

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

**Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН**

Кафедра физической химии

# ЛИОФИЛЬНЫЕ ДИСПЕРСИИ. КОЛЛОИДНЫЕ ПАВ

Лиофильными считаются термодинамически устойчивые дисперсные системы, которые находятся в состоянии термодинамического равновесия. Следовательно, диспергирование в данной жидкой среде является процессом самопроизвольным, энергетически выгодным ( $\Delta G_{дисп} = (\Delta H_{дисп} - T\Delta S_{дисп}) < 0$ ) и обратимым.

Другой критерий лиофильности (по Ребиндеру –  
Щукину):

$$\pi d^2 \sigma \leq \beta k_B T,$$

Для лиофильных систем:  $\sigma$  до  $0.01 - 0.001$  мДж·м<sup>-2</sup>

# Лиофильные дисперсные системы

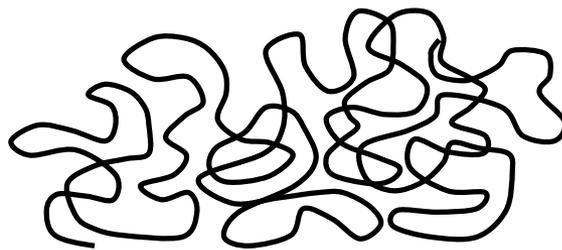
---

В то время как гидрофобные дисперсные системы коагулируют под действием очень малых добавок электролитов, гидрофильные системы *высаливаются* лишь под действием высоких концентраций солей

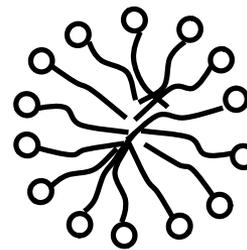
Два основных вида лиофильных дисперсных систем:

(а) Растворы ВМС в «хороших» растворителях

(б) Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ

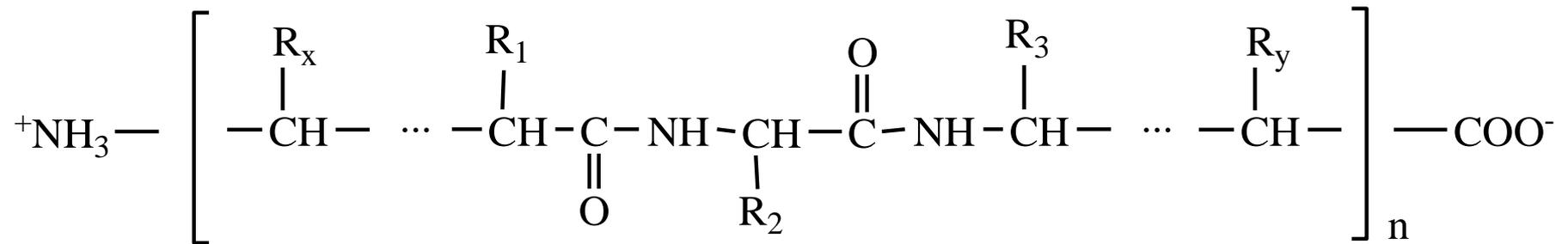


а)

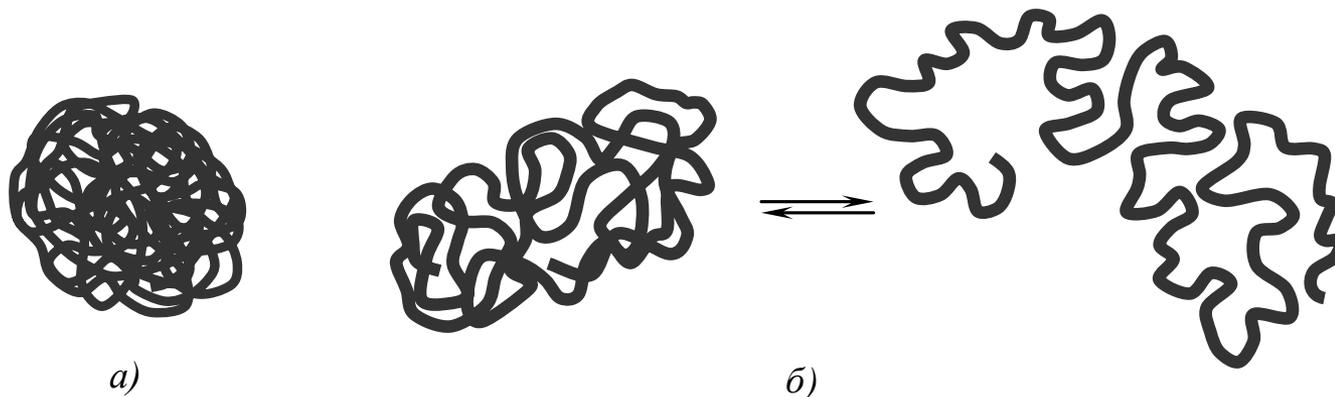


б)

## ВМС в растворах



Белки: первичная, вторичная и третичная структуры белков, денатурация, поддерживающие электролиты



Состояние макромолекулы ВМС в растворе:  
а) глобула ВМС в “плохом” растворителе; б) развертка статистического клубка полиэлектролита при низкой концентрации поддерживающего электролита

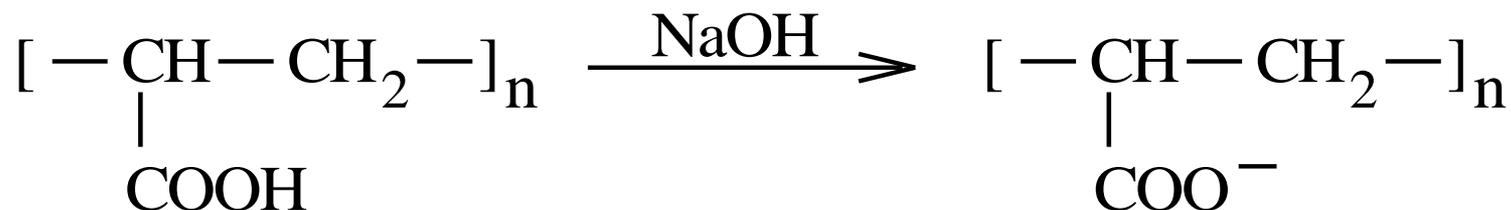
## Полиэлектролиты и их растворы

*Поликислоты* (содержащие кислотную группу, например,  $\text{COOH}$ ), *полиоснования* (содержащие основную группу, например  $\text{NH}_2$ ), и содержащие одновременно и кислотную, и основную группы – *полиамфолиты*

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

Полиамфолит может содержать одновременно, например, группы  $\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_3^+$  и характеризуется **изоэлектрической точкой**.

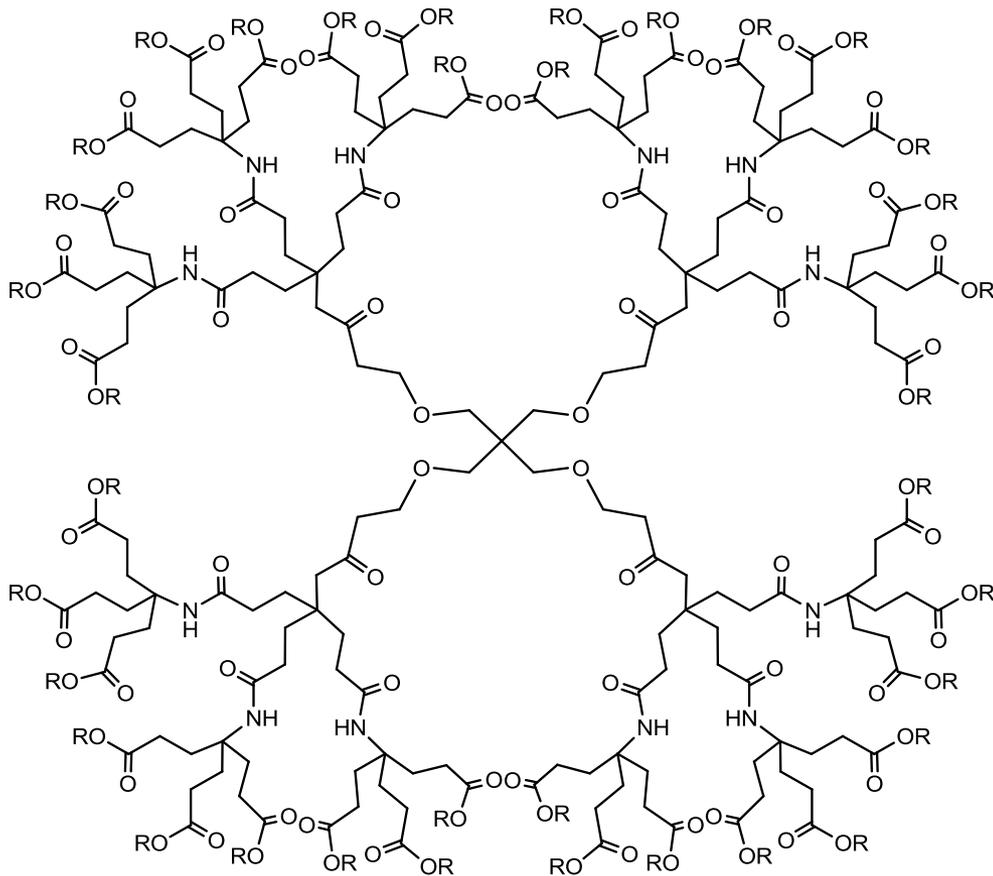
При диссоциации всех карбоксильных групп полиакриловой кислоты в разбавленном водном растворе образовавшийся полиион, занимает объем, более чем в 100 раз превосходящий объем статистического клубка макромолекулы недиссоциированной полиакриловой кислоты:



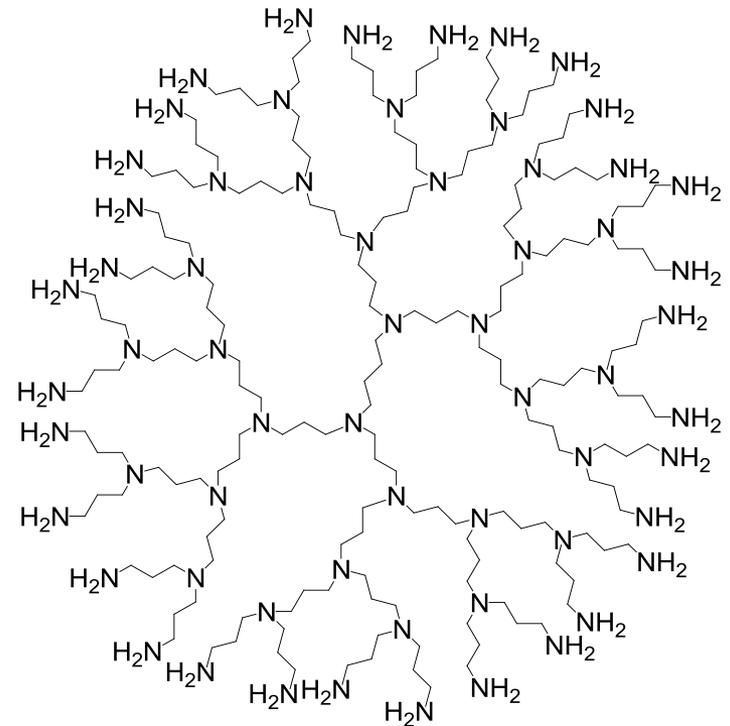
Гигантский полиион окружен огромным количеством противоионов (в случае полианиона это могут быть ионы  $\text{Na}^+$ ). Возникает своеобразный двойной электрический слой.

