

МИЦЕЛЛА ТҮЗІЛУІНІҢ ПСЕВДОФАЗАЛЫҚ МОДЕЛІ

***Лектор: қауымдастырылған профессор, химия
ғылымдарының кандидаты Түсюпова Бакыт
Баймуратовна***

Дәрістің жоспары:

Мицелалларды фазаға жатқызуға бола ма?

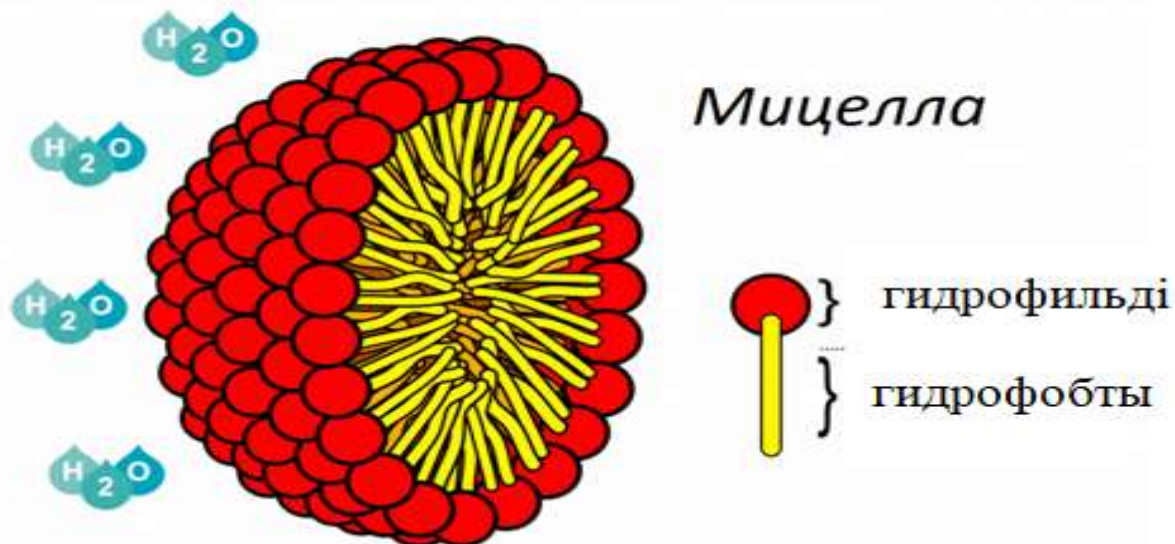
БАЗ еруіне температура әсері. Крафт нүктесі

Және оларға гетерогендік жүйелердің тепе-теңдік заңдарын қолдану қаншалықты орынды?

Мицелла түзілу процесінің термодинамикалық параметрлерін шамалау үшін мицелаларды фазаға жатқызуға бола ма және оларға гетерогендік жүйелердің тепе-теңдік заңдарын қолдану қаншалықты орынды екенін анықтау керек. Мицеллалар фазаның классикалық анықтамасына сәйкес келмейді, себебі олар **нақты санды** молекулалардан тұрады және **құрылымы** бірқалыпты емес.

Неміс ғалымы ***Крафт*** бұл нүктені, дәлірек айтсақ температура интервалын, БАЗ-дың ерігіштігінің күрт өсуімен байланыстырған.

Крафт нүктесі концентрациялық және температуралық 2 параметрмен сипатталады. Оның мәні **БАЗ құрылымына** тәуелді және **ерітінді құрамын**



БАЗ өздігінен ассоциациялануына температура ықпалының көптеген маңызды көріністері белгілі. Тәжірибелік маңызға ие олардың біреуі БАЗ ерігіштігінің температураға қатты тәуелділігі, негізінен иондық БАЗ-ға тән. Төменгі температурадағы олардың ерігіштігі болмашы болуы мүмкін, бірақ тар температура интервалында күрт артуы мүмкін (шама тәртібінде). Бұл заңдылықты әдетте Крафт құбылысы деп атайды, ерудің күрт артуының басталу температурасын Крафт нүктесі немесе Крафт температурасы деп атайды. Бұл облыстағы БАЗ ерігіштігінің температураға тәуелділігі келесі суретте келтірілген.

