

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. О. СТРЕЛЬЦОВА

**САМООРГАНІЗОВАНІ СТРУКТУРИ.
ЛЮФІЛЬНІ КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ**

ОДЕСА
ОНУ
2021

Рецензенти:

С. В. Бельтюкова, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та безпеки харчових продуктів Одеської національної академії харчових технологій;

В. Ф. Зінченко, доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів ФХІ ім. О. В. Богатського НАН України.

Рекомендовано науково-методичною радою

ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 7 від 10.12.2020 р.

Стрельцова О. О.

С844 Самоорганізовані структури. Ліофільні колоїдні системи : навч. посіб. / О. О. Стрельцова. – *Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова*, 2021. – 146 с.; іл.

ISBN 978-617-689-426-1

У навчальному посібнику розглянуто один з нових значних напрямків, що виникли і розвиваються в колоїдній хімії за останні 15-20 років – самоорганізовані колоїдні структури (поверхневі та об'ємні). Посібник складено для аудиторної та самостійної роботи здобувачів рівня Доктор філософії та магістрів факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова при вивченні курсів «Ліофільні нанодисперсні системи. Їх особливі колоїдно-хімічні властивості та використання», «Основні напрямки сучасної колоїдної хімії» і «Специфіка поведінки ієктролітів та поверхнево-активних речовин у водних розчинах».

Навчальний посібник буде корисним при вивченні курсів «Колоїдна хімія» і «Поверхневі явища. Теорія і практика».

УДК 541.183

ISBN 978-617-689-426-1

© Стрельцова О. О., 2021

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

З М І С Т

ПЕРЕДМОВА	6
------------------	----------

РОЗДІЛ I

ПЕРІОДИЧНІ КОЛОЇДНІ СТРУКТУРИ

1. Самоорганізація	9
1.1. Самоорганізація в макроскопічному масштабі	11
1.2. Історія розвитку самоорганізації	12
1.3. Дисипативна самоорганізація (синергетичний підхід).....	13
1.4. Консервативна самоорганізація (супрамолекулярна хімія і фазові переходи)	15
1.5. Континуальна самоорганізація (концепція еволюційного каталізу)	16
2. Самоорганізовані колоїдні структури	16
2.1. Термодинамічні умови еволюції дисперсних систем	17
2.2. Властивості періодичних колоїдних структур	18
Список рекомендованої літератури	25
Питання для самоконтролю	26

РОЗДІЛ II

ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

1. Характеристика ліофільних дисперсних систем	27
1.1. Ліофільні дисперсні системи. Критерії ліофільності	27
1.2. Дисперсні системи проміжного типу	34
1.3. Ліофілізація ліофобних дисперсних систем	36
2. Різновиди колоїдних поверхнево-активних речовин	36
2. 1. Димерні поверхнево-активні речовини	39
2.2. Магнітні поверхнево-активні речовини	43

3.	Вплив поверхнево-активних речовин на довкілля	48
4.	Міцелярні системи. Міцелоутворення	51
4.1.	Будова міцел поверхнево-активних речовин. Поліморфізм міцел	58
4.2.	Міцелоутворення в змішаних розчинах поверхнево-активних речовин	67
4.3.	Асоціати поверхнево-активних речовин з полімерами і білками	74
4.4.	Ліпідні бішари. Біологічні мембрани	77
5.	Гідрофобні взаємодії в процесах самоорганізації	79
6.	Солюбілізація в розчинах поверхнево-активних речовин	82
6.1.	Механізм солюбілізації	84
6.2.	Взаємозв'язок між солюбілізацією і структурою міцел. Вплив різних факторів на солюбілізацію	86
6.3.	Практичне значення солюбілізації	89
7.	Мікроемульсії зі зворотною мікроемульсійною системою..	94
	Список рекомендованої літератури	96
	Питання для самоконтролю	97

РОЗДІЛ III

ЗАСТОСУВАННЯ КОЛОЇДНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1.	Методи оцінки ефективності дії поверхнево-активних речовин	100
1.1.	Практичні показники ефективності дії поверхнево-активних речовин	100

1.2. Фізико-хімічні критерії оцінки ефективності поверхнево-активних речовин	102
2. Основні області застосування поверхнево-активних речовин	104
2.1. Змочувальна здатність розчинів поверхнево-активних речовин	107
2.2. Емульгуюча здатність поверхнево-активних речовин	110
2.3. Піноутворююча здатність поверхнево-активних речовин	113
2.4. Поверхнево-активні речовини як компоненти лікарських композицій	116
2.5. Мийна дія колоїдних поверхнево-активних речовин	117
Список рекомендованої літератури	121
Питання для самоконтролю	122
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ	123

ПЕРЕДМОВА

Поверхневі явища – розділ хімічної науки, що вивчає мікрогетерогенні дисперсні системи і явища, що відбуваються на межі поділу фаз, тобто на міжфазних поверхнях. В англomовній літературі використовують терміни Colloid and Surface (or Interface) Science.

Об'єктами вивчення колоїдної хімії є дисперсні системи – гетерогенні багатофазні системи, в яких одна з фаз знаходиться в подрібненому, дисперсному стані. Дисперсні системи можуть містити об'єкти, що мають малий масштаб хоча б в одному вимірі – частинки, тонкі плівки, мембрани, волокна, капіляри. Діапазон зміни розмірів частинок (товщини плівок, діаметра волокна) становить від 1 нанометра (кілька молекулярних розмірів) до часток міліметра. Поверхневі явища розкривають особливості будови і властивості систем, пов'язаних з дисперсним станом речовини. Колоїдна хімія традиційно включає розгляд таких розділів як поверхневі явища, змочування, капілярність, управління властивостями поверхонь за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР), теоретичні основи утворення і стійкості дисперсних систем, електроповерхневі явища, міцелоутворення, молекулярно-кінетичні, оптичні, структурно-механічні властивості дисперсних систем.

Сучасна колоїдна хімія має добре розвинену теорію. Вона включає такі розділи, як термодинаміка поверхневих явищ і дисперсних систем, теорія капілярності, теорія молекулярно-кінетичних властивостей (дифузія, броунівський рух), фізико-хімія

ПАР, теорія стійкості, фізико-хімічна механіка і гідродинаміка, оптика колоїдних систем і ін. Ці уявлення використовують для аналізу наносистем. Однак необхідно підкреслити, що екстраполяція законів колоїдної хімії і уявлень про будову дисперсних частинок і тонких шарів на область нанорозмірів повинна проводитися з великою обережністю. Чим ближче розмір дисперсної частинки d до гранично можливого (тобто до нанорозмірів), тим сильніше будуть позначатися масштабні ефекти – залежність різних властивостей від розміру частинок.

За останні 15-20 років в колоїдної хімії виникли і розвиваються нові значні напрямки. Серед них – колоїдна хімія нанодисперсних систем (з частинками розміром кілька нм), колоїдна хімія білкових систем, хімічні реакції в колоїдних мікрореакторах (міцелярних системах і мікроемульсіях), самоорганізовані колоїдні структури (поверхневі та об'ємні). Відкрилися нові перспективи застосування колоїдно-хімічних закономірностей в біотехнології, фармакології, створенні нових матеріалів і технологій для мікроелектроніки, в поліграфії, розробці нанорозмірних каталізаторів, фарб, сорбентів, нових технологій захисту навколишнього середовища і для багатьох інших галузей. Значних успіхів досягнуто в розвитку методів дослідження колоїдних систем і міжфазних поверхонь (атомно-силова і електронна мікроскопія, фотон-кореляційна спектроскопія, малокутове відображення нейтронів, нові радіохімічні методи, прецизійні методи вимірювання поверхневого натягу і сил контактної взаємодії між дисперсними частинками). Значно збагатилися також методи одержання дисперсних частинок контрольованого складу,

розміру та форми і способи формування дисперсних структур. У теоретичних підходах до пояснення колоїдно-хімічних процесів успішно використовуються нерівноважна термодинаміка, фрактальна геометрія, теорії самоорганізації, методи комп'ютерного моделювання.

РОЗДІЛ I

ПЕРІОДИЧНІ КОЛОЇДНІ СТРУКТУРИ

1. Самоорганізація

Самоорганізація являє собою процес, в якому неупорядкована система вже існуючих компонентів утворює організовану структуру (одиниця наступного якісного рівня) або шаблон, як наслідок, конкретної локальної взаємодії між самими компонентами, без зовнішнього втручання (зміна зовнішніх умов може стимулювати або подавляти дію). Результат – виникнення одиниці наступного якісного рівня. В залежності від підходу до опису самоорганізації у визначення включають характеристики системи, тип внутрішнього фактора, особливості процесу.

Коли конститутивні компоненти є молекулами, процес називається *молекулярною самоорганізацією або самозбіркою*.

Самоорганізація може бути статичною або динамічною. У статичній самозбірці, впорядковані форми і системи наближуються до рівноваги, зменшуючи вільну енергію. В динамічній самозбірці, зразки вже існуючих компонентів, організованих завдяки конкретним локальним взаємодіям зазвичай не описуються як «самоорганізуючі» вченими у відповідних областях. Ці структури краще описуються як «самоорганізовані», хоча ці терміни часто використовуються як синоніми.

Самозбірку в класичному сенсі можна визначити як спонтанну і зворотну організацію молекулярних одиниць у впорядковані структури, утворені шляхом не-ковалентних взаємодій. Перша

властивість самоорганізуючої системи, яка передбачає *спонтанність* процесу самозбірки: взаємодія відповідає за формування самоорганізуючої системи і діє на строго місцевому рівні, іншими словами, наноструктура будує себе сама. Самоорганізуюча *нано-структура* являє собою об'єкт, який виникає в результаті упорядкування та агрегації окремих нанорозмірних об'єктів, керуючись деяким фізичним принципом.

На даний момент можна стверджувати, що будь-яка хімічна реакція, в результаті якої атоми і молекули збираються в більші структури, наприклад, така, як осадження, може потрапити в категорію самозбірки. Тим не менш, є, принаймні, три відмінні риси, які роблять *самозбірку* особливим поняттям.

По перше, самоорганізована структура повинна мати більш високий порядок, ніж виділені компоненти, будь то формою або конкретним завданням, яке така структура може виконувати. Це, як правило, не вірно в хімічних реакціях, де упорядкований стан може протікати в напрямку неупорядкованого стану в залежності від термодинамічних параметрів.

Другим важливим аспектом самозбірки є порівняно слабка взаємодія (наприклад, сили ван-дер-вальса, капілярні сили, водневі зв'язки) по відношенню до більш «традиційних» ковалентних, іонних, або металевих зв'язків. Незважаючи на те, що вони, як правило, менш енергійні (з коефіцієнтом 10), ці слабкі взаємодії грають важливу роль в синтезі матеріалів. Це може відзначити, як «провисання» взаємодії і має важливе місце в матеріалах, особливо в біологічних системах, хоча вони часто вважаються маргінальними по відношенню

до «сильних» (тобто ковалентний зв'язок і ін.) взаємодій. Так, наприклад, вони визначають фізичні властивості рідин, що впливають на розчинність твердих речовин, а також організацію молекул в біологічних мембранах.

1.1. Самоорганізація в макроскопічному масштабі

Найбільш поширені приклади самозбірки в макроскопічному масштабі можна побачити на межі поділу між газами і рідинами, в яких молекули знаходяться на нанорівні у вертикальному напрямку і поширюються на великі відстані в поперечному напрямку. Приклади самозбірки на межі поділу газ – рідина утворюють захоплюючі фігури, самоорганізовані моношари і плівки Ленгмюра-Блоджетт, в той час як кристалізація фуллерена є прикладом макроскопічної самозбірки між двома рідинами. Інший чудовий приклад макроскопічної самозбірки є формування тонких квазікристалів на межі поділу газ – рідина, які можуть бути побудовані із неорганічних та органічних молекулярних одиниць. Процеси самозбірки можна спостерігати і в системах макроскопічних будівельних блоків. Ці будівельні блоки можуть бути зовні самозібраними. З 50-х років XX століття, вчені почали створювати системи самозбірки для сантиметрового розміру компонентів, починаючи від пасивних механічних частин для мобільних роботів. Для деяких систем програмується взаємодія між компонентами. Процеси самоорганізації можна легко контролювати і аналізувати за допомогою самих компонентів або за допомогою зовнішнього спостерігання.

1.2. Історія розвитку самоорганізації

Гіпотеза про впорядкування в системі за рахунок її внутрішньої динаміки висловлювалася філософом Р. Декартом в п'ятій частині «Міркування про метод». Пізніше він детально розробив цю ідею, але так і не опублікував в книзі «Le Monde».

I. Кант висунув небулярну гіпотезу, згідно з якою планети утворилися з туманності за рахунок тяжіння і відштовхування, які внутрішньо властиві матерії.

Необхідно зауважити, що уявлення про спонтанне виникнення порядку і самоорганізації нетотожні. Атомізм Демокрита або статистика Больцмана розглядають виникнення порядку як випадковість, причому категорія порядку є суб'єктивною, наявність порядку здається. У 1947 р. термін з'явився в науковій публікації Вільяма Ешбі «Principles of the Self-Organizing Dynamic System». У 1960-ті роки термін використовувався в теорії систем, а в 1970 – 1980-тих роках став використовуватися у фізиці складних систем. Г.Хакен – засновник синергетики – визначив її як науку про самоорганізацію. До ХХІ століття синергетика здавалася монополістом при опису самоорганізації. У зв'язку зі співробітництвом представників природничих наук в області нанотехнологій з'ясувалося, що термін самоорганізація, в області супрамолекулярної хімії та еволюційної біології визначено іншим чином для інших феноменів, ніж в синергетиці. Крім того, визначення, надане в рамках синергетики, завдяки міждисциплінарності цієї науки, розпливлося по різних дисциплінах, і стало нечітким.

1.3. Дисипативна самоорганізація (синергетичний підхід)

Визначення, дане Г. Хакеном в 1980-ті роки в рамках синергетики: «Самоорганізація – процес упорядкування (просторового, тимчасового чи просторово-часового) у відкритій системі, за рахунок узгодженої взаємодії безлічі елементів її складових».

Системи, в яких в результаті розвитку нестійкості в однорідному дисипативному середовищі можуть виникати стійкі просторо-неоднорідні структури, називаються *дисипативними*. Основи їх теорії закладено в 1952 р. Аланом М. Тьюрингом, а сам термін запропонував І. Р. Пригожин. Загальною умовою розвитку процесів самоорганізації (самочинного виникнення хвиль і структур) є поява нестійкості, що виникає, коли відхилення від стану рівноваги перевищує критичне. Дисипативна структура підтримується за рахунок постійного притока енергії і речовини – відкрита система.

Характеристики системи: відкрита (наявність обміну енергією або речовиною з навколишнім середовищем); містить необмежено велике число елементів (підсистем); є стаціонарний стійкий режим системи, в якому елементи взаємодіють хаотично (некогерентно).

Характеристики процесу: інтенсивний обмін енергією або речовиною з навколишнім середовищем, причому абсолютно хаотично (не викликаючи впорядкування в системі); макроскопічне поводження системи описується декількома величинами – параметром порядку і керуючими параметрами (зникає інформаційна перевантаженість системи); є деяке критичне значення керуючого параметра (пов'язаного з надходженням енергії або речовини), при

якому система спонтанно переходить в новий впорядкований стан (перехід до нерівноважного стану); новий стан обумовлено узгодженою (когерентною) поведінкою елементів системи, ефект впорядкування виявляється тільки на макроскопічному рівні; новий стан існує тільки при невинному потоці енергії або речовини в систему. При збільшенні інтенсивності обміну система проходить через ряд наступних критичних переходів; в результаті структура ускладнюється аж до виникнення турбулентного хаосу.

Для однозначності визначення терміну, його зв'язку з характеристиками системи і процесу, як правило, робиться посилання на один з трьох стандартних прикладів самоорганізації:

- лазер – просторове впорядкування;
- ячейка Релея - Бенара – просторове впорядкування;
- реакція Білоусова - Жаботинського – просторово-тимчасове впорядкування.

І. Р. Пригожин (лауреат Нобелівської премії) створив нелінійну модель реакції Белоусова – Жаботинського, так званий *брюсселятор*. Так як для впорядкування в таких системах необхідне збільшення енергії або зменшення ентропії, її *дисипація*, І. Р. Пригожин назвав ці системи *дисипативними*. Внаслідок нелінійності, наявності більш одного стійкого стану в цих системах, в них не виконується ні другий початок термодинаміки, ні теорема І. Р. Пригожина про мінімум швидкості підвищення ентропії. Однак, існують приклади просторово-часових дисипативних структур – автохвилі ламінарного горіння і теплові хвилі (автохвилі) в шарі нерухомого каталізатора.

За аналогією опису систем, що самоорганізуються з фазовими переходами, дисипативна самоорганізація отримала назву фазового переходу в нерівноважній системі. Методи синергетики були використані практично у всіх наукових дисциплінах: від фізики і хімії до соціології та філології. Будь-яка система природного походження, яка не належить компетенції рівноважної термодинаміки, стала розглядатися як самоорганізована.

1.4. Консервативна самоорганізація (супрамолекулярна хімія і фазові переходи)

Жан-Марі Лен (1987 р., лауреат Нобелівської премії) – засновник супрамолекулярної хімії ввів терміни «самоорганізація» і «самозбірка», внаслідок необхідності опису явищ упорядкування в системах високомолекулярних сполук при рівноважних умовах, зокрема утворення ДНК.

Вивчення речовини в наностані, утворення складної структури в процесі кристалізації без зовнішнього впливу також зажадало опис цих явищ як самоорганізації. Але на відміну від синергетичного підходу ці явища відбуваються в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги.

Таким чином, рівноважні фазові переходи, такі як кристалізація, також виявилися самоорганізацією. Для усунення плутанини, феномен упорядкування в рівноважних умовах часто визначають як *консервативна самоорганізація*.

1.5. Континуальна самоорганізація (концепція еволюційного каталізу)

Концепція еволюційного каталізу, розроблена А. П. Руденко, є альтернативною концепцією самоорганізації для біологічних систем. На відміну від когерентної самоорганізації в дисипативних системах з великим числом елементів (макросистем), розглядається *континуальна самоорганізація* для індивідуальних (мікро-) систем. В рамках даного підходу визначається, що самоорганізація як саморозвиток системи відбувається за рахунок внутрішньої корисної роботи проти рівноваги. Прогресивна еволюція з природним відбором можлива тільки як саморозвиток континуальної самоорганізації індивідуальних систем.

2. Самоорганізовані колоїдні структури

У межах колоїдної хімії виникли і розвиваються нові напрямки: *колоїдна хімія нанодисперсних систем* (з частинками розміром кілька нанометрів), *хімічні реакції в колоїдних мікрореакторах* (міцелярних системах і мікроемульсіях), *самоорганізовані колоїдні структури* (поверхневі та об'ємні).

Колоїдні системи можна вважати відкритими, тому що між дисперсною системою і навколишнім середовищем можуть протікати різні процеси енерго- і масообміну. Найважливіша риса еволюційних процесів в колоїдних системах полягає в тому, що вони часто призводять до виникнення упорядкованих структур різних розмірів (нано-, мезо-, мікро- і макроструктури). Ці структури можуть бути як двовимірними, так і тривимірними, а їх розмір може змінюватися від кількох до сотень нанометрів. Такі структури досить поширені. Вони

представляють значний прикладний і науковий інтерес, у тому числі в якості зручних моделей ряду біофізичних і біохімічних систем.

2.1. Термодинамічні умови еволюції дисперсних систем

Фундаментальною властивістю дисперсних систем є їх здатність до поступової еволюції. Еволюція пов'язана із самою природою колоїдного (дисперсного) стану речовини, в першу чергу, з термодинамічною нерівноважністю більшості колоїдних систем. Надлишок вільної енергії, зумовленої наявністю високорозвиненої поверхні, стимулює перебіг різних процесів (фізичних, фізико-хімічних), що призводить до зменшення вільної енергії Гельмгольца F .

Без урахування хімічної компоненти зміна вільної енергії Гельмгольца dF дисперсних систем при постійній температурі T дорівнює:

$$dF = -TdS + d(\sigma s), \quad (1.1)$$

де s – величина поверхні поділу між фазами; σ – поверхневий натяг.

Термодинамічна умова еволюції $dF < 0$ може досягатися енергетичним і ентропійним шляхами. Енергетичний шлях характеризується зміною другого члена в рівнянні (1.1). Цього можна досягти двома способами:

- зменшенням поверхні поділу фаз;
- зменшенням міжфазної вільної поверхневої енергії (поверхневого натягу).

При зменшенні міжфазної поверхні відбувається збільшення середнього розміру частинок d , тобто розподіл частинок за

розмірами, що був зафіксований безпосередньо в момент її утворення, з часом зміщується в бік частинок з великим розміром. Механізми цього процесу можуть бути різними: злиття (коалесценція) крапель в емульсіях і газових бульбашок в пінах при їх безпосередньому контакті; ізотермічна перегонка частинок дисперсної фази відповідно до закону Кельвіна. Через ці процеси тверді частинки можуть стати настільки великими, що втратять седиментаційну стійкість. В результаті перелічені процеси можуть призвести до розділу дисперсної системи на дві мікрофази.

Зменшення питомої вільної поверхневої енергії $\sigma_{ds} < 0$ має місце і при взаємодії частинок дисперсної фази через прошарок дисперсійного середовища, а також при втраті системою агрегативної стійкості в процесі коагуляції.

2.2. Властивості періодичних колоїдних структур

Взаємодія частинок на великих відстанях, так звана дальня взаємодія, призводить до формування ансамблів, які мають фазову стійкість. Такі впорядковані утворення називаються *періодичними колоїдними структурами (ПКС)*, які особливо детально розглянув І. Ф. Єфремов.

Одним із прикладів таких структур може служити впорядковане, регулярне розташування в об'ємі розчину частинок дисперсної фази, що не контактують одна з одною безпосередньо. Це може розглядатися як результат далекої агрегації – як наслідок спостерігаються також біоколоїдні ПКС: регулярні структури з грибків, бактерій і вірусів.

Утворення періодичних колоїдних структур пояснює теорія стійкості гідрофобних золів – теорія ДЛФО (теорія Б. В. Дерягіна, Л. Д. Ландау, Е. Фервея і Т. Овербека). Один із висновків цієї теорії полягає в тому, що взаємодію частинок дисперсної фази в колоїдному розчині визначає співвідношення між висотою потенціального бар'єру, що зумовлений електричним відштовхуванням, і глибиною потенціальних ям на графіку залежності енергії взаємодії від відстані між частинками. Якщо глибина потенціальної ями (далекого мінімуму) велика (набагато більше теплової енергії), то при будь-якій висоті потенціального бар'єру реалізується далека взаємодія двох дисперсних частинок на відстані $2h$ один від одного. Ця відстань становить приблизно 100 нм. Частинки, які опинилися в цих потенціальних ямах, вже не можуть зблизитися або віддалитися одна від одної. Однак до них можуть приєднатися (на такому ж віддаленні) інші дисперсні частинки, утворюючи при цьому періодичні колоїдні структури.

Приклади періодичних колоїдних структур (ПКС):

- *Шари Шиллера* – коагуляційні осади пластинчастих частинок. Мають товщину близько 100 нм і розташовуються паралельними горизонтальними шарами.
- *Тактоїди* – анізотропні стрижнеподібні агрегати дисперсних частинок. Утворюються при досить високій концентрації золів, частинки яких самі мають анізотропну форму.
- *Біконтинуальні дисперсні системи* – значна кількість систем, в яких обидві фази безупинні і пронизують одна одну.

- *Кільця і шари Лізеганга* – концентричні кільця, які утворюються при періодичному осадженні будь-яких сполук.

Крім того ПКС утворюють монодисперсні золі металів, латекси, віруси і бактерії.

Характерна особливість ПКС – певна ступінь упорядкування в розташуванні їх структурних елементів. Механічні властивості ПКС визначаються наявністю в них просторової сітки із взаємодіючих дисперсних частинок і рідких прошарків. Правильну решітку, що має ті чи інші дефекти, мають тактоїди, бактерії, гелі тактоїдної будови і багато дисперсій з обмеженим об'ємом, до яких відносять і шари Шиллера. Порівняно слабе зчеплення монодисперсних мікрооб'єктів, дозволяє їм легко переміщатися і займати місця у вузлах решітки.

ПКС є пластичними або квазіпластичними твердими тілами з властивим і характерним для них поєднанням міцності, пружності, пластичності і в'язкості.

В ПКС існують прошарки між дисперсними частинками, що зумовлює їх специфічні властивості, такі як пептизацію і синерезис. Пептизація багатьох дисперсних систем відбувається при простому контакті їх з дисперсійним середовищем (набухання глини). Синерезис – ущільнення дисперсної фази гелю, визначається переходом колоїдних частинок через бар'єр, що їх розділяє. Синерезису сприяють всі фактори, що прискорюють коагуляцію: збільшення концентрації частинок і електроліту, добавки неелектролітів – коагуляторів (наприклад, спирту), підвищення температури.

Прикладом періодичних структур є пофарбовані шари Шиллера – структури, що утворюються в золях гідроксидів феруму, оксидів ванадію і деяких інших, частинки яких мають анізотричну форму. При низькій концентрації золь частинки при осіданні утворюють горизонтальні шари, віддалені один від одного на кілька сотень нанометрів. Збільшення концентрації золь призводить до веретеноподібних агрегатів, які називаються тактоїдами. В цьому випадку частинки дисперсної фази розташовуються майже паралельно осі веретена, а відстань між ними зменшується до десятків нанометрів. Дисперсні частинки можуть орієнтуватися і поблизу твердої підставки.

До ПКС належать шари і кільця Лізеганга – періодичні структури з концентричних кілець, які, мабуть, були першим прикладом досліджених самоорганізованих структур.

Зазвичай кільця Лізеганга утворюються, коли концентрований розчин солі дифундує через гель, що містить інший електроліт з нижчою концентрацією. В результаті хімічної реакції утворюється сіль важкорозчинної сполуки, яка осідає особливим періодичним способом. Осад може розташовуватися не тільки у вигляді концентрованих кілець, але і у вигляді сегментів і радіальних утворень. Ці структури вперше були отримані німецьким хіміком *Р. Лізегангом* (1896 р.), який, експериментуючи з хімічними реагентами для фотографії, виявив, що якщо капнути ляпіс (аптекарський сплав солей нітрату калію KNO_3 і нітрату аргентуму AgNO_3 , що використовується для дезінфекції та "припікання" ран) на скляну пластину, покриту желатином і яка містить хромпик (розчин,

що містить хромат-іон CrO_4^{2-} , точніше, ізополіхромати), то продукт реакції AgCl , випадаючи в осад, розташовується на платівці концентричними кільцями (рис. 1.1. – 1.6).

Відкрите явище знайшло практичне застосування при вивченні різних процесів у фізиці і хімії, в прикладному мистецтві. Кільця Лізеганга використовують для прикраси різних виробів з імітацією яшми, малахіту, агата та ін. Лізеганг запропонував технологію виготовлення штучних перлів.

У колоїдній хімії наночастинки розглядаються як ультрадисперсні частинки, а відповідні наносистеми – як ультрадисперсні системи. Розроблені в колоїдній хімії методи отримання таких систем, теоретичні та експериментальні методи їх дослідження дозволяють досить гнучко і цілеспрямовано регулювати розміри, форму, хімічний склад і будову ультрадисперсних частинок і властивості утворених ними систем, в тому числі і самоорганізованих структур.

Процеси самоорганізації спостерігаються в дисперсних системах і при зовнішньому впливі.



Рис. 1.1. Початкова стадія формування

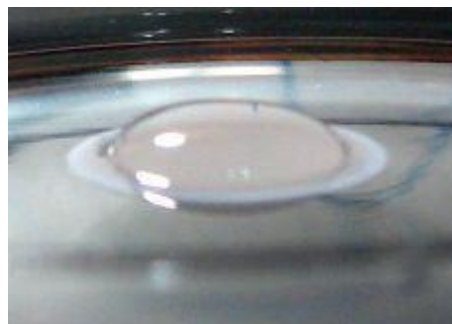


Рис. 1.2. «Літаюча тарілка» в желе кілець Лізеганга



Рис. 1.3. Опалесценція краплі розчину AgNO_3



Рис. 1.4. Викид із кільця Лізеганга



Рис. 1.5. Осад AgCl , схожий на «річні кільця дерева»



Рис. 1.6. Осад AgCl , схожий на «річні кільця дерева»

До *самоорганізованих наносистем*, в яких розмір частинок дисперсної фази ненабагато перевершує молекулярний, відносяться, наприклад, водні розчини ПАР, адсорбційні шари ПАР на різних поверхнях поділу фаз. Дійсно, близькі до насичення шари ПАР на поверхні поділу вода – повітря, вода – масло, полярна тверда поверхня – розчин ПАР можуть мати досить високу ступінь упорядкування, при якій всі молекули (іони ПАР) орієнтовані перпендикулярно до поверхні поділу фаз таким чином, що полярні групи контактують з полярної фазою.

Причини, що викликають утворення самоорганізованих структур ПАР, значною мірою залежать від природи рідкої фази або природи твердої основи (при розгляді процесів адсорбції ПАР з розчинів на твердій поверхні). У водних розчинах ПАР процеси самоорганізації обумовлені загальним зростанням ентропії системи $dS > 0$, яке складається із зміни ентропії дисперсної фази dS_d і зміни ентропії дисперсійного середовища dS_m . В цьому випадку локальне зменшення ентропії молекул ПАР в процесах адсорбції на поверхні поділу водний розчин – повітря і міцелоутворення перекривається зростанням ентропії молекул води, так що загальна зміна ентропії системи $dS > 0$.

Навпаки, виникнення міцел в масляній фазі, також як і адсорбція ПАР на поверхні поділу вода – масло або на полярній твердій поверхні, визначається зміною ентальпії системи внаслідок взаємодії полярних груп ПАР між собою в ядрах зворотних міцел або внаслідок взаємодії полярних груп ПАР з полярної твердою поверхнею або неполярним розчинником.

Слід особливо відзначити, що утворення *самоорганізованих біологічно активних* структур на поверхні води відіграє виключно важливу роль у *біологічній еволюції*. Багато даних і розрахунків показують, що поверхні океанів (морів) є найбільш сприятливими областями для виникнення найпростіших організмів.

Інший клас самоорганізованих колоїдних наноструктур мінімального розміру – *прямі і зворотні сферичні міцели ПАР*. До самоорганізованих наноструктур цього типу відносяться також *бішари ПАР, везикули*. Термодинамічна причина їх виникнення (для

водних розчинів ПАР) – збільшення ентропії дисперсійного середовища (води).

Список рекомендованої літератури

1. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии. – М.: Академия, 2007. 240 с.
2. Герасименко Н. Н., Джаманбаалин К. К., Медетов Н. А. Самоорганизованные наноразмерные структуры на поверхности и в объеме полупроводников. – Алматы: LEM, 2002. 192 с.
3. Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. Изд 3-е. – М.: Агар, 2001. 325 с.
4. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000).
5. Русанов А. И., Куни Ф. М., Щекин А. К. *Коллоид. журн.*, **62**, 199 (2000).
6. Русанов А. И., Куни Ф. М., Щекин А. К., Гринин А. П. *Коллоид. журн.*, **62**, 204 (2000).
7. De Mayer L., Trachchimov C., Kaatz U. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8480 (1998).
8. Das I., Singh P., Agrawal N. R., Rastogi J. R. P. *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 420 (1997).
9. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсные системы на поверхности твёрдых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких плёнок. С.-Петербург: Наука, 1996. 185 с.
10. Nakayama T., Nakahara A., Matsushita M. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 1114 (1995).
11. Weitz D. A., Lin M. Y., Lindsady H. M. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **10**, 133 (1991).
12. Lin M. Y., lindsady H. M., Weitz D. A., Ball R. C., Klein R., Meakin P. *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, **41**, 2005 (1990).
13. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. – М.: Наука, 1981. 296 с.
14. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. – Л.: Химия, 1971. 192 с.

15. Лурье А. А. *Коллоид. журн.*, **28**, 534(1966).

Питання для самоконтролю

1. Який процес називається *молекулярною самоорганізацією або самозбіркою*? Чим він визначається?
2. Назвіть основні ознаки статичної і динамічної самозбірки.
3. Які важливі аспекти самозбірки існують? Які відмінні риси роблять *самозбірку* особливим поняттям?
4. Охарактеризуйте самозбірку в макроскопічному масштабі. Наведіть приклади макроскопічної самозбірки.
5. Які основні гіпотези впорядкування системи існують?
6. Охарактеризуйте синергетику – науку про самоорганізацію.
7. Наведіть стандартні приклади самоорганізації.
8. Що таке дисипація? Які системи відносяться до дисипативних? Яку назву самоорганізація отримала в нерівноважній системі?
9. З якою метою упорядкування в рівноважних умовах часто визначають як *консервативна самоорганізація*?
10. Для яких систем концепція еволюційного каталізу є альтернативною концепцією самоорганізації?
11. Які нові напрямки розвиваються у межах колоїдної хімії?
12. Що є фундаментальною властивістю дисперсних систем?
13. Якими шляхами може досягатися термодинамічна умова еволюції $dF < 0$?
14. Що призводить до формування ансамблів, які мають фазову стійкість і як такі впорядковані утворення називаються?
15. Яка теорія пояснює утворення періодичних колоїдних структур? Що визначає взаємодію частинок дисперсної фази в колоїдному розчині?
16. Наведіть приклади періодичних колоїдних структур (ПКС).
17. Охарактеризуйте характерну особливість ПКС і їх основні властивості.
18. Як і в яких системах утворюються пофарбовані шари Шиллера?

19. Де знайшли практичне використання шари і кільця Лізеганга? Яка природа цього явища?
20. Які процеси самоорганізації спостерігаються в дисперсних системах при зовнішньому впливі?
21. Назвіть причини, що викликають утворення самоорганізованих структур в розчинах ПАР.
22. Які самоорганізовані колоїдні наноструктури мінімального розміру утворюються в розчинах ПАР? Назвіть причину їх виникнення.

РОЗДІЛ II

ЛІОФІЛЬНІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

1. Характеристика ліофільних дисперсних систем

1.1. Ліофільні дисперсні системи. Критерії ліофільності

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем прийнято відносити до ліофільних (зокрема, коли дисперсійним середовищем є вода – до гідрофільних), якщо вони утворюються самочинним диспергуванням ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$). Такі дисперсні системи знаходяться в стані термодинамічної рівноваги і є термодинамічно стійкими, тому вони повинні бути оборотними. Наприклад, якщо після випаровування розчинника його знову буде додано в тій самій кількості, то дисперсна система, що виникла, нічим не буде відрізнятися від початкової. Ліофобність дисперсних систем розглядається як синонім їх термодинамічної нестійкості.

Для ліофільних систем характерним є рівноважний розподіл частинок за розмірами.

Прийнято вважати, що цілком термодинамічно стійкими колоїдно-дисперсними системами є лише *молекулярні розчини високомолекулярних сполук (ВМС) в «хороших» розчинниках, а також міцелярні розчини колоїдних ПАР і їх різновид – мікроемульсії.*

Розчини ВМС в «хороших» розчинниках називають *молекулярними колоїдами*. На відміну від «істинно колоїдних» ці системи є істинними молекулярними розчинами, однофазними, термодинамічно стійкими і оборотними. Однак величезні розміри макромолекули (молекулярна маса ВМС становить зазвичай від $\sim 10^4$ до $\sim 10^6$) зумовлюють подібність цілого ряду властивостей таких молекул в розчинах до властивостей частинок дисперсної фази.

Макромолекули, як і частинки інших колоїдів, мають достатню статистичну кількість атомів ($\sim 10^3 \div 10^9$), що дозволяє, з певним ступенем ймовірності, говорити про наявність поверхні поділу і різних властивостей фаз. *Мономолекулярність частинок ВМС не суперечить визначенню фази, що було дано Дж. Гіббсом.* Прикладом молекулярних колоїдів можуть слугувати водні розчини природних ВМС: полісахаридів, желатину та інших білків, ДНК і РНК. Термодинамічні властивості розчинів ВМС зумовлені гнучкістю ланцюгів макромолекул, що володіють великим числом конформацій. Згідно із сучасними поглядами, заснованими на даних рентгенівських та інших досліджень, макромолекули з довжиною, що більш ніж в тисячу разів перевищує поперечні розміри, в розчинах проявляють гнучкість і зазвичай згорнуті в *статистичний клубок* із ступенем асиметрії не більше 10 (рис. 2.1а).

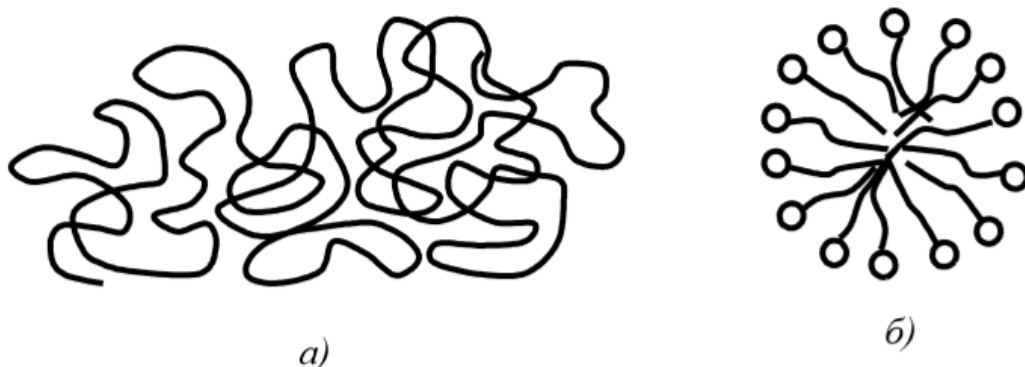


Рис. 2.1. Частинки дисперсної фази ліофільних дисперсій:
а) статистичний клубок ВМС в розчині; б) міцела колоїдної
ПАР у воді

Хоча внаслідок теплового руху конформації згорнутої нитки весь час змінюються, в середньому клубок має форму витягнутого еліпсоїда обертання. Молекулярний клубок не є щільним, і розчинник проникає всередину. Ентропійна складова енергії утворення розчинів ВМС в «хороших» розчинниках компенсує поверхневу енергію, що забезпечує ліофільність таких систем. Самочинне розчинення досягається як за рахунок сольватації, так і за рахунок можливості утворювати конформації макромолекул в рідкому середовищі.

Вивченню колоїдних ПАР в останні десятиріччя було присвячено особливо багато робіт вчених в різних країнах. Ліофільні дисперсії колоїдні ПАР утворюють як у водних, так і в неводних розчинах агрегати (міцели). Виникнення і розпад цих агрегатів описується в термінах закону діючих мас.

Агрегати, утворені в розчинах ПАР, також називають *кластерами, роями, ансамблями, асоціатами*, частіше *міцелами*, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономерних молекул (або іонів). Внаслідок здатності утворювати асоціати такі речовини називаються «*асоціативні ПАР*», або «*ПАР, що асоціюються*

самостійно». Завдяки своїм сильно вираженим миючим властивостям ці ПАР називаються також «детергентами». Вони не тільки адсорбуються на різних поверхнях, знижуючи, зокрема, поверхневий натяг σ води з 0,07 до 0,03-0.04 Дж·м⁻² (тому їх іноді називають *тензидами*, з англійського tension – натяг), а й мимоволі утворюють у воді дисперсні системи – міцелярні розчини. Причому відбувається це не за будь-яких концентрацій (тому раніше їх називали «півколоїдами», або ж «семіколоїдами»), а тільки після досягнення деякої граничної концентрації, яку називали *критичною концентрацією міцелоутворення* (ККМ; англійською: *critical micelle concentration, CMC*). Зазвичай значення ККМ досить малі, і вже при концентраціях 0.01-0.001 моль/дм³, часто навіть при кімнатній температурі у водних розчинах утворюються агрегати.

Загальноприйнятий *критерій ліофільності* колоїдних систем – самочинність, енергетична вигідність диспергування в даному рідкому середовищі ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$).

П. О. Ребіндер і Є. Д. Щукін запропонували дещо інший *критерій ліофільності*, виходячи з того, що самочинне відщеплення від макрофази частинок розміром d виявляється можливим, якщо робота, яка витрачається на утворення нової поверхні поділу фаз, компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок, що виникає у тепловому русі:

$$\pi d^2 \sigma \leq \beta k_B T, \quad (2.1)$$

де k_B – постійна Больцмана, β – чисельний коефіцієнт.

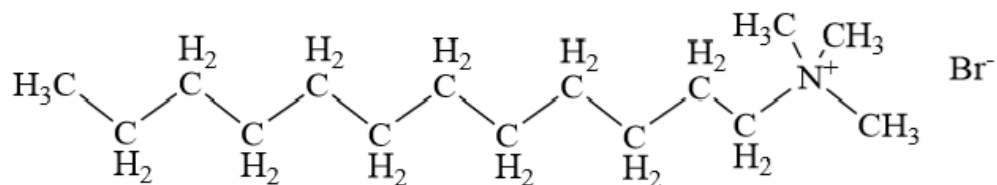
Самочинне диспергування стає можливим при зниженні питомої вільної поверхневої енергії нижче деякого критичного значення:

$$\sigma \leq \sigma_{\text{крит}} = \beta k_B T / d^2 \quad (2.2)$$

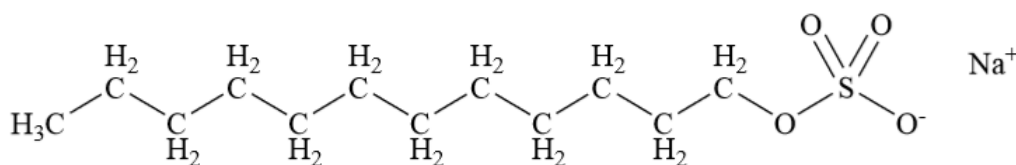
Коефіцієнт β залежить також і від форми частинок. Застосування критерію П. О. Ребіндера – Є. Д. Щукіна для частинок з розмірами, характерними для міцел, призводить до значень поверхневого натягу σ до 0.01–0.001 мДж/м².

У ліофільних дисперсіях міжфазна межа «згладжена», значення σ , за П. О. Ребіндером і Є. Д. Щукіним, складають $\sim 10^{-5}$ Дж/м² і нижче. Така незначна надлишкова поверхнева енергія і пояснює високу стабільність систем. Дійсно, в той час як гідрофобні дисперсні системи руйнуються (коагулюють) під дією дуже малих добавок електролітів, гідрофільні системи висолюються лише під дією високих концентрацій солей. Однак при уважному розгляданні обох критеріїв ліофільності може виникнути питання: якщо диспергування вихідної фази (наприклад, твердої), що утворює, в кінцевому рахунку, мікрофазу, енергетично вигідно, якщо молекули даної речовини добре сольватовані в даному дисперсійному середовищі (зокрема, гідратовані), то чому ж диспергування колоїдних ПАР не йде до окремих молекул? В цьому відношенні більш зрозуміла ситуація з «молекулярними колоїдами» – тут диспергування в кінцевому рахунку доходить до кінця: до окремих молекул (втім, гігантських). Відповідь дає будова молекул (іонів) колоїдних ПАР. Незважаючи на величезну різноманітність колоїдних ПАР, вони мають загальну ознаку – всі вони *діфільні*, тобто мають явно виражену гідрофільну і гідрофобну частини. В якості останньої зазвичай виступає

вуглеводневий радикал. Причому міцелоутворення може спостерігатися у водних розчинах діфільних сполук при довжині їх вуглеводневого радикала від 7-8 атомів Карбону і більше. Типовими представниками колоїдних ПАР є, наприклад, *n*-додецилтриметиламмоній бромід:



або натрій *n*-додецилсульфат:



Молекулярна (іонна) розчинність таких сполук приблизно дорівнює ККМ і невелика, але завдяки можливості утворення агрегатів, в яких гідрофобний вуглеводневий радикал «захований» (екранований) від води гідрофільними «головками», розчинність стає великою. Такі структури термодинамічно стійкі і знаходяться в стані постійного обміну з мономерними ПАР, що присутні в розчині. Схематично такі агрегати представлені на рис. 2.1 б (гідрофільна частина ПАР позначена колом, а вуглеводневий радикал криволінійним «хвостом»). Тому диспергування до окремих молекул (іонів) енергетично не вигідно і було б обмежене малою розчинністю (що має місце для ПАР із коротким вуглеводневим радикалом, що не здатні утворювати агрегати). Міцелярний ж розчин колоїдного ПАР можна отримати дуже концентрованим. Наявність агрегатів в розчинах мила було показано Ф. Крафтом ще в 1896 р.

Існування міцел в розчинах діфільних ПАР з достатньою довжиною вуглеводневого радикала було доведено роботами А. Райхлера і Дж. Мак Бена (починаючи з 1913 р), Г. Хартлі, У. Харкінса і М. Корріна, К. Гесса (30-40-ві роки ХХ ст). Оскільки міцели, що самочинно утворюються такими ПАР в розчинах середніх концентрацій, зазвичай мають розміри порядку декількох нанометрів, ці системи можна віднести до *ультрамікрогетерогенних дисперсій* (для яких, як відомо, $D \approx 10^7\text{-}10^9 \text{ м}^{-1}$). При цьому виявляються головні ознаки колоїдного стану: *гетерогенність і висока дисперсність*.

Міцелярні розчини колоїдних ПАР характеризуються величезними значеннями питомої поверхні $S_{\text{пит}}$. Так, водний розчин ($0.01\text{-}0.1 \text{ моль/дм}^3$) натрій додецилсульфату являє собою дисперсію з $S_{\text{пит}} \approx (2\text{-}3) \cdot 10^6 \text{ м}^2 \text{ кг}^{-1}$, що на порядок перевищує значення $S_{\text{пит}}$ для типового гідрофобного золю As_2S_3 .

Як підкреслює А. І. Русанов, вони є навіть протилежністю зародкової фази. І, дійсно, всупереч високої кривизни поверхні міцел, колоїдні ПАР не підкорюються закону Оствальда-Фрейндліха і не «перекачуються» автоматично в більші частинки. Можна вважати це наслідком істотного зниження значення поверхневого натягу σ . Зі збільшенням концентрації ПАР міцели можуть перебудовуватися (зворотно), і можуть утворюватися дисперсні системи із рідкокристалічною дисперсною фазою і гелі.

Отже, міцели колоїдних ПАР утворюють термодинамічне стійкий колоїдний розчин, причому процесу міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР притаманні самочинність і оборотність. Наприклад, міцели колоїдних ПАР самочинно

виникають при досягненні ККМ, розпадаються при розведенні міцелярного розчину до $C_{\text{ПАР}} < \text{ККМ}$ і знову утворюються при випаровуванні розчинника з розведеного розчину.

ПАР з недостатньо довгим вуглеводневим радикалом у водному розчині міцел не утворюють, і тому до колоїдних ПАР не відносяться.

1.2. Дисперсні системи проміжного типу

Існує також ряд проміжних за своєю ліофільністю дисперсних систем. Так, гідрозолі оксиду тривалентного Феруму $[\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}(\text{OH}), \text{Fe}(\text{OH})_3]$, хоча і відносяться до гідрофобних систем, але явно більш гідрофільні, ніж типові гідрофобні золі, такі як As_2S_3 , Au , AgI . При коагуляції утворюються пухкі, об'ємні коагуляти, що нагадують пластівці і містять велику кількість розчинника та порівняно легко пептизуються (хоча це не говорить про оборотність в точному термодинамічному значенні). Аналогічним чином поведуться гідрозолі інших оксидів і гідроксидів – Силіцію, Стануму, Алюмінію, Титану. Для кремнезему у воді характерні процеси полімеризації з утворенням ланцюжків $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Гідрозоль SiO_2 при рН 7-8 стійкий, а при більш високих або більш низьких значеннях рН менш стійкий. Важко визначити, що утворюється при виникненні частинок золю: міцела або макромолекула (Г. Фрейндліх). Утворенням неорганічних полімерів й існуванням ланцюгових макромолекул в свіжоприготовлених колоїдних розчинах H_2SiO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ і алюмосилікатів пояснюється їх відносна ліофільність (С. С. ϕ Воюцький). Ще ближче до ліофільних систем є дисперсії бентонітових глин – мінерали групи монтморилоніту. Вони

набухають і самочинно диспергуються у воді, а на дотик «миляться»; можливо, це одні з найдавніших миючих засобів.

Дисперсії бентонітових глин іноді відносять до *ліофільних неорганічних систем*. З іншого боку, гідратованість поверхні частинок навіть цілком гідрофобних золів (наприклад, гідрозолі аргентуму) може бути помітно поліпшена додаванням стабілізаторів, що адсорбуються на їх поверхні, головним чином ВМС. Такі «поверхнево-ліофілізовані» дисперсні системи можуть вести себе як цілком оборотні; якщо спочатку випарувати, а потім знову додати воду, вони самочинно диспергуються. Це, однак, пов'язано з тим, що гідрофобна поверхня повністю «прихована» від контакту з водою. При порівнянні дисперсних систем зазвичай вирішується питання про *відносну ліофільність (-фобність)*.

До ліофільних колоїдних систем умовно можна віднести *критичні системи*. Дійсно, по мірі наближення системи до критичного стану (наприклад, по мірі наближення температури двухфазної рідкої системи до температури, при якій відбувається необмежене змішування) значення поверхневого натягу σ прагне до нуля. Теорія критичних емульсій була розроблена М. Фольмером і вдосконалена в роботах П. О. Ребіндера, Є. Д. Шукіна, А. В. Перцова. Але Б. В. Дерягін вважає, що крапельки цих емульсій через свою нестабільність більше схожі на асоціати молекул в полярних розчинниках, ніж на стійкі колоїдні частинки. Тому навряд чи їх можна віднести до розряду колоїдних систем.

1.3. Ліофілізація ліофобних дисперсних систем

Розрізняють істинно-ліофільні і поверхнево-ліофільні дисперсні системи. Деякі ліофобні системи (наприклад, гідрозолі ферум гідроксиду), залишаються термодинамічно нестійкими, і можуть бути значною мірою ліофілізовані гідратними шарами. Більш радикальна ліофілізація досягається шляхом адсорбції відповідних ПАР і ВМС на поверхні частинок дисперсної фази.

Останнім часом з'являються відомості про "афрони". Це дисперсії мікробульбашок повітря в воді, стабілізованих ПАР або білками. Такі системи практично монодисперсні і можуть довго існувати (кілька місяців). За допомогою додавання полівінілпіролідона та інших ВМС вдається досягти досить високих концентрацій дисперсій фулеренів C_{60} і C_{70} у воді.

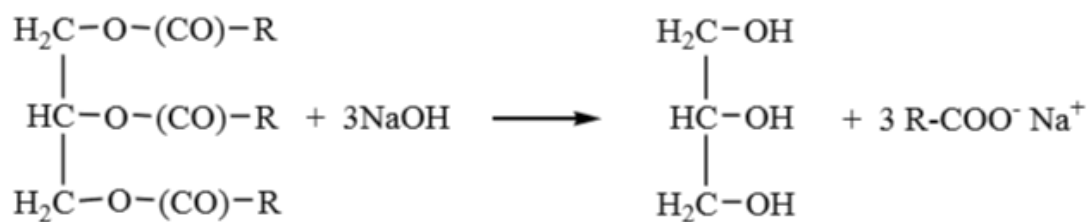
Для суспензій ліофілізація може призводити лише до уповільнення коагуляції і седиментації. Білки і ПАР стабілізують природні і синтетичні латекси.

Ліофільність дисперсій в рідкому середовищі залежить від природи розчинника (дисперсійного середовища). Ліофільний розчин білка у воді перетворюється в золь в етанолі.

2. Різновиди колоїдних поверхнево-активних речовин

Існує цілий ряд ПАР природного походження. Перш за все, потрібно відзначити «мила», тобто солі (зазвичай натрієві або калієві) жирних кислот, наприклад, олеат натрію $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-Na^+$. Мила здавна отримували з

природних жирів та олій шляхом їх лужного варіння, наприклад:



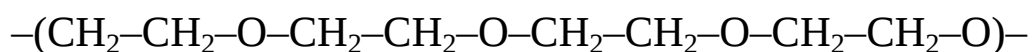
Парафінові або олефінові залишки R містять зазвичай від 10 до 20 атомів Карбону. Для отримання мила можна використовувати також технічний стеарин – суміш пальмітинової і стеаринової кислот ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ і $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), що одержують з кокосових горіхів і пальмових зерен. Поверхнево-активними властивостями володіють також солі нафтенкових кислот, що одержують з нафти. Подібними прийомами було отримано безліч *аніонних ПАР*, однак, зважаючи на малу розчинність кальцієвих і магнієвих солей вищих кислот, застосування таких ПАР обмежено. Тому більш поширені продукти сульфування вуглеводнів, насамперед – *алкілсульфонати, алкіларілсульфонати і алкілсульфати*.

Поряд із найменуваннями за Женевською номенклатурою прийняті також тривіальні назви ПАР. Так, поширений в наукових дослідженнях і для прикладних цілей *n-додецилсульфат натрію*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, часто називають *лаурилсульфатом натрію*. Спеціальні назви особливо характерні для вищих карбонових кислот з парним числом атомів Карбону (або з непарним числом, якщо не враховувати групи COOH). Це пов'язано з їх поширеністю в жирах і маслах тваринного і рослинного походження.

З аніонних ПАР відомі також *тіосульфати, фосфати, солі жовчних кислот (наприклад, холат натрію)* та інші сполуки. У наш

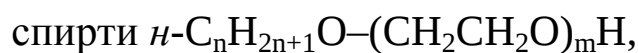
час синтезовано безліч *катіонних ПАР*, головним чином *четвертинних амонієвих солей*, таких, як *n*-додецилтриметиламоній бромід, або, наприклад, *n*-цетилтриметиламоній бромід, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$, а також ПАР на основі *піридинієвих солей* і *четвертинних фосфонієвих солей*.

Крім цих двох класів ПАР (аніонних і катіонних) відомий величезний клас *неіонних*, або *неіоногенних ПАР*. Їх гідрофільними частинами не є компактні іонні групування, а *електронеутральні оксиетиленові ланцюжки*:

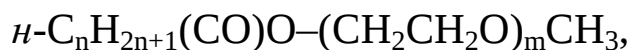


У розчині ці ланцюжки зв'язують молекули води і утворюють клубки. Гідратація здійснюється за рахунок водневих зв'язків (акцепторами яких є неподілені електронні пари атомів Оксигену); можливість конформацій оксиетиленового олігомеру зумовлює також і ентропійний фактор гідрофільності ланцюжка.

