# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫЕ (ЛИОФИЛЬНЫЕ) ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ.

# КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

## <u>ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ</u> ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СВОБОДНОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

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

 $N_{\scriptscriptstyle 1}$  — число частиц дисперсной фазы

 $N_2$  — число молекул дисперсионной среды

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

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

## <u>КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО</u> <u>ДИСПЕРГИРОВАНИЯ</u>

$$4\pi r^2 \sigma < \beta kT$$

### Критическое поверхностное натяжение

$$\sigma_{\kappa p} = \frac{\beta k T}{4\pi r^2}$$

При 
$$r \sim 10^{-8}$$
м  $\sigma_{\kappa p} = 0.01$  мДж/м<sup>2</sup>

σ < σ<sub>кр</sub> Термодинамически устойчивые (лиофильные) дисперсные системы

Псевдолиофильные дисперсные системы

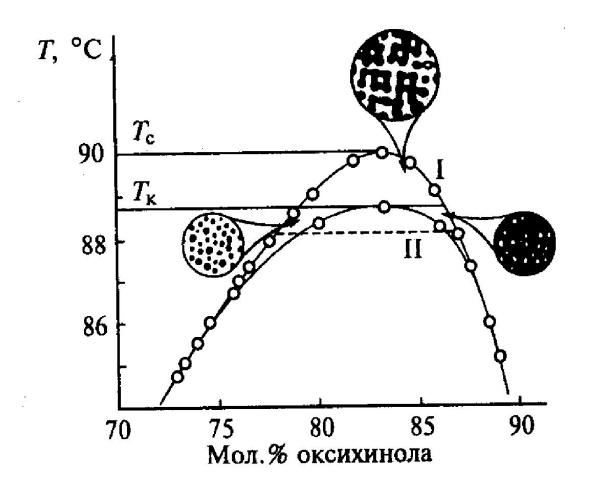
σ > σ<sub>кр</sub> Термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы

### <u>ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ</u>

- Критические эмульсии
- Мицеллярные растворы ПАВ
- Микроэмульсии

### **ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

### КРИТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИИ

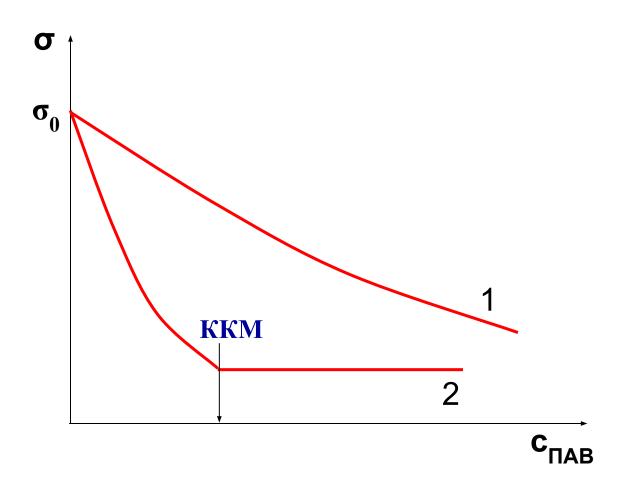


Пример: Образование сырой нефти (эмульсия воды в нефти)

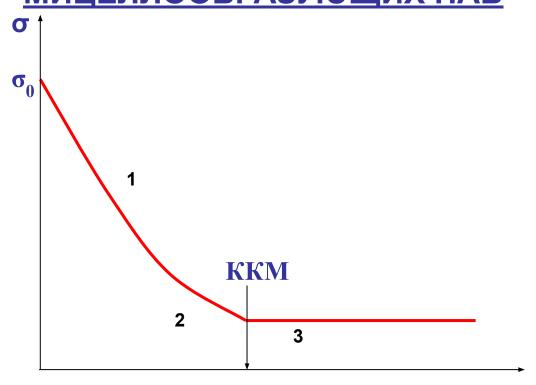
# МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ

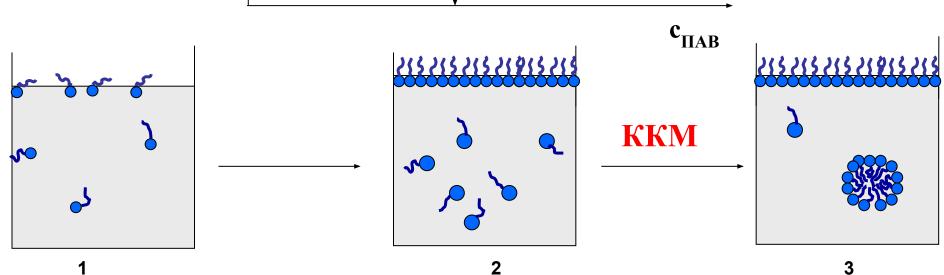
### <u>ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ</u>

НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (1) И<br/>МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (2) ПАВ



# <u>ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ</u> <u>МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ</u>





### ПРИМЕРЫ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

ПАВ	Формула
Додецилсульфат натрия (ионогенное, анионное ПАВ)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> Na
Децилтриметиламмоний бромид (ионогенное, катионное ПАВ)	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br
Оксиэтилированные жирные спирты (неионогенное ПАВ)	R <sub>n</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> OH n=10-20, m=6-12

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

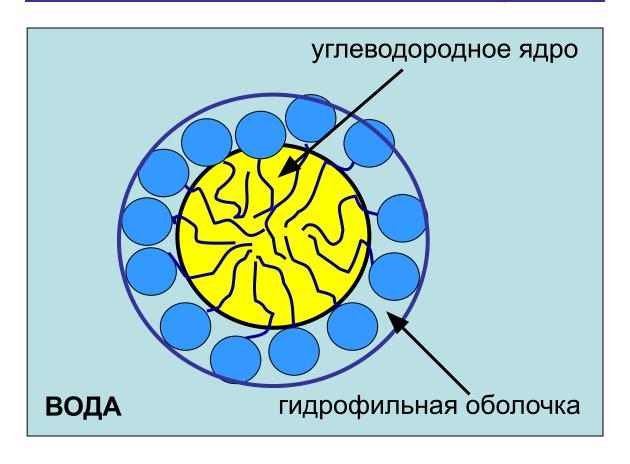
## ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)

$$\Gamma$$
ЛБ =  $\sum B_i + 7$ 

Групп	Групповое	Групп	Групповое	
$a_{SO_3Na}$	чи <b>сло</b> 8.7	<b>a</b> -OH	число 9	
-COOK	21.1	-O-	1.3	
-COONa	19.1	-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)-	0.33	
$\equiv N$	9.4	-(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)-	-0.15	
-СООН	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

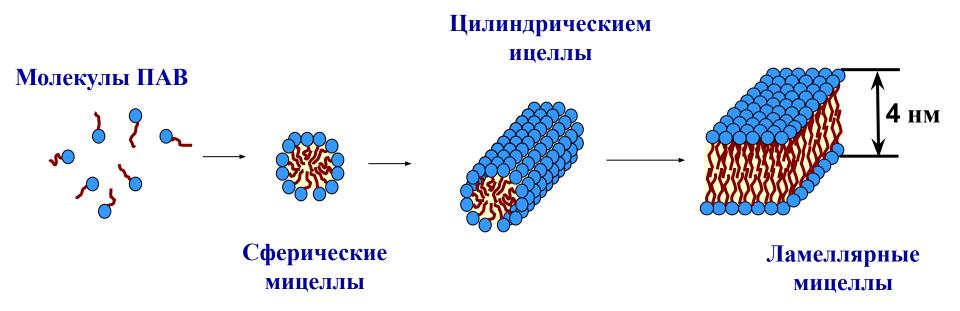


Число агрегации *m* = 20÷100

Радиус сферической мицеллы ~ длина молекулы ПАВ

### ЭВОЛЮЦИЯ МИЦЕЛЛ

### Прямые мицеллы



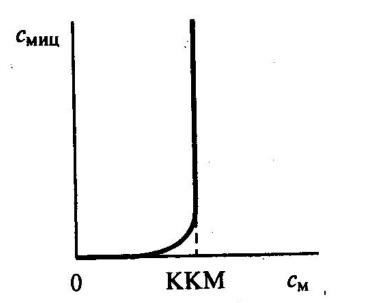
### РАВНОВЕСИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ

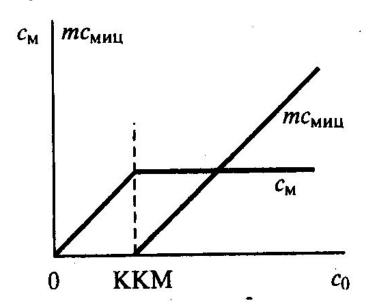
 $c_0$  – общая концентрация ПАВ  $c_{_{\mathrm{M}}}$  – концентрация молекулярно растворенного ПАВ

 $n_{_{\mathrm{MUL}}}$  – число мицелл в единице объема  $c_{\text{миц}} = n_{\text{миц}}/N_{\text{A}}$  – концентрация мицелл

 $(c_{_{
m MUI}})$  формы от концентрации молекул  $\Pi AB (c_{M})$ 

 $c = c + m \ c$   $m = 20 \div 100$  Зависимость концентраций миценлярной a зависимость концентраций молекулярной a и мицеллярной ( $c_{\scriptscriptstyle ext{mull}}$ ) форм от общей концентрации  $\Pi AB (c_0)$ 





### ТЕРМОДИНАМИКА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

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

Изменение энергии Гиббса на 1 моль ПАВ в мицеллярной форме:

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

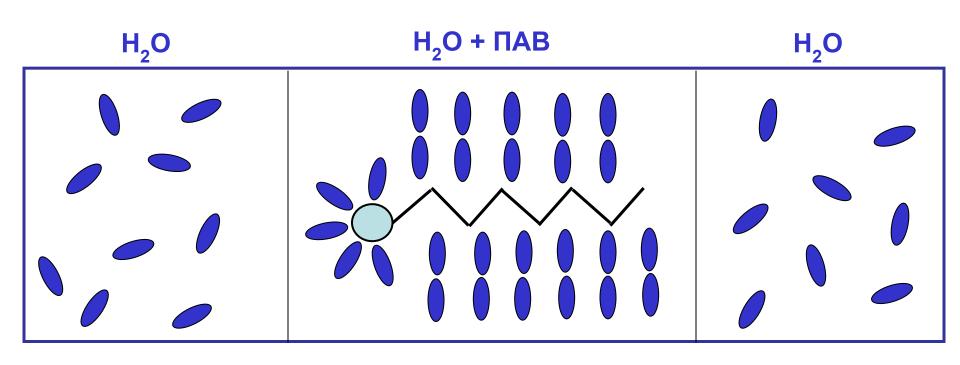
$$c_{\text{MULL}} << c_{\text{M}} = KKM$$

$$\Delta G_{\text{\tiny MMII}} \cong RT \ln(KKM)$$

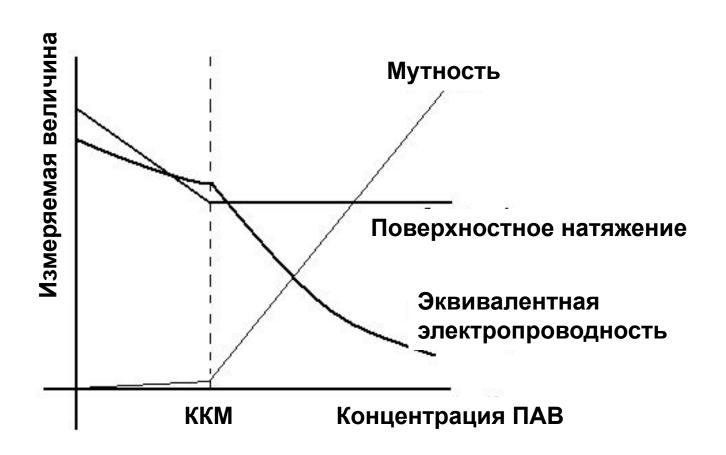
$$\Delta H_{\text{MUII}} = \frac{\partial \left( \Delta G_{\text{MUII}} / T \right)}{\partial \left( 1 / T \right)} = -R T^2 \frac{d(\ln KKM)}{dT}$$