БАЗ-дардың еру диаграммасының жалпы түрі 1-суретте көрсетілген
Мұндағы БАЗ ерігіштігінің температураға тәуелділік диаграммасы судың фазалық диаграммасына ұқсас:



1 - қисық БАЗ кристалдарын оның гомогендік ерітіндісінен бөледі,
2 - қисық – БАЗ кристалдарын мицеллалық ерітіндіден
3 - қисық - мицеллалық ерітіндіні шын ерітіндіден бөледі.
Бұл үш қисықтың түйісу нүктесінде шын ерітінді, кристалл және мицеллалық ерітінді бірдей болады, оны Крафт нүктесі деп атайды.

Иондық БАЗ-дың ерітіндісінің фазалық диаграммасы.
1 қисық – кристалл/ерітінді, 2 қисық – кристалл-мицелла, 3 қисық – мицелла-ерітінді тепе-теңдіктеріне сәйкес

Жалпы диаграмма келбетінің фазалық диаграммаға ұқсауының өзі, әрине, мицелланы фаза деп қарастыруға болатындығын көрсетеді. Бұл диаграммаға Гиббстің фазалар ережесін қолданайық:

$$C = K - \Phi + 2$$

C – еркіндік дәрежесінің саны, K – компоненттер саны, Φ – фазалар саны.

$P=\text{const}$ 3 қисықтың кез келгеніне фазалар ережесі былай жазылады:

$$C = 2 - 2 + 1$$

Егер мицелланы фаза деп қарастырсақ, онда Крафт нүктесі үшін еркіндік дәрежесі:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0$$

Бұл жағдайда фазалар бір нүктеде қиылысуы керек және бұл факт мицеллаларды фаза деп қарастырудың дұрыстығын дәлелдейді.

Таралу заңдылықтарына сәйкес молекулалық ерігіштіктің теңдеуі былай жазылады:

$$N_{\text{ер}} / N_{\text{кр}} = \exp (\Delta G_{\text{ер кр}} / RT) \quad (1)$$

$N_{\text{ер}}$ – БАЗ-дардың ерітіндідегі мольдік үлесі;

$N_{\text{кр}}$ – БАЗ-дың кристалдағы мольдік үлесі;

$\Delta G_{\text{ер кр}}$ – кристалдық БАЗ-дың еруінің бос энергиясы.

$\Delta G_{\text{ер кр}}$ БАЗ молекуласын құрайтын топтардың саны бойынша аддитивті болады:

$$\Delta G_{\text{ер кр}} = \Delta G_{\text{п ер}} + \Delta G_{\text{р ер}} - \Delta G_{\text{п кр}} - \Delta G_{\text{р кр}} \quad (2)$$

мұндағы $\Delta G_{\text{п кр}}$, $\Delta G_{\text{р кр}}$, $\Delta G_{\text{п ер}}$, $\Delta G_{\text{р ер}}$ – ерітіндідегі полярлы (П) және полярсыз (Р-радикал) топтардың ерітіндідегі (ер) және кристалдағы (кр) әрекеттесу энергиялары.

БАЗ-дың молекулалық ерітіндімен мицелла арасындағы таралуы үшін де таралу заңын осылай жазуға болады:

$$N_{ep} / N_m = \exp (\Delta G_{ep\ m} / RT) \quad (3)$$

мұндағы N_m – БАЗ-дың мицелладағы мольдік үлесі; $\Delta G_{ep\ m}$ – БАЗ-дың ерітіндімен мицелланың арасындағы таралу энергиясы.

Аддитивтілік ережесіне сәйкес бұл жүйеге:

Аддитивтілік латынша *additivus* — қосылатын) — бүтін объектіні сипаттайтын шаманың мәні осы объектіні кез (келген әдіспен бөлшектеген кездегі жеке бөліктерді сипаттайтын шамалар мәндерінің қосындысына тең болатын қасиетті білдіретін ұғым.

$$\Delta G_{ep\ m} = \Delta G_{п\ ep} + \Delta G_{р\ ep} - \Delta G_{п\ m} - \Delta G_{р\ m} \quad (4)$$

деп жазуға болады.

Бұл теңдеулер беттік-активті заттардың су ерітінділеріндегі КМТК-ның алифаттық радикал ұзындығына тәуелділігін жақсы түсіндіреді:

$$\lg C_{\text{КМТК}} = A - B \cdot n_c \quad (5)$$

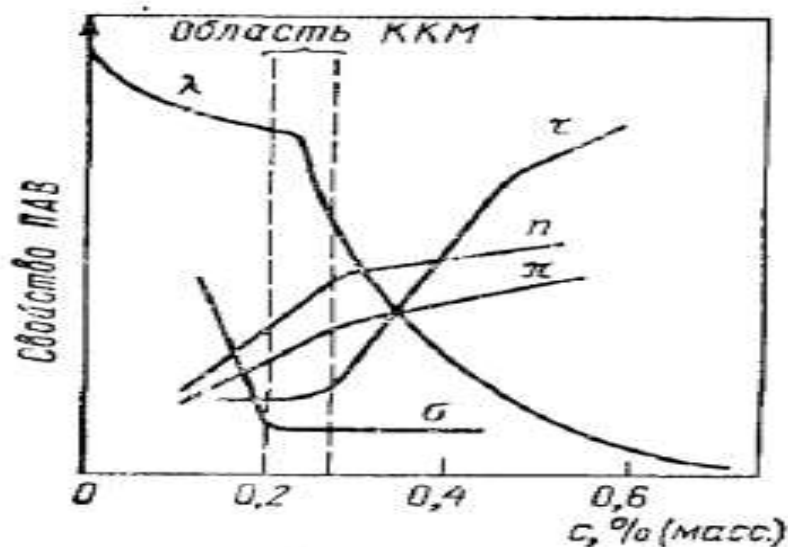
Крафт нүктесі БА3 молекуласының құрылымы өзгеруіне байланысты біраз өзгеріске ие болады. Алкил тізбегі бар БА3-тар келесі сипаттамаларға ие:

1. Крафт нүктесі алкил тізбегінің артуына байланысты ұлғаяды, ұлғаю тұрақты емес.

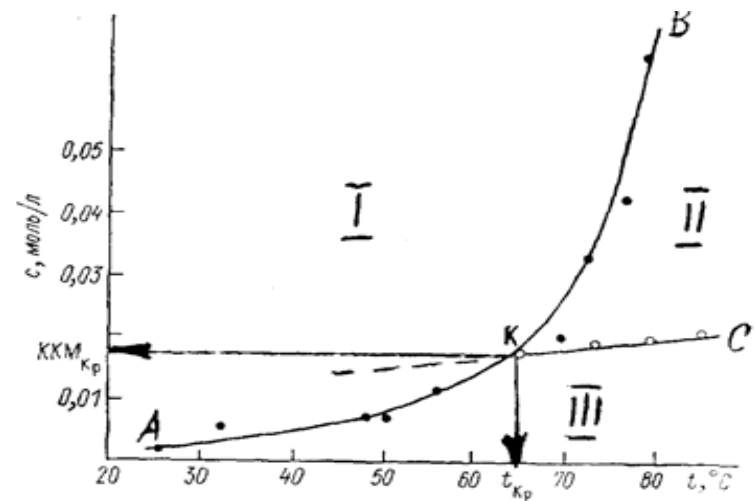
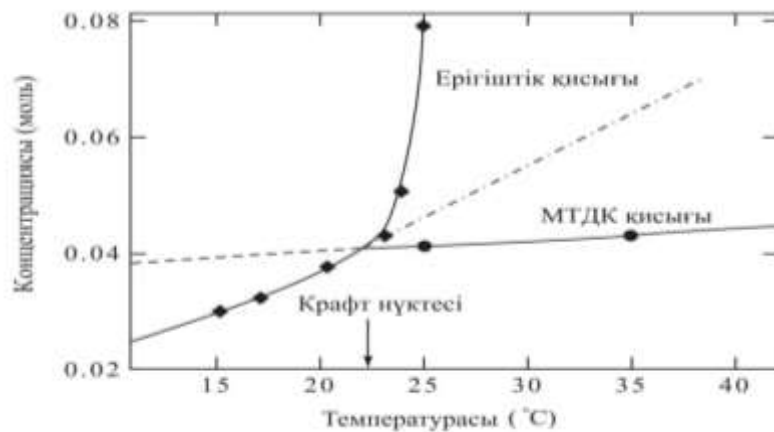
2. Крафт нүктесі полярлы топ пен қарсы ион табиғатына қатты тәуелді. Тұз қосу әдетте Крафт нүктесінің артуына әкеледі. Сонымен қатар, көптеген еріген басқа заттар оны төмендетеді. Крафт нүктесі мен қарсыион табиғатын байланыстыратын жалпы заңдылықтар анықталмаған.