# Системы промежуточного типа (могут коагулировать)

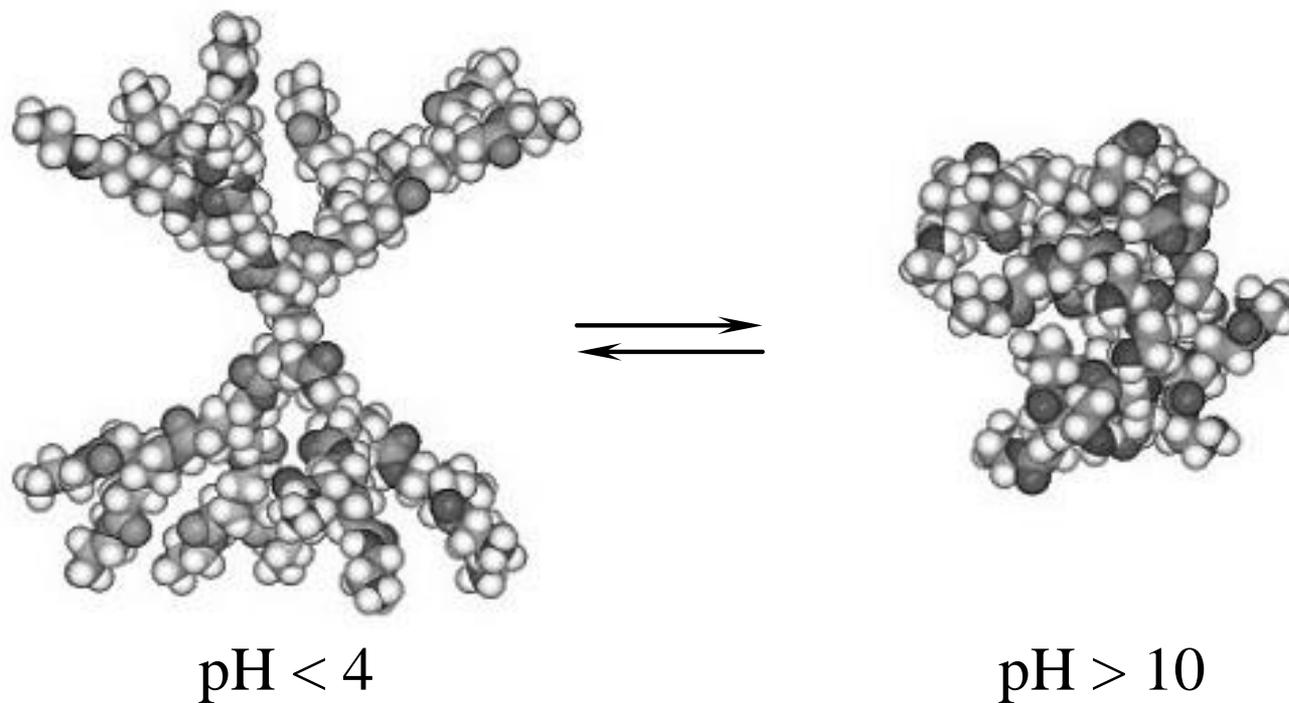
## Дендримеры (арборолы)



a)

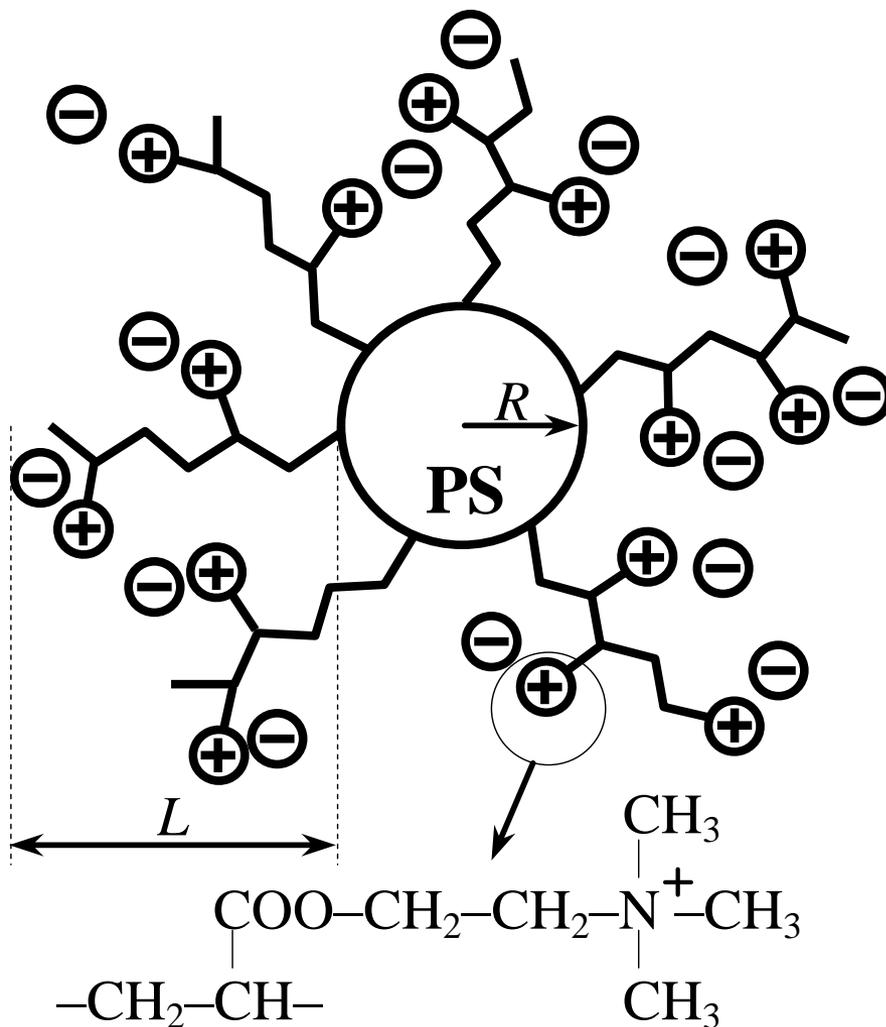


b)

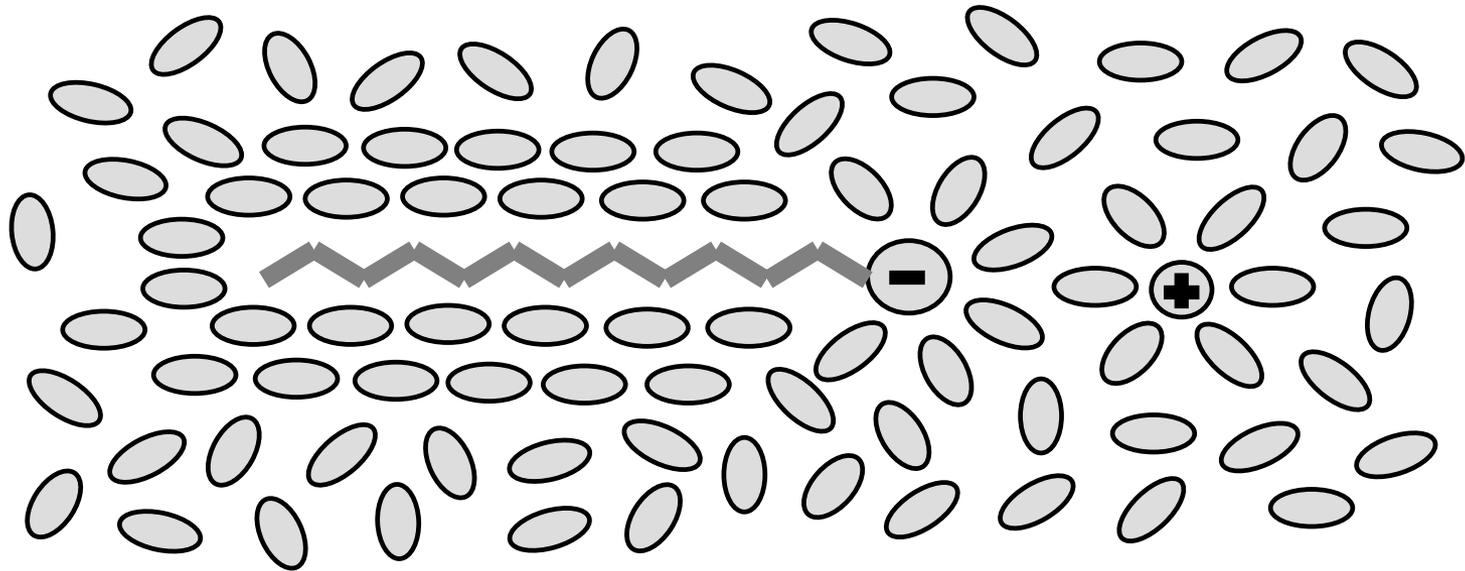


Конформация полиамидоамин-дендримера при разных рН

# Полимерные полиэлектролитные щётки (polymeric polyelectrolyte brushes)



# Амфифильные ПАВ в воде: гидрофобная гидратация и мицеллообразование



Мономер ионного ПАВ в воде: “льдоподобная” область воды вокруг углеводородного радикала.

Лиофильные дисперсии **коллоидных ПАВ** образуют в растворах агрегаты, которые называют также кластерами, роями, ансамблями, ассоциатами, а чаще **мицеллами**, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов).

В результате способности образовывать ассоциаты такие вещества называются “*ассоциативные ПАВ*”, или “*самоассоциирующиеся ПАВ*”.

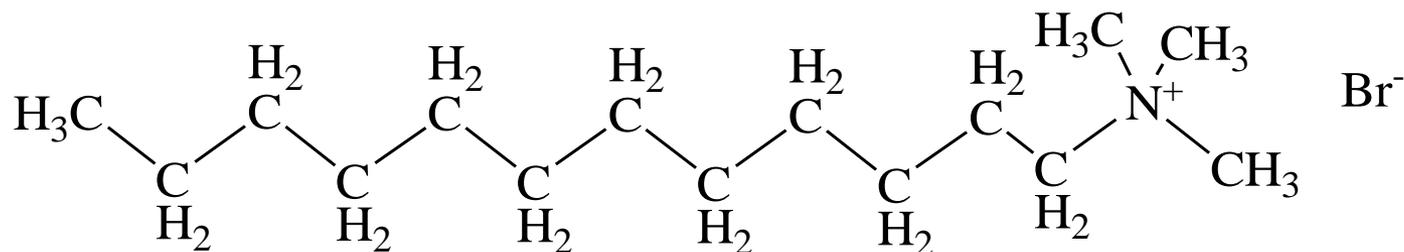
Благодаря своим сильно выраженным моющим свойствам эти ПАВ называются также “*детергентами*” (от terra – земля).

Мицеллы коллоидных ПАВ образуются в воде только при достижении некоторой пороговой концентрации, которую назвали *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ; по-английски: critical micelle concentration, СМС).

