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

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

При $N_1 << N_2$

$$\Delta S = \mathrm{k} N_1 \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 \right)$$

$$\ln \frac{N_2}{N_1} + 1 = \beta = 15 \div 30$$

$$\boxed{\Delta F = (4\pi r^2 \sigma - \beta \mathrm{k} T) N_1} \gtrless 0$$

КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

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

Критическое поверхностное натяжение

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

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

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

Псевдолиофильные дисперсные системы

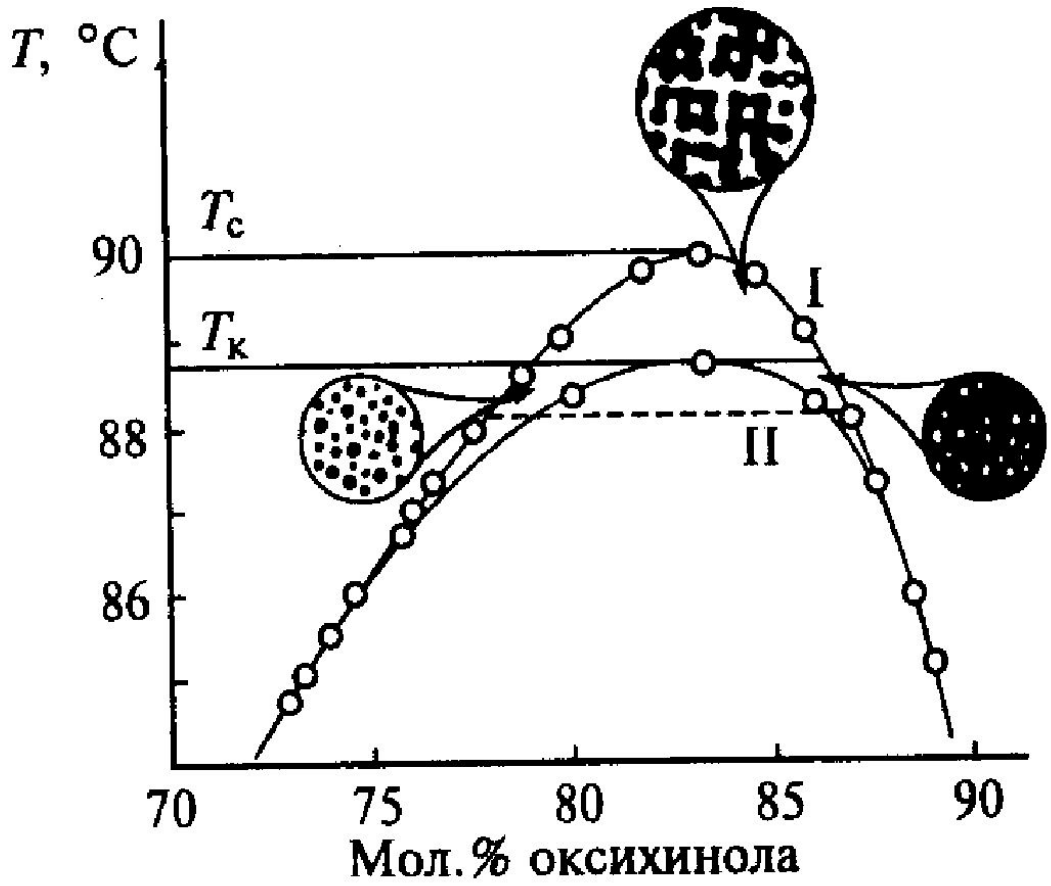
$\sigma > \sigma_{кр}$	**Термодинамически неустойчивые (лиофобные) дисперсные системы**

ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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

ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

КРИТИЧЕСКИЕ ЭМУЛЬСИИ



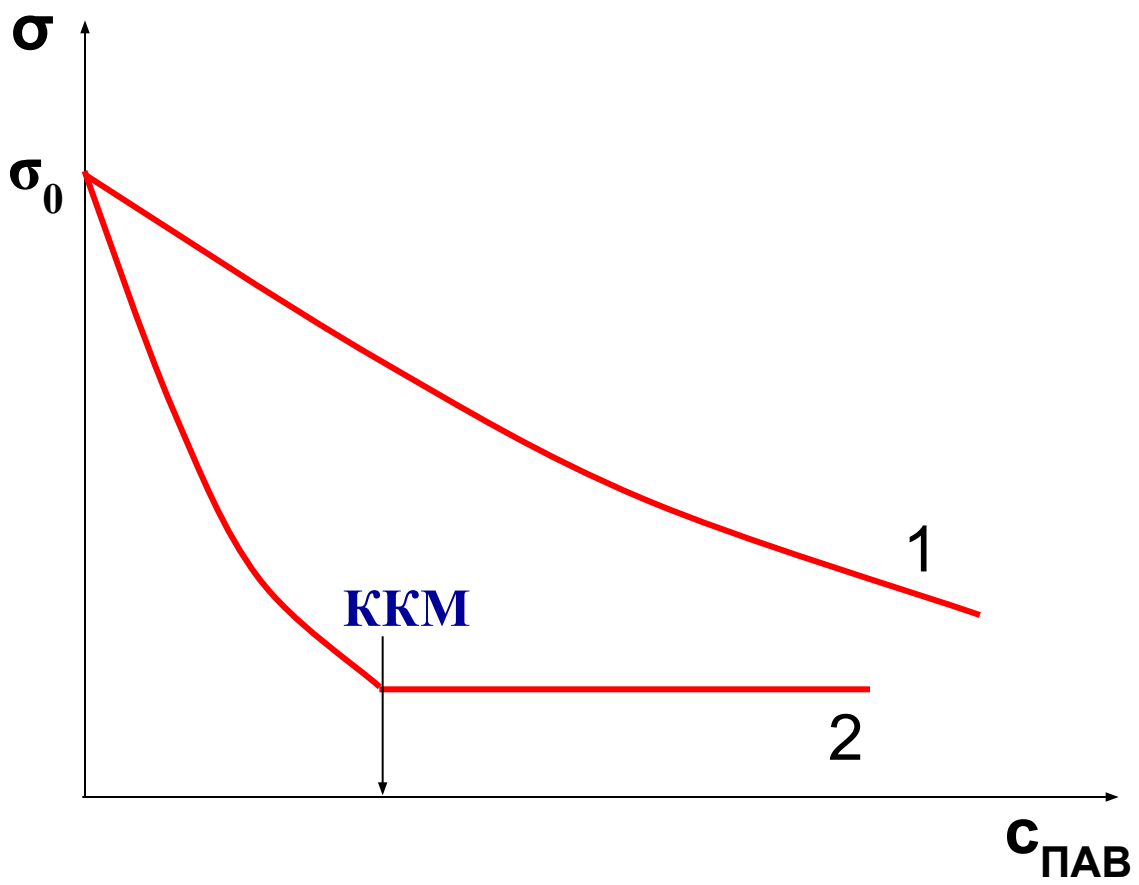
Пример: Образование сырой нефти (эмульсия воды в нефти)

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПАВ

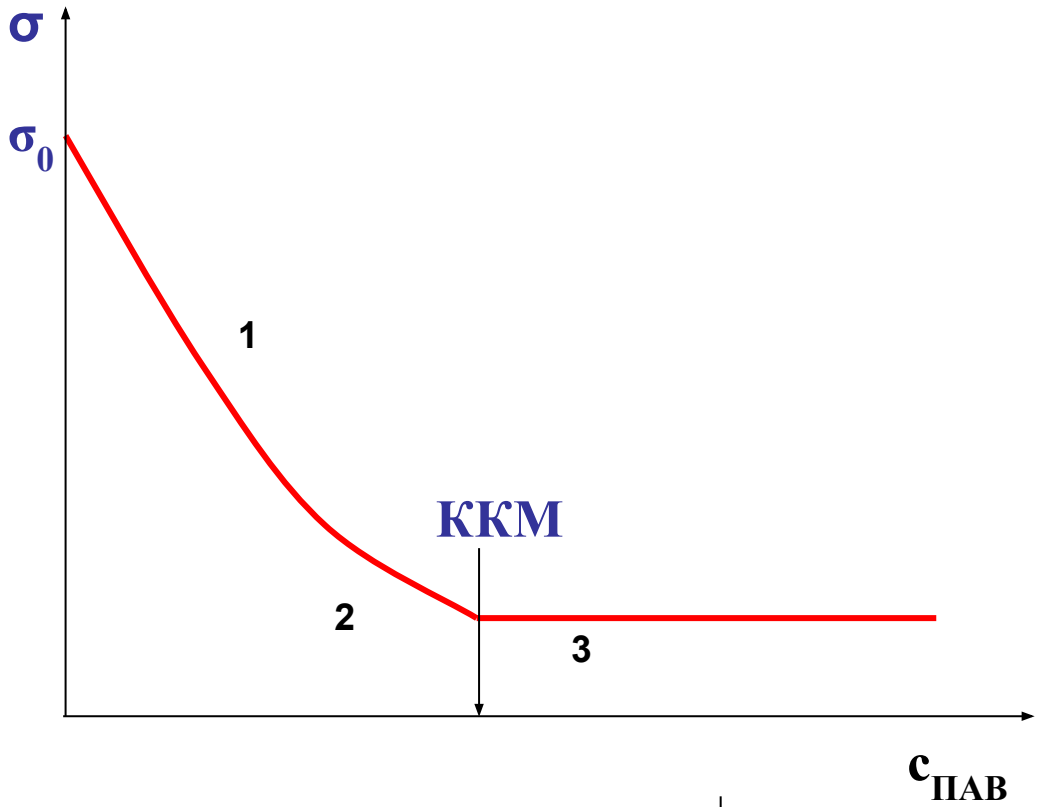
ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

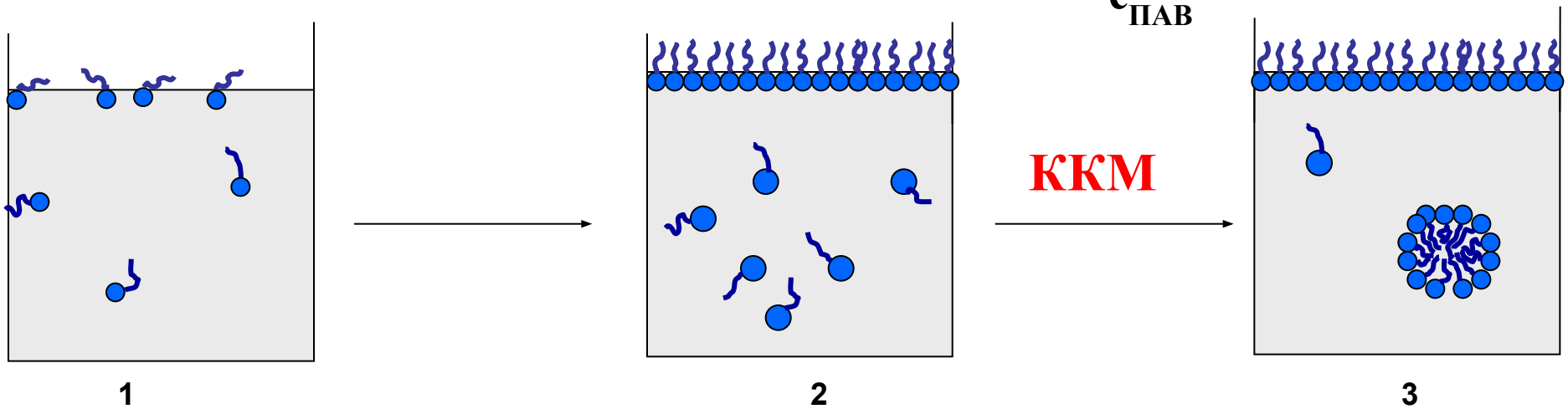
НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (1) И

МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО (2) ПАВ



ИЗОТЕРМА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ





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

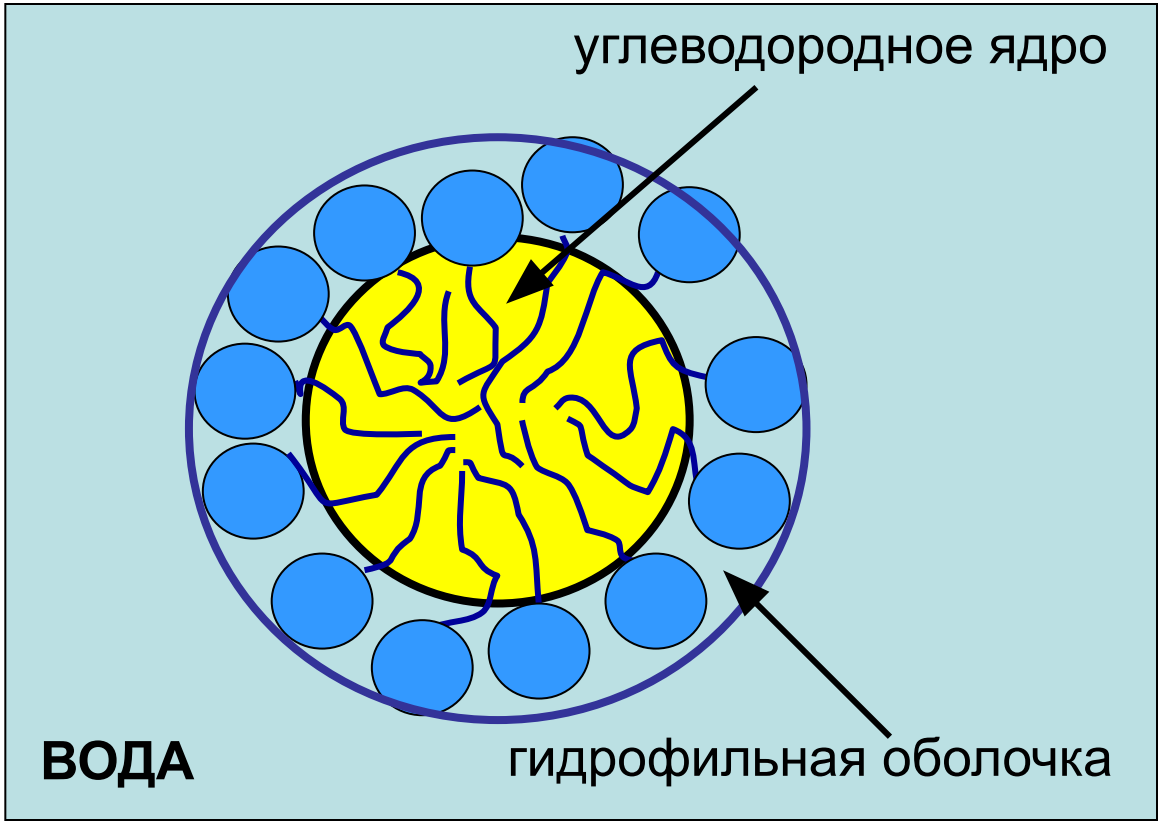
ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)

$$ГЛБ = \sum B_i + 7$$

Группа	Групповое число	Группа	Групповое число
$-SO_3Na$	38.7	-OH	1.9
-COOK	21.1	-O-	1.3
-COONa	19.1	$-(C_2H_4O)-$	0.33
≡N	9.4	$-(C_3H_6O)-$	-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

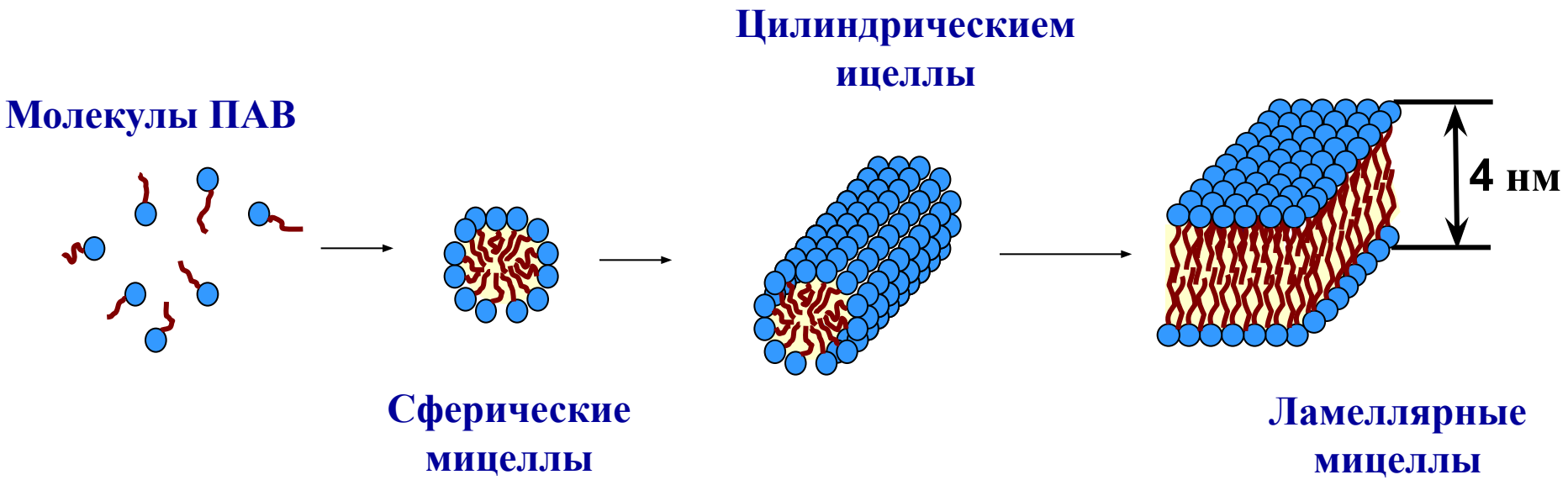


Число агрегации *m* = 20÷100

Радиус сферической мицеллы ~ длина молекулы ПАВ

ЭВОЛЮЦИЯ МИЦЕЛЛ

Прямые мицеллы



Молекулярный раствор ⇄ Сферические мицеллы ⇄ Анизометричные мицеллы ⇄ Гель ⇄ Кристаллы

РАВНОВЕСИЕ В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ

$$m[\text{ПАВ}] \leftrightarrow (\text{ПАВ})_m \quad \Rightarrow \quad K_{\text{миц}} = \frac{c_{\text{миц}}}{c_{\text{м}}^{m}}$$

c_0 – общая концентрация ПАВ

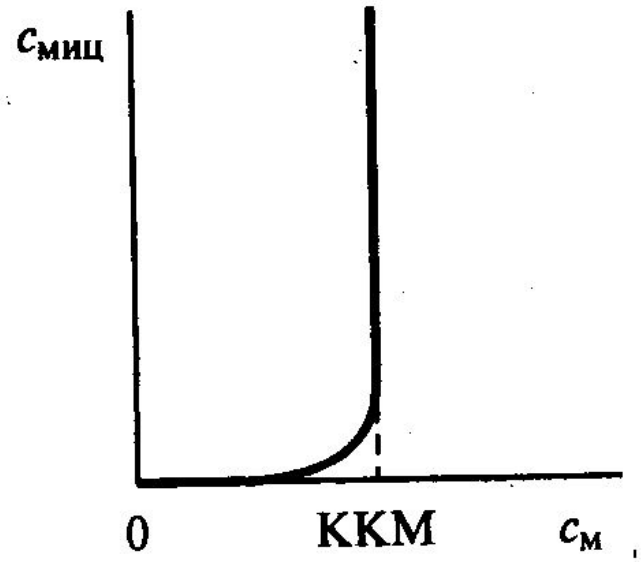
$c_{\text{м}}$ – концентрация молекулярно растворенного ПАВ

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

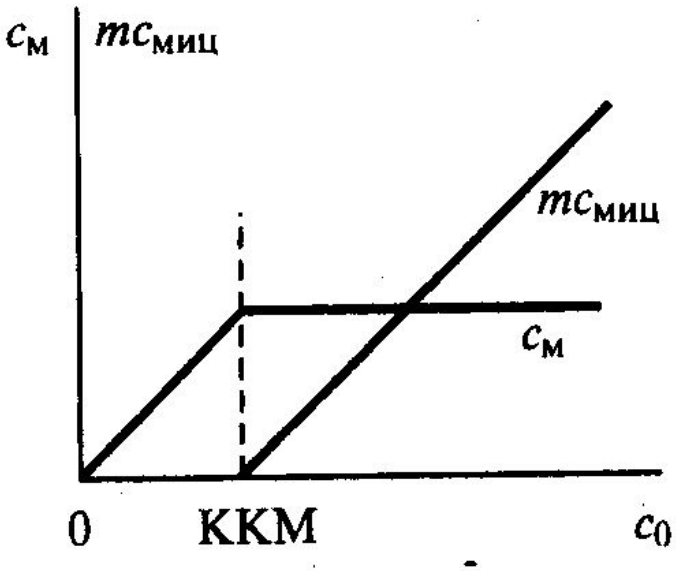
$c_{\text{миц}} = n_{\text{миц}}/N_A$ – концентрация мицелл

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

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

$$\Delta G(m) = -\mathrm{R}T \ln K_{\text{миц}} = -\mathrm{R}T \ln c_{\text{миц}} + m\mathrm{R}T \ln c_{\text{м}}$$

Изменение энергии Гиббса на 1 моль ПАВ в мицеллярной форме:

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

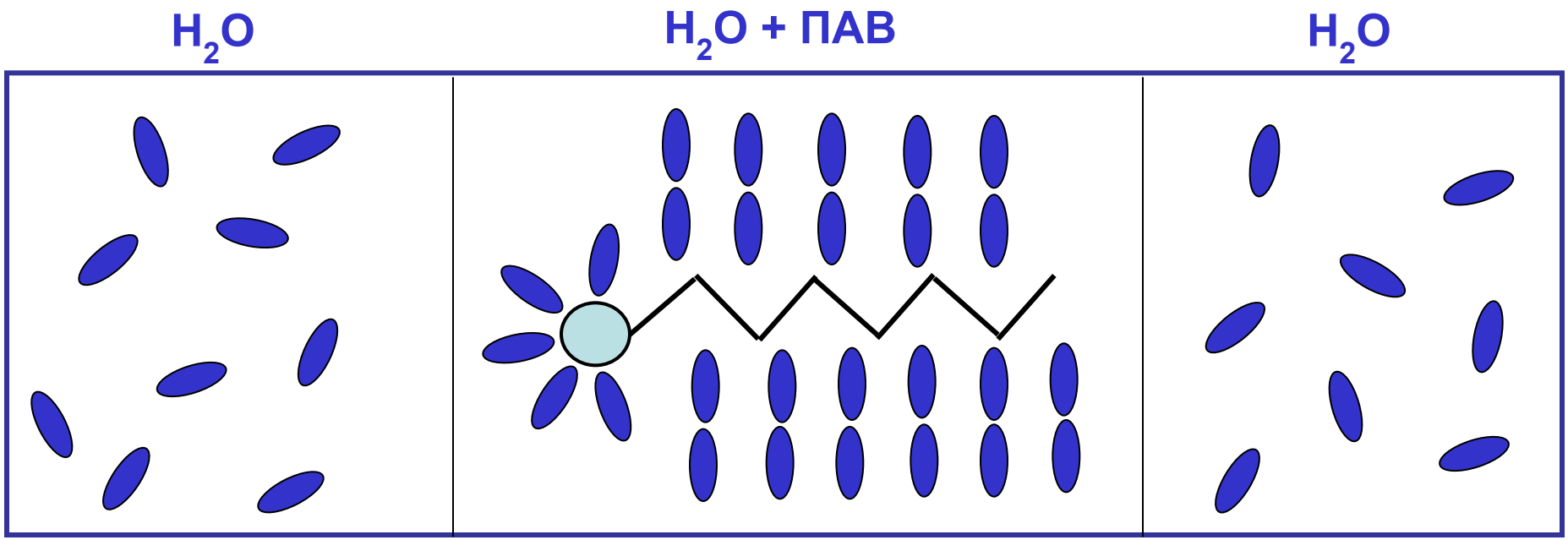
$$c_{\text{миц}} << c_{\text{м}} = \text{ККМ}$$

$$\Delta G_{\text{миц}} \cong \mathrm{R}T \ln(\text{ККМ})$$

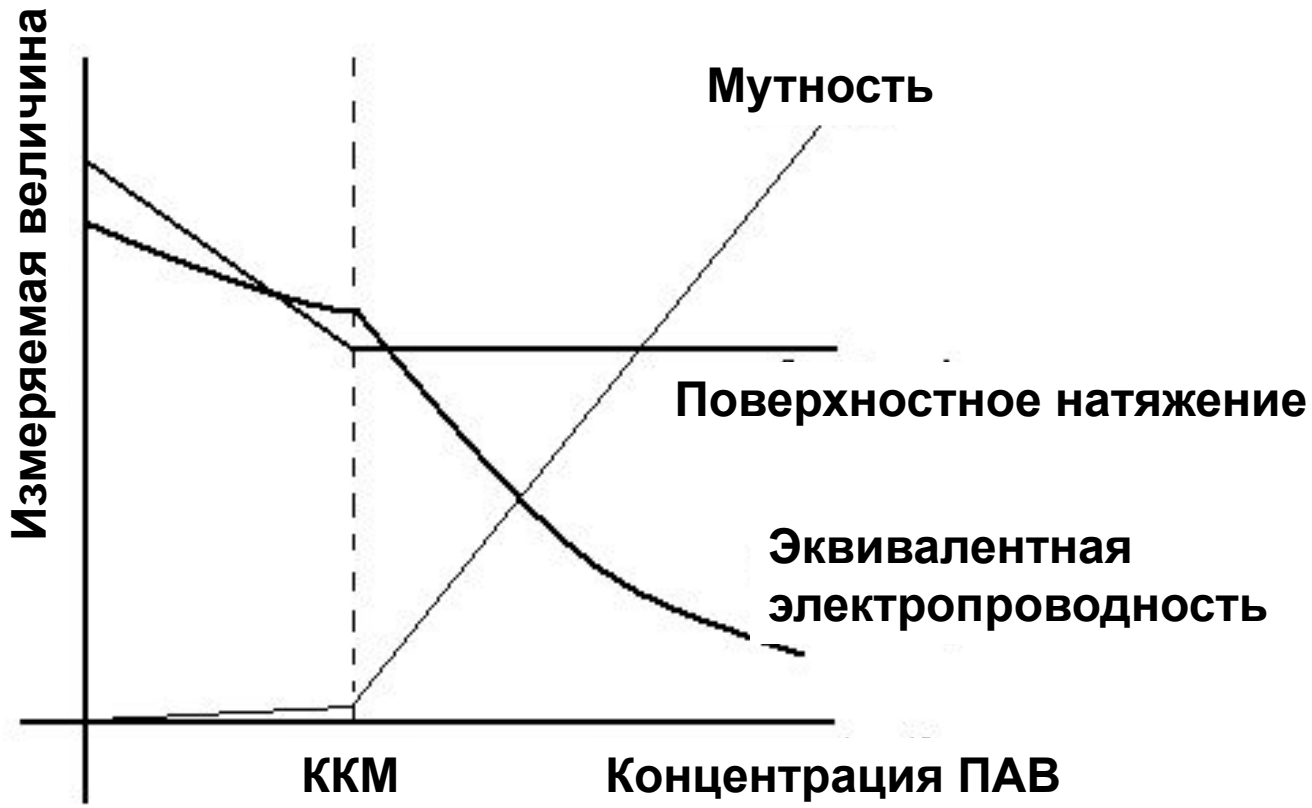
$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{\partial\left(\Delta G_{\text{миц}} / T\right)}{\partial(1/T)} = -\mathrm{R}T^2 \frac{\mathrm{d}(\ln \text{ККМ})}{\mathrm{d}T}$$

ЭНТРОПИЙНАЯ ПРИРОДА ПРОЦЕССА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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



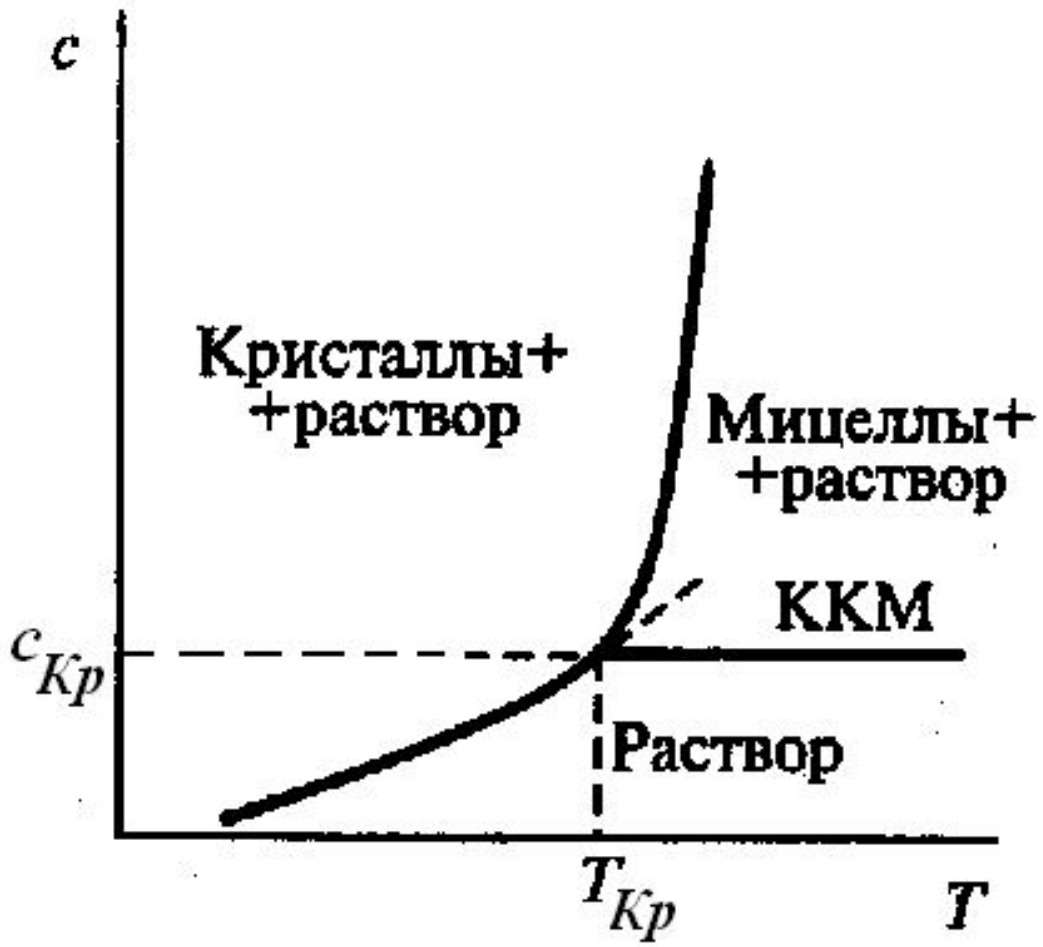
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ККМ



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 $\sigma_{жг}$ постоянно при увеличении длины цепи на одну $-CH_2-$ 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 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 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	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

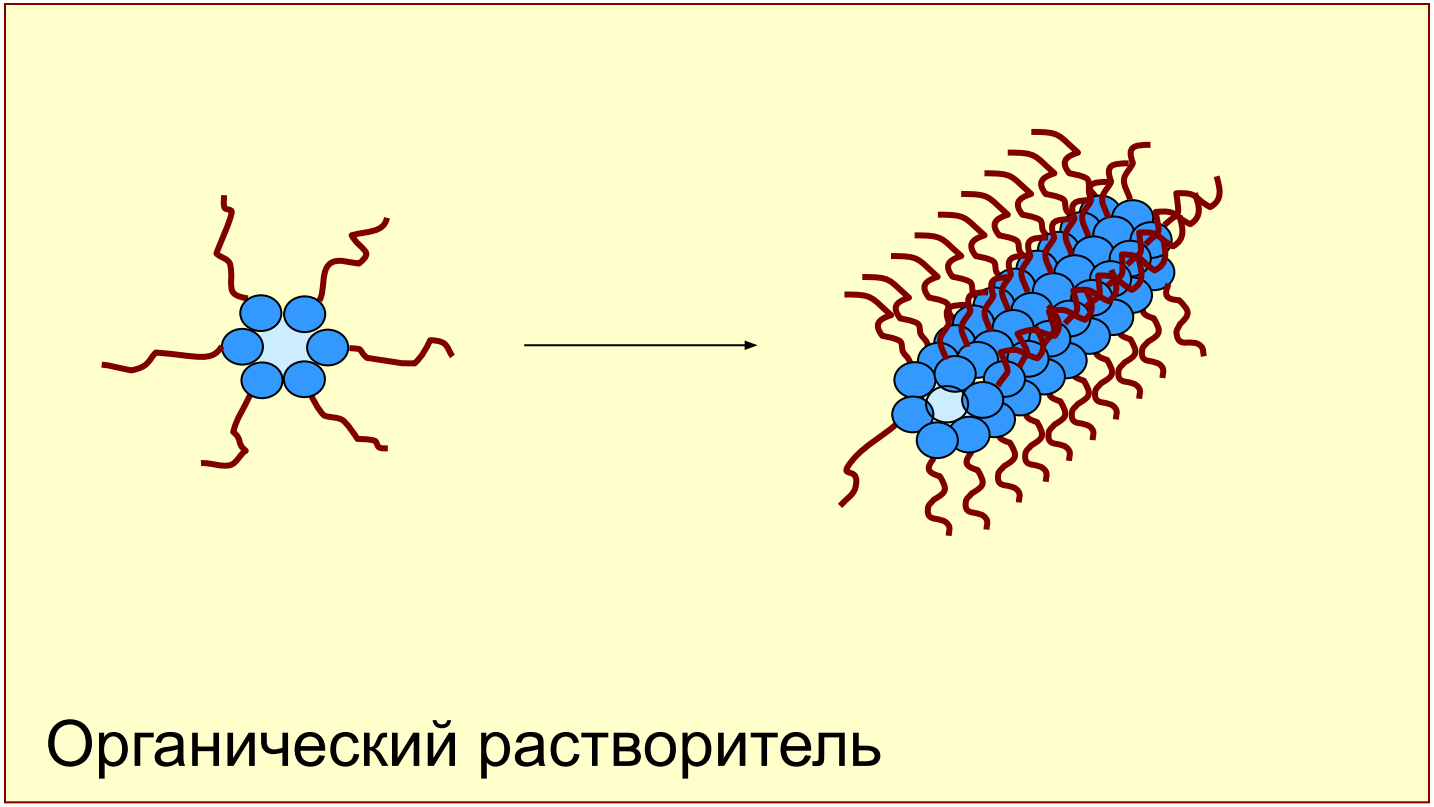
а) Введение примесных добавок спирта в раствор мицеллобразующего ПАВ снижает ККМ

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 $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	Децилтриметилам-моний бромид	Me_3-N^+	6.8×10^{-2}
Неионногенный $R_n(OCH_2CH_2)_mOH$	Полиоксиэтилиро-ванные спирты	$-(OCH_2CH_2)_mOH$	8.7×10^{-5} (для m=6; n=12)

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ. ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ



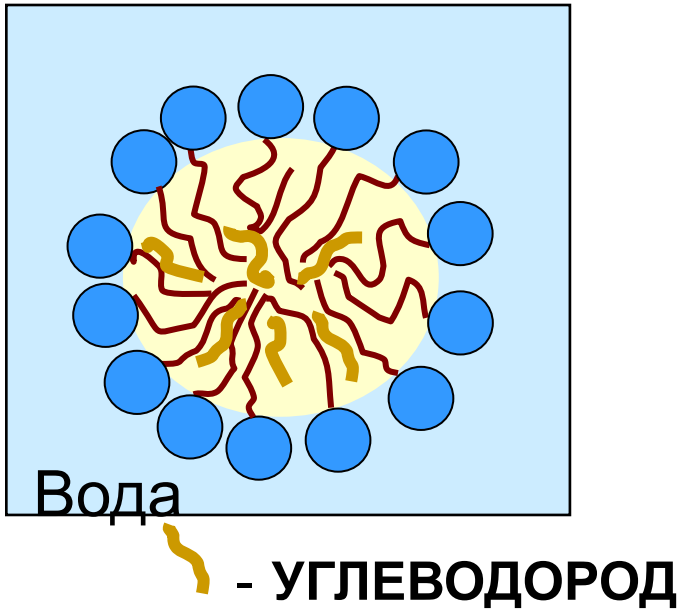
Мицеллообразующие ПАВ:

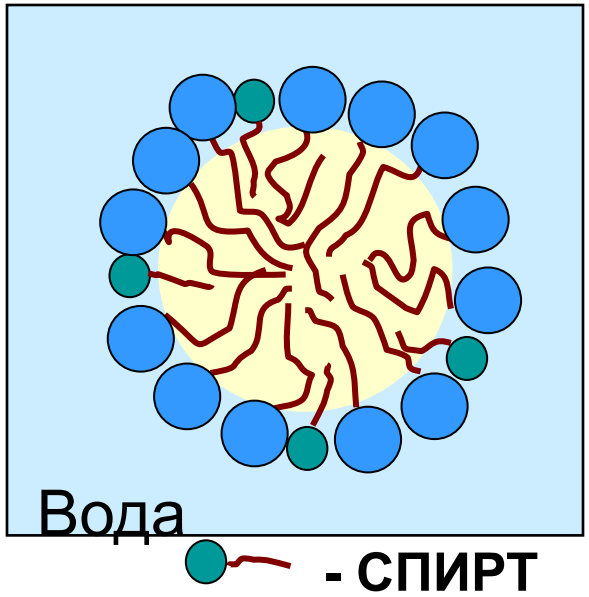
1. **Маслорастворимые**
2. **ГЛБ сдвинут в сторону олеофильности**
3. **Низкая степень агрегации *m*=3-40**

Необходимо слабое взаимодействие полярная группа - растворитель

При низких концентрациях ПАВ формируются предмицеллярные агрегаты

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В Р-РАХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ



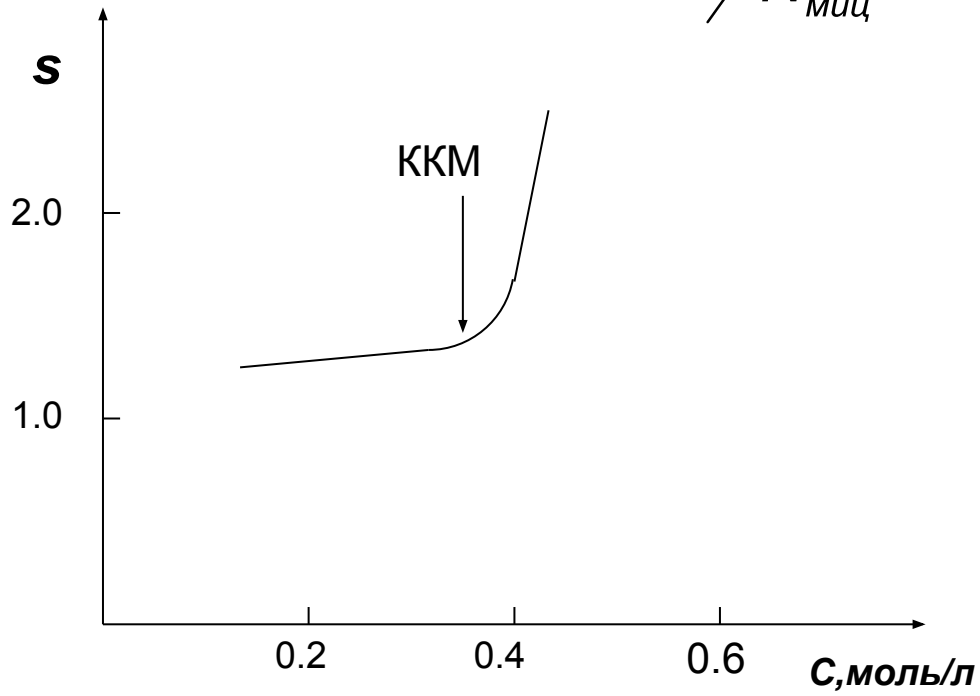


Растворимость октана:

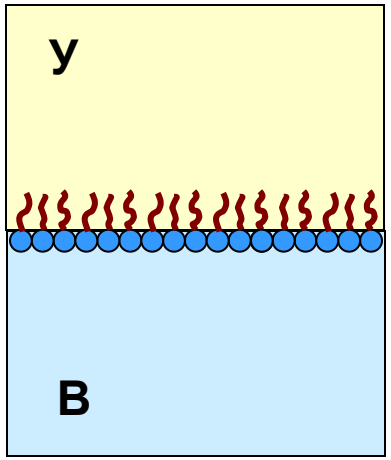
- в воде – 0.0015%
- в 10% р-ре олеата Na – 2%

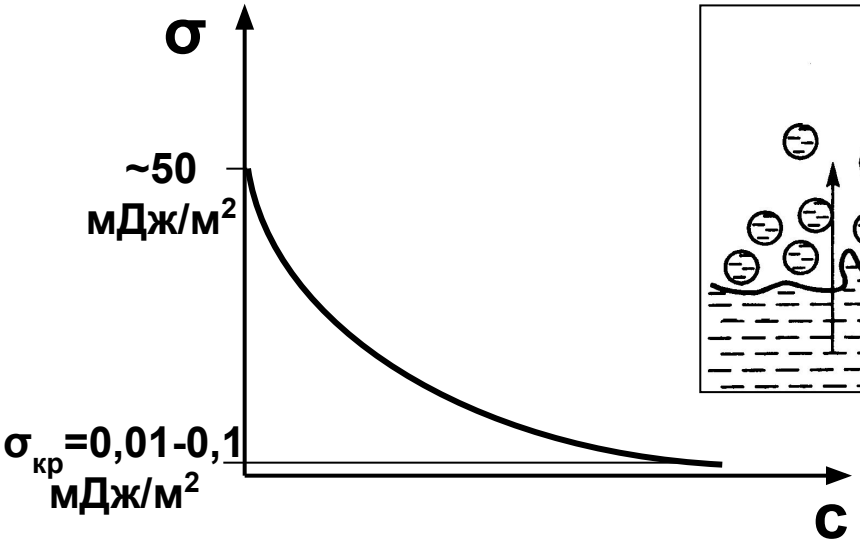
Относительная солюбилизация s:

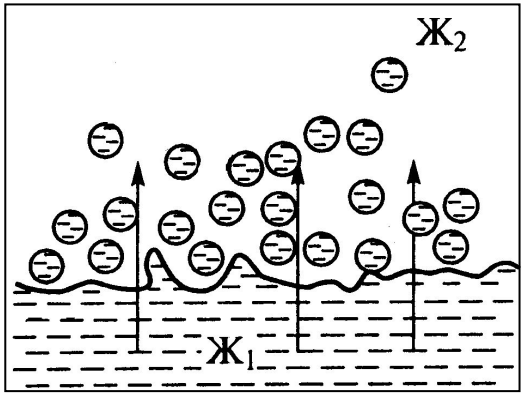
$$s = N_{сол} / N_{миц}$$

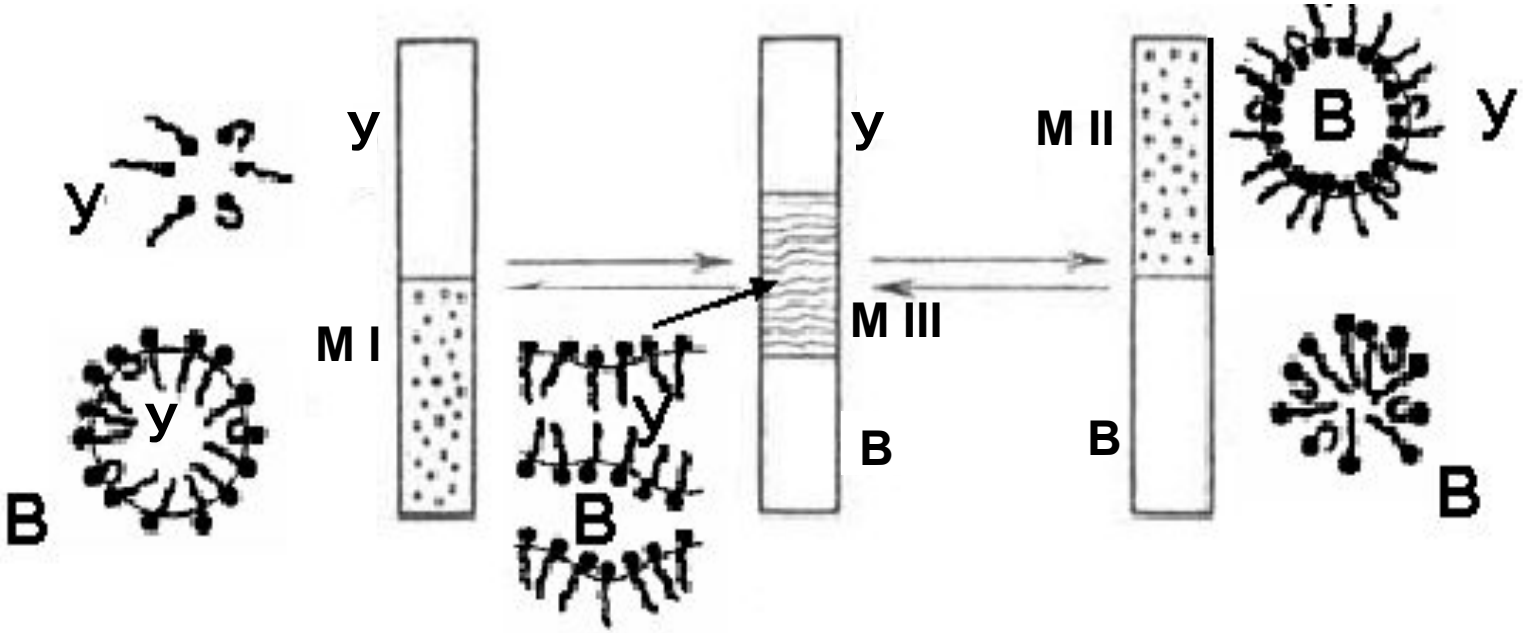


ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. МИКРОЭМУЛЬСИИ

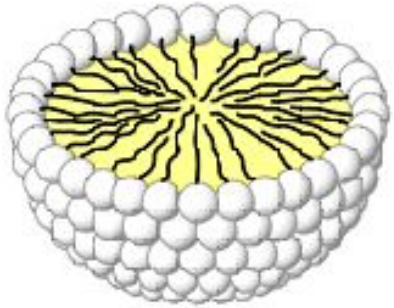




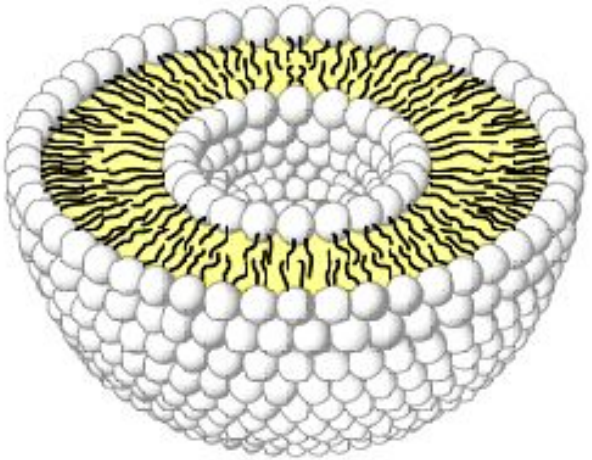




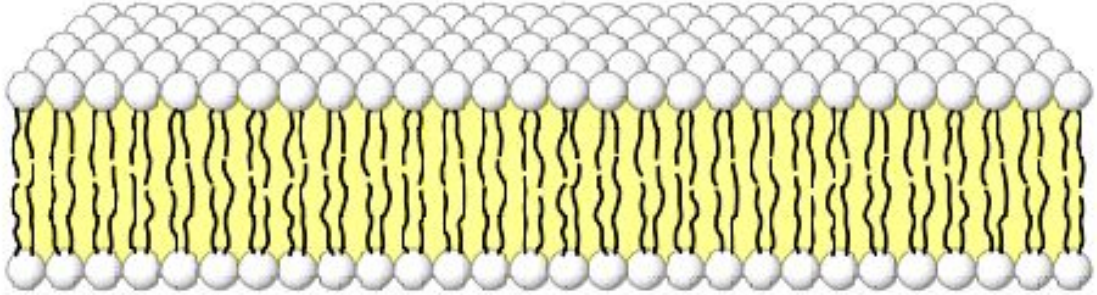
ФОРМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПАВ С ОДНИМ И ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ



Мицелла



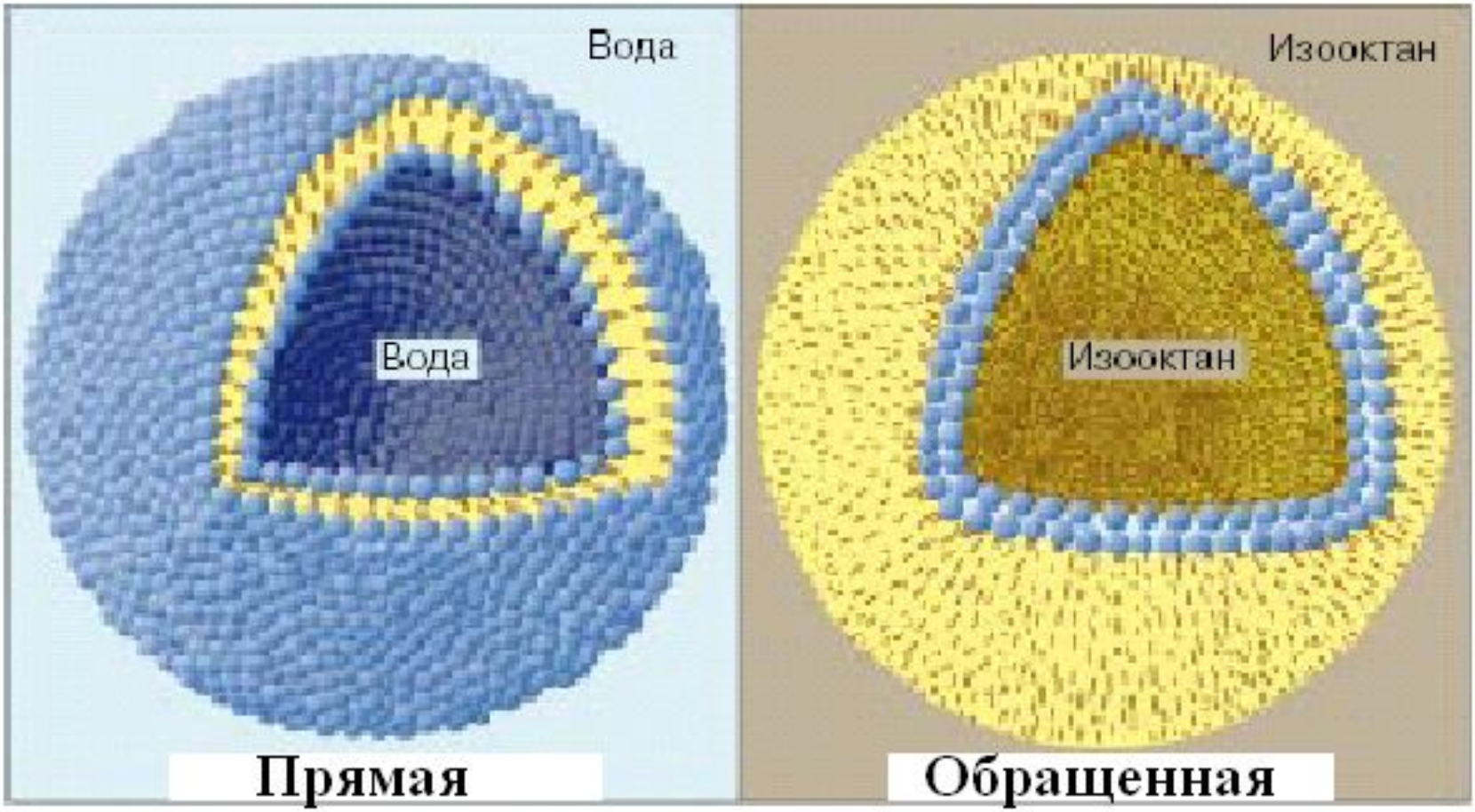
Липосома



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.

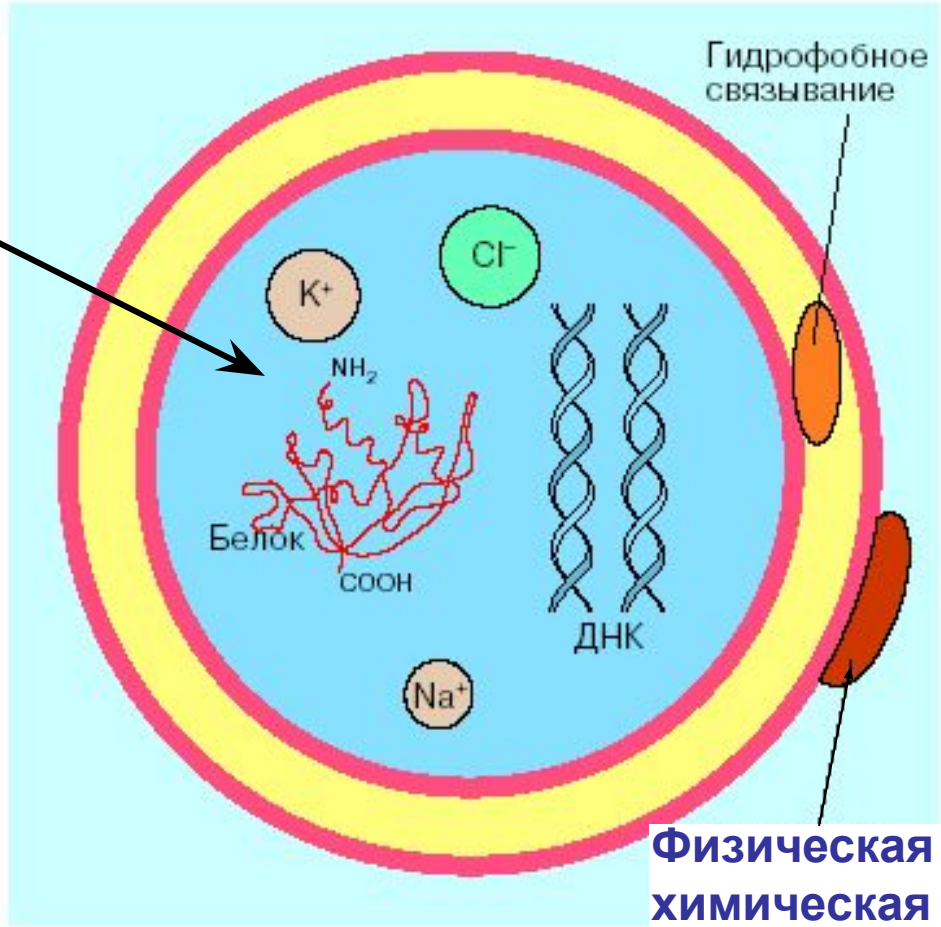
Включением мембранных белков в липидный бислой получают т. наз. протеолипосомы, которые используют для **моделирования разнообразных ферментативных, транспортных и рецепторных функций клеточный мембран.**

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.

Водорастворимые вещества



Физическая и химическая адсорбция

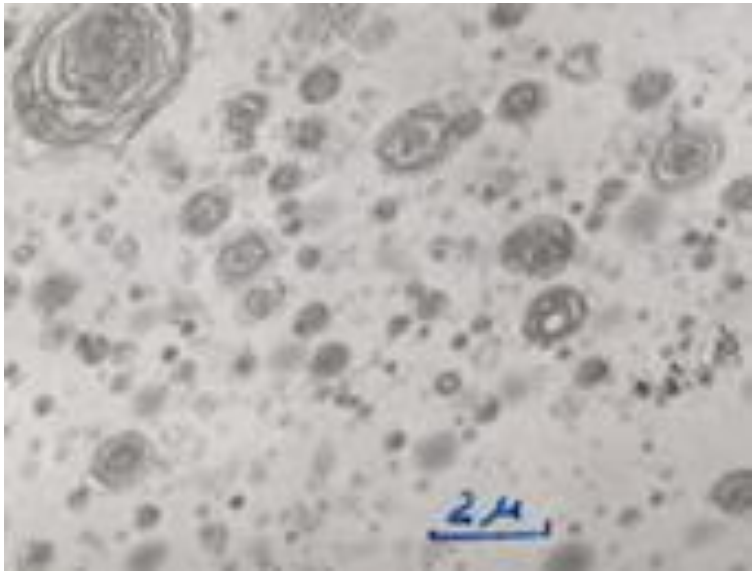
Основой Биоактивных Липосом фирмы «ONA» являются экологически чистые, высокоочищенные природные растительные фосфолипиды.

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

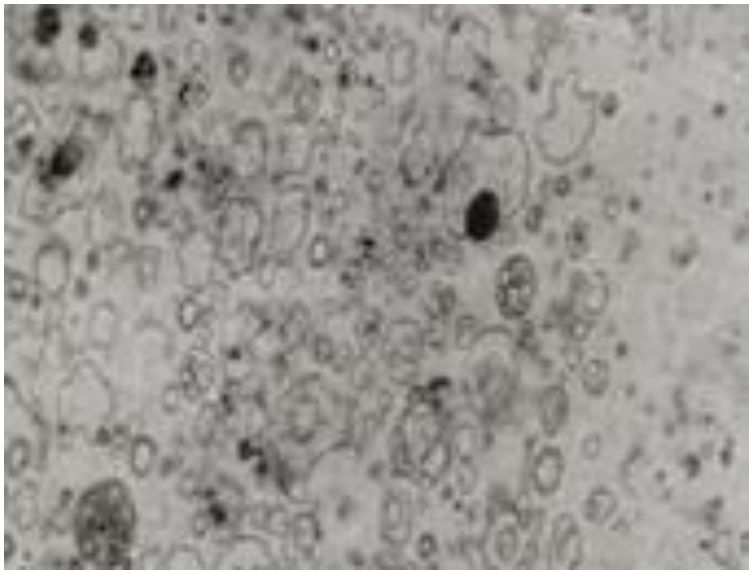
Эффективность включения вводимых в липосомы препаратов составляет 40 - 100%, в зависимости от характеристик вводимого вещества.

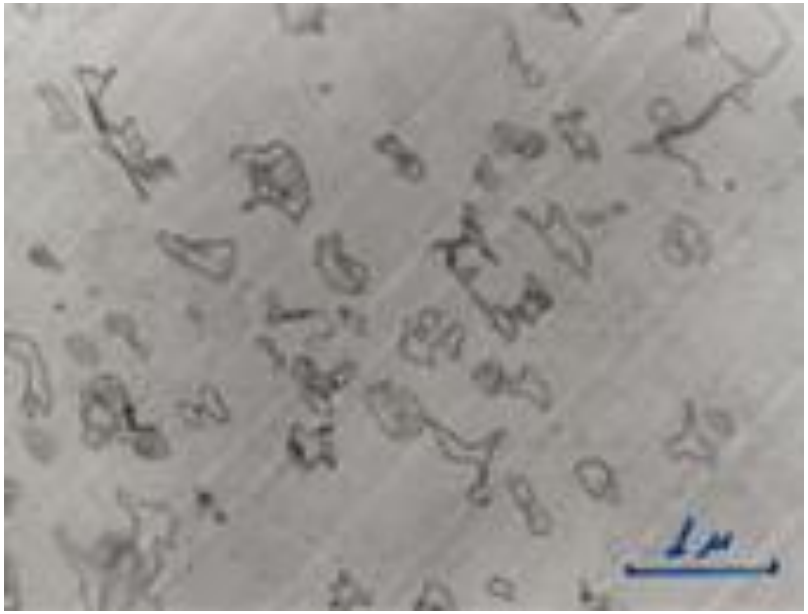
Строение	**Мультиламеллярные и моноламеллярные липосомы**
Размер	**0,05 мкм – 2,0 мкм**
Суммарный поверхностный заряд	**Отрицательный**
Включение веществ в липосомы	**40% - 100%**
Деградация в биологических системах	**Биодеградируемые**

Биоактивные Липосомы без включений.



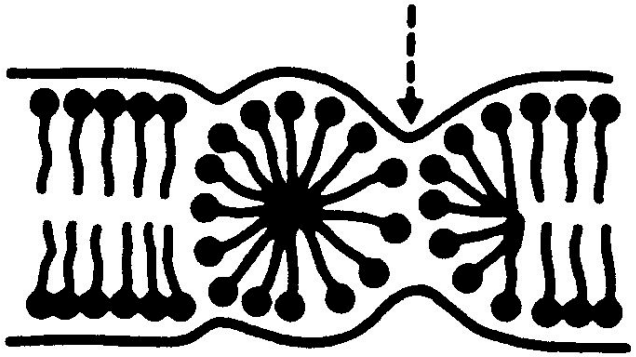
Биоактивные Липосомы с витаминами Е и С.



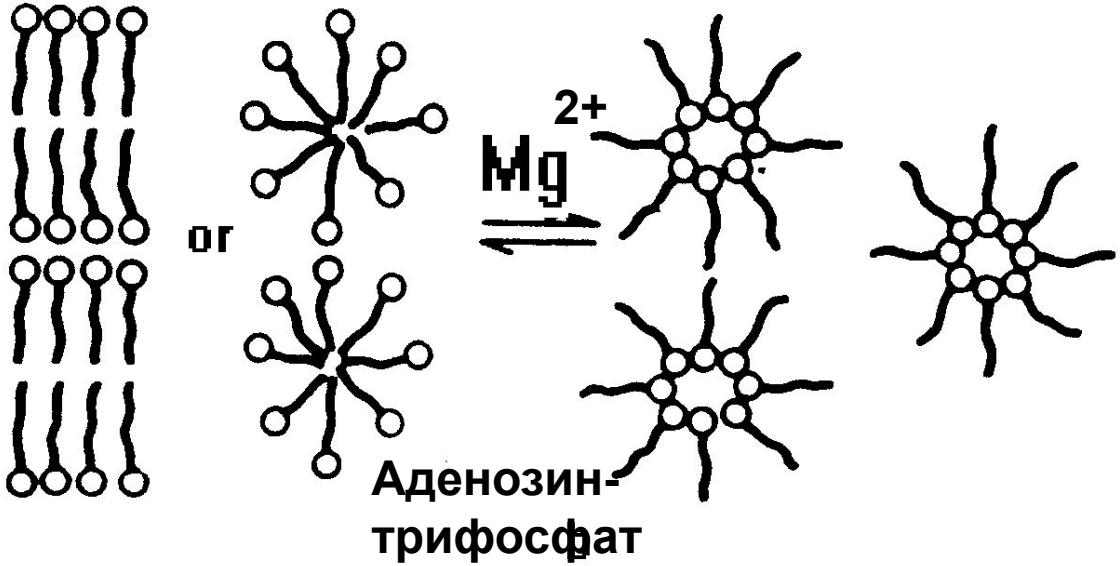


Биоактивные Липосомы с фруктовыми кислотами

МОРФОЛОГИЯ КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

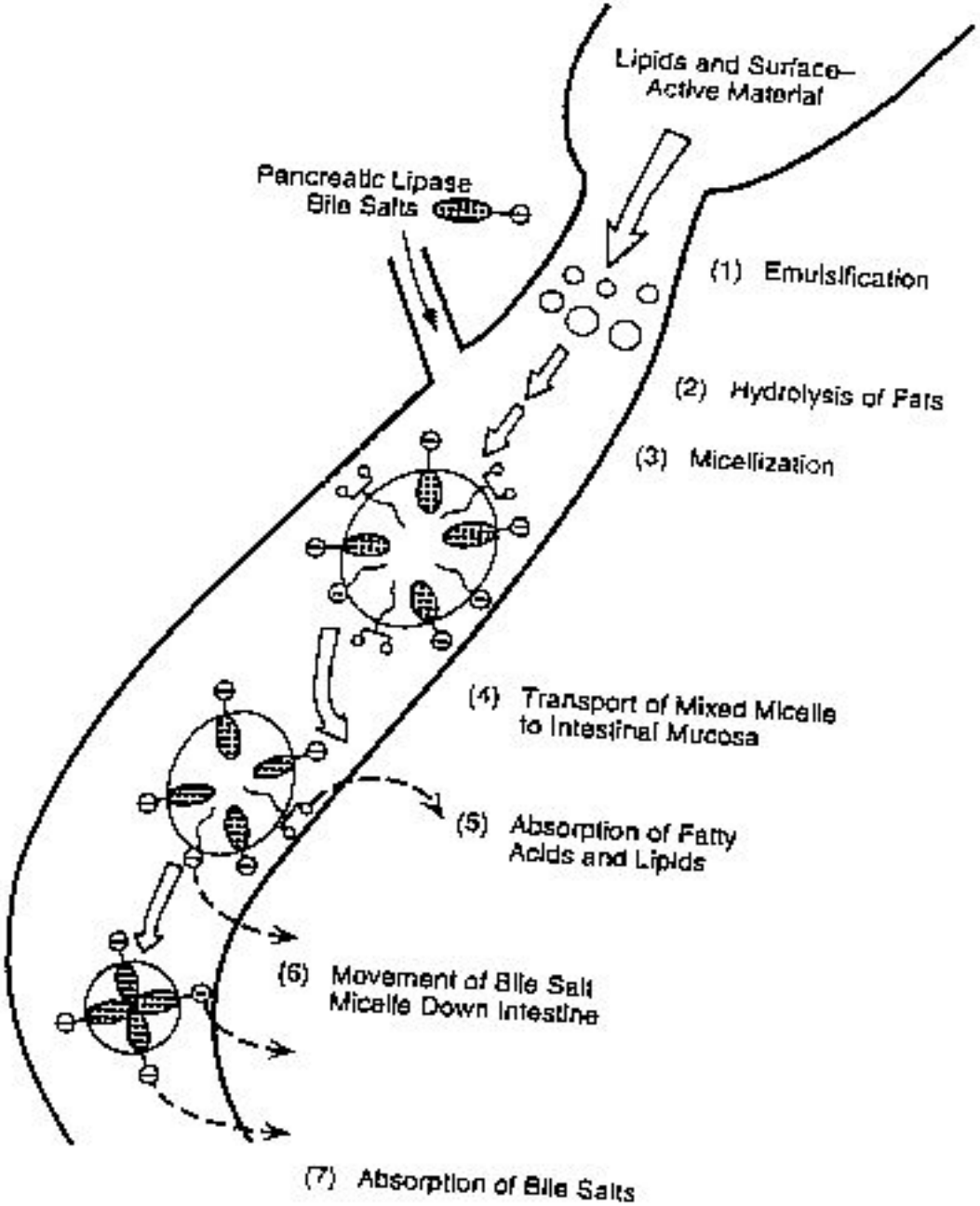


а



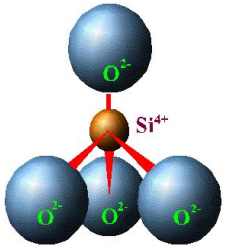
Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Под ред. Миттел К., 1980.

МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ УСВОЕНИИ ЖИРОВ



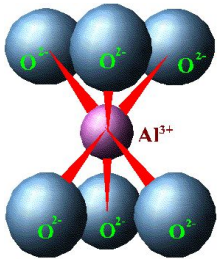
ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
СТРОЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Структурные элементы глинистых минералов

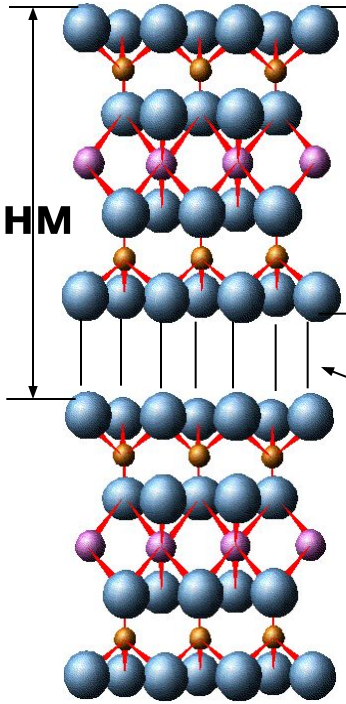


Тетраэдр SiO_2

Октаэдр Al_2O_3



Бентонит

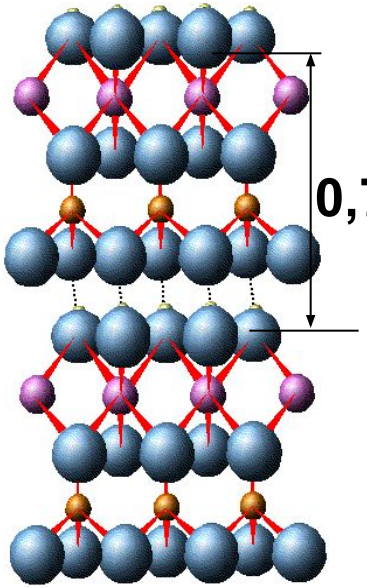


1,5 нм

0,94 нм

Вода и
обменные катионы:
Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}

Каолинит



0,72 нм

ПСЕВДОЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
ПЕПТИЗАЦИЯ

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

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

N_1 – число частиц коллоидного размера в агрегате
Z – координационное число
$U_к$ – энергия сцепления в контакте
$\beta' = ln(n_а/n_п) \approx 10 \div 20$
$n_а$ – число частиц в агрегированном состоянии
$n_п$ – число частиц в пептизированном