Мысалы, сілті алканоаттарының Крафт нүктесі қарсы ионның атом номерінің азаюы жағдайында артады, ал сілті сульфаттары немесе сульфонаттарында тікелей қарама-қарсы тәуелділік байқалады. Катиондық БА3 жағдайында Крафт нүктесі әдетте бромидтерде хлоридтерге қарағанда жоғары болады, ал иодидтерде одан да жоғары. Екі зарядты қарсы иондарда Крафт нүктесі әдетте артады.

Крафт әсері БАЗ молекулярлы ерігіштігінің температураға тәуелділігі мен МТДК (мицелла түзудің дағдарыстық концентрациясы) температураға тәуелділігі құбылыстарының бір уақытта көрінуімен түсіндіріледі. Жоғарыда айтылғандай, МТДК температураға аз тәуелді, бірінші жақындауында оны температураға мүлдем тәуелді емес деп айтуға болады. Сонымен қатар, мицелланың құрамдас сольватталған иондарға бөлінуі қарапайым тұздарға тән секілді температурамен бірге артады. Егер мұндай еру МТДК-дан төмен болса, мицеллалар түзілмейді және БАЗ-ның жалпы ерігіштігі төменгі молекулярлы ерігіштікпен шектеледі.



Натрий додецилсульфаты ерітіндісінің η , эквивалентті электр өткізгіштігі λ , беттік керілу σ , сыну көрсеткіші n және осмотық қысым π тәуелділігі.



АКВ және АКС қисықтарымен шектелген фазалық диаграмма өрістері кристалды гидратталған беттік-белсенді заттардың (I), мицеллалардың (II) және мономерлі беттік-белсенді заттардың (III) тіршілік ету аймақтарын білдіреді. Үш фаза қатар жүреді: қатты беттік-белсенді кристалдар, ерітінді және мицелла. Бірақ үш нүктеде үш макрофазаның тепе-теңдігін түсіну керек.

Бұл диаграмманы түсіндіру **мицелланың екі фазалы моделінің идеяларына** негізделген. Мицеллалар сұйық бөлшектер ретінде қарастырылады, мономерлі БАЗ-бу сияқты.

АК сызығы тепе-теңдікті білдіреді кристалдар (гидратталған беттік – белсенді зат) $\leftrightarrow$ мономер (қ-бу),

КВ – тепе-теңдік кристалдар $\leftrightarrow$ мицелла (Қ-С),

КС-мицелланың тепе-теңдігі $\leftrightarrow$ мономер.

Үзік сызық - мицеллалардың метастабильді қисығы, яғни, салқындатылған мицеллярлық ерітіндінің күйі.

Крафт нүктесі қатты кристалл жағдайындағы және мицелярлы ерітіндідегі БАЗ энергияларының арақатынасымен анықталады. Крафт құбылысын түсіну үшін орналасу әсерлері мен қатты денедегі электростатикалық өзара қатынастарды қарастыру қажет.

Егер БАЗ-дың ерігіштігі өте төмен болса, онда оның тәжірибелік маңызы болмайды. Себебі, ұзын тізбекті БАЗ, әдетте, тиімді болғандықтан, беттік белсенді заттардың (БАЗ) молекулалық дизайнында тепе-теңдік сақтау қажет. Қатты БАЗ жағдайын өзгерту арқылы Крафт нүктесін төмендетуге болады. Қарсы ионды өзгертумен қатар гидрофобтық (су жұқпайтын) тізбектердің кеңістіктік орналасуларының ерекшеліктерін ескеру қажет. Төменгі Крафт нүктелері бар БАЗ жасау әдетте қатты жағдайдағы тізбектер орналасуының пайдалылығын төмендетуге негізделген. Бұл үшін келесідей тәсілдерді қолданады:

- 1) тізбектердің тармақталуы үшін метил топтарын немесе басқа да орынбасушыларды енгізу;
- 2) акил тізбектеріне қос байланыстарды енгізу;
- 3) акил тізбегі мен ион тобының арасына полярлы сегменттерді енгізу (әдетте оксиэтилен тобы). (Оксиэтилен топтарын енгізудің басқа аспектілері 23-бетте талқыланып кеткен).

Бұл жалпы қағидалар қатты сумен (кермек су) сәйкестендірілетін БАЗ өндірісінде қолданылады. Тізбектердің "еруін" бақылау сонымен қатар биологиялық жүйелер үшін, соның ішінде биомембраналар үшін, өте маңызды және көмірсутекті тізбектердің қанықпағандығымен реттелінеді.

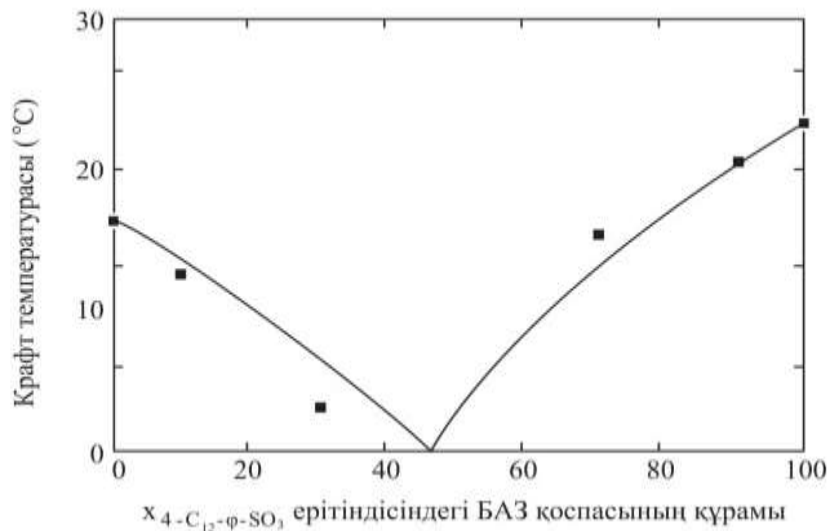
Сонымен қатар, БАЗ композицияларын Крафт нүктесін төмендету үшін жасайды. Крафт температурасы гидратталған БАЗ-дың балқу нүктесі болып табылады. Крафт нүктесінен төмен температурада ерітіндідегі төмен концентрациясы байланысты БАЗ-ды қолдануға болмайды. Кейбір жүйелер Крафттың эвтектикті нүктелеріне ие, мысалы екі алкилбензолсульфонаттардың қоспасы. Осылайша, бұл заттардың қоспасын жеке БАЗ-дардың Крафт температурасынан төмен температураларда қолдануға болады.

БАЗ әрекетінің синергизмі жұп бетті-активтік заттардың тазалау тиімділігін арттырғанда байқалады.

Синергизм (грек, synergos — бірлесіп әрекет ету) — химиялық заттектердің өзара қарым-қатынасының нәтижесінде бірлесіп жасаған әрекеті.

Ешқандай да жекеше құрамдас беттен майлы ластануды жоя алмайды, ал БАЗ қоспасы бұл ластануды 55%-ға дейін жояды. Максималды тазалау қабілеттігі екі фактордың:

- а) БАЗ қоспасының орналасуының оңтайлы дағдарыстық параметрімен;
- б) майлады солюбилиздеуге қабілетті мицеллалардың оңтайлы санымен .



Крафт нүктесінің құрамында 4-додецилбензолсульфанат (4-C₁₂-Ф-SO₃⁻) және 3-децилбензолсульфонаты бар араласқан ерітіндісінің құрамына тәуелділігі

Крафт нүктесі көмірсутек радикал ұзындығы, қарсы ион заряды және иондық топтың заряды өскен сайын жоғарылайды (1-кесте).

Аниондық БАЗ	$T_{кр}, ^\circ C$
$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	8
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	8 - 20
$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	20.5 - 36
$C_{12}H_{25}OSO_3Na \cdot 1/2Ca$	50 - 53.4
$C_{12}H_{25}OPO_3Na$	< 20

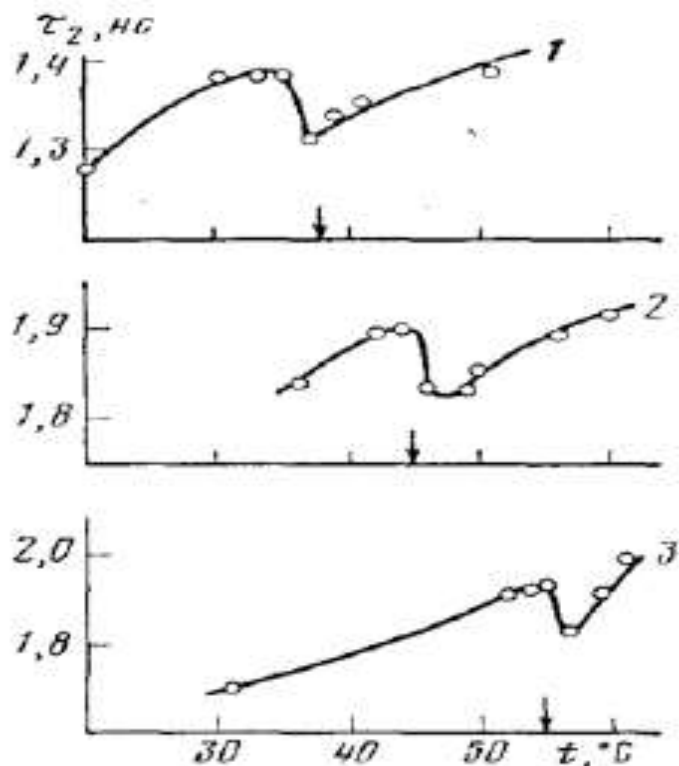
- Кейбір жұмыстарда (өткен ғасырдың 30 -шы жылдарынан бастап) Ткр температурасындағы қатты фазаның қасиеттерінің өзгеруімен коллоидты БАЗ ерігіштігінің температураға тәуелділігіндегі ауытқушылықты байланыстыруға әрекет жасалды. Тизсен мен Эрлих ерігіштігінің күрт өзгеруінің себебін беттік активті заттардың қатты фазасындағы құрылымдық өзгерістер деп санады және сабынның крафт нүктесі мен олардың кристалды-полиморфты түрленуінің температурасы арасындағы байланысты байқады. Бірақ бұл түрленулер монотропты (қайтымсыз), ал кристалды → мицелла ауысуы қайтымды. Сонымен қатар, кристалды-полиморфтық түрлендіру әрқашан Крафт нүктесінде бола бермейді.

- Кейбір авторлар Ткр сабын мен тиісті май қышқылдарының балқу температурасы арасындағы байланысты көрсетеді. Алайда, балқу температурасы әрдайым ТКр-ден едәуір жоғары, сондықтан бұл байланыс өрескел және формальды.

Ерігіштіктің температуралық тәуелділік аномалиясының ББЗ қатты фазасындағы құрылымдық өзгерістермен байланысының бар екендігіне сендіретін кейбір деректерді алған

- 1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{OSO}_3\text{Na}$ – пентадецилсульфат натрия (ПДС);
- 2)
$$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{HCSO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{HCSO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{COOR} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17} - \text{динатриевая соль ди-}n\text{-октилового} \\ \text{эфира дисульфоянтарной кислоты} \\ (\text{ДДС-8}) \end{array}$$
- 3)
$$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ | \\ \text{HCSO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{HCSO}_3\text{Na} \\ | \\ \text{COOR} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{динатриевая соль ди-}n\text{-гептадецилового} \\ \text{эфира дисульфоянтарной кислоты} \\ (\text{ДНС-17}) \end{array}$$
- 4) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ – цетиламмонийхлорид (ЦАХ).

Построили фазовые диаграммы ПАВ в воде. Найдены значения точки Крафта ($^{\circ}\text{C}$): ПДС – 32; ЦАХ – 38; ДДС-8 – 45; ДНС-17 – 55.



*Ортопозитронийдің кристалды
БАЗ -дағы өмір сүру уақытының
температураға тәуелділігі.*

1 – $R_{16}NH_3Cl$; 2 – ДДС-8; 3 – ДНС – 17

Молекулааралық қозғалыстағы бұл өзгерістер молекулалық полиморфизмнің пайда болуы болып табылады (С.С.Уразовский). Бұл термин молекулярлық қозғалыстың сипатының өзгеруіне байланысты молекулалық құрылымның өте төмен кедергісіз химиялық емес қайтымды өзгергіштігін білдіреді.

Бұл маңызды: әлсіз ерекшеленетін молекулалық модификациялардың қайтымды түрлендірулері әртүрлі себептерге байланысты болуы мүмкін және заттың кристалды құрылымында өзгерістер туғызбауы мүмкін.

(ЦАХ жағдайында қыздыру процесінде Крафт нүктесінің аймағында пайда болған молекулалық полиморфты қайта құру Кристалл құрылымының тиісті қайта құрылуымен бірге жүреді, ал салқындаған кезде кристалдар жоғары температуралық форманы сақтайды, дегенмен молекулалар төмен температуралы модификация қалпына келеді).

Алынған мәліметтер жиынтығы $t = T_{Cr}$ кезінде кристалдарда да, сулы ерітіндіде де беттік-белсенді заттардың молекулалық-құрылымдық өзгеруі болатындығын көрсетеді. "Алкилді тізбектердің молекулааралық қозғалысының белгілі бір еркіндік дәрежелерін еріту – бір өлшемді балқу. Осыны ескере отырып, ауысу механизмі кристалл → мицеллаларды келесідей ұсынуға болады

Температураның жоғарылауымен тізбектердің жылу тербелістерінің қарқындылығы артады, ал белгілі бір температурада тізбектердің бір өлшемді "балқуы" жүреді. Кристаллдағы олардың арасындағы үйлесімділік күштерінің әлсіреуі және полярлық топтардың сумен әрекеттесуі кристалл торының бұзылуына әкеледі, ал алкил тізбектерінің икемділігінің пайда болуы оларды "сұйық" бөлшектер – мицеллаларға біріктіруге мүмкіндік береді. Крафт нүктесінен төмен бұл тізбектің қаттылығына және тізбектің күшті "бүйірлік" бірігуіне жол бермейді. Кейбір жағдайларда молекулалық құрылымдық қайта құру кристалл құрылымының тиісті өзгеруіне әкелуі мүмкін, содан кейін ТКр беттік-кристалл полиморфты түрлендірулердің бірінің температурасына сәйкес келеді.

ҚОРЫТЫНДЫ:

Мицелла түзілуінің псевдофазалық моделі БАЗ (беттік-активті заттар) молекулаларының мицелла түзетін процесін екі псевдофаза арасындағы тепе-теңдік ретінде қарастырады. Критикалық мицелла түзілу концентрациясына (КМТК) жеткенде, жүйеде мономерлі және мицеллалық екі фаза пайда болады.

Бұл модель мицелла түзілу механизмін қарапайым түрде түсіндіруге, БАЗ-дың концентрациясын, ерітінді қасиеттерін және қолдану тиімділігін болжауға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Мицелла түзілуінің псевдофазалық моделі қандай ұғымға негізделген?
2. Критикалық мицелла түзілу концентрациясы (КМТК) дегеніміз не?
3. Псевдофазалық модель бойынша ерітіндіде қандай екі фаза түзіледі? Бұл модельдің артықшылығы неде?
4. Псевдофазалық модель мицелла түзілуінің қай аспектілерін нақты түсіндіреді?
5. Бұл модель тәжірибеде қандай жағдайларда қолданылады?
6. Псевдофазалық модель қандай кемшіліктерге ие болуы мүмкін?
7. Бұл модельді қандай нақты мысалдармен байланыстыруға болады?

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Тәжібаева С.М. Беттік-активті заттар. Оқу құралы. Алматы, 2016. - 220 б.
2. Тәжібаева С.М., Тюсюпова Б.Б., Мұсабеков Қ.Б. БА3-дардың физика-химиясы бойынша зертханалық жұмыстар. Алматы: Қазақ университеті, 2016.- 50 б.
3. Kudaibergenov S.E. Polyampholytes. Past, Present, Perspectives. Cop-Almaty.kz. 2021. - 222 p.
4. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс водорастворимых полиэлектролитов. Успехи химии. 2002. Т. LI, N9. 1447-1483.
5. Jean-Rene Authelin, Alan P. Mackenzie, Don H. Rasmussen, Evgenyi Y. Shalaev. Water Clusters in Pharmaceuticals Review. Journal of Pharmaceutical Sciences. 2014. Wiley Periodicals, Inc. and the American Pharmacists Association.
6. Қоқанбаев.Ә.Қ.. Сулы ерітінділердегі бетті-активтік заттар және полимерлер: Оқулық. /К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман / Ағылшын тілінен аударма – Алматы: 2017.
7. С.Ш.Құмарғалиева. Коллоидтық химия. Беттік құбылыстар және дисперсті жүйелер: оқу құралы. - Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 274 б.

Назарларыңызға рахмет!!!