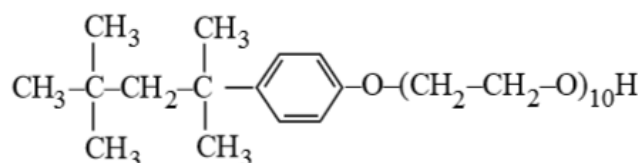
Неіоногенні ПАР є зазвичай *поліоксиетиленовими похідними сполук із довгими вуглеводневими радикалами*, наприклад:



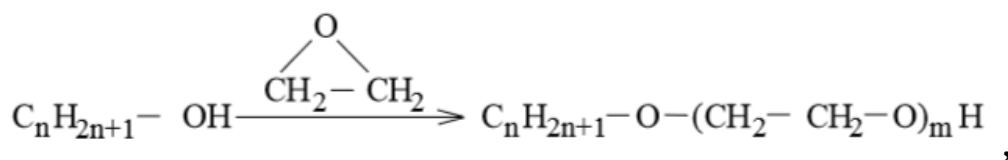
метиліві ефіри оксиетильованих кислот або спиртів



оксиетильовані алкілфеноли, наприклад:



Синтез неіоногенних ПАР здійснюється шляхом *оксиетилування*:



тому їх іноді називають «адуктами» етилен оксиду. Такі препарати, як правило, є сумішшю гомологів з різним значенням m . Тому ступінь наближення кожного з препаратів до індивідуальної речовини залежить від способу очищення.

Досить поширеними є фтормісні сполуки (фторування вуглеводневого радикала знижує ККМ і підвищує гідрофобність). Відомі іонні ПАР, що містять розгалужений радикал, а також що розрізняються положенням гідрофільної групи. Все частіше застосовуються цвітеріонні ПАР.

2. 1. Димерні поверхнево-активні речовини

Димерні ПАР є в даний час об'єктом численних досліджень, результати яких дозволяють передбачити, що їх особливі властивості, а також різке підвищення в'язкості при збільшенні концентрації знайдуть широке застосування в практичних цілях. Висока ефективність і низькі значення ККМ призвели до дослідження можливості їх використання для солюбілізації різноманітних речовин.

Димерні ПАР внаслідок їх щільної упаковки на межі поділу фаз представляють інтерес як потенціальні мастильні агенти.

Багато зусиль спрямовано на створення молекул із заданою геометрією за допомогою специфічної геометрії димеризованих ПАР. Такі ПАР утворюють везикули і рідкокристалічні фази в широкій області концентрацій. Ця властивість є перспективною для практичного використання. Прикладом може служити виготовлення мезопористих

молекулярних сит. Використовуючи димерні ПАР, отримали матеріали кубічної структури з заданими розмірами пор.

Молекулу *димерної ПАР* можна уявити як дві діфільні молекули з'єднані містком (“спейсером”). Структура таких ПАР в загальному вигляді представлена на рис. 2.3. Димерні ПАР називають також *ПАР-близнюками* або *біс-ПАР*, або “геміні-ПАР”.

Місток може бути гідрофільним або гідрофобним, жорстким або гнучким. Він пов'язує дві молекули по полярних групах або поблизу цих груп. Більшість димеризованих ПАР складаються з двох ідентичних частин. Синтезовані також несиметричні димерні ПАР, які розрізняються або довжиною гідрофобного радикала, або типом полярних груп, або і тим, і іншим.

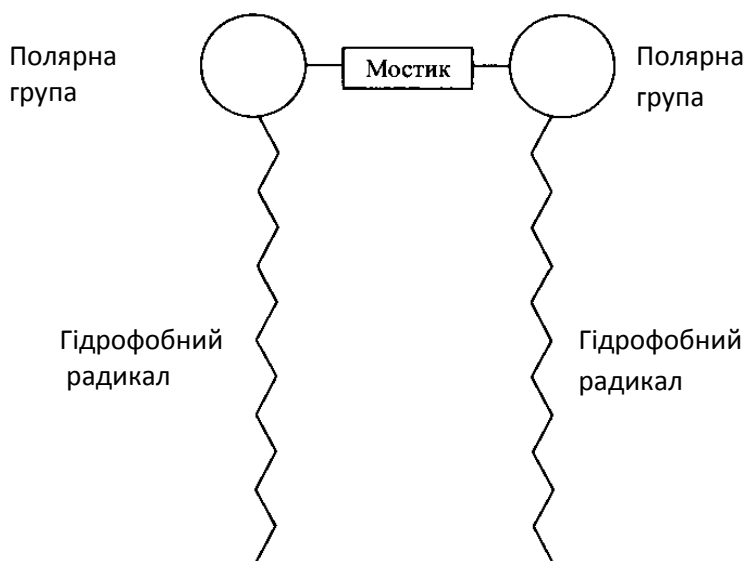


Рис. 2.3. Схематична структура димерних ПАР

В останні роки з індивідуальних ПАР синтезовані «олігомери вищого порядку» трис-ПАР, тетра-ПАР і т. д. Однак поки мало що відомо про властивості і можливі застосування таких ПАР. Димерні ПАР досі у великих масштабах на ринку не представлені, але вони

досі привертають значну увагу як дослідників, так і технологів в промисловості. Деякі типи таких ПАР отримують простим синтезом з доступної сировини, зокрема це відноситься до симетричних катіонних ПАР. Значення ККМ – найважливіша властивість, що означає, що димерні ПАР дуже ефективні при солюбілізації ярних речовин. На рис. 2.4 представлені деякі приклади димеризованих ПАР.

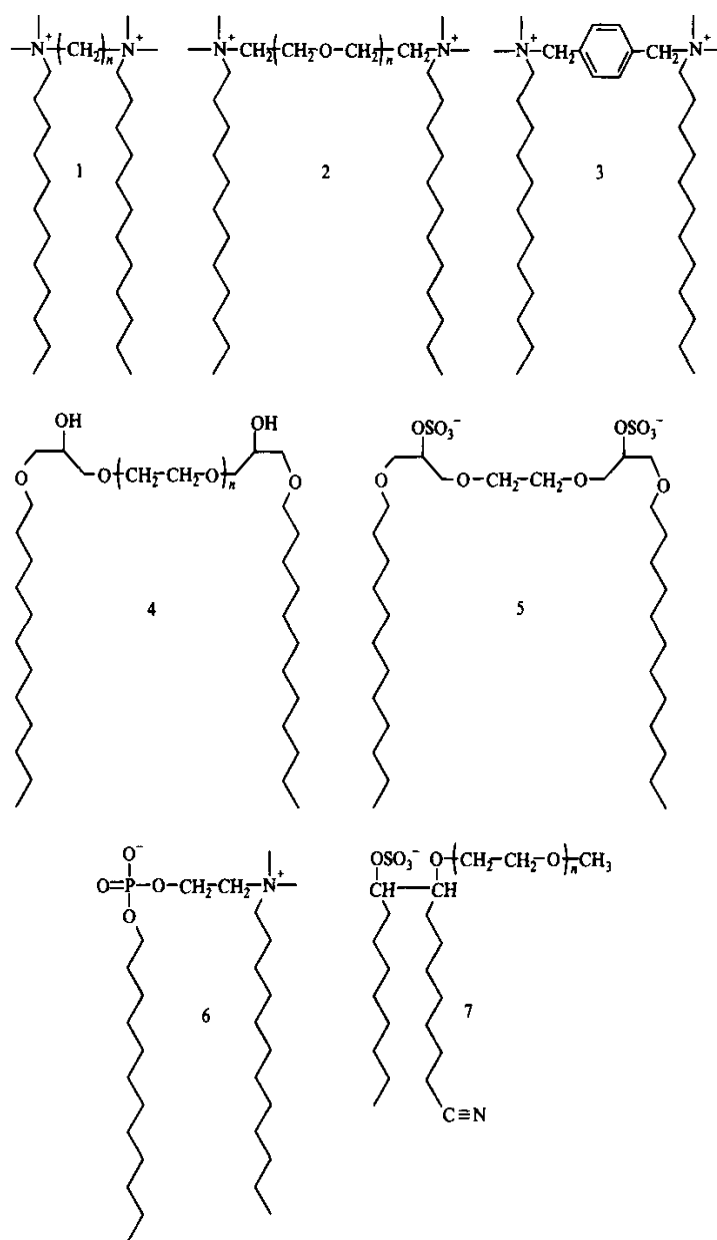


Рис. 2.4. Структури димерних ПАР

Сполуки 1-3 – катіонні ПАР, що розрізняються довжиною містка, який зв'язує іонні групи. У сполуки 1 місток гідрофобний і гнучкий; у сполуки 2 – гідрофільний і гнучкий, а у сполуки 3 – гідрофобний і жорсткий. Сполуки 4 і 5 мають схожу структуру молекул, але сполука 4 – типова неіонногенна димерна ПАР, а сполука 5 – аніонна. Сполуки 6 і 7 – приклади гетеродимерних ПАР.

Досить важливою властивістю, що має практичне значення для нерівноважних процесів типу емульгування і піноутворення, є динамічний поверхневий натяг. Він служить мірою того, наскільки швидко ПАР знижує поверхневий натяг від значень для чистої води до значень 30 мДж/м^2 . Виявлено, що тип містка помітно впливає на динамічний поверхневий натяг димеризованих ПАР: чим довше місток і чим він більш гнучкий, тим менший час зниження поверхневого натягу.

Значення ККМ димеризованих ПАР з гнучкими містками, незалежно від того, гідрофільні вони або гідрофобні, набагато нижче, ніж у відповідних ПАР з жорсткими містками. Цей факт можна пояснити тим, що з'єднання першого типу спотворює легшому упакуванню речовини на поверхні поділу фаз вода – повітря.

Значення ККМ димеризованих ПАР слабо залежать від полярності містка, але вони залежать від його довжини. Якщо місток є досить довгим, він може згинатися, так щоб його середня частина залишалася всередині міцели, що підвищує гідрофобність ПАР. Якщо димерні ПАР містять гідрофільний місток, наприклад, оліго-, ККМ монотонно зростає зі збільшенням його довжини.

Катіонні димерні ПАР при низьких концентраціях, як і відповідні звичайні катіонні ПАР, утворюють сферичні міцели. Число агрегації для ПАР з 12 атомами Карбону в гідрофобних «хвостах» змінюється від 40 до 25 при зміні довжини містка від двох до десяти метиленових груп. ПАР з короткими містками вже при дуже низьких концентраціях виявляють зростання чисел агрегації з переходом від сферичних міцел до подовжених міцел. Тоді як для ПАР з більш довгими містками характерно незначне збільшення міцел з ростом концентрації. В цьому відношенні вони поведуться подібно відповідним «мономірним» ПАР.

2.2. Магнітні поверхнево-активні речовини

Багато з окислювально-відновних ПАР є парамагнітними. Наприклад, ПАР на основі поліоксометалатів Ru перетворюються між низькоспіновим станом (d^6) і високоспіновим станом (d^5) через електрохімічні перетворення, а окислені ПАР на основі фероценів містять парамагнітні центри з високим спіном d^6 . Аналогічним чином, металовмісні ПАР, містять метали d- або f- в якості складових структурних компонентів. Однак у всіх випадках їх внутрішня магнітна чутливість довго ігнорувалася.

Вони привертають увагу як речовини, що полегшують каталітичну активність на межі поділу фаз. Нещодавно, досліджуючи *магнітні іонні рідкі ПАР* (ПАМІР), було відмічено, що навіть розбавлені водні розчини зберігають магнітний відгук і тепер поверхневий натяг може бути регульовано в магнітному полі. Це відкриття додає до арсеналу чутливий новий спосіб, який дозволяє

контролювати властивості ПАР шляхом простого перемикання тумблера «включити» – «вимкнути» магнітного поля.

Існує три класи магнітних ПАР: 1) іонні ПАР, в яких спостерігається електростатична взаємодія між металевим протиіоном і групою ПАР; 2) координовані ПАР, де іон металу хелатується головною групою ПАР; 3) ковалентно пов'язані ПАР, де метал ковалентно пов'язаний з групою ПАР.

Крім того є чисто органічні магнітні ПАР, утворені з радикалів.

Поверхнево-активні магнітні іонні рідини

Іонні рідини (ІР) зазвичай вважаються солями з температурою плавлення нижче вибірково встановленої межі в 100 °С, хоча більш точне визначення – розплавлені солі з органічними залишками. ІР, що містять перехідні метали, відомі протягом деякого часу, але завжди передбачалося, що металеві центри ізольовані для того, щоб могла відбуватися далека взаємодія сполучення необхідна для забезпечення магнітної активності. Однак було показано, що 1-бутил-3-метил-імідазолій тетрахлорферат [bmim][FeCl₄] проявляє магнітні властивості при прикладенні магнітного поля (0,55 Тл), що дало поштовх для подальших досліджень.

За останні 10 років була створена велика кількість магнітних іонних рідин (МІР) з аніонами, що містять Ферум, Кобальт і Гадоліній. Інтерес проявляється в тому, що вони представляють собою молекулярні рідини, а не типові ферорідини, які включають в себе магнітні колоїдні частинки (≥ 10 нм), дисперговані в рідині – носії, і, на відміну від останніх, не леткі.

Якщо довжину алкільного радикала імідалозієвого фрагменту подовжити до C_{10} , в отриманій іонній рідині з 1-метилтриметилімідазолій тетрахлорферат ($C_{10}mimF$) було виявлено поверхнево-активні властивості. Таким чином була отримана *поверхнево-активна магнітна іонна рідина* (ПАМІР). Інші ПАМІР були приготовлені шляхом взаємодії катіонних ПАР з ферум хлориду. Цікаво, що на межі поділу фаз повітря – вода за відсутності прикладеного магнітного поля магнітно-активні ПАР більш ефективні, ніж магнітно-інертні аналоги, демонструючи більше зниження поверхневого натягу води при тій же концентрації. З магнітом (0,4 Тл), розташованим поруч з водними розчинами, магнітно-активні ПАР ще більш зменшують поверхневий натяг.

Важлива відмінність між додаванням магнітної речовини до розчинника (ПАР) і використанням ПАМІР полягає в тому, що ПАМІР є однокомпонентною системою, яка внаслідок іонної рідкої природи ПАР, може дозволити використовувати нові методи екстракції. Наприклад, можливо провести реакцію в мезофазі ПАР, а потім сконцентрувати розчин, готовий до екстракції в фазі магнітної іонної рідини, таким способом, який не є доступним для простих сумішей ПАР і $FeCl_3$. Використовуючи магнітні ПАР на основі Gd- і Fe- були отримані емульсії з використанням розсолу і комерційно доступного мастила, демонструючи, як вони можуть бути підготовлені і реалізовані для практичного застосування. Емульсії можна «левітувати» по повітрю з використанням сильних магнітів, а також змусити «протікати» через трубу під дією 0,37 Тл магніту.

За проведеними дослідженнями для ефективного захоплення частинок і контролю емульсій, що протікають в кровоносних судинах, потрібна напруженість магнітного поля 0,2-0,7 Тл, що вказує на придатність цих систем для наномедичного застосування.

Хелатовані поверхнево-активні речовини

Перші хелатовані ПАР представляли собою макроциклічну полярну групу, здатну включати сферичні або квазісферичні катіони і довгий вуглеводневий радикал. Надалі було введено безліч комбінацій іонів комплексоутворювача і металу. Різниця між цими сполуками і іонними ПАР, згаданими вище, полягає в тому, що атом металу координується в самій молекулі ПАР, а не за рахунок електростатичної взаємодії. У деяких випадках до семи донорних центрів можуть координуватися з іонами металів, що особливо важливо для їх застосування.

Поліоксометалатні поверхнево-активні речовини

В останні роки з'явилися дослідження, в яких повідомляється про ПАР, які містять багатовалентні іони або блокові метали в якості невід'ємної частини полярної групи ПАР. Спочатку ці ПАР були розроблені як клас, що реагує з окислювально-відновними ПАР, які складаються з групами оксианіону перехідного металу, з'єднаними разом із загальними атомами Оксигену з утворенням кластерів, що називають поліоксометалатами. Використання поліоксометалатів для отримання сполук, які є магнітно-активними, добре вивчено, при цьому багато з них досліджені як молекулярні магніти. Цікавий приклад їх використання – це спінові qubits, які підходять для проектування і впровадження квантових комп'ютерів. Було

запропоновано налаштовувати магнітні властивості електродів $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]$ q-електрохімічних, щоб забезпечити спосіб реалізації спінових кварцитових затворів для квантових комп'ютерів. Можливо, що ПАР на основі поліоксометалів можуть забезпечити прості шаблонні маршрути або формування плівок Ленгмюра-Блоджетт для реалізації додатків при зберіганні даних і т. д. Потенційним кандидатом може бути нова ПАР на основі Ru, яка в окислювально-відновній реакції, викликаній електрохімічною активністю, здатна змінювати центр Ru-металу між немагнітною низькоспінною d^6 і магнітною високоспінною d^5 -конфігурацією.

Органічні молекулярні магніти

Протягом багатьох років були розроблені матеріали з високою густиною радикалів і спін-несучих станів, що привело до феромагнітного упорядкування. Однак в більшості випадків феромагнетизм спостерігався тільки при криогенних температурах. У 2007 р. Saito et al. отримали аніон 2,2,6,6,-тетраметил-1-піперидинілокси-4-сульфат (TEMPO-OSO_3) з радикалом S-1/2, який міг утворювати іонну рідину в поєднанні з різними катіонами імідазолу. При 70 °C ці сполуки представляли собою перші справжні органічні парамагнітні іонні рідини. Так само, як і перші ПАМІР, в яких довжина катіонного радикалу металу, що містить ІР, була розширена для індукування поверхневої активності. Можна буде очікувати, що такий же підхід можна використовувати для генерації перших вільних від металу магнітних ПАР з потенціалом як у відповідних матеріалів для спінтроники і т. д.

В даний час досліджені тільки ансамблі ідентичних молекул (міцели, рідкокристалічні фази або адсорбовані моношари). Однак, якщо між металевими центрами (нижче температури Кюрі) відбувається якась магнітна обмінна взаємодія, то особливо цікаве дослідження змішаних систем ПАР з неідентичними магнітними іонами. Роль ПАР в контролі над молекулярною упаковкою повинна мати особливо корисні непрямі зміни міжмолекулярних магнітних взаємодій і загальної поведінки системи в результаті неможливості кристалізації або з використанням звичайних (несамоагрегаційних) молекулярних магнітів. Крім того, ПАР-близнюки можуть розглядатися як нові димерні молекулярні магніти і полімери, які можуть пов'язувати безліч металевих центрів.

3. Вплив поверхнево-активних речовин на довкілля

Законодавчо вплив ПАР на навколишнє середовище в Європі було оформлено понад 20 років тому, але лише нещодавно цей фактор став основною вимогою, що визначає можливість використання ПАР в різних композиціях. Велика кількість ПАР, які використовуються в побуті і промисловості, потрапляє в стічні води. Швидкість біодеградації і ступінь токсичності у водному середовищі визначають потенційний вплив ПАР на довкілля. *Організацією економічного співробітництва і розвитку (ОЕСР, OECD)* розроблені правила і директиви, що стосуються:

1. – *токсичності відносно водойм,*
2. – *біорозкладання;*
3. – *біоакумулювання.*

Токсичність у водному середовищі визначається на рибах, дафніях або водоростях і виражається в LC_{50} (для риб) або EC_{50} (для

дафній і водоростей), де LC і ЄС – летальні і ефективні концентрації ПАР, відповідно. Значення концентрацій ПАР нижче 1 мг/дм³, що призводять за 96 год до загибелі половини особин при проведенні тесту на рибах і водоростях і протягом 48-годинного тесту на дафніях, вказують на токсичність ПАР у водному середовищі. Екологічно безпечні ПАР повинні мати відповідні значення вище 10 мг/дм³.

Біорозкладання (біодеградація) – процес, що виконується в природі бактеріями. В результаті ферментативних реакцій молекула ПАР перетворюється в діоксид Карбону, воду і оксиди інших елементів. Швидкість біорозкладання залежить від типу ПАР і коливається від 1-2 годин для жирних кислот, 1-2 днів для лінійних алкілбензолсульфонатів до декількох місяців для розгалужених алкілбензолсульфонатів.

Для визначення біодеградації важливі два критерії: *первинне розкладання і кінцеві продукти*. Первинне розкладання ПАР пов'язано із втратою поверхневої активності. Більш важливим є продукти біорозкладання. Існує багато методів для проведення тестів на здатність до біорозкладання. Найпопулярніший – модифікований тест Штурма (ОЕСР, Тест для визначення граничного біорозкладання). У тесті визначають перетворення ПАР в діоксид карбону в часі.

Швидкість біорозкладання залежить від структури молекули ПАР. На здатність до біорозкладання впливають три фактори: 1. – розчинність ПАР у воді (ліпофільні ПАР накопичуються в ліпідних тканинах організму і повільно руйнуються); 2. – наявність в молекулі ПАР зв'язків, що легко руйнуються (практично всі зв'язки

руйнуються в процесі ферментативного каталізу, але важливо, щоб швидкість руйнування була високою; для підвищення швидкості біорозкладання в певний час вводять слабкі зв'язки в структуру молекул ПАР; типовими прикладами таких зв'язків є складноестерні і амідні, руйнування яких каталізується естеразами/ліпазами і пептидазами/ацилазами відповідно); 3. – розгалуженість неполярної частини молекули ПАР. Сильна розгалуженість вуглеводневого радикала призводить до зменшення швидкості біорозкладання, що зумовлено стеричними перешкодами.

Біоакумулювання (біонакопичення) можна безпосередньо визначити на рибах, але розраховувати з використанням модельних систем. Для визначення вимірюють розподіл (P) компонента між двома фазами – октанолу і водою і використовують логарифмічну величину $\lg P$. (Ця величина використовується для оцінки гідрофобності органічних речовин, в літературі доступні табульовані значення). ПАР вважається біоакумулюваною при $\lg P > 3$. Більшість ПАР мають $\lg P < 3$, тому біоакумулювання не розглядається як небезпечна екологічна проблема. Для оцінки гідрофільності ПАР, яка важлива при складанні композицій, можна використовувати $\lg P$ або величину гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). Між $\lg P$ і ГЛБ існує обернено пропорційна залежність: чим вище значення ГЛБ, тим нижче величина $\lg P$.

Тести на токсичність для водного середовища, на здатність до біорозкладання і біоакумулювання дають повну картину впливу ПАР на навколишнє середовище. Існують й інші параметри для оцінки впливу ПАР на навколишнє середовище.

Способи виробництва основних видів ПАР оптимізовані, а фізико-хімічні властивості відносно добре вивчені. В останні роки на розвиток хімії ПАР впливає ринок і зростає попит на «зелені» продукти. Сьогодні можна відзначити дві тенденції в дослідженнях, спрямованих на синтез нових ПАР: 1) синтез нових ПАР з природних будівельних блоків, 2) синтез ПАР із зв'язками, здатними до руйнування. В якості полярних груп вивчені вуглеводи й амінокислоти. ПАР можна отримати за допомогою органічного і ферментативного синтезу або їх комбінацією.

В останні роки було досліджено три класи ПАР, в яких полярними групами є вуглеводень або багатоатомний спирт (похідне цукру) – алкілполіглюкозиди, алкілглюкамідиди і естери сахарів.

4. Міцелярні системи. Міцелоутворення

Міцелярні системи – ліофільні ультрамікрогетерогенні дисперсні системи, в яких дисперсна фаза представлена асоціатами молекул ПАР – міцелами, розподіленими в рідкому дисперсійному середовищі. Міцелярні системи утворюються при ККМ. При концентраціях ПАР, менших ККМ, утворюється справжній (молекулярний) розчин; при концентраціях ПАР, більших за ККМ, весь надлишок ПАР знаходиться у вигляді міцел. Поблизу ККМ утворюються міцелярні системи зі сферичними міцелами, що складаються з 20-100 молекул ПАР. Можна вважати, що ККМ – це мінімальна концентрація ПАР, при якій можна експериментально виявити колоїдно-дисперсну фазу. Згідно з визначенням, прийнятим ІУРАК, ККМ – це порівняно вузький інтервал концентрацій, який

вказує межу, нижче за яку міцели практично не виявляються, а вище за яку практично вся ПАР утворює міцели.

Іншими словами, міцелоутворення – самочинна асоціація (самоорганізація) молекул ПАР в розчині з утворенням термодінамічно стійких колоїдних (нанорозмірних) дисперсних систем, в яких поряд з індивідуальними молекулами (або іонами) ПАР присутні асоціати характерного розміру і будови – міцели.

Міцелярні системи мають текучість, характерну для тієї рідини, яка є дисперсійним середовищем і відноситься до вільнодисперсних систем. При високому вмісті ПАР міцелярні системи переходять у зв'язанодисперсний стан з утворенням *гелів* або *ліотропних рідких кристалів*. Міцелярні системи мають миючу і дезінфікуючу дію, застосовуються для регулювання змочування, стабілізації пін, емульсій, суспензій і ін. Міцелярні системи, що використовуються в техніці (особливо для витіснення нафти з нафтових пластів), часто називають міцелярними розчинами.

У полярних розчинниках утворюються *прямі*, в неполярних – *зворотні (звернені) міцели*.

Прямі міцели (як правило, в якості розчинника використовується вода) складаються з неполярного ядра, утвореного гідрофобними радикалами, і поверхневого шару з орієнтованих до розчинника полярних груп. Прямі міцели – асоціати з десятків або сотень молекул ПАР. *Число молекул в міцелі називається числом агрегації*.

Зворотні міцели складаються з полярного ядра, утвореного гідрофільними групами, а гідрофобні радикали молекул ПАР орієнтовані в неполярну рідку фазу. Числа агрегації зворотних міцел

малі в порівнянні з числами агрегації прямих міцел. Асоціація молекул ПАР в неполярних середовищах характеризується низькою кооперативністю і призводить до утворення невеликих і полідисперсних частинок. Додавання невеликої кількості води індукує кооперативну самоасоціацію ПАР з утворенням зворотних міцел. Процес утворення зворотних міцел відрізняється від утворення прямих міцел. Утворення зворотних міцел у мало полярних середовищах має не стільки ентропійну, скільки “силову” природу.

Здатністю до міцелоутворення у водній фазі мають іоногенні і неіоногенні ПАР, що мають оптимальне значення гідрофільно-ліпофільного балансу. Для міцелоутворення у водних розчинах величина ГЛБ не повинна бути менше 12-13, що характерно для ПАР, утримуючих від 8 до 18 атомів Карбону у вуглеводневому радикалі.

Міцелоутворення відбувається в певному для кожного ПАР інтервалі температур. Характеристикою іоногенних ПАР є точка Крафта, неіоногенних ПАР – *температура помутніння*. Точка Крафта – нижня температурна межа міцелоутворення іоногенних ПАР (зазвичай 283-293 К). Точка Крафта визначається співвідношенням енергій взаємодії молекул ПАР в твердому кристалічному стані і в міцелярних розчинах. При температурах нижче точки Крафта міцелоутворення неможливо через низьку розчинність ПАР. Точка помутніння – верхня температурна межа міцелоутворення неіоногенних ПАР (323-333 К), вище якої система розшаровується на дві макрофази.

Міцелоутворюючі ПАР мають *наноструктурну оптичну активність*, яку виявляють в ході міцелярної агрегації у водних

розчинах. Фактично це явище проявляється при концентрації ПАР трохи нижче ККМ і в області ККМ.

Оптичну активність (здатність обертати площину поляризації лінійно поляризованого світла) мають розчинені речовини, в молекулах яких немає ні центру, ні площині симетрії, тобто речовини, що володіють *хіральністю*. У супрамолекулярній хімії вводиться поняття супрамолекулярної хіральності, коли молекулярний комплекс, що має хіральність, може бути утворений в результаті хімічної взаємодії як хіральних, так і ахіральних речовин.

В агрегативних процесах відсутні хімічні взаємодії, і утворенню наноструктур тут сприяє гідрофобний ефект, який має ентропійну природу (процес міцелоутворення в полярних середовищах з утворенням прямих міцел).

Досвід свідчить про виникнення *правообертаючих доміцелярних агрегатів*. Це ілюструється прикладами водних розчинів додецилсульфату натрію, гексадецилтриметіламмонія броміду і поліоксиетилен додецілового етеру (Бридж-30). Зазначені ПАР – ахіральні хімічні сполуки, і в мономерній формі оптичною активністю не володіють. В процесі міцелоутворення виникають молекулярні агрегати, що проявляють оптичну активність. Вони виникають вище точки Крафта, і набирають чинності ще до досягнення ККМ. По мірі формування сферичних міцел, в яких виникає центр симетрії, оптична активність в цілому знижується до майже постійного значення, відповідного внеску хіральної частини рівноважного розподілу агрегатів по числах агрегації. Як і хіральність, *агрегативна або концентраційна хіральність* пов'язана з

індивідуальними властивостями хімічних сполук і не характерна для всіх ПАР. Оптична активність – новий інструмент колоїдно-хімічних досліджень. ККМ фіксує початок утворення прямих міцел. А зниження оптичної активності свідчить про завершення формування сферичних міцел. Оптичний критерій не універсальний, тому що пов'язаний з індивідуальною специфікою ПАР.

В області ККМ відбувається різка зміна *фізико-хімічних властивостей* розчину ПАР (електричної провідності, світлорозсіювання, поверхневого натягу, осмотичного тиску, флуоресценції і ін.), що застосовується для її експериментального визначення.

Термодинаміка міцелоутворення розглядається з використанням трьох моделей: *псевдофазної, квазіхімічної та моделі множинних взаємодій.*

В рамках *псевдофазної моделі*, міцелоутворення аналогічне фазовому переходу, і міцели представляють собою в системі нову фазу – псевдофазу. Модель зручна для описання макроскопічних властивостей розчинів ПАР і виконується тим краще, чим більше числа агрегації.

Квазіхімічний підхід заснований на законі діяння мас. Міцелоутворення розглядається як обернена *квазіхімічна реакція*:



де M_1 – молекула ПАР, M_n – міцела, що складається з n молекул ПАР (n – число агрегації).

Константа рівноваги K_m цієї реакції дорівнює:

$$K_m = \frac{[M_n]}{[M_1]^n} \quad (2.4)$$

Чим плавніше відбувається зміна системи, тим менше число агрегації і тим краще виконується квазіхімічний підхід. У рамках квазіхімічної моделі ККМ – це концентрація розчину ПАР, при якій різко збільшується швидкість утворення міцел.

На основі співвідношення між енергією Гіббса і константою рівноваги ($\Delta G^0 = -RT \ln K$, де T – абсолютна температура, R – газова постійна), квазіхімічна реакція приблизно описується виразом:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = RT \ln(KKM), \quad (2.5)$$

де ΔG^0 – зміна стандартної енергії Гіббса молекули ПАР в міцелі і в ідеальному розчині, для якого молярна частка ПАР дорівнює 1.

Формула справедлива для водних розчинів неіоногенних ПАР і для іоногенних ПАР у присутності електроліту, який пригнічує дисоціацію полярних груп. При дисоціації полярних груп необхідно враховувати ступінь іонізації міцели.

В реальних умовах міцели не монодисперсні і завжди має місце деякий розподіл по числах агрегації, особливо якщо міцели утворюються поступово, що враховує *модель множинних взаємодій*, розроблена в основному для неіоногенних ПАР.

Рушійною силою міцелоутворення в полярних середовищах є зростання ентропії процесу: $\Delta S^0 > 0$.

Ентропійна природа процесу міцелоутворення у водних розчинах ПАР обумовлена *гідрофобним ефектом* (прагненням води “позбутися чужорідних тіл” – неполярних вуглеводневих фрагментів

молекул ПАР). Виникаючи при цьому міцела являє собою “краплю масла” (вуглеводневі радикали), оточену гідратованою оболонкою з гідрофільних груп. У дисперсійному середовищі концентрація молекулярно розчинених мономерів залишається незмінною; тому значення ККМ може розглядатися як мономерна розчинність. На відміну від водних розчинів ПАР, в неводних середовищах рушійною силою міцелоутворення є зменшення ентальпії внаслідок взаємодії полярних груп ПАР.

При міцелоутворенні “колоїдних електролітів” відіграє роль і електростатичні взаємодії. Існує певна схожість структури між ліофобною міцелою і міцелою ПАР. В фізико-хімії колоїдних ПАР словом “міцела” позначають тільки частину дисперсної фази – асоціат з іонів ПАР і зв’язаних з ними протиіонів (заряджену частину). Є дані про значення електрокінетичного потенціалу для міцел іонногенних ПАР (величина становить десятки мВ). В разі ліофобних золів міцелою прийнято називати колоїдну частинку (гранулу) разом з її зовнішньою частиною подвійного електричного шару (ПЕШ), тобто загалом нейтральне утворення.

В широкому інтервалі концентрацій ПАР, що перевищує ККМ, утворюються міцели сферичної форми. Радіус ядра міцели приблизно дорівнює довжині витягнутого алкільного радикала (1,5-3 нм). При значному збільшенні концентрації ПАР розмір і форма міцел змінюються. У разі іоногенних ПАР збільшення розмірів міцел залежить від довжини алкільного радикала, температури, природи протиіона, присутності розчинених речовин, сольобілізації. Великі міцели, на відміну від невеликих сферичних, полідисперсні. У разі

неіоногенних ПАР зростання міцел сильніше виражене для ПАР з невеликими полярним групами і посилюється зі зростанням температури.

Міцелоутворення – кооперативний процес, який включає швидкі асоціативно-дисоціативні рівноваги. Для міцелярних систем характерні часи релаксації від 10^{-9} до 1 с. Інтервал часу релаксації 10^{-9} - 10^{-6} с (швидка релаксація) пов'язаний з рівновагою: молекула ПАР $\rightleftharpoons$ міцели, а інтервал 10^{-3} -1 с (повільна релаксація) – зі зміною цифр агрегації. Релаксаційні процеси сповільнюються, і розподіл міцел за розмірами стає більш тонким з ростом довжини алкільного радикала молекул ПАР.

Міцелоутворення важливо тільки для практики. Міцелоутворення забезпечує концентрацію ПАР в системі, багато разів перевищуючи розчинність, що обумовлює ефективність технологічних властивостей міцелярних систем, таких як солюбілізація, миюча дія, утворення мікроемульсій і стабілізація дисперсних систем.

4.1. Будова міцел поверхнево-активних речовин. Поліморфізм міцел

В широкому інтервалі концентрацій ПАР, що перевищують ККМ, утворюються міцели сферичної форми. Радіус ядра міцели приблизно дорівнює довжині витягнутого алкільного радикала (1,5-3 нм). На рис. 2.5. зображено будову типової міцели на прикладі аніонної ПАР. Наявність поверхневого заряду забезпечує добру гідратацію міцел. Товщина щільної частини ПЕШ (область Штерна) становить частки нанометрів, дифузна частина ПЕШ простягається

вглиб безперервної водної фази на десятки нанометрів. Введення в розчин електролітів (наприклад, NaCl) призводить, відповідно до теорії ПЕШ, до стиснення дифузної частини. Якщо електроліт, що додається в систему, містить протиіони іншого типу (наприклад, у разі міцел додецилсульфата натрію – іони H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ і т. д.), то поряд зі стисненням дифузної частини ПЕШ встановлюється іонообмінна рівновага в адсорбційному шарі, причому частка того чи іншого протиіона від загальної кількості щільно пов'язаних іонів визначається його місцем в стандартному ліотропному ряді.

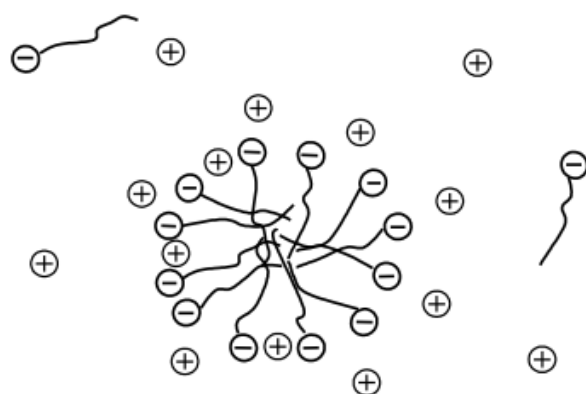


Рис. 2.5. Структура сферичної міцели іоногенного ПАР у воді

Класична модель Хартлі трактує міцелу колоїдного ПАР як «сферичну краплю масла» в гідрофільній оболонці. Але це справедливо лише в першому наближенні. Хоча рідким вуглеводням взагалі властива деяка упорядкованість, рідкий стан вуглеводневих радикалів в міцелі відрізняється від стану об'ємної рідкої фази, характерної, наприклад, для краплі емульсії. Завдяки орієнтації полярних груп вуглеводневі хвости частково фіксовані, і вся міцела знаходиться в рідкокристалічному стані, подібно рідким плівкам.

Властивості мицелярних розчинів колоїдних ПАР добре пояснює «блокова» модель П. Фромхерца (1981 р.), згідно з якою «миттєва картина» міцели іонного ПАР – щільно упакований куб, зібраний з блоків, причому вуглеводневі частини в певній мірі контактують з водою. Ядро ж не є абсолютно «сухим», тобто зневодненим. В результаті утвердилося уявлення про міцели як про сильно неупорядковані і гідратовані пористі кластери. Будова сферичної міцели неіоногенного ПАР представлена на рис. 2.6. Вуглеводневі радикали розташовані радіально, а гідрофільна частина являє собою «мантию» з сильно скручених оксиетиленових ланцюжків $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m$. Переплетіння і скручування оксиетиленових ланцюжків найбільш вигідно для взаємодії з молекулами води, перш за все за рахунок водневих зв'язків, утворених атомами Гідрогену води з атомами Оксигену оксиетиленових ланцюжків.

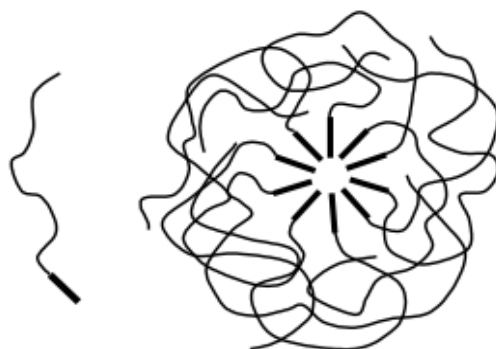


Рис. 2.6. Структура сферичної міцели неіоногенної ПАР

Починаючи з певних розмірів, сферичні міцели вже неможливі, оскільки полярні групи входять у внутрішню вуглеводневу частину міцели. При значному збільшенні концентрації ПАР розмір і форма міцел змінюються. У разі іоногенних ПАР збільшення розмірів

міцел залежить від довжини алкільного радикала, температури, природи протиіона, присутності розчинених речовин, сольобілізації. Великі міцели, на відміну від невеликих сферичних, полідисперсні. У разі неіоногенних ПАР зростання розміру міцел сильніше виражене для ПАР з невеликими полярними групами і підсилюється з ростом температури.

Розрізняють три основних типи міцел (рис. 2.7):

- сферичні міцели («міцели Хартлі», рис. 2.7. а);
- пластинчасті і дископодібні міцели («міцели Мак Бена», рис. 2.7. б);
- паличкоподібні або стержеподібні, або циліндричні міцели («міцели Дебая», рис. 2.7. в).

Крім трьох основних типів міцел існує і ряд проміжних. Всі ці типи міцел є різновиди надмолекулярних структур, результатом гідрофобної взаємодії.

Існування анізотричних міцел доведено рентгенографічним, оптичним, реологічним, кондуктометричним і іншими методами. Пластинчасті міцели були ідентифіковані головним чином за даними про дифракцію рентгенівських променів, паличкоподібні – на основі даних про розсіювання світла, еліпсоїдальні – з дослідження подвійного променезаломлення. Широко застосовуються малокутове розсіювання нейтронів і електронна мікроскопія швидкозаморожених розчинів.

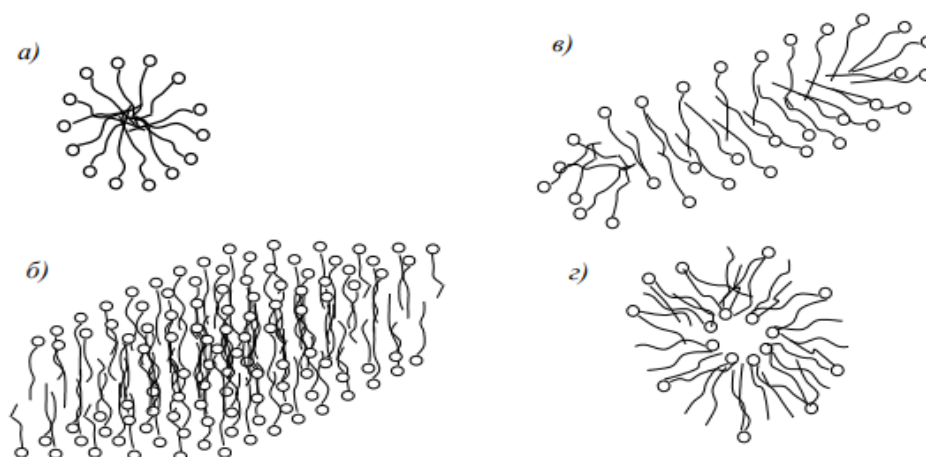


Рис. 2.7. Різні типи міцелярних структур

Циліндричні і пластинчасті міцели представляють собою відповідно одновимірно-протяжні і двовимірно-протяжні колоїдно-хімічні об'єкти. Вони можуть розростатися в довжину (пластинчасті – навіть по двох вимірах), в цьому їхня відмінність від сферичних міцел, для яких значення числа агрегації $N_{\text{агр}}$ обмежено.

Пластинчаста міцела є подвійним шаром (бішаром, або «ламелою», тобто має пластинчасту структуру) молекул або іонів ПАР, орієнтованих гідрофільними частинами у водну фазу. Згинаючись, анізотричні міцели в розчині стають «червоподібними» або «стрічковими». Бішар може згортатися, перетворюючись в так звану «везикулу» – структуру, всередині якої зберігається вода (рис. 2.7. г).

Різні типи міцел характерні, по-перше, для різних типів ПАР. Так, добре відомо, що в силу структурних обмежень для ПАР з двома вуглеводневими хвостами краща ламелярна структура асоціатів і виникнення везикул. По-друге, одна й та ж ПАР під впливом різних факторів може утворювати міцели різної форми, що дозволяє говорити про *поліморфізм* міцел. Взагалі кажучи, словом

“поліморфізм” (по-грецьки – “різноманіття форм”) зараз прийнято позначати здатність твердих тіл або рідких кристалів існувати в декількох формах з різною кристалічною структурою і властивостями при одному і тому ж хімічному складі; взаємоперетворення між такими поліморфними модифікаціями називаються *поліморфними переходами*.

Головним чинником, що сприяє перетворенню сферичних міцел в анізотричні, є концентрація ПАР; для іоногенних ПАР характер поліморфних переходів залежить як від природи протиіона, так і від добавок електролітів. Останні часто сприяють утворенню стержеподібних міцел Дебая.

Поліморфізм міцел дуже сильно позначається на в'язкості розчинів, тому віскозиметрія широко застосовується для з'ясування форми колоїдних частинок.

Однією з причин перетворення сферичних міцел в еліпсоїдальні, стержеподібні, червоподібні, пластинчасті, стрічкові та інші структури з явно вираженою асиметрією є взаємодія (відштовхування) дифузних частин ПЕШ: при подальшому збереженні сферичної форми міцел їх ПЕШ перекривалися б занадто сильно. Крім того, завдяки когезійним взаємодіям в одновимірних і двовимірних-протяжних структурах вуглеводневі радикали розташовуються паралельно один одному, тобто більш впорядковано, ніж в сферичних міцелах. Така компактність створює можливості для розчинення нових порцій ПАР. Термодинамічна стійкість і оборотність в таких системах зберігається, і можна вважати, що

кожній концентрації колоїдного ПАР відповідає певний стан складної рівноваги, наприклад:

СФЕРІЧНІ МІЦЕЛИ ↔ ЕЛІПСОЇДИ ↔ ЦИЛІНДРИ ↔ СТРИЧКИ

Область концентрацій, в якій відбувається перетворення сферичних міцел в анізотричні, називають *другою критичною концентрацією міцелоутворення* і позначають як $ККМ_2$ маючи на увазі, що “звичайна” $ККМ$ є $ККМ_1$. Дійсно, на залежності ряду властивостей розчинів ПАР (наприклад, електричної провідності) від $С_{ПАР}$ є другий вигин (рис. 2.8). Так, для олеату натрію: $ККМ_1 = 0.001$ моль/дм³, а $ККМ_2 = 0.2$ моль/дм³. Однак перетворення відбувається вже не так стрибкоподібно, як при утворенні сферичних міцел з мономерів ПАР.

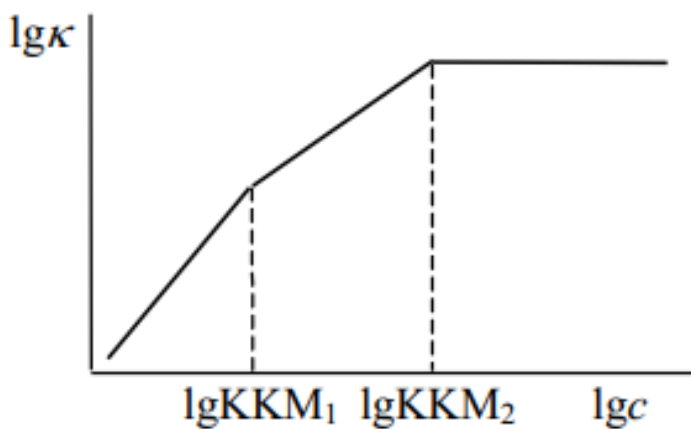


Рис. 2.8. Залежність логарифма питомої електричної провідності розчинів іонних ПАР від логарифма концентрації

Багато об'єктів при достатній концентрації дисперсної фази набувають в цілому рідкокристалічні властивості.

Рідкокристалічний стан – це такий стан речовини, в якій вона має структуру і властивості, проміжні між властивостями твердого кристала і рідини. Незважаючи на відсутність тривимірного далекого

порядку, рідкокристалічні системи виявляють спонтанну анізотропію багатьох властивостей (оптичних, електричних, магнітних), а також здатність до зміни цих властивостей при зовнішньому впливі (слабкі електричні та магнітні поля, механічні зусилля, нагрівання). Ці властивості рідких кристалів широко використовують в техніці, наприклад, при формуванні зображення на дисплеях систем обробки інформації, в літеро-цифрових індикаторах, оптичних затворах та ін.

Водні розчини мил, ліпідів, білків і ДНК можуть мати подвійне променезаломлення, оптичну активність і цінні електрооптичні властивості. Причина такої поведінки полягає в тому, що структурними одиницями тут є надмолекулярні утворення типу сферичних, циліндричних (стержеподібних), пластинчастих (дископодібних) та інших частинок, що мають до того ж тенденцію розташовуватися переважно паралельно один одному.

Навіть в дрібних сферичних міцелах є ряд ознак рідкокристалічного стану. Однак міцелярні розчини в цілому при концентраціях колоїдних ПАР, близьких до ККМ, залишаються системами ізотропним. Зростання концентрації колоїдних ПАР у воді зазвичай, після стадії перетворення сферичних міцел в циліндричні і пластинчасті, призводить до оборотного утворення суцільних гелеподібних систем:

РОЗЧИН МОНОМЕРІВ ПАР $\leftrightarrow$ МІЦЕЛЯРНИЙ РОЗЧИН $\leftrightarrow$ ГЕЛЬ

Крім концентрації ПАР, на ці переходи впливають температура, добавки електролітів і неелектролітів, а іноді і рН. Гель, що виникає при дуже високій концентрації ПАР, являє собою структуровану

систему, вже в цілому володіє рідкокристалічними властивостями. За своїми механічними властивостями рідкокристалічні системи займають проміжне місце між істинними рідинами і твердими тілами. Особливо це проявляється в різкому збільшенні в'язкості. Вже при концентрації ПАР 7-8 % розчин може загустіти внаслідок появи суцільних міцелярних шарів. Переходи здійснюються послідовно через кілька проміжних псевдофаз, які розрізняються по структурі і називаються *мезоморфними фазами*, або *мезофазами* (*мезоморфний стан* – це проміжний стан, від грецького слова “мезос” – проміжний). За анізотропією вони близькі до кристалів, за рухливістю (текучістю) – до рідких тіл. Для рідкокристалічних систем на основі колоїдних ПАР характерні наступні основні типи мезофаз: *гексагональна упаковка* циліндричних міцел, яка переходить в двовимірну-гексагональні суцільні структури (“середня” мезоморфна фаза, іноді називається *сметичною*, від грецького слова “сметма”, тобто мило); *пластинчаста*, ламелярна мезоморфна фаза, що утворена гнучкими паралельними пластами, звана *нематичною* (“нема” з грецької – нитка). Обидві фази є високов'язкими і оптично анізотропними.

Таким чином, прямі та зворотні сферичні міцели ПАР відносяться до класу самоорганізованих колоїдних наноструктур мінімального розміру. Впорядкованість міцел характеризується однаковою орієнтацією молекул (іонів) ПАР в радіальному напрямку від центру міцели до її зовнішньої поверхні, на якій розташовуються функціональні групи, близькі за своєю природою до дисперсійного середовища (води або органічної рідини). До самоорганізованих наноструктур цього типу відносяться пластинчасті і циліндричні

міцели, бішари ПАР. Причини, що викликають утворення самоорганізованих структур ПАР, значною мірою залежать від природи рідкої фази або природи твердої підоснови (при розгляданні процесів адсорбції ПАР з розчинів на твердій поверхні). У водних розчинах ПАР процеси самоорганізації зумовлені загальним зростанням ентропії системи. Процеси самоорганізації іонів ПАР спостерігаються і в гелях.

4.2. Міцелоутворення в змішаних розчинах поверхнево-активних речовин

У багатьох технологічних процесах використовують не одну ПАР, а суміші двох або кількох ПАР. Такі композиції володіють більш високою ефективністю, ніж індивідуальні ПАР. З цієї причини вивчення властивостей сумішей ПАР представляє один з найбільш перспективних напрямків сучасної колоїдної хімії. Утворення міцел, що складаються з двох різних ПАР, характеризується рядом закономірностей. Залежно від природи компонентів змішаної системи можуть спостерігатися три типи поведінки суміші: ідеальна поведінка, антагонізм (ослаблення дії суміші по відношенню до якоїсь властивості системи в порівнянні з дією її індивідуальних компонентів) або синергізм (зворотне явище). Процес міцелоутворення в розчинах бінарних сумішей ПАР при будь-яких співвідношеннях компонентів є функцією кількості атомів Карбону у вуглеводневому радикалі ПАР і концентрації протиіонів. При однаковій мольній частці обох ПАР в розчині, чим більша різниця в значеннях їх ККМ, тим сильніше знижується значення ККМ ПАР з

більш коротким вуглеводневим радикалом при додаванні ПАР з великим вуглеводневим радикалом.

Шинода запропонував рівняння, яке виражає залежність ККМ суміші ПАР від значень мольних часток компонентів, присутніх в розчині як в міцелярному, так і в молекулярному стані.

Так, Шинода отримав рівняння:

$$KKM_1^{1+K_g} \frac{n}{n + (1-n) \exp[(N_{c_2} - \frac{N_{c_1} w}{kT})]} + KKM_2^{1+K_g} \frac{(1-n) \exp[\frac{(N_{c_2} - N_{c_1})w}{kT}]}{n + (1-n) \exp[\frac{(N_{c_2} - N_{c_1})w}{kT}]} = KKM_{сум}^{1+K_g} \quad (2.5)$$

де n – мольна частка однієї з ПАР у бінарному розчині; KKM_1 , KKM_2 , $KKM_{сум}$, – критичні концентрації міцелоутворення індивідуальних ПАР з числом атомів Карбону у вуглеводневому радикалі відповідно N_{c1} та N_{c2} , а також їх сумішей; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; w – зміна енергії когезії при переході однієї метиленової групи з вуглеводневого середовища у водне; K_g – константа, що характеризує ступінь зв'язування протиіонів.

Оскільки навіть при ККМ значна частина ПАР знаходиться у вигляді молекул, то це рівняння виражає залежність ККМ сумішей ПАР від значень мольних часток компонентів, що присутні у розчині як у міцелярному, так і в молекулярному стані.

У тих випадках, коли довжини вуглеводневих радикалів ПАР сильно відрізняються, спостерігається деяка різниця між теоретичними і експериментальними значеннями ККМ суміші. Ця відмінність пояснюється вторинними ефектами:

1) молекули ПАР з довгим вуглеводневим радикалом у повному об'ємі проникають у зовнішній шар міцели, утвореної молекулами ПАР з меншим вуглеводневим радикалом;

2) зміна мольної частки в розчині внаслідок кращої агрегації при ККМ ПАР з довгим вуглеводневим радикалом занадто мала.

Істотним недоліком даного підходу, на жаль, є можливість його застосування тільки для опису поведінки сумішей ПАР одного гомологічного ряду.

Сучасні теоретичні підходи до опису процесу міцелоутворення бінарних сумішей ПАР за аналогією опису систем, що містять одну ПАР, ділять на дві основні групи. Перша група підходів базується на *квазіхімічній моделі*, згідно з якою утворення міцел розглядається як оборотна хімічна реакція. Молекулярно-термодинамічні теорії, створені на основі квазіхімічної моделі, дозволяють розрахувати не тільки ККМ, а й розмір, склад змішаних міцел та інші параметри будови молекули ПАР. До іншої групи відносяться підходи, в яких міцела розглядається як окрема фаза (*псевдофазна модель*). У таких підходах кількісні характеристики систем визначаються через побудову діаграм міцелоутворення або при використанні різних моделей для розрахунку коефіцієнтів активності. В рамках псевдофазної моделі були представлені два основних способи аналізу міцелоутворення: підхід Мотомури та підхід Холланда-Рубіна.

Згідно з підходом Мотомури можна оцінити склад змішаних міцел за рівнянням:

$$X^m = n - \frac{n(1-n)}{m^m} \frac{dm^m}{dn} \quad (2.6)$$

де X^m – мольна частка однієї з ПАР у змішаних міцелах,
а також за формулами (2.7) та (2.8) розрахувати міру відхилення поведінки бінарної суміші ПАР від ідеальної при утворенні змішаних міцел ($\overline{f^m}$), що визначена через термін «переважного» включення іонів у змішані міцели (f^m):

$$n\left(\frac{m^m}{m_1^m}\right) = \overline{f^m X^m} \quad (2.7)$$

$$\overline{f^m} = \left(\frac{\gamma^m}{\gamma_1^m}\right) f^m \quad (2.8)$$

де m_1^m – молярність індивідуальної ПАР, наприклад, ПАР-I, при ККМ; γ^m та γ_1^m – середні коефіцієнти активності ПАР-I у змішаних і в індивідуальних міцелах (припускаючи, що $\frac{\gamma^m}{\gamma_1^m} \approx 1$).

Слід зауважити, що не завжди вдається провести розрахунок складу змішаних міцел з використанням підходу Мотомури, оскільки залежність загальної молярної концентрації бінарної суміші ПАР при ККМ від мольної частки однієї з ПАР у розчині іноді має складний вигляд, що не дозволяє з достатньою точністю визначити похідну $\frac{dm^m}{dn}$ (2.6).

Більш широке розповсюдження для кількісного опису процесу міцелоутворення у бінарних сумішах ПАР отримала теорія, заснована на теорії регулярних розчинів, яку запропонували Холланд і Рубін.

Суттєвою відмінністю підходу Холланда-Рубіна від підходу Мотомури є те, що змішані міцели розглядаються як регулярний розчин однієї ПАР в іншій. Хімічний потенціал неасоційованого поверхнево-активного компонента у міцелярному розчині

(припускаючи, що коефіцієнт активності дорівнює одиниці) має вигляд:

$$\mu_i^p = \mu_1^{o,p} + RT \ln C_1 \quad (2.9)$$

де μ_i^p – стандартний хімічний потенціал ПАР-I у фазі розчинника; C_1 – концентрація неасоційованої ПАР-I; R – універсальна газова стала.

Хімічний потенціал цього ж компонента у змішаних міцелах з урахуванням коефіцієнта активності f_1^m :

$$\mu_i^m = \mu_1^{o,m} + RT \ln f_1^m X_1^m \quad (2.10)$$

Для міцелярного розчину із моделі фазового розподілу:

$$\mu_i^{o,m} = \mu_1^{o,p} + RT \ln KKM_1 \quad (2.11)$$

де KKM_1 – критична концентрація міцелоутворення ПАР-I.

Оскільки при рівновазі, то з рівнянь (2.9-2.11):

$$C_1 = X^m f_1^m KKM_1 \quad (2.12)$$

Аналогічно для ПАР-II:

$$C_2 = (1 - X^m) f_1^m KKM_2 \quad (2.13)$$

З матеріального балансу концентрація ПАР-I до ККМ:

$$C_1 = nC_{\text{сум}} \quad (2.14)$$

А концентрація ПАР-II:

$$C_2 = (1 - n)C_{\text{сум}} \quad (2.15)$$

де n – мольна частка ПАР у бінарному розчині; $C_{\text{сум}}$ – загальна концентрація ПАР.

За умов безперервності з рівнянь (2.12-2.15) виходить, що при граничній «мономірній» концентрації обох ПАР у розчині, тобто при ККМ:

$$nKKM_{\text{сум}} = X^m f_1^m KKM_1, \quad (2.16)$$

$$(1-n)KKM_{\text{сум}} = (1-X^m) f_2^m KKM_2 \quad (2.17)$$

Виключення з рівнянь (2.16) та (2.17) X^m приводить до рівняння:

$$\frac{1}{KKM_{\text{сум}}} = \frac{n}{f_1^m KKM_1} + \frac{(1-n)}{f_2^m KKM_2} \quad (2.18)$$

Що пов'язує ККМ сумішей ПАР ($KKM_{\text{сум}}$) з ККМ індивідуальних компонентів? У випадку, коли $f_1^m = f_2^m = 1$, то рівняння (2.18) дуже легко зводиться до відомого рівняння (2.6), що описує міцелярну систему при ідеальному змішанні компонентів.

Згідно з теорією регулярних розчинів коефіцієнти активності ПАР-I та ПАР-II у змішаних міцелах задаються виразами:

$$f_1^m = \exp[(\beta^m (X^m)^2)] \quad (2.19)$$

$$f_2^m = \exp[(\beta^m (1-X^m)^2)] \quad (2.20)$$

де β^m – параметр міжмолекулярної взаємодії ПАР у змішаних міцелах.

Для визначення параметра міжмолекулярної взаємодії ПАР у змішаних міцелах:

$$\beta^m = N_A(W_{11} + W_{22} - 2W_{12}) / RT \quad (2.21)$$

де N_A – число Авогадро; W_{11} і W_{22} – енергії взаємодії між однаковими молекулами ПАР; W_{12} – енергія взаємодії між різними молекулами ПАР, яка до того ж є мірою відхилення системи від ідеальної поведінки,

досить експериментально визначити концентрації індивідуальних ПАР та їх сумішей при ККМ, а також розрахувати склад змішаних міцел.

У вищевикладеному підході автори вивчили рівновагу розчину бінарної суміші ПАР – змішані міцели в присутності надлишкової кількості неорганічного електроліту, що спрощує вид рівнянь для хімічних потенціалів ПАР як у розчині, так і в змішаних міцелах.

Порівняння авторами даного методу з методом Холланда-Рубіна показало, що останній передбачає більші відхилення бінарних неіоногенних і іоногенних ПАР від ідеальності особливо тоді, коли ПАР мають однакову довжину вуглеводневого радикала.

Позитивним моментом цих двох методів є узгодженість у закономірностях процесу утворення змішаних міцел: якщо ПАР дуже відрізняються між собою за поверхневою активністю, то до складу змішаних міцел переважно входить ПАР з більшою поверхневою активністю.

Факторами, які впливають на утворення змішаних міцел ПАР, є температура, довжина вуглеводневого радикалу ПАР, мольне співвідношення компонентів у розчині та ін.

Взаємодію ПАР у змішаних міцелах, як було визначено, можна оцінювати за величиною параметра міжмолекулярної взаємодії. Про достатньо сильну взаємодію між ПАР у змішаних міцелах свідчать негативні значення параметра β^m , які змінюються в залежності від складу розчину. Показано, що найбільше відхилення від ідеальної поведінки при утворенні змішаних міцел спостерігається для

катіонних і аніонних ПАР при еквімолярному співвідношенні компонентів у бінарному розчині.

На величину параметра β^m суттєво впливає природа взаємодіючих компонентів, склад розчину, довжина вуглеводневого радикала ПАР, ступінь оксиетилування неіоногенної ПАР. Експериментально доведено, що збільшення довжини вуглеводневого радикала ПАР сприяє посиленню взаємодії між різнотипними ПАР у змішаних міцелах.

Питання щодо розміру і форми змішаних міцел ПАР є дискусійним через наявність у літературі суперечливих даних. Однак встановлена їх суттєва залежність від довжини вуглеводневого радикала, загальної концентрації суміші ПАР і мольного співвідношення компонентів у розчині.

Таким чином, накопичений експериментальний матеріал свідчить про те, що в дійсності в теперішній час теорія змішаного міцелоутворення в бінарних розчинах різнотипних іоногенних ПАР і неіоноген-іоногенних ПАР тільки досягає піка свого розвитку, однак навіть з використанням різних підходів вона не може чітко передбачити склад змішаних міцел, параметри міжмолекулярної взаємодії ПАР і потребує подальшого накопичення експериментальних даних.

4.3. Асоціати поверхнево-активних речовин з полімерами і білками

Поряд із міцелоутворенням в розчинах ПАР діє ще один механізм утворення самоорганізованих структур. Він заснований на взаємодії молекул і іонів ПАР з водорозчинними полімерами та

білками. При деякій концентрації ПАР $C^* < KKM$ на ізотермі поверхневого натягу $\sigma = f(C)$ виникає злам. При подальшому підвищенні концентрації поверхневий натяг розчину залишається постійним. Після закінчення цієї ділянки поверхневий натяг знову зменшується до значення, що відповідає міцелярному розчину даного ПАР під час відсутності полімеру. ККМ ПАР в розчині з добавками полімеру вище, ніж ККМ ПАР у відсутності полімеру; ця різниця зростає в міру збільшення концентрації розчиненого полімеру. Виникнення першого плато на ізотермі поверхневого натягу при концентрації C^* викликано тим, що іони ПАР починають групуватися (асоціюватися) біля молекули полімеру. Тому концентрацію C^* називають *критичною концентрацією асоціації* (ККА). Верхня межа плато відповідає граничному ступеню асоціації, який залежить від довжини макромолекули.

Існують експериментальні методи (селективні електроди, спектроскопічні й дифузійні методи), що дозволяють виміряти *ступінь асоціації* (α) – відносну частку асоційованих молекул ПАР. Типова залежність ступеня асоціації від концентрації ПАР має кілька ділянок. При малих концентраціях вплив розчиненого полімеру відсутній. При досягненні ККА ступінь асоціації різко зростає. При подальшому збільшенні концентрації ступінь асоціації зростає мало. При концентраціях вище ККМ починає домінувати інший процес асоціювання молекул ПАР – утворення міцел.

Присутність полімерів в розчинах ПАР впливає на сольобілізацію – вона починається при концентраціях, близьких до ККА, тобто до початку міцелоутворення.

Таким чином, для розчинів ПАР, які містять полімери, поряд з ККМ важливою характеристикою служить ККА. Співставлення концентрацій $C_{\text{ККА}}/C_{\text{ККМ}}$ слабо залежить від концентрації полімеру. Концентраційний інтервал, відповідний асоціації молекул ПАР біля макромолекул, збільшується пропорційно концентрації розчиненого полімеру. Здатність до асоціації залежить від властивостей ПАР. Асоціацію аніонних ПАР викликають більшість гомополімерів. Катионні ПАР взаємодіють з полімерами дещо слабше. Цвітер-іонні і неіоногенні ПАР взаємодіють з гомополімерами дуже рідко.

Властивості змішаних розчинів, що містять ПАР разом з полімерами, можна розглядати на основі двох підходів. Один підхід ставить на головне місце саме асоціацію ПАР з макромолекулами, тобто утворення своєрідних комплексів ПАР-полімер. Цей підхід більш продуктивний для полімерів з гідрофобними групами. Інший підхід розглядає асоціацію молекул ПАР на основі міцелоутворення. Цей підхід виявляється більш привабливим для гідрофільних гомополімерів. Особливо слід виділити взаємодію ПАР з поверхнево-активними полімерами. Гідрофобні полімери можуть формувати міцели або гідрофобні *мікродомени* при дуже малих концентраціях. Ці міцели можуть сольобілізувати гідрофобні молекули. Такі полімери в суміші з ПАР часто утворюють змішані міцели. Основну роль в цьому процесі відіграють два фактори: довжина вуглеводневого радикала і розподіл електричних зарядів уздовж нього. Спільна дія міцелоутворюючих ПАР і полімерів дозволяє ефективно регулювати багато властивостей колоїдних систем:

солюбілізацію, стійкість, в'язкість. Тому такі суміші використовують дуже широко.

Процеси асоціації відбуваються також в розчинах низькомолекулярних ПАР (в тому числі і ліпідів) з макромолекулами білків. Багато в чому ці системи схожі з розчинами ПАР і полімерів. Важлива особливість взаємодії ПАР з білками полягає в тому, що асоціація ПАР, особливо іонних, призводить до незворотних конформаційних змін макромолекули білка. Таким чином, ПАР можуть викликати денатурацію білків, що має велике практичне значення.

4.4. Ліпідні бішари. Біологічні мембрани

Значну увагу визивають асоціати, утворені фосфоліпідами. Термін “ліпід” означає приналежність до жирів або жиророзчинність. Звичайно під ліпідами мають на увазі ПАР підвищеної гідрофобності, з яких, зокрема, побудовані природні клітинні границі – мембрани.

Типовим прикладом є похідні гліцерину – фосфоліпіди типу фосфатидилхолінів (лецитинів), наприклад, дистеарилфосфатидилхолін, який є цвітер-іонною ПАР з двома вуглеводневими радикалами. Відома безліч природних фосфоліпідів, виділених з біомембран. У воді фосфоліпіди самочинно асоціюють, значення їх ККМ низькі завдяки наявності двох вуглеводневих радикалів. З той же причини головним чином утворюються пластинчасті міцели, бішари і везикули.

Синтетичні і виділені з клітин фосфоліпіди у воді самочинно утворюють замкнені системи – мембрани, що мають істотні відмінності.

Модель будови природних біомембран була запропонована в 30-ті роки Дж. Даніеллі. Згідно з уявленням ліпідний бішар має вкраплення білкових молекул мембранних, погано розчинених білків. Ліпідно-білкові плівки мають товщину $\sim 2,5-10$ нм. Перехід ліпідних молекул з однієї сторони бішара в іншу (“фліп-флоп”), відбувається повільно, напівперіод складає від декількох годин до декількох діб.

На межі поділу мембрана – вода виникає мембранний потенціал і ПЕШ. Відокремлюючи клітину від навколишнього середовища і поділяючи її на окремі відсіки, мембрани забезпечують у кожному з них специфічні фізико-хімічні умови (рН, температура, концентрації різних речовин). Завдяки функціонуванню мембран у природі йдуть процеси обміну і транспорту речовин, здійснюється регулювання проникнення іонів і органічних сполук всередину клітини, а також цілий ряд спеціальних функцій клітин. Проникнення різних речовин всередину клітини відбувається через спеціальні канали; селективна проникність мембран для води і для іонів забезпечується осмосом, доннанівською рівновагою та іншими явищами.

Можна вважати, що стійкість мембранам надає передусім наявність у молекулах фосфоліпідів двох вуглеводневих радикалів, гідрофобність яких утримує мембрани у водному середовищі від “розповзання”, хоча асоціати утворені фосфоліпідами це – ліофільні дисперсії.

Прикладом ліпиду іншого типу є холестерин, що добре вбудовується в ансамблі фосфоліпідів. Холестерин відіграє важливу роль у біомембранах, запобігаючи як їх затвердінню, так і надмірному розрідженню.

Знання властивостей мембран необхідне для пояснення різних біохімічних процесів, і, взагалі для розвитку нової області технології – мембранної технології.

5. Гідрофобні взаємодії в процесах самоорганізації

Механізми адсорбції ПАР на поверхні розчинів і утворення міцел в об'ємі розчину дуже своєрідні. Обидва процеси – адсорбція і міцелоутворення – можна розглядати як самоорганізацію. Дійсно, і адсорбційні шари ПАР, і міцели представляють структури з високим ступенем організації. Природно, виникає питання про причини мимовільного утворення (самозбірки) таких упорядкованих нанорозмірних структур.

Перш за все слід розглянути термодинамічний аспект цієї проблеми. З термодинаміки поверхневих явищ і міцелоутворення слідує принципово важливий висновок – адсорбційні шари ПАР і міцели представляють собою *відкриті системи*, так як вони існують в умовах постійного обміну масою і енергією з навколишнім середовищем – розчином ПАР. В цьому відношенні дані колоїдно-хімічні об'єкти схожі з об'єктами біофізики, в тому числі з живими організмами, які функціонують завдяки обміну енергією і масою з навколишнім середовищем. У таких системах загальна зміна ентропії становить:

$$dS = dS_1 + dS_2, \quad (2.22)$$

де dS_1 – зміна ентропії всередині об'єкта (міцели або адсорбційного шару); dS_2 – зміна ентропії при взаємодії об'єкта з навколишнім середовищем.

Згідно з другим початком термодинаміки самочинний процес призводить до збільшення загальної ентропії системи: $dS > 0$. Ця умова може виконуватися і при зменшенні ентропії об'єкта ($dS_1 < 0$), якщо при цьому зміна ентропії середовища позитивна $dS_2 > 0$, причому $|dS_1| > |dS_2|$.

Таким чином, формування впорядкованих адсорбційних шарів і міцел ПАР має ентропійну природу. Одним з підтверджень цього висновку є залежність ККМ від температури.

На молекулярному рівні це означає, що перехід молекул (іонів) ПАР на поверхню або в міцелу обумовлений виштовхуванням цих молекул з внутрішнього об'єму розчину, що призводить до збільшення ентропії розчинника (води). Для водних розчинів причина збільшення ентропії полягає в тому, що порушується впорядковане розташування молекул води біля гідрофобної частини молекули ПАР (вуглеводневого радикала).

Гідрофобними взаємодіями називають специфічні взаємодії, що викликають виштовхування неполярних молекул з води і мають ентропійну природу.

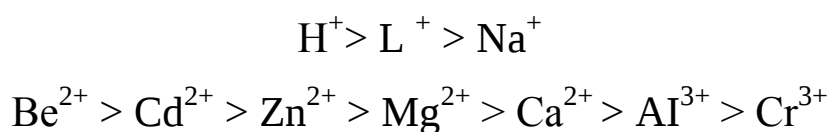
Специфіка гідрофобних взаємодій проявляється, наприклад, в тому, що погана розчинність вуглеводнів у воді обумовлена не підвищенням ентальпії системи, а зменшенням ентропії. Тому при підвищенні температури розчинність вуглеводнів у воді зменшується, а не зростає як для іонних кристалів.

Гідрофобні взаємодії грають важливу роль не тільки в адсорбції ПАР та утворенні міцел, а й у властивостях розчинів водорозчинних

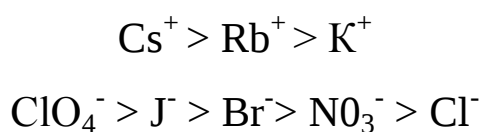
полімерів і білків. Гідрофобні взаємодії вносять певний внесок у формування глобулярної структури білкових макромолекул. Оскільки саме ці структури мають біологічну функціональність, значення гідрофобних взаємодій в біології та медицині дуже велике.

Для багатьох практичних застосувань колоїдної хімії важливо регулювати гідрофобні взаємодії. Для цієї мети використовують три способи.

1. Вплив на мікроструктуру води. Підвищення температури збільшує гідрофобні взаємодії (зростає ентропійний доданок енергії Гіббса); при зниженні температури вони слабшають. Сильний вплив на структуру води надають розчинені в ній електроліти. Так, катіони по здатності збільшувати число водневих зв'язків розташовуються в ряди:



За здатністю руйнувати водневі зв'язки аніони розташовуються в такі ряди:



2. Заміна води іншими розчинниками (неелектролітами). Наприклад, додавання спиртів до води призводить до зростання їх концентрації, ослаблення і повного порушення гідрофобних взаємодій. З цим пов'язують сильний вплив спиртів на ККМ.

3. Додавання ПАР. Адсорбція ПАР на гідрофобних частинках може модифікувати (гідрофілізувати) їх поверхню, що веде до ослаблення

гідрофобних взаємодій. Навпаки, адсорбція ПАР на гідрофільних речовинах призводить до появи гідрофобних взаємодій.

6. Солюбілізація в розчинах поверхнево-активних речовин

Явище включення до складу міцел третього компонента (твердого, рідкого, газоподібного), нерозчинного або слаборозчинного в дисперсійному середовищі з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину, називають *солюбілізацією*. *Солюбілізація* – здатність міцелярних дисперсій ПАР розчиняти речовини, нерозчинні в дисперсійному середовищі даної міцелярної системи. Це розчинення гідрофобних речовин («масла») – вуглеводнів або нерозчинних у воді полярних речовин (наприклад, спиртів) з великим вуглеводневим радикалом – у водних дисперсіях прямих міцел. Або, навпаки, розчинення. Поглинену міцелами речовину називають *солюбілізатором*, а колоїдну ПАР – *солюбілізатором*. Розрізняють *пряму солюбілізацію* (в водних дисперсіях ПАР) і *зворотну* (у вуглеводневих системах). Солюбілізацію потрібно відрізнити від інших явищ, зовні на неї схожих – від *гідротропії* і від *диспергування*. *Гідротропією* називається збільшення розчинності різних речовин у воді внаслідок додавання до останньої гідротропів – речовин, що змінюють її структуру. Прикладами гідротропів є деякі сульфоароматичні сполуки, карбамід та інші. При диспергуванні, наприклад емульгуванні, ПАР, адсорбуючись на поверхні крапель масла, знижують міжфазний натяг і стабілізують гідрофобну емульсію.

1) Солюбілізація починає проявлятися тільки при $C > \text{ККМ}$, тобто її причина пов'язана з існуванням міцел. Доведено, що солюбілізація – це, по суті, поглинання молекул доданої в систему нерозчинної речовини

міцелами ПАР (тому її також називають міцелярним розчиненням, зв'язаним розчиненням). Наочно солюбілізація характеризується залежністю концентрації солюбілізата від концентрації ПАР. Ділянка при малих концентраціях ПАР ($C < KKM$) відповідає істинній розчинності даного ПАР у воді при обраній температурі. При $C > KKM$ відбувається лінійне збільшення колоїдної розчинності при зростанні концентрації ПАР. Тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює солюбілізуєчій ємності міцел.

2) Солюбілізація призводить до утворення термодинамічно стійких рівноважних систем (зв'язаних розчинів). При надлишку добавки досягається граничне значення солюбілізації, яке характеризує солюбілізуючу здатність ПАР і виражається величиною відносної (молярної) солюбілізації (S_m), вираженою в моль/моль ПАР.

Будь-яка проміжна ступінь насичення міцел солюбілізатором може бути досягнута або введенням в систему відповідної кількості добавки, або шляхом розбавлення насиченого сполученого розчину вихідним розчином ПАР.

3) Кількісно здатність до солюбілізації може бути охарактеризована величиною *відносної солюбілізації* S – відношенням числа молей солюбілізованої речовини $N_{\text{сол}}$ до числа молей ПАР, що знаходиться в міцелярному стані $N_{\text{міц}}$:

$$S = N_{\text{сол}} / N_{\text{міц}} \quad (2.23)$$

4) Солюбілізація відбувається як в міцелах, що складаються з одії ПАР, так і в змішаних міцелах. Солюбілізація деяких речовин (циклогексану, гексану, додекану і інших неполярних речовин) в змішаних міцелах проходить ефективніше, ніж в міцелах індивідуальних

ПАР, тобто суміші ПАР виявляють в цих випадках синергізм по відношенню до сольобілізації. Сольобілізація полярних речовин (спиртів) в змішаних міцелах, навпаки, відбувається гірше, ніж в міцелах однієї ПАР.

6.1. Механізм сольобілізації

Основні способи локалізації молекул сольобілізата в міцелах представлені схематично на рис. 2.9.

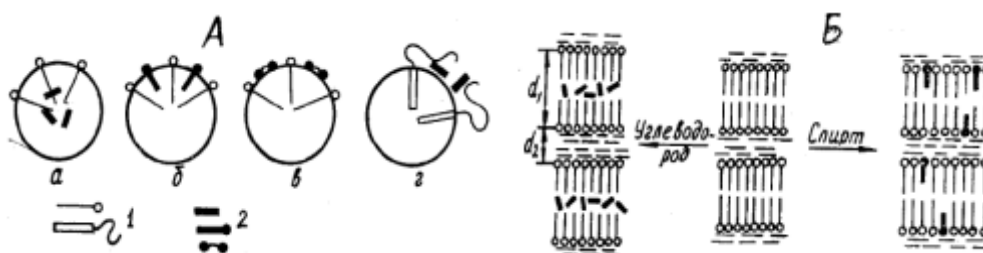


Рис 2.9. Схематичне зображення можливих способів локалізації молекул сольобілізата: А – в сферичних міцелах; Б – в пластинчастих міцелах. 1 – молекули ПАР (зверху вниз – іоногенні і неіоногенні); 2 – молекули сольобілізата (зверху вниз – вуглеводні; спирти; сполуки з двома полярним групами)

Неполярні гідрофобні речовини (парафінові і ароматичні вуглеводні) при сольобілізації вбудовуються всередину міцели, тобто розчиняються в її рідкому вуглеводневому вмісті. Така локалізація відповідає найбільш повному усуненню термодинамічно не вигідних контактів вода – вуглеводень.

Сольобілізація полярних гідрофобних органічних речовин (довголанцюгові спирти, аміни) відбувається шляхом впровадження їх молекул в поверхневий шар міцел, де вони орієнтуються паралельно молекулам ПАР, звертаючись полярними групами в водну фазу. Така орієнтація зумовлена діфільним характером цих речовин. Енергія зв'язку полярної групи з водою перешкоджає

повному залученню молекул солюбілізата в ядро міцели. У граничному випадку, при помітній перевазі в них гідрофільних властивостей, реалізується третій тип локалізації – адсорбція молекул солюбілізата на гідрофільній поверхні міцели.

Для неіоногенних ПАР характерний четвертий тип локалізації солюбілізата – впровадження його молекул в зовнішню гідрофільну оболонку міцел, утворену безладно вигнутими поліоксиетиленовими ланцюгами. Такий спосіб локалізації знайдений для фенолу і його похідних, для водорозчинних барвників. При цьому гідроксильна група фенолів утворює водневий зв'язок з ефірним атомом Оксигену оксиетиленових груп, що перешкоджає проникненню молекул солюбілізата всередину міцели. Для міцел НПАР виявляється цікава особливість, пов'язана з наявністю двох зон, доступних для солюбілізата – гідрофобного вуглеводневого ядра і товстої (полімолекулярної) гідрофільної поліоксиетиленової оболонки. У разі якщо солюбілізат може розчинятися як у ядрі, так і в гідрофільній зовнішній оболонці міцел, він рівномірно розподіляється між цими двома зонами. Це спостерігається в разі солюбілізації ароматичних вуглеводнів і довголанцюгових спиртів. У той же час гранично гідрофобні парафінові вуглеводні локалізуються при солюбілізації лише в вуглеводневому ядрі міцел.

Способи включення солюбілізата в пластинчасті міцели в принципі аналогічні розглянутим вище. При розчиненні вуглеводнів відбувається впровадження молекул солюбілізата у всередину міцелярного простору між вуглеводневими кінцями молекул ПАР. Товщина прошарку води між сусідніми бімолекулярними шарами і

щільність упаковки ланцюгів при цьому практично не змінюються. У разі ж полярних солюбілізаторів, їх молекули впроваджуються в шари, що утворюють міцели, де вони розташовуються паралельно радикалам ПАР.

6.2. Взаємозв'язок між солюбілізацією і структурою міцел. Вплив різних факторів на солюбілізацію

Дослідження П. О. Ребіндера і З. М. Маркіної дозволили висунути важливе концептуальне положення: солюбілізуюча здатність ПАР залежить від структури (типу) міцел і, з іншого боку, солюбілізація впливає на міцелярну структуру розчину ПАР. Іншими словами, є *взаємозв'язок* між міцелярною структурою і здатністю до солюбілізації міцел. Розглянемо обидві сторони цього явища.

1) Виявлено загальну закономірність: солюбілізуюча здатність ПАР зростає в міру асиметризації і укрупнення міцел.

В області малих концентрацій ($COL < KKM_2$) величина молярної солюбілізації мала і не змінює постійне значення із зростанням COL . У даній концентраційній області сферичних міцел, спостерігається постійна і мала солюбілізуюча здатність. При перевищенні критичного значення $COL = KKM_2$ величина S_m різко зростає. Відбувається асиметризація і укрупнення міцел в процесі їх структурних перетворень з ростом концентрації. Ще Мак Бен (1949 р.) припустив, а пізніше було доведено, що кожен «сорт» міцел має певну «олеофільну ємність» – здатність поглинати молекули олеофільних речовин, причому вона підвищується з укрупненням міцел, їх асиметризації та зростанням об'єму вуглеводневої частини.

2) Зворотний бік зазначеного взаємозв'язку: солюбілізація впливає на міцелярну структуру розчину.

В області існування сферичних міцел в результаті солюбілізації розмір міцел збільшується, проте вони зберігають сферичну форму. Збільшення об'єму міцел відбувається як за рахунок поглинання вуглеводнів, так і внаслідок збільшення числа агрегації міцел. Причина останнього: при солюбілізації зростає об'єм і поверхня вуглеводневого ядра міцел, що порушує гідрофільно-гідрофобний баланс міцелярного агрегату. Збереження рівноваги розчин – міцели вимагає додаткової кількості полярних груп для екранування вуглеводневого ядра, що досягається включенням в міцели додаткової кількості молекул ПАР.

В області пластинчастих міцел (при високій концентрації ПАР, $C \gg KKM$) спостерігається більш глибока і різка зміна міцелярної структури під дією вуглеводню, що був солюбілізований. Поглинений вуглеводень проникає у внутрішню частину пластинчастих міцел, робить їх гідрофобними, вони стають нестійкими і самочинно перебудовуються з утворенням більш стійких сферичних міцел.

Картина різко змінюється при солюбілізації полярних органічних речовин (наприклад, спиртів). У всіх випадках (і пластинчасті, і сферичні міцели) спостерігається ефект згущення.

Згідно з емпіричними даними, солюбілізуюча здатність ПАР зростає, коли ті чи інші зміни молекулярної структури призводять до підвищення гідрофобності молекул ПАР, і, отже, олеофільності утворених ними міцел. Так, S_m зростає в гомологічних рядах ПАР зі

збільшенням довжини алкільного радикала молекули. При цьому спостерігається певна кореляція між ККМ, середнім розміром міцел (міцелярної масою M) і S_m : зі збільшенням радикала зменшується ККМ, зростає M і збільшується здатність до солюбілізації S_m . Навпаки, S_m знижується при зменшенні гідрофобності молекул ПАР, що відбувається при:

- 1) введенні у вуглеводневий радикал кратних зв'язків;
- 2) гетероатомів (наприклад, -O-);
- 3) полярних груп (наприклад, OH);
- 4) ароматичних циклів.

Ці зміни супроводжуються підвищенням ККМ і зниженням міцелярної маси.

Природа солюбілізата впливає на його міцелярну розчинність. Загальна закономірність: солюбілізація підвищується при зменшенні гідрофобності (зниженні олеофільності) розчиненого вуглеводню. Так, величина S_m підвищується в ряду:

н-октан < н-гептан < етилбензол < толуол < бензол

тобто :

- а) при зменшенні довжини вуглеводневого радикала молекул парафінів або алкільного замісника;
- б) при переході від алканів до ароматичних сполук (з тією ж кількістю атомів Карбону).

При контакті міцелярного розчину з макрофазою вуглеводню (при наявності надлишку речовини, що солюбілізується) встановлюється рівноважний розподіл вуглеводнів між його макрофазою, істинним водним розчином і міцелями.

Температурна залежність солюбілізації в цьому випадку може бути описана наступним чином:

$$\frac{d \ln s}{dT} = -\frac{\Delta H_s}{RT^2}, \quad (2.25)$$

де ΔH_s – ентальпія солюбілізації, що визначається енергією переходу вуглеводню з його макрофази в міцели і перебудовою самих міцел при солюбілізації.

Важливим параметром солюбілізації є швидкість процесу. Її характеризують кількістю солюбілізата, перенесеного в міцелу з розчину в одиницю часу через одиницю площі. Швидкість солюбілізації зростає зі збільшенням концентрації ПАР. Для міцел, утворених неіоногенними ПАР, швидкість солюбілізації зростає зі збільшенням температури.

6.3. Практичне значення солюбілізації

Явище солюбілізації має велике практичне значення.

1) Воно лежить в основі нового напрямку хімічної кінетики – *міцелярного каталізу*. Орієнтування та концентрування молекул солюбілізованих речовин в міцелах може призводити до зміни кінетики хімічної взаємодії солюбілізованих молекул між собою і з іншими речовинами, розчиненими в середовищі. В деяких випадках солюбілізація супроводжується значним збільшенням швидкості хімічної взаємодії.

Сучасні уявлення про міцелярний каталіз базуються на кінетичній моделі, що виходить із псевдофазного підходу до міцелотворення. Максимальне прискорення реакції, що спостерігається при оптимальній концентрації ПАР, описується виразом:

$$\frac{k_{max}}{k_0} = \frac{k_{2,m}}{k_{2,0}} \frac{k_s k_{Nu}}{V(\sqrt{k_s} + \sqrt{k_{Nu}})^2}, \quad (2.26)$$

де k_{max} – максимальне значення константи швидкості; k_0 – константа швидкості за відсутності ПАР; $k_{2,0}$ і $k_{2,m}$ – константи швидкості другого порядку у водній та мицелярній фазах відповідно; k_s і k_{Nu} – константи зв'язування субстрату і нуклеофіла відповідно; V – молярний об'єм ПАР.

Відношення $k_{2,m}/k_{2,0} = F_m$ – фактор мицелярного

мікрооточення, котрий характеризує зміну реакційної здатності при перенесенні реагентів з водної фази в мицелу, відображає специфічний вплив мицел на перехідний стан реакції (включаючи, зокрема, електростатичну взаємодію проміжного перехідного стану реакції з поверхневим зарядом мицели). Фактор F_m залежить від природи мицелярної фази, від способу локалізації молекул субстрату в мицелі, їх орієнтації.

Другий співмножник рівняння (2.26), що включає константи зв'язування реагентів з мицелою, F_c – фактор концентрування. Він характеризує «тривіальний» ефект прискорення реакції за рахунок локального концентрування реагентів в мицелярній фазі. Внесок фактора концентрування визначається ефективністю іонних і гідрофобних взаємодій між молекулами реагентів і мицелами. (Слід зауважити, що фактор концентрування в багатьох випадках є практично одним джерелом мицелярного каталізу).

Відносний внесок факторів мікрооточення і концентрування може змінюватися в широких межах і залежить від природи реагентів, природи ПАР, будови міцел.

Яскравий приклад впливу структури міцел на ефект мікрооточення дають дослід з міцелярними системами, де мають місце міцелярно-поліморфні перетворення сфера-циліндр. Ці перетворення можуть бути викликані підвищенням концентрації ПАР, зниженням температури, присутністю неорганічних солей. У будь-якому випадку при досягненні певних умов термодинамічні і геометричні фактори, що визначають розмір і форму міцел, стають більш сприятливими для частинок циліндричної форми, і відбувається мимовільна перебудова міцел. Цей перехід підтверджується багатьма фізичними методами, в тому числі віскозиметричними даними.

Різними методами (комбінаційного розсіювання світла, ЯМР і ін.) показано, що перетворення міцел типу сфера-циліндр супроводжується зміною стану молекул ПАР в міцелах, характеру їх взаємодії. Для циліндричних міцел відзначено зменшення внутрішньомолекулярної рухливості алкільних радикалів, підвищення впорядкованості їх взаємного розташування і щільності упаковки. У сукупності ці вимірювання істотно змінюють ефект мікрооточення.

2) Солюбілізація мономерів в міцелах ПАР-емульгаторів дозволяє синтезувати колоїдні дисперсії полімерів – *латекси*.

3) Солюбілізація жирових забруднень – одна із причин *миючої* дії мила.

4) У міцелах синтезують *наночастинки* різних матеріалів.

5) Солюбілізація жирів – один з етапів складного процесу *асиміляції* їх у водному середовищі організму людини і тварин.

Нарівні з солюбілізацією важливу роль у живленні людини та тварин відіграють гідротропна і диспергуюча дії ПАР у водному середовищі по відношенню до жирів. Вирішальне значення у засвоєнні жирів мають найбільш типові біологічні ПАР – хольові кислоти, що містяться у жовчі.

Як уже зазначалося, солюбілізація може бути прямою (поглинання вуглеводнів та інших малополярних речовин міцелами в водних дисперсіях) і зворотною (поглинання води і полярних молекул міцелами у вуглеводневих середовищах); при цьому в залежності від складу системи і температури можуть виникати як сферичні міцели, так і більш складні за структурою – циліндричні і плоскі міцели або утворені ними впорядковані рідкокристалічні структури, а також системи, звані *мікроемульсіями*. Термодинамічна стійкість їх досягається за рахунок великої кількості ПАР. Розміри сферичних частинок мікроемульсій зазвичай на порядок більші за розміри сферичних міцел ПАР. Це визначає різноманітність структурних переходів в трикомпонентних і більш складних за складом системах, що містять міцелоутворюючі ПАР. На потрібній діаграмі можуть існувати області складів, яким відповідають різні за будовою фази: міцелярні системи з міцелами різних розмірів і форми, рідкокристалічні фази, що утворені впорядкованими прямими або зворотними сферичними, циліндричними або плоскими (ламелярними) міцелами. Характерно утворення різноманітних за

структурою фаз для неіоногенних ПАР з великими полярними і неполярними ділянками молекул. Для іоногенних ПАР утворення таких структур відбувається зазвичай при введенні четвертого компонента – так званих ко-ПАР, найчастіше спиртів $C_5 - C_{12}$.

У цих випадках розглядають псевдотрьохкомпонентні діаграми стану, на яких двом кутам відповідають вода і вуглеводень (масло), а третій – суміш іоногенної і неіоногенної ПАР певного складу. Дослідженню структурних переходів в подібних системах і процесів, що відбуваються в них, присвячені численні експериментальні і теоретичні роботи. Особливе місце серед таких систем займають мікроемульсії.

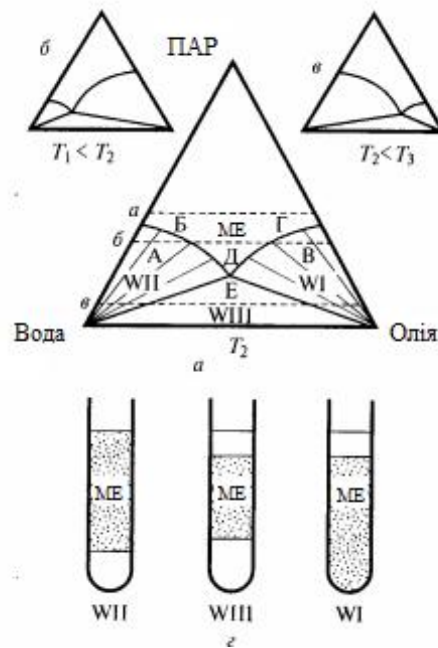


Рис. 2.10. Вид діаграми стану трьохкомпонентної системи вода –ПАР – вуглеводень: а – при температурі ГЛБ; б – нижче температури ГЛБ; в – вище температури ГЛБ; г – вид систем при відповідних складах, що відповідають областям WI, WII і WIII на діаграмі

7. Мікроемульсії зі зворотною мікроемульсійною системою

Мікроемульсії – це багатокomпонентні двофазні системи, що містять компоненти які не змішуються, такі як масло і вода, а також деяку кількість ПАР. За геометричною ознакою (мірі дисперсних частинок) мікроемульсії – колоїдні наносистеми відносяться до першої групи тривимірних (об'ємних) наночастинок, у яких всі три розміри (d_1 , d_2 , d_3) знаходяться в наноінтервалі. Об'ємні частинки мають дуже малий радіус кривизни.

Виникнення ультранизького натягу на міжфазній поверхні визначає шляхи використання мікроемульсійних систем, зокрема для підвищення ступеня нафтовіддачі пластів. Для цього мікроемульсійні системи або, як іноді їх ще називають, міцелярні розчини, вводяться в допоміжні свердловини, розташовані навколо центральної промислової на деякій відстані; потім у допоміжні свердловини закачується вода так, що через породу проштовхується прошарок мікроемульсії. Проходячи через нафтоносну породу, ця мікроемульсія, що має значні концентрації ПАР, як би «змиває» нафту з породи, відтісняючи її до промислової свердловини.

Разом з тим великий інтерес в останні роки набуває проведення хімічних реакцій в мікроемульсійних системах, зокрема це є одним із шляхів отримання наночастинок з вузьким розподілом за розмірами.

Утворення крапель мікроемульсії відбувається спонтанно. Існують *прямі мікроемульсії* (типу м/в), в яких краплі органічної фази розподілені у водному середовищі, і *зворотні мікроемульсії*

(типу в/м) – краплі водної фази розташовані в органічній рідині (рис. 2.11).

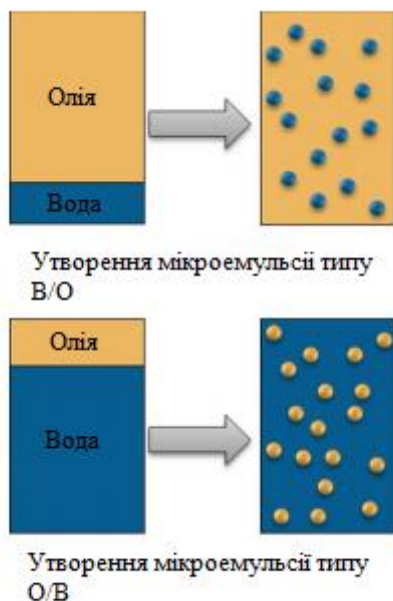


Рис. 2.11. Схема утворення різних типів мікроемulsій

Зворотні мікроемulsії складаються з дисперсійного середовища (масло) і полярної дисперсної фази (вода).

Для синтезу наночастинок, як правило, використовуються зворотні мікроемulsії. Для проведення синтезу необхідно отримати дві мікроемulsії. У краплях першої мікроемulsії міститься водний розчин, наприклад, солі металу, в краплях другої мікроемulsії – розчин відновника. Потім ці дві мікроемulsії змішуються одна з одною. При синтезі наночастинок краплі мікроемulsії служать «нанореактором», в якому протікає синтез необхідної речовини. Краплі мікроемulsії беруть участь у броунівському русі, стикаються, обмінюються вмістом. В результаті в краплях мікроемulsії протікає хімічна реакція, що приводить до утворення наночастинок.

Список рекомендованой литературы

1. Мчедлов-Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова О. М., Лебідь О. В. Колоїдна хімія : підручник. Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. 500 с.
2. Дудник С. В., Євтушенко М. Ю. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування : монографія. Київ: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013. 297 с.
3. Хоммберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М: БИОН. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
4. ДСТУ 4808:2007. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. Київ, 2007. 36 с.
5. Мчедлов-Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова О. М. та ін. Колоїдна хімія : підручник. Х.: Фоліо, 2005. 304 с.
6. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. Москва: Высш. шк., 2004. 445 с.
7. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. N. J.: John Wiley & Sons. Inc., 2004. 444 p.
8. Гончарук В. В., Жукинский В. Н., Чернявская А. П., Скубченко В. Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения. *Химия и технология воды*. 25, 106 (2003).
9. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. Москва: МАКС-Пресс, 2001. 334 с.
10. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ. *Успехи коллоидной химии*. Ленинград: Химия, 1991. С. 60–82.
11. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. 462 с.
12. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пос. для вузов. Ленинград: Химия, 1988. 200 с.
13. Rosen M. J. Phenomena in Mixed Surfactant Systems. *Am. Chem. Soc.*: Washington: DC, 311, 144 (1986).
14. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. 304 с.
15. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. 598 с.
16. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. 368 с.

17. Шиода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества: – Пер. с англ. – М.: Мир, 1966. 320 с.

Питання для самоконтролю

1. Які дисперсні системи прийнято відносити до ліофільних, а які до ліофобних? Наведіть приклади.
2. Охарактеризуйте критерії ліофільності колоїдних систем.
3. Які термодинамічні умови відповідають самочинному утворенню ліофільних дисперсних систем?
4. Що являють собою поверхнево-активні речовини (ПАР)? Як їх класифікують? Назвіть різновиди ПАР.
5. Які ПАР називають колоїдними? Що характеризує поверхнева активність? Сформулюйте правило Траубе-Дюкло.
6. Як називають агрегати ліофільних дисперсій колоїдних ПАР, що утворюються в розчинах?
7. Які головні ознаки колоїдного стану виявляються в розчинах ПАР?
8. Які дисперсні системи за своєю ліофільністю відносяться до проміжних систем?
9. Як можна уявити молекулу димерної ПАР. Зобразіть схематично структуру таких ПАР.
10. Наведіть класи магнітних ПАР. Де вони використовуються?
11. Які характеристики визначають потенційний вплив ПАР на довкілля? Як ці характеристики визначають?
12. Що означає аббревіатура ККМ? Поясніть зміст цього поняття.
4. Наведіть відомі вам експериментальні методи визначення величини ККМ.

5. Які причини утворення міцел у розчинах ПАР? Що таке число агрегації? Запишіть рівняння за якими можна визначити енергію Гіббса, ентальпію та ентропію міцелоутворення.
6. Як орієнтуються молекули ПАР у прямих та обернених міцелах при різних концентраціях ПАР? Від чого залежить форма міцел в розчинах колоїдних ПАР?
7. Охарактеризуйте наноструктурну оптичну активність, яка виявляється в ході міцелярної агрегації у водних розчинах ПАР.
8. Від яких факторів залежить величина ККМ?
9. При якій довжині вуглеводневого радикала ПАР можливе утворення міцел у водному розчині?
10. Зобразіть схематично міцели типу Хартлі, Дебая і Мак-Бена.
11. Як називають і позначають область концентрацій, в якій відбувається перетворення сферичних міцел в анізотричні?
12. Які основні типи мезофаз характерні для рідкокристалічних систем на основі колоїдних ПАР?
13. Наведіть і охарактеризуйте типи поведінки суміші ПАР залежно від природи компонентів змішаної системи.
14. Що таке гідрофобні ефекти та гідрофобні взаємодії?
15. Охарактеризуйте сучасні теоретичні підходи до опису процесу міцелоутворення бінарних сумішей ПАР.
16. Які три типи поведінки суміші ПАР в залежності від їх природи можуть спостерігатися?
17. Охарактеризуйте сучасні теоретичні підходи до опису процесу міцелоутворення бінарних сумішей ПАР.

18. Яка теорія найшла більш широке розповсюдження для кількісного опису процесу міцелоутворення в бінарних сумішах ПАР?
19. За якою величиною можна оцінювати взаємодію ПАР у змішаних міцелах?
20. Наведіть основні фактори, які впливають на утворення змішаних міцел ПАР.
21. Яка важлива характеристика існує для розчинів ПАР, які містять полімери поряд з ККМ?
22. Що таке солюбілізація? Як кількісно охарактеризувати це явище?
23. Як відбувається солюбілізація молекул води в обернених міцелах? Зобразіть це явище схематично.
24. Що таке міцелярний каталіз? Який механізм він має?
25. Що таке мікроемульсії? Яке значення мають колоїдні ПАР при утворенні цих дисперсних систем?
26. Чим відрізняється солюбілізація від таких явищ, як гідротропія і диспергування?
27. Яка роль солюбілізації в обміні речовин у живих організмах?
28. Які сполуки називаються фосфоліпідами? Які особливості є в будові цих ПАР?
29. Зобразіть схематично будову надмолекулярних структур, утворених фосфоліпідами: бішару та мультиламелярної ліпосоми і моноламелярної ліпосоми (везикули).

РОЗДІЛ III

ЗАСТОСУВАННЯ КОЛОЇДНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1. Методи оцінки ефективності дії поверхнево-активних речовин

Всі ПАР об'єднує те, що їх застосування обумовлено адсорбцією на межі поділу фаз і здатністю знижувати поверхневий натяг. Ці властивості визначаються діфільністю молекул, тобто наявністю в них гідрофільних і гідрофобних центрів.

Різноманітність застосування ПАР робить їх оцінку особливо складною. Доки не існує уніфікованих методів оцінки ефективності навіть будь-якої дії, наприклад емульгування або піноутворення. В теперішній час існує потреба в єдиній характеристиці ПАР. Спеціалістам необхідно прогнозувати, яка речовина буде ефективним флотоагентом, солюбілізатором, диспергатором та ін.

Найбільш повно застосування ПАР характеризує та чи інша її властивість, рівняння залежності цієї властивості від структури і кількості речовини, а також від параметрів системи. Однак для оцінки практичного застосування незручно користуватися рівнянням або графіком, необхідні чисельні показники.

1.1. Практичні показники ефективності дії поверхнево-активних речовин

Існує значна різниця між практичними характеристиками ПАР і показниками фізико-хімічних властивостей систем.

Оцінка ефективності дії ПАР відбувається у три етапи:

- 1) безперервна оцінка дії (наприклад, оцінка мийної здатності до відмивання забруднення, флотаційного – по ефективності флотації і т. д.);
- 2) з використанням критеріїв, запропонованих на підставі дослідника або якісних уявлень (наприклад, система ГЛБ);
- 3) з використанням критеріїв, що є сталими або параметрами фундаментальних рівнянь (наприклад, оцінка поверхневої активності $d\sigma/dC$ із рівняння Гіббса, або її енергетичного вираження – роботи адсорбції $W = RT \ln \frac{1}{RT\delta} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right)$, де σ – поверхневий натяг, C – концентрація ПАР у розчині, δ – товщина поверхневого шару).

З перерахованих вище методів тільки останні мають чіткий фізичний сенс. Однак дію ПАР до теперішнього часу оцінюють по показникам ефективності.

Для того, щоби ПАР була ефективним емульгатором, плівкоутворювачем, мала високу мийну здатність в її молекулі повинен бути певний баланс між полярними і неполярними групами. Існує система гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ), котра дає загальні уявлення про властивості речовини і задовільно пояснює якісну поведінку ПАР, однак ГЛБ не дозволяє проводити кількісні розрахунки – в цьому основний недолік системи. ГЛБ не дає відповіді на питання: як довго живе емульсія, стабілізована даною ПАР. Яку дисперсність має та чи інша емульсія? При яких концентраціях ПАР буде стабілізувати емульсію або піну?

Про інші процеси – флотація, мийна дія, гідрофобізація, диспергування та ін. за допомогою ГЛБ робити висновок практично неможливо.

1.2. Фізико-хімічні критерії оцінки ефективності поверхнево-активних речовин

Основні процеси, що базуються на адсорбційній здатності ПАР, можуть розглядатися як складові із елементарних актів: диспергування, плівкоутворення, стабілізація.

Зі зниженням поверхневого натягу полегшується диспергування гетерогенних систем. Оцінкою диспергуючої дії ПАР повинна слугувати зміна поверхневого натягу $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ (де σ і σ_0 - поверхневий натяг систем з ПАР і без ПАР). При деякій концентрації досягається межа розчинності C_p (у випадку колоїдних ПАР $C_p = \text{ККМ}$) і поверхневий натяг більш не знижується. Отож, максимальний питомий ефект, що може бути досягнений, складає $\Delta\sigma / C_p$. Це і є критерієм оцінки диспергуючої дії ПАР. Коли ПАР гомогенізує фази, то замість C_p необхідно використовувати концентрацію гомогенізації $C_{\text{гом}}$.

Утворення захисних і гідрофобізуючих плівок. При адсорбції утворюється захисний по відношенню до зовнішньої дії шар, і ця дія характеризується зміною гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні, що можна описати зміною косинуса кута змочування $\Delta\cos\theta$ або зміною поверхневого натягу $\Delta\sigma$, необхідною для надання ізолюючих і захисних властивостей при визначеній адсорбції Γ (остання дорівнює концентрації ПАР на поверхні поділу фаз), тобто

$\Delta \cos \theta / \Delta \Gamma$ для поверхні тверде тіло – рідина і $\Delta \sigma / \Delta \Gamma$ для рідких рухомих поверхонь. Крім того, необхідно оцінювати наскільки міцно ПАР тримається на поверхні поділу фаз, тобто як довго буде працювати цей шар. Цей показник оцінюється роботою адсорбції W .

Стабілізація і дестабілізація дисперсних систем. Стабілізуюча дія ПАР (запобігання злиття або злипання дисперсних частинок гетерогенних систем) оцінюється по тому, наскільки стійка дисперсна система, що стабілізована даною ПАР; яку максимальну поверхню $S_{\text{макс}}$ може стабілізувати ПАР при даній концентрації; в яких концентраційних межах ПАР є стабілізатором дисперсних систем. Показником стійкості системи слугує коефіцієнт стійкості $K_{\text{ст}}$ розрахований за кінетичними рівняннями, або за «часом життя» системи.

В процесах одержання аерозолів і зниження міцності ПАР виступає як диспергатор. В процесах гідрофобізації, регулювання росту кристалів, змочування, зняття статичної електрики, інгібування корозії і в мастилах, ПАР виступає як плівкоутворювач. При одержанні дисперсних систем (емульсій, пін, суспензій) ПАР сприяє диспергуванню і стабілізує гетерогенну систему. Флотація і мийна дія включають три прості дії – плівкоутворювання, диспергування і стабілізація.

Тип емульсії визначається різницею енергії взаємодії молекул в фазах (це враховується коефіцієнтом розподілу K_p) і геометрією молекули ПАР.

Отже, усі фізико-хімічні критерії оцінки ПАР можна звести до наступних показників $\Delta\sigma$, $\Delta\cos\theta$, W , Γ , $K_{ст}$, $S_{макс}$, KKM , K_p , геометрія молекули. Ці показники, у свою чергу, одержують за допомогою експериментально визначених констант і залежностей, саме: ізотерм поверхневого натягу для розчинних ПАР і поверхневого тиску для нерозчинних; кутів змочування твердих тіл рідинами та їх залежності від концентрації ПАР; зміною дисперсності з часом. З ізотерм поверхневого натягу розраховують адсорбцію Γ , роботу адсорбції W , граничну адсорбцію $\Gamma_{макс}$, далі $S_{макс}$ за формулою $S_{макс} = CV/\Gamma_{макс}$, де C концентрація ПАР в об'ємі V дисперсійного середовища до емульгування. Ізотерми поверхневого тиску є функцією $\pi = f(S)$, де $S = 1/\Gamma$ – площа, яку молекула займає в моношарі. Слід враховувати, що фізико-хімічні критерії оцінки ефективності ПАР не завжди корелюють з практичними.

2. Основні області використання колоїдних поверхнево-активних речовин

На сьогоднішній день, завдяки своїм очисним, зволожуючим, диспергуючим, піноутворюючим та іншим властивостям ПАР стали незамінними в багатьох сферах використання. Велике значення колоїдних ПАР є і в побуті людини – вони полегшують прання, очистку посуду та різних поверхонь. ПАР змінюють поверхневий натяг розчину, забезпечують краще змочування, надають більшу проникність.

Тому їх використовують у різних сферах:

- *Текстильна промисловість.* ПАР використовують в основному для зняття статичної електрики на волокнах синтетичних тканин та для пришвидшення осадження та фільтрації тканин.
- *Шкіряна промисловість.* Захист шкіряних виробів від легких пошкоджень та злипання.
- *Лакофарбова промисловість.* ПАР використовують для зниження поверхневого натягу, що забезпечує легке проникнення фарбуючого матеріалу в маленькі заглиблення на поверхні, що оброблюються, і їх заповнення з витісненням при цьому звідти іншої речовини (наприклад, води).
- *Паперова промисловість.* ПАР використовують для розведення чорнил і вареної целюлози при переробці використаного паперу. Молекули ПАР адсорбуються на поверхні чорнил. Пігмент стає гідрофобним. Потім повітря пропускається через розчин пігменту і целюлози. Бульбашки повітря адсорбуються на гідрофобній частині ПАР і частинки пігменту чорнил спливають на поверхню (флотація). Або ПАР додають для посилення взаємодії між волокнами паперу або картону.
- *Як мийні засоби.* Колоїдні ПАР є основою мийних засобів, які мають універсальну дію. Основа вживання ПАР – в якості активного компонента мийних і чистильних засобів, мила, для догляду за приміщеннями, посудом, одягом, речами, автомобілями тощо.
- *У косметичці.* Основне застосування ПАР в косметичці – шампуні, де вміст ПАР може досягнути десятків відсотків від загального об'єму. Також ПАР використовуються у зубній пасті, лосьйонах,

тоніках та інших продуктах. Тут ПАР виконують різноманітні функції, наприклад, можуть бути емульгаторами.

- *Металургія.* Емульсії ПАР використовують для змазування прокатних станків з метою зниження тертя та для зменшення корозії металів.
- *Захист рослин.* ПАР широко застосовують в агрономії і сільському господарстві для утворення емульсій, що використовуються для транспортування живлячих компонентів до рослин через мембранні стінки.
- *Харчова промисловість.* ПАР у вигляді емульгаторів (наприклад лецитину) додають для поліпшення смакових якостей морозива, шоколаду, збитих вершків, соусів для салатів та інших страв.
- *У гірничій справі* ПАР застосовують як змочувачі, піноутворювачі та емульгатори (при гідрообезпиленні); флотаційні реагенти, пептизатори, знижувачі твердості (для збагачення руди).
- *Нафтовидобуток.* Використання ПАР дало змогу покращити процес видобутку нафти. Їх застосовують для гідрофобізації приви́бійної зони пласта з метою збільшення нафтовіддачі.
- *Будівництво.* ПАР, що називаються пластифікаторами, додають до цементно-піщаних сумішей і бетонів для зменшення їх водопотреби при збереженні рухливості. Це збільшує кінцеву міцність (марку) затверділого матеріалу, його щільність, морозостійкість, водонепроникність. Також додаючи ПАР знижують міцність матеріалу при різьбі.

- *Медицина.* Катіонні і аніонні ПАР застосовують в хірургії в якості антисептиків. Наприклад, четвертинні амонієві сполуки приблизно в 300 разів ефективніше фенолу по згубній дії відносно мікроорганізмів. Антимікробну дію ПАР пов'язують з їх впливом на проникність клітинних мембран, а також з інгібуючою дією на ферментативні системи мікроорганізмів. Неіоногенні ПАР практично не мають протимікробної дії.
- *Теплоенергетика.* ПАР застосовують для обробки функціональних поверхонь систем теплопостачання, а також робочих поверхонь теплообмінного обладнання з метою підвищення гідрофобності та збільшення крайового кута змочування, що призводить до ряду позитивних ефектів, таких як: багаторазове зниження швидкості протікання корозійних процесів; зменшення гідравлічного опору; видалення відкладень, що накопилися на поверхні обладнання і трубопроводів, і запобігання утворення нових відкладень.

Також міцелярні розчини колоїдних ПАР зараз широко застосовуються в мембранній технології, в біохімії, фотохімії, міцелярному каталізі, в аналітичній хімії, зокрема, в високоефективній рідинній хроматографії та інших областях.

2.1. Змочувальна здатність розчинів поверхнево-активних речовин

Крапля рідини, нанесена на тверду поверхню, приймає певну форму, залежну від властивостей рідкої і твердої фази. Явище, при якому рідина розтікається на поверхні твердого тіла, аж до утворення мономолекулярного шару, називається *повним змочуванням*. Навпаки,

якщо крапля рідини на поверхні твердого тіла приймає мінімальну форму, тобто наближається до форми кулі, рідина не змочує поверхню. Прикладом повного змочування може служити крапля води, нанесена на гладку поверхню скла. Крапля ртуті, опущена на поліровану дерев'яну поверхню, приймає сферичну форму і служить ідеальним прикладом *незмочування*. До такої форми наближається крапля води, опущена на поверхню парафіну. Усі проміжні випадки характеризують неповне змочування. В основі змочування лежать співвідношення між поверхневим натягом на межі поділу трьох фаз: твердої, рідкої і газоподібної.

Змочування супроводжується зменшенням поверхневої енергії і проходить з виділенням тепла. Теплота змочування 1 м^2 поверхні коливається в межах від 0,4 до 40 Дж.

В системі рідина – рідина – тверде тіло має місце вибіркоче змочування однією з рідин твердого тіла. Змочування визначається співвідношенням молекулярних сил, що діють всередині рідини, і сил взаємодії молекул рідини з молекулами твердого тіла. Тому краще буде змочувати та рідина, у якій різниця полярності буде менше.

Додаток до рідин ПАР різко змінює умови виборчого змочування. Теорія виборчого змочування була детально розроблена П. О. Ребіндером, Б. В. Дерягіним та ін.

Виборче змочування водою твердих поверхонь характеризує їх стан. При нанесенні води і полярного вуглеводню на тверду поверхню, залежно від властивостей останньої, можливі два випадки. Якщо поверхня краще змочується водою, така поверхня називається

гідрофільною. До таких матеріалів відносяться скло, кварц, силікати, сульфати, гідрооксиди металів, целюлоза та ін.

Якщо тверде тіло змочується краще вуглеводнями, ніж водою, така поверхня називається *гідрофобною*.

ПАР, розчинені у воді, збільшують змочувальну здатність розчинів. Змочувачами можуть бути також речовини зі слабо вираженими поверхнево-активними властивостями, але здатні до гідратації. Змочувачі цього типу, адсорбуючись на поверхні твердого тіла, покривають його тонкою плівкою. Таке явище носить назву *гідрофілізації поверхні*.

П. О. Ребіндер вважає основною особливістю повноцінних ПАР взаємозв'язок поверхневих і об'ємно-колоїдних властивостей їх водних розчинів. У розведених розчинах, при концентрації нижче ККМ, такі ПАР утворюють на межі поділу фаз шари орієнтованих молекул. На твердій поверхні при такій концентрації ПАР можуть привести до орієнтації вуглеводневої частини молекул назовні, що і призведе до гідрофобізації поверхні, до погіршення змочування її водою.

Змочувальна здатність водних розчинів ПАР залежить від їх структури. Чим більше полярність гідрофільної частини ПАР, тим краще його змочувальна здатність. У рівних умовах концентрації і будови гідрофобної частини максимальну змочувану здатність мають солі вищих карбонових кислот, розгалуженість вуглеводневої гідрофобної частини збільшує змочувальну здатність.

2.2. Емульгуюча здатність поверхнево-активних речовин

Емульсії одержали широке розповсюдження в різних галузях виробництва: виробництво лікарських форм, при нафтопереробці і нафтовидобутку, текстильній, харчовій, лакофарбовій промисловості та ін.

Емульсії – гетерогенні системи, що характеризуються межею поділу рідина – рідина. Рідини, що утворюють емульсію, повинні бути малорозчинні або зовсім нерозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають *емульгатором*. Емульсії поділяються на *прямі і зворотні (обернені)*, тобто на емульсії типу масло у воді і вода в маслі. Іноді їх називають *емульсіями першого роду і другого роду*.

Для одержання стійких емульсій, які відносяться до ліюфобних систем, необхідні стабілізуючі речовини, найчастіше використовують ПАР. У питанні про механізмі стабілізуючої дії ПАР відсутня єдина точка зору, також немає стандартизованих методик її оцінювання. Поверхневу активність мають багато органічних сполук, але не усі вони є ефективними стабілізаторами емульсій. Необхідно розробляти методи, за якими можливо передбачати, які ПАР і як ефективно вони стабілізують дисперсні системи.

В загальному випадку, стабілізуюча здатність ПАР залежить від будови молекули і розташування на поверхні поділу фаз, енергії поверхневого шару, кількості і концентрації ПАР на поверхні. Згідно з сучасними поглядами, руйнування емульсії може відбуватися за двома причинами: коалесценції і молекулярної перегонки маленьких крапель у великі. Однак друга причина, не є основною.

Перешкоджають коалесценції молекули ПАР, що знаходяться на поверхні поділу фаз і при наближенні двох крапель друг до другу захисний шар ПАР запобігає коалесценції. Концентрація ПАР на поверхні повинна бути такою, щоб не утворювалися ділянки поверхні без захисного адсорбційного шару.

В емульсіях типу масло – вода (м/в) гідрофобні частини ПАР орієнтуються вглиб крапель дисперсної фази, а гідрофільні частини енергійно взаємодіють з водою. В цьому випадку гідрофобні частини ПАР повинні бути досить довгими для забезпечення вертикальної орієнтації молекул.

В емульсіях типу вода – масло (в/м) углиб крапель звернені гідрофільні частини молекул ПАР. Вуглеводневі частини орієнтуються назовні крапель, утворюючи сольватні або структуровані моношари.

Характер і тип емульсій визначається хімічної природою застосованих ПАР. За *правилом Банкрофта* емульгатори, більш розчинні у воді, утворюють емульсії типу м/в, а маслорозчинні емульгатори створюють емульсії типу в/м.

Стабілізуюча дія ПАР на емульсії типу м/в пояснюється двома факторами електричними і структурно-механічними.

Електричні заряди виникають на поверхні крапель дисперсної фази, внаслідок адсорбції іонів ПАР. Передбачається, що стабілізація емульсій здійснюється завдяки утворенню подвійних електричних шарів.

З іншого боку, стійкість емульсій стабілізованих ПАР пояснюється структурно-механічними властивостями утворених

захисних адсорбційних шарів. Навколо крапель емульсії створюється шар мікроемульсії колоїдної дисперсності, що являє собою багат шарову структуровану плівку, яка має високу структурну в'язкість і механічну міцність, що здатна стабілізувати емульсію.

Велика кількість ПАР, що мають різну структуру і властивості, ускладнюють вибір якої-небудь певної речовини для тих чи інших цілей. Для оцінки дії і характеристики структури вибору універсального параметра ПАР було зроблено багато спроб, але вони, як і слід було очікувати, не привели до бажаних результатів.

Ефективність емульгатора характеризують спеціальним числом ГЛБ. За цією системою кожен емульгатор характеризується числом ГЛБ, що полегшує вибір його для конкретних умов застосування. Сутність методу визначення ГЛБ полягає в тому, що для багатьох функціональних груп даються показники гідрофільності і олеофільності, а для конкретних ПАР, на підставі цих показників, ГЛБ розраховується за правилом адитивності. Якщо число ГЛБ лежить в межах 3-6, то утворюється емульсія в/м. Емульгатори з числом ГЛБ 8-13 дають емульсію м/в. Змінюючи природу емульгатора і його концентрацію, можна домогтися зворотності фаз емульсії.

Емульгування може бути основним або попутним явищем у багатьох технологічних процесах – мийна дія, флотація та ін. У багатьох випадках приготування емульсій є цільовим процесом. Наприклад, зневоднення сирової нафти, бітумні емульсії, бензинові емульсії, латексні фарби, мастильно-охолоджуючі рідини, засоби для боротьби зі шкідниками сільського господарства, косметичні креми і

лосьйони, лікарські мазі, а також харчові емульсії, маргарин, морозиво і майонез.

2.3. Піноутворююча здатність поверхнево-активних речовин

Утворення піни пов'язано з різною полярністю частин молекули ПАР. При пропусканні повітря або якого-небудь іншого газу через розчин ПАР гідрофобна частина молекули орієнтується в напрямку бульбашки повітря, а гідрофільна – у напрямку розчину. При переміщенні бульбашки на поверхню утворюється подвійний адсорбційний шар (рис. 3.1), що представляє собою піну. Вода, яка міститься між гідрофільними частинами молекул речовини, утворює стійку плівку піни. Піни в чомусь нагадують емульсії, вони являють собою висококонцентровані дисперсії газу в рідині. Розмір бульбашок газу вимірюється мм, але іноді може досягати і см. Бульбашки мають форму кулі, а при надлишку повітряної фази являють собою поліедричні осередки. Товщина плівок порівняна з довжиною світлових хвиль і тому в плівках виявляються кольори веселки.

Стійкість піни пов'язана зі значеннями поверхневого натягу розчинів і адсорбцією в поверхневих шарах. Максимум стабільності піни не збігається з максимумом зниження поверхневого натягу. Найбільша стійкість піни досягається при низьких значеннях поверхневого натягу розчину і середньої швидкості зниження поверхневого натягу при зменшенні концентрації розчину. Найкращі стабілізатори пін не проявляють високу поверхневу активність.

Крім впливу природи і концентрації ПАР в розчині, стійкість піни залежить від температури, в'язкості розчину, присутності

електролітів та інших факторів. Підвищення температури знижує стійкість піни. Це може бути пояснено прискоренням випаровування вологи з поверхні плівки і десорбцією піноутворювача з межі поділу фаз. Підвищення в'язкості розчинів збільшує стійкість пін, а введення в розчин електролітів знижує. З позиції сучасних поглядів фізико-хімічної дії ПАР, стійкість пін є досить цікавим і складним питанням. Як і стійкість емульсій, дія стабілізаторів пін може бути пояснена утворенням подвійних електричних шарів або структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів.

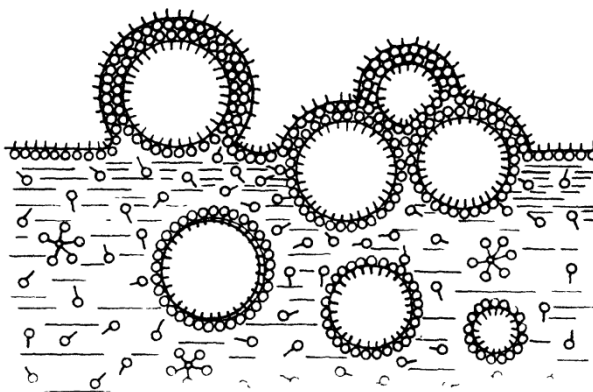


Рис. 6. Схема образования пены.

Рис. 3.1. Схема утворення піни

Ці теорії тісно пов'язані з уявленнями Гіббса про пружність плівок бульбашок піни. Найбільшою пружністю володіють плівки, утворені розчинами ПАР, значення поверхневого натягу яких схильні до змін залежно від концентрації розчинів.

Поверхня плівки бульбашки піни має в різних її місцях неоднаковий натяг. У місцях, де сходяться три плівки, утворюються загальні ребра, в яких рідина має сильно вигнуту поверхню. У цих

місцях виникає знижений гідростатичний тиск, що сприяє відсмоктуванню рідини з плоских частин поверхні бульбашки. Безперервне витікання рідини призводить до зменшення товщини плівки і в кінцевому рахунку, до її руйнування. Роль ПАР в даних умовах зводиться до перерозподілу поверхневого натягу, тобто до підвищення його в розтягнутій ділянці і уповільнення стікання рідини на ребрах. Ці уявлення не пояснюють вплив характеру та концентрації ПАР і природно піддаються критиці сучасними фізико-хімічними школами.

П. О. Ребіндер і його послідовники основну роль в стійкості плівок піни відводять наявності високов'язкого механічно міцного адсорбційного шару.

Високов'язкі адсорбційні шари утворюються лише в умовах присутності в розчинах ПАР. Ці шари перешкоджають стіканню рідини в плівці і надають їй високу механічну міцність. ПАР можуть переходити в плівку піни у великих кількостях, ніж в адсорбційні шари на межі поділу фаз вихідного розчину. Наявність плівки піни сприяє безперервному обміну діфільних молекул між розчином і дотичними з ним поверхнями плівки. Утворюється тиксотропна структура, що підвищує в'язкість нижньої частини плівки і це збільшує стабільність піни.

Б. В. Дерягін пояснює стійкість піни виникненням розклинювального тиску під дією подвійних електричних шарів. Подвійні електричні шари утворюють іони ПАР в розчині близько обох поверхонь плівки.

Піноутворююча здатність розчинів ПАР характеризується висотою або об'ємом піни над поверхнею розчину і стійкістю її за певний проміжок часу.

Практично найбільш зручно визначати піноутворюючу здатність по Россу і Майлсу. Спосіб заснований на вимірюванні висоти стовпа піни в часі, що утворюється шляхом вільного падіння струменя випробуваного розчину.

Для деяких спеціальних цілей (наприклад, пожежогасіння) вимірюється стійкість струменя піни при різних тисках.

Теорія піноутворення і практичне застосування пін висвітлено в монографії Бікермана.

2.4. Поверхнево-активні речовини як компоненти лікарських композицій

Аніоноактивні ПАР завдяки високій змочувальній та емульгуючій здатності використовуються для одержання стійких лікарських систем. Зокрема, емульсії, отримані на основі аніоноактивних емульгаторів, майже завжди стійкі у слабколужному або нейтральному середовищі, нестабільні в кислому середовищі і в присутності електролітів.

Катіоноактивні ПАР мають високу бактерицидну активність, їх дія практично не залежить від мікробної контамінації й проявляється в широкому діапазоні рН середовища. Саме цією властивістю катіонних ПАР обумовлене їх застосування в клінічній хірургії як дезінфектантів і стерилізуючих агентів. Із цієї групи сполук практичне застосування у фармації знаходять бензалконій хлорид, цетилпіридиній хлорид, етоній та ін.

Неіоногенні ПАР порівняно з іншими ПАР найбільш індіферентні стосовно організму. До цього класу ПАР відносять похідні вищих жирних спиртів й кислот, складні етери гліколів і жирних кислот, спени (етери вищих жирних кислот і сорбіту). Найчастіше неіоногенні емульгатори використовують у вигляді поліоксиетиленгліколевих етерів вищих жирних спиртів, кислот і спенів. У цю ж групу входять жирозукори, які залежно від будови молекул можуть виконувати роль емульгаторів в емульсіях першого і другого роду. Найбільше застосування у фармації знайшли такі неіоногенні емульгатори: Твін-80, препарат ОС-20, пентол, емульгатор Т-2, МГД, спирти та ін.

Амфотерні ПАР можна поділити на дві основні групи: білки (желатин, желатоза, казеїн, казеїнат натрію) і ліпіди (лецитин, бетаїн, кефалін, стерини). Однак через легке ураження мікроорганізмами дана група емульгаторів має досить обмежене застосування.

Крім використання в якості емульгаторів і стабілізаторів, ПАР застосовуються і як солюбілізатори, що збільшують розчинність важкорозчинних або практично нерозчинних речовин, утворюючи стабільні, термодинамічно стійкі водні лікарські системи.

2.5. Мийна дія колоїдних поверхнево-активних речовин

Найважливішою областю застосування колоїдних ПАР є використання їх в якості мийних засобів. Звичайні забруднення, які осідають на поверхні волокон тканин – це багатокomпонентна суміш рідких (масляних) і/або твердих (пил, кіптява) речовин, які утворюють іноді сильно структуровану систему. У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому відмивання забруднених тканин навіть при

нагріванні і механічному впливі (в тому числі ультразвуковій обробці) здійснюється з великими труднощами, якщо не застосовувати мийних засобів. В якості таких засобів (детергентів) використовують, перш за все, вже згадувані мила – натрієві та калієві солі алкілкарбонових кислот (наприклад, $C_nH_{2n+1}COONa$) та інші аніонні ПАР того ж типу. Однак, у зв'язку з тим, що в кислому середовищі ці солі перетворюються в малорозчинні алкілкарбонові кислоти, а в жорсткій воді в осад випадають кальцієві і магнієві солі алкілкарбонових кислот, більш універсальними та ефективними засобами для прання виявилися алкілсульфати і алкілсульфонати, які складають основу сучасних широко застосовуваних пральних порошків.

Практика показала, що хорошими детергентами є сполуки з 10-18 атомами Карбону у вуглеводневому радикалі, тобто саме ті ПАР, яким притаманна висока поверхнева активність і здатність до міцелоутворення (за П. О. Ребіндером, це – «повноцінні ПАР»). При цьому взаємозв'язок поверхневих і об'ємних властивостей в розчинах цих ПАР такий, що значення максимальної адсорбції $\Gamma_{\text{макс}}$ на межі поділу вода – повітря часто досягаються вже при концентраціях, що становлять всього 10-30 % від значення ККМ. Для відриву масляної краплі від твердої поверхні, тобто для утворення вільної твердої поверхні, повинна виконуватися умова $\Delta G \leq 0$, що відповідає співвідношенню:

$$\sigma_{\text{м/в}} + \sigma_{\text{т/в}} - \sigma_{\text{т/м}} \leq 0 \quad (3.1)$$

Розглянемо основні фактори, які забезпечують мийну дію таких ПАР.

1. Важливою умовою відмивання тканин є хороше змочування їх поверхонь мийною рідиною і, зокрема, проникнення води в тонкі капіляри. Це досягається зниженням значення поверхневого натягу води (зазвичай на 30-40 мДж /м²) при додаванні ПАР.

2. Молекули (іони) мила, адсорбуються на поверхні волокна і на твердих і рідких частинках забруднень, формують добре гідратований адсорбційний шар. Це створює передумови для відриву від поверхні волокна частинок забруднень і подальшого їх дроблення. При цьому виборче змочування волокон тканини призводить до «відтискування» масляних забруднень з поверхні, що очищується.

3. Диспергуюча дія ПАР зводиться до додання агрегативної стійкості твердим та рідким (масляним) частинкам забруднень, тобто до суспендування і емульгування, відповідно. ПАР, що знаходиться в розчині, адсорбується на цих частинках, які вже відірвалися від поверхні тканини; і адсорбційні шари, що виникають, ускладнюють повторне злипання частинок до поверхні волокна. У свою чергу, ліофілізація поверхні запобігає ресорбції забруднень.

4. Іонні колоїдні ПАР є потужними піноутворювачами, що стабілізують піну. Спінювання ж сприяє як механічному виносу, так і флотації забруднень.

5. Ймовірно, забруднення масляного характеру можуть солюбілізуватися всередині міцел ПАР. Така точка зору природна, оскільки мийна дія спостерігається лише при концентраціях вище ККМ. Висловлювалася думка, що солюбілізація і є головним

чинником мийної дії ПАР. Разом з тим, при подальшому підвищенні концентрації ПАР, понад ККМ, практично не спостерігається посилення мийної дії, і це дозволяє вважати, що остання визначається лише концентрацією мономерів, а міцели грають роль «депо», відшкодовуючи спад мономерів ПАР, які витрачаються на змочування, диспергування, піноутворення та ін.

Як бачимо, хоча механізми мийної дії різноманітні, але всі вони зумовлені високою поверхневою активністю колоїдних ПАР, що виявляється у високій адсорбційній здатності, а також діфільності, що створює умови для міцелоутворення. У синтетичних мийних засобах, що застосовуються на практиці, вміст ПАР становить менше половини маси. В основному це алкілсульфати, а також неіоногенні ПАР (оксиетильовані спирти) і невелика кількість алкіламінів. У таких системах утворюються змішані міцели, які складаються з ПАР різних типів. Іншу частину маси становлять різні добавки, які покращують мийну дію колоїдних ПАР. Поліфосфат натрію додається для пом'якшення води шляхом зв'язування іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , а також для стабілізації частинок забруднень. Буферна суміш з карбонату і силікату натрію дозволяє регулювати значення рН і тим самим впливати на набухання волокон тканин. При пранні вовняних тканин оптимальним є значення рН 7-8, а при пранні бавовняних тканин – рН 9-10. Застосовуються також добавки сульфату натрію і бентонітових глин (останні ще в давнину самі по собі вживалися як мийний засіб); карбоксиметилцелюлоза забезпечує ліофілізацію поверхонь. У деяких випадках додаються спеціальні відбілюючі речовини, а ферменти вводяться в мікрокапсульованому стані з

метою гідролізу білкових забруднень. Склад тих чи інших мийних засобів визначається, перш за все, умовами застосування і завданнями відмивання. Так, знежирення поверхні, що очищається, небажано, якщо мова йде про косметичні мила. Інший приклад: хоча надлишок неіоногенних ПАР знижує піноутворення, особливо при нагріванні (коли дегідратація оксиетиленових ланцюжків веде до дестабілізації міцел), подібні склади мийних засобів оптимальні для застосування в автоматичних пральних машинах, де зайва піна небажана. Випускаються також шампуні з різним складом – в залежності від властивостей волосся, для відмивання яких вони рекомендуються. У техніці застосовують різноманітні спеціальні склади, наприклад, для відмивання двигунів від забруднень, масла і нагару та для відмивання твердих поверхонь різних типів. Для технічних цілей ПАР можуть застосовуватися при рН понад 11, іноді – в суміші з органічними розчинниками. Катіонні ПАР використовують як ефективні бактерицидні засоби, наприклад, для відмивання котлів та інших ємностей на підприємствах громадського харчування для дезінфекції лікарняних приміщень та інше. Синтетичні миючі засоби випускаються промисловістю у вигляді порошків, гелів або паст.

Список рекомендованої літератури

1. Corrigan O. I., Healy A. M. Surfactants in Pharmaceutical Products and Systems. In: Encyclopedia of Pharmaceutical Technology. Marcel Dekker, 2002. – P. 2639-2653.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М. Ю. Плетнева. – Фирма Кламель, 2002. 768 с.

3. Шевердяев, О. Н., Белов П. С., Шкитов А. М. Поверхностно-активные вещества. Свойства, технология, применение, экологические проблемы. – М. : Изд-во ВЗПИ, 1992. 172 с.
4. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М : Наука, 1991. 251 с.
5. Плетнев М. Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М : Химия, 1990. 272 с.
6. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пос. для вузов. – Ленинград : Химия, 1988. 200 с.
7. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. – Ленинград : Химия, 1981. 304 с.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте показники фізико-хімічних властивостей систем, до складу яких входять ПАР.
2. Яким чином відбувається оцінка ефективності дії ПАР?
3. Які основні процеси базуються на адсорбційній здатності ПАР?
4. Що слід розуміти під стабілізацією і дестабілізацією дисперсних систем?
5. Що характеризує крайовий кут змочування?
6. Назвіть відомі вам області застосування колоїдних ПАР.
7. На чому засноване застосування ПАР як стабілізаторів дисперсних систем? Наведіть приклади.
8. Охарактеризуйте змочувальну здатність розчинів ПАР.
9. Що таке прямі і зворотні емульсії? Як здійснюється їх стабілізація?

10. Що вам відомо про механізм мийної дії ПАР? Що являють собою мила та пральні порошки, які надходять у продаж?

11. Наведіть основні фактори, які забезпечують мийну дію ПАР.

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. *Самоорганізація являє собою процес,*

а) в якому неупорядкована система вже існуючих компонентів утворює організовану структуру (одиниця наступного якісного рівня) або шаблон як наслідок конкретної локальної взаємодії між самими компонентами, без зовнішнього втручання (зміна зовнішніх умов не може стимулювати або подавляти дію);

б) в якому неупорядкована система вже існуючих компонентів утворює організовану структуру (одиниця наступного якісного рівня) або шаблон як наслідок конкретної локальної взаємодії між самими компонентами, без зовнішнього втручання (зміна зовнішніх умов може стимулювати або подавляти дію);

в) в якому упорядкована система вже існуючих компонентів утворює організовану структуру (одиниця наступного якісного рівня) або шаблон як наслідок конкретної локальної взаємодії між самими компонентами, без зовнішнього втручання (зміна зовнішніх умов може стимулювати або подавляти дію);

г) в якому неупорядкована система вже існуючих компонентів не утворює організовану структуру (одиниця наступного якісного рівня) або шаблон без зовнішнього втручання (зміна зовнішніх умов може стимулювати або подавляти дію).

2. *Коли конститутивні компоненти є молекулами, процес називається*

- а) молекулярною самоорганізацією або самозбіркою;
- б) супрамолекулярною самоорганізацією або самозбіркою;
- в) молекулярною самоорганізацією і не є самозбіркою;
- г) супрамолекулярною самоорганізацією і не є самозбіркою.

3. *Самозбірку в класичному сенсі можна визначити як*

- а) спонтанну і незворотну організацію молекулярних одиниць у впорядковані структури утворених шляхом нековалентних взаємодій;
- б) спонтанну і зворотну організацію молекулярних одиниць у впорядковані структури утворених шляхом нековалентних взаємодій;
- в) спонтанну і незворотну організацію молекулярних одиниць у впорядковані структури утворених шляхом ковалентних взаємодій;
- г) спонтанну і зворотну організацію молекулярних одиниць у впорядковані структури утворених шляхом ковалентних взаємодій.

4. *Самоорганізуюча наноструктура являє собою об'єкт,*

- а) який не виникає в результаті упорядкування та агрегації окремих нанорозмірних об'єктів, керуючись деяким фізичним принципом;
- б) який не виникає в результаті упорядкування та агрегації окремих нанорозмірних об'єктів, не керуючись деяким фізичним принципом;
- в) який виникає в результаті упорядкування та агрегації окремих нанорозмірних об'єктів, керуючись деяким фізичним принципом;
- г) який не виникає в результаті упорядкування та агрегації окремих мікророзмірних об'єктів, керуючись деяким фізичним принципом.

5. *Найбільш поширені приклади самозбірки в макроскопічному масштабі можна побачити*

- а) на межі поділу між газами і твердими речовинами, в яких молекули знаходяться на нанорівні у вертикальному напрямку і поширюються на великі відстані в поперечному напрямку;
- б) на межі поділу між газами і рідинами, в яких молекули знаходяться на мікрорівні у вертикальному напрямку і поширюються на великі відстані в поперечному напрямку;
- в) на межі поділу між газами і рідинами, в яких молекули знаходяться на нанорівні у вертикальному напрямку і поширюються на великі відстані в поперечному напрямку;
- г) на межі поділу між рідинами, в яких молекули знаходяться на нанорівні у вертикальному напрямку і поширюються на великі відстані в поперечному напрямку.

6. Процеси самоорганізації

- а) не можна контролювати і аналізувати за допомогою самих компонентів або за допомогою зовнішнього спостереження;
- б) можна контролювати і аналізувати за допомогою зовнішнього спостереження;
- в) можна контролювати і не можна аналізувати за допомогою самих компонентів або за допомогою зовнішнього спостереження;
- г) можна контролювати і аналізувати за допомогою самих компонентів або за допомогою зовнішнього спостереження.

7. Характеристиками системи в рамках синергетики є

- а) система відкрита (наявність обміну енергією або речовиною з навколишнім середовищем); містить необмежене число елементів (підсистем); стаціонарний стійкий режим системи, в якому елементи взаємодіють хаотично (некогерентно);

б) система відкрита (наявність обміну енергією або речовиною з навколишнім середовищем); містить невелике число елементів (підсистем); стаціонарний стійкий режим системи, в якому елементи взаємодіють хаотично (некогерентно);

в) система замкнута; містить необмежене число елементів (підсистем); стаціонарний стійкий режим системи, в якому елементи взаємодіють хаотично (некогерентно);

г) система відкрита (наявність обміну енергією або речовиною з навколишнім середовищем); містить необмежене число елементів (підсистем); не стаціонарний режим системи.

8. *Жан-Марі Лен, засновник супрамолекулярної хімії, ввів терміни «самоорганізація» і «самозбірка»,*

а) внаслідок необхідності опису явищ упорядкування в системах різних сполук при рівноважних умовах, зокрема утворення ДНК;

б) внаслідок необхідності опису явищ розупорядкування в системах високомолекулярних сполук при нерівноважних умовах, зокрема утворення ДНК;

в) внаслідок необхідності опису явищ упорядкування в системах високомолекулярних сполук при рівноважних умовах, зокрема утворення ДНК;

г) внаслідок необхідності опису явищ упорядкування в системах різних сполук при нерівноважних умовах, зокрема утворення ДНК.

9. *Феномен упорядкування в рівноважних умовах часто визначають як*

а) не консервативна самоорганізація;

б) консервативне розупорядкування;

- в) консервативна самоорганізація;
- г) фазові переходи.

10. *Континуальна самоорганізація для індивідуальних (мікро-) систем визначається,*

- а) як саморозвиток системи, що відбувається за рахунок внутрішньої корисної роботи проти рівноваги;
- б) як саморозвиток системи, що відбувається не за рахунок зовнішньої корисної роботи проти рівноваги;
- в) тим, що не є саморозвитком системи і відбувається за рахунок внутрішньої корисної роботи проти рівноваги;
- г) як саморозвиток системи, що не відбувається за рахунок зовнішньої роботи.

11. *У межах колоїдної хімії виникли і розвиваються нові напрямки:*

- а) колоїдна хімія нанодисперсних систем, хімічні реакції в колоїдних мікрореакторах, самоорганізовані поверхневі колоїдні структури;
- б) колоїдна хімія нанодисперсних систем (з частинками розміром кілька нанометрів), хімічні реакції в колоїдних мікрореакторах (міцелярних системах і мікроемульсіях), самоорганізовані колоїдні структури (поверхневі та об'ємні);
- в) колоїдна хімія нанодисперсних систем, фізичні взаємодії в колоїдних мікрореакторах, самоорганізовані колоїдні структури;
- г) колоїдна хімія дисперсних систем з частинками розміром кілька мікрометрів), хімічні реакції в колоїдних мікрореакторах (міцелярних системах і мікроемульсіях), самоорганізовані колоїдні структури (поверхневі та об'ємні).

12. *Періодичними колоїдними структурами (ПКС) називаються*

- а) неупорядковані утворення, які утворюються при дальній взаємодії частинок, що призводить до формування ансамблів;
- б) упорядковані утворення, які утворюються при близькій взаємодії частинок, що призводить до формування ансамблів;
- в) неупорядковані утворення, які утворюються при близькій взаємодії частинок, що призводить до формування ансамблів;
- г) упорядковані утворення, які утворюються при дальній взаємодії частинок, що призводить до формування ансамблів.

13. *Утворення періодичних колоїдних структур пояснює*

- а) теорія стійкості гідрофобних золів – теорія ДЛФО (теорія Б. В. Дерягіна, Л. Д. Ландау, Е. Фервея та Т. Овербека);
- б) теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра;
- в) теорія будови подвійного електричного шару Штерна;
- г) теорія кінетики утворення нової фази Веймарна.

14. *До періодичних колоїдних структур (ПКС) відносяться:*

- а) шари Шиллера, тактоїди, біконтинуальні дисперсні системи, кільця і шари Лізеганга, розчини ПАР;
- б) шари Шиллера, тактоїди, біконтинуальні дисперсні системи, кільця і шари Лізеганга, розведені емульсії;
- в) шари Шиллера, тактоїди, біконтинуальні дисперсні системи, кільця і шари Лізеганга;
- г) шари Шиллера, тактоїди, біконтинуальні дисперсні системи, кільця і шари Лізеганга, розведені суспензії.

15. *Цілком термодинамічно стійкими колоїдно-дисперсними системами є*

- а) лише молекулярні розчини високомолекулярних сполук в «хороших» розчинниках, міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії;
- б) лише молекулярні розчини високомолекулярних сполук в «хороших» розчинниках, міцелярні розчини колоїдних ПАР і емульсії;
- в) лише молекулярні розчини високомолекулярних сполук в будь-яких розчинниках, міцелярні розчини колоїдних ПАР і мікроемульсії;
- г) лише молекулярні розчини високомолекулярних сполук (ВМС) в «хороших» розчинниках, міцелярні розчини колоїдних ПАР, емульсії і піни.

16. Термодинамічні властивості розчинів ВМС зумовлені

- а) незначною гнучкістю ланцюгів макромолекул, які володіють великим числом конформацій, що підтверджено даними рентгенівських досліджень;
- б) гнучкістю ланцюгів макромолекул, які не утворюють конформації, що підтверджено даними рентгенівських досліджень;
- в) гнучкістю ланцюгів макромолекул, які володіють великим числом конформацій, що підтверджено даними рентгенівських досліджень;
- г) гнучкістю ланцюгів макромолекул, які володіють великим числом конформацій, але це не підтверджено даними рентгенівських досліджень.

17. Термін “Поверхнево-активні речовини” використовують до специфічних речовин, які мають

- а) невелику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх будови;

- б) велику поверхневу активність по відношенню до води, що не є наслідком їх будови;
- в) велику поверхневу активність по відношенню до води, що є наслідком їх будови;
- г) невелику поверхневу активність по відношенню до води, що не є наслідком їх будови.

18. Внаслідок здатності утворювати асоціати ПАР називаються

- а) «асоціативними ПАР», або «ПАР, що асоціюються самостійно»;
- б) «детергентами» або «тензидами»;
- в) «напівколоїдами» або «семіколоїдами»;
- г) «асоціативними ПАР» або «детергентами».

19. Критерій ліофільності П. О. Ребіндера – Є. Д. Щукіна – самочинне відщеплення від макрофази частинок розміром d виявляється можливим

- а) якщо робота, яка витрачається на утворення нової поверхні поділу фаз, не компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок у тепловому русі;
- б) якщо енергія, яка поглинається при утворенні нової поверхні поділу фаз, компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок у тепловому русі;
- в) якщо робота, яка витрачається на утворення нової поверхні поділу фаз, компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок, що виникають у тепловому русі;
- а) якщо енергія, яка поглинається при утворенні нової поверхні поділу фаз, компенсується виграшем енергії за рахунок участі частинок у тепловому русі.

20. Розчини ПАР з середніми концентраціями – системи, які можна віднести до

а) мікрогетерогенних дисперсій (для яких, як відомо,

$D \approx 10^5 - 10^7 \text{ м}^{-1}$);

б) грубодисперсних систем (для яких, як відомо, $D \approx 10^4 \text{ м}^{-1}$);

а) макродисперсних систем (для яких, як відомо, $D \approx 10^3 \text{ м}^{-1}$).

г) ультрамікрогетерогенних дисперсій (для яких, як відомо, $D \approx 10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$).

21. Молекула ПАР побудована тільки з

а) двох полярних груп;

б) двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала;

в) двох неполярних вуглеводневих радикалів;

г) з трьох неполярних вуглеводневих радикалів.

22. Катіонні ПАР при дисоціації у воді

а) утворюють позитивно заряджені поверхнево-активні іони;

б) утворюють негативно заряджені поверхнево-активні іони;

в) утворюють незаряджені поверхнево-активні частинки;

г) не утворюють поверхнево-активні іони.

23. До катіонних ПАР відносяться

а) натрій стеарат;

б) білки;

в) додецилтриметиламонію хлорид;

г) оксиетильовані алкілфеноли.

24. Димерні ПАР називають ПАР-близнюками або біс-ПАР. Їх молекулу можна уявити як

- а) дві діфільні молекули, з'єднані містком;
- б) везикули і рідкокристалічні фази;
- в) дві діфільні молекули, не з'єднані містком;
- г) дві діфільні молекули, з'єднані киснем.

25. Властивістю димеризованих ПАР є те, що міцелоутворення в їх розчинах починається

- а) при концентраціях на два порядки нижче, ніж для відповідних «мономерних» ПАР;
- б) при концентраціях на порядок нижче, ніж для відповідних «мономерних» ПАР;
- в) при концентраціях на порядок вище, ніж для відповідних «мономерних» ПАР;
- г) при концентраціях на два порядки вище, ніж для відповідних «мономерних» ПАР.

26. До магнітних ПАР відносяться

- а) іонні ПАР, в яких не спостерігається електростатична взаємодія між металевим протиіоном і групою ПАР; координовані ПАР, де іон металу хелатується головною групою ПАР; ковалентно пов'язані ПАР, де метал ковалентно пов'язаний з групою ПАР;
- б) іонні ПАР, в яких спостерігається електростатична взаємодія між металевим протиіоном і групою ПАР; координовані ПАР, де іон металу хелатується головною групою ПАР; ковалентно не пов'язані ПАР, де метал ковалентно не пов'язаний з групою ПАР;

в) іонні ПАР, в яких спостерігається електростатична взаємодія між металевим протиіоном і групою ПАР; не координовані ПАР, де іон металу не хелатується головною групою ПАР; ковалентно пов'язані ПАР, де метал ковалентно пов'язаний з групою ПАР;

г) іонні ПАР, в яких спостерігається електростатична взаємодія між металевим протиіоном і групою ПАР; координовані ПАР, де іон металу хелатується головною групою ПАР; ковалентно пов'язані ПАР, де метал ковалентно пов'язаний з групою ПАР.

27. Біорозкладання (біодеградація) – процес, що виконується в природі бактеріями. В результаті

а) хімічних реакцій молекула ПАР перетворюється в діоксид Карбону, воду і оксиди інших елементів;

б) ферментативних реакцій молекула ПАР не перетворюється в діоксид Карбону, воду і оксиди інших елементів;

в) будь-яких реакцій молекула ПАР перетворюється в діоксид Карбону, воду і оксиди інших елементів;

г) ферментативних реакцій молекула ПАР перетворюється в діоксид Карбону, воду і оксиди інших елементів.

28. Міцелярні системи – ліофільні ультрамікрогетерогенні дисперсні системи, в яких

а) дисперсна фаза представлена асоціатами молекул ПАР – міцелами, розподіленими в рідкому дисперсійному середовищі;

б) дисперсна фаза представлена асоціатами молекул ПАР – міцелами, розподіленими в твердому дисперсійному середовищі;

в) дисперсна фаза представлена молекулами ПАР, розподіленими в рідкому дисперсійному середовищі;

а) дисперсна фаза представлена молекулами ПАР, розподіленими в газовому дисперсійному середовищі.

29. *Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – це концентрація,*

а) вище за котру у розчині самочинно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в ультрамікрогетерогенну систему;

б) нижче за котру у розчині самочинно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в ультрамікрогетерогенну систему;

в) вище за котру у розчині самочинно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в мікрогетерогенну систему;

г) нижче за котру у розчині самочинно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в мікрогетерогенну систему.

30. *Під міцелою ПАР розуміють*

а) певну кількість частинок дисперсної фази на поверхні розчину ПАР;

б) агрегат діфільних молекул, ліофобні групи яких не з'єднані одна з одною і утворюють ядро міцели, а ліофільні розташовані навколо;

в) діфільні молекули, ліофобні групи яких з'єднані одна з одною, а ліофільні звернені до відповідного розчинника;

г) агрегат молекул, ліофільні групи яких з'єднані одна з одною і утворюють ядро міцели, а ліофобні звернені до відповідного розчинника.

31. *Ступінь асоціації ПАР в міцелярному розчині характеризується*

а) радіусом міцел;

б) густиною міцел;

в) числом агрегації;

г) природою ПАР

32. Після певної концентрації ПАР в розчині відбувається процес

а) коагуляції;

б) седиментації;

в) міцелоутворення;

г) реопексії.

33. Залежність ККМ від довжини вуглеводневого радикала описується рівнянням

а) Коріна;

б) Клевенса;

в) Шишковського;

г) Гіббса.

34. ККМ двох близьких гомологів ПАР у воді співвідносяться як

а) $(ККМ)_{n+1}/(ККМ)_n > 1$;

б) $(ККМ)_{n+1}/(ККМ)_n < 1$;

в) $\frac{(ККМ)_{n+1}}{(ККМ)_n} = 1$;

г) $\frac{(ККМ)_{n+1}}{(ККМ)_n} = 0$.

35. При збільшенні концентрації електроліту значення ККМ іоногенних ПАР в водних розчинах

а) підвищується;

б) знижується;

в) не змінюється;

г) значно зменшується.

36. Оптичну активність (здатність обертати площину поляризації лінійно поляризованого світла) мають

а) розчинені речовини, в молекулах яких є центр і площа симетрії;

б) нерозчинені речовини, в молекулах яких немає ні центру, ні площини симетрії, тобто речовини, що володіють хіральністю;

в) розчинені речовини, в молекулах яких немає ні центру, ні площини симетрії, тобто речовини, що володіють хіральністю;

г) розчинені речовини, в молекулах яких немає центру симетрії, тобто речовини, що не володіють хіральністю.

37. В рамках псевдофазної моделі міцелоутворення аналогічне

- а) фазовому переходу, і міцели представляють собою в системі нову фазу – псевдофазу;
- б) фазовому переходу, але міцели не утворюють нову фазу;
- в) хімічної реакції і міцели представляють собою в системі псевдофазу;
- г) квазіхімічної реакції і підпорядковується закону діючих мас.

38. *Міцелоутворення –*

- а) кооперативний процес, який не включає асоціативно-дисоціативні рівноваги;
- б) не кооперативний процес, який включає швидкі асоціативно-дисоціативні рівноваги;
- в) кооперативний процес, який включає швидкі асоціативно-дисоціативні рівноваги;
- г) не рівноважний кооперативний процес.

39. *Перетворенню сферичних міцел в анізотричні для іоногенних ПАР сприяє*

- а) концентрація ПАР, природа протиіона, добавки електролітів, тиск;
- б) концентрація ПАР, природа протиіона, добавки електролітів, температура;
- в) концентрація ПАР, природа протиіона, добавки електролітів, зовнішні умови;
- г) концентрація ПАР, природа протиіона, добавки електролітів.

40. *Область концентрацій, в якій відбувається перетворення сферичних міцел в анізотричні, називають*

- а) «першою критичною концентрацією міцелоутворення» і позначають як ККМ₂;

б) «другою критичною концентрацією міцелоутворення» і позначають як $ККМ_2$;

в) «першою концентрацією міцелоутворення» при великій концентрації ПАР і не позначають;

г) «другою критичною концентрацією міцелоутворення» і позначають як $ККМ_1$.

41. Залежно від природи компонентів змішаної системи ПАР можуть спостерігатися такі поведінки суміші:

а) ідеальна поведінка, антагонізм (посилення дії суміші по відношенню до якоїсь властивості системи в порівнянні з дією її індивідуальних компонентів) або синергізм (зворотне явище);

б) неідеальна поведінка, антагонізм (ослаблення дії суміші по відношенню до якоїсь властивості системи в порівнянні з дією її індивідуальних компонентів) або синергізм (зворотне явище);

в) ідеальна поведінка, антагонізм (ослаблення дії суміші по відношенню до якоїсь властивості системи в порівнянні з дією її індивідуальних компонентів) або синергізм (зворотне явище);

г) неідеальна поведінка, антагонізм (посилення дії суміші по відношенню до якоїсь властивості системи в порівнянні з дією її індивідуальних компонентів) або синергізм (зворотне явище);

42. Взаємодію ПАР у змішаних міцелах можна оцінювати

а) за величиною відносного пересичення в системі;

б) за величиною параметра міжмолекулярної взаємодії;

в) за величиною електрокінетичного потенціалу;

а) за величиною параметра адсорбційної взаємодії.

43. При взаємодії молекул і іонів ПАР з водорозчинними полімерами та білками утворюються самоорганізовані структури

- а) при концентрації ПАР $C^* < KKM$;
- а) при концентрації ПАР $C^* \pm KKM$;
- а) при концентрації ПАР $C^* > KKM$;
- а) при концентрації ПАР $C^* = 0$.

44. Полімери в суміші з ПАР утворюють змішані міцели, що

- а) залежить від довжини вуглеводневого радикала і розподілу електричних зарядів уздовж нього;
- б) не залежить від довжини вуглеводневого радикала і розподілу електричних зарядів уздовж нього;
- в) залежить від довжини вуглеводневого радикала і не залежить від розподілу електричних зарядів уздовж нього;
- г) не залежить від довжини вуглеводневого радикала і залежить від розподілу електричних зарядів уздовж нього.

45. Гідрофобними взаємодіями називають

- а) неспецифічні взаємодії, що викликають виштовхування неполярних молекул з води і мають ентропійну природу;
- б) специфічні взаємодії, що не викликають виштовхування неполярних молекул з води і мають ентропійну природу;
- в) специфічні взаємодії, що викликають виштовхування неполярних молекул з води і мають ентальпійну природу;
- г) специфічні взаємодії, що викликають виштовхування неполярних молекул з води і мають ентропійну природу.

46. Для багатьох практичних застосувань колоїдної хімії важливо регулювати гідрофобні взаємодії. Для цієї мети використовуються

- а) підвищення температури, додавання електролітів, додавання неелектролітів, додавання ПАР;
- б) зниження температури, додавання електролітів, додавання неелектролітів, додавання ПАР;
- в) підвищення температури, додавання електролітів, додавання неелектролітів, додавання поліелектролітів;
- г) підвищення температури, додавання електролітів, додавання алканів, додавання ПАР.

47. Солюбілізацією називають

- а) явище виключення зі складу міцел третього компонента, нерозчинного або слабозчинного в дисперсійному середовищі;
- б) явище включення до складу міцел третього компонента, розчинного в дисперсійному середовищі;
- в) явище включення до складу міцел третього компонента, нерозчинного або слабозчинного в дисперсійному середовищі;
- г) явище виключення зі складу міцел третього компонента, розчинного в дисперсійному середовищі.

48. Солюбілізуюча здатність ПАР

- а) зростає, коли знижується гідрофобність молекул ПАР;
- б) зростає, коли концентрація ПАР в розчині знижується;
- в) зростає, коли ті чи інші зміни молекулярної структури призводять до підвищення гідрофобності молекул ПАР, і, отже, олеофільності утворених ними міцел;
- г) знижується, коли ті чи інші зміни молекулярної структури призводять до підвищення гідрофобності молекул ПАР, і, отже, олеофільності утворених ними міцел.

49. *Явище солюбілізації має практичне значення для*

- а) міцелярного каталізу, синтезу неорганічних речовин, мийної дії мила, синтезу наночастинок різних матеріалів;
- б) синтезу колоїдних дисперсій полімерів – латексів, мийної дії мила, синтезу наночастинок різних матеріалів та ПАР;
- в) міцелярного каталізу, синтезу колоїдних дисперсій різних полімерів, мийної дії мила;
- г) міцелярного каталізу, синтезу колоїдних дисперсій полімерів – латексів, мийної дії мила, синтезу наночастинок різних матеріалів.

50. *Мікроемульсії – це багатокомпонентні двофазні системи,*

- а) що містять компоненти, які змішуються, такі як масло і вода а також містять деяку кількість ПАР;
- б) що не містять компоненти, які не змішуються, такі як масло і вода а також містять деяку кількість ПАР;
- в) що містять компоненти, які не змішуються, такі як масло і вода а також містять деяку кількість ПАР;
- г) що містять компоненти, які не змішуються, такі як масло і вода і не містять ПАР.

51. *Основні процеси, що базуються на адсорбційній здатності ПАР, можуть розглядатися як складові із елементарних актів:*

- а) диспергування, плівкоутворення, стабілізація, піноутворення;
- б) диспергування, плівкоутворення, стабілізація;
- в) адсорбція, диспергування, плівкоутворення, стабілізація;
- г) диспергування, утворення дисперсної системи, плівкоутворення, стабілізація.

52. *Повне змочування це*

- а) явище, при якому рідина не розтікається на поверхні твердого тіла;
- б) явище, при якому рідина не повністю розтікається на поверхні твердого тіла;
- в) явище, при якому рідина розтікається на поверхні твердого тіла аж до утворення мономолекулярного шару;
- г) явище, при якому рідина утворює каплі на поверхні твердого тіла.

53. *Змочування супроводжується*

- а) збільшенням поверхневої енергії і виділенням тепла;
- б) зменшенням поверхневої енергії і поглинанням тепла;
- в) збільшенням поверхневої енергії і поглинанням тепла;
- г) зменшенням поверхневої енергії і отже, виділенням тепла.

54. *Рідини, що утворюють емульсію, повинні бути*

- а) розчинні або нерозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор;
- б) малорозчинні або зовсім нерозчинні одна в одній і в системі має бути ПАР;
- в) малорозчинні або зовсім нерозчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають емульгатором;
- г) розчинні одна в одній і в системі має бути стабілізатор, який в цьому випадку називають емульгатором.

55. *Стабілізуюча дія ПАР на емульсії типу м/в пояснюється*

- а) електричними і структурно-механічними факторами;
- б) кінетичними, електричними і структурно-механічними факторами;
- в) електричними, термодинамічними і структурно-механічними факторами;
- г) сольватними, електричними і структурно-механічними факторами.

56. *Ефективність емульгатора характеризують*

- а) величиною (числом) гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ);
- б) величиною критичної концентрації міцелоутворення ПАР;
- в) величиною електрокінетичного потенціалу;
- г) адсорбційною здатністю ПАР.

57. *Стійкість піни пов'язана зі*

- а) значеннями поверхневого натягу розчинів, в'язкістю і адсорбцією в поверхневих шарах;
- б) значеннями поверхневого натягу розчинів і не залежить від адсорбції;
- в) значеннями адсорбції ПАР в поверхневих шарах;
- г) значеннями поверхневого натягу розчинів, адсорбцією в поверхневих шарах і природою ПАР.

58. *ПАР застосовуються в лікарських системах в якості*

- а) емульгаторів, стабілізаторів і солюбілізаторів, що збільшують розчинність важкорозчинних або розчинних речовин, утворюючи стабільні, термодинамічно стійкі водні системи;
- б) емульгаторів, стабілізаторів, що збільшують розчинність важкорозчинних або практично нерозчинних речовин, утворюючи нестабільні, термодинамічно водні системи;
- в) емульгаторів, стабілізаторів і солюбілізаторів, що збільшують розчинність важкорозчинних або практично нерозчинних речовин, утворюючи стабільні, термодинамічно стійкі водні системи;
- г) стабілізаторів і солюбілізаторів, що збільшують розчинність важкорозчинних або практично нерозчинних речовин, утворюючи термодинамічно нестійкі водні системи.

59. *Хорошими детергентами є*

- а) сполуки з 10-18 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто ті ПАР, яким властива висока поверхнева активність і здатність до міцелоутворення (за П. О. Ребіндером, «повноцінні ПАР»);
- б) сполуки з 4-6 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто ті ПАР, яким властива висока поверхнева активність і здатність до міцелоутворення (за П. О. Ребіндером, «повноцінні ПАР»);
- в) сполуки з 10-18 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто ті ПАР, які мають невисоку поверхневу активність і не здатні до міцелоутворення (за П. О. Ребіндером, «повноцінні ПАР»);
- г) сполуки з 18-20 атомами С у вуглеводневому радикалі, тобто ті ПАР, яким властива низька поверхнева активність і здатність до міцелоутворення.

60. *Основними факторами, які забезпечують мийну дію ПАР є*

- а) хороше змочування, формування добре гідратованих адсорбційних шарів, диспергування (додання агрегативної стійкості твердим та рідким (масляним) частинкам забруднень, солюбілізація;
- б) погане змочування, формування добре гідратованих адсорбційних шарів, диспергування (додання агрегативної стійкості твердим та рідким (масляним) частинкам забруднень, спінювання сприяє механічному виносу забруднень, солюбілізація;
- в) хороше змочування, формування не стійких гідратованих адсорбційних шарів, диспергування (додання агрегативної стійкості твердим та рідким (масляним) частинкам забруднень, спінювання, солюбілізація;

г) хороше змочування, формування добре гідратованих адсорбційних шарів, диспергування (додання агрегативної стійкості твердим та рідким (масляним) частинкам забруднень, спінювання сприяє механічному виносу забруднень, солюбілізація.

Навчальне видання

Стрельцова Олена Олексіївна

**Самоорганізовані структури.
Ліюфільні колоїдні системи**

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

За редакцією автора

Підп. до друку 14.04.2021. Формат 60х84/16

Умов.-друк. арк.8,49 . Тираж 20 прим.

Зам. № 2227.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua