

15. Koloidy asocjacyjne

15.1. Micelizacja

Koloidy asocjacyjne powstają w wyniku rozpuszczenia w ciekłym ośrodku cząsteczek lub jonów o charakterze *amfifilowym*, zwanym także *charakterem amfipatycznym*, i ich samoasocjacji w większe skupiska zwane *micelami*. Ten proces samoasocjacji cząsteczek nazywamy *procesem micelizacji*.

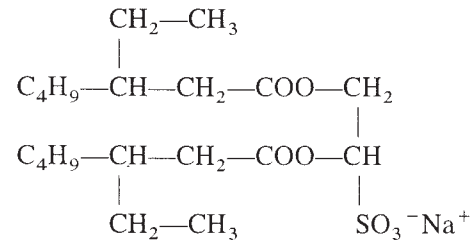
Cząsteczki związków amfifilowych składają się z grupy hydrofilowej jonowej lub nienaładowanej grupy polarnej, na której zlokalizowany jest elektryczny moment dipolowy, oraz grupy hydrofobowej, która jest najczęściej łańcuchem alifatycznym lub alifatyczno-aromatycznym. Łańcuchy węglowodorowe mają zwykle 6–22 atomów węgla. Łańcuchy węglowodorowe mogą być liniowe lub rozgałęzione, pojedyncze lub podwójne, potrójne. Fosfolipidy, podstawowe składniki membran komórek biologicznych, również należą do związków chemicznych, których cząsteczki ulegają asocjacji micelarnej w roztworze. Amfipatyczne związki są silnie powierzchniowo aktywne i nazywamy je surfaktantami od angielskiej nazwy *surface active*. Aktywność powierzchniowa surfaktantów rośnie ze wzrostem liczby grup metylenowych $-\text{CH}_2-$. Przykładem różnych surfaktantów są m.in. związki amfifilowe (amfipatyczne), do których należą:

Surfaktant jednołańcuchowy

- anionowy $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ dodecylosulfonian sodowy (**SDS**)
- kationowy $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (**CTAB**)

Surfaktant dwułańcuchowy

– anionowy



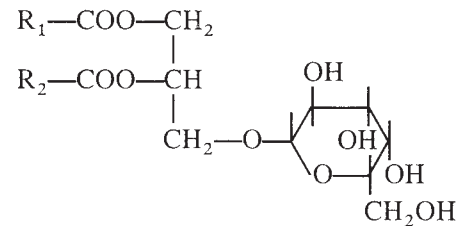
bis (2-etyloheksylo)-bursztynianosulfonian sodowy (**AOT**)

– kationowy $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$ bromek diheksadecylodimetylamoniowy (**di-C₁₆DAB**)

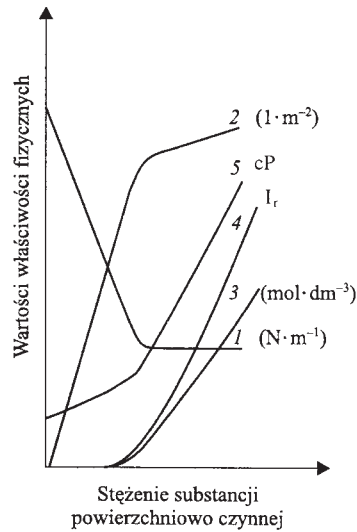
Surfaktant cząsteczkowy

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ eter dodecylopentaoksetylenowy (**C₁₂E₅**)

Monogalakto-syl-digliceryd (MGDG)



Z przytoczonych przykładów widać, że cząsteczki związków powierzchniowo czynnych mogą być jednołańcuchowe (SDS, CTAB), dwułańcuchowe (AOT, MGDG), anionowe (SDS), kationowe (CTAB) i niejonowe – silnie polarne (MGDG). W roztworach rozcieńczonych substancje te występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek, a w roztworach bardziej stężonych monomery ulegają samoasocjacji w większe agregaty. Samoasocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danej substancji powierzchniowo czynnej. Stężenie to określamy jako *krytyczne stężenie micelizacji* (c.m.c.). Podczas wzrostu stężenia substancji powierzchniowo czynnych ulegają zmianie niektóre właściwości fizyczne



Rys. 15.1. Zmiany właściwości fizycznych w zależności od stężenia surfaktanta: 1 – napięcie powierzchniowe, 2 – przewodność elektryczna, 3 – rozpuszczalność dodekanu, 4 – intensywność rozpraszania światła w wodnych roztworach surfaktantów, 5 – lepkość

roztworu. Powstawaniu micel towarzyszy skokowa zmiana tych właściwości. Zmiany niektórych właściwości fizycznych w zależności od wzrostu stężenia surfaktanta przedstawiono na rys. 15.1.

W tabelicy 15.1 zestawiono wartości c.m.c. i liczby agregacji n dla siarczanów alkilowych o różnej długości łańcucha i przy różnych stężeniach chlorku sodowego. Liczba agregacji jest to liczba monomerów surfaktanta wbudowanych w micelę. Z danych zestawionych w tabl. 15.1 wynika, że na wartość c.m.c., jak również i liczbę agregacji, ogromny wpływ ma dodanie elektrolitu.

Cząsteczki amfifilowe po rozpuszczeniu w rozpuszczalniku ulegają spontanicznej samoasocjacji w większe skupiska molekularne, nadając roztworowi strukturę mikroniejednorodną. Przyjęło się nazywać takie układy *koloidami asocjacyjnymi* lub *układami micelarnymi*. Różnica pomiędzy koloidami asocjacyjnymi a konwencjonalnymi układami koloidalnymi polega na tym, że monomery surfaktantów w asocjatach molekularnych są utrzymywane przez słabe siły van der Waalsa, znacznie słabsze w porównaniu z wiązaniami metalicznymi, jonowymi czy kowalencyjnymi, występującymi w cząstkach koloidalnych (np. hydrozole Au, Pt, AgCl). Micele przyjmują w roztworze różne struktury; mogą występować jako micide sferyczne, pałeczkowate, dwuwarstwy molekularne, membrany lub pęcherzyki. W rozpuszczalnikach apolarnych tworzą się micide odwrócone (patrz p. 17.1).

Tablica 15.1. Krytyczne stężenie micelizacji (c.m.c.) i liczba agregacji n dla siarczanów alkilowych o różnej długości łańcucha przy różnych stężeniach chlorku sodowego (wg Huismana)

Surfaktant	c_{NaCl} ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	c.m.c. $\cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	n
1-dodecylosiarczan sodu	0,00	8,14	57
	0,01	5,60	64
	0,03	3,13	71
	0,1	1,47	93
	0,3	0,66	123
1-decylosiarczan sodu	0,00	30,0	38
	0,1	13,5	51
	0,3	6,9	61
1-oktylosiarczan sodu	0,00	134	24
	0,03	121	25
	0,1	102	29
	0,3	69	31
	1,0	34	48

15.2. Termodynamika procesu micelizacji

Roztwór micelarny stanowi układ, w którym micide pozostają w równowadze dynamicznej z monomerami. Monomer może opuścić micelę w czasie rzędu μs ; ponowny powrót monomeru określa stała szybkości dyfuzji. Czas przebywania monomeru w miceli rośnie trzykrotnie, gdy łańcuch zwiększymy o grupę metylenową $-\text{CH}_2-$. Tak więc czas przebywania monomeru zależy od rodzaju i budowy cząsteczki surfaktanta.

Powstawanie micel można wyjaśnić za pomocą prostej reakcji



gdzie: A_1 – jest monomerem, A_n – micelą zawierającą n cząsteczek związku powierzchniowo czynnego.

Stałą równowagi procesu asocjacji przedstawia wzór

$$K = \frac{[A_n]}{[A_1]^n} \quad (15.2)$$

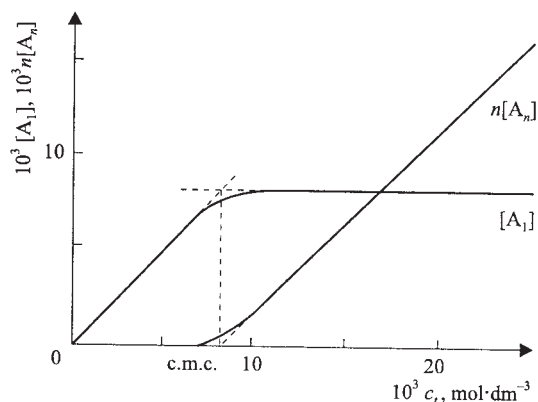
a całkowite stężenie c_t równa się

$$c_t = [A_1] + n[A_n] \quad (15.3)$$

Z równań (15.2) i (15.3) otrzymujemy zależność między stężeniem monomeru a całkowitym stężeniem związku powierzchniowo czynnego w roztworze

$$c_t = [A_1] + nK[A_1]^n \quad (15.4)$$

Zależność tę przedstawiono na rys. 15.2.



Rys. 15.2. Stężenie monomerów A_1 i monomerów wbudowanych w micelę o liczbie agregacji n

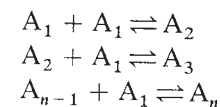
Z wykresu (rys. 15.2) wynika, że stężenie monomeru A_1 w funkcji stężenia surfaktanta staje się wartością stałą, począwszy od określonego stężenia c_t odpowiadającego stężeniu c.m.c., przy którym następuje nagła zmiana fizykochemicznych wielkości. Ta nagła zmiana rozgranicza występowanie monomerów od monomerów wbudowywanych w micelę. Proces tworzenia się miceli jest typowym efektem kooperatywnym dla dużej wartości n . W przypadku związków powierzchniowo czynnych jonowych należy uwzględnić stopień dysocjacji. Monomery w roztworze wodnym są całkowicie zdysocjowane, a przechodząc w stan micelarny ulegają częściowo asocjacji jonowej. Jeżeli m przeciwjonów K^+ jest związane z micelą A_n^{n-1} , to stopień dysocjacji α określa zależność

$$\alpha = \frac{n - m}{n} \quad (15.5)$$

Z doświadczenia wynika, że ok. 40% monomerów w miceli jest związane z przeciwjonami, tzn., że stopień dysocjacji $\alpha \cong 0.6$. W procesie tworzenia się micel można wyróżnić kilka etapów, a mianowicie

- 1) etap tworzenia się miceli z monomerów $nA_1 \rightarrow A_n$,
- 2) etap wzrostu stopnia agregacji $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$,
- 3) etap wiązania przez micelę przeciwjonów.

Etap 1. zachodzi przez stopniowe przyłączanie monomeru



Stałe szybkości poszczególnych etapów procesów są bardzo duże. W przypadku wodnych roztworów SDS w temp. 25°C stała szybkości dla etapu 1. wynosi 10^{-3} – 10^{-1} s, dla etapu 2. czas ten wynosi 10^{-7} s, a etap wiązania ładunku poprzez micelę jest jeszcze krótszy i wynosi 10^{-9} s.

Roztwory micelarne są roztworami termodynamicznie trwałymi. Zgodnie z zasadą równowagi termodynamicznej potencjał chemiczny μ cząsteczek w różnym stanie agregacji musi być taki sam, tzn.:

$$\mu = \mu_1^\circ + kT \ln x_1 = \mu_2^\circ + \frac{1}{2}kT \ln \frac{1}{2}x_2 = \mu_3^\circ + \frac{1}{3}kT \ln \frac{1}{3}x_3 = \dots \quad (15.6)$$

monomery dimery trimery

lub ogólnie

$$\mu = \mu_n = \mu_n^\circ + \frac{kT}{n} \ln \frac{x_n}{n} = \text{const} \quad (15.7)$$

gdzie: μ_n jest średnim potencjałem chemicznym, μ_n° – standardowym potencjałem chemicznym, x_n – aktywnością cząsteczki w miceli o liczbie agregacji n .

Równanie (15.7) można także wyprowadzić z ogólnie znanego prawa działania mas przyjmując, że proces micelizacji jest procesem równowagowym dynamicznym, jak to podają równania (15.6) i (15.7).

Monomery wchodzą do miceli, a także opuszczają micelę. Mówimy o szybkości asocjacji (agregacji) v_{as} i szybkości dysocjacji v_{dys} , a zatem możemy napisać

$$v_{\text{as}} = k_1 x_1^n$$

$$v_{\text{dys}} = k_n x_n / n$$

W stanie równowagi $v_{as} = v_{dys}$, a stąd stałą równowagi K określa zależność

$$K = \frac{k_1}{k_n} = \exp[-n(\mu_n^o - \mu_1^o)/kT] \quad (15.8)$$

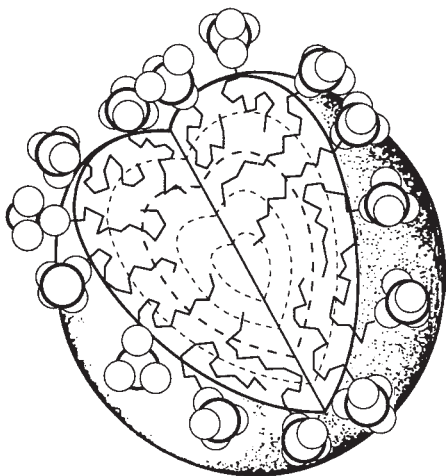
w formie bardziej użytecznej

$$x_n = n \{x_1 \exp[(\mu_1^o - \mu_n^o)/kT]\}^n \quad (15.9)$$

Wzory (15.7) do (15.9) są słuszne dla roztworów rozcieńczonych.

15.3. Struktury micel

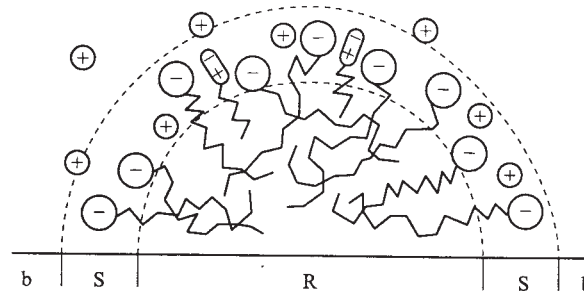
Monomery związków amfifilowych mogą w procesie agregacji tworzyć w roztworach różne struktury. Mogą występować sferyczne micelle, micelle dwuwarstwowe, micelle w postaci pierścieni dwuwarstwowych, tzw. pęcherzyki. Micelle-agregaty występują w stanie ciekłopodobnym, a to dlatego, że siły asocjacyjne między monomerami nie są siłami znaczącymi. Pomiedzy łańcuchami alifatycznymi istotne jest oddziaływanie dyspersyjne.



Rys. 15.3. Schematyczne przedstawienie monomeru i sferycznej miceli anionów dodecylosiarczanowych wg³⁰⁾

Właściwości ośrodka, takie jak: polarność rozpuszczalnika, pH, stężenie elektrolitu, temperatura, ciśnienie mają decydujący wpływ na oddziaływanie wewnątrzmicelarne i międzymicelarne.

Na rysunku 15.3 przedstawiono schematycznie monomer anionu dodecylosiarczanowego i micellę składającą się z n -merów³⁰⁾. Na rysunku 15.4 przedstawiono schematycznie przekrój miceli sferycznej w fazie wodnej.



Rys. 15.4. Schemat miceli anionowej – przekrój poprzeczny: R – rdzeń miceli, S – obszar powierzchniowy, b – ośrodek dyspersyjny, ΛΛΛΛΛ (+ -) oznacza cząsteczkę amfifilową zaadsorbowaną na granicy rdzeń/obszar powierzchniowy

Przekroczenie c.m.c. prowadzi do tworzenia się micel. W miceli występuje określona orientacja cząsteczek związków powierzchniowo czynnych. W roztworach micelarnych wyróżnia się trzy obszary: obszar rdzenia miceli, obszar powierzchniowy i obszar fazy objętościowej. W miceli niepolarne grupy alkanowe są skierowane do wnętrza, tworząc rdzeń miceli. Grupy jonowe (lub polarne) zaś – w kierunku fazy wodnej, ulegają silnej hydratacji i wraz z przeciwnymi tworzą obszar powierzchniowy. Ujemnie (lub dodatnio) naładowane jony wraz z przeciwnymi tworzą podwójną warstwę elektryczną. Ładunek powierzchniowy micel określony stopniem dysocjacji jest źródłem potencjału elektrycznego, którego wartość może być rzędu 100 mV. Rdzeń składający się głównie z łańcuchów węglowodorowych ma właściwości niepolarniej cieczy. Średnica rdzenia jest w przybliżeniu równa podwójnej długości łańcucha węglowodorowego (alkilowego) i wynosi 10–100 Å. Średnicę rdzenia miceli można w przybliżeniu określić z długości łańcucha węglodoro-

³⁰⁾ Gruen D.W.: *J. Phys. Chem.* 1985. **89**, s. 153.

wego. Średnia liczba monomerów w miceli w wodzie wynosi 30–200 i jest zarazem średnią liczbą agregacji n . Wzór, za pomocą którego można wyliczyć średnicę miceli z objętości rdzenia V_{rdz} (w \AA^3) ma postać

$$V_{rdz} = m'[27,4 + 26,9(n - 1)]$$

gdzie: m' jest sumą wszystkich łańcuchów węglowodorowych w miceli; dla surfaktantów jednołańcuchowych $m' = n$, a dla dwułańcuchowych $m' = 2n$.

Jeżeli łańcuchy są skłębione, wówczas średnica będzie mniejsza. Powierzchnia grupy jonowej zależy przede wszystkim od sił elektrostatycznego odpychania, które można zmieniać (zmniejszać) przez dodanie elektrolitu, który ekranuje („zmniejsza”) ładunek powierzchniowy, powodując że monomery w mniejszym stopniu odpychają się i mogą być w miceli gęściej upakowane, a to pociąga za sobą wzrost liczby agregacji. Dane dotyczące wpływu elektrolitu na liczbę agregacji i c.m.c. przedstawiono w tabl. 15.1. Wynika z nich, że liczba agregacji n ulega znacznej zmianie i niekiedy przekracza liczbę największego upakowania. Dlatego trudno przyjąć powierzchnię miceli jako dokładnie sferyczną (gładką). Jest ona raczej pofałdowana.

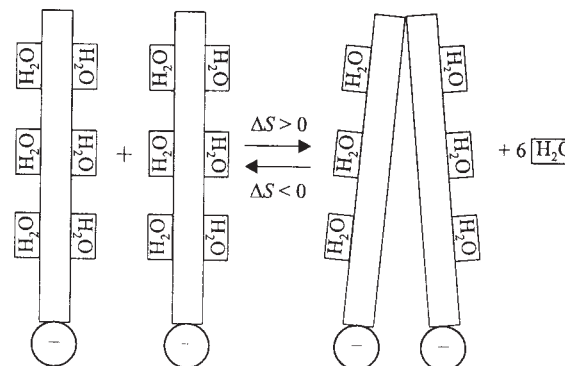
15.4. Solwatacja hydrofobowa

W układzie cząsteczki wody/łańcuchy węglowodorowe mamy do czynienia z tzw. *solwatacją hydrofobową*. Solwatacja hydrofobowa polega na otaczaniu łańcuchów węglowodorowych przez cząsteczki wody. W utworzonej „klatce” cząsteczki wody są bardziej uporządkowane, niż cząsteczki w samej wodzie. Taki stan nie jest preferowany, ponieważ struktura wody ulega zmianie i wymuszany jest stan o bardziej uporządkowanej strukturze. Oznacza to, że entropia procesu maleje ($\Delta S < 0$). Procesowi rozpuszczania węglowodorów w wodzie towarzyszy wzrost swobodnej energii Gibbsa ($\Delta G > 0$), oraz zmniejszenie entalpii ($\Delta H < 0$). Powołując się na znaną zależność $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, można wyznaczyć wartości poszczególnych funkcji termodynamicznych, np. w procesie rozpuszczania n -butanu w wodzie $\Delta G = 24,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, a $\Delta H = -4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wartość składowej entropowej w tym procesie można wyliczyć, podstawiając wyznaczone wartości do wzoru

$$-\Delta S = \frac{\Delta G + \Delta H}{T} = \frac{24,5 + 4,3}{293} = 0,097 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ponieważ entropia w tym procesie maleje ($\Delta S < 0$), wyliczone wartości mają znak ujemny. Wyniki teoretyczne i doświadczalne wskazują, że reorientacja i zmiana struktury wody wokół niepolarniej (lub fragmentu niepolarnego) cząsteczki rozpuszczonej nie są entropowo preferowane, dlatego taka słaba jest rozpuszczalność węglowodorów w wodzie. Rozpuszczanie węglowodorów w wodzie jest głównie procesem entropowym, w którym entropia maleje. Zmniejszanie się entropii nie jest procesem uprzywilejowanym, podobnie jak każdy jej stan o niższej wartości. Dlatego, jeżeli w roztworze dojdzie do spotkania dwóch uwodnionych cząstek węglowodorowych, następuje ich agregacja (asocjacja) z jednoczesnym uwolnieniem cząsteczek wody i odtworzeniem jej poprzedniego stanu struktury (nie zaburzonej). W procesie asocjacji następuje wzrost $\Delta H > 0$. Jest to energia potrzebna do dehydratacji alkanów. Zwiększa się również entropia ($\Delta S > 0$), a stąd entalpia swobodna asocjacji Gibbsa maleje $\Delta G < 0$. Opisany proces asocjacji uwodnionych węglowodorów odgrywa ważną rolę w przypadku procesu micelizacji. Jeżeli micelizacji ulegają duże jony organiczne, wówczas dochodzi jeszcze efekt elektrostatycznego odpychania. Na rysunku 15.5 przedstawiono schematycznie proces asocjacji między jonowymi surfaktantami występującymi w postaci monomerów, który może prowadzić do micelizacji.

Jeżeli stężenie surfaktantów jest wystarczająco duże (c.m.c.), to dochodzi do spotkania się uwodnionych cząsteczek węglowodorów i na-

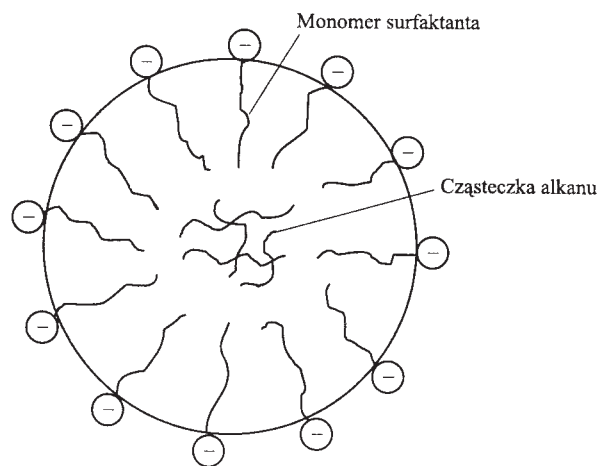


Rys. 15.5. Solwatacja hydrofobowa. Schemat procesu asocjacji (micelizacji)

stępuje ich agregacja (asocjacja) z jednoczesnym uwolnieniem cząsteczek wody i jak opisano, odtworzeniem uprzedniego stanu struktury wody przez wzrost entropii $\Delta S > 0$ i obniżenie energii Gibbsa ($\Delta G < 0$). W rezultacie następuje „mikrolokalny rozdział faz” w wyniku wypierania łańcuchów węglowodorowych z wodnego otoczenia i dlatego w takich warunkach jest preferowane oddziaływanie między łańcuchami węglowodorowymi. Proces micelizacji prowadzi do odtworzenia struktury wody, gdyż te cząsteczki wody, które otaczały łańcuchy węglowodorowe monomerów w procesie micelizacji powracają do środowiska wody.

15.5. Solubilizacja

Roztwory micelarne mają zdolność rozpuszczania związków trudno rozpuszczalnych. Jest to tzw. proces *solubilizacji*. Jak już wspomniano, rdzeń miceli ma właściwości ciekłopodobnego niepolarnego rozpuszczalnika, czyli właściwości rozpuszczania związków niepolarnych. Przykład solubilizacji przedstawiono na rys. 15.6.



Rys. 15.6. Solubilizacja alkanu w rdzeniu miceli jonowej

Solubilizacja alkanów w micelach prowadzi do powstania mikroemulsji typu olej w wodzie; ten typ mikroemulsji skrótkowo zapisujemy jako mikroemulsja typu O/W. Proces solubilizacji jest wykorzystywany w eks-

ploatacji złóż ropy naftowej. Nie zawsze eksploatacja złóż polega na pompowaniu, niekiedy należy wymywać ropę wodnym roztworem surfaktanta. W rdzeniach micel można rozpuścić węglowodory ropy naftowej. W dalszym procesie technologicznym uzyskuje się ropę.

Zjawisko solubilizacji wykorzystuje się w leczeniu. Leki wykazujące ograniczoną rozpuszczalność (antybiotyki, sulfonamidy i in.) wprowadza się do organizmu w postaci roztworów micelarnych niejonowych. Zwiększa się w ten sposób przyswajalność leków. Solubilizacja odgrywa ważną rolę w procesach biologicznych zachodzących w organizmach żywych. Kwasy żółciowe mają zdolność solubilizacji substancji szkodliwych dla organizmu. Również w wyniku solubilizacji może następować kumulacja i usuwanie związków szkodliwych z organizmu.

Proces solubilizacji wyjaśnia fizykochemię prania. Cząsteczki tłuszczu są otaczane przez cząsteczki związku powierzchniowego (mydła, proszku do prania). Szczególne znaczenie solubilizacji obserwujemy podczas prania, kiedy koloidy micelarne jako roztwory umożliwiają usuwanie cząstek brudu, tłuszczu. Związki powierzchniowo czynne zmniejszają przyczepność cząstek tych ostatnich do włókna. W czasie prania, w którym stosowane są jonowe związki powierzchniowo czynne, cząstki brudu i powierzchnia włókna uzyskują ten sam ładunek i dzięki temu ulegają oddzieleniu od tkaniny.

Wreszcie roztwory micelarne wywierają wpływ na różne procesy chemiczne i fizyczne, zwiększając lub zmniejszając szybkość reakcji chemicznych. Mówimy wówczas o tzw. katalizie micelarnej (szersze omówienie tego zagadnienia znajdzie Czytelnik w „Wiadomościach Chemicznych”³¹⁾) lub inhibitowaniu reakcji chemicznych. Kinetyką reakcji chemicznych i niektórymi procesami fizycznymi w roztworach micelarnych zajmijmy się w następnym rozdziale.

³¹⁾ Rodakiewicz-Nowak J.: *Wiadomości Chem.* 1987. **41**, s. 649.