# <u>ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА</u> МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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



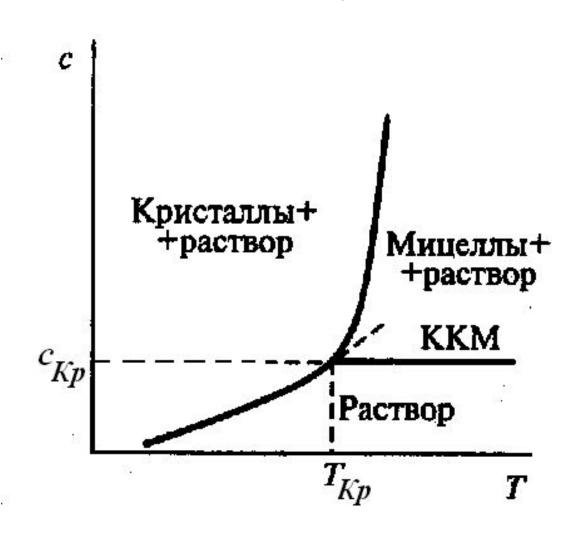
### **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ККМ**



# 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  $\sigma_{_{
  m MF}}$  постоянно при увеличении длины цепи на одну –СН $_{_2}$  группу

2. Природа полярной группы в молекуле мицеллообразующего ПАВ Молекулярная растворимость:

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



ККМ ионногенных и неиногенных 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	Вода	8,1·10 <sup>-3</sup>	80
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> Na	0,02 M NaCI	3,8 <sup>.</sup> 10 <sup>-3</sup>	94
12 25 3	0,2 M NaCI	8,3 <sup>.</sup> 10 <sup>-4</sup>	118
Тетрадецилтриметил- аммоний бромид	Вода	3,0.10-3	75
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	0,013 M NaCI	1,8 <sup>.</sup> 10 <sup>-3</sup>	96

### 4. ВЛИЯНИЕ НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

а) Введение примесных добавок спирта в

раствор

снижает ККМ

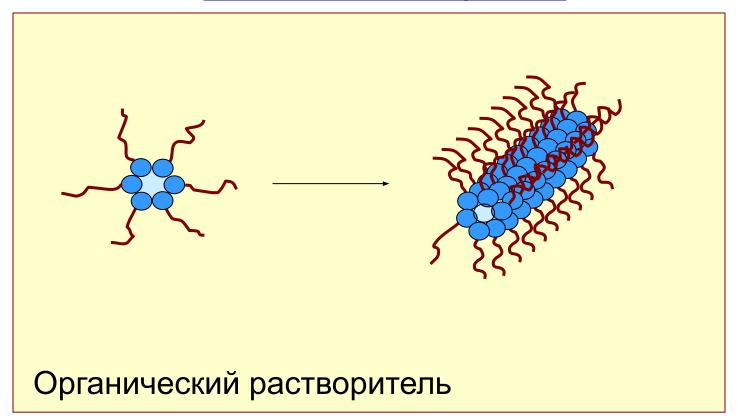
мицеллобразующего ПАВ

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

# <u>КРИТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ</u> <u>ДЛЯ ПАВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ</u>

ПАВ	Название	Полярная группа	ККМ (моль/л)
Анионный С <sub>12</sub> Н <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> Na	Додецилсульфат натрия	-OSO <sub>3</sub> -	8.1×10 <sup>-3</sup>
Катионный С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	Децилтриметилам- моний бромид	Me <sub>3</sub> -N <sup>+</sup>	6.8×10 <sup>-2</sup>
$R_n(OCH_2CH_2)_mOH$	Полиоксиэтилиро- ванные спирты	-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> OH	8.7×10 <sup>-5</sup> (для <i>m</i> =6; <i>n</i> =12)

# МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ. <u>ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ</u>



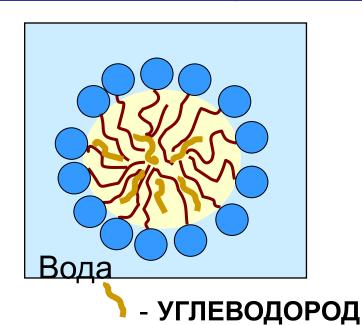
### Мицеллообразующие ПАВ:

- 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

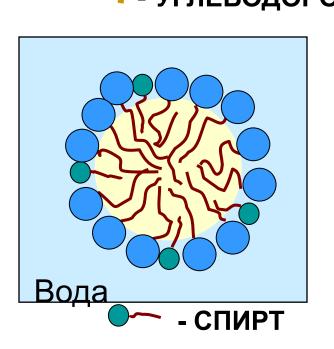
### СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В Р-РАХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

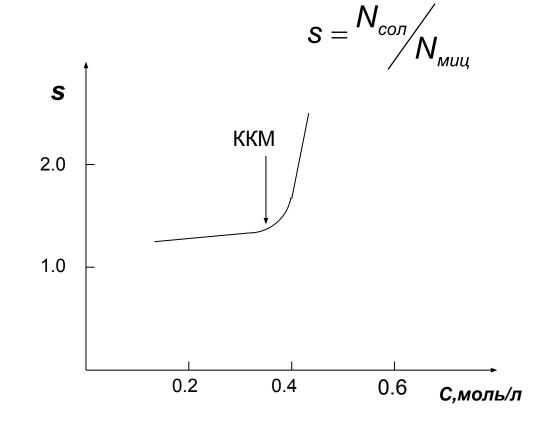


Растворимость октана:

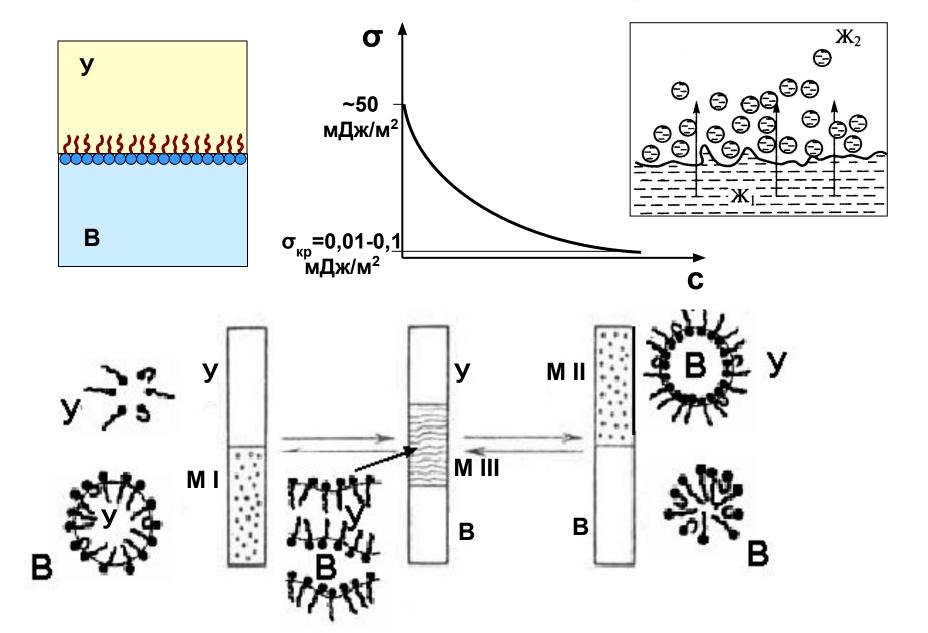
- в воде 0.0015%
- в 10% р-ре олеата Nа 2%

Относительная солюбилизация s:

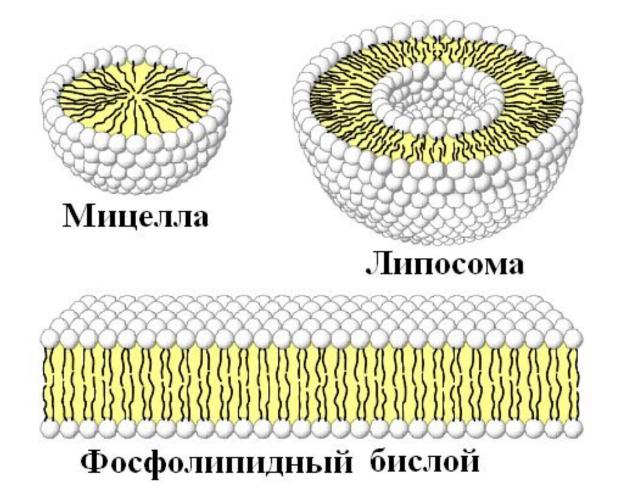




# <u>ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.</u> <u>МИКРОЭМУЛЬСИИ</u>

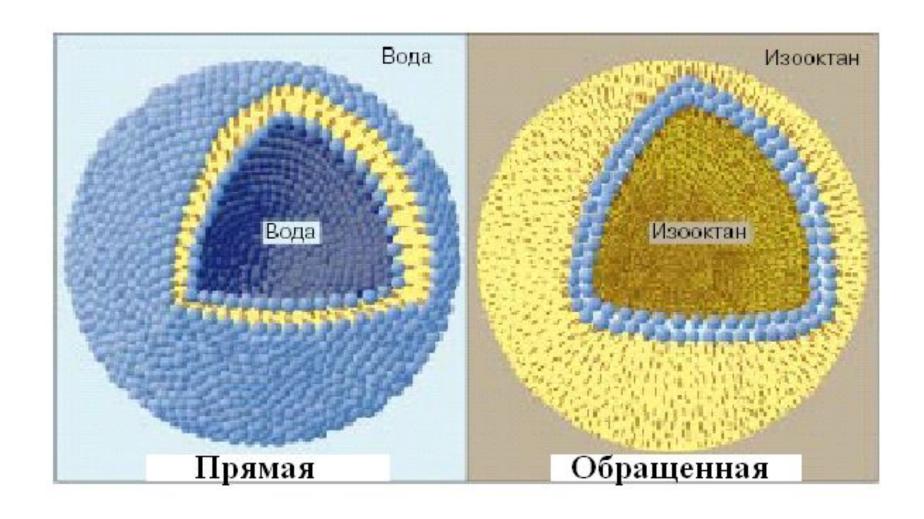


## ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПАВ С ОДНИМ И ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ



Липосомы – микрокапсулы диаметром 10<sup>-7</sup>-10<sup>-5</sup> 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:

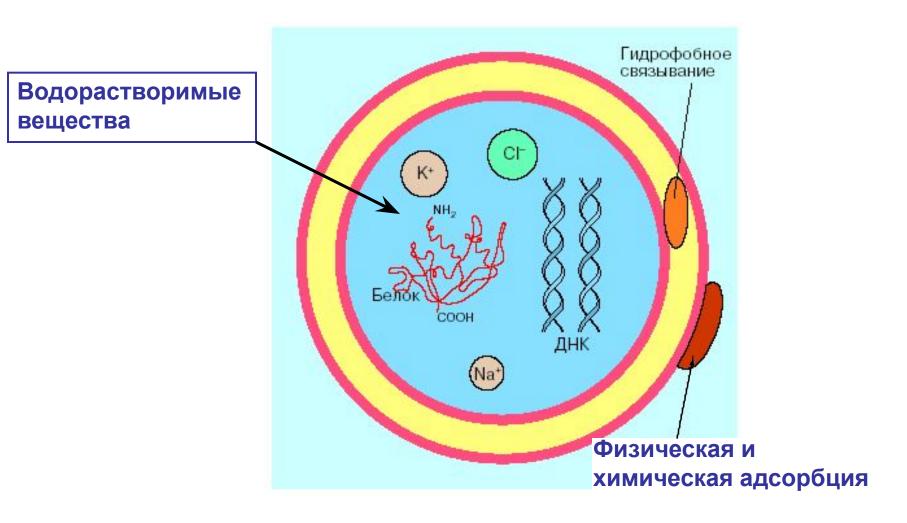
- изучения принципов молекулярной организации и механизмов функционирования <u>биологических мембран</u>;
- изучения пассивного транспорта ионов и малых молекул через липидный бислой. Изменяя состав липидов в липосомах, можно направленно менять свойства мембран;
- изучения действия на мембраны лекарственных 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 клеточный мембран.

#### 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.



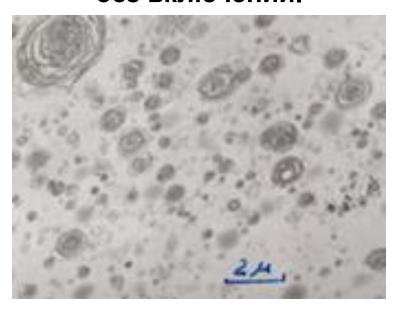
Основой Биоактивных Липосом фирмы «ONA» являются экологически чистые, высокоочищенные природные растительные фосфолипиды.

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

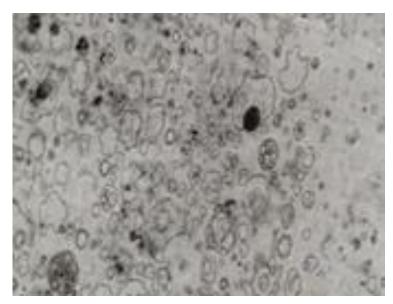
Эффективность включения вводимых в липосомы препаратов составляет 40 - 100%, в зависимости от характеристик вводимого вещества.

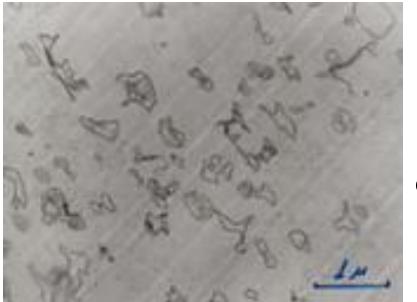
Строение	мультиламеллярные и моноламеллярные липосомы
Размер	0,05 мкм – 2,0 мкм
Суммарный поверхностный заряд	Отрицательный
Включение веществ в липосомы	40% - 100%
Деградация в биологических системах	Биодеградируемые

Биоактивные Липосомы без включений.



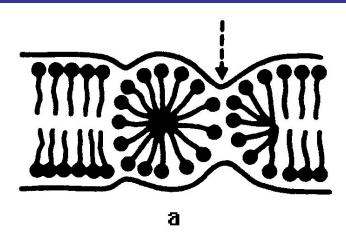
Биоактивные Липосомы с витаминами Е и С.

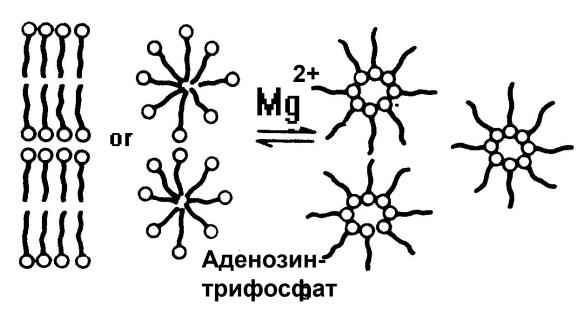




**Биоактивные Липосомы** с фруктовыми кислотами

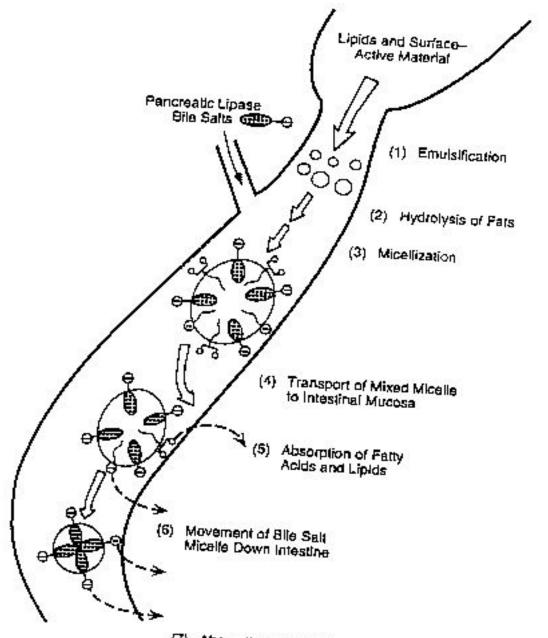
## МОРФОЛОГИЯ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ





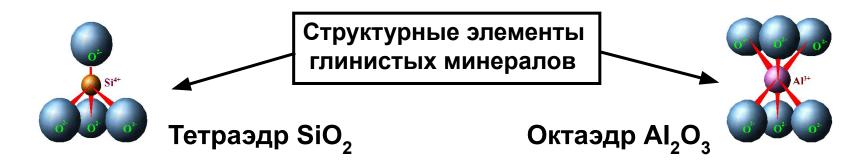
Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Под ред. Миттел К., 1980.

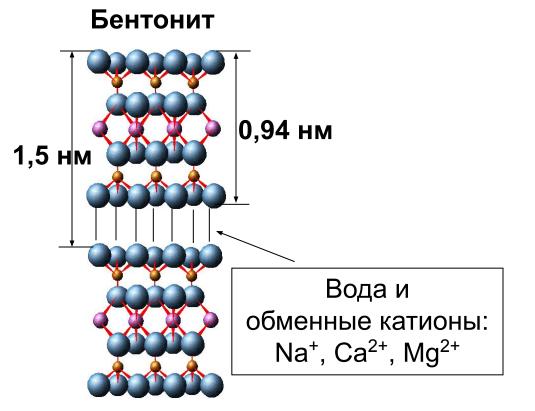
## МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ УСВОЕНИИ ЖИРОВ

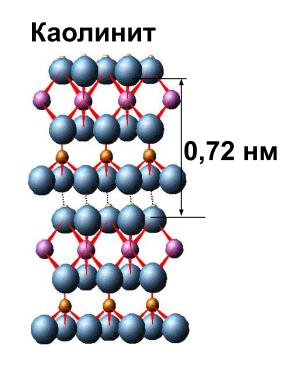


(7) Absorption of Bile Salts

## ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ СТРОЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ







# ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ ПЕПТИЗАЦИЯ

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

$$U_{\kappa} < \frac{\beta' kT}{\frac{1}{2}Z}$$

 $N_{\scriptscriptstyle 1}$  – число частиц коллоидного размера в агрегате

Z – координационное число

 $U_{_{
m K}}$  – энергия сцепления в контакте

 $\beta^{\hat{i}} = In(n_a/n_{\Pi}) \approx 10 \div 20$ 

n<sub>a</sub> – число частиц в агрегированном состоянии

п" – число частиц в пептизированном