

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

О. О. СТРЕЛЬЦОВА, В. В. МЕНЧУК

**УТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ І
ЗАСТОСУВАННЯ
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

ОДЕСА
ОНУ
2021

**УДК 541.18
С844**

Рецензенти:

В. Ф. Зінченко, д. х. н., професор, зав. відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів ФХІ ім. О. В. Богатського НАН України;

Р. Є. Хома, д. х. н., доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Стрельцова О. О., Менчук В. В.

С844 Утворення, властивості розчинів і застосування поверхнево-активних речовин: навчально-методичний посібник / О. О. Стрельцова, В. В. Менчук – Одеса : Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021. – 132 с., рис.
ISBN 978-617-689-426-1

В навчально-методичному посібнику наведені теоретичні викладки найважливіших закономірностей колоїдних ПАР, надано опис і мета, наведені контрольні теоретичні, тестові та професійно орієнтовані завдання до найголовніших розділів курсу «Специфіка поведінки електролітів і поверхнево-активних речовин у водних розчинах»:

1) колоїдні поверхнево-активні речовини; 2) поверхнева активність; 3) міцелоутворення; 4) адсорбція на поверхні поділу фаз; 5) практичне застосування ПАР, а також завдання для самостійної та індивідуальної роботи студентів.

Навчальний посібник складено для аудиторної та самостійної роботи магістрів I і II курсів, бакалаврів IV курсу денної та IV, V курсів заочної форми навчання факультету хімії та фармації та стане у нагоді при підготовці здобувачів рівня Доктор філософії.

УДК 541.18

ISBN 978-617-689-426-1

© Стрельцова О. О., Менчук В. В. 2021

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

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. Основні поняття, визначення, положення	10
1.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин. Хімічна будова, класифікації, властивості	10
Питання для самоконтролю	37
Розділ 2. Колоїдно-хімічні властивості поверхнево-активних речовин	38
2.1. Колоїдно-хімічні властивості поверхнево-активних речовин	39
2.2. Поверхнева активність	39
2.3. Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) поверхнево-активних речовин	46
2.4. Адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) поверхнево-активних речовин	53
2.5. Міцелоутворення	61
2.5.1. Гідрофобні взаємодії	61
2.5.2. Термодинаміка утворення міцел	65
2.5.3. Будова та форма міцел	68
2.6. Солюбілізація	74
2.7. Адсорбція	75
2.7.1. Поверхневий натяг	75
2.7.2. Рівняння ізотерми адсорбції поверхнево-активних речовин	79
Питання для самоконтролю	85

Розділ 3. Застосування колоїдних поверхнево-активних речовин	90
3.1. Поверхнево-активні речовини в аналізі	90
3.2. Поверхнево-активних речовини в фармації	105
Питання для самоконтролю	114
Тестові завдання для самоперевірки	117
Список рекомендованої літератури	126
Інформаційні ресурси	131

ВСТУП

Одним із засобів визначення кількісних і якісних параметрів технології навчання виступає контроль, як один із невід'ємних компонентів процесу діагностування навчальних досягнень студентів. До недоліків організації сучасного контролю у вищій школі відносяться: застосовування форм і методів оцінювання навчальних досягнень студентів без урахування педагогічних цілей; слабка реалізація навчальної функції студента, за якої той залишається зі своїми помилками наодинці; недооцінювання його навчальних досягнень як результату старанності в пізнавальній діяльності; реєстрація нижчих рівнів засвоєння знань (впізнавання, розуміння) і приділення недостатньої уваги реконструктивному та творчому рівням володіння знаннями; відсутність орієнтації на ґрунтовні знання та схильність до накопичення позитивних оцінок.

До основних завдань системи контролю якості підготовки фахівців відносять: визначення рівня виявлення та розвитку системи компетенції особистості студентів; виявлення, перевірку та оцінювання рівня здобутих знань, умінь та навичок студентів і якості засвоєння ними навчального матеріалу з дисципліни на всіх етапах навчання; порівняння фактичних результатів навчально-пізнавальної діяльності із запланованими; оцінювання відповідності змісту, форм, методів і засобів навчання до мети та завдань підготовки фахівців відносно спеціальності; стимулювання систематичної самостійної роботи та пізнавальної активності студентів; виявлення і розвиток творчих здібностей, підвищення зацікавленості у вивченні навчального матеріалу та ін.

Все це вирішують шляхом комплексного підходу, тобто поєднанням письмового, усного та тестового контролю знань, пропонуючи завдання різного характеру, що забезпечує рівнобічний підхід до оцінювання засвоєного студентами.

Отже в навчально-методичному посібнику наведені теоретичні викладки найважливіших закономірностей колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР), надано опис і програма, наведені контрольні теоретичні, тестові та професійно орієнтовані завдання до найголовнішого розділу курсу «Специфіка поведінки електролітів і поверхнево-активних речовин у водних розчинах»: 1) колоїдні поверхнево-активні речовини; 2) адсорбція на поверхні поділу фаз; 3) практичне застосування ПАР та екологічні проблеми, що викликані забрудненням ними відкритих водойм, а також завдання для самостійної та індивідуальної роботи студентів.

Відмінною рисою посібнику є прагнення розвинути у студентів навички самостійного наукового пошуку, закріплювати теоретичні знання, використовувати одержані знання в подальшій практичній роботі.

Запропонований посібник призначено для магістрів I і II курсів, бакалаврів IV курсу денної та IV і V курсів заочної форми навчання факультету хімії та фармації, а також стане у нагоді при підготовці здобувачів рівня Доктор філософії.

Наприкінці дається коротке зведення базової та допоміжної літератури.

Мета науково-методичного посібнику – засвоєння та поглиблення фундаментальних знань про структуру водних розчинів поверхнево-активних речовин, а також різноманітних процесів, що в них відбуваються.

Завдання:

формування у студентів сучасних уявлень про ПАР, структуру водних розчинів ПАР, а також поглиблення знань про процеси, що перебігають у водних розчинах і на поверхні поділу фаз.

Процес вивчення дисципліни спрямований на формування елементів наступних **компетентностей**:

а) Загальних (ЗК):

Знання, розуміння предметної області та професійної діяльності (ЗК 1).

Здатність генерувати нові ідеї (креативність), а також формулювати судження, маючи неповну або обмежену інформацію (ЗК 6).

Здатність використання інформаційних і комунікаційних технології в хімічних дослідженнях та професійній діяльності (ЗК 7).

Здатність працювати автономно, брати участь у командній роботі, здійснювати проектну діяльність під керівництвом (ЗК 11).

Прагнення до збереження навколишнього середовища (ЗК 12).

б) Фахових (КФ):

Здатність організовувати, планувати та реалізовувати хімічний експеримент (ФК 3).

Здатність здобувати нові знання в галузі хімії та інтегрувати їх із уже наявними (ФК 5).

Здатність використовувати фахові знання з фундаментальних хімічних дисциплін й практичні навички для дослідження хімічних та фізико-хімічних процесів і явищ, розв'язання практичних задач (ФК 6).

Здатність до пошуку, критичного аналізу та обробки науково-технічної інформації з різних джерел, вибору методик і засобів вирішення задач у галузі хімії (ФК 10).

Програмні результати навчання (ПРН):

Застосовувати отримані знання для вирішення якісних та кількісних задач невідомої природи (ПРН 3).

Знати методологію та організацію наукового дослідження (ПРН 7).

Вміти ясно і однозначно донести результати власного дослідження до фахової аудиторії та/або нефаківців (ПРН 8).

Здійснювати моніторинг та аналіз наукових джерел інформації та фахової літератури (ПРН 15).

Діяти соціально та громадянськосвідомо на основі етичних міркувань (ПРН 22).

Оцінювати ризики у професійній діяльності та здійснювати запобіжні дії (ПРН 23).

Очікувані результати навчання. У результаті вивчення даного розділу навчальної дисципліни студент повинен

знати

- особливості поведінки ПАР у розчинах;
- сучасні уявлення про колоїдно-хімічні властивості ПАР: міцелоутворення, поверхневу активність та адсорбцію;
- вітчизняні та світові науково-технічні досягнення і передовий досвід у галузі виробництва та застосування ПАР;
- методи лабораторного аналізу і організацію дослідної роботи на виробництвах, де використовують ПАР.
- гідрофобні взаємодії в поверхневих явищах;
- вплив гідрофобних взаємодій на молекулярний механізм і енергію адсорбції з водних розчинів;

вміти:

- використовувати знання про структуру водних розчинів ПАР при виконанні науково-дослідної роботи;
- на підставі знань про вплив основних технологічних параметрів (рН середовища, концентрація електролітів, температура) на величину критичної концентрації міцелоутворення ПАР, обирати інтервал концентрацій ПАР, за яких останні доцільно використовувати в тому чи іншому технологічному процесі.

Розділ 1. Основні поняття, визначення, положення

Загальна характеристика ПАР. Хімічна будова та класифікації ПАР. Взаємозв'язок будови молекул ПАР і властивостей, які визначають їх застосування. Проблема раціонального застосування ПАР. Специфіка дії та застосування ПАР при розгляданні процесів, що відбуваються на межі поділу фаз.

1.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин. Хімічна будова, класифікації, властивості

В теперішній час в усіх галузях промисловості, сільському господарстві, хімії та біології застосовують ПАР. За об'ємом виробництва, асортименту на світовому рівні та важливості ПАР стоять на одному рівні з каучуками, фарбами, вибуховими речовинами та ін.

ПАР застосовують для різних цілей: у якості мийних агентів, для стабілізації дисперсних систем – емульсій, пін суспензій, для зниження міцності обробляємих матеріалів, покриття поверхні (наприклад, з метою гідрофобізації та захисту від випарювання) для флотації та ін.

Теоретично будь-яка хімічна сполука, що має гідрофільні і гідрофобні ділянки у молекулі, буде поверхнево-активною. Однак в дійсності тільки деякі з них є ефективними мийними засобами, стабілізаторами емульсій та пін, плівкоутворювачами та ін.

Водні розчини представляють собою дисперсії ПАР у воді (або в органічних середовищах), що відрізняються наступними особливостями:

1) колоїдні частинки (міцели) утворюються самодовільно шляхом асоціації мономірних діфільних молекул (іонів) ПАР (це приклад асоціативних колоїдів);

2) міцели знаходяться в термодинамічній рівновазі з дисперсійним середовищем – істинним розчином ПАР;

3) розмір міцел (ступінь асоціації) занадто малий, щоби можна було повною мірою застосувати термодинамічне визначення фази, так що міцелярні розчини ПАР це системи проміжні між однофазними і двофазними.

Структура цих частинок завжди така, що їх зовнішня частина, яка межує з середовищем, являє собою шар полярних груп (у водних розчинах), ковалентно зв'язаних з внутрішньою гідрофобною частиною, утвореної асоційованими вуглеводневими радикалами.

Це забезпечує високу молекулярну спорідненість міцел до дисперсійного середовища і надає системі властивості термодинамічне стійких і рівноважних *ліофільних колоїдів*.

Поверхнево-активними (ПАР) називаються такі речовини, які здатні адсорбуватися на поверхні поділу фаз, знижуючи надлишок міжфазної поверхневої енергії. В принципі будь-яка речовина, що знижує поверхневий натяг, є поверхнево-активною, але терміном ПАР називають речовини з певними властивостями, будовою і адсорбційною здатністю. В більш вузькому і спеціальному значенні термін ПАР загально прийнято застосовувати до речовин органічного походження з діфільною будовою молекул, тобто до речовин, що складаються з двох

частин, які дуже відрізняються за молекулярною природою і властивостями: полярної (гідрофільної) групи і неполярного (гідрофобного) радикала і мають великі значення поверхневої активності. Гідрофільні атомні групи, що забезпечують розчинність ПАР у воді, найчастіше представлені карбоксильною -COO⁻, сульфатною -OSO₃⁻, сульфонатною -SO₃⁻, амінною -NH₃⁺ групами. Гідрофобні атомні групи, забезпечують спорідненість ПАР до аполярної (повітряної чи "масляної") фази, зазвичай представлені прямим чи розгалуженим парафіновим радикалом, бензольним чи нафтоновим кільцем з алкільним радикалом. На межі поділу фаз (в адсорбційному шарі) молекули ПАР енергетично орієнтуються найбільш вигідним чином, а саме так, щоб їх гідрофільні групи були направлені в сторону водної, а гідрофобні – в сторону аполярної фази.

Діфільний характер молекул (іонів) типових ПАР забезпечує їх більшу чи меншу розчинність у воді і в той же час надає відому спорідненість до неполярних фаз. Тому такі речовини завжди поверхнево-активні на межі поділу вода – повітря, вода – вуглеводень і у багатьох випадках – на поверхні поділу вода – тверде тіло. Адсорбуючись на міжфазних поверхнях поділу, ПАР утворюють на них мономолекулярні (а іноді і полімолекулярні) шари орієнтованих молекул (іонів), різко змінюючи молекулярну природу поверхні.

Адсорбційна активність, структура і властивості адсорбційних шарів та їх вплив на умови взаємодії спряжених фаз бувають різними для ПАР різної природи і будови. Ці властивості

складають групу поверхневих властивостей розчинів ПАР. З ними тісно зв'язані об'ємні властивості, у відношенні яких всі ПАР, згідно П.О. Ребіндеру, поділяються на дві великі нерівноцінні за практичним значенням групи: 1) *істинно розчинні у воді*; 2) *колоїдні (милоподібні)*. До перших відносять речовини, що мають недостатньо гідрофільну групу (наприклад, спирти), або недостатньо розвинений вуглеводневий радикал (нижчі спирти або жирні кислоти та їх солі). Об'ємні властивості розчинів таких речовин істотно нічим не відрізняються від об'ємних властивостей електролітів і неелектролітів. Істинно розчинні ПАР утворюють молекулярно-дисперсні (істинні) розчини аж до концентрації, що відповідають їх насиченню і поділу системи на дві макрофази, тобто не утворюють міцелярних структур ні в об'ємі розчину, ні в адсорбційних шарах і не проявляють стабілізуючих властивостей, солюбілізуючої і мийної дії; є лише слабкими змочувачами і слабкими піноутворювачами. Це низькомолекулярні члени гомологічних рядів органічних кислот, спиртів, амінів, ефірів та інших діфільних речовин. ПАР цієї групи використовують в якості змочувальних речовин, піноутворювачів і гідрофобізаторів при флотації, диспергаторів (речовин, що полегшують утворення нових поверхонь).

Молекули колоїдних ПАР мають розвинуті вуглеводневі радикали і дуже гідрофільні полярні групи – своєрідне «роздвоєння особистості» за образним виразом Гартлі (одного з перших дослідників міцелоутворення). Гідрофільні і ліпофільні властивості цих ПАР збалансовані. Поряд з високою поверхневою

активністю ПАР цієї групи мають специфічну властивість утворювати у водних розчинах колоїдні агрегати – міцели вище за визначену концентрацію, а в деяких випадках і міцелоподібні сітчасті структури в адсорбційних шарах. Утворення міцелярних структур в об'ємі фіксують за різкою зміною об'ємних властивостей розчинів ПАР при *критичній концентрації міцелоутворення (ККМ)*.

Здатність до міцелоутворення у поєднанні з високою поверхневою активністю обумовлює цілий комплекс типових властивостей колоїдних ПАР: солюбілізуючу здатність, високу ефективність їх стабілізуючої, емульгувальної, змочувальної, мийної дії. У зв'язку з цим колоїдні ПАР широко застосовують в найрізноманітніших областях в якості мийних і чистильних засобів, емульгаторів, стабілізаторів дисперсних систем, змочувальних речовин, диспергаторів, флотореагентів і т. д.

Крім звичайних мил – лужних солей середніх і вищих жирних кислот, до колоїдних ПАР відноситься велика кількість речовин (синтетичних і природних), що є близькими до них за будовою молекул і проявляють аналогічні фізико-хімічні і технологічні властивості.

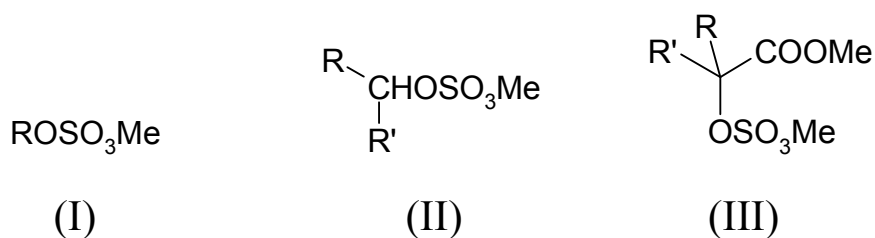
Згідно з класифікацією ПАР за хімічною будовою їх поділяють на *іоногенні* і *неіоногенні*, а іоногенні в свою чергу підрозділяють на *аніонні*, *катіонні* і *амфолітні (амфотерні)*. В загальному світовому виробництві ПАР на частку неіоногенних припадає біля 30%, на частку аніонних – біля 60%, на частку катіонних – біля 10%.

Аніонні речовини дисоціюють у воді, утворюючи негативно заряджені поверхнево-активні іони (аніони)



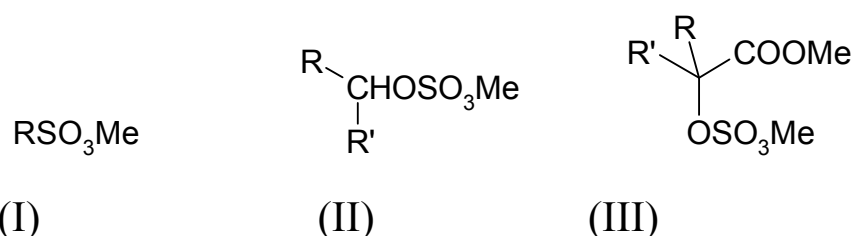
ПАР цього типу найбільш складова частина світового виробництва ПАР. До них відносяться:

- а) карбонові кислоти та їх солі (алкілкарбоксилати, мила) загальної формули RCOOMe чи $\text{Me}(\text{RCOO})_n$, де Me – метал (зазвичай лужний – Na , K); n – заряд іона метала, наприклад, пальмітат калію $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$, олеат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$. Солі промислових сумішей синтетичних жирних кислот різного фракційного складу називають парафінатами. Відмінною особливістю алкілкарбонових кислот та їх солей є достатня простота отримання, низька вартість і, що дуже важливо, легке і повне біорозкладання;
- б) алкілсульфати – солі неповних ефірів сірчаної кислоти: первинні ROSO_2OMe (I) і вторинні (II) алкілсульфати, а також сульфати жирних кислот (III)

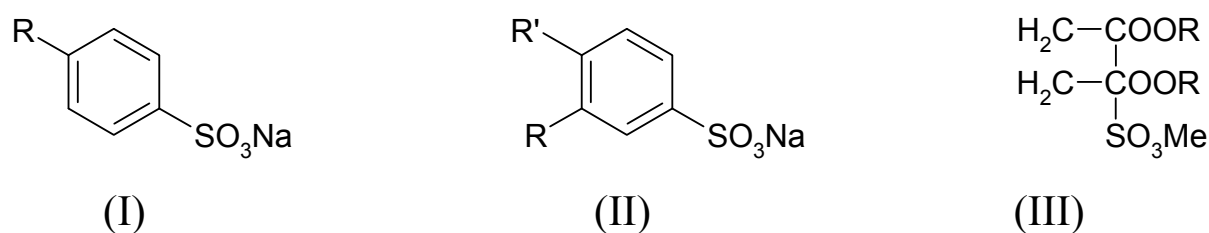


наприклад, додецилсульфат натрію $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$. Вони термічно стабільні, негігроскопічні, легко піддаються біологічному розкладу. Це і визначає високий попит алкілсульфатів, які використовуються в основному в якості мийних речовин масового призначення;

в) алкіл-, алкілбензол, алкілнафталінсульфонати – солі відповідних сульфокислот RSO_2OMe , що містять алкільний радикал чи заміщене бензольне (чи нафталінове) кільце: первинні (I) і вторинні (II) алкілсульфонати, а також сульфонати жирних кислот (III)



моно-(I) и ди-(II) алкілбензолсульфонати, а також сульфонати ефірів полікарбонових кислот (III)



наприклад, натрій додецилсульфонат $C_{12}H_{25}SO_3Na$, натрій додецилбензолсульфонат $C_{12}H_{25}ArSO_3Na$.

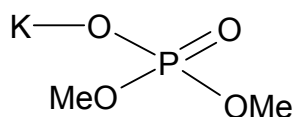
Сульфо- ПАР, що є солями сильних кислот, можуть застосовуватися в кислих і сольових розчинах, тоді як мила переходять в таких середовищах в нерозчинну форму внаслідок гідролізу чи взаємодії з дво-, трьохвалентними катіонами з утворенням нерозчинних солей. Алкілсульфонати в своїй переважній більшості мають погану здатність до біологічного розкладу. Особливо стійкі до біологічного розкладу алкілбензолсульфонати з розгалуженим вуглеводневим радикалом. Тому вони в теперішній час заборонені для застосування практично у всіх промислово розвинених країнах світу. Набагато

легше біологічно розкладаються алкілбензолсульфонати з лінійною будовою вуглеводневого радикала;

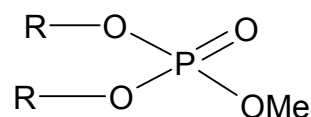
г) речовини, що містять інші типи аніонних гідрофільних груп:

фосфати – солі неповних ефірів фосфорної кислоти:

моно-(I) і ди-(II) алкілфосфати

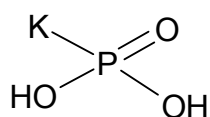


(I)

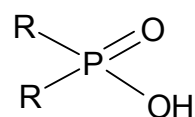


(II)

алкілфосфонові (I) і алкілфосфінові (II) кислоти



(I)

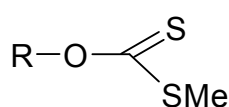


(II)

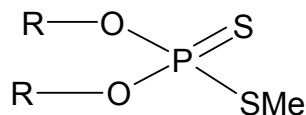
тіосульфати – солі тіосульфокислот:

ксантогенати – органічні похідні дитіовугільної кислоти (I) і

дитіофосфати – органічні похідні дитіофосфорної кислоти (II)



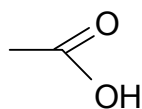
(I)



(II)

Найбільш вивченими представниками аніонних ПАР є насичені алкілкарбонові кислоти і їх солі – алкілкарбоксилати.

Полярна (карбоксильна) група насичених жирних кислот



містить одну гідроксильну -ОН групу і один карбонільний =O Оксиген.

Фізичні властивості карбонових кислот помітно залежать від кількості карбоксильних груп, що в них містяться, їх розташування у молекулі, довжини і будови вуглеводневого радикала. Хімічні властивості карбонових кислот також тісно пов'язані з довжиною і типом вуглеводневого радикала. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала хімічна активність карбонових кислот одного і того ж гомологічного ряду знижується.

У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють слабо, їх сила невелика (константа електролітичної дисоціації більшості карбонових кислот $K_a=10^{-5}$). У цьому відношенні вони значно поступаються таким кислотам як сірчана, азотна, хлороводнева.

Розчинність у воді карбонових кислот з числом атомів Карбону у вуглеводневому радикалі більше 4 обмежена і різко падає зі збільшенням довжини радикала відповідно до рівняння

$$\lg C = 2,25 - 0,566n,$$

де C – розчинність; n – число атомів Карбону у вуглеводневому радикалі.

Правило Траубе (1884 р.), відповідно до якого розчинність кожного наступного члена гомологічного ряду ПАР приблизно в 4 рази менша за розчинність попереднього, діє лише для кислот, число атомів Карбону у вуглеводневому радикалі яких не перевищує 9. При подальшому збільшенні довжини вуглеводневого радикала розчинність кислот знижується в меншому ступені (в 1,6 - 1,1 рази).

Розчинення карбонових кислот проходить в декілька стадій:

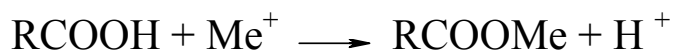
1) гідратація асоціатів за місцем водневого зв'язку з наступним відривом димерів від загального об'єму кислоти і переходом їх у розчин (останнє особливо характерне для перших членів гомологічного ряду);

2) розрив водневого зв'язку в димері внаслідок гідратації карбоксильної групи з утворенням в розчині поодиноких молекул карбонових кислот;

3) розрив зв'язку *O-H* в карбоксильній групі кислот, що приводить до утворення протона H^+ и аніона $RCOO^-$ (по Б'єруму розрив зв'язку *O-H* відбувається у дві стадії, перша з яких пов'язана з відокремленням атома Гідрогена від атома Оксигена, а друга – з видаленням утвореного іона H^+ на нескінченно велику відстань від зарядженого аніона).

Енергетичний вклад перших двох стадій в процес розчинення приблизно однаковий для всіх членів гомологічного ряду кислот. Енергія третьої стадії – розриву гомеопольного зв'язку *O-H* і видалення протона в об'єм розчину, трохи зростає зі збільшенням молекулярної маси кислоти.

Карбонові кислоти реагують з розчином їдкого натру, перетворюючись у мила

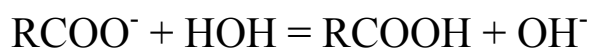


При заміні розчину їдкого натру розчином соди реакція йде повільніше, тому необхідний підігрів розчину.

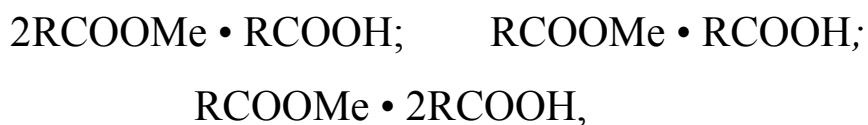
За фізичними властивостями мила, особливо лужні, різко відрізняються від вільних кислот. Всі мила – тверді кристалічні речовини, незалежно від того, чи була кислота, що їх утворила,

твердою чи рідкою. Зв'язок між катіоном і аніоном в молекулах миль іонний. Завдяки цьому мила лужних металів розчинні у воді навіть у тих випадках, коли кислоти, що використовувалися для їх отримання, практично нерозчинні в ній. В цілому розчинність миль $R_{10}COOMe - R_{17}COOMe$ вища за розчинність відповідних кислот у 40-100 разів. Зі збільшенням молекулярної маси миль їх розчинність у воді зменшується. Різниця в розчинності миль лужних металів приблизно в 2 рази менша, ніж у кислот з тією ж кількістю атомів Карбону. Калієві мила легше розчиняються у воді, ніж натрієві, і мають більшу поверхневу активність. Тому вони частіше використовуються у практиці.

Оскільки константи дисоціації карбонових кислот невеликі, мила лужних металів у водних розчинах завжди помітно гідролізовані. Гідроліз протікає за схемою



і супроводжується утворенням сполук різного складу (ряд досліджень констатує утворення кислих миль складу



хоч не виключена можливість утворення сполук і іншого складу).

Ступінь гідролізу миль залежить від наступних факторів: довжини і ступеня ненасиченості їх вуглеводневого радикала, температури і концентрації розчину.

Схемою, аналогічно наведеною вище, можна описати і процес гідролізу миль лужноземельних металів. Однак вона не придатна для описання процесу гідролізу миль ряду інших металів,

наприклад, мил Феруму і Алюмінію, який протікає значно складніше. У зв'язку з цим для розрахунку константи гідролізу мил, залежно від їх природи, використовують одне з трьох даних нижче рівнянь:

$$K_n = K_w / K_a \quad (1.1)$$

$$K_n = K_w / K_b \quad (1.2)$$

$$K_n = K_w / (K_b \cdot K_a), \quad (1.3)$$

де K_n – константа гідролізу мила; K_w – іонний добуток води (при 22 °C $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$); K_a і K_b – відповідно константи дисоціації кислоти і основи (гідроксиду метала, що утворює мило).

Рівняння (1.1) використовують для розрахунку K_n мил лужних і лужноземельних металів; рівняння (1.2) – для розрахунку K_n мил Феруму і Алюмінію (константи дисоціації гідроксидів яких значно менші за константу дисоціації кислоти); рівняння (1.3) – для розрахунку K_n аміачних мил (у яких $K_a \sim K_b$).

Змінюючи значення рН рідкої фази, можна регулювати ступінь гідролізу мил, що в ній знаходяться, і відповідно вміст у рідкій фазі поверхнево-активних іонів $RCOO^-$.

У випадку мил лужних металів залежність між концентрацією в розчині іонів $RCOO^-$ (моль/дм³) і значенням рН розчину описується рівнянням:

$$[RCOO^-] = K_a \cdot C / (K_a + [H^+]), \quad (1.4)$$

де C – вихідна концентрація мила, що дорівнює сумі концентрацій в розчині іонів $RCOO^-$ і молекул $RCOOH$, моль/дм³; K_a – константа дисоціації кислоти; $[H^+]$ – концентрація іонів водню, моль/дм³.

Важлива перевага алкілкарбоксилатів лужних металів (мил) – їх легке і повне біологічне розкладання.

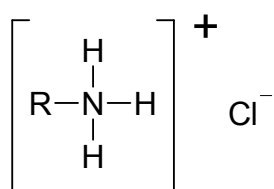
Аніонні ПАР знайшли широке використання в якості емульгаторів в процесах отримання синтетичних каучуків і латексів методом емульсійної полімеризації.

Катіонні речовини при дисоціації у воді утворюють позитивно заряджені поверхнево-активні іони (катіони):

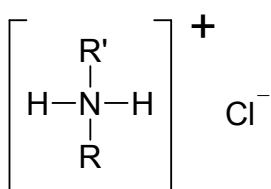


До них відносяться:

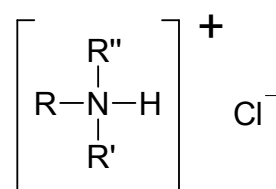
а) солі аліфатичних: солі первинних (I), вторинних (II) і третинних (III) аліфатичних і ароматичних амінів ($[ArNH_3]X$)



(I)



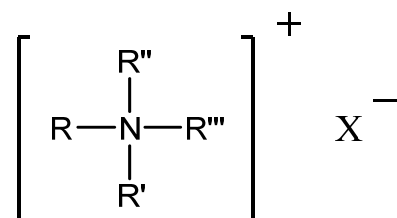
(II)



(III)

наприклад, додециламонію хлорид (гідрохлорид додециламіну) $C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ чи $C_{12}H_{25}NH_3Cl$;

б) солі алкілзаміщених амонієвих основ $[RN(R)_3]^+X^-$; де R – вуглеводневий радикал C_{12} - C_{18} , $R' - CH_3, C_2H_5$, $X - Cl^-, Br^-$;



наприклад, гексадецилтриметиламонію бромід (або бромід цетилтриметиламонію);

в) соли алкілзаміщеного піридину



наприклад, цетилпіридинію хлорид (ЦПХ);

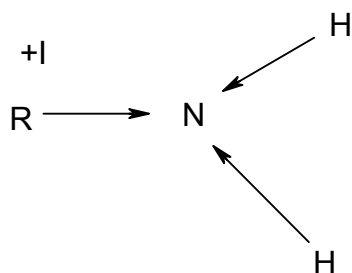
г) сульфонієві сполуки $[R-S(R'R'')]^+ X^-$;

д) фосфонієві сполуки $[R- P(R' R'' R''')]^+ X^-$.

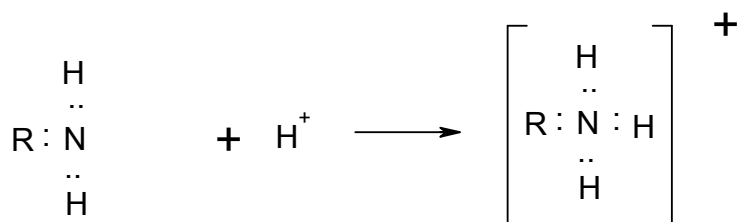
Катіонні ПАР поєднують у собі поверхнево-активні властивості з біологічною активністю і можуть застосовуватися в якості бактерицидних, фунгіцидних, дезінфікуючих речовин, а також інгібіторів корозії.

Найбільш вивченими представниками катіонних ПАР є аміни. Аміни – органічні похідні аміаку, в яких один чи всі атоми Гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами. За кількістю радикалів у молекулі аміну розрізняють первинні, вторинні, третинні аміни. В залежності від природи радикалу розрізняють аліфатичні (ациклічні), циклічні (ароматичні і аліциклічні) і гетероциклічні аміни.

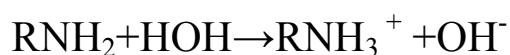
Внутрішньомолекулярна взаємодія в амінах обумовлена алкільним радикалом, що відштовхує електронну хмару в сторону Нітрогену (індуктивний ефект +I). Атом Нітрогену, що має порівняно високу спорідненість до електрона ($\chi = 3,07$ eV), підсилює цей ефект і відтягує електронну хмару на себе. В результаті електронна густина у Нітрогену зростає

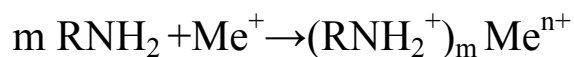


На утворення ковалентних зв'язків в амінах атом Нітрогену витрачає тільки три р-електрони (з своїх п'яти валентних електронів $2s^2p^3$), що знаходяться на зовнішній оболонці атома. Незв'язані два електрони Нітрогену, що залишилися, завдяки порівняно високій електронній густині біля нього, здатні приєднувати до себе протон за рахунок утворення нового ковалентного зв'язку. В результаті такого приєднання аміногрупа набуває позитивного заряду.



Аміни – органічні похідні аміаку, зберігають його головні хімічні властивості: здатність до підвищення основності водних розчинів і здатність до утворення комплексних сполук

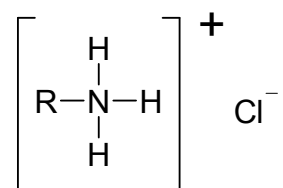




Константа дисоціації амінів K_b визначається виразом

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad \text{чи} \quad K_b = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3]}$$

Аміни, подібно солям амонію, реагують з мінеральними кислотами, утворюючи при цьому відповідні солі. В солях амінів Нітроген має чотири рівноцінні ковалентні зв'язки. Зв'язок катіона з кислотним залишком в солях є іонним



Основність амінів, причиною якої є наявність вільної електронної пари у атома азоту, залежить від типу аміну і природи органічного радикала.

Солі алкіламінів з мінеральними кислотами, наприклад, з хлороводною, позначають двома засобами: RNH_3Cl – алкіламонію хлорид чи $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ – гідрохлорид алкіламіну.

Сульфати амінів зазвичай менш легкоплавкі і більш важкорозчинні у воді, ніж хлороводневі солі. Сильні органічні кислоти (наприклад, щавлева) утворюють з амінами стійкі солі, в той час як оцтова кислота утворює солі, що мають невелику стійкість.

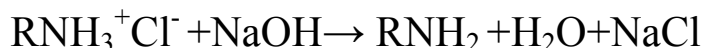
Солі амінів завдяки своєму іонному характеру за фізичними властивостями відрізняються від амінів. Це нелеткі тверді речовини без запаху, нерозчинні у ефірі і вуглеводневих

розчинниках, в яких розчиняються самі аміни, погано розчинні у воді.

У водних розчинах солі амінів іонізовані



В розчинах лугів, які є більш сильними основами, ніж аміни, солі амінів гідролізуються

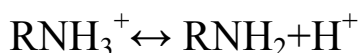


і тим в більшому ступені, чим вище значення рН розчину.

У випадку солей первинних аліфатичних амінів залежність між концентрацією в розчині іонів RNH_3^+ (моль/дм³) і значенням рН розчину описується рівнянням

$$[\text{RNH}_3^+] = C \cdot [\text{H}^+] / (K + [\text{H}^+]), \quad (1.5)$$

де C – вихідна концентрація солі аміну, що дорівнює сумі концентрацій в розчині іонів RNH_3^+ і молекул RNH_2 ; K – константа рівноваги реакції



Аліфатичні аміни ($K_b = 4,0 \cdot 10^{-4}$) представляють собою більш сильні основи, ніж аміак ($K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$). Збільшення основності алкіламінів у порівнянні з основністю аміаку пов'язане зі збільшенням здатності вуглеводневого радикала молекул алкіл амінів до відштовхування електронної хмари в сторону атома Нітрогену, тобто зі зростанням індукційного ефекту +I. В результаті такого відштовхування електронна густина у атома Нітрогену зростає, що підвищує його спорідненість до протона.

Зі збільшенням кількості атомів Карбону у вуглеводневому радикалі амінів, що належать до одного гомологічного ряду (зі

збільшенням молекулярної маси аміну), індукційний ефект $+I$ зростає.

Заміщення другого атома водню в аміаку на алкільний радикал (наприклад, при утворенні вторинних амінів) надає значно менший вплив на K_b у порівнянні із заміщенням першого, але в цілому призводить до збільшення сумарного індукційного ефекту (підсиленню основних властивостей у амінів).

В порядку зменшення константи дисоціації аміни розташовуються в ряд:

вторинні > первинні > третинні

Зменшення основності третинних амінів пояснити важко, тим більше, що четвертинні амонієві сполуки – ще більш сильні основи. З ростом довжини вуглеводневого радикала розчинність амінів у воді знижується, тому вищі аміни (аміни з кількістю атомів Карбону більшою 12) практично не дають лужної реакції. Однак і вони зберігають властивості основ, що проявляється у здатності всіх амінів утворювати солі з кислотами.

У водних розчинах аміни доволі енергійно взаємодіють не тільки з аніонами (кислотними залишками), але і з катіонами деяких металів.

На основі досліджень поведінки амінів при корозії металів і флоатації, взаємодію амінів з іонами можна пояснити двома принципово різними механізмами:

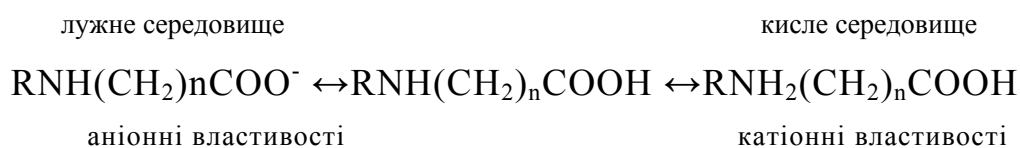
1) реакцією солеутворення, що протікає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених поверхнево-активних катіонів амінів з негативно зарядженими аніонами;

2) реакцією утворення амінами з катіонами металів внутрішньокмплесних заряджених сполук – амінатів.

Реакції утворення амінатів аналогічні до реакцій утворення аміакатів – і в тому, і в іншому випадку молекули води, зв'язані з катіонами, заміщаються молекулами аміну. Особливо легко утворюються амінати при взаємодії катіонів важких металів з амінами, що знаходяться в молекулярній формі. Однак утворення амінатів можливе і при взаємодії катіонів важких металів з амінами, що знаходяться в розчині у формі катіонів. Особливість такої взаємодії полягає в тому, що протони амінів заміщуються катіонами відповідного металу.

При утворенні амінатів грає важливу роль хімічна індивідуальність іонів-кмплесуотворювачів. Залежно від заряду, радіуса, електронної структури і полярності іони-кмплесуотворювачі утворюють кмплеси різної міцності. Найбільш стійкі кмплеси утворюються у випадку іонів перехідних металів.

Амфолітні (амфотерні) ПАР містять дві функціональні групи різні за основністю, одна з яких має кислий, інша – основний характер, наприклад, карбоксильну і аміно- групи, і залежно від рН середовища проявляють аніоноактивні чи катіоноактивні властивості:



До амфолітних ПАР відносяться:

а) сполуки, що містять одночасно карбоксильну і амінну групи



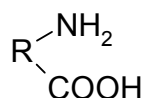
б) сполуки, що містять одночасно сульфоефірну і амінну групи



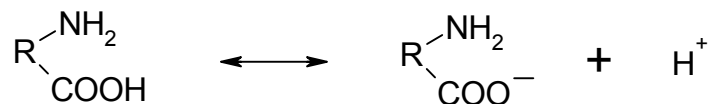
в) сполуки, що містять одночасно сульфонатну і амінну групи



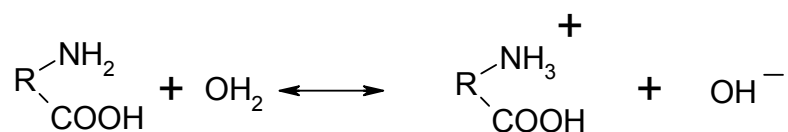
Найбільш вивченими представниками амфолітних ПАР є сполуки, що містять одночасно карбоксильну і амінну групи. Типовим прикладом таких сполук, можуть бути білки, склад макромолекул яких спрощено описується формулою:



Наявність в складі білків двох протилежних полярних груп (основної $-NH_2$ і кислотної $-COOH$) надає їм амфотерні властивості. Білки не просто електроліти, а електроліти-амфоліти. Це означає, що у водних розчинах їх макромолекули здатні дисоціювати у двох напрямках: і як кислоти, тобто з відщепленням вільних іонів Гідрогену



і як основи, тобто з відщепленням вільних іонів гідроксилу



Така єдність протилежних властивостей (кислих і основних) в молекулі білків дозволяє їй заряджатися як негативно, так і

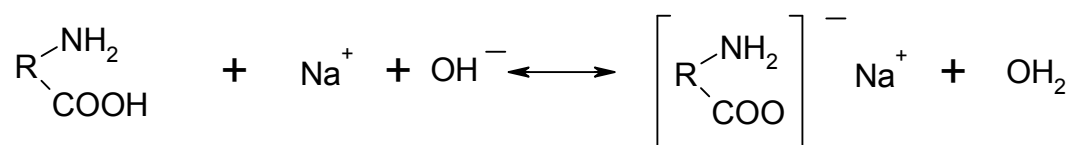
позитивно; при цьому, що особливо важливо, результуючий знак заряду і його величина для макромолекул білка не є постійними, а залежать від орієнтації іонів Гідрогену і гідроксилу у водному середовищі, тобто від рН, як це має місце і для амфотерних гідроксидів багатовалентних металів: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ін. Таким чином, макромолекула білків є типовим амфолітом, як і ліофобні золі, їм властива здатність змінювати, не тільки величину, але й знак заряду частинок (здатність «перезаряджатися»). Різниця полягає лише в тому, що у макромолекул білків зміна величини і знака заряду відбувається в результаті зміни концентрації іонів Гідрогену, у зв'язку з чим, і сама фізична суть перезарядки у макромолекул білків інша, ніж у міцел ліофобних золів, де перезарядка обумовлена специфічною адсорбцією іонів.

З приводу впливу рН середовища на зміну заряду макромолекул білків є два основних погляди.

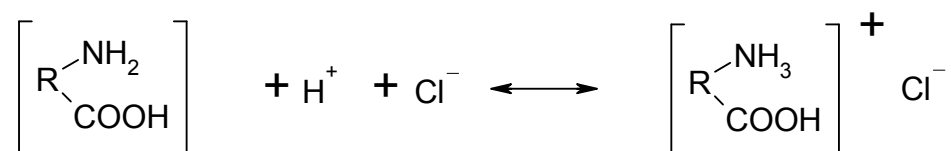
За більш старими поглядами Міхаеліса (1923 р.), поведінка макромолекули білка у водних розчинах може бути виражена наступними двома схемами:

а) у лужному середовищі (наприклад, у присутності їдкого натру) під дією надлишкової кількості негативно заряджених іонів макромолекула білка відщеплює позитивно заряджені іони H^+ карбоксильних груп, тобто проявляє себе кислотою і заряджається

НЕГАТИВНО



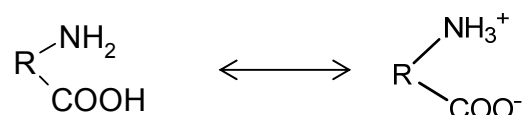
б) в кислому середовищі (наприклад, в присутності хлороводневої кислоти), де є надлишкова кількість іонів H^+ , макромолекула білка, навпаки, приєднує до себе (точніше до групи NH_2) ці іони, тобто проявляє себе основою, і заряджається ПОЗИТИВНО



Неважко помітити, що в обох випадках відбувається типова реакція нейтралізації з утворенням солі: в першому випадку, білковокислого натрію (макромолекула білка перетворюється в гігантський аніон – макроаніон), а у другому випадку – солі хлороводневого білка (макромолекула перетворюється в макрокатіон). Це підтверджується електрофорезом розчинів: у першому випадку вся розчинена білкова маса направляється до аноду, а у другому – до катоду.

Пізніші дослідження показали, по-перше, що будова макромолекули білка в її нейтральному стані у багатьох випадках правильніше представляти не у формі амфотерної молекули

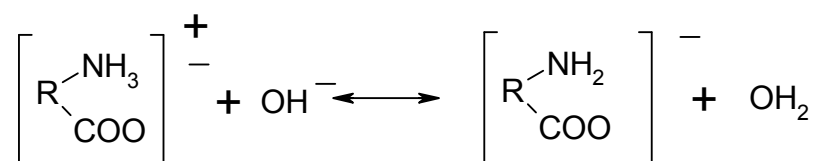
$\text{R}-\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$, а у формі амфотерного іона чи амфіона $\text{R}-\begin{array}{l} \text{NH}_3^+ \\ \text{COO}^- \end{array}$ і, по-друге, що обидві форми можуть переходити одна в одну



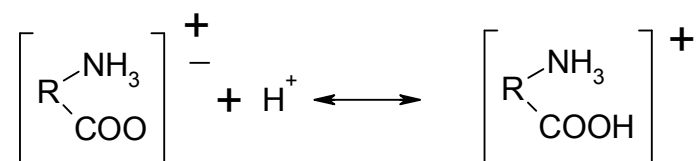
Було також встановлено, що в нейтральному стані лінійні амінокислоти побудовані переважно з молекул-амфіонів, а циклічні амінокислоти складаються з частинок обох форм.

Поведінка амфіонів в лужних і кислих розчинах описується рівняннями, що відрізняються від наведеної схеми Міхаеліса;

в лужному середовищі



в кислому середовищі



Відмінність амфіонної схеми від схеми Міхаеліса в тому, що в лужному середовищі відщеплення іона H^+ відбувається не від карбоксилу, а від аміачної групи NH_3 , в кислому середовищі приєднання цього іона відбувається не до аміногрупи, а до карбоксильної групи. В підсумку: в першому випадку макромолекула білка заряджається негативно, а у другому – позитивно. Тому виходячи з загальних міркувань про поведінку макромолекул білків в тому чи іншому середовищі практично однаково, чи будемо ми користуватися схемою Міхаеліса чи амфіонною схемою.

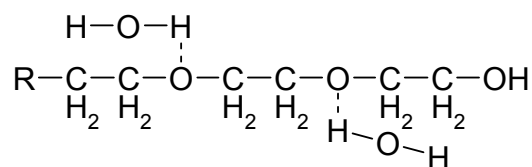
На закінчення відзначимо, що значення рН розчину білка, при якому встановлюється ізoeлектричний стан, тобто макромолекули білка стають електронеутральними:



називається *ізоелектричною точкою даного білка* (рН).

Цвітер-іонні ПАР – їх молекули містять позитивно заряджену (зазвичай амонієву) і від'ємно заряджену (зазвичай карбоксилат-іон) групи. Типові цвітер-іонні ПАР – М-алкілпохідні амінокислот (гліцин, бетаїн, амінопропіонова кислота). Інші представники цих ПАР – імідазоліни. Цвітер-іонні ПАР займають проміжне положення між іонними та неіоногенними ПАР. Основне достоїнство цвітер-іонних ПАР – вони не спричиняють роз'ятрювання шкіри та очей, тому їх використовують у мийних засобах (шампунях), лікарських кремах і т.д.

Неіоногенні ПАР, не дисоціюють у водних розчинах на іони – це значна група ПАР, які являють собою продукти приєднання етиленоксиду до спиртів, карбонових кислот, амідів, алкілфенолів, амінів та інших сполук, що містять рухливий атом Гідрогену. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлена наявністю у них функціональних ефірних чи гідроксильних груп, що мають значну спорідненість до води. Механізм розчинення пов'язаний з утворенням водневого зв'язку між молекулами води і атомами Оксигену, що входять в поліетиленгліколевий залишок



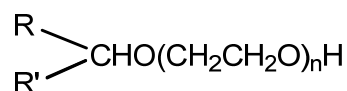
Неіоногенні речовини зазвичай класифікують за типом зв'язку між гідрофобною частиною молекули і оксиетильною групою (гідрофільною частиною).

Найбільш поширені неіоногенні ПАР:

а) оксиетильовані первинні $RO(CH_2CH_2O)_nH$ (I) і вторинні (II) жирні спирти (простий етерний зв'язок)



(I)



(II)

б) поліетиленгліколієві ефіри жирних кислот (складноетерний зв'язок)



в) оксиетильовані алкілфеноли



у яких вуглеводневий радикал R містить зазвичай 6-8 атомів Карбону, а вуглеводневий радикал R' – один $-CH_3$ чи два $-C_2H_5$ атомів Карбону (n – середнє число оксиетильних груп в молекулі ПАР).

Роль гідрофільної частини молекули НПАР грає поліоксиетильний (ПОЕ) ланцюг: експериментально показано (А. В. Думанський, П. О. Демченко), що гетероатом Оксигену координує біля себе 2-3 молекули води. Чим довший ПОЕ-ланцюг, тим сильніше виражені гідрофільні властивості НПАР.

До числа неіоногенних ПАР відносять гліцериди, глюкозиди, сахариди, а також так звані плуроники – блоксополімери оксиду етилену і оксиду пропілену з молекулярною масою 1000-5000, розчинність і поверхнева активність яких визначаються співвідношенням довжини поліоксипропіленового (відповідального за гідрофобні властивості молекул ПАР) і поліоксиетиленового (відповідального за гідрофільні властивості молекул ПАР) ланцюгів.

Малорозчинними неіоногенними ПАР є моно- і диетери довго ланцюгових жирних кислот. Сульфоетерифікацією і наступною нейтралізацією цих сполук отримують водорозчинні ПАР. Багато з цієї групи ПАР, наприклад, етери сахарози, нетоксичні, не мають запаху і смаку, завдяки чому успішно використовуються в харчовій, медичній і парфумерній промисловості.

Оксиетильовані жирні спирти легко біологічно розкладаються. На відміну від них оксиетильовані алкілфеноли мають погану здатність до біологічного розкладу навіть у випадках використання сполук з прямолінійним алкільним радикалом.

За характером адсорбції і механізмом стабілізації дисперсних систем виділяють два великих класи ПАР.

До першого класу відносяться *низькомолекулярні сполуки діфільного характеру*, тобто сполуки, що мають гідрофільну і гідрофобну групи (частіше аліфатичний радикал, що іноді містить і ароматичну групу).

До другого класу відносять *високомолекулярні сполуки*, в яких чергуються гідрофільні і гідрофобні групи, рівномірно розташовані по всій довжині полімерного ланцюга. Від них слід відрізняти високомолекулярні ПАР, побудовані з двох чи трьох відрізків, кожен з яких складається з гідрофільних і гідрофобних блоків мономерів. В якості прикладу можна назвати плуроник, що складається з гідрофільного ланцюга оксиетилену і гідрофобного ланцюга оксипропілену. За механізмом адсорбції і емульгувальним властивостям такі сполуки слід відносити до ПАР першого класу.

Типові представники *аніонних* ПАР цієї групи – поліакрилова і поліметакрилова кислоти, їх солі і деякі похідні, а також карбоксилвмісні полімери на основі полівінілового спирту, поліакриламід, кополімерів малеїнового ангідриду з іншими ненасиченими сполуками. Поверхневою активністю володіють сульфоестирифіковані полімери (полістирол, полівініловий спирт, оксиетильований поліконденсат *n*-алкілфенолу з формальдегідом та ін.).

Відповідно *класифікації ПАР за походженням* виділяють синтетичні та природні.

Синтетичні ПАР одержують на основі нафтохімічних технологій. Асортимент сучасних синтетичних ПАР завеликий – декілька тисяч речовин. Одна з основних груп синтетичних ПАР – мийні засоби.

Природні ПАР – це полярні ліпіди: гліколіпіди, фосфоліпіди та ін. Вони виконують багато функцій в колоїдно-хімічних

процесах в біологічних системах. Наприклад, солі холевих кислот забезпечують ефективне колоїдне розчинення (солюбілізацію) гідрофобних компонентів крові. Природні ПАР одержують з природних продуктів за допомогою ферментативних реакцій та деякими іншими засобами.

Питання для самоконтролю

1. Вивчення яких явищ є центром уваги колоїдної хімії ПАР? Чим визначається загальнонауковий характер колоїдної хімії ПАР?

2. Які речовини називають поверхнево-активними? Які головні області застосування ПАР?

3. Наведіть загальну характеристику ПАР. Охарактеризуйте їх хімічну будову та класифікації.

6. Назвіть основні групи ПАР по класифікації за ступенем дисоціації у воді.

7. У чому полягає принципова різниця між іоногенними та неіоногенними ПАР?

8. Охарактеризуйте класифікацію ПАР по фізико-механічному механізму їх дії.

9. Назвіть основні типи полімерних ПАР.

10. Приведіть приклади аніонних ПАР, що є найбільш вивченими.

11. За якими властивостями розрізняються карбонові кислоти та їх солі (алкілкарбоксилати, мила)?

12. Які властивості поєднують у собі катіонні ПАР, завдяки котрим вони застосовуються в якості бактерицидних, фунгіцидних, дезінфікуючих речовин, а також інгібіторів корозії?

13. Які властивості відносяться до групи поверхневих властивостей розчинів ПАР?

14. Наведіть можливі механізми взаємодії амінів з іонами металів.

15. Яка група ПАР відноситься до амфолітних (амфотерних) ПАР?

16. Наведіть будову макромолекули білка. Як уявляють поведінку макромолекули білка у водних розчинах?

17. Чим обумовлена розчинність неіоногенних ПАР у воді? Охарактеризуйте механізм розчинення. Які зв'язки утворюються між молекулами води і атомами Оксигену, що входять до поліетиленгліколевого залишку?

18. Які основні переваги мають цвітер-іонні ПАР. Наведіть приклади. Які природні ПАР вам відомі?

Розділ 2. Колоїдно-хімічні властивості поверхнево-активних речовин

Поверхнева активність та адсорбція колоїдних ПАР. Гідрофільно-ліпофільний баланс. Гідрофільно-ліпофільне співвідношення. Гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення. Адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення. Міцелоутворення у розчинах ПАР. Термодинаміка міцелоутворення: теплові ефекти, роль гідрофобних взаємодій. Солюбілізація (колоїдне розчинення органічних речовин в прямих міцелах).

2.1. Колоїдно-хімічні властивості поверхнево-активних речовин

Основними характерними властивостями колоїдних ПАР, які зумовлюють їх цінні якості і широке застосування, є:

- а) *висока поверхнева активність*;
- б) *самодовільне міцелоутворення* – утворення ліофільних колоїдних розчинів, вище деякої певної концентрації, названою критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ);
- в) *здатність розчинів ПАР до солюбілізації* – різкого збільшення розчинності речовин в розчинах колоїдних ПАР, завдяки "впровадження" всередину міцели.

2.2. Поверхнева активність

Колоїдні ПАР, як правило, мають високу поверхневу активність, здатні значно знижувати поверхневий і міжфазний натяг в дуже розведених розчинах завдяки адсорбції і орієнтації молекул (іонів) на поверхні поділу фаз, тобто ПАР здатні адсорбуватися на поверхнях, що стикаються з розчином фаз, і змінювати їх властивості в бажаному напрямку.

Завдяки високій поверхневій активності, ПАР здатні виконувати багато з призначених їм технологічних функцій, а саме: осаджувати іони що вилучаються з розчину в формі добре флотуючих сполук (сублатів), гідрофобізувати частинки, що знаходяться в розчині твердих і рідких речовин, і тим самим створювати умови, необхідні для стабілізації дисперсної системи, закріплення їх на межі поділу фаз рідина – газ, стабілізувати бульбашки повітря в мийному процесі та ін.

За пропозицією П. О. Ребіндера поверхневу активність колоїдних ПАР характеризують, як і в випадку істинно розчинних ПАР, максимальним значенням похідної (рис. 2.1):

$$G(g) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) = RT \left(\Gamma/c \right) \quad (2.1)$$

Практично G визначають як тангенс кута нахилу дотичної, проведеної через початкову точку ізотерми поверхневого натягу.

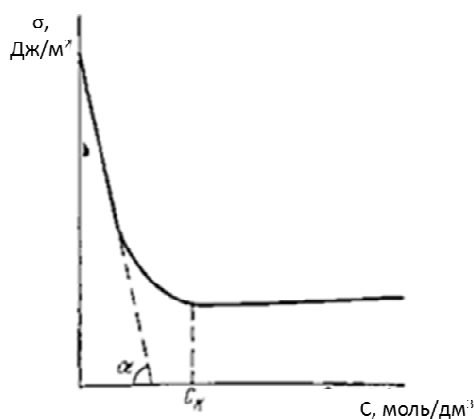


Рис. 2.1. Ізотерма поверхневого натягу розчину колоїдної ПАР

Поверхнева активність є найважливішою адсорбційною характеристикою ПАР, визначає багато їх властивостей та областей застосування.

Рівняння (2.1) показує, що чим сильніше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації адсорбуючої речовини, тим більша поверхнева активність цієї речовини. Фізичний зміст поверхневої активності полягає в тому, що вона представляє силу, яка утримує речовину на поверхні і розраховану на одиницю гіббсівської адсорбції.

Поверхневу активність можна оцінити також відношенням максимального зниження поверхневого натягу до тієї найменшої концентрації, при якій досягається це зниження:

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\min}}{C_{\min}} \quad (2.2)$$

Для колоїдних ПАР найменший поверхневий натяг $\sigma_{\min}$ досягається при концентрації, що дорівнює ККМ. В цьому випадку

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}} \quad (2.3)$$

Для більшості колоїдних ПАР величина $(\sigma_0 - \sigma_{\min})$ приблизно однакова $(40-45) \cdot 10^{-3}$ Дж/м², ККМ же відрізняється на 2-3 порядки. Тому наближено можна вважати, що поверхнева активність милоподібних ПАР, обернено пропорційна ККМ. Це вказує на зв'язок поверхневих і об'ємних колоїдних властивостей в однакових розчинах речовин.

Колоїдні ПАР відрізняються високою поверхневою активністю. Одиницями вимірювання поверхневої активності в СІ є Дж·м/моль або Н·м²/моль, а також в Гіббсах (ерг·см/моль).

Величина G досягає значень порядку 10^7-10^8 Гіббс. Практично це означає, що вже в дуже розбавлених розчинах поверхневий шар цілком складається з чистої ПАР. Дійсно, на поверхні поділу розчин – повітря милоподібні ПАР при кімнатній температурі знижують поверхневий натяг з $73 \cdot 10^{-3}$ до $(27-30) \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при $C \approx 1 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м³, що для поверхневої активності дає величину $G \approx 10$ Гіббс.

Поверхнева активність відображає залежність, існуючу між об'ємними (обумовленими концентрацією) і поверхневими (обумовленими поверхневим натягом) властивостями розчинів ПАР. Прикладом може служити рівняння П. О. Ребіндера, що встановлює залежність коефіцієнта розподілу ПАР між двома рідкими фазами, що межують (а, отже, і ГОС ПАР) від його поверхневої активності:

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1}{g_2} \quad (2.4)$$

де K – коефіцієнт розподілу ПАР між двома рідкими фазами, що межують; C_1 і C_2 – рівноважна концентрація ПАР в першій і другій фазах; g_1 і g_2 – поверхнева активність ПАР на межі поділу першої і другої фаз з повітрям.

Зручною характеристикою активності ПАР по відношенню до будь-якої межі поділу фаз є вільна енергія і робота адсорбції ПАР, які пов'язані між собою співвідношенням:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = W_{\text{адс}} \quad (2.5)$$

Це впливає з ряду причин:

- 1) величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ і $W_{\text{адс}}$ не залежать від концентрації;
- 2) величини $\Delta G_{\text{адс}}^0$ і $W_{\text{адс}}$ мають енергетичну розмірність;
- 3) знаючи $\Delta G_{\text{адс}}^0$ або $W_{\text{адс}}$ можна за рівнянням Ленгмюра розрахувати адсорбцію, а за рівнянням Шишковського – поверхневий натяг при даній концентрації ПАР або концентрацію ПАР, при якій досягається певне зниження поверхневого натягу.

Для розрахунку вільної енергії адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – газ і рідина – рідина зазвичай користуються

рівнянням, запропонованим Ленгмюром. Строгою формою запису, якого є:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C} + \frac{\Delta}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (2.6)$$

де $\frac{\Delta}{\Gamma_{\text{max}}}$ – виграш енергії при адсорбції від зміни поверхневого натягу; $\Delta = \sigma_o - \sigma$ – різниця поверхневих натягів чистого розчинника σ_o і розчину σ ; Γ_{max} – максимальна (гранична) адсорбція. Величину адсорбції Γ розраховують за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{max}} \cdot KC}{1 + KC} \quad (2.7)$$

Іноді розрахунок вільної енергії адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – газ здійснюють за рівнянням:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln \left(\frac{\Gamma}{\delta C} \right)_{C \rightarrow 0},$$

що дозволяє уникнути труднощів, пов'язаних з визначенням товщини поверхневого шару δ .

Загально прийнятим рівнянням для розрахунку вільної енергії адсорбції ПАР на твердій поверхні є рівняння:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT \ln K, \quad (2.8)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, яка зазвичай, визначається з рівняння Ленгмюра.

В теперішній час в літературі є значна кількість відомостей про вільну енергію адсорбції ПАР на межі поділу їх розчину з твердою фазою. Набагато менше відомостей про вільну енергію адсорбції ПАР на межі поділу з рідкою і газоподібною фазами.

Поверхнева активність залежить головним чином від довжини і будови вуглеводневого радикала молекул (іонів) ПАР. Природа полярної групи слабо впливає на поверхневу активність

на поверхні поділу розчин – повітря і розчин – вуглеводень. Це пов'язано з тим, що адсорбція на цих поверхнях носить «пасивний характер» (П. О. Ребіндер). Вона зводиться до виштовхування вуглеводневих радикалів з води внаслідок сильного тяжіння молекул води одна до одної. Вільна енергія знижується на величину, що дорівнює тій роботі, яку необхідно здійснити в ізотермічному процесі розсування молекул води при введенні вуглеводневого радикала з поверхневого шару в об'єм розчину. Ця робота, віднесена до 1 моль ПАР, називається *адсорбційним потенціалом*.

Поверхнева активність тим вище, чим більше адсорбційний потенціал ПАР, який в свою чергу зростає зі збільшенням вуглеводневого радикала. Для гомологічних рядів ПАР зв'язок між поверхневою активністю і довжиною вуглеводневого радикалу встановлюється правилом Дюкло-Траубе. Згідно з цим правилом поверхнева активність зростає приблизно в 3,2 рази при подовженні вуглеводневого радикала на одну метиленову групу, тобто при переході від n до $(n + 1)$ члену гомологічного ряду.

Теоретичне обґрунтування правила Дюкло-Траубе дав Ленгмюр на підставі молекулярно-кінетичних уявлень. Він показав, що поверхнева активність n члена ряду пов'язана з довжиною прямого вуглеводневого радикала рівнянням:

$$\ln(G_m)_n = \alpha + \frac{N\Delta\varphi n}{RT}, \quad (2.9)$$

де α – константа, що слабо залежить від природи полярної групи; N – число Авогадро; $\Delta\varphi$ – внесок однієї групи $-\text{CH}_2-$ в ізотермічну

роботу розсування молекул води при введенні в воду однієї молекули ПАР; n – число груп $-\text{CH}_2-$ в радикалі.

Для $(n + 1)$ -го члена ряду:

$$\ln(G_m)_n = \alpha + \ln(G_m)_{n+1} = \alpha + \frac{N\Delta\varphi_{(n+1)}}{RT} - \frac{N\Delta\varphi_n}{RT} \quad (2.10)$$

Віднімаючи рівняння (2.9) від рівняння (2.10) і переходячи до антилогарифмів, одержуємо:

$$\frac{(G_m)_{n+1}}{(G_m)_n} = e^{\frac{N\Delta\varphi}{RT}} = \beta \quad (2.11)$$

Величину $N\Delta\varphi$ можна наближено розрахувати із значень поверхневого натягу, розмірів молекул води і ПАР. Вона дорівнює 2720 Дж/моль при 20 °С. Тоді $\beta \approx 3,3$, що добре узгоджується з правилом Дюкло-Траубе. Поверхнева активність ПАР визначається роботою адсорбції, тобто виграшем енергії від переміщення молекул ПАР з об'єму фази на її поверхню, яка становить $2,93 \cdot 10^6$ Дж/кмоль на одну метиленову групу.

Однак зазначений виграш енергії спостерігається лише при порівняно низьких концентраціях ПАР в розчині. Зі збільшенням концентрації розчину ПАР він зростає до $3,47 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а зі зменшенням падає, до $2,34 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Це пояснюється тим, що при адсорбції ПАР на межі поділу рідина – газ робота процесу визначається різницею вільних енергій аліфатичного радикала в об'ємній (водній) і поверхневій (містить певну кількість гідрофобних "хвостів" молекул ПАР) фазах. У разі насиченого адсорбційного шару внесок групи $-\text{CH}_2-$ в вільну енергію адсорбції збігається з внеском групи $-\text{CH}_2-$ в вільну енергію адсорбції ПАР

на межі поділу фаз вода – масло і становить $(3,17-3,47) \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Виключно сильний вплив на поверхневу активність багатьох ПАР, зокрема ПАР, що представляють собою слабкі кислоти і основи, а також їх солі, надає концентрація іонів Гідрогену.

Наприклад, адсорбція мил на межі поділу фаз розчин – повітря супроводжується розупорядкуванням структури води. Підкислення води сприяє, з одного боку, зміцненню структури води (внаслідок збільшення кількості водневих зв'язків), а з іншого – посиленню гідролізу мил. Остання обставина призводить до того, що при $pH > 11$ поверхневий шар формується в основному з калієвого мила, а при $pH < 11$ – з жирної кислоти.

2.3. Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ) поверхнево-активних речовин

Уявлення про ГЛБ ПАР широко використовують в колоїдній хімії при оцінці іонної структури, що здійснюється з метою вирішення питання про доцільність застосування даного ПАР в тому чи іншому технологічному процесі. Під ГЛБ ПАР *розуміють число, що характеризує співвідношення їх гідрофільних (обумовлених полярною групою) і гідрофобних (обумовлених вуглеводневим радикалом) властивостей.*

ГЛБ ПАР визначають шляхом оцінки спроможності ПАР стабілізувати емульсії, утворювати міцели, адсорбуватися на межі поділу двох рідких фаз і ін.

Для вимірювання ГЛБ ПАР користуються різними шкалами. Однак найбільшого поширення набула шкала, введена Гріффіном

(1949 р.), згідно з якою ГЛБ ПАР може змінюватися від 1 (олеїнова кислота) до 40 (додецилсульфат натрію), причому чим вище гідрофільність ПАР, тим більше їх ГЛБ.

При "калібруванні" шкали Гріффін умовно прийняв ГЛБ олеату натрію рівним 18, триетаноламіну – 12, олеїнової кислоти – 1. В основу визначення ГЛБ інших ПАР було покладено порівняння їх емульгуючої здатності з емульгуючою здатністю ПАР з відомим ГЛБ. Стійкість емульсій при цьому оцінювалася за їхньою здатністю не виділяти дисперсійне середовище, тобто за міру стійкості емульсій була прийнята досить невдала непряма характеристика стійкості, що має значення в основному для фармацевтичних об'єктів.

Для визначення ГЛБ речовини A по Гріффіну готують емульсії стандартного масла в воді, стабілізовані різними сумішами речовини A і речовини B з відомим ГЛБ. Емульсії витримують 24 год., визначають найбільш стійку з них за рівнянням:

$$\text{ГЛБ} = \frac{W_A \text{ГЛБ}_A + W_B \text{ГЛБ}_B}{W_A + W_B} \quad (2.12)$$

де ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс суміші ПАР, що утворює максимально стійку емульсію стандартного масла; W_A і W_B – кількість, а ГЛБ_A і ГЛБ_B – гідрофільно-ліпофільний баланс речовин A і B ;

розраховують ГЛБ речовини A (вважаючи цю властивість ПАР адитивною).

Надалі для визначення ГЛБ ПАР Гріффін запропонував ряд емпіричних формул, заснованих на правилі адитивності.

Головним недоліком цих формул є те, що вони не розкривають фізичного змісту ГЛБ. Крім того, при розрахунку ГЛБ за формулами Гріффіна гідрофобність вуглеводневих радикалів і гідрофільність полярних груп вважаються адитивно зростаючими відповідно при збільшенні числа метиленових або полярних груп.

Девіс (1957 р.) припустив, що тип утвореної емульсії і, отже, ГЛБ ПАР можна пов'язати з відносною швидкістю коалесценції емульсій типу м/в і в/м, а також з розподілом емульгатора між масляною і водною фазами. За Девісом кожна структурна одиниця молекули ПАР вносить свій внесок в його ГЛБ, причому значення останнього може бути обчислено за формулою:

$$\text{ГЛБ} = \sum N_{\text{гид}} - nN_{\text{CH}_2} + 7, \quad (2.13)$$

де $N_{\text{гид}}$ – гідрофільне групове число; N_{CH_2} – групове число групи CH_2 ; n – число метиленових груп в вуглеводневому радикалі молекули ПАР; 7 – число, що характеризує найменшу кількість метиленових груп в вуглеводневому радикалі молекули ПАР, при якому проявляються її діфільні властивості (значення $N_{\text{гид}}$ і N_{CH_2} беруть з таблиці групових чисел Девіса.

Фізико-хімічне обґрунтування чисел ГЛБ, запропоноване Девісом, не усунуло зазначених недоліків системи чисел ГЛБ. У ньому також фігурують емпіричні групові числа.

Ряд дослідників встановили зв'язок чисел ГЛБ з різними властивостями ПАР і їх розчинів, такими як розчинність ПАР у воді і неводних розчинниках, поверхневий і міжфазний натяг, діелектрична проникність, ККМ та ін. Так, наприклад,

запропоновано емпіричне рівняння, що описує залежність ГЛБ від ККМ:

$$\text{ККМ} = a + b(\text{ГЛБ}) \quad (2.14)$$

де a і b – емпіричні константи.

Ю. В. Танчук (1977 р.) запропонував рівняння, що описує залежність ККМ ПАР від їх хімічної будови:

$$\text{ГЛБ} = \rho n = (\lg \text{ККМ}_{n+a} - \lg \text{ККМ}_a) / \sigma, \quad (2.15)$$

де ККМ_{n+a} і ККМ_a – ККМ двох будь-яких членів гомологічного ряду ПАР, що містять $(n + a)$ і (a) атомів Карбону в гідрофобних радикалах; σ – внесок у вільну енергію міцелоутворення однієї метиленової групи ($\sigma = 0,260$); ρ – величина, яка не залежить від кількості атомів Карбону в радикалі (характеризує гомологічний ряд в цілому) і є мірою (константою) *гідрофобності* даного гомологічного ряду ПАР в даних умовах (для стандартного гомологічного ряду алкілкарбонатів значення ρ прийнято Ю. В. Танчуком рівним одиниці).

На думку П. М. Круглякова і О. Ф. Корецького (1971 р.), для оцінки ГЛБ ПАР зручно користуватися відношенням робіт адсорбції ПАР з органічної та водної фаз на межі їх поділу. Зазначене співвідношення вони назвали гідрофільно-олеофільним співвідношенням:

$$\text{ГОС} = W_{\text{адс}}^a / W_{\text{адс}}^b = \Delta\mu_1^0 / \Delta\mu_2^0, \quad (2.16)$$

$$-\Delta\mu_0 = \mu_1^0 - \mu_2^0,$$

де μ_1^0 і μ_2^0 , – стандартні хімічні потенціали ПАР відповідно в поверхневому шарі і об'ємі розчину.

На жаль, використання відношення робіт адсорбції для визначення ГОС іоногенних ПАР нашкоджується на ряд обмежень, зумовлених, на думку самих авторів, складністю вимірювань багатьох фізико-хімічних параметрів адсорбції поверхнево-активних електролітів.

В. В. Свірідов, А. І. Гомзіков і Л. Д. Скрильов (1982 р.) вважають, що ГОС колоїдних ПАР доцільно виражати відношенням робіт міцелоутворення їх в неполярній (органічній) $W_{\text{міц}}^o$ і водній $W_{\text{міц}}^B$ фазах:

$$\text{ГОС} = W_{\text{міц}}^o / W_{\text{міц}}^B \quad (2.17)$$

В якості характеристики гідрофільно-олеофільних властивостей гомологічного ряду ПАР вони пропонують користуватися константою гідрофільності:

$$\rho = (W_n^o + W_n^B) / (W_{CH_2}^o + W_{CH_2}^B), \quad (2.18)$$

де W_n^o і W_n^B – вклади полярної групи в роботу міцелоутворення ПАР відповідно в органічній і водній фазах; $W_{CH_2}^o$ і $W_{CH_2}^B$ внесок метиленової групи в роботу міцелоутворення ПАР відповідно в органічній і водній фазах, величина якого не залежить від довжини вуглеводневого радикала ПАР і автоматично враховує вплив природи функціональної групи і фізико-хімічних властивостей розчинника на ГЛБ членів гомологічного ряду.

Чисельні значення ГОС і ρ деяких ПАР, обчислені за формулами (2.17) і (2.18), є в літературі.

Існує кількісна оцінка гідрофільно-ліпофільних властивостей ПАР заснована на аналізі вкладів в вільну енергію міцелоутворення їх полярних груп і вуглеводневих радикалів.

Суть методу зводиться до визначення вільної енергії міцелоутворення ПАР $\Delta G_{\text{міц}}^o$, розчленування її на інкременти і обчисленню по ним гідрофільно-олеофільного енергетичного співвідношення ГОЕС або зворотної величини олеофільно-гідрофільного енергетичного співвідношення ОГЕС, причому:

$$\text{ГОЕС} = \frac{\Delta G_p + \Delta G_I}{\Delta G_R} \quad (2.19)$$

$$\text{ОГЕС} = \frac{\Delta G_R}{\Delta G_p + \Delta G_I} \quad (2.20)$$

$$\text{ГОЕС} = \frac{1}{\text{ОГЕС}}$$

Перевага запропонованої методики оцінки гідрофільно-ліпофільних властивостей ПАР полягає в тому, що одержані за її допомогою термодинамічні характеристики ПАР – ГОЕС і ОГЕС на відміну від емпіричних чисел ГЛБ Гріффіна і напівемпіричних групових чисел Девіса мають чіткий фізичний зміст (ГОЕС, наприклад, в першому наближенні представляє собою відношення енергії, що витрачається в процесі міцелоутворення на дегідратацію гідрофільних груп ПАР і протиіонів, що входять до їх складу, до енергії, що виділяється в результаті переведення до складу міцел вуглеводневих радикалів), який не залежить від природи олеофільної фази (як числа ГОС П. М. Круглякова, А. Ф. Корецького та ін.), і можуть бути легко знайдені експериментально.

Для одно-одновалентних іоногенних ПАР:

$$\text{ОГЕС} = \frac{2RT}{\Delta G_p + \Delta G_I} \ln KKM + 1$$

Звідси, враховуючи, що

$$\frac{2,303 \cdot 2RT}{\Delta G_p + \Delta G_I} = \frac{1}{A},$$

де A – одна з постійних рівняння Клевенса:

$$\text{ОГЕС} = -\frac{1}{A} \lg KKM + 1 \quad (2.21)$$

Рівняння (2.21) є рівнянням прямої лінії, що встановлює зв'язок між ОГЕС ПАР і логарифмом її ККМ.

Гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення ГОЕС визначається за формулою:

$$\text{ГОЕС} = \frac{\Delta G_p + \Delta G_I}{n \Delta G_{CH_2}} \quad (2.22)$$

Позначивши $\frac{\Delta G_p + \Delta G_I}{\Delta G_{CH_2}}$ через ρ з рівняння (2.22):

$$\text{ГОЕС} = \frac{1}{n} \rho, \text{ а } \text{ОГЕС} = \frac{1}{\rho} n$$

Величину ρ можна розглядати як *показник гідрофільності полярної групи* даного гомологічного ряду ПАР (чим більше ρ , тим більша гідрофільна полярна група), чисельно дорівнює мінімальному числу атомів Карбону в вуглеводневому радикалі ПАР, при якому ще можливо міцелоутворення, або, що теж саме, числу метиленових (гідрофобних) груп, необхідних для "нейтралізації" дії полярних (гідрофільних) груп ПАР.

Значення ГОЕС і ОГЕС деяких найбільш часто зустрічаючихся ПАР, що належать до різних гомологічних рядів, розраховані за допомогою розглянутих вище рівнянь по ККМ ПАР, наведені в літературі. Наприклад, число визначення показника гідрофільності ρ для калієвих мил насичених жирних кислот, алкілсульфатів натрію, хлоридів алкіламонію і солей

алкілпіридинію лежать в межах 5-6, що знаходиться в хорошій відповідності до практики.

Таким чином, в основу запропонованого способу оцінки гідрофільно-ліпофільних властивостей ПАР (їх ГОЕС і ОГЕС) покладено здатність колоїдних ПАР утворювати міцели. Для визначення ГОЕС і ОГЕС ПАР досить знати ККМ двох членів даного гомологічного ряду ПАР.

2.4. Адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) поверхнево-активних речовин

В даний час при прогнозуванні ефективності застосування тієї чи іншої знов синтезованої ПАР в різних технологічних процесах користуються різними критеріями. Це пояснюється тим, що до цих пір не існує універсального методу оцінки технологічних властивостей ПАР, оскільки більша кількість областей застосування ПАР істотно утруднює (якщо не робить неможливою) розробку таких методів.

Найбільш часто в якості критерію технологічних властивостей ПАР використовують їх поверхневу активність $\Delta\sigma/C_p$ (де $\Delta\sigma$ – зміна поверхневого натягу, що відповідає розчинності ПАР C_p), ККМ, ГЛБ і ГОС.

Більш надійним критерієм оцінки піноутворюючої здатності ПАР, що інтегрує їх об'ємні і поверхнево-активні властивості, що залежать від ККМ, ГЛБ і поверхневої активності, – *адсорбційно-міцелярне енергетичне співвідношення (АМЕС) ПАР*, що являє собою відношення вільної енергії адсорбції ПАР на поверхні

розчину, що використовується в технологічному процесі, до вільної енергії міцелоутворення ПАР в цьому розчині:

$$AMEC = \frac{\Delta G_{адс}^0}{\Delta G_{міц}^0} \quad (2.23)$$

Як відомо, у випадку ПАР, що належать до одного гомологічного ряду

1) $\Delta G_{адс}^0$ і $\Delta G_{міц}^0$ пов'язані з довжиною вуглеводневого радикала лінійною залежністю:

$$\Delta G_{адс}^0 = an + b$$

$$\Delta G_{міц}^0 = cn + d,$$

де a і b – зміна вільної енергії системи в результаті адсорбції метиленових a і іоногенних b груп ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря; c і d – зміна вільної енергії системи в результаті переходу в склад міцел метиленових c і іоногенних a груп ПАР; n – число метиленових груп у вуглеводневому радикалі ПАР;

2) при невеликій довжині вуглеводневого радикала ПАР

$$|\Delta G_{адс}^0| > |\Delta G_{міц}^0|,$$

а при великій:

$$|\Delta G_{адс}^0| < |\Delta G_{міц}^0|$$

ПАР, призначені для використання в якості піноутворювачів, повинні мати високу поверхневу активність, тобто мати достатньо довгий вуглеводневий радикал. В той час їх АМЕС не повинно бути меншим за одиницю, так як при АМЕС менше одиниці процес адсорбції ПАР на межі поділу фаз розчин – повітря, що

обумовлює піноутворення, буде термодинамічне менш вигідним, ніж процес міцелоутворення, що утруднює піноутворення.

Приймаючи до уваги все сказане вище, легко прийти до висновку про те, що

1) дрібно-лінійна функція

$$\text{АМЕС} = \frac{an+b}{cn+d} \quad (2.24)$$

являє собою гіперболу, зсунуту вздовж осі x на d/c одиниць, вздовж осі y – на a/c одиниць;

2) максимальну піноутворюючу, мийну, гідрофобізуючу, змочувальну, інгібувальну здатність, а також флотаційну активність мають ПАР, АМЕС яких дорівнює одиниці, а

$$n = \frac{d-b}{a-c} \quad (2.25)$$

Справедливість зробленого висновку підтверджують результати досліджень Л. Д. Скрильова, О. О. Стрельцової та ін. (1985 р.).

Методика розрахунку зводиться до визначення величин, що визначають досліджуваний процес.

Вільну енергію адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – повітря розраховують за рівнянням Ленгмюра:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C}, \quad (2.26)$$

де Γ – рівноважна адсорбція ПАР, а C рівноважна концентрація ПАР в об'ємі розчину; δ – товщина поверхневого шару ПАР, що дорівнює в першому наближенні $9 \cdot 10^{-10}$ м.

Адсорбцію Γ розраховують за допомогою рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (2.27)$$

де σ – поверхневий натяг розчину ПАР.

Значення поверхневого натягу розчинів ПАР знаходять у довіднику, а у випадку їх відсутності визначають експериментально яким-небудь методом, наприклад методом найбільшого тиску бульбашок повітря (метод Ребіндера).

Вільну енергію адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – тверде тіло визначають за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{адс}}^0 = -RT \ln K, \quad (2.28)$$

де K – константа адсорбційного розподілу, пов'язана з константою Ленгмюра β виразом:

$$K = \gamma \beta \frac{S_p}{S_a}, \quad (2.29)$$

де γ – число молів розчинника в 1 кг його маси; S_a і S_p – площі, що займають на поверхні адсорбенту відповідно молекули речовини, що адсорбується з розчину, і молекули розчинника.

Знайдені значення екстраполюють до нульової концентрації, тобто до ідеального розчину.

Величину вільної енергії міцелоутворення неіоногенних ПАР розраховують за допомогою рівняння:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = 2RT \ln KKM', \quad (2.30)$$

де KKM – критична концентрація міцелоутворення.

Значення KKM ПАР, необхідні для розрахунку, знаходять у довідниковій літературі.

З результатів досліджень випливає, що залежність між АМЕС ПАР і числом метиленових груп в їх вуглеводневому радикалі описується кривою, що нагадує гіперболу. Таким чином, з термодинамічних розрахунків випливає, що при збільшенні довжини вуглеводневого радикала ПАР, починаючи з деякого моменту, концентрація ПАР у поверхневому шарі повинна зменшуватися, так як перехід поверхнево-активних іонів в склад міцел стає більше термодинамічне вигідним, ніж адсорбція їх на поверхні поділу фаз. Звичайно, що це повинно відображатися і дійсно відображається на здатності ПАР виконувати свої технологічні функції в тому чи іншому конкретному процесі.

Справедливість зробленого висновку підтверджують результати експериментальних досліджень флотаційної активності, піноутворюючої, мийної, гідрофобізуючої, змочувальної, інгібуючої здатності ПАР.

ПАР, АМЕС яких близьке чи дорівнює одиниці, мають максимальну флотаційну активність, найбільшу мийну, гідрофобізуючу і інгібуючу здатність.

Характеристикою швидкості синерезису пін слугує запропонована П. М. Кругляковим і П. Р. Таубе (1965 р.) величина $\tau_{1/2}$, що дорівнює часу витікання з піни половини рідини, що в ній міститься

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\nu_0}{\omega_0}, \quad (2.31)$$

де V_0 – початковий об’єм рідини в піні, віднесений до одиниці площі піни, а W_0 – початкова швидкість витікання рідини з піни, що розраховується за рівнянням:

$$\frac{1}{v_\tau} = \frac{k}{2} + \frac{1}{\tau \omega_0},$$

(2.32)

де V_τ – об’єм рідини, що витікає з піни до моменту часу τ , віднесений до одиниці площі поперечного перерізу стовпа піни; k – константа швидкості синерезису піни.

Швидкість синерезису пін, утворених при струшуванні розчинів ПАР, АМЕС яких дорівнює одиниці, мінімальна.

Мийна здатність розчинів ПАР по відношенню до забрудненої нафтою поверхні сталевих пластин оцінюють за величиною M , що розраховується за формулою:

$$M = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100,$$

(2.33)

де m_0 і m – маса сталевих пластин відповідно до і після відмивання, в значному ступені визначається адсорбцією ПАР на межі поділу фаз мийний розчин – забруднювач, і вона тим більша, чим більш щільні адсорбційні шари утворюються. Найбільш щільні адсорбційні шари утворюють ті ПАР, АМЕС яких близьке до одиниці, і тому максимальна мийна дія спостерігається у тетрадецилкарбоксилату натрію в гомологічному ряду алкілкарбоксилатів, у тетрадецилсульфату натрію в ряду алкілсульфатів, у тетрадециламонію хлориду і тетрадецилпіридинію хлориду в рядах алкіламонію і

алкілпіридинію відповідно. Причому, мийна дія катіонних ПАР по відношенню до забрудненої нафтою сталеві поверхні більша, ніж аніонних, що слід враховувати при складенні мийних композицій, які призначені для очистки металічних виробів, забруднених рідкими гідрофобними забруднювачами.

Уявлення про АМЕС дозволяють вирішити питання про максимальну інгібуючу здатність ПАР, що належать до одного гомологічного ряду. Так, найкращими інгібіторами корозії є гексадециламонію хлорид і гексадецилпіридинію хлорид.

При виборі ПАР для гідрофобізації частинок того чи іншого мінералу, як і при виборі змочувальних речовин (гідрофілізаторів) твердої поверхні, зазвичай використовують значення величини поверхневого ($\sigma_{p/g}$), міжфазного ($\sigma_{m/p}$) натягів і роботу змочування W їх розчинами поверхні парафіну і скла:

$$W = \sigma_{p/g} \cdot \cos\theta, \quad (2.34)$$

де θ – крайовий кут змочування.

Найбільшу змочувальну здатність по відношенню до поверхні парафіну проявляють ті ПАР, АМЕС яких дорівнює одиниці. Це тетрадецилкарбоксилат калію, тетрадецилсульфат натрію і гексадециламонію хлорид.

Найбільшою гідрофобізуючою дією по відношенню до поверхні скла володіють гексадециламонію хлорид і гексадецилпіридинію хлорид. Робота змочування поверхні скла розчинами цих ПАР мінімальна. Сказане узгоджується з результатами дослідів по флотаційному вилученню тонкодиспергованого у воді діоксиду силіцію, з яких випливає, що

в ряду алкіламонію хлоридів найкращим збирачем діоксиду силіцію є гексадециламонію хлорид, а в ряду алкілпіридинію хлоридів – гексадецилпіридинію хлорид.

Присутність в розчинах ПАР електролітів, що розпадаються на іони, аналогічні до іонів, що утворюються при дисоціації ПАР, надає сильний вплив на ККМ ПАР, відповідно, і на вільну енергію міцелоутворення останніх. В той час присутність електролітів мало впливає на поверхневий натяг розведених (що мають концентрацію менше ККМ) розчинів ПАР, відповідно, і на вільну енергію їх адсорбції на межі поділу фаз розчин – повітря.

Звідси випливає, що введення в розчини ПАР електролітів, що розпадаються на іони, аналогічні до іонів, що утворюються при дисоціації ПАР, повинне змінювати АМЕС ПАР, а саме, зсувати його в область менших значень. Досвід в цілому підтверджує це. Дійсно, введення в розчини досліджуваних ПАР хлориду калію суттєво зменшує їх АМЕС.

Уявлення АМЕС дозволяють достатньо надійно прогнозувати вплив на розгляданий процес концентрації іонів Гідрогену і температури, оскільки ці параметри суттєво впливають на АМЕС. Найкраще флотуються і інгібують процес корозії ті ПАР, АМЕС яких близьке до одиниці при будь-яких рН розчинів. Так, зниження рН розчинів приводить до збільшення значення n при якому АМЕС дорівнює одиниці і зменшує довжину вуглеводневого радикала ПАР, що має максимальну інгібуючу здатність.

Зміна температури від 25 до 45 °С не впливає на флотаційну активність ПАР, так як вона не впливає на величину їх АМЕС ($\Delta G_{\text{адс}}^0$ і $\Delta G_{\text{міц}}^0$ незначно змінюються).

Суттєвою перевагою АМЕС у порівнянні з іншими критеріями, що використовуються для оцінки піноутворюючої здатності ПАР, зокрема, у порівнянні з введеною П. М. Кругляковим і А. Ф. Корецьким ГОС, є його чіткий фізичний (термодинамічний) сенс і тісний логічний зв'язок з реальними процесами, що протікають в розчинах колоїдних ПАР в процесі піноутворення, змочування, інгібування, гідрофобізації.

2.5. Міцелоутворення

2.5.1. Гідрофобні взаємодії

За сучасними уявленнями, міцелоутворення – це одне з тих явищ, які об'єднуються загальним терміном «гідрофобні взаємодії». *Гідрофобна взаємодія – це взаємне тяжіння гідрофобних частинок в полярному водному середовищі.* Такими частинками можуть бути молекули вуглеводнів, вуглеводні радикали молекул ПАР, краплі емульсій масло/вода, тверді частинки суспензій гідрофобних речовин та ін. Результатом гідрофобної взаємодії є зменшення термодинамічне не вигідних контактів гідрофобна частинка – вода, що і відбувається в процесах адсорбції, міцелоутворення, солюбілізації, коагуляції, при конформаційних перетвореннях (глобалізації) білкових молекул і макромолекул інших полімерів у воді. У випадку ПАР це досягається за рахунок переходу вуглеводневого радикала діфільних молекул з водного середовища в неполярну фазу (при

адсорбції – у сусідню неполярну макрофазу, при міцелоутворенні – в мікрофазу, тобто у вуглеводне ядро міцели).

На перший погляд гідрофобні взаємодії можна уявити як результат взаємного тяжіння гідрофобних частинок (за рахунок сил ван-дер-ваальса). Проте термодинамічний аналіз цього явища призведе до висновку, що причиною гідрофобної взаємодії є *зміна структури розчинника* (води) при введенні в неї гідрофобних частинок. Щоб зрозуміти природу гідрофобної взаємодії, доцільно спочатку виявити причину поганої розчинності вуглеводнів у воді.

Розглянемо зміну термодинамічних функцій розчинення алканів у воді. Для ряду C_1 - C_4 ентальпія розчинення складає - 11...-4,2 кДж/моль, тобто $\Delta H < 0$, процес екзотермічний, що повинно сприяти розчиненню. Проте розрахунок показує, що розчинення вуглеводнів супроводжується сильним зменшенням ентропії. У нашому випадку $\Delta S = -76.....-97$ Дж/моль·К. В результаті $|T\Delta S| > |\Delta H|$ і, відповідно рівнянню:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.35)$$

$\Delta G \gg 0$, тобто розчинення вуглеводнів термодинамічне не вигідно через позитивний вклад ентропійного фактору у вільну енергію. Відомо, що ентропія змішування завжди позитивна. Чому ж у даному випадку $\Delta S < 0$? Оскільки доля вуглеводню в воді мізерно мала, то спостережувану зміну ентропії обумовлено зміною властивостей води в результаті впровадження в неї «чужорідних» гідрофобних молекул, а саме – *упорядкуванням структури води* в присутності гідрофобних частинок. Як відомо, вода – сильно структурована рідина. Значна доля її молекул утворює водневі

зв'язки з сусідніми молекулами. Це зв'язування має *кооперативний характер*, тобто утворення водневого зв'язку між двома сусідніми молекулами сприяє виникненню більш міцного зв'язку з іншими молекулами. В результаті виникають асоціати молекул, зв'язані водневими зв'язками (кластери), які співіснують в рівновазі з не зв'язаними молекулами. Асоціати мають «ажурну» пухку структуру, подібну структурі льоду. При 200 °С 70% молекул води знаходиться в кластерах, кожен кластер містить 60 молекул, час життя кластера порядку 10^{-10} - 10^{-11} с.

Утворення кластерів – процес екзотермічний, але супроводжується зменшенням ентропії. Вода в кластерах має меншу енергію і ентропію, а також меншу густину, більш велику теплоємність.

Рівновага між структурованою та незв'язаною водою може зсуватися під дією різних факторів: температури, введення добавок різних електролітів та неелектролітів.

З наведеного факту негативній ентропії розчинення вуглеводнів впливає, що введення вуглеводнів зсуває рівновагу в сторону більш впорядкованій структурі води. Це підтверджується даними ІЧС та ЯМР спектроскопії: при розчиненні вуглеводнів збільшується відносна кількість водневих зв'язків у воді. Таким чином, погана розчинність вуглеводнів в воді, як і низька розчинність ПАР в молекулярній формі, обумовлено зниженням ентропії в наслідок упорядкування структури води в присутності гідрофобних частинок (молекул вуглеводнів або вуглеводневих радикалів ПАР).

Очевидно, що будь-який процес, в результаті котрого зменшується площа контакту вуглеводневих радикалів з водою, є термодинамічне вигідним, так як приведе до зниження структурованості води і підвищенню ентропії. Таким процесом може бути злипання молекул вуглеводнів та утворення крапель (розділення фаз) при дослідженні його межі розчинності.

Злипання вуглеводневих радикалів при досягненні ККМ (утворення міцел) у випадку ПАР; перенос молекул вуглеводнів з водного середовища в міцелу (солюбілізація), перенос вуглеводневих радикалів у суміжну неполярну макрофазу (адсорбція). Сюди ж відноситься злипання і коалесценція (злиття) крапель емульсії масло/вода, коагуляція гідрофобних частинок полімерів в латексах та інших явищах.

У всіх випадках ці процеси мають ентропійну природу, виявляють прагнення води позбутися від чужорідних молекул, присутність котрих зменшує ентропію.

Отже, *гідрофобні взаємодії слід розуміти як взаємне тяжіння гідрофобних частинок у воді*, при якому домінантний є ентропійний внесок, обумовлений зменшенням структурованості води (ван-дер-ваальсова взаємодія між ними також має місце). Гідрофобні взаємодії називають також «квазі-взаємодією», оскільки гідрофобні молекули не стільки притягуються, скільки притискаються друг до друга завдяки сильно взаємодіючих між собою молекулами води.

Важлива специфічна особливість гідрофобної взаємодії, що відрізняє цей тип міжмолекулярних взаємодій від всіх інших –

незвичайний характер впливу температури на енергію цієї взаємодії. Гідрофобні взаємодії – процес ендотермічний, оскільки на руйнування структури води потрібна витрата теплоти, тобто гідрофобні взаємодії посилюється з підвищенням температури, тоді як всі інші види міжмолекулярної взаємодії послаблюються.

Дійсно, підвищення температури викликає руйнування водневих зв'язків і в воді, і у водному розчині вуглеводнів, тобто відбувається процес, що перешкоджає упорядкування води. Тому, посилюється прагнення води позбутися від чужорідних молекул вуглеводнів, тобто відбувається процес, перешкоджаючий упорядкуванню води, а це еквівалентно посилює гідрофобні взаємодії. Надійною ілюстрацією цього служить зниження розчинності вуглеводнів у воді при підвищенні температури

2.5.2. Термодинаміка утворення міцел

Розглянемо з позиції гідрофобної взаємодії утворення міцел (для простоти неіоногенної ПАР) і проаналізуємо термодинамічні функції міцелоутворення. Виходячи з псевдофазної моделі, міцели – частинки, що знаходяться у рівновазі з молекулярним розчином ПАР. В міцелах μ_m та в розчині μ_v дорівнює:

$$\mu_m = \mu_v \quad (2.36)$$

Для міцел (чиста фаза):

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (2.37)$$

Для розчину:

$$\mu_v = \mu_v^0 + RT \cdot \ln a_v, \quad (2.38)$$

де a_v – активність ПАР в молекулярно-дисперсному розчині.

Прирівнюючи хімічні потенціали міцел і розчину, і враховуючи, що стандартна енергія Гіббса процесу міцелоутворення ($\Delta G_{\text{міц}}^0$) дорівнює:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = \mu_m^0 - \mu_v^0, \quad (2.39)$$

а також приймаючи, що при концентрації, що дорівнює ККМ $a_v \approx c_v = \text{ККМ}$:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = RT \ln \text{ККМ} \quad (2.40)$$

Для розрахунку стандартної ентальпії міцелоутворення ($\Delta H_{\text{міц}}^0$) використовують рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{\text{міц}}^0}{T} \right) \right]_P = \frac{-\Delta H_{\text{міц}}^0}{T^2} \quad (2.41)$$

Підставляючи в нього значення $\Delta G_{\text{міц}}^0$ з рівняння (2.40), отримують:

$$\Delta H_{\text{міц}}^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \text{ККМ}}{\partial T} \right)_P \quad (2.42)$$

Рівняння (2.42) аналогічне рівнянню Клаузіуса-Клапейрона, що описує фазові переходи чистих речовин (перетворення агрегатних станів).

В інтегральній формі:

$$\ln \text{ККМ} = \text{const} + \frac{-\Delta H_{\text{міц}}^0}{R} \frac{1}{T} \quad (2.43)$$

Знаючи $\Delta G_{\text{міц}}^0$ и $\Delta H_{\text{міц}}^0$, можна розрахувати стандартну ентропію міцелоутворення.

$$\Delta S_{mic}^0 = \frac{\Delta H_{mic}^0 - \Delta G_{mic}^0}{T}$$

(2.44)

Експеримент показує, що величина ККМ неіоногенних ПАР *знижується* при підвищенні температури, залежність лінійна і має позитивний нахил. Це дає значення $\Delta H_{mic}^0 > 0$, $T\Delta S_{mic}^0 > 0$, $\Delta G_{mic}^0 < 0$.

Тобто процес міцелоутворення *ендотермічний* і супроводжується зростанням ентропії. Зниження ККМ з температурою означає зменшення молекулярної (істинної) розчинності НПАР. Все це характерні ознаки гідрофобної взаємодії.

Варто зауважити, що при традиційному трактуванні цього явища без урахування структурних змін води слід очікувати, навпаки, негативне значення ентальпії і зменшення значення ентропії (внаслідок підвищення упорядкування системи при виникненні асоціатів молекул ПАР).

Таким чином, процес міцелоутворення можна представляти наступним чином. При впровадженні молекул ПАР у воду енергія молекул води підвищується так як їх енергія взаємозв'язку з радикалами ПАР менша, ніж між собою. Компенсація цього ефекту досягається за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків, тобто вуглеводневі радикали промотують структурування води. Навколо них утворюються структуровані ділянки льодуподібної води («айсберги»), що сильно знижують ентропію системи. Спочатку при малих концентраціях ПАР спад ентропії

компенсується негативним значенням ентальпії, причому $|\Delta H_{міц}^0| > |T\Delta S_{міц}^0|$. Проте, починаючи, з деяких критичних концентрацій подальше зменшення ентропії при структуроутворенні у воді не може більше компенсуватися зменшенням ентальпії. Ця концентрація відповідає ККМ. При $C \geq \text{ККМ}$ «надлишкові» молекули ПАР утворюють асоціати, при цьому радикали переходять у вуглеводневе ядро міцел, що супроводжується руйнуванням («плавленням») льодуподібних структур води. При цьому поглинається теплота ($\Delta H_{міц}^0 > 0$) і збільшується ентропія ($T\Delta S_{міц}^0 > 0$).

Необхідно відзначити, що певний вклад в позитивну ентропію міцелоутворення вносить також збільшення конфігураційної ентропії вуглеводневих радикалів молекул ПАР при переході їх з води в вуглеводневе середовище міцелярної мікрофази.

2.5.3. Будова та форма міцел

При концентрації ПАР вище за ККМ в розчині відбуваються наступні процеси:

- 1) збільшується число міцел при незмінному агрегатному числі, тобто збільшується концентрація частинок;
- 2) збільшується об'єм міцел і відповідно агрегатне число;
- 3) по мірі зростання розміру і концентрації міцели починають контактувати одна з одною з утворенням різних

міцелярних структур.

Процес укрупнення міцел відбувається в розчинах багатьох ПАР і протікає по різному для іоногенних та неіоногенних ПАР.

Процес укрупнення міцел іоногенних ПАР визначається наступними факторами.

1. Подовження вуглеводневого радикала сприяє росту міцел. Для ПАР з невеликим числом атомів Карбону зростання міцел зазвичай не спостерігається.

2. Зниження температури сприяє зростанню міцел іоногенних ПАР.

3. Вплив природи протиіона, що утворюється при дисоціації іоногенної ПАР, вельми вибірково. Наприклад, міцели катіоноактивного гексадецилтриметиламонію броміду швидко зростають зі збільшенням концентрації ПАР вище ККМ. При заміщенні в молекулах цього ПАР іонів броміду на іони хлору ріст міцел не відбувається. Аналогічна ситуація характерна і для аніонних ПАР. Міцели додецилсульфату літію не збільшується в розмірах, але при заміні літію на калій або цезій відбувається значне збільшення міцел.

4. Дія розчинних добавок може бути протилежне. Спирти та ароматичні сполуки, які концентруються поблизу оболонки прямих міцел сприяють їх збільшенню.

Неіоногенні ПАР з органічними протиіонами утворюють міцели, які:

1. Зазвичай різко збільшуються в розмірах з ростом

концентрації.

2. Міцели похідних оксиду етилену зі збільшенням концентрації ПАР зростають тим сильніше, чим коротше їх полярна група. Наприклад, якщо число поліетиленових груп дорівнює 4-6, то відбувається значний ріст міцел. Якщо число цих груп > 8 , міцели при концентраціях вище ККМ вже не мають своїх розмірів.

3. Інша важлива особливість міцел неіоногенних ПАР – підвищення температури сприяє росту міцел, тоді як нагрів міцел іоногенних ПАР призводить до зворотного результату – зниження зростання міцел.

Найважливіша властивість міцел полягає у тому, що вони мають високоорганізовану внутрішню структуру. Розташування молекул ПАР в міцелах відповідає правилу зрівнювання полярностей Ребіндера.

В прямих міцелах неполярні частини молекул ПАР (зазвичай вуглеводневі радикали) розташовуються у внутрішній частині міцели (рис. 2.1,б). Вони утворюють так зване *ядро* прямої міцели. Зовнішню частину міцели називають *оболонкою*. В прямій міцелі оболонка утворена полярними групами. При такій структурі полярні групи молекул ПАР звернені в сторону полярного дисперсійного середовища (водний розчин), а неполярні (гідрофобні) групи екрануються полярною оболонкою від прямого контакту з водою. В міцелах іонних ПАР оболонка несе електричний

заряд. Вона представляє собою шар потенціалвизначаючих іонів в подвійному електричному шарі.

В зворотних міцелах розташування ПАР діаметрально протилежно порівняно з прямими міцелами. Ядро зворотної міцели складається з полярних груп, а в сторону неполярного дисперсійного середовища звернені вуглеводневі радикали. Така будова зворотних міцел також відповідає правилу зрівнювання полярностей (рис. 2.1,е).

Структура ядра міцели представляє собою ансамбль молекул або іонів, що утворюють ядро, яке треба розглядати як статистичне. Тому «агрегатний» стан речовин в ядрі слід вважати *рідким або рідкокристалічним*. Міцели ПАР за структурою відносяться до псевдофазних дисперсних частинок.

Форма міцел різноманітна. Поблизу ККМ і в досить широкому інтервалі концентрацій вище за ККМ (приблизно на один порядок) утворюються міцели, форма яких близька до сферичної (рис. 2.1,б). Діаметр міцели (c/m) визначається довжиною молекули ПАР: $cI_m \sim 2I_m$. Радіус ядра міцели близький до довжини алкільного радикала (приблизно 1,5 – 3,0 нм). При подальшому підвищенні концентрації відбувається зміна форми міцели. Прямі міцели ПАР у водному розчині спочатку набувають форму гнучких циліндрів, діаметр яких як і раніше визначається довжиною молекули. При більш високих концентраціях циліндричні міцели розташовуються у певному порядку – виникає гексагональне упакування. Подальше збільшення

концентрації ПАР призводить до появи пластинчастих (ламелярних) міцел, розділених тонкими плівками води. В результаті виникає самоорганізована біконтинуальна дисперсна система. Важливо відмітити, що при утворенні циліндричних і пластинчастих міцел виконується той же принцип самозбірки, що і для сферичних міцел: орієнтація молекул (іонів) ПАР в міцелі відповідає правилу зрівнювання полярностей Ребіндера.

Існування різних форм міцел в залежності від концентрації ПАР називають *поліморфізмом міцел*.

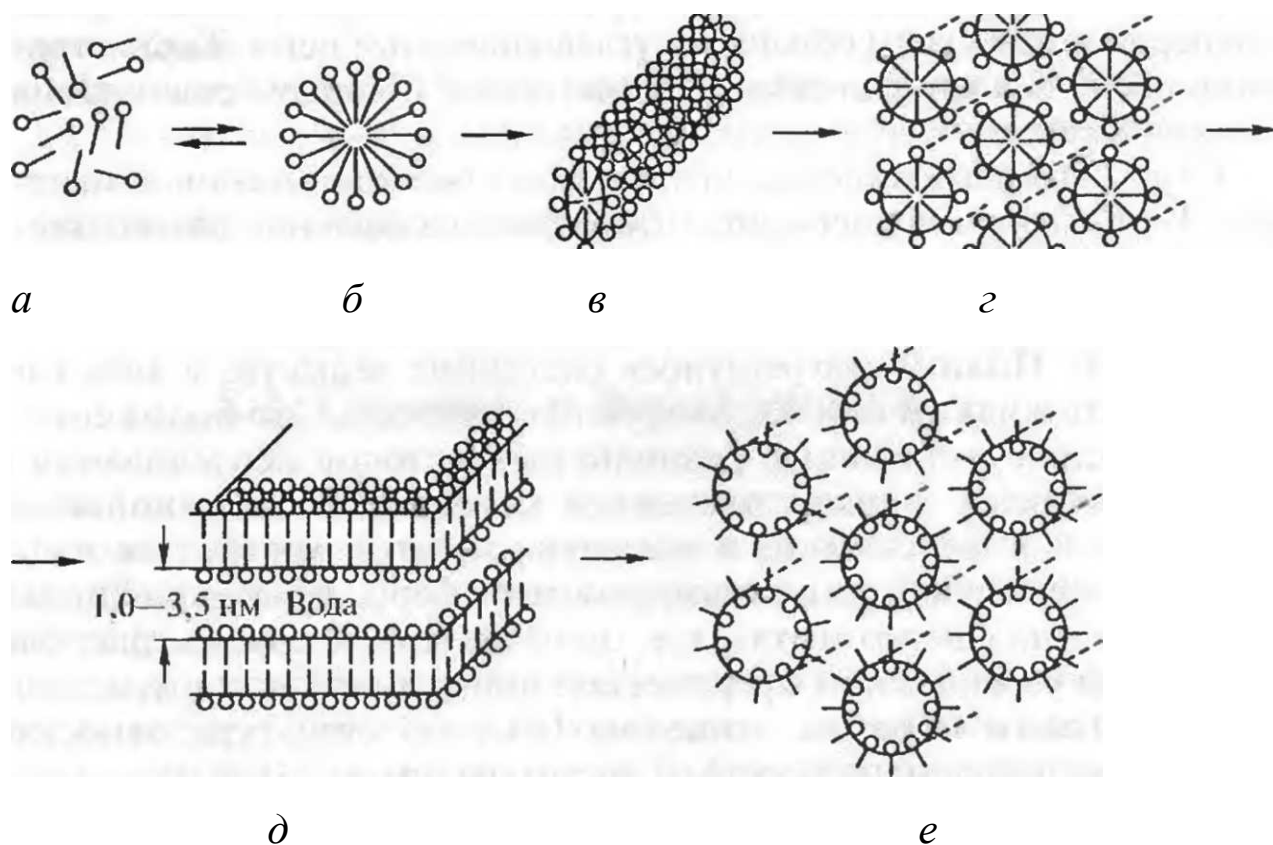


Рис. 2.1. Поліморфізм міцел ПАР:

a – окрема молекула ПАР; *б* – пряма сферична міцела; *в* – пряма циліндрична міцела; *г* – гексагональна упаковка прямих циліндричних міцел; *д* – пластинчаста (ламелярна) міцела; *е* – гексагональна упаковка зворотних циліндричних міцел.

Розміри індивідуальних міцел можуть бути різними, тобто міцелярна система характеризує розподіл міцел за розмірами в деякому інтервалі – від мінімального до максимального.

Важливою кількісною характеристикою міцел є *агрегатне число* (m) – число молекул (іонів) ПАР в одній міцелі. Агрегатне число залежить від будови та розмірів молекул ПАР, а також від розмірів міцели. В прямих міцелах агрегатне число становить декілька десятків (як правило, не менше 20); в зворотних міцелах – в декілька разів менше.

Таким чином, будова міцел ПАР своєрідна і міцели поєднують певні властивості рідин та твердого тіла. Дані про коефіцієнти дифузії молекул ПАР в ядрі міцел і, особливо про здатність міцел до солюбілізації (колоїдному розчиненню) дозволяють розглядати міцелу ПАР як нанокраплю вуглеводневої рідини. Ця властивість забезпечує низький поверхневий натяг на межі міцел з дисперсійним середовищем. В той же час міцели мають певну геометричну форму, що притаманне твердим тілам.

Зміна форми міцел впливає на багато їх властивостей. Наприклад, довгі циліндричні міцели («стрижні») мають певну схожість з лінійними макромолекулами: вони можуть володіти більшою гнучкістю, яка варіює в у широких межах. Деякі циліндричні міцели достатньо жорсткі; інші міцели дуже гнучкі. Гнучкість можна регулювати складом розчину

ПАР. Наприклад, додавання електролітів викликає перехід від жорсткої стрижнеподібної міцели до дуже гнучкої міцели.

Для кожної міцелоутворюючої ПАР в залежності від концентрації ПАР і температури можуть існувати декілька типів структур.

2.6. Солюбілізація

Явище включення до складу міцел третього компонента, нерозчинного або важкорозчиненого в дисперсійному середовищі, називають *солюбілізацією*. Розрізняють *пряму солюбілізацію* (у водних дисперсіях ПАР) і *зворотну* (у вуглеводневих системах) або *солюбілізація* – *здатність міцелярних дисперсій ПАР розчиняти речовини, нерозчинні в дисперсійному середовищі даної міцелярної системи*. Це розчинення гідрофобних речовин («масел») – вуглеводнів або нерозчинних у воді полярних речовин (наприклад, спиртів) з великим вуглеводневим радикалом у водних дисперсіях прямих міцел. Або, навпаки, розчинення гідрофільних речовин у вуглеводневих середовищах. Поглинену міцелами речовину називають *солюбілізатом*.

1) Солюбілізація починає виявлятися тільки при $C > KKM$, тобто її причина пов'язана з існуванням міцел. Доведено, що солюбілізація це по суті поглинання молекул нерозчинної речовини міцелами ПАР (тому її також називають міцелярним розчиненням, сполученим розчиненням).

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 відносною (молярної) солюбілізації (S_m), вираженої в моль/моль ПАР.

3) Кількісно здатність до солюбілізації може бути охарактеризована величиною відносною солюбілізації S – відношенням числа молей солюбілізованих речовини $N_{сол}$ до числа молей ПАР, що знаходяться в міцелярному стані $N_{міц}$:

$$S = N_{сол}/N_{міц} \quad (2.61)$$

4) Солюбілізація відбувається як у міцелях, що складаються з одного ПАР, так і в змішаних міцелях.

Згідно емпіричним даним, солюбілізуюча здатність ПАР зростає, коли ті чи інші зміни молекулярної структури призводять до *підвищення гідрофобності* молекул ПАР, і, отже, *олеофільності* утворених ними міцел.

Природа солюбілізата впливає на його міцелярну розчинність. Загальна закономірність: солюбілізація підвищується при *зменшенні гідрофобності* (зниженні олеофільності) вуглеводню, що розчиняється.

Солюбілізуюча здатність ПАР залежить від структури (типу) міцел і, з іншого боку, солюбілізація впливає на міцелярну структуру розчину ПАР.

Явище солюбілізації має велике практичне значення.

2.7. Адсорбція

2.7.1. Поверхневий натяг

Поверхневий, міжфазний шар являє собою область поступової зміни властивостей при переході від однієї фази до

іншої. Також поступово змінюється структура поверхневого шару – від структури однієї фази до структури іншої фази. Утворення поверхневого шару є результат взаємодії суміжних фаз. Зміни властивостей і структури поверхневого шару обумовлені дією поверхневої енергії.

При постійних температурі і тиску поверхнева енергія Гіббса визначається добутком поверхневого натягу (фактор інтенсивності) σ на площу поверхні (фактор ємності) S

$$G_s = \sigma \cdot S \quad (2.62)$$

Поверхневі явища виражаються в тому, що стан молекул, які знаходяться в поверхневому шарі інший порівняно з молекулами, що знаходяться в об'ємі тіла. Молекули в об'ємі тіла рівномірно оточені такими ж молекулами, і тому їх силові поля повністю скомпенсовані. Молекули поверхневого шару взаємодіють як з молекулами однієї фази, так і з молекулами іншої фази, в результаті чого рівнодіюча молекулярних сил в поверхневому шарі не дорівнює нулю і спрямована всередину тієї фази, з якою взаємодія більше. Таким чином, виникає поверхневий натяг σ , що прагне скоротити поверхню.

Силове визначення поверхневого натягу було дано Юнгом, який межу поділу між рідиною і газом моделював еластичною, рівномірно натягнутою плівкою нульової товщини. І поверхневий натяг можна виразити *силою, спрямованої тангенціально (паралельно) до поверхні, яка припадає на одиницю довжини периметра, обмежуючого цю поверхню.*

Поверхневий натяг можна представити і як *питому*

надлишкову енергію або як питому роботу утворення одиниці поверхні. Поверхневий натяг можна виразити частковою похідною від енергії Гіббса за величиною міжфазної поверхні при p , $T = \text{const}$ (при постійних числах молей компонентів).

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p, T, n_j} \quad (2.63)$$

Звідси випливає, що для індивідуальної речовини поверхневий натяг є енергія Гіббса, яка припадає на одиницю поверхні.

У зв'язку з еквівалентністю силового і термодинамічного визначень поверхневого натягу він вимірюється або в ньютонах на метр (Н/м), або в джоулях на квадратний метр (Дж/м²).

Для опису термодинаміки поверхневих явищ застосовують два методи: метод надлишкових величин Гіббса і метод "шару кінцевої товщини". За товщину поверхневого шару приймають відстань по обидві сторони від межі поділу фаз, за межами якого властивості шару перестають відрізнятися від властивостей об'ємних фаз. Практично вся поверхнева енергія зосереджена в поверхневому шарі товщиною в декілька молекул, тому всі пов'язані з нею співвідношення можна відносити тільки до поверхневого шару. Однак, як випливає з визначення товщини поверхневого шару, встановлення його межі зі сторони об'ємних фаз представляє важку задачу.

Щоб не визначати межу поверхневого шару, Гіббс запропонував відносити всі зміни термодинамічних параметрів в шарі порівняно з об'ємними фазами до граничної поверхні, яка не має об'єму (або товщини). При такому розгляді поверхня характеризується надлишковими термодинамічними параметрами,

що безпосередньо відбивають прояви поверхневої енергії. Об'ємні фази вважають однорідними аж до граничної поверхні. У відповідності з методом надлишкових величин, енергія Гіббса системи дорівнює сумі енергій Гіббса об'ємних фаз 1 (ΔG_1), 2 (ΔG_2) і поверхневої енергії Гіббса (σS), яка є надлишковою

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \sigma S \quad (2.64)$$

Для індивідуальних рідин температурний коефіцієнт поверхневого натягу від'ємний

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p < 0$$

(2.65)

Для більшості неполярних рідин ця залежність лінійна і в першому наближенні може бути апроксимована простим співвідношенням

$$\sigma_t = \sigma_0 - a\Delta T, \quad a = -\partial\sigma/\partial T,$$

(2.66)

де σ_t – поверхневий натяг при даній температурі; σ_0 – поверхневий натяг при стандартній температурі; ΔT – різниця між даною і стандартною температурами; a – постійна, що дорівнює температурному коефіцієнту поверхневого натягу зі зворотнім знаком.

Запропоновані напівемпіричні співвідношення, котрі більш точно описують температурну залежність поверхневого натягу, ніж співвідношення (2.66). Так як при критичній температурі $\sigma = 0$ (це показав Д. І. Менделєєв) і, як встановив угорський вчений Л. Этвеш, лінійній залежності від температури більш точно відповідає параметр $\sigma V_M^{2/3}$ (іноді званий мольною поверхневою

енергією), то можна записати

$$\sigma V_M^{2/3} = K(T_{кр} - T), \quad (2.67)$$

де K – коефіцієнт пропорційності.

Більш точні спостереження показали, що поверхневий натяг має малі значення при температурах, рівних $T_{кр} - 6$, і тому рівняння (2.67) можна записати у вигляді

$$\sigma V_M^{2/3} = K(T_{кр} - 6 - T) \quad (2.68)$$

Співвідношення (2.67) і (2.68) називають *законом Етвеша*. Для неполярних рідин в системі СГС $K = 2,1$ (в СІ $K = 2,1 \cdot 10^{-7}$), для полярних рідин $K < 2,1$, а для рідин з великою молекулярною масою $K > 2,1$.

2.7.2. Рівняння ізотерми адсорбції поверхнево-активних речовин

В теорії Гіббса адсорбцією називається самодовільна зміна концентрації компонентів системи у поверхневому шарі порівняно з концентрацією в об'ємі фаз. Адсорбційна здатність речовин оцінюється питомою адсорбцією Γ , яка визначається співвідношенням:

$$\Gamma_i = N_i^s / S \quad (2.69)$$

Таким чином, *питома адсорбція являє собою надлишок i -го компонента в поверхневому шарі з площею, рівною одиниці*. Слід мати на увазі, що Γ_i так само, як і N_i^s залежить від положення граничної поверхні.

Величини адсорбції компонентів розчину Γ_i і поверхневий

натяг пов'язані між собою фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.70)$$

де μ_i – хімічні потенціали компонентів.

При невеликих концентраціях C адсорбату в бінарному розчині використовується рівняння

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (2.71)$$

В залежності від знаку похідної $\frac{d\sigma}{dC}$ розчиненні речовини поділяють на поверхнево-активні ($\frac{d\sigma}{dC} < 0$) і поверхнево-інактивні ($\frac{d\sigma}{dC} > 0$). Поверхнево-активні речовини характеризуються поверхневою активністю g , яка є мірою здатності речовини знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз.

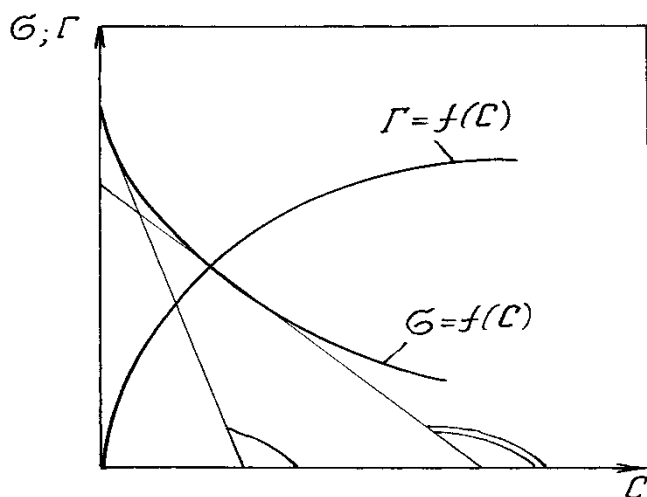


Рис. 2.2. Схема розрахунку ізоТЕРМИ адсорбції $\Gamma = f(C)$ з відомої залежності $\sigma = f(C)$.

Більшість органічних речовин має поверхневий натяг менший, ніж вода, і вони по відношенню до води поверхнево-активні. В певній товщині поверхневого шару концентрація ПАР в

$3 \cdot 10^4$ рази (тобто в десятки тисяч разів) перевищує концентрацію ПАР в об'ємі розчину.

Прикладом поверхнево-інактивних речовин по відношенню до води є неорганічні солі, які сильно гідратовані. Вони взаємодіють з водою сильніше, ніж молекули води між собою. Внаслідок цього вони мають негативну адсорбцію $\Gamma < 0$. При додаванні неорганічних солей до води поверхневий натяг підвищується. Але в зв'язку з тим, що адсорбція негативна, збільшення концентрації в поверхневому шарі відстає від росту її в об'ємі. Тому поверхневий натяг розчину зі збільшенням концентрації поверхнево-інактивних речовин зростає повільно.

Рівняння (2.71) дозволяє по залежності поверхневого натягу розчину від концентрації розчиненої речовини розрахувати ізотерму адсорбції. Схема графічного розрахунку вказана на рис. 2.2. В декількох точках кривої $\sigma = f(C)$ проводять дотичні і визначають тангенси кута нахилу їх по відношенню до осі абсцис, які відповідають значенням похідних $\frac{d\sigma}{dC}$ в даних точках. Знаючи ці похідні, по рівнянню (2.71) можна розрахувати величини Γ , що дозволяє побудувати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$.

Рівняння (2.71) показує, що одиниця вимірювання гіббсовської адсорбції не залежить від одиниць вимірювання концентрації в об'ємній фазі, а залежить від того, в яких одиницях виражена газова стала R . Так як остання віднесена до молю речовини, а σ до одиниці площі, то і гіббсова адсорбція завжди виражається в молях на одиницю площі. Якщо виражена σ в Дж/м², то, щоб всі одиниці вимірювання привести у відповідність,

необхідно прийняти $R = 8,314$ Дж/ (моль·К).

Питання про застосовність тієї чи іншої форми рівняння Гіббса для розрахунку адсорбції іоногенних ПАР на поверхнях поділу розчин – повітря і розчин – вуглеводень до теперішнього часу не вирішено остаточно. У ряді робіт показано, що адсорбція поверхнево-активних електролітів на поверхні поділу розчин – повітря може бути достовірно визначена за допомогою рівняння Гіббса лише у випадку, коли в розчині є надлишок нейтрального електроліту. При відсутності нейтральної солі розрахунки адсорбції з розчинів іоногенних ПАР стають не надійними. Це пов'язано з тим, що при адсорбції поверхнево-активного електроліту на поверхні розчинів виникає подвійний електричний шар (ПЕШ) іонів. Перехід довголанцюгових іонів з об'єму в поверхневий шар пов'язаний з подоланням сил електричного відштовхування з боку однойменно зарядженої обкладки з потенціалвизначаючих іонів. Це ускладнює загальну картину адсорбції.

Якщо ж є надлишок нейтральної солі, ПЕШ стиснутий до межі. Це еквівалентно випадку, коли адсорбційний шар заповнений нейтральними молекулами ПАР. Тоді застосування рівняння (2.71) дає значення адсорбції, що добре узгоджуються зі значеннями, отриманими експериментально (наприклад, за методом радіоактивних індикаторів). На міжфазній поверхні вода – вуглеводень величина адсорбції, розрахована за даними міжфазного натягу (за рівнянням 2.71), в деяких випадках

задовільно узгоджується з експериментальним значенням також і у відсутності нейтральної солі.

Другим кардинальним рівнянням, що зв'язує адсорбцію з концентрацією ПАР є рівняння Ленгмюра, виведене на основі молекулярно-кінетичних міркувань

$$\Gamma = A_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (2.72)$$

де K – постійна.

Рівняння (2.72) вірно в широких концентраційних межах.

Третім найпоширенішим рівнянням є емпіричне рівняння Шишковського, що зв'язує поверхневий натяг розчину з об'ємною концентрацією ПАР

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + KC), \quad (2.73)$$

де A_{∞} – гранична адсорбція.

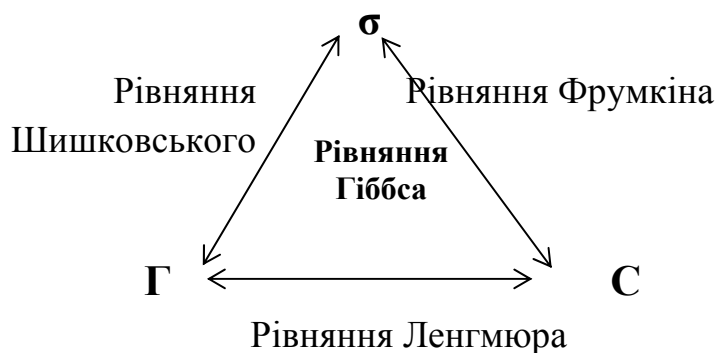
Спочатку воно було отримано узагальненням експериментальних даних, але потім Ленгмюр показав, що при суміщенні рівнянь Гіббса і Ленгмюра може бути отримано рівняння Шишковського, яке вірне в широких концентраційних межах для адсорбції ПАР.

Існує рівняння Фрумкіна, яке пов'язує σ і Γ

$$\sigma = \sigma_0 + RT A_{\infty} \ln[1 - (\Gamma/A_{\infty})] \quad (2.74)$$

Цими рівняннями охоплені всі можливі варіанти, однак з їх допомогою можна тільки обробити експериментальні дані, тобто, маючи залежність σ від C , побудувати залежність Γ від C , але немає можливості, знаючи будову молекул ПАР, розрахувати

поверхневі властивості. Пояснюється це тим, що рівняння (2.73) і (2.74) включають експериментальні коефіцієнти, а рівняння (2.71) має одразу три змінних – σ , Γ і C . Всі рівняння пов'язані схемою



З рівняння Гіббса і будь-якого часткового рівняння можна отримати два інших часткових рівняння. Це показано Ленгмюром і Фрумкіним.

Важливою характеристикою є робота адсорбції W , тобто виграш енергії від переходу молекули з об'єму фази на поверхню. Ленгмюром отримано вираз для роботи адсорбції у формі

$$W = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C} \quad (2.75)$$

де δ – товщина поверхневого шару ($\delta = 1$ нм).

Однак при розрахунку за цією формулою W знижується при збільшенні концентрації ПАР і внаслідок цього необхідно екстраполювати значення W до нульової концентрації, тобто до ідеального розчину.

Рівняння типу (2.75) було отримано Ленгмюром при теоретичному дослідженні адсорбції газів на поверхні твердих тіл. У цій теорії адсорбційна здатність речовин характеризується

повним вмістом адсорбованої речовини в поверхневому шарі A , а не надлишком Γ , як в теорії Гіббса. Це пов'язано з тим, що у випадку адсорбції з газів (і при малих концентраціях розчину) відмінність між надлишком і повним змістом адсорбованої речовини в поверхневому шарі невелика, $\Gamma \approx A$. Величина $A = x/S$ (або $A = x/m$, де m – наважка адсорбенту, а x – зміна маси адсорбату в результаті адсорбції) легко вимірюється експериментально.

В теорії Ленгмюра передбачається, що на поверхні поділу може адсорбуватися тільки один шар молекул і тому граничне значення питомої адсорбції A_∞ відповідає утворенню на поверхні твердого тіла насиченого моношару. Це допущення теорії Ленгмюра зазвичай переноситься і на межу поділу розчин – повітря і передбачається, що при порівняно високих концентраціях розчину на його поверхні утворюється насичений моношар з молекул ПАР, якому відповідає $\Gamma = A_\infty$.

За величиною $\Gamma_\infty \approx A_\infty$ можна розрахувати розміри молекул ПАР: площу поперечного перерізу полярної групи

$$S_0 = 1/(A_\infty N_A), \quad (2.76)$$

і довжину молекули

$$\sigma = A_\infty M / \rho, \quad (2.77)$$

де N_A – стала Авогадро, M і ρ – молекулярна маса і густина ПАР.

Питання для самоконтролю

1. Які ПАР називають колоїдними?

2. Чим обумовлено світлорозсіювання в розчинах колоїдних ПАР? Якими параметрами кількісно характеризують розсіювання світла в системі?

3. Що характеризує поверхнева активність? Сформулюйте правило Дюкло-Траубе.

4. Яка величина відображає залежність, існуючу між об'ємними (обумовленими концентрацією) і поверхневими (обумовленими поверхневим натягом) властивостями розчинів ПАР?

5. Чому зручною характеристикою активності ПАР по відношенню до будь-якої межі поділу фаз є вільна енергія $\Delta G_{\text{адс}}^0$ і робота $W_{\text{адс}}$ адсорбції ПАР?

6. Напишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. Поясніть фізичний зміст величин, які в нього входять. При яких умовах це рівняння можна використовувати для адсорбції ПАР?

7. Яке рівняння використовують для розрахунку вільної енергії адсорбції ПАР на межі поділу фаз рідина – газ і рідина – рідина?

8. Наведіть загально прийняте рівняння для розрахунку вільної енергії адсорбції ПАР на твердій поверхні.

9. Який зміст має поняття «гідрофільно-ліпофільний баланс»? Якими шкалами користуються для вимірювання ГЛБ ПАР?

10. Яка роль гідрофільно-ліпофільного балансу молекули ПАР при стабілізації емульсій?

11. Який зв'язок чисел ГЛБ з різними властивостями ПАР і їх розчинів, такими як розчинність ПАР у воді і неводних

розчинниках, поверхневий і міжфазний натяг, діелектрична проникність, ККМ і ін.?

12. Наведіть недоліки використання для оцінки ГЛБ ПАР гідрофільно-олеофільного співвідношення (ГОС).

13. Яку величину можна застосовувати в якості характеристики гідрофільно-олеофільних властивостей гомологічного ряду ПАР?

14. Охарактеризуйте поняття «гідрофільно-ліпофільне співвідношення», «гідрофільно-олеофільне енергетичне співвідношення».

15. Дайте визначення критерію оцінки піноутворюючої здатності ПАР, що інтегрує їх об'ємні і поверхнево-активні властивості — адсорбційно-міцелярного енергетичного співвідношення (АМЕС) ПАР.

16. Принципи вибору ПАР для стабілізації дисперсій та емульсій.

17. Охарактеризуйте гідрофобні ефекти та гідрофобні взаємодії?

18. Яка важлива специфічна особливість гідрофобної взаємодії, що відрізняє цей тип міжмолекулярних взаємодій від всіх інших?

19. Що означає аббревіатура ККМ? Поясніть зміст цього поняття.

20. Наведіть методи визначення ККМ. Як залежить ККМ від довжини вуглеводневого радикала в гомологічному ряду ПАВ?

21. Які причини утворення міцел у розчинах ПАР? Що таке число агрегації?

22. Назвіть основні експериментальні методи визначення ККМ різних ПАР. Поясніть суть цих методів.

23. Як орієнтуються молекули ПАР у прямих та обернених міцелах при різних концентраціях ПАР? Що є ядро міцели? Від чого залежить форма міцел в розчинах колоїдних ПАР?

24. Наведіть термодинамічні рівняння міцелоутворення – рівняння за якими можна визначити енергію Гіббса, ентальпію та ентропію міцелоутворення .

25. Які процеси відбуваються в розчині при концентрації ПАР вище за ККМ?

26. Наведіть фактори, що визначають процес укрупнення міцел іоногенних ПАР.

27. Назвіть основні форми міцел, що утворюються в концентрованих розчинах ПАР. Що таке поліморфізм міцел?

28. Що таке солюбілізація? Як кількісно охарактеризувати це явище?

29. Наведіть термодинамічне визначення поверхневого натягу, методи його визначення. Як поверхневий натяг залежить від концентрації ПАР?

30. Що називається адсорбцією і як кількісно її характеризують?

31. Запишіть фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса. Проаналізуйте можливість його використання для описання адсорбції ПАР.

32. Яка величина може слугувати характеристикою поведінки ПАР при адсорбції?

33. Яке співвідношення між залишковою та абсолютною адсорбцією? В яких випадках вони однакові?

34. Охарактеризуйте енергетичні параметри адсорбції. Запишіть рівняння, за якими можна визначити енергію адсорбції Гіббса, ентальпію та ентропію.

35. Сформулюйте теорію мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Визначить основні параметри адсорбції ПАР.

36. Напишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра. Поясніть фізичний зміст величин, які в нього входять. При яких умовах це рівняння можна використовувати?

37. Які термодинамічні та геометричні характеристики можна визначити, якщо відомі константи у рівнянні Ленгмюра?

38. Намалюйте будову адсорбційного шару на межі поділу фаз розчин ПАР – повітря.

39. Наведіть рівняння Шишковського і Фрумкіна та умови їх використання для адсорбції ПАР.

40. Як розрахувати товщину адсорбційного шару і площу, що займає молекула ПАР в насиченому шарі, якщо є залежність поверхневого натягу від складу розчину?

41. Яка будова подвійного електричного шару у розчинах 1,1-зарядних поверхнево-активних електролітів за Гельмгольцем, Гуї-Чепменем, Штерном?

Розділ 3. Застосування колоїдних поверхнево-активних речовин

3.1. Поверхнево-активні речовини в аналізі

Застосування ПАР в аналізі передбачає використання іонів ПАР або водних міцелярних розчинів ПАР (самоорганізованих колоїдних структур). Дія іонів ПАР на аналітичні системи пов'язано з утворенням в розчині нейтральних гідрофобно-гідратованих іонних асоціатів реагент (хелат) – ПАР. Саме зміна переважно гідрофільного типу гідратації як реагенту, так і іона металу на гідрофобний, при утворенні хелатного асоціата, лежить в основі механізму дії іонів ПАР на аналітичні фотометричні реакції. Іншим наслідком є зміна міжфазного розподілу частинок в екстракційній системі рідина – рідина і характеру обмінних процесів в системі рухома фаза – сорбат – сорбент. Останнє відбувається, наприклад, в іон-парної обернено-фазової рідинної хроматографії з гідрофобними взаємодіями при використанні ПАР в якості модифікаторів рухомої і нерухомої фаз. Іншими областями застосування іонів ПАР в аналітичній хімії є спектрофотометричний аналіз, титриметрія (використання ПАР в якості титрантів і модифікаторів металохромних індикаторів), потенціометрія і іонометрія зокрема (застосування іонів ПАР в якості основного компонента електроактивної речовини мембрани іонселективного електрода), тонкошарова хроматографія.

Міцели ПАР знайшли набагато більш широке застосування в аналізі, ніж іони. Це пов'язано з великими можливостями в варіюванні властивостей середовища в мікрооточенні реактантів, їх

розчинності, захисної дії поверхні поділу, створюваного ансамблем молекул (іонів) ПАР, ефектами зближення і концентрування частинок, а також деякими іншими факторами. Принципова відмінність мікрогетерогенних самоорганізованих середовищ від звичайних гомогенних розчинів (водних, неводних або водно-органічних) полягає в тому, що визначальну роль у них відіграє локальний ефект. Це означає, що зміна властивостей речовин, солюбілізованих в самоорганізованих системах, обумовлено зміною стану середовища тільки в їх мікрооточенні, а не в усьому розчиннику. Основні передумови застосування самоорганізованих середовищ (водних міцелярних розчинів ПАР) в аналізі: необхідність локального концентрування реактантів коли розчин сильно розведений (10^{-7} - 10^{-10} моль/дм³); подолання несумісності гідрофільних і гідрофобних компонентів реакції; підвищення ефективності внутрішньої міжмолекулярної дезактивації; перенесення енергії збудження молекул і перенесення електрона.

Можна виділити ряд основних ознак самоорганізованих середовищ (систем):

- здатність солюбілізувати (розчиняти) речовини, нерозчинні в дисперсійному середовищі (розчиннику);
- здатність зближувати і концентрувати компоненти аналітичної реакції в мікрофазі самоорганізованої системи;
- багатоцентрична і багатофункціональна (електростатична, донорно-акцепторна, ван-дер-ваальсова, гідрофобна) взаємодія

компонентів або частин мікрофази з солюбілізованим субстратом, серед яких гідрофобна грає домінуючу роль;

- орієнтована сорбція і ефект порожнини, при яких природа і геометрична відповідність хазяїна і гостя є визначальними факторами зв'язування субстрата-аналіта. Значна мікрогетерогенність середовища всередині мікропсевдофази в напрямку від міжфазної поверхні поділу з водою (розчинником) до її центру виражається в різкій зміні діелектричної проникності, мікров'язкості та інших фізико-хімічних властивостей середовища. Спектроскопічними методами за допомогою різних молекулярних зондів встановлено, що аналіт або компоненти аналітичної реакції, в залежності від своєї природи і природи міцелярної системи або молекули-рецептора, можуть локалізуватися в самих різних місцях самоорганізованої системи. Вони можуть розташовуватися на полярній поверхні поділу фаз іонних міцел або в полярному поліоксиетиленовому шарі міцел неіоногенних ПАР, вбудовуватися в поверхню поділу між молекулами ПАР, перебувати в різних частинах ядра міцели (вуглеводневої або водної). При цьому гідрофільні компоненти реакції концентруються на або поблизу полярної поверхні поділу міцела – вода, а гідрофобні – в різних частинах гідрофобного ядра, тобто, реалізуються їх вимушене концентрування, зближення і подальша взаємодія. У зв'язку з цим унікальні властивості водного середовища, необхідні для приведення в активний стан гідрофільних компонентів аналітичної реакції, поєднуються з гідрофобним і орієнтуючим мікрооточенням для неполярних

реактантів. Солюбілізація учасників аналітичного процесу в мікрофазі самоорганізованої системи істотно змінює їх гідрофобні властивості, гідратацію, «жорсткість» і конформацію молекул, а внаслідок цього цілий ряд фізико-хімічних, спектроскопічних, електрохімічних і адсорбційних властивостей. Змінюється характер розподілу заряду в молекулі, ефективність міжмолекулярного перенесення енергії збудження електрона, міжфазного розподілу частинок, розчинність, швидкість, напрямок і стан рівноваги аналітичних реакцій. В результаті значно збільшується *інтенсивність аналітичного сигналу*, оптимізуються спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні параметри, умови електрофоретичного розділення і, як наслідок, зростає чутливість і поліпшується селективність аналітичних визначень.

Аналітична вибірковість і ефективність зв'язування при солюбілізації або утворенні комплексу включення обумовлені особливостями кожного типу самоорганізованої системи. Диференціювання речовин при солюбілізації в цьому випадку обумовлено наступними факторами:

- співвідношенням заряду організованої системи і реагента-субстрата, наприклад, міцели катіонних ПАР або мікроемульсії на їх основі будуть пов'язувати переважно аніонні форми реагентів;
- наявністю функціональних груп в молекулах ПАР або молекул-рецепторів, здатних зв'язувати іони металів або керувати каталітичної здатністю самоорганізованої системи;

- наявністю в гідрофобній групі молекули ПАР ненасичених зв'язків, ароматичних кілець, гідрофільно-ліпофільним балансом молекули (іона) ПАР;
- впливом розміру порожнини молекули-рецептора і розміру (структури) молекули-гостя;
- наявністю хіральних атомів в молекулах ПАР, молекулах-рецепторах і розділених сполуках.

Додаткові можливості підвищення чутливості і селективності реакцій, а також процесів розподілу пов'язані з регулюванням властивостей самоорганізованих систем, наприклад: регулюванням щільності заряду і гідратації міцел і мікроемульсій; регулюванням розміру (числа агрегації) міцел і мікроемульсій; регулюванням відстані між солюбілізованими реагентами, кінетики міжміцелярного обміну субстратів.

Зазначені способи регулювання властивостей самоорганізованих систем досягаються додаванням електролітів, органічних розчинників і ко-ПАР. *Терміном ко-ПАР* зазвичай позначають діфільні молекули, здатні вбудовуватися в міжфазний шар між молекулами ПАР. Так, відомо, що використання в якості ко-ПАР аліфатичних спиртів призводить до зміни числа агрегації, розмірів, ступеня дисоціації протионів, щільності поверхневого заряду, ККМ, збільшення гідрофобності міжфазної поверхні. Суттєву перевагу в чутливості спектрофотометричних визначень дає застосування змішаних міцел ПАР і добавка електролітів. Самоорганізовані середовища знайшли широке і різноманітне практичне застосування в молекулярній і атомної, абсорбційної і

емісійної видах спектроскопії, електрохімічних методах аналізу, титриметрії, різних варіантах хроматографії, в екстракції, флотації, ультрацентрифугуванні, капілярному електрофорезі та інших методах розділення, концентрування та визначення неорганічних і органічних речовин, а також в пробопідготуванні.

Максимальне число опублікованих робіт (понад 800) присвячено *спектрофотометрії*. Показано, що комплексоутворення металів з органічними реагентами в міцелах ПАР може супроводжуватися 2-10-кратним збільшенням інтенсивності поглинання розчину і додатковим батохромним зсувом в спектрах на 20-100 нм. Зазначені зміни, а також збільшення чутливості і селективності фотометричних визначень пов'язані з рядом ефектів, викликаних зміною характеру гідратації реагентів і хелатів. До них відносяться збільшення числа координованих іоном металу лігандів реагенту; зсув інтервалу рН комплексоутворення хелата в більш кислу область; збільшення стійкості хелатів у водному розчині; багатоцентрова взаємодія в системі М-Р-ПАР. У фотометричному аналізі застосовують практично тільки прямі міцели ПАР, що дозволило поліпшити методики визначення більше 50 металів, 8 аніонів і більше 30 органічних сполук.

Спектральні зміни і аналітичні ефекти в *люмінесценції* виявилися більш значні, ніж у фотометрії. У ряді випадків досягнуто 100- і 1000-кратне збільшення інтенсивності аналітичного сигналу, а межа виявлення знизилася до рівня нано- та пікограм. Зміна характеру мікрооточення частинок реагенту і

іона металу в комплексних сполуках в присутності ПАР внаслідок гідрофобних взаємодій є основою того, що в *флуориметрії*, так само як і в *фотометрії*, при додаванні ПАР відзначені ефекти збільшення числа координованих лігандів реагенту, зміна його протолітичних рівноваг і кислотності комплексоутворення.

Найбільш ефективним є використання міцел ПАР при аналізі зразків біологічних рідин, суспензій, емульсій нафтопродуктів, мастил. Основні досягнення, пов'язані із застосуванням міцел і мікроемульсій в *полум'яної і електротермічній атомній спектроскопії*, складаються: у 1,5-4-кратному збільшенні інтенсивності аналітичного сигналу; збільшенні селективності визначення, спрощення пробопідготування зразків і зменшення часу аналізу.

Останнім часом самоорганізовані середовища на основі ПАР почали застосовувати в *атомно-емісійній спектроскопії* з індуктивно-зв'язаною плазмою для зниження впливу матриці і стабілізації утворення гідридів.

Важливою сферою застосування ПАР в методах атомної спектроскопії є використання їх в якості емульгуючих агентів при аналізі різних органічних сполук, кремів, мазей, мастил на вміст металів. У ряді випадків це дозволило виключити стадії розчинення в органічних розчинниках і мінералізації, застосовувати для калібрувальних графіків стандарти з неорганічних матеріалів. Метали, що містяться в розглянутих об'єктах, визначають після емульгування з відповідними ПАР і прямого всмоктування емульсії в розпилювач.

При розподілі і концентруванні за допомогою міцел ПАР використовують ряд процесів: транспорт частинок через рідку міжфазну мембрану, екстракцію в точці помутніння, коацервацію, міцелярне ультрацентрифугування, пінний розподіл, солюбілізацію речовин в адсорбційних шарах ПАР. Їх вибір визначається природою аналіту і екстракційної системи. Наприклад, катіони утворюють іонні пари з АПАВ і навпаки. Області застосування розподілу та концентрування за допомогою самоорганізованих середовищ досить різноманітні. Це розподіл і концентрування іонів металів, їх хелатів, багатьох органічних сполук, білків та інших біологічно активних речовин. У процесах розподілу й концентруванні за допомогою міцел використовують всі відомі типи ПАР: аніонні, катіонні, неіоногенні і амфолітні. Іони ПАР можуть грати і самостійну роль, виступаючи в якості агентів, що полегшують міжфазне перенесення в системі вода – органічний розчинник і збільшують швидкість екстракції речовин. Так, вони можуть бути іон-парними реагентами або діфільними хелатоутворюючими агентами як для іонів металів, так і для органічних сполук.

На особливу увагу заслуговує *метод міцелярної екстракції* або *екстракція в точці помутніння*. Даний метод застосовується для екстракції хелатів металів.

Водні розчини ПАР різних типів з концентрацією вище ККМ гомогенні і ізотропні. При зміні температури або введенні модифікуючої добавки, в якості якої можуть виступати неорганічні солі, кислоти, луги, органічні речовини, розчин стає

мутним внаслідок обмеженої розчинності ПАР у воді. Утворюються дві фази – водна з концентрацією ПАР, близькою до ККМ, і менша за об'ємом, збагачена ПАР. Іншими словами, міцелярна фаза відіграє роль органічного розчинника: солюбілізований в міцелах хелат вилучається в міцелярну фазу, яка відділяється від водної центрифугуванням. Фактор концентрування в даному випадку варіює в межах 20-100.

Таким чином, процедура міцелярної екстракції складається: 1) з солюбілізації вилучаемого об'єкта міцелами ПАР; 2) досягнення фазового переходу (температури помутніння); 3) розподілу фаз для подальшого аналізу. Найбільш часто в практиці міцелярної екстракції використовується ПАР Triton X-114 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, $n = 7-8$). Причиною цього є низька температура помутніння даного НПАВ. Аналог вітчизняного виробництва – ОП-10. Важлива перевага міцелярної екстракції полягає в використанні малих об'ємів речовин.

У *хроматографічних методах аналізу* ПАР можуть застосовуватися як в іонному, так і в міцелярному стані. У першому випадку при адсорбції іонів ПАР на твердому неполярному адсорбенті його поверхня набуває заряд, який і дозволяє утримувати протиіони, що розділяються за рахунок електростатичної взаємодії (іон-парна хроматографія). Показано, що при використанні ПАР в хроматографічних методах аналізу час утримування і селективність розподілу визначаються концентрацією і природою ПАР, величиною рН і іонної сили

розчину, величинами констант зв'язування самоорганізованих систем з субстратами.

Одним з перспективних напрямків в хроматографічних методах аналізу є так звана *міцелярна хроматографія*. Вона заснована на використанні міцел ПАР в якості рухомих фаз. В основі механізму утримання в міцелярної рідинної хроматографії лежать такі властивості міцел:

- здатність солюбілізувати і концентрувати речовини, нерозчинні в розчиннику, що утворює дисперсійне середовище міцелярної системи ПАР;
- виборчий характер солюбілізації за рахунок електростатичних, донорно-акцепторних і гідрофобних взаємодій, що обумовлює диференціювання і розподіл сполук з різними константами зв'язування;
- здатність окремих іонів і молекул ПАР сорбуватися на поверхні нерухомої фази і в динамічному режимі змінювати її властивості.

Основним недоліком міцелярної хроматографії, зазначеним в перших роботах з даного методу, було зниження її ефективності в порівнянні з водно-органічними середовищами. Основною причиною цього є слабе змочування нерухомої фази і, як наслідок, обмежений масоперенос між фазами. Отримати ефективність, порівнянну з водно-органічними середовищами, дозволяють добавки спиртів і нагрів колонки до 40 °С.

Метод має ряд переваг в порівнянні з традиційним, що передбачає застосування органічних і водно-органічних рухомих

фаз: 1) збільшення швидкості і селективності розділення речовин: одночасний розподіл заряджених і нейтральних, гідрофобних і гідрофільних, оптично активних молекул; зниження кількості використаних токсичних розчинників; розширення можливостей методів.

Зокрема, метод міцелярної хроматографії дозволив усунути необхідність регенерації колонки і застосовувати електрохімічний детектор при градієнтному елююванні, а також здійснити пряме введення біологічних рідин в колонку. Застосування міцелярних рухомих фаз при використанні флуоресцентного або фосфоресцентних детекторів дозволило одночасно поліпшити розділення сполук і збільшити інтенсивність аналітичного сигналу.

Важливим результатом застосування міцел ПАР в *капілярному зонному електрофорезі* (КЗЕ) є створення методу *міцелярної електрокінетичної екстракції*. Даний метод дозволяє проводити розділення аналітів з високою швидкістю і ефективністю. Він може застосовуватися як для розділення і визначення речовин (нейтральних і заряджених, високо- і низькомолекулярних сполук, хелатів металів, енантіомерів), так і для вивчення різних процесів в розчинах.

Досить довгий час використання ПАР в *електрохімічних методах аналізу* обмежувалося їх застосуванням в вольтамперометрії для приглушення полярографічних максимумів. В даний час ПАР знаходять більш широке застосування, зокрема в полярографії і потенціометрії.

До ПАР в полярографії відносять будь-які органічні речовини, здатні адсорбуватися і змінювати поверхневий натяг і структуру подвійного електричного шару поверхні електрода, а значить, впливати на його електрохімічні характеристики. При використанні міцел ПАР в електрохімічних методах аналізу враховують два процеси – адсорбцію ПАР на електродній поверхні і солюбілізацію електродно-активних речовин в міцелах.

В результаті адсорбції ПАР на електроді можуть спостерігатися такі явища: зміна форми полярографічної хвилі, зміна величини граничного струму та ін., що може пояснюватися змінами структури ПЕШ, швидкості електронного переносу, а також зміною характеру гідратації речовин або полярності їх локального мікрооточення, іонною асоціацією ПАР з протилежно зарядженими частинками або солюбілізацією в міцелах. Використання міцелярних систем в полярографії дозволяє визначати редокс-потенціали і вивчати електрохімічну поведінку водонерозчинних органічних сполук; розширювати коло титрантів-медіаторів за рахунок використання міцелярно-солюбілізованих реагентів; розширювати області аналітично використовуваних потенціалів платинового електрода за рахунок збільшення окисного потенціалу води в присутності КПАВ; збільшувати електрохімічну активність ряду сполук; покращувати чутливість визначення за рахунок збільшення виходу окисленого або відновленого продукту;

виключати в ряді випадків використання органічних розчинників і тим самим зберігати високу електричну провідність розчину; використовувати ПАР як селективні маскуючи агенти.

Самоорганізуючи міцелярні розчини ПАР активно застосовують замість органічних розчинників в електроаналізі сполук різної природи в вольтамперометрії. ПАР забезпечують солюбілізацію органічних сполук, в тому числі тих, що беруть участь в редокс-реакціях, які моделюють процеси, що протікають в живих системах. Застосування самоорганізованих систем на основі ПАР призводить до виникнення двох ефектів. Перший полягає в тому, що ПАР можуть стабілізувати іон-радикали і інтермедіати, що впливає на механізм електродної реакції. По-друге, присутність ПАР змінює структуру ПЕШ і константу швидкості переносу заряду, про що свідчать зсуви потенціалів ступенів або піків відповідних процесів. У ряді випадків ці зміни призводять до поліпшення аналітичних характеристик, зокрема, підвищують оборотність електрохімічної реакції і чутливість визначення.

Застосування ПАР дозволяє значно поліпшити аналітичні характеристики електрохімічного визначення різних екотоксикантів в об'єктах еколого-аналітичного моніторингу. Також ПАР-містячи середовища використовуються для визначення гормонів і нейромедіаторів, компонентів фармацевтичних препаратів. У ряді випадків у присутності ПАР вдається значно збільшити струми окислення діючих речовин. Також ПАР активно застосовуються при вольтамперометричному

визначенні антиоксидантів. Використання ПАР в електроаналізі біологічно активних сполук дозволяє поліпшити аналітичні характеристики їх визначення, в ряді випадків перейти до водних середовищ з меншим вмістом органічних розчинників або без них, і наблизитися до модельних процесів, що протікають *in vivo*. При цьому ПАР забезпечують необхідну розчинність органічних сполук і змінюють швидкість і напрямок електрохімічних реакцій, тобто, дозволяють управляти їх селективністю.

Відповідні ПАР можуть бути використані для модифікування електродної поверхні при вольтамперометрії для концентрування молекул аналіту, а значить, і для зниження межі визначення. Саме концентрування при цьому відбувається або за рахунок електростатичної взаємодії іоногенних груп ПАР і відповідних функціональних груп аналіту, або при гідрофобній взаємодії вуглеводневих фрагментів в їх структурі з гідрофобними молекулами аналіту.

Заслуговує уваги приклад утворення організованих шарів на поверхні електрода – плівки Ленгмюра-Блоджетт. Їх формують на межі поділу фаз (зазвичай вода – повітря) з розчинів ПАР. У водному розчині молекули ПАР розподіляються хаотично по поверхні водної фази. Скорочення її площі за допомогою спеціального рухомого бар'єру, зробленого з гідрофобного матеріалу (наприклад, з політетрафторетилену), призводить до збільшення щільності заповнення межі поділу фаз аж до формування мономолекулярної плівки, в якій молекули ПАР орієнтовані ортогонально до межі поділу вода – повітря. Якщо

електрод повільно витягти з розчину, моношар товщиною близько 3-4 нм втримається на його поверхні, так що полярні частини молекул будуть контактувати з електродом, а неполярні будуть звернені до повітря. Взаємна орієнтація алкільних радикалів визначається гідрофобними взаємодіями, що мінімізують загальну площу поверхні плівки.

Аналогічним чином отримують багат шарові плівки Ленгмюра-Блоджетт. Двошарові мембрани (наприклад, в яких кожен наступний шар ПАР орієнтується до попереднього під кутом

180 ° так, що в сусідніх шарах молекули розташовуються по принципу «голова до хвоста») називають також ліпідними бішарами, так як вони досить близькі за будовою до клітинних біологічних мембран, в яких роль амфіфільної основи грають ліпіди. Плівки Ленгмюра-Блоджетт можуть бути основою більш складних поверхневих структур, оскільки легко включають гідрофобні сполуки, утримувані в межах шару за рахунок взаємодії з неполярними фрагментами. Цим користуються при імобілізації біологічних компонентів, включаючи білки, мікроорганізми і нуклеїнові кислоти. Аналогічним способом можна включати до складу плівок електрохімічні активні компоненти.

Однак, незважаючи на всі переваги розглянутих систем, на практиці застосування плівок Ленгмюра-Блоджетт в електроаналізі обмежена їх низькою механічною міцністю. За своїми реологічними характеристиками плівки нагадують

рослинне масло. Навіть будучи нанесеними на інертний носій (так звані насичені плівки Ленгмюра-Блоджетт), вони чутливі до механічних впливів. За тієї же причини час життя таких плівок не великий.

Слід відмітити, що застосування ПАР в аналізі має подальші перспективи. С. Н. Штиков виділяє два основних напрямки подальшого використання ПАР в аналізі. Перший напрям пов'язаний з синтезом нових типів ПАР з функціонально-аналітичними групами і модифікацією молекул рецепторів за рахунок введення замісників певної функціональної дії (комплексоутворюючого, екстракційного, хірального і інш.) для селективного зв'язування іонів металів, органічних сполук, розділення енантіомерів і ін. Інший напрямок полягає в розширенні сфери застосування сумішей ПАР-ПАР, ПАР-полімер та інших щодо нових типів організованих середовищ, використання яких поки обмежено. Повністю не розкриті можливості використання самоорганізованих середовищ в таких методах, як міцелярна екстракція і міцелярна електрокінетична хроматографія. Перспективним є і поєднання застосування самоорганізованих систем в гібридних методах, наприклад, міцелярній екстракції (хроматографії, капілярного електрофореза) і люмінесценції в міцелях ПАР.

3.2. Поверхнево-активні речовини у фармації

ПАР широко застосовують в фармації і медицині. Це зв'язано з їх емульгуючою, стабілізуючою здатністю, впливом на сорбцію, змочування на поверхні поділу фаз. Всі життєво важливі процеси в

організмі відбуваються на поверхні поділу (всмоктування лікарських засобів через кожні покрови організму, слизисті оболонки, стінки кровоносних судів, кліткові мембрани). Тому важно знати поверхневі явища і використовувати їх при виготовленні лікарських засобів.

Застосування ПАР являє актуальну проблему сучасної технології лікарських форм. Вони застосовуються в багатьох лікарських формах і технологічних процесах, входять до складу лікарських та косметичних засобів. На даний момент найбільш перспективними напрямками вивчення ПАР є їх здатність утворювати гелі з рідкокристалічною структурою, так як вони максимально близькі за властивостями зі шкірою, і здатність утворювати ліпосоми, тому що завдяки цьому можна домогтися точної доставки лікарського засобу в організм людини. Створення нових емульгаторів, стабілізаторів та солюбілізаторів для виробництва рідких і м'яких лікарських форм, вдосконалення вже існуючих ПАР має важливе значення для фармації.

Застосування ПАР для медичних цілей висуває ряд вимог:

- повинні бути біологічно нешкідливими, нетоксичними;
- бути хімічно індиферентними по відношенню до речовин, які входять до складу препарату, матеріалам технологічного обладнання, пакувальних матеріалів, до чинників навколишнього середовища в процесі виготовлення препарату і при зберіганні;
- не повинні викликати алергічних реакцій;
- повинні надавати лікарській формі необхідні властивості;

- повинні проявляти необхідні функціональні властивості при мінімальному вмісті в препараті.

- повинні сприяти прояву необхідного фармакологічного ефекту,

- не повинні піддаватися мікробної контамінації,

- повинні витримувати стерилізацію,

- не повинні чинити негативного впливу на органолептичні властивості препарату або покращувати їх,

- повинні бути економічно вигідними.

З аніонних ПАР у фармації застосовують мила – солі вищих карбонових кислот з лужними і лужноземельними металами. Мила служать емульгаторами 1 і 2 роду, солюбілізаторами, стабілізаторами мазей і кремів.

Катіонні ПАР – солі амонієвих, сульфонієвих і фосфонієвих основ – використовують у фармації як бактерицидні і дезінфекційні засоби.

З неіоногенних ПАР у фармації застосовують Твіні (емульгатори I роду, солюбілізатори гормонів, масел, вітамінів, антибіотиків), плуронік (солюбілізатор вітамінів, антибіотиків, шампунів і зубних паст).

Широко застосовуються жиророзчинні неіоногенні ПАР, утворені на основі одноатомних спиртів аліфатичного ряду (додецилового $C_{12}H_{25}OH$, тетрадецилового $C_{14}H_{29}OH$, октадецилового $C_{18}H_{37}OH$). Вони є ефективними емульгаторами II роду.

Важливою властивістю водних розчинів ПАР, в яких присутні міцели, є здатність розчиняти (солюбілізувати) значні кількості нерозчинних у воді речовин (масла та інші гідрофобні рідини і тверді речовини), молекули яких впроваджуються всередину міцел. Аналогічним чином зворотні міцели мають здатність розчиняти полярні речовини.

Застосування солюбілізаторів в фармації дозволяє готувати лікарські форми з нерозчинними в воді лікарськими речовинами. Це групи цитостатиків, гормональних препаратів, нерозчинні у воді вітаміни А і Е. Присутність міцел ПАР змінює швидкість всмоктування ліків, зменшує концентрацію вільних ліків. Швидке і повне всмоктування лікарської речовини може вести до зниження дозування і зменшення побічної дії. Однак застосування солюбілізованих систем вимагає обережності, так як занадто високі концентрації ПАР можуть викликати пошкодження тканин і зниження терапевтичної активності ліків. Крім того, при введенні в організм міцелярних розчинів відбувається їх розведення, міцели розпадаються і солюбілізовані ліки випадають в осад. Тому, як солюбілізатор використовують переважно неіоногенні ПАР, з огляду на їх слабку реакцію на іонний склад середовища, вибірккову емульгуючу і стабілізуючу здатність, відносно низьку токсичність.

У фармацевтичній і косметичній практиці широко застосовуються такі солюбілізатори: Твін 80 (полісорбат 80, поліетиленгліколь сорбіт моноолеат), Рицинокс-80 – суміш поліетиленгліколевих етерів кислот рицинового масла, Ліпосоми –

мікрокапсули діаметром 25 – 10000 нм, що містять усередині воду або розчин, оточений одним або кількома шарами із молекул фосфоліпідів и сфінголіпідів.

Ліпосоми за природою компонентів і структурою подібні клітинам живих тканин, тому можуть використовуватися як в якості модельних структур, так і носіїв різних ліків, солюбілізованих в бішарі. Володіючи спорідненістю до клітинних тканин, вони цілеспрямовано переносять ліки до відповідних органів, при цьому зливаючись з клітинної мембраною, або проникаючи всередину неї. Важливою формою взаємодії – поглинання ліпосоми клітиною, в цьому випадку речовина, що перенесла ліпосома, потрапляє безпосередньо у клітину.

Інша важлива властивість ліпосом – це універсальність. Завдяки напівсинтетичній природі можна широко варіювати їх розміри, характеристики, склад поверхні. Це дозволяє доручати ліпосоми переносити широке коло фармакологічне активних речовин: протипухлинні і протимікробні препарати, гормони, ферменти, вакцини, а також додаткові джерела енергії для клітини, генетичний матеріал.

Ліпосоми порівняно легко руйнуються в організмі, вивільняючи доставлені речовини, але в шляху проходження ліпосоми, самі позбавлені властивостей антигену, надійно вкривають і свій вантаж від контакту з імунною системою і, отже, не викликають захисних і алергічних реакцій організму.

Як носії ліків ліпосоми найбільш широке застосування одержали в експериментальній онкології, для боротьби з інфекційними захворюваннями, для боротьби з внутрішньоклітинними паразитами: риккетсіями і хламідіями.

Таким чином, ліпосоми допомагають довше зберігати високий рівень концентрації лікарських препаратів у крові і в клітинах, а також допомагають їм проникнути в ті області, куди без ліпосом вони потрапити не можуть.

Використання ліпосом для точної, цілеспрямованої доставки лікарських речовин має, однак, і певні обмеження. Справа в тому, що після потрапляння в організм більша частина ліпосом поглинається клітинами ретикулоендотеліальної системи. Найбільше скупчення цих клітин знаходиться в печінці, селезінці, кістковому мозку, лімфатичних вузлах і кровотоку. Тому, якщо мета введення ліпосом полягає в їх контакті з клітинами ретикулоендотеліальної системи, то проблем майже не виникає: ліпосоми туди потраплять. Якщо ж потрібно, щоб ліпосоми доставили свій вміст в інші місця, то домогтися цього складніше.

Емульсійні основи дають можливість вводити лікарські речовини як у водну, так і в масляну фази. Це робить можливим приготування мазей комбінованого типу і різної складності за складом лікарських засобів.

Основні емульгатори, що застосовувалися раніше досить широко для приготування аптечних емульсій – це камеді, пектинові речовини і слизі. За своєю природою вони повинні бути віднесені до аніонних емульгаторів, оскільки всі вони

представляють собою солі поліарабінової (камеді) та інших поліуронових кислот. У зв'язку з цим не виключена можливість, що в високому емульгувальному ефекті цих речовин, крім адсорбційної плівки, відому роль відіграє також ПЕШ утворений на поверхні крапельок в результаті іонізації присутніх іоногенних груп. Рослинні слизі є речовини, близькі до полісахаридів. Слизі утворюються в результаті «слизового» переродження клітин епідермісу (наприклад, у насінні льону), окремих клітин, розкиданих в тканинах рослинного організму, слизових клітин в бульбах зозулинцю або коренях алтеї і міжклітинної речовини (у водоростей). Розбухаючи в воді, слиз утворює в'язкі розчини. Зокрема, слиз салепу володіє достатньою емульгувальною здатністю. Пектинові речовини широко поширені в рослинах: в овочах, плодах, листках, насінні і коренях. Вони входять до складу клітинних стінок, склеюючи сусідні клітини між собою. Одним з характерних властивостей пектинових речовин є їх висока желатинова здатність. Пектинові речовини – високомолекулярні полімерні речовини. Їх структурна основа – частково етерифікована метиловим спиртом полігалактуронова кислота.

В умовах аптеки часто в якості стабілізатора емульсій використовується желатоза. Це амфотерний емульгатор, що є продуктом неповного гідролізу желатина.

Як емульгатори для стабілізації емульсій в/м використовують маслорозчинні іоногенні і неіоногенні ПАР. Серед іоногенних емульгаторів превалюють аніонні ПАР, причому в основному мила. Для приготування емульсійних мазевих основ застосовують

емульгатори неіоногенного характеру. В їхній асортимент входять: високомолекулярні аліфатичні спирти та їх похідні, високомолекулярні циклічні спирти та їх похідні, етери багатоатомних спиртів, жиросахари.

Як емульгатори для стабілізації емульсій м/в використовують як іоногенні, так і неіоногенні ПАР. Аніонними емульгаторами можуть бути мила і алкілсульфати, а неіоногенними емульгаторами – ПАР, гідрофільні властивості яких різко посилені оксіетилюванням. Введення 10-20 і більше оксіетиленових ланцюгів призводить до повної і легкої розчинності ПАР у воді. Найбільше значення з цієї групи емульгаторів отримали похідні спенів. Зазвичай до 1 молу спену приєднується близько 20 молів оксиду етилену.

Емульгатори Твіни (Tweens) отримують шляхом обробки спенів оксидом етилену в присутності їдкого натру як каталізатору. Етерифікація йде за місцем вільних гідроксидів. Твіни добре розчиняються у воді і органічних розчинниках, без розкладання витримують стерилізацію.

В останні роки був розроблений ряд структурованих ПАР. Найпростішими з них є «геміні або джеміні». Вони складаються з двох молекул ПАР, з'єднаних спейсерною (місток) групою або полімером низької молекулярної ваги у головки або у кінця кінцевої частини. Вони поєднують кілька дуже сприятливих властивостей, які складно поєднати в одній ПАР при звичайних умовах: низький поверхневий натяг і хороше змочування; низьку

ККМ; високу сумісність з різними складами; сприяння зниженню піноутворення, не створює піну і стабілізує її.

Було складено комбінацію декількох геміні-ПАР з декількома видами сировини для косметики, яка є фундаментом для простого і ефективного створення стабільних емульсій для косметичних засобів: спреї з низькою в'язкістю, що містять органічні і фізичні фільтри, пігменти, емолієнти; креми, лосьйони з вмістом різних полярних або неполярних масел, зволожуючі муси, спреї для серветок та ін.

При створенні кремів дуже часто застосовують гелеві системи, які мають низький поверхневий натяг, що сприяє диспергуванню внутрішньої фази і дозволяє домогтися дуже маленьких – мінімальних розмірів частинок. При введення «геміні»-ПАР перераховані характеристики системи проявляються ще більше.

Крім того, структура гелевих систем здатна в певному сенсі відтворювати верхній шар шкіри (*stratum corneum*): тому що ліпіди шкіри організовані як двошарові структури в складній комбінації жирних кислот, кератину, холестерину та інших компонентів. «Геміні»-ПАР, як первинні структурні агенти, можуть відтворювати деякі важливі структури в цих натуральних двошарових структурах і допомагають «підштовхнути» системи в область ламелярної фази. Таким чином, емульгувальна суміш «геміні»-ПАР доповнює натуральні ліпіди шкіри, відтворюючи її двошарову структуру.

При розробці лікарських систем (гетерогенних систем) доводиться стикатися з вибором ПАР. Однак більшість ПАР володіє комплексом побічних несприятливих впливів на організм людини. Одним з варіантів зниження токсичності ПАР в лікарських формах і біологічно активних добавках для перорального застосування є використання речовин природного походження. До них можна віднести найбільш відомі ПАР природного походження такі як: лецитини, сапоніни, поліпептиди і амінокислоти, полісахариди. Для більшості цих речовин характерно відсутність побічної дії на організм людини, деякі ПАР мають власну терапевтичну активність, крім того, більшість таких ПАР легко утилізуються в організмі. Основною проблемою у застосуванні ПАР природного походження є їх складний багатокomпонентний і непостійний хімічний склад, через який досить складно визначити багато фізико-хімічних показників, необхідних для створення і виробництва лікарських форм. Виділення окремих компонентів ПАР з природного комплексу значно підвищує вартість лікарських форм.

Питання для самоконтролю

1. Який взаємозв'язок між будовою молекул ПАР і властивостями, що визначають їх застосування?
2. У чому полягає специфіка застосування ПАР у процесах, що відбуваються на межі поділу фаз?
3. Що лежить в основі механізму дії іонів ПАР на аналітичні фотометричні реакції?

4. Які області застосування іонів ПАР в аналітичній хімії Вам відомі?
5. Назвіть основні передумови застосування самоорганізованих середовищ (водних міцелярних розчинів ПАР) в аналізі.
6. Які властивості істотно змінює солюбілізація учасників аналітичного процесу в мікрофазі самоорганізованої системи?
7. Назвіть основні ознаки самоорганізованих середовищ (систем).
8. Які додаткові можливості підвищення чутливості і селективності реакцій, а також процесів розподілу можна спостерігати?
9. Які речовини зазвичай позначають терміном «ко-ПАР»?
10. Чим обумовлено збільшення чутливості і селективності фотометричних визначень?
11. Які типи міцел ПАР застосовують у фотометричному аналізі?
12. З якою метою останнім часом в атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою почали застосовувати самоорганізовані середовища на основі ПАР?
13. Які процеси використовують при розподілі і концентруванні за допомогою міцел ПАР?
14. З яких стадій складається процедура міцелярної екстракції?
15. В якому стані можуть застосовуватися ПАР в хроматографічних методах аналізу?

16. Які властивості міцел ПАР лежать в основі механізму утримання в міцелярній рідинній хроматографії?
17. Охарактеризуйте метод міцелярної електрокінетичної екстракції.
18. Назвіть процеси, які треба враховувати в електрохімічних методах аналізу.
19. Охарактеризуйте плівки Ленгмюра-Блоджетт. Як вони утворюються?
20. Назвіть основні напрямки подальшого використання ПАР в аналізі.
21. Які існують вимоги до застосування ПАР для медичних цілей?
22. Наведіть приклади ПАР, що застосовують у фармації?
23. Застосування солюбілізаторів-ПАР в фармації дозволяє готувати лікарські форми з нерозчинними в воді лікарськими речовинами. Наведіть приклади.
24. Які емульгатори використовують для стабілізації емульсій в/м і м/в?
25. Охарактеризуйте ліпосоми. Яка їх роль у виготовленні ліків?
26. Які дуже сприятливі властивості поєднані в однієї ПАР – в «геміні»-ПАР?
27. Яким чином можна знизити токсичність ПАР в лікарських формах і біологічно активних добавках для перорального застосування?

Тестові завдання для самоперевірки

1. Поверхнево-активні речовини (ПАР)

Одна вірна відповідь

1. 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.

2. Молекула ПАР побудована з

- а) двох полярних груп;
- б) двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикалу;
- в) двох неполярних вуглеводневих радикалів;
- г) з двох неполярних радикалів і двох полярних груп.

3. 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 іони;
- г) не утворюють заряджені поверхнево-активні іони.

4. До катіонних ПАР відносяться

- а) натрій стеарат;
- б) білки;
- в) додецилтриметиламонію хлорид;
- г) оксиетильовані алкілфеноли.

5. Неіоногенні ПАР – це

- а) оксиетильовані вищі спирти;

- б) солі насичених жирних кислот;
 в) солі четвертинних амонієвих основ; г) алкілсульфати.

6. Які з речовин не відносяться до аніонних ПАР?

- а) натрій алкілсульфати; б) калій алкілкарбоксилати;
 в) алкіларилсульфонати; г) алкіламонію хлориди.

7. Найбільш токсичними є

- а) катіонні ПАР; б) аніонні ПАР;
 в) неіоногенні ПАР; г) амфотерні (амфолітні) ПАР.

8. Поняття “поверхнева активність” показує, як змінюється

- а) поверхневий натяг рідини при адсорбції дуже малої кількості речовини;
 б) поверхневий натяг рідини при підвищенні температури;
 в) поверхневий натяг рідини при підвищенні тиску;
 г) поверхневий натяг рідини при підвищенні концентрації розчину.

9. Якщо в якості стабілізатора емульсії використовують ПАР, гідрофільно - ліпофільний баланс (ГЛБ) якого дорівнює 8-13, то за правилом Банкрофта утворюється

- а) зворотна емульсія; б) метастабільна емульсія;
 в) пряма емульсія; г) агрегативно не стійка емульсія.

10. Вираз, який визначає величину поверхневої активності (г) ПАР (σ – поверхневий натяг; c – концентрація)

- а) $-\frac{d\sigma}{dc}$ б) $\frac{d\sigma}{dc}$ в) $\lim_{c \rightarrow 0}(-\frac{d\sigma}{dc})$ г) $\lim_{c \rightarrow 0}(\frac{d\sigma}{dc})$

11. Яка нерівність характеризує поведінку ПАР в поверхневому шарі?

- а) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right) > 0$; б) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right) = 0$; в) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right) < 0$; г) $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) > 0$.

12. Поверхнева активність ПАР в гексані при збільшенні вуглеводневого радикала на одну $-CH_2-$ групу

д) адсорбуються на міжфазній поверхні.

18. Вкажіть речовини, які є поверхнево-активними відносно межі поділу фаз водний розчин – повітря

- а) етанол; б) фенол; в) їдкий натр;
г) додециламоній хлорид; д) натрій стеарат.

19. До аніонних ПАР відносяться

- а) натрій додецилсульфат; б) спирт;
в) мила; г) оксиетильовані алкілфеноли.

20. Унаслідок здатності утворювати асоціати ПАР називають

- а) асоціативними; б) самоасоціюючими;
в) детергентами; г) тензидами.

21. Нерівності, які характеризують поведінку поверхнево-активних речовин в водних розчинах (g – поверхнева активність; σ – поверхневий натяг; c – концентрація)

- а) $\sigma_{\text{ПАР}} > \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$; б) $g > 0$; в) $\frac{d\sigma}{dc} > 0$; г) $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} > \sigma_{\text{ПАР}}$.

2. Міцелоутворення

Одна вірна відповідь

1. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) – це концентрація,

- а) вище за котру у розчині самодовільно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в ультрамікрогетерогенну систему;
б) нижче за котру у розчині самодовільно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в ультрамікрогетерогенну систему;
в) вище за котру у розчині самодовільно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в мікрогетерогенну систему;
г) нижче за котру у розчині самодовільно протікає процес утворення міцел та істинний розчин переходить в мікрогетерогенну систему.

2. 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) агрегат діфільних молекул, 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.

3. Ступінь асоціації ПАР в міцелярному розчині характеризується

- а) радіусом міцел;
- б) густиною міцел;
- в) числом агрегації;
- г) природою ПАР

4. Після певної концентрації ПАР в розчині відбувається процес:

- а) коагуляції;
- б) седиментації;
- в) міцелоутворення;
- г) реопексії.

5. На величину ККМ ПАР не впливає

- а) температура;
- б) тиск;
- в) довжина вуглеводневого радикала;
- г) тип полярної групи;
- д) концентрація електроліту в розчині.

6. Термодинамічне вивчення процесу міцелоутворення дозволяє зробити висновок про те, що зі збільшенням споріднення молекул ПАР до розчинника стійкість міцел

- а) підвищується;
- б) значно знижується;
- в) не змінюється;
- г) зменшується.

7. Значення ККМ іоногенних ПАР в неполярних розчинниках збільшується при

- а) збільшенні вуглеводневого радикала;
- б) зменшенні вуглеводневого радикала;
- в) підвищенні тиску;
- г) зниженні тиску.

8. Залежність ККМ від довжини вуглеводневого радикала описується рівнянням

- а) Коріна; б) Клевенса;
в) Шишковського; г) Гіббса

9. ККМ двох близьких гомологів ПАР у воді співвідносяться як

- а) $(\text{ККМ})_{n+1}/(\text{ККМ})_n > 1$; б) $(\text{ККМ})_{n+1}/(\text{ККМ})_n < 1$;
в) $\frac{(\text{ККМ})_{n+1}}{(\text{ККМ})_n} = 1$; г) $\frac{(\text{ККМ})_{n+1}}{(\text{ККМ})_n} = 0$.

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

- а) підвищується; б) знижується;
в) не змінюється; г) значно зменшується.

11. При зменшенні концентрації електроліту значення ККМ неіоногенних ПАР в водних розчинах

- а) підвищується; б) знижується;
в) незначно змінюється; г) значно збільшується.

12. Якщо в молекулі ПАР є нерозгалужений вуглеводневий радикал, то її ККМ

- а) зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала;
б) зменшується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала;
в) не змінюється зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала;
г) значно підвищується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала.

13. Прямі міцели ПАР утворюються в

- а) воді; б) гексані;
в) чотирехлористому вуглецю;
г) етиловому спирті.

14. Явище розчинення олеофільних речовин в міцелах ПАР називається

- а) тиксотропією; б) коагуляцією;
в) адсорбцією; г) солубілізацією.

15. Це явище яке є

- а) самодовільним і незворотнім;
б) не самодовільним і зворотнім.
в) самодовільним і зворотнім;

г) не самодовільним і незворотнім.

16. Яке з наведених формулювань солюбілізації є вірним?

- а) явище утворення міцел у розчинах ПАР називається солюбілізацією;
- б) явище розчинення речовин у міцелах ПАР називається солюбілізацією;
- в) явище розчинення речовин у розчинах ПАР називається солюбілізацією;
- г) явище розчинення ПАР у неполярних речовинах називається солюбілізацією.

Декілька вірних відповідей

17. ККМ це концентрація, при якій

- а) розчин ПАР стає ліофільною дисперсною системою;
- б) починається швидка коагуляція;
- в) сферичні міцели стають циліндричними;
- г) починають утворюватися міцели.

18. Значення ККМ іоногенних ПАР в водних розчинах зменшується при

- а) підвищенні температури;
- б) збільшенні вуглеводневого радикала;
- в) зниженні температури;
- г) зменшенні вуглеводневого радикала;
- д) збільшенні концентрації електроліту;
- е) зменшенні концентрації електроліту.

19. Яку умову можна не виконувати при утворенні молекулами ПАР міцел?

- а) молекули ПАР повинні мати достатньо великий вуглеводневий радикал;
- б) молекули ПАР повинні мати полярну групу;
- в) молекули ПАР не повинні мати великий вуглеводневий радикал;
- г) молекули ПАР не повинні мати полярну групу.

20. Міцели в водних розчинах утворюють

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| а) оцтова кислота; | б) натрій олеат; |
| в) бутанол – 1; | г) натрій додецилсульфат. |

21. Оборотні міцели ПАР утворюються в

- а) воді;
- б) гексані;
- в) чотирхлористому вуглеці;
- г) етиловому спирті.

22. Солюбілізація – це

- а) розчинення ПАР у воді;
- б) збільшення розчинності речовини в колоїдних розчинах ПАР в порівнянні з чистим розчинником;
- в) зниження поверхневого натягу розчину при введенні ПАР;
- г) розчинення речовин у міцелах ПАР.

23. В прямих міцелах ПАР солюбілізуються

- а) електроліти;
- б) вуглеводні;
- в) жири;
- г) водорозчинні барвники;
- д) маслорозчинні барвники.

3. Залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР

Одна вірна відповідь

1. Яке з цих формулювань відповідає термодинамічному визначенню поверхневого натягу?

- а) поверхневий натяг є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за числом молів речовини при постійних відповідних параметрах;
- б) поверхневий натяг не є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею поверхні поділу фаз при постійних відповідних параметрах;
- в) поверхневий натяг є частковою похідною від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею поверхні поділу фаз при постійних відповідних параметрах;
- г) поверхневий натяг є робота перенесення молекул з поверхні тіла до його об'єму.

2. В поверхневому шарі діють

- а) різноманітні сили;
- б) тільки сили ван-дер-ваальса;
- в) тільки донорно-акцепторні сили;
- г) тільки водневі зв'язки.

3. Вимірювання якого параметру покладено в основу визначення поверхневого натягу (метод відриву кільця, метод Вільгельмі)?

- а) температури, при досягненні якої розриваються міжмолекулярні зв'язки;
б) швидкості розриву міжмолекулярних зв'язків; в) тиску;
г) сили, необхідної для розриву міжмолекулярних зв'язків.

4. Поодиноким вираз адсорбційного рівняння Гіббса при адсорбції з розбавленого двокомпонентного розчину має вигляд (σ – поверхневий натяг; c – концентрація; T – температура; R – універсальна газова стала)

а) $\Gamma = cRT$;

б) $\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$;

в) $\Gamma = -cRT$;

г) $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$.

5. Ізотерма поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ водного розчину ПАР в області дії закону Генрі описується рівнянням (σ_0 – поверхневий натяг води; K_r – константа Генрі; T – температура; R – універсальна газова стала)

а) $\sigma = \sigma_0 + RTK_r c$;

б) $\sigma = \sigma_0 - RT \ln(K_r c)$;

в) $\sigma = \sigma_0 - RT \ln(1 + K_r c)$;

г) $\sigma = \sigma_0 - RTK_r c$;

д) $\sigma = \sigma_0 + RT \ln(K_r c)$;

е) $\sigma = \sigma_0 - RT \ln(1 - K_r c)$.

6. Емпіричне рівняння Шишковського встановлює залежність поверхневого натягу від

а) довжини вуглеводневого радикала;

б) температури;

в) концентрації поверхнево-активної речовини;

г) тиску.

7. Ізотерма поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ водного розчину ПАР при виконанні рівняння Ленгмюра описується рівнянням (σ_0 – поверхневий натяг води; A_∞ – гранична адсорбція; c – концентрація розчину ПАР; K – константа адсорбційної рівноваги; T – температура; R – універсальна газова стала)

а) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 - Kc)$;

б) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(Kc)$;

- в) $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc)$; г) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(1 + Kc)$;
 д) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(1 - Kc)$; е) $\sigma = \sigma_0 + A_\infty RT \ln(Kc)$.

8. Рівняння Фрумкіна встановлює зв'язок між зміною

- а) поверхневого натягу та граничною адсорбцією;
 б) поверхневого натягу та температурою;
 в) поверхневого натягу та концентрацією розчину;
 г) адсорбції та поверхневим натягом.

Декілька вірних відповідей

9. Одиниці виміру величини поверхневого натягу

- а) Дж; б) н/м²; в) Дж·м²;
 г) н/м; д) Дж/моль; е) Дж/м².

10. Як залежить поверхневий натяг від природи речовини на межі з повітрям?

- а) чим міцніші міжмолекулярні зв'язки у даній речовині, тим більше її поверхневий натяг;
 б) чим слабші міжмолекулярні зв'язки у даній речовині, тим більше її поверхневий натяг;
 в) поверхневий натяг не залежить від міжмолекулярних зв'язків у даній речовині;
 г) чим слабші міжмолекулярні зв'язки у даній речовині, тим менше її поверхневий натяг.

Список рекомендованої літератури

1. Шварц А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч. – М.: Изд-во ИЛ, 1960.
2. Мчедлов-Петросян М. О. Колоїдна хімія : підручник. / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010.

3. Дудник С. В. Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування: монографія / С. В. Дудник, М. Ю. Євтушенко. – Київ: Вид-во Українського фітосоціологічного центру, 2013.
4. Мchedlov-Петросян М. О. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мchedlov-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін. – Х.: Фоліо, 2005.
5. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – Москва: Высш. шк., 2004.
6. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980.
7. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств / Ф. В. Неволин. – М.: Пищевая промышленность, 1971.
8. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1981.
9. Шинода К. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. – М.: Мир, 1966.
10. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979.
11. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. Учеб. пособие для ин-тов / Б. В. Айвазов. – М.: Высш. школа, 1973.

12. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988.
13. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Л.П. Зайченко. – СПб, Профессия, 2007.
14. Закупра В. А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ / В. А. Закупра. – М.: Химия, 1977.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982.
16. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М. Ю. Плетнева. – Фирма Кламель, 2002.
17. Хоммберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Хоммберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг та ін. – М: БИНОН. Лаборатория знаний, 2007.
18. Вережников В. Н. Избранные главы коллоидной химии. - Учеб. пособие для вузов / В. Н. Вережников. – Воронеж: ИПЦВГУ, 2011.
19. Стрельцова О. О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод / О. О. Стрельцова – Одеса: “Астропринт”, 1997.

20. Будников Г. К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г. К. Будников, Г. А. Евтюгин, В. Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
21. Вережников В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников, И. И. Гармашева, М. Ю. Крысин. – СПб. : Лань, 2015.
22. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков. – СПб. : Лань, 2015.
23. Гусев С. В. Некоторые экстракционные системы с ПАВ: применение и исследование / С. В. Гусев, О. С. Кудряшова // Вестн. Перм. ун-та. Серия: Химия. – 2013. – Т. 9, вып. 1. – С. 29–36.
24. Зиятдинова Г. К. Использование поверхностно-активных веществ в вольтамперометрическом анализе / Г. К. Зиятдинова, Э. Р. Зиганшина, Г. К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, №11. – С. 968–979..
25. Саввин С. Б. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа / С. Б. Саввин, С. Н. Штыков, А. В. Михайлова // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 380–389.
26. Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – М. : Наука, 1991.
27. Сумина Е. Г. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков,

- Н. В. Тюрина // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 8. – С. 808–818.
28. Штыков С. Н. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании / С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева, Л. С. Штыкова // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 732–733.
29. Штыков С. Н. Мицеллярная тонкослойная хроматография: особенности и аналитические возможности / С. Н. Штыков, Е. Г. Сумина, Н. В. Тюрина // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 119–126.
30. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С. Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686.
31. Скрылев Л.Д. Методические указания по изучению темы “Поверхностные и объемные свойства растворов ПАВ” / Л. Д. Скрылев, Е. А. Стрельцова. – Одесса: ОГУ, 1988.
32. Скрылев Л.Д. Изучение пенообразующей и собирательной способности ПАВ на основе его адсорбционно-мицеллярного энергетического соотношения / Л. Д. Скрылев, Е. А. Стрельцова, В. Ф. Сазонова. Метод. вказівки до спецпрактикуму для студ. 4 курсу хімічного факультету. – Одеса: ОДУ, 1987.
33. Скрильов Л.Д., Стрельцова О.О. Застосування поверхнево-активних речовин в фотометричних методах аналізу / Л. Д. Скрильов, О. О. Стрельцова. Метод. вказівки до

лабораторного спецпрактикуму для студ. 5 курсу хімічного факультету. – Одеса: ОДУ, 1993.

Інформаційні ресурси

1. <http://www.xumuk.ru/encyclopedia/2/3420.html>
2. <http://www.chemport/sulfaceactivesubstances.shtml>
3. http://www.data/chemipedia/article_6226.html
4. <http://www.twirpx.com/file/254282/>
5. <http://www.ozon/context/detal/id/21734171>
6. <http://e-science.ru/chemistryle-book/>.

Навчальне видання

**СТРЕЛЬЦОВА ОЛЕНА ОЛЕКСІЇВНА
МЕНЧУК ВАСИЛІЙ ВАСИЛЬЕВИЧ**

**УТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ТА
ЗАСТОСУВАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

Навчально-методичний посібник

За редакцією авторів

Підп. до друку 14.04.2021. Формат 60x84/16
Умов.-друк. арк. 7,61. Тираж 20 прим.
Зам. № 2252.

**Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова**

Свідотство 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