

## KOLOIDY. KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELIZACJI (CMC)

Koloid lub układ dyspersyjny jest układem zawierającym cząstki jednej substancji rozproszone (zdyspergowane) w innej substancji, zwanej fazą rozpraszającą lub fazą dyspersyjną. Cząstki koloidalne są agregatami dużej liczby atomów lub cząsteczek i mają średnice od kilku nm do około 500 nm. Układy koloidalne mogą tworzyć cząstki rozdrobnionej fazy skondensowanej, polimery, a także asocjaty składające się z kilku do kilkudziesięciu monomerów. Zwykle nie da się ich zaobserwować przy pomocy mikroskopu optycznego, ale można je wykryć za pomocą metod opartych na zjawisku rozpraszania światła, sedymentacji i osmozy.

Wśród układów koloidalnych wyróżnia się:

- koloidy fazowe, cząsteczkowe i asocjacyjne,
- koloidy liofobowe i liofilowe (podział ze względu na charakter oddziaływań pomiędzy substancją rozdrobnioną a ośrodkiem dyspersyjnym).

Koloid nazywamy liofobowym, jeśli jego cząstki odpychają cząsteczki rozpuszczalnika. Gdy cząstki koloidu wykazują tendencję do przyciągania cząsteczek rozpuszczalnika, taki koloid nazywamy liofilowym. Jeśli rozpuszczalnikiem jest woda, koloidy dzielimy odpowiednio na hydrofobowe i hydrofilowe. Koloidy liofilowe wykazują zazwyczaj pewne chemiczne podobieństwo do rozpuszczalnika; posiadają one na przykład grupy OH zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. Zolem nazywa się dyspersję ciała stałego w cieczy lub ciele stałym. Termin żel oznacza częściowo zeszywniałą masę zolu liofilowego, powstałą na skutek całkowitej penetracji ośrodka rozpraszającego do cząstek zolu.

Koloidami fazowymi nazywamy układy, w których cząstki substancji zdyspergowanej tworzą z ośrodkiem rozpraszającym dwie oddzielne fazy. Koloidy fazowe są więc koloidami liofobowymi. W zależności od stanu skupienia faz wyróżniamy:

Tabela 1. Podział koloidów fazowych.