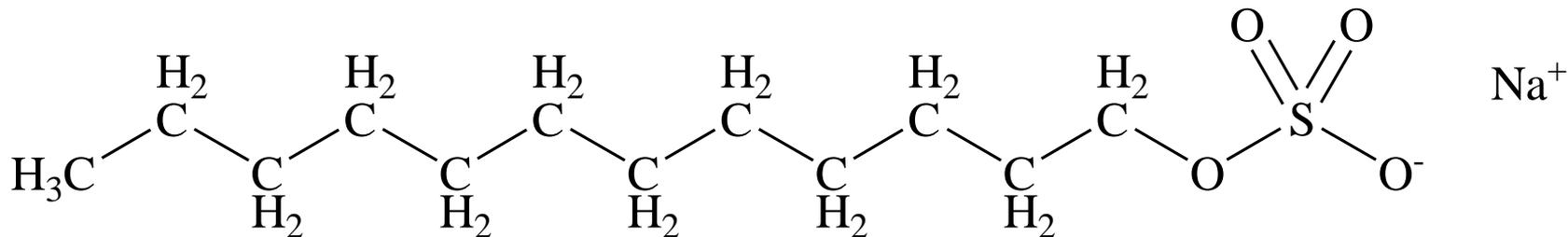
Обычно значение ККМ достаточно мало, и уже при концентрациях 0.01 – 0.001 моль/л, часто даже при комнатной температуре, в водных растворах возникают агрегаты.

Мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородного радикала от 7 – 8 атомов углерода и больше.

Типичными представителями коллоидных ПАВ является, например, *n*-додецилтриметиламмоний бромид:

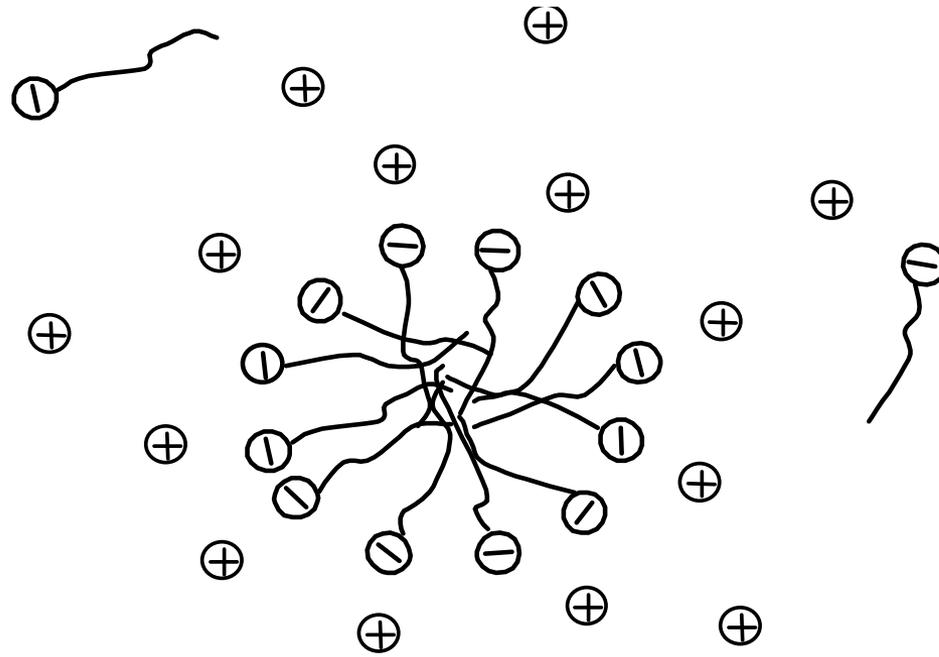


или *n*-додецилсульфат натрия:

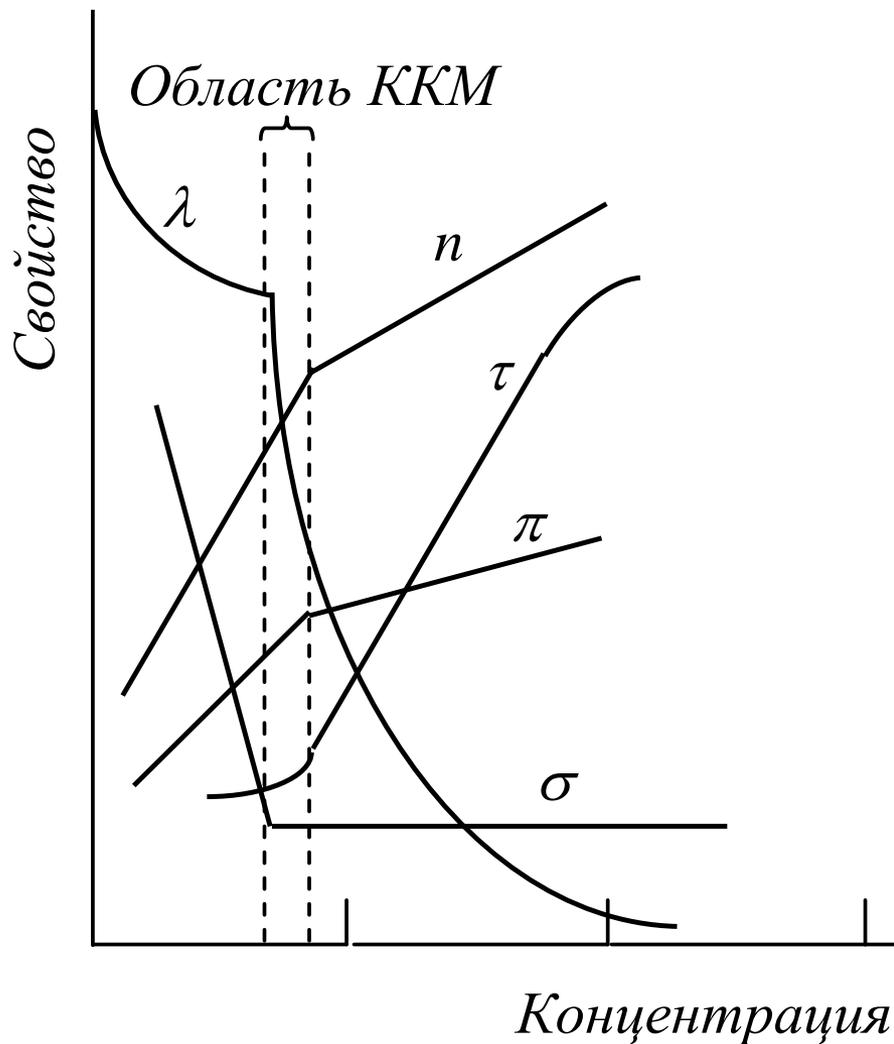


По Тэнфорду, длина углеводородной цепи вычисляется как  $l = 0.154 + 0.1265n$  (нм), а объем как  $V = 0.0274 + 0.0269n$  (нм<sup>3</sup>), где  $n$  – число атомов углерода.

Молекулярная (ионная) растворимость таких соединений невелика и приблизительно равна ККМ.



Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ характеризуются огромными значениями удельной поверхности. Так, водный раствор (0.01 – 0.1 моль/л) *n*-додецилсульфата натрия представляет собой дисперсию с  $s_{y\partial} \approx (2 - 3) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$



Зависимость свойств растворов ПАВ от концентрации:

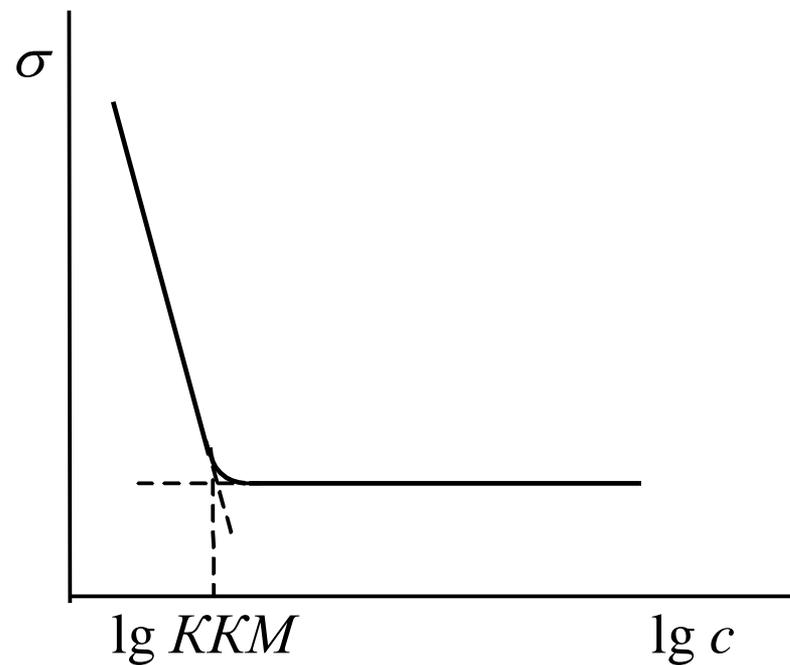
$\lambda$  – молярная электрическая проводимость;

$n$  – показатель преломления света;

$\tau$  – мутность;

$\pi$  – осмотическое давление;

$\sigma$  – поверхностное натяжение

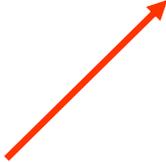


Зависимость поверхностного натяжения раствора от логарифма концентрации ПАВ

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

Количество мономеров ПАВ, связанных в ассоциат, называется *числом агрегации* ( $N_{agr}$ ).

Определение чисел агрегации с помощью уравнения Дебая из данных по светорассеянию:

$$\frac{H(c - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_{миц}} + 2A_2(c - KKM)$$


Движущей силой мицеллообразования является гидрофобное взаимодействие.

Мицеллы коллоидных ПАВ – сильно разупорядоченные и гидратированные кластеры.

Находятся в динамическом равновесии с мономерами в объёмной водной фазе.

Скорость обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет, по разным данным, от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  с.

