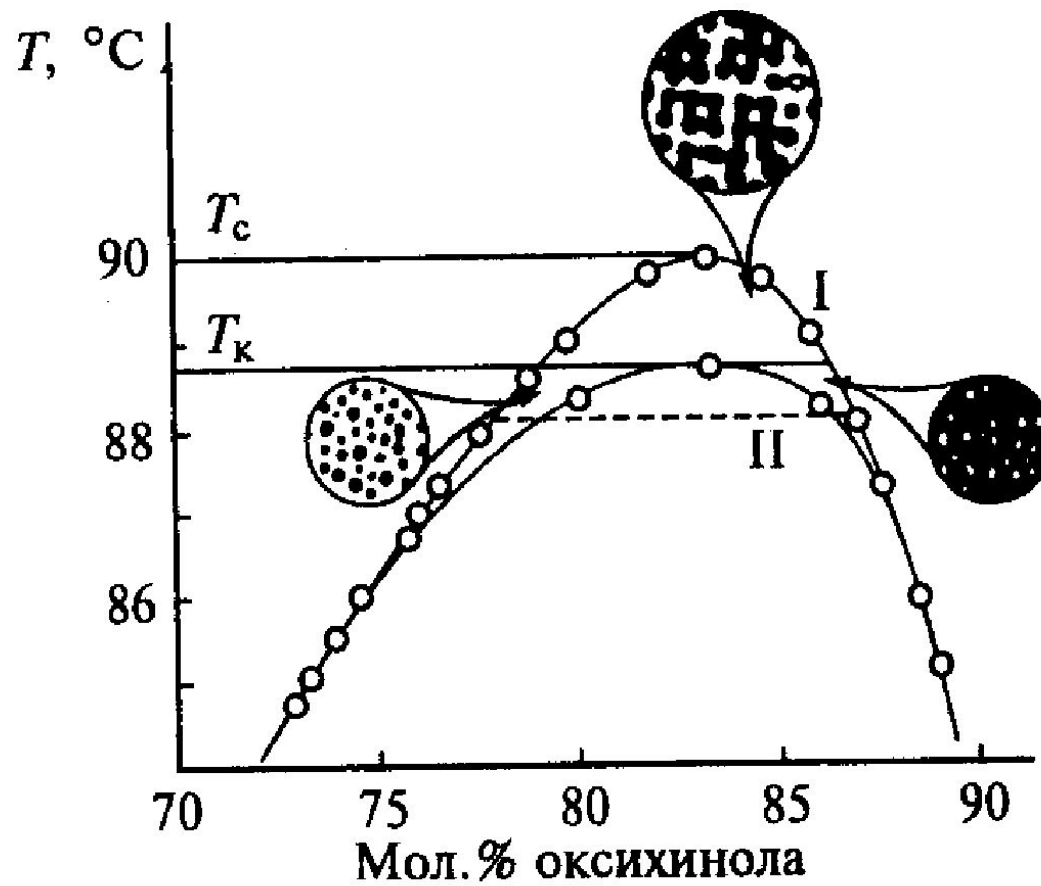
$\sigma > \sigma_{\text{кр}}$	<b>Термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы</b>
-------------------------------	---

# ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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

# ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

## КРИТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИИ

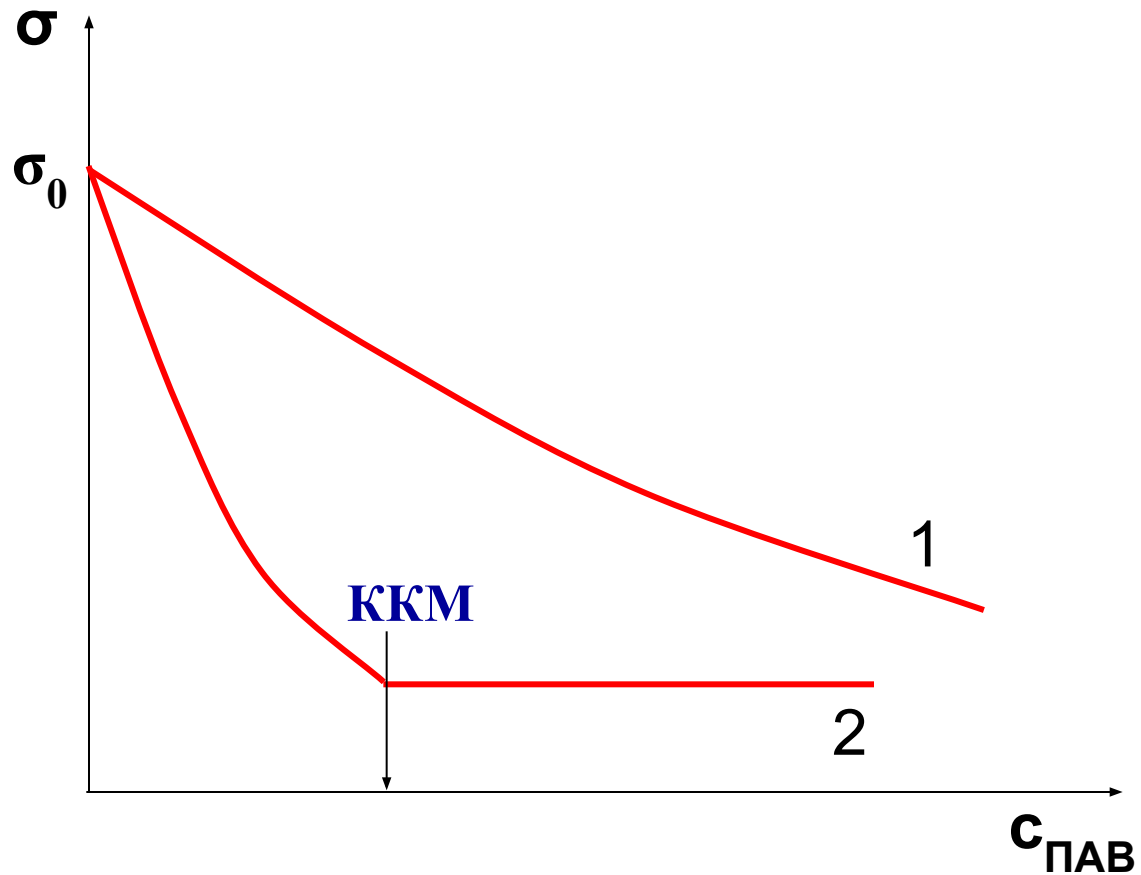


Пример: Образование сырой нефти (эмульсия воды в нефти)

# **МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ**

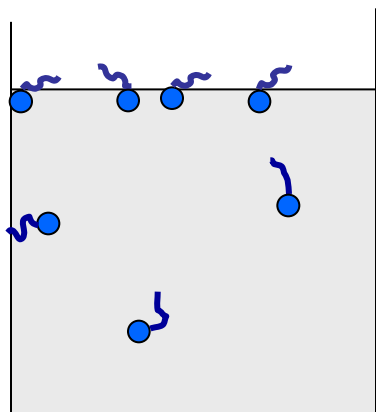
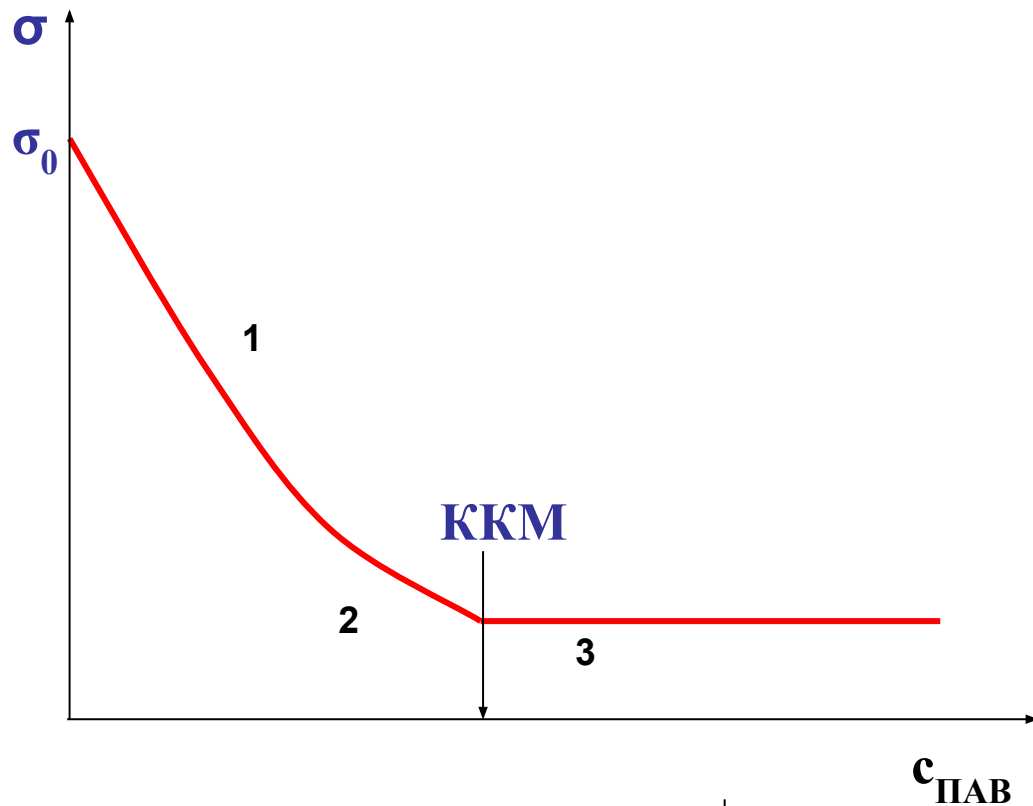
# ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (1) И  
МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (2) ПАВ

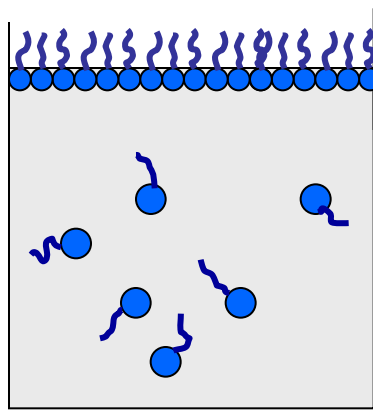




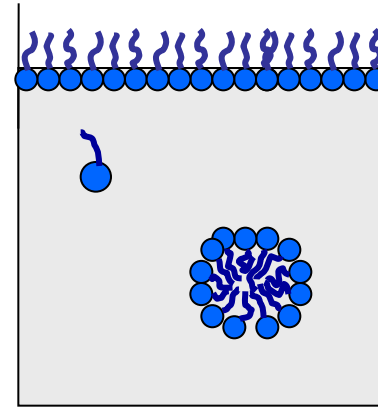
# ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ПАВ



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

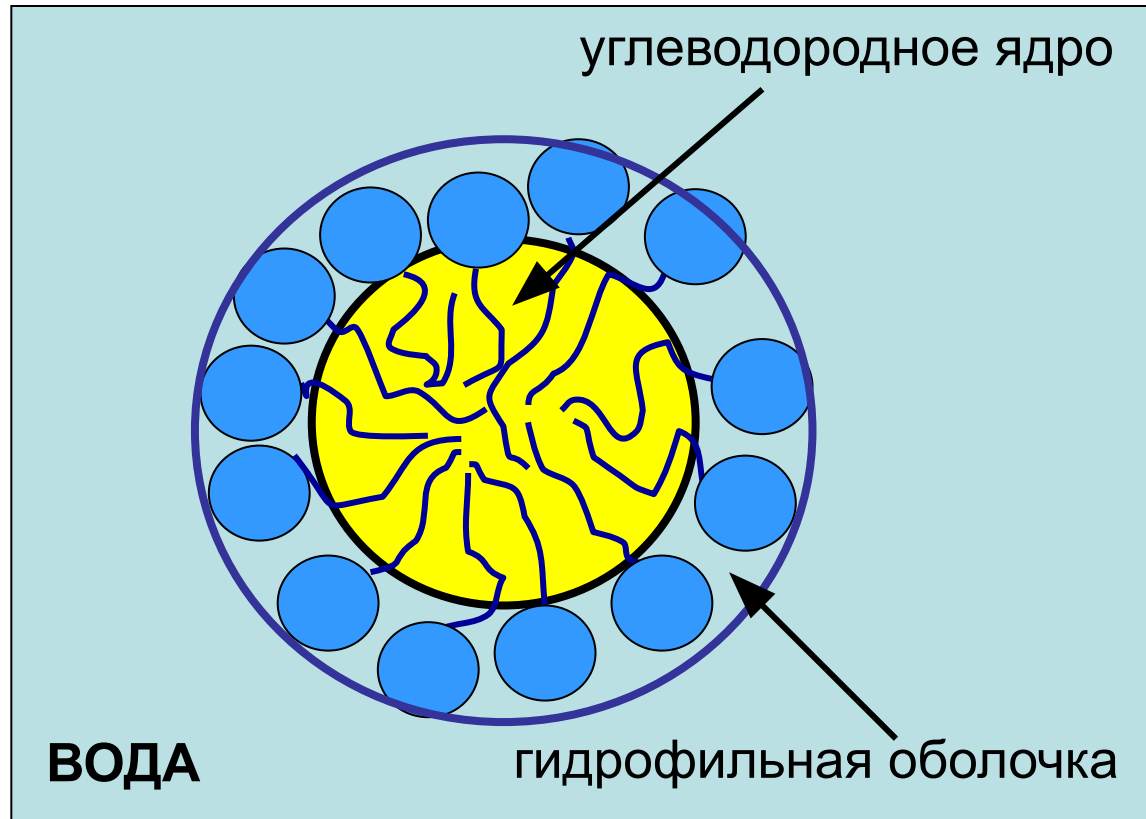
# ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)

$$\text{ГЛБ} = \sum V_i + 7$$

Групп	Групповое	Групп	Групповое
$\alpha$ -SO <sub>3</sub> Na	число 8.7	$\alpha$ -ОН	число 1.9
-COOK	21.1	-O-	1.3
-COONa	19.1	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)-	0.33
≡N	9.4	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)-	-0.15
-COOH	2.1	=CH-, -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub>	-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



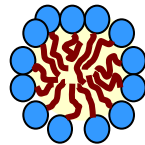
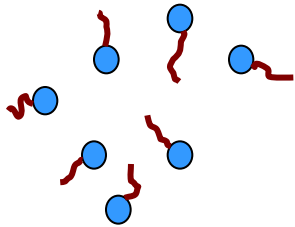
Число агрегации  $m =$   
 $20 \div 100$

Радиус сферической мицеллы  $\sim$  длина молекулы ПАВ

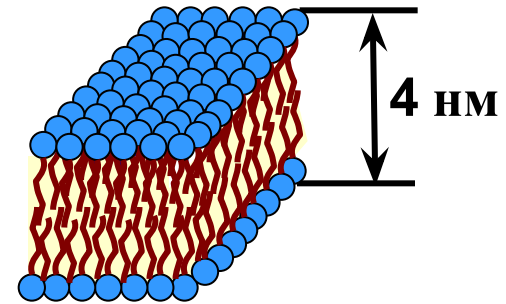
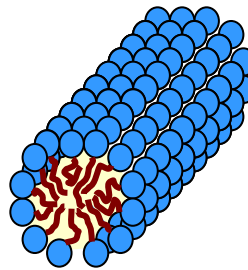
# ЭВОЛЮЦИЯ МИЦЕЛЛ

## Прямые мицеллы

Молекулы ПАВ



Цилиндрические мицеллы

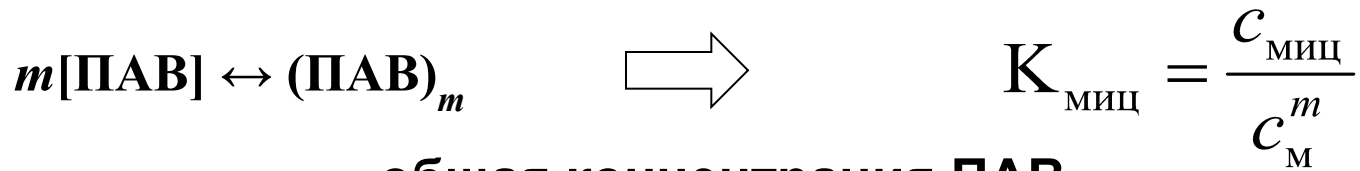


Сферические мицеллы

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

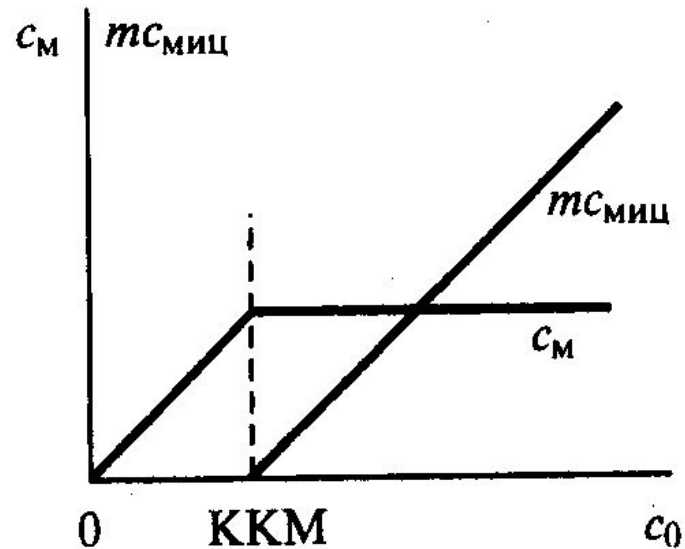
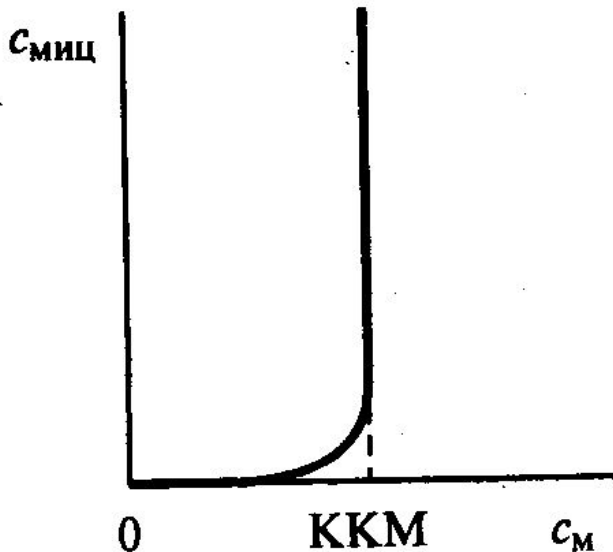
$n_{\text{миц}}$  – число мицелл в единице объема

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

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

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

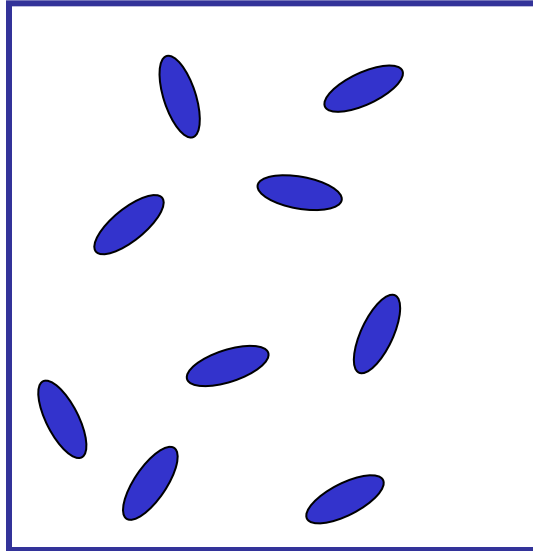
$$\Delta G_{\text{миц}} \cong RT \ln(\text{ККМ})$$

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

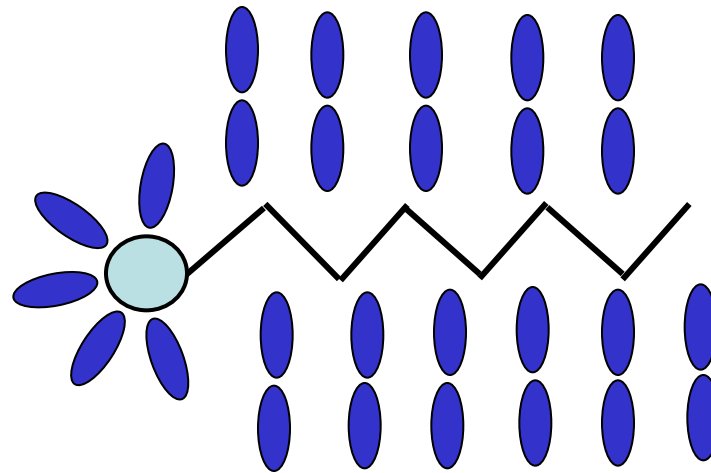
# ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

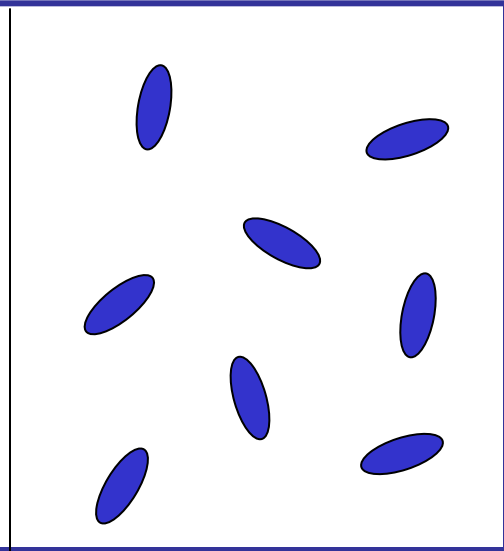
H<sub>2</sub>O



H<sub>2</sub>O + ПАВ

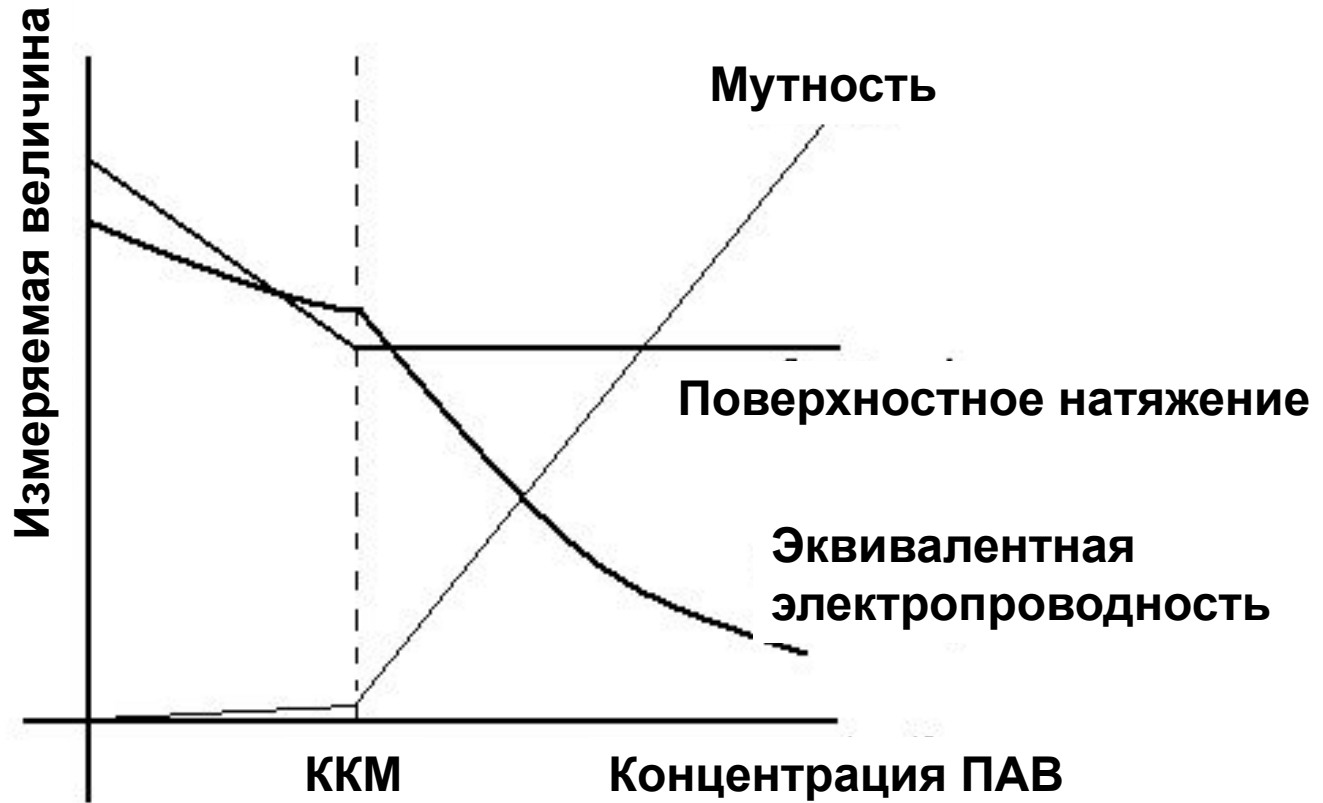


H<sub>2</sub>O





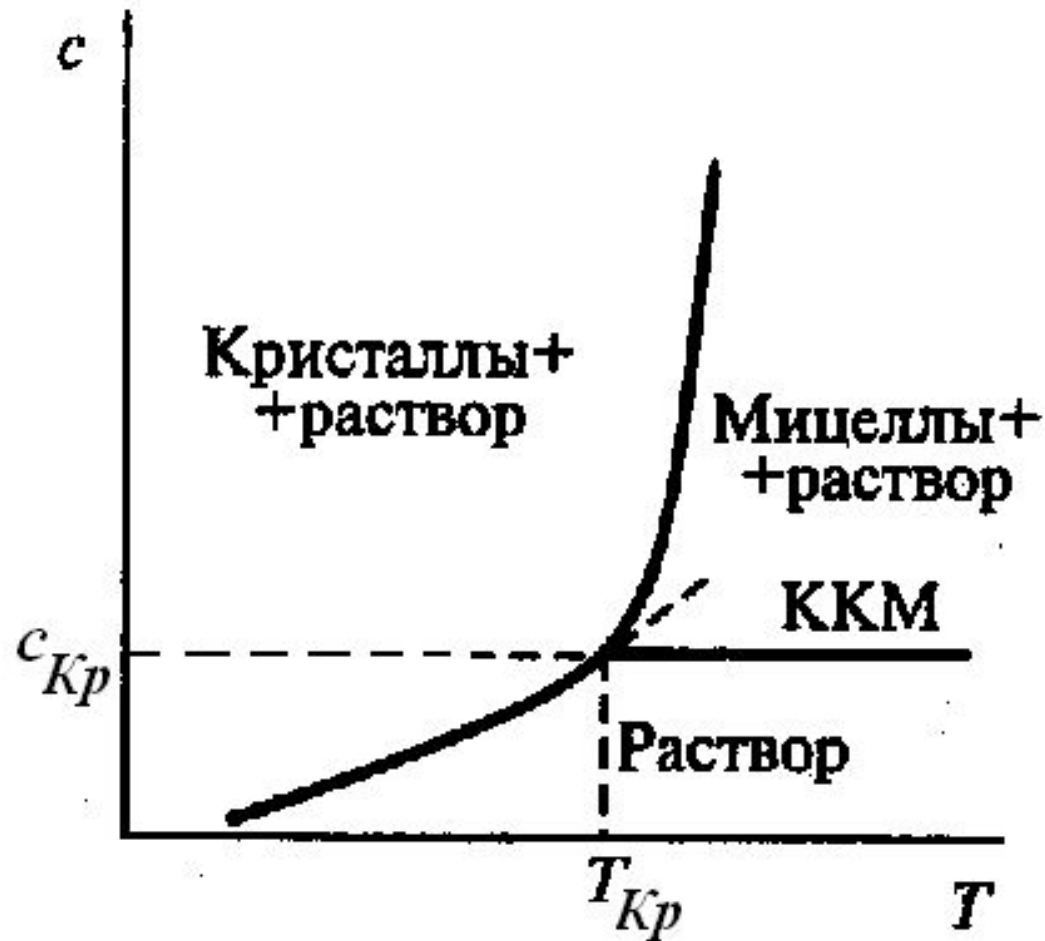
# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ККМ



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

# ТОЧКА КРАФТА

Диаграмма состояния системы :  
ионногенное мицеллообразующее ПАВ - вода



## 1. В гомологических рядах мицеллообразующих ПАВ:

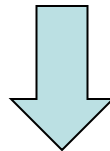
- ККМ уменьшается ~ в 3÷3,5 раза;
- предельное снижение  $\sigma_{жг}$  постоянно при увеличении длины цепи на одну  $-\text{CH}_2-$  группу

## 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

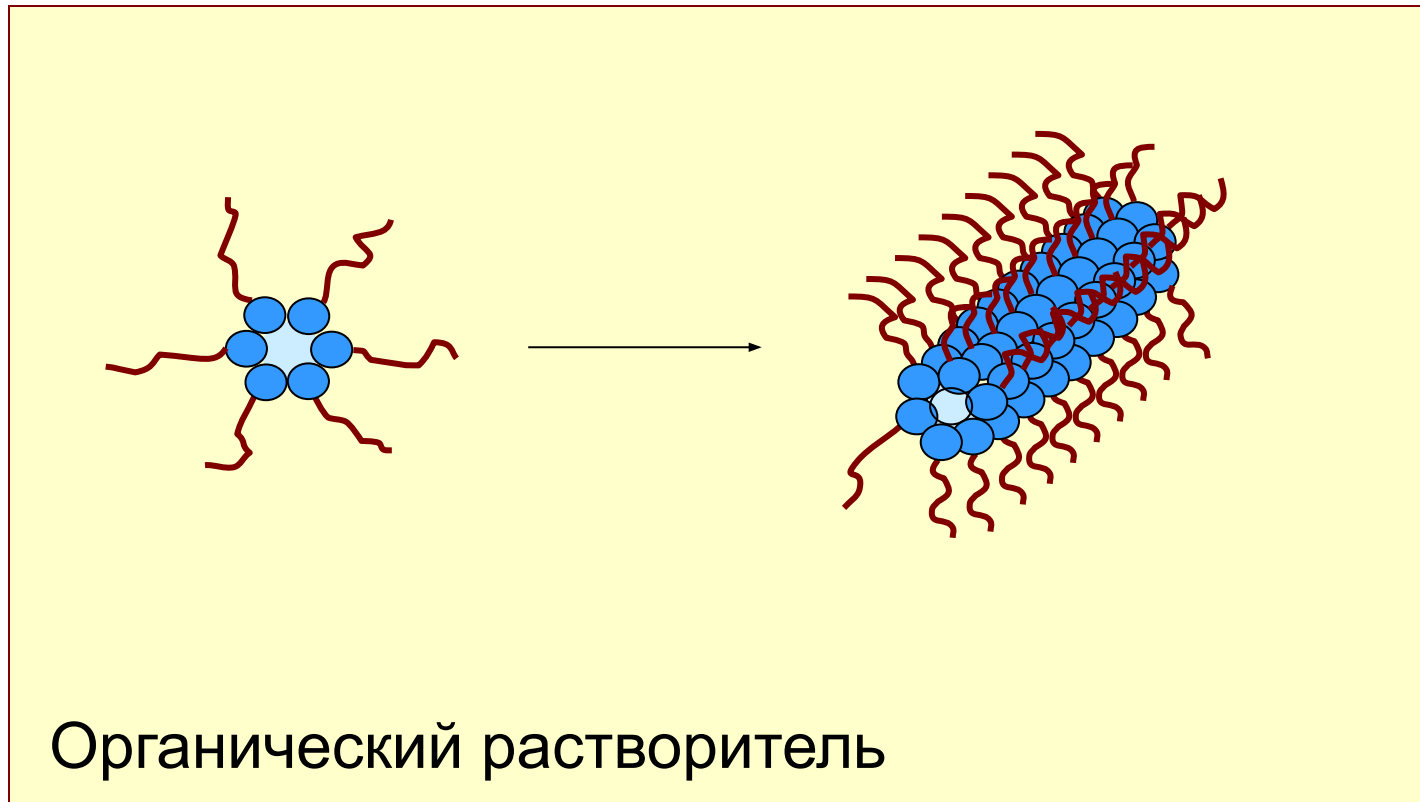
мицеллообразующего ПАВ

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	$-OSO_3^-$	$8.1 \times 10^{-3}$
Катионный $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	Децилтриметиламмоний бромид	$Me_3-N^+$	$6.8 \times 10^{-2}$
Неионногенный $R_n(OCH_2CH_2)_mOH$	Полиоксиэтилированные спирты	$-(OCH_2CH_2)_mOH$	$8.7 \times 10^{-5}$ (для $m=6$ ; $n=12$ )

# МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ. ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ



Мицеллообразующие ПАВ:

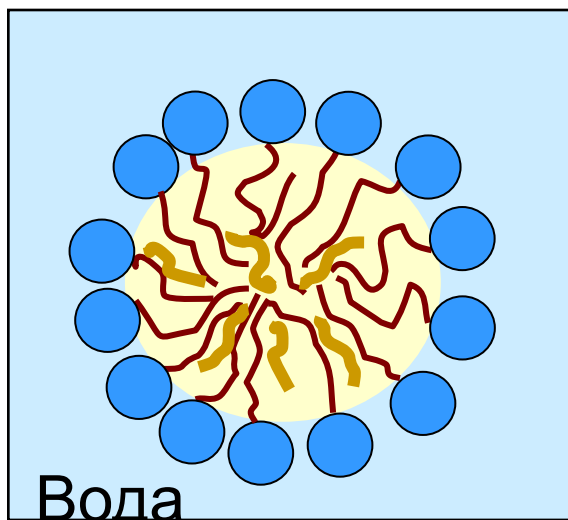
1. Маслорастворимые
2. ГЛБ сдвинут в сторону олеофильности
3. Низкая степень агрегации  
 $m=3-40$

Необходимо слабое взаимодействие полярная группа - растворитель

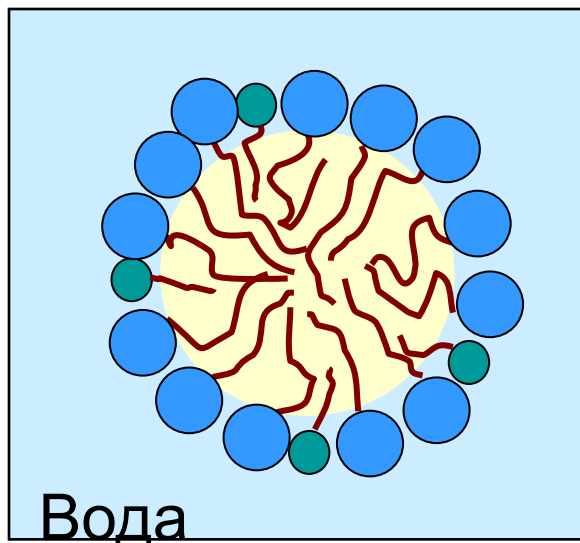
При низких концентрациях ПАВ формируются предмицеллярные агрегаты



# СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В Р-РАХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ



- УГЛЕВОДОРОД



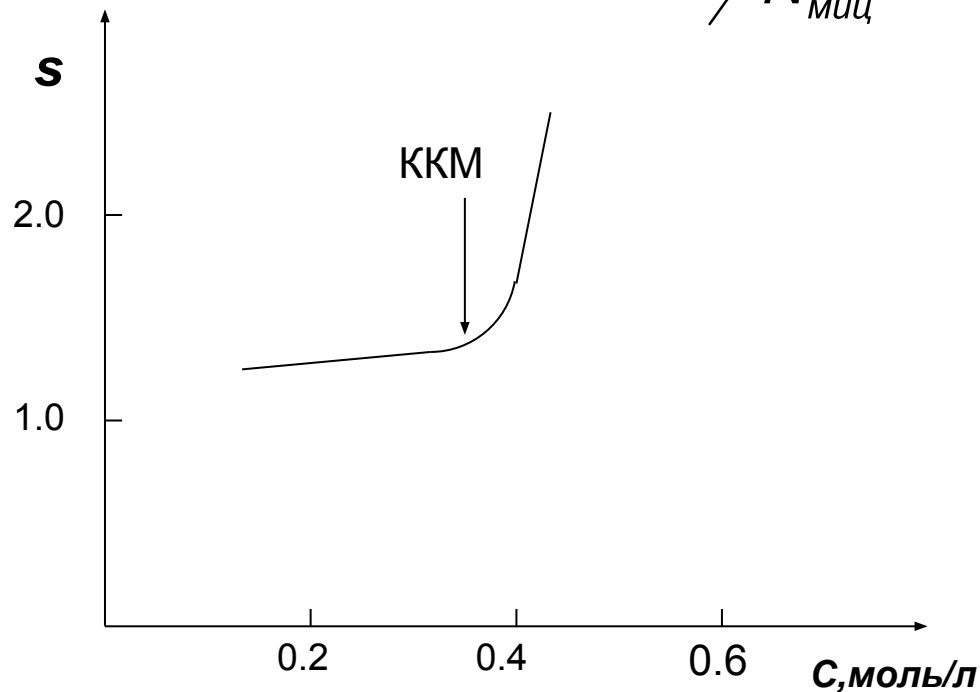
- СПИРТ

Растворимость октана:

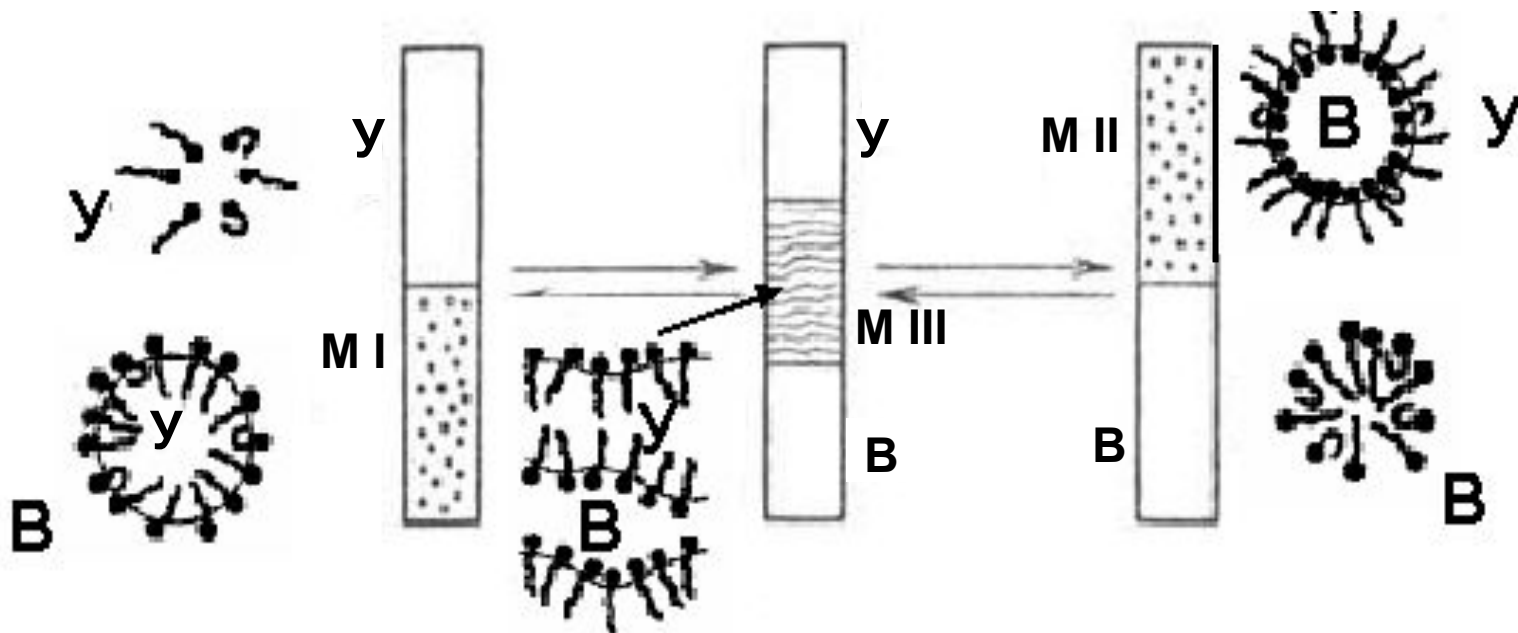
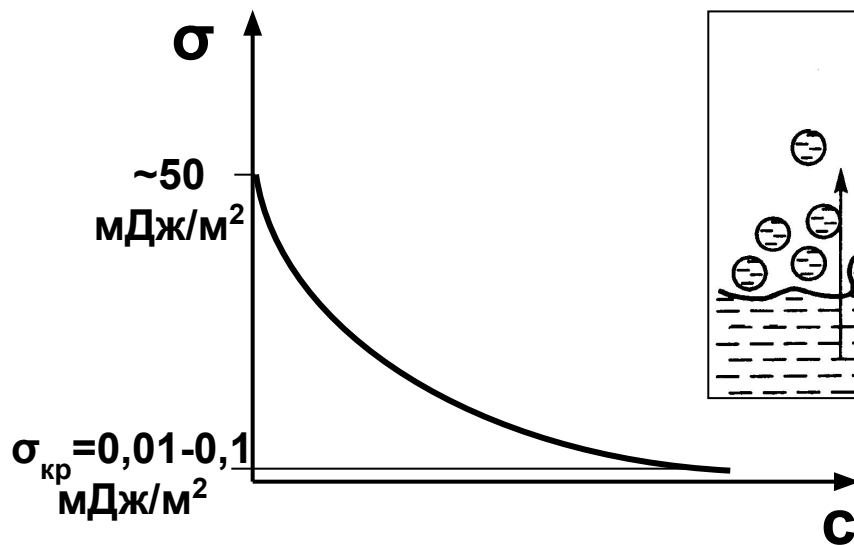
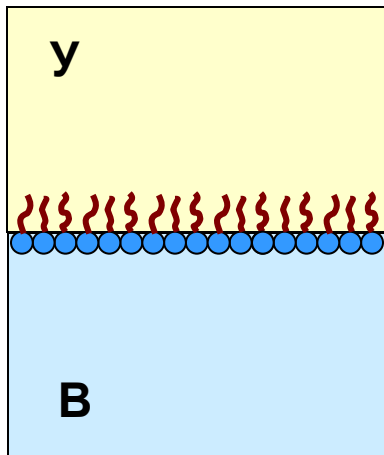
- в воде – 0.0015%
- в 10% р-ре олеата Na – 2%

Относительная солюбилизация  $s$ :

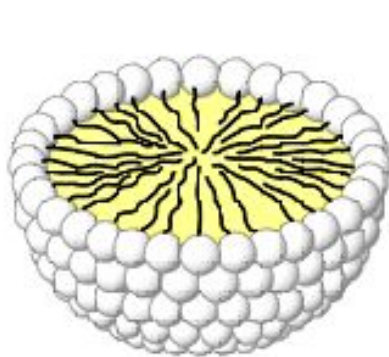
$$s = \frac{N_{\text{сол}}}{N_{\text{миц}}}$$



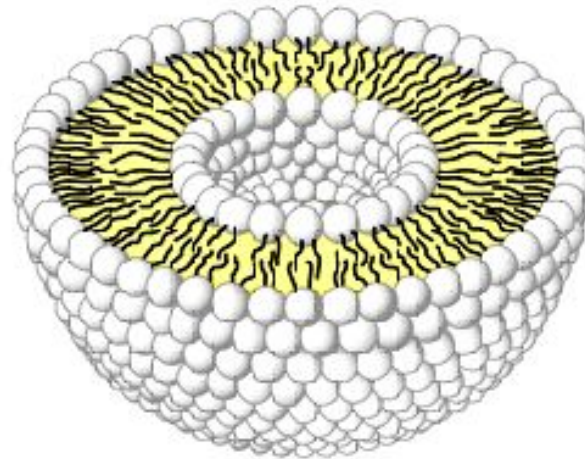
# ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. МИКРОЭМУЛЬСИИ



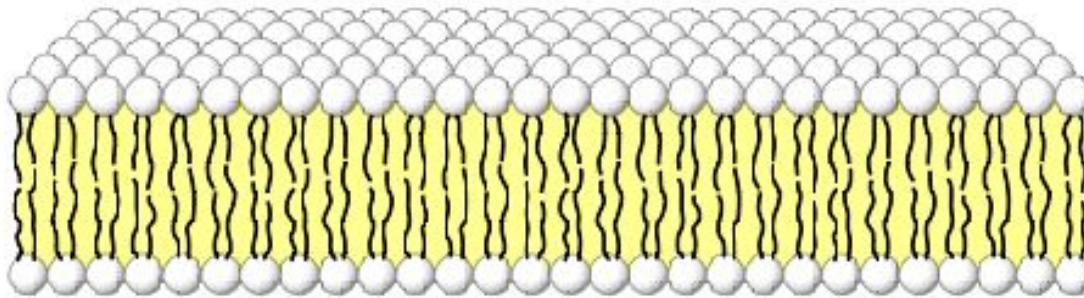
# ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПАВ С ОДНИМ И ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ



**Мицелла**



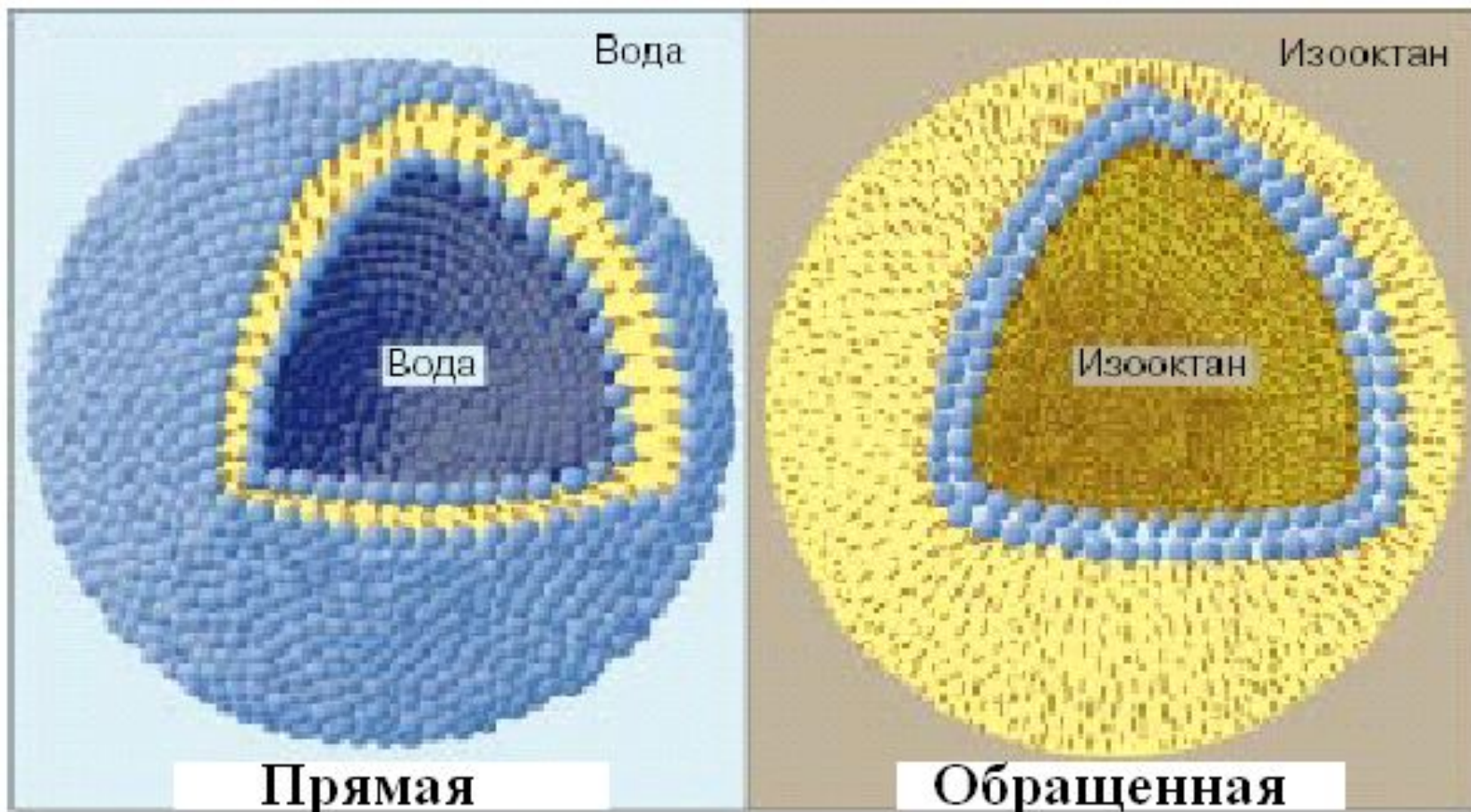
**Липосома**



**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.

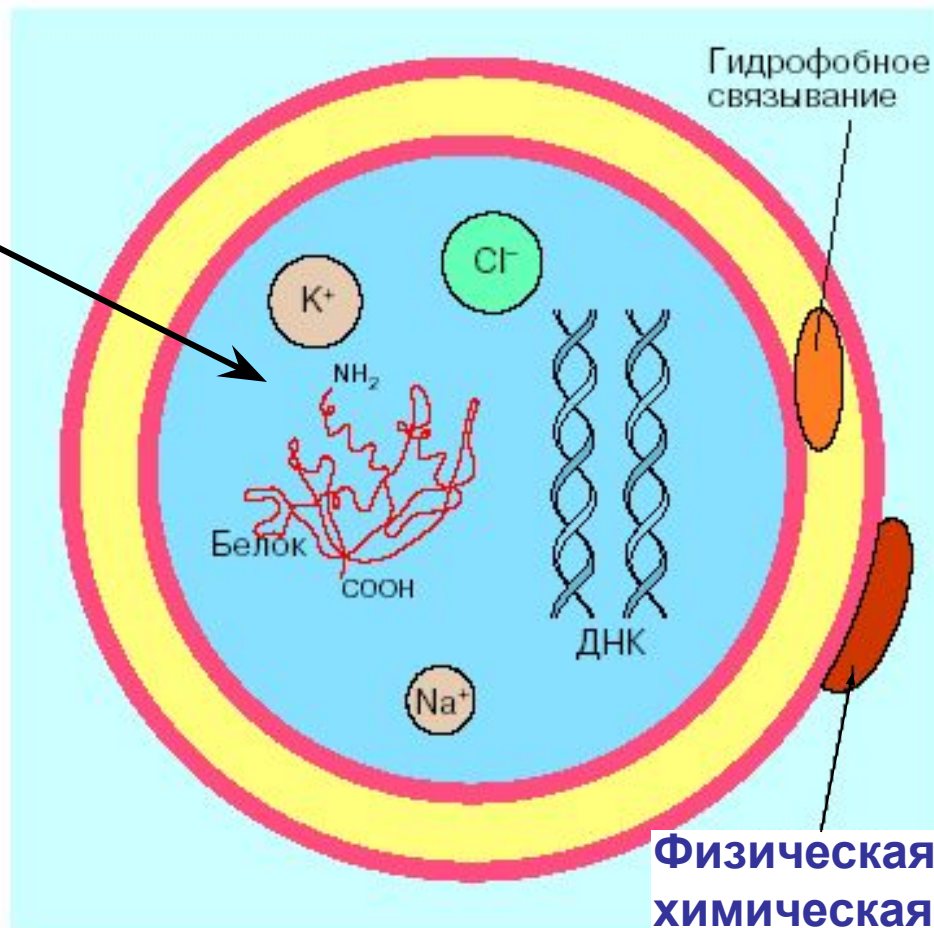
Включением мембранных белков в липидный бислой получают т. наз. протеолипосомы, которые используют для **моделирования разнообразных ферментативных, транспортных и рецепторных функций клеточной мембраны**.

# 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**

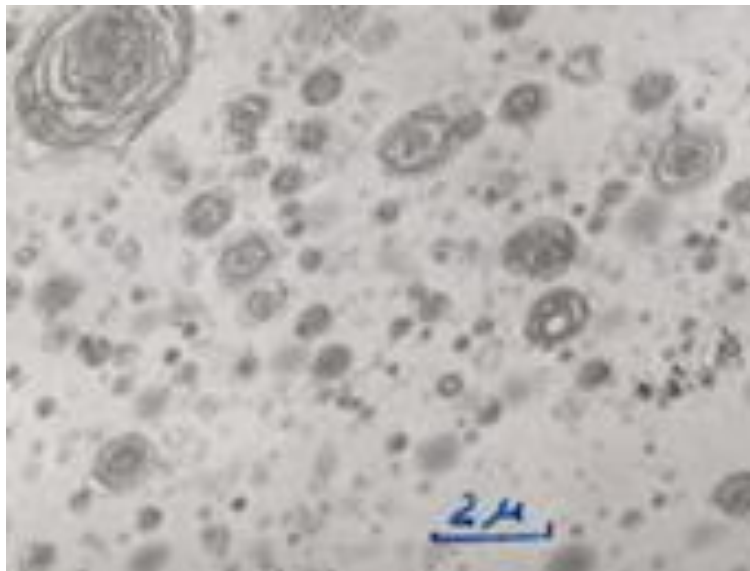
**Включение веществ в липосомы**

**40% - 100%**

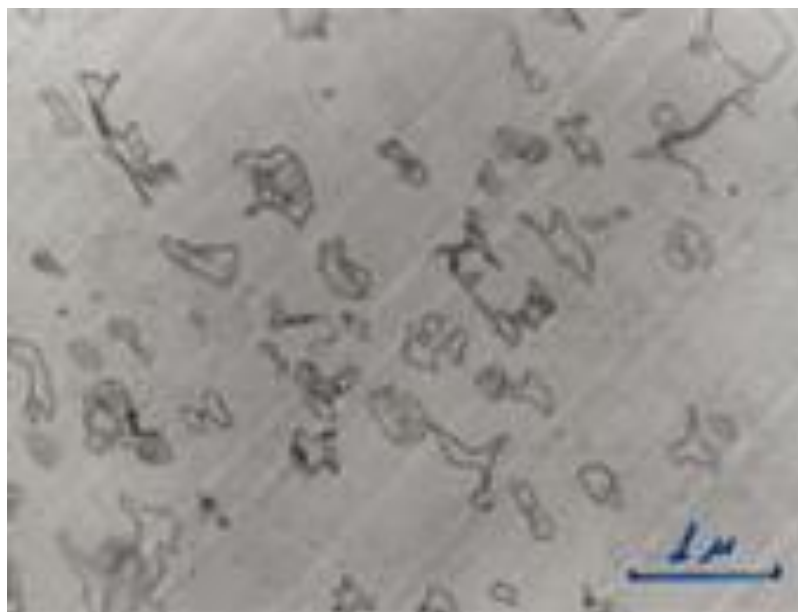
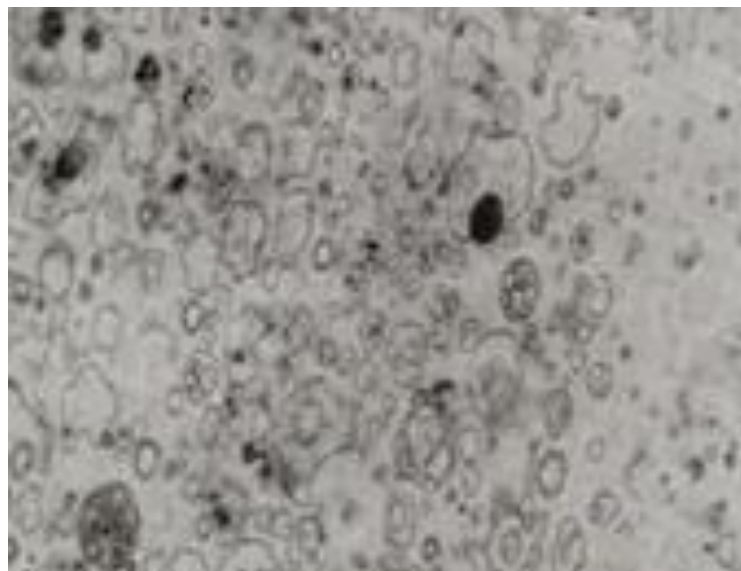
**Деградация в биологических системах**

**Биодеградируемые**

**Биоактивные Липосомы  
без включений.**



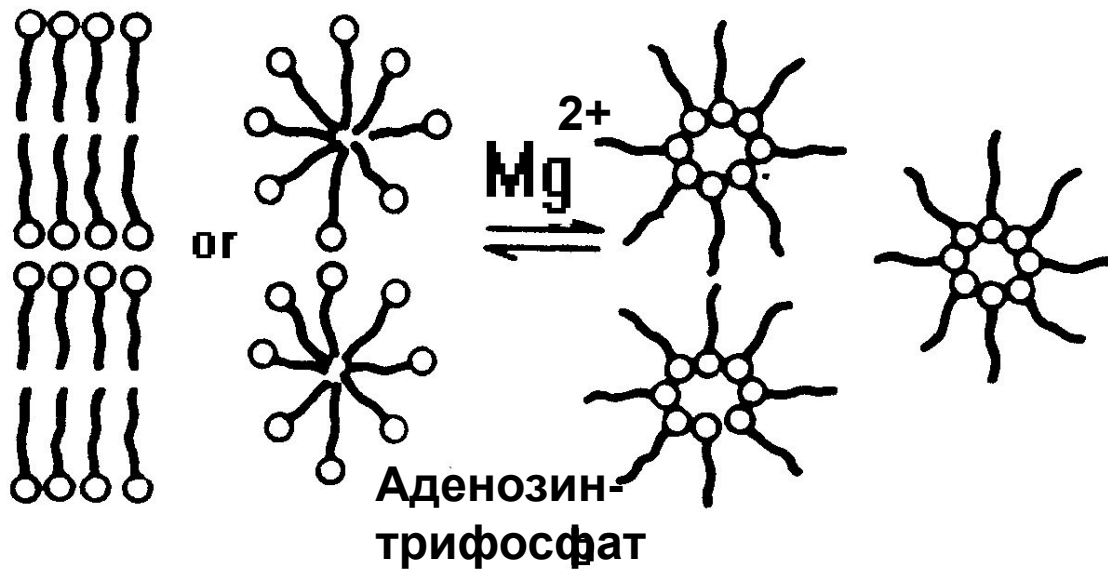
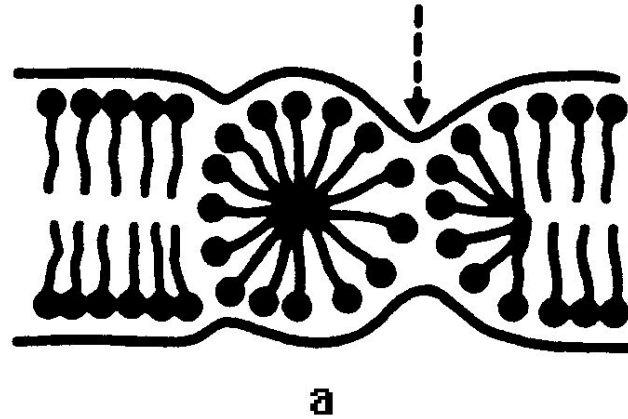
**Биоактивные Липосомы  
с витаминами Е и С.**



**Биоактивные Липосомы  
с фруктовыми кислотами**

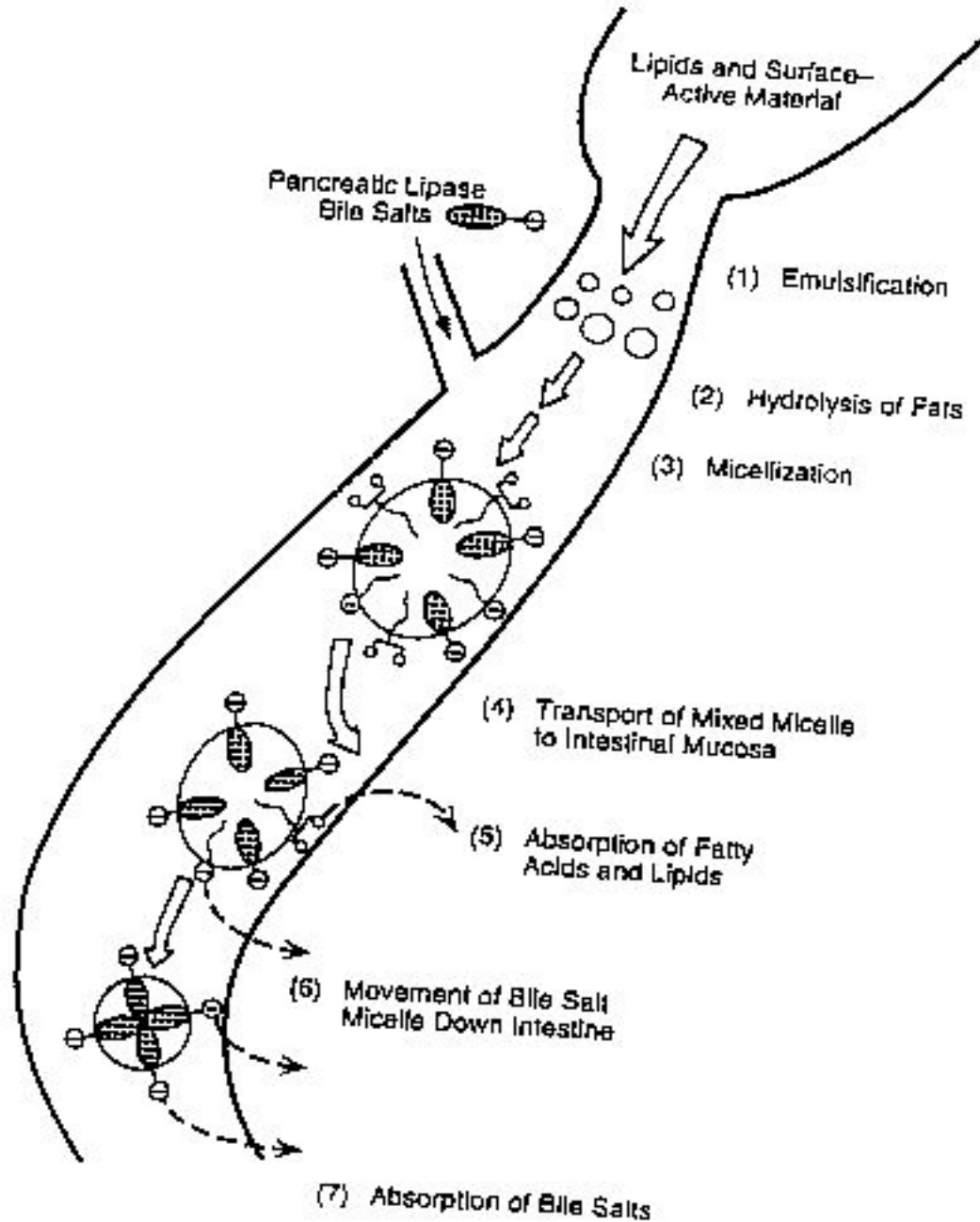


# МОРФОЛОГИЯ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

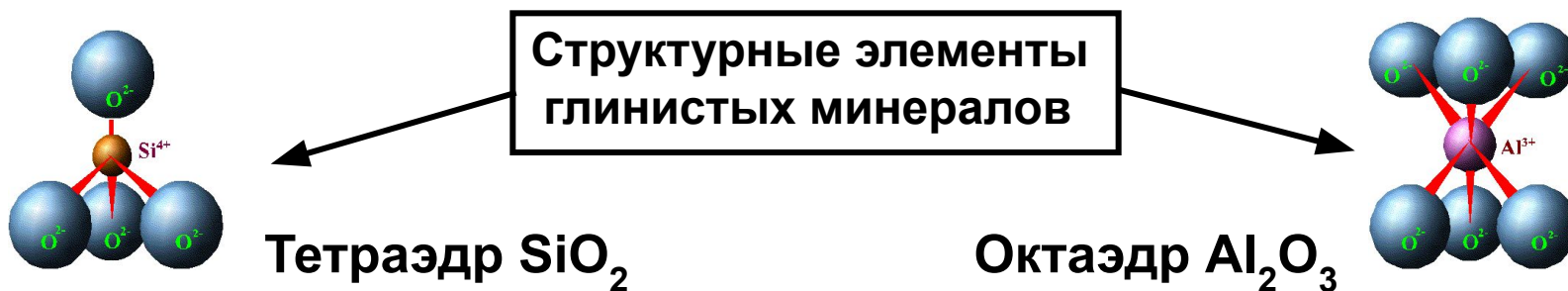


Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Под ред. Миттел К., 1980.

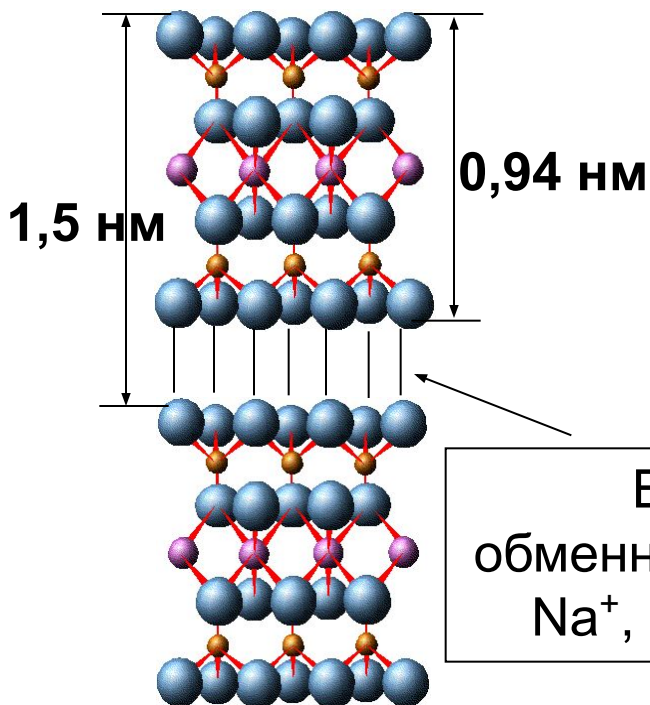
# МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ ПРИ УСВОЕНИИ ЖИРОВ



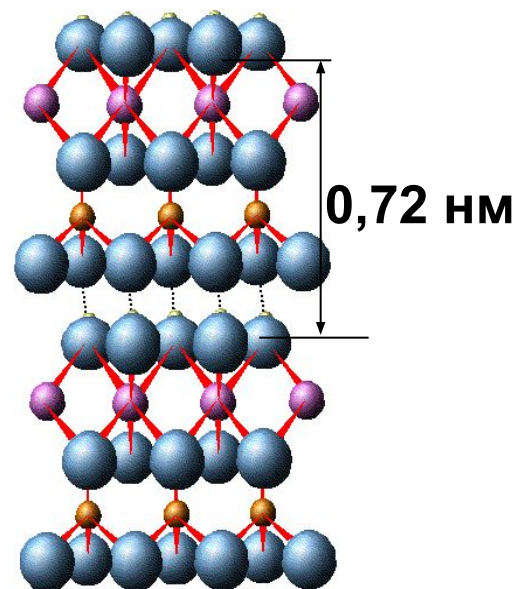
# ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ СТРОЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ



## **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