Для описания мицеллообразования предложены две примерно 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  $x_{ПАВ}$ :

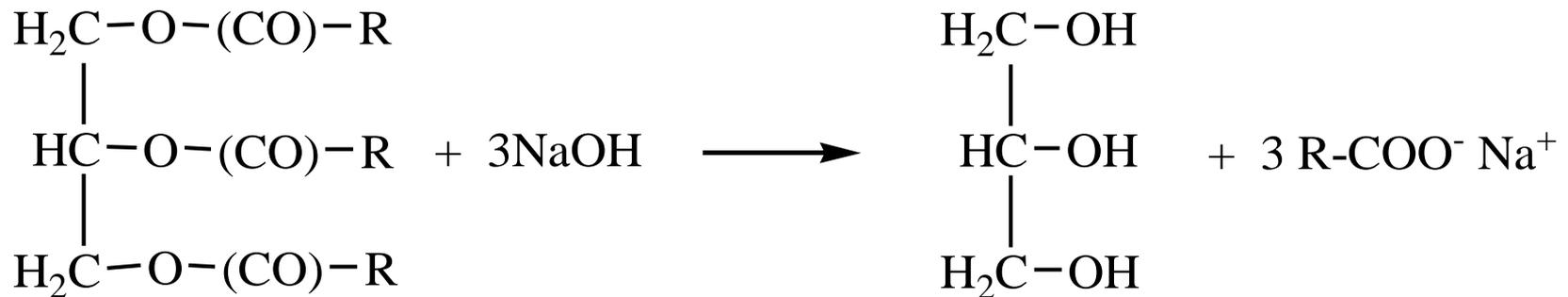
$$\frac{N}{N_A} = K_{миц} \cdot (x_{ПАВ})^{N_{agr}}$$

# Разновидности коллоидных ПАВ и значения их ККМ

---

ПАВ природного происхождения – “мыла”, то есть 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 производили из природных жиров или масел путем их щелочной варки, например:

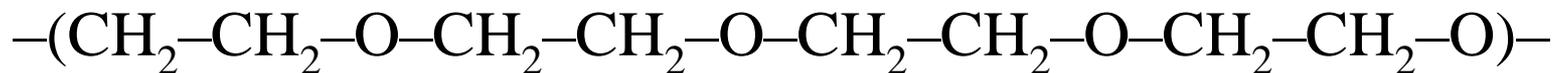


Поверхностно-активные свойства имеют также соли нафтеновых кислот, которые добывают из нефти.

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

Синтезировано множество катионных ПАВ, главным образом четвертичных аммониевых солей: *n*-додецилтриметиламмоний бромид и цетилтриметиламмоний бромид  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ , а также ПАВ на основе пиридиниевых солей и четвертичных фосфониевых солей.

Кроме анионных и катионных ПАВ есть обширный класс неионных, или неионогенных ПАВ. Их гидрофильными частями являются не компактные ионные группировки, а электронейтральные оксиэтиленовые цепочки:



В растворе цепочки образуют клубки, связывая молекулы воды.

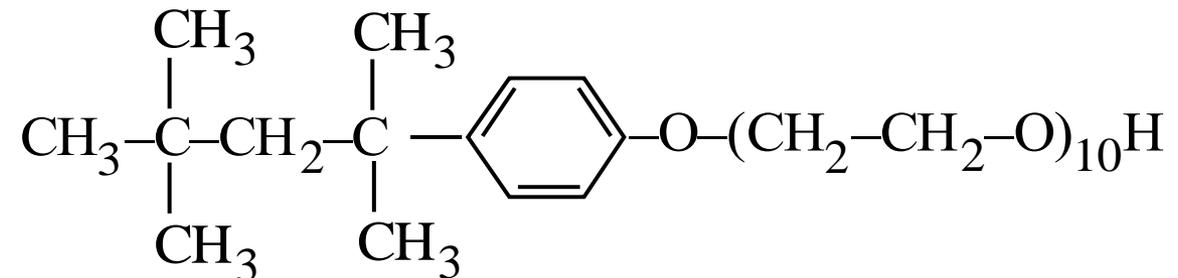
Неионные ПАВ являются обычно полиоксиэтиленовыми производными соединений с длинными углеводородными радикалами, например

кислот  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ,

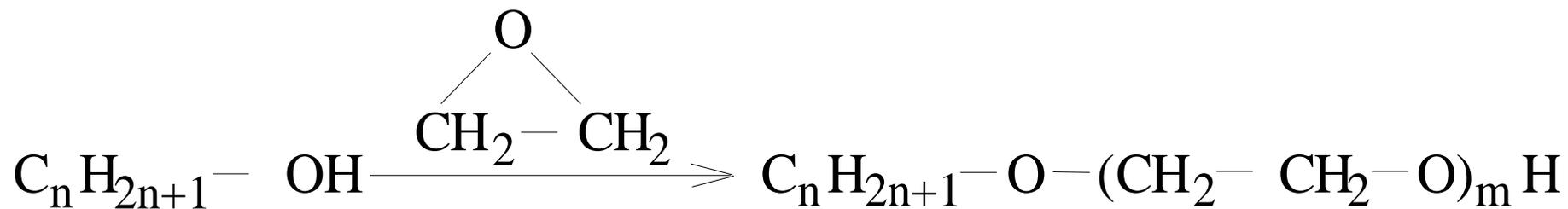
спиртов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ,

метилловые эфиры оксиэтилированных кислот или спиртов  $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CO})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$ ,

оксиэтилированные алкилфенолы:



Синтез неионных ПАВ осуществляется путем оксиэтилирования:



Поэтому такие ПАВ представляют собой смесь соединений с более или менее узким распределением по значениям  $m$

От чего зависит значение ККМ?

$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$  при 25 °С ККМ = 0.34 моль/л

$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$  ККМ = 0.0009 моль/л

Для солей *n*-додецилсульфата,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{NR}_4^+$  :

R = H: ККМ = 0.0062 моль/л

R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: ККМ = 0.0012 моль/л

$$\log (\text{ККМ}) = A - Bn$$

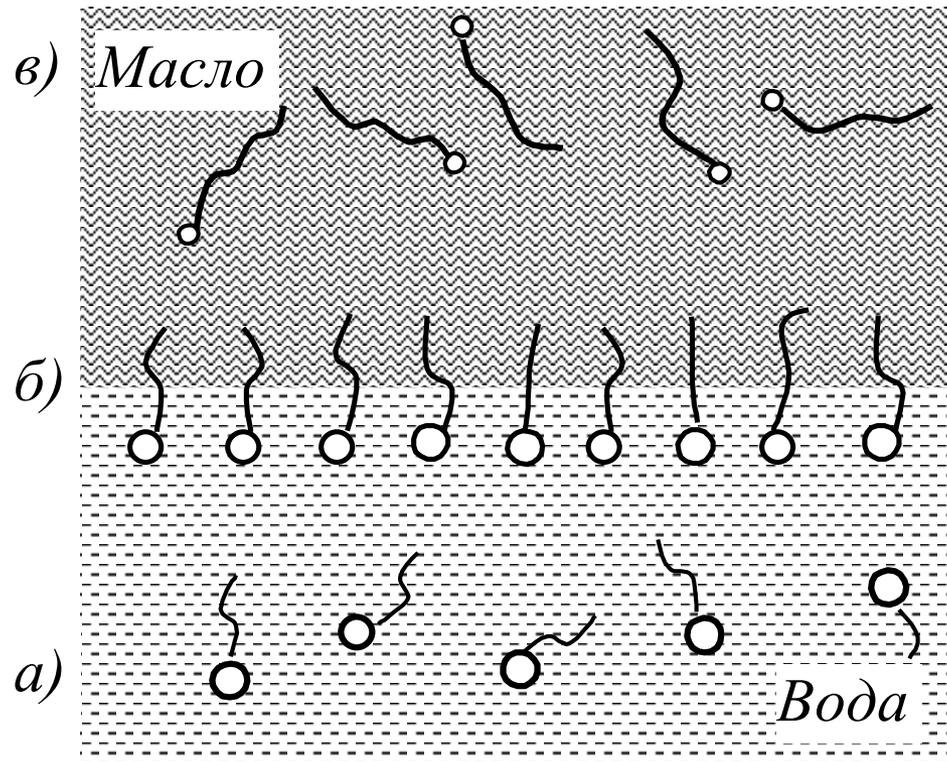
(аналогия с правилом Траубе)

Удлинение оксиэтиленовой цепочки при других равных условиях ведет, напротив, к росту значения ККМ. Например, для ПАВ типа  $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_mH$  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

# Гидрофильно-гидрофобный (иначе гидрофильно-олеофильный, или гидрофильно-липофильный) баланс. Числа ГЛБ

---



Гидрофильно-липофильный баланс: ГЛБ смещен в сторону гидрофильности (а); липофильности (в); оптимальный вариант (б)

$$\text{ГЛБ} = 7 + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гидрофильн}} + \Sigma(\text{ГЛБ})_{\text{гидрофобн.}}$$

### Групповые числа ГЛБ

Группа	ГЛБ	Группа	ГЛБ
-O-SO <sub>3</sub> Na	38,7	-CH <sub>3</sub>	-0.475
-COOK	21.1	-CH <sub>2</sub> -	-0.475
-COONa	19.1	=CH-	-0.475
-COOH	2.1	-CH-	-0.475
-OH	1.9		
-O-	1.3	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-	0.33



# Термодинамика мицеллообразования коллоидных ПАВ

---

$$\Delta G_{миц} = \Delta H_{миц} - T\Delta S_{миц}$$

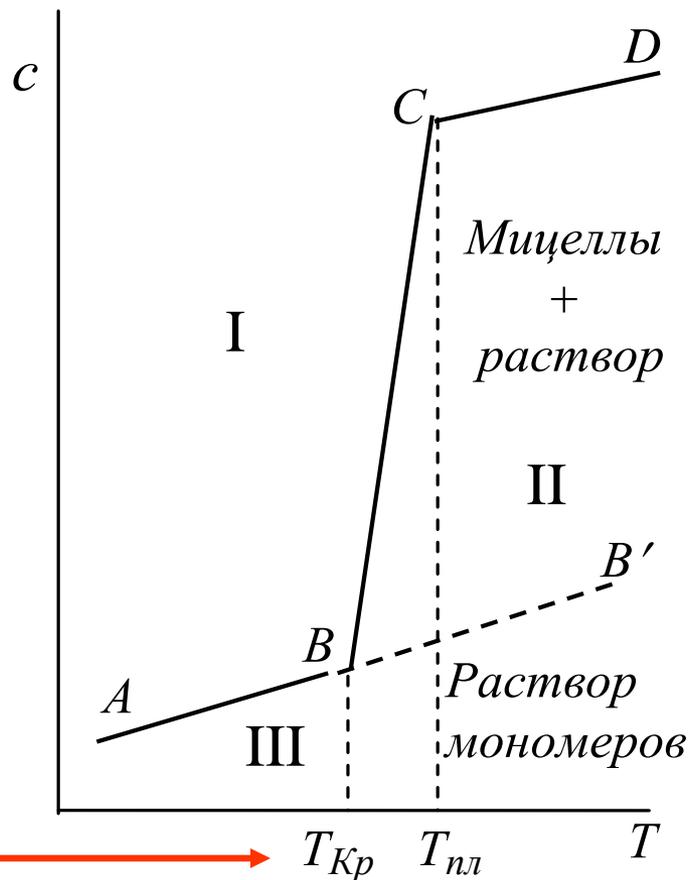
$$\Delta G_{миц} = RT \ln(\text{ККМ})$$

Уравнение Вант-Гоффа:

$$\Delta H_{миц} = -2,303RT_{миц}^2 \frac{d(\lg \text{ККМ})}{dT}$$

Ф. Крафт (в 1895 г.).

Точка Крафта ( $T_{Кр}$ ), но фактически это не точка, а узкая область температур.



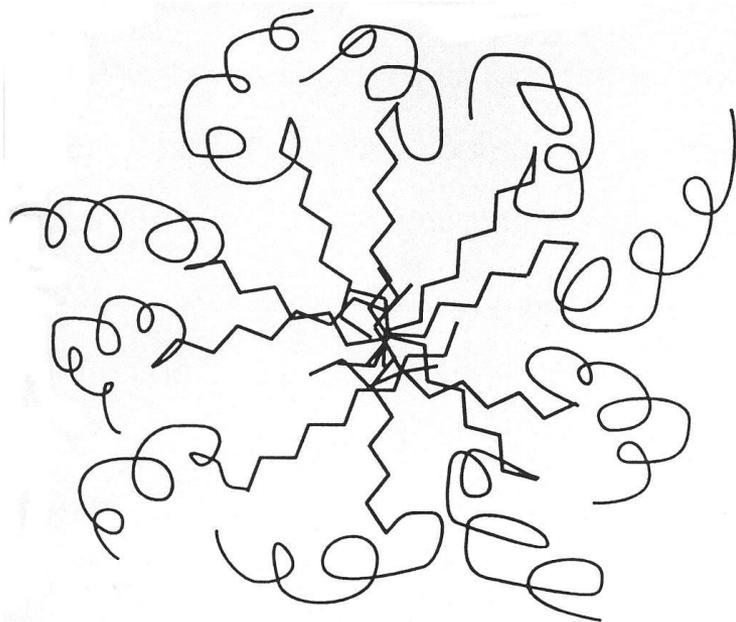
Зависимость растворимости ионного ПАВ от температуры

Правило фаз Гиббса:

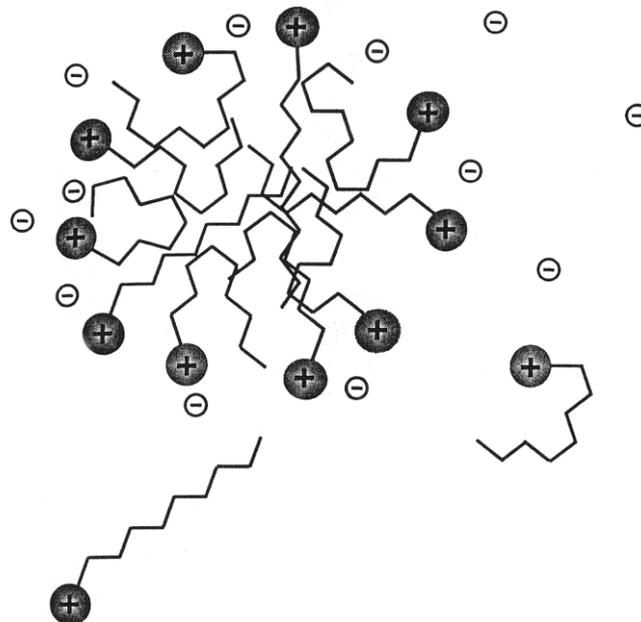
$$f = K - \Phi + 2 \text{ или } f = K - \Phi + 3 \text{ ?}$$

# Строение мицелл ПАВ. Полиморфизм мицелл

---



НЕИОННОЕ ПАВ



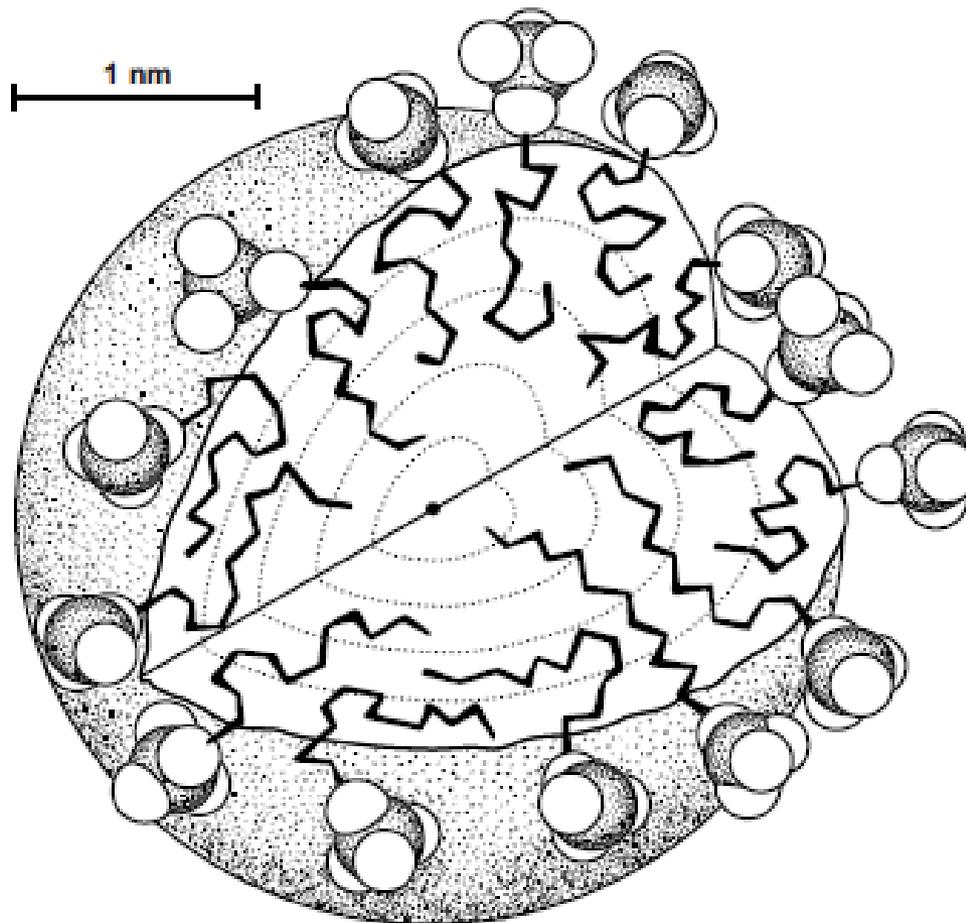
ИОННОЕ ПАВ

# Intermolecular and Surface Forces

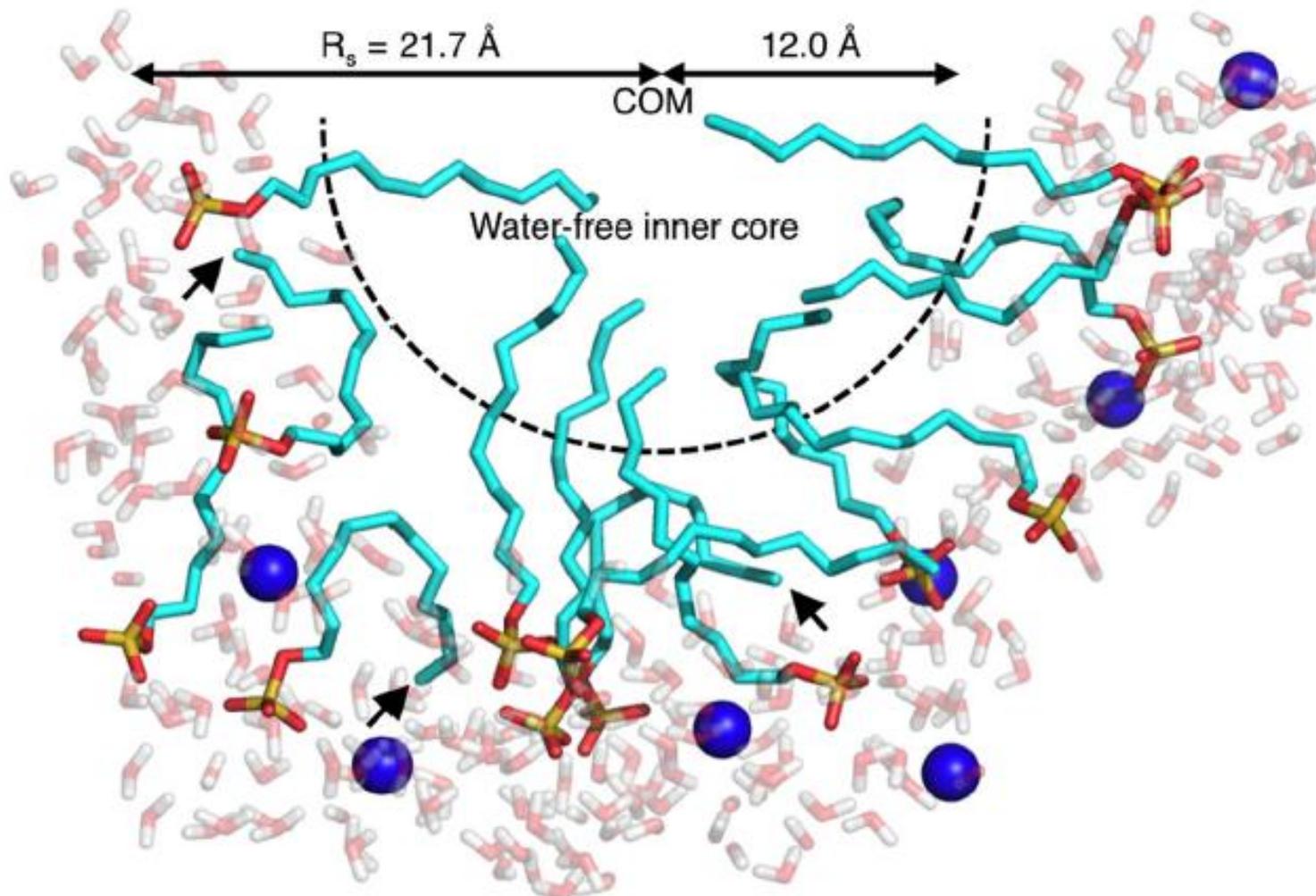
Third Edition

Jacob N. Israelachvili

UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
SANTA BARBARA, CALIFORNIA, USA



**FIGURE 20.5** A sodium dodecylsulfate (SDS) micelle drawn to scale. The micelle contains 60 sodium dodecylsulfate molecules. The hydrocarbon chains pack at liquid hydrocarbon density in the core where they are almost as disordered as in the bulk liquid state. Each of the five spherical shells contains approximately the correct number of chain segments to ensure even chain packing density throughout. Note that all segments of the chain spend an appreciable proportion of time near the micelle surface. Thus, even though the core is almost completely devoid of water each segment samples the hydrophilic environment. Drawing based on calculations by Gruen and de Lacey (1984).



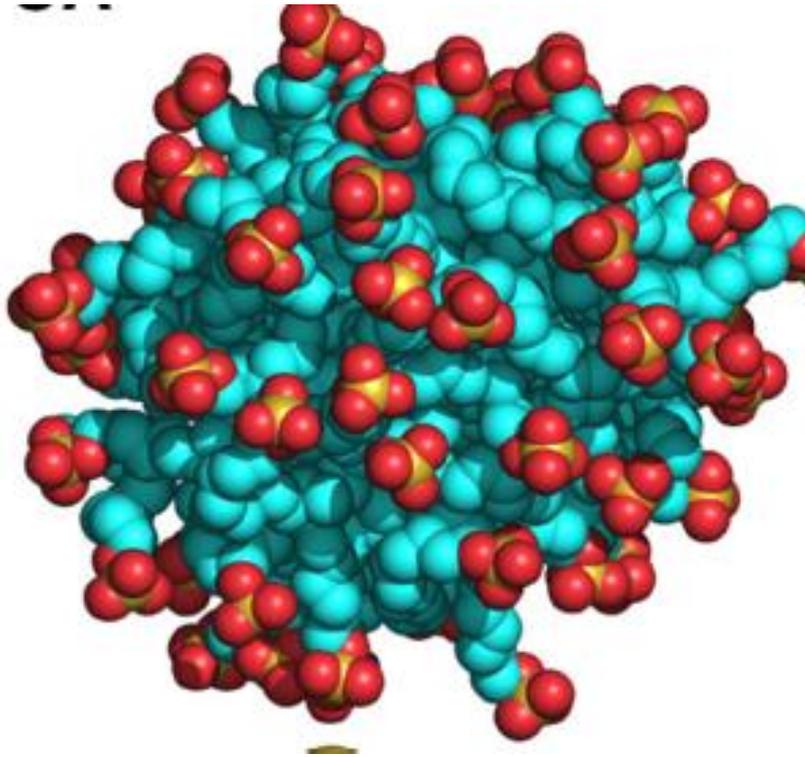
J Mol Model (2014) 20:2469  
DOI 10.1007/s00894-014-2469-0

ORIGINAL PAPER

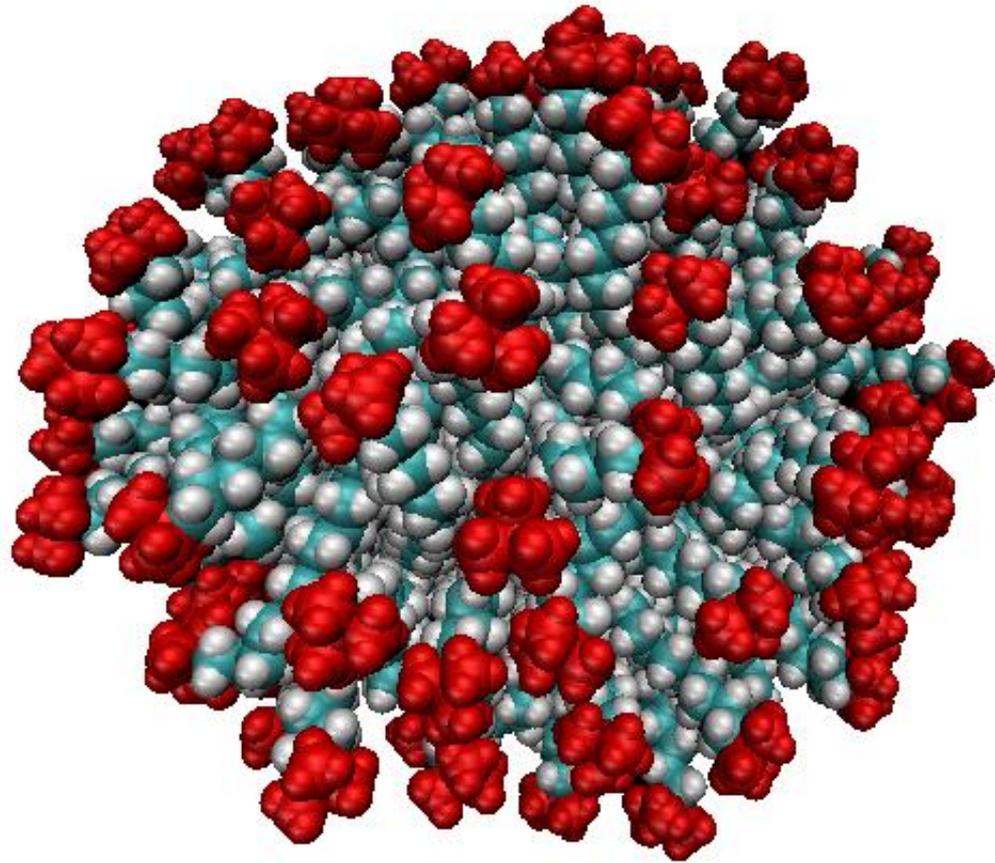
## Multiscale molecular dynamics simulations of sodium dodecyl sulfate micelles: from coarse-grained to all-atom resolution

Guillaume Roussel · Catherine Michaux ·  
Eric A. Perpète

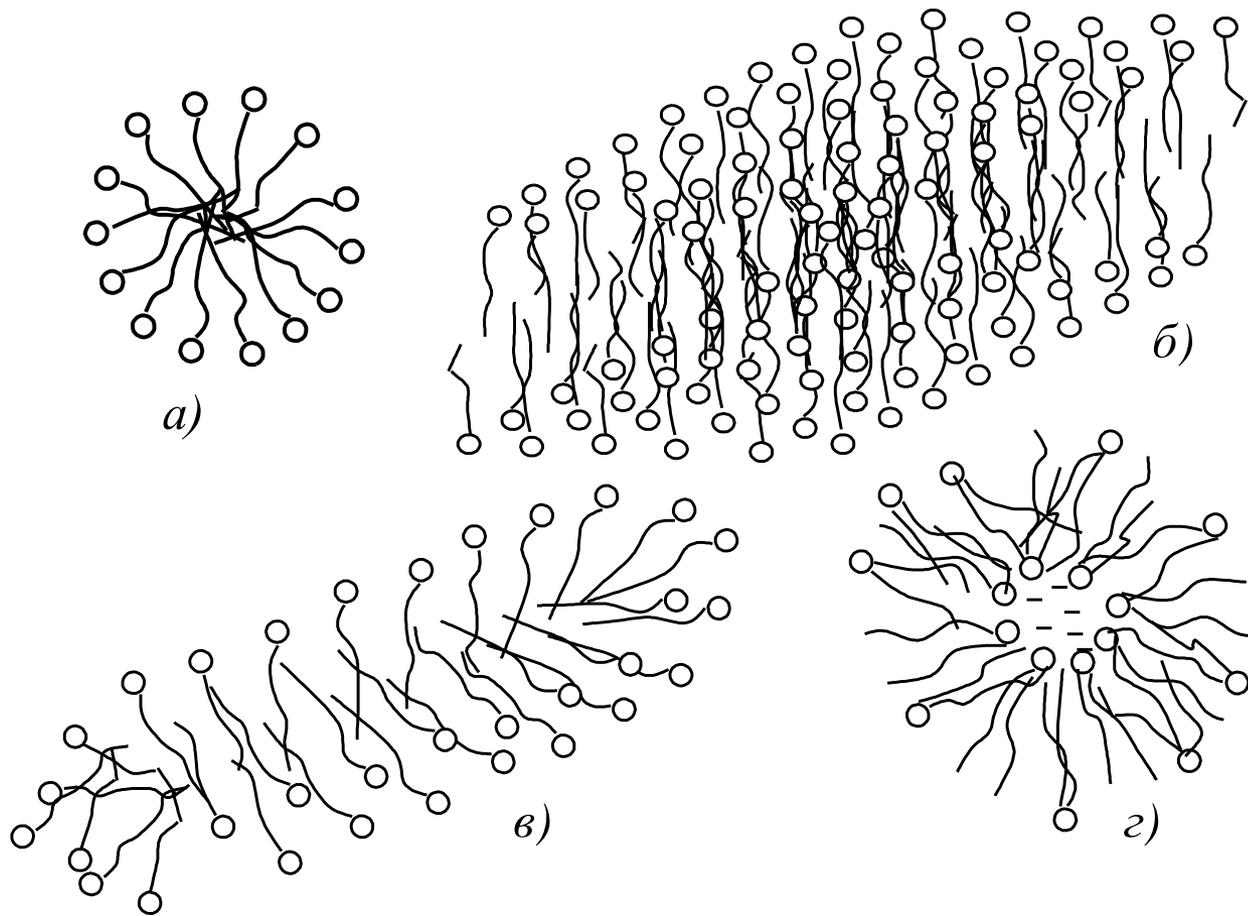
## МД-моделирование



Мицелла додецилсульфата  
натрия в воде

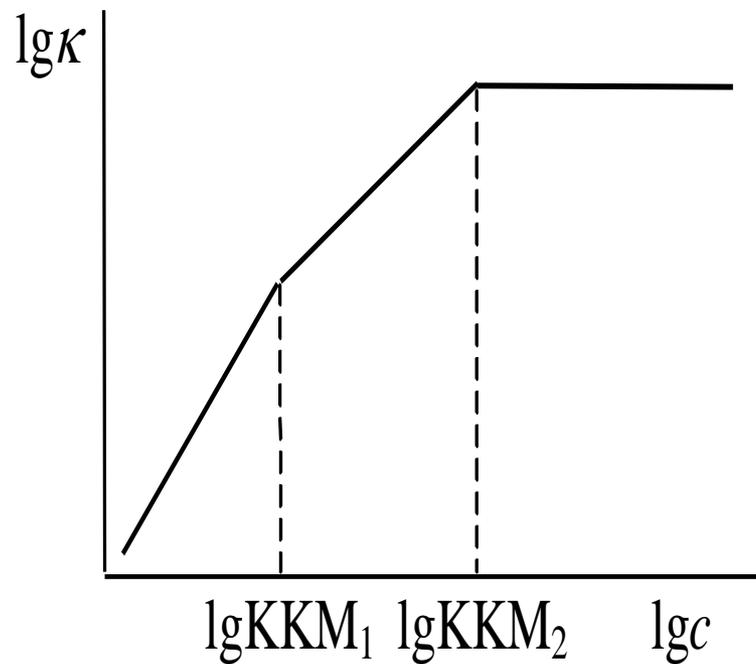


Мицелла бромида  
цетилтриметиламмония в воде

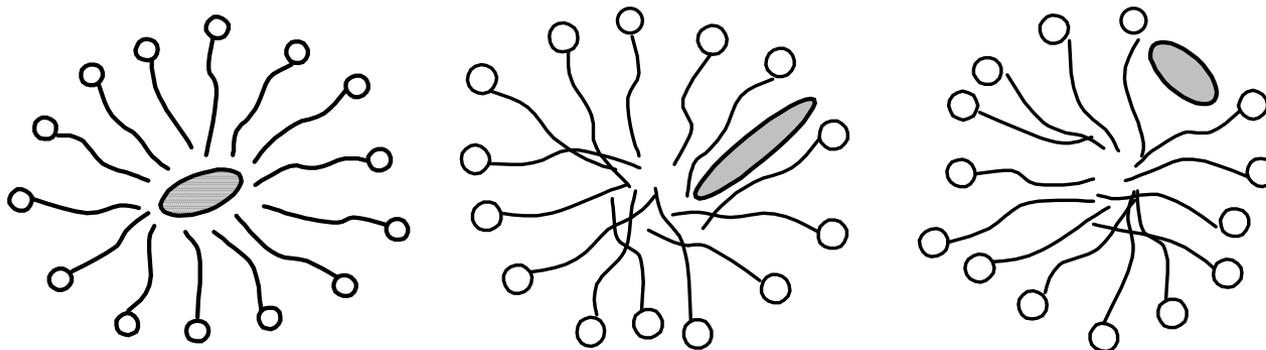


Мицеллы Хартли ((а), МакБэна (б), Дебая (в)  
и обращённые мицеллы-микроэмульсии (г)

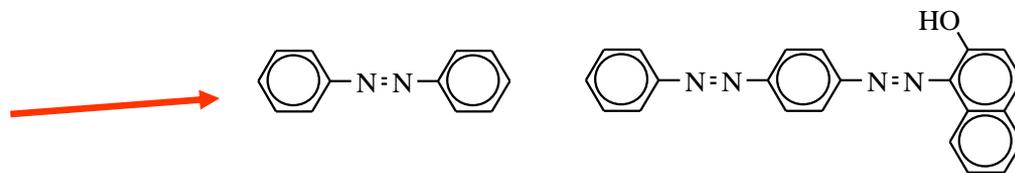
сферические мицеллы  $\Leftrightarrow$  эллипсоиды  $\Leftrightarrow$  цилиндры  $\Leftrightarrow$  ленты



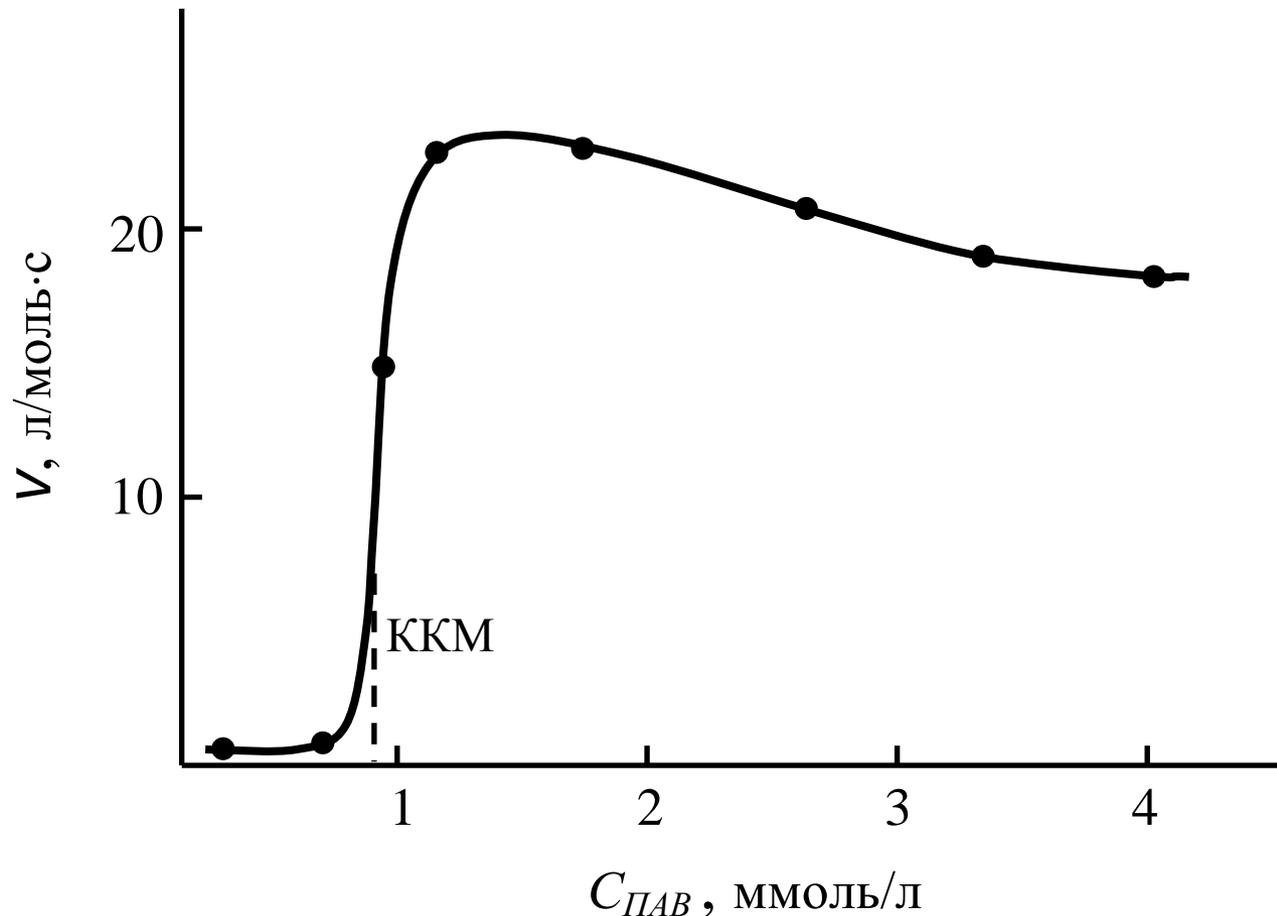
# Явления солюбилизации, связывания и мицеллярного катализа



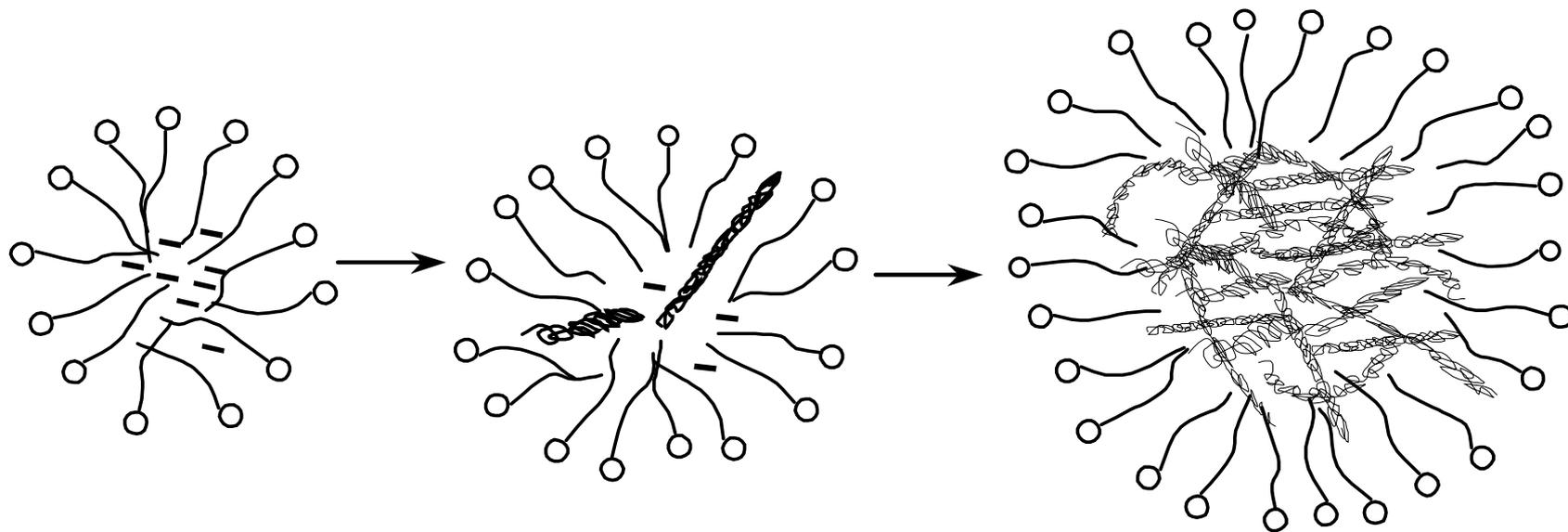
Например, солюбилизация азобензола или судана III



Отличие солюбилизации от диспергирования



Реакция 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.



**Стадии эмульсионной полимеризации по А. И. Юрженко**

## Моющее действие коллоидных ПАВ

1. Хорошее смачивание их поверхностей моющей жидкостью, и, в частности, проникновение воды в тонкие капилляры. Это достигается снижением поверхностного натяжения воды при добавке ПАВ.

2. Молекулы (ионы) мыла, адсорбируясь на поверхности волокна и на твердых и жидких частицах загрязнений, формируют хорошо гидратированный адсорбционный слой. Это создает предпосылки для отрыва от поверхности волокна частиц загрязнений и последующего их дробления. При этом избирательное смачивание волокон ткани приводит к “отталкиванию” масляных загрязнений с очищаемой поверхности.

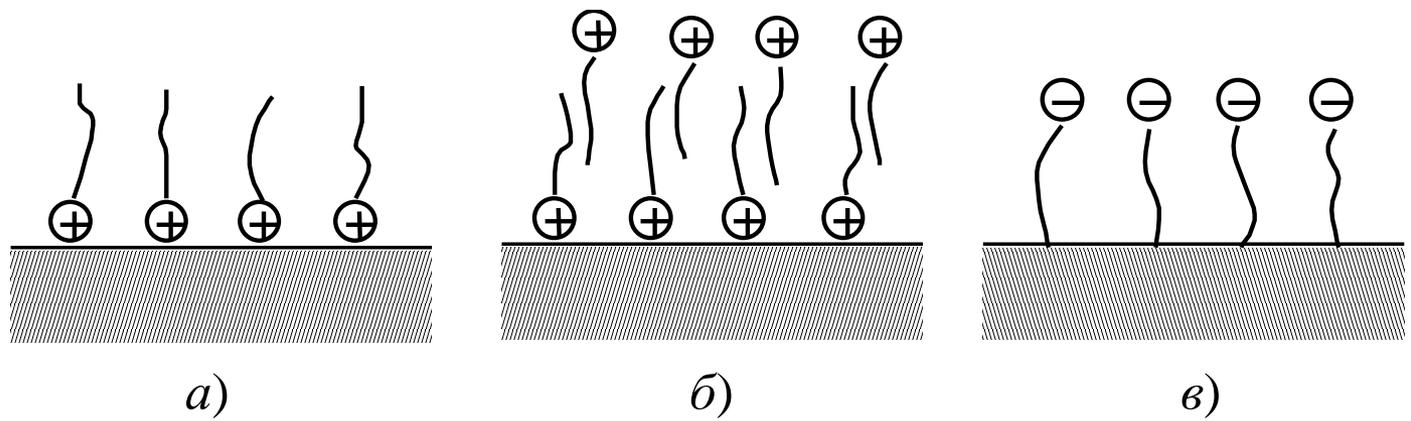
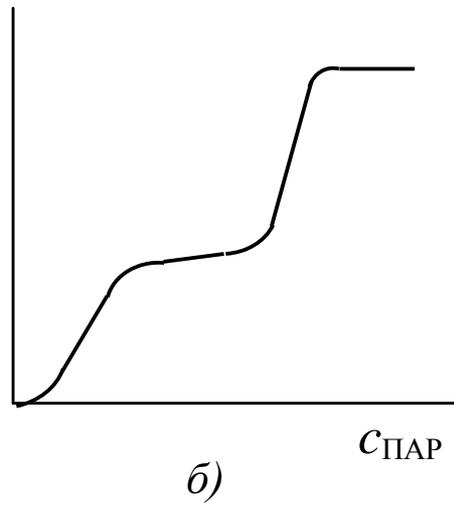
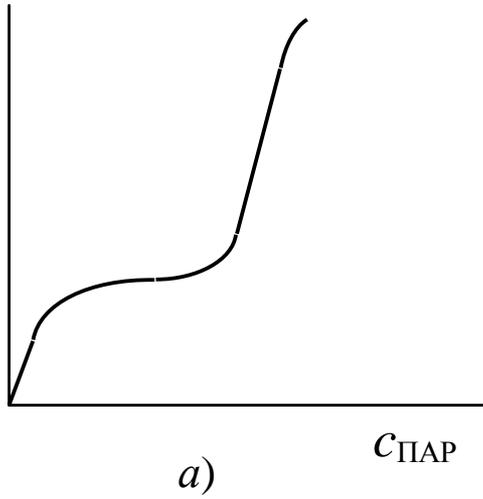
3. Диспергирующее действие ПАВ сводится к приданию агрегативной устойчивости твердым и жидким (масляным) частичкам загрязнений, то есть к суспендированию или эмульгированию.

В свою очередь, лиофилизация отмываемой поверхности препятствует ресорбции загрязнений.

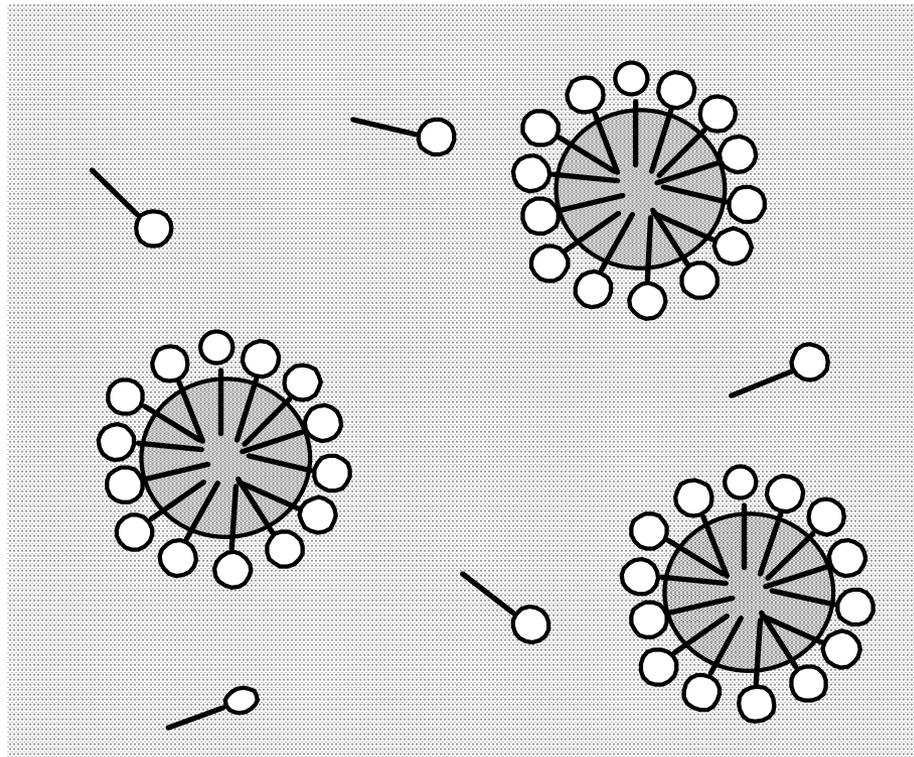
4. Ионные коллоидные ПАВ являются мощными пенообразователями, которые стабилизируют пену. Вспенивание же способствует как механическому удалению, так и флотации загрязнений.

5. Вероятно, загрязнения масляного характера могут солюбилизироваться внутри мицелл ПАВ. Такая точка зрения естественна, поскольку моющее действие наблюдается лишь при концентрациях, превышающих ККМ.

# Изотермы адсорбции ПАВ

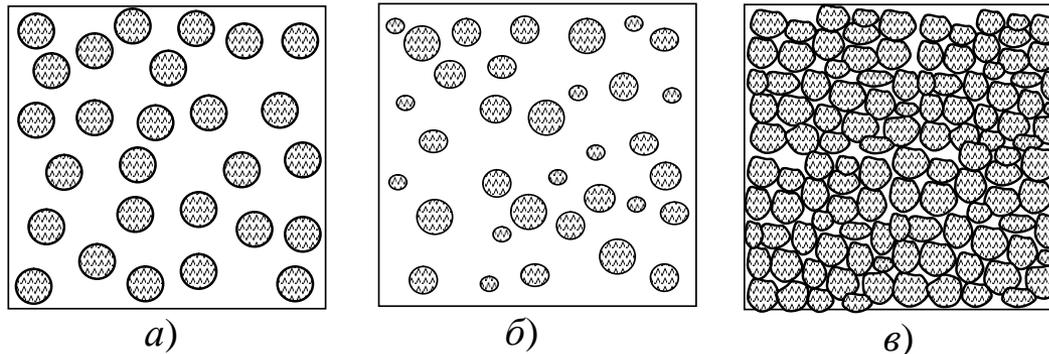
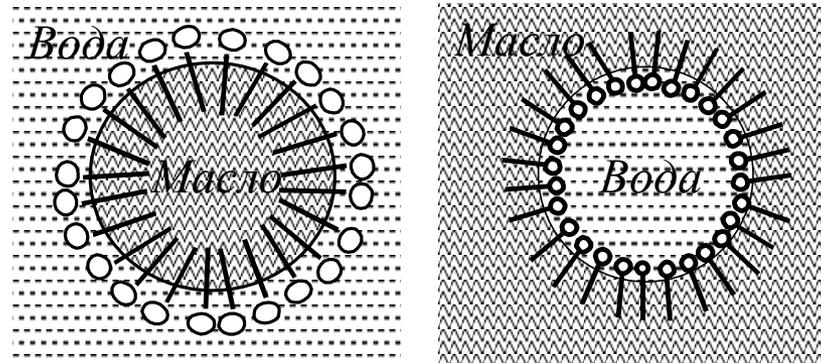


Адсорбция ПАВ на твердых поверхностях  
(на примере отрицательно заряженной поверхности)



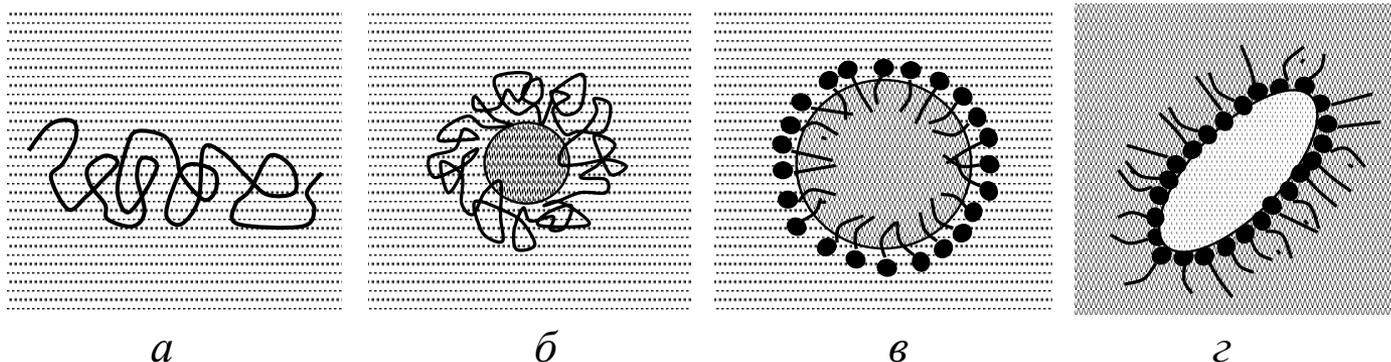
Капли эмульсии типа м/в, стабилизированные ПАВ

# Эмульсии прямые и обращённые



*a)* – монодисперсная эмульсия; *б)* – полидисперсная эмульсия;  
*в)* – высококонцентрированная эмульсия

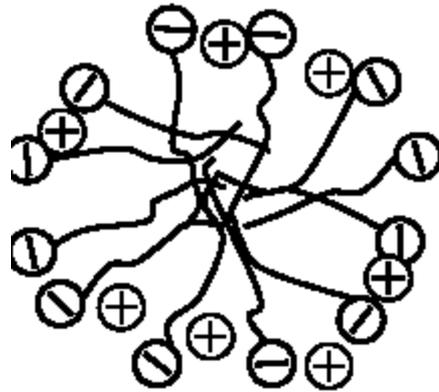
# Лиофилизация лиофобных дисперсных систем



Схематическое изображение статистического клубка макромолекулы ВМС в “хорошем” растворителе (*a*); частицы гидрозоля, стабилизированного ВМС (*б*); капли эмульсии типа м/в (*в*); частицы суспензии в масле, стабилизированной ПАВ (*г*)

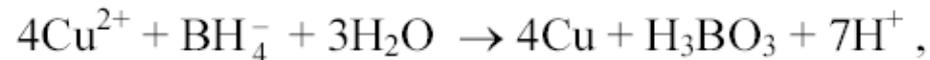
# Использование нанореакторов – мицелл ПАВ

---



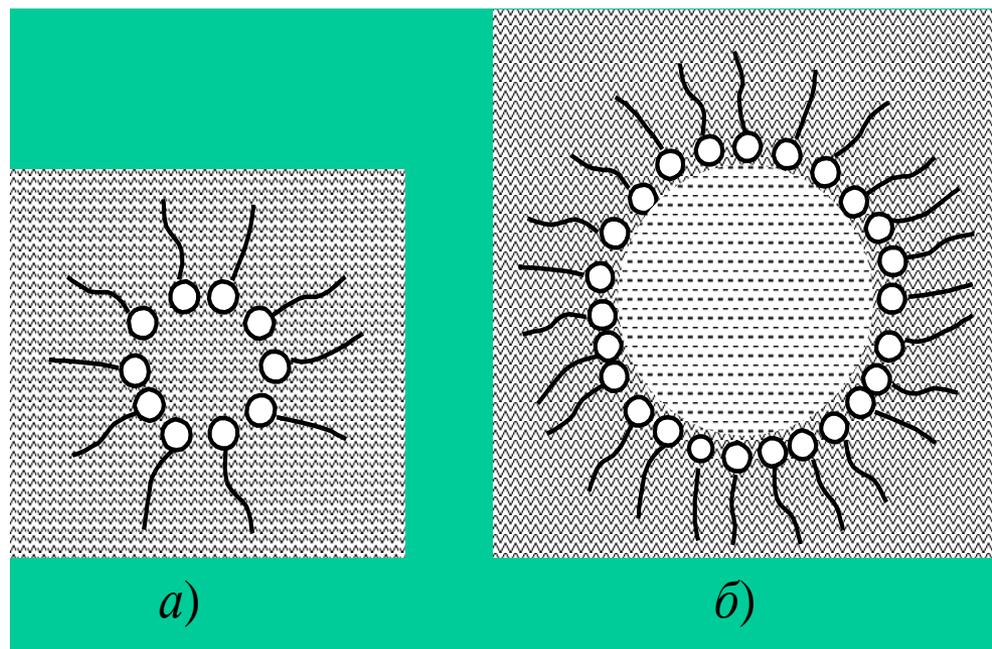
Синтезы коллоидных частиц металлов целесообразно проводить в присутствии стабилизаторов – высокомолекулярных соединений или коллоидных ПАВ.

Методы, в которых катионы металлов вводятся в раствор в виде мицелл ПАВ. Например, на водный мицеллярный раствор *n*-додецилсульфата меди действуют восстановителем:



При этом анионы ПАВ  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-$  адсорбируются на поверхности наноразмерных частиц гидрозоля меди, снижая избыточную поверхностную энергию и стабилизируя систему.

Обычные химические реакции проходят в небольших “лужах” (или “каплях”) воды, диспергированной в органическом растворителе:



Это обуславливает наноразмерность новой твердой фазы, которая возникает во время реакции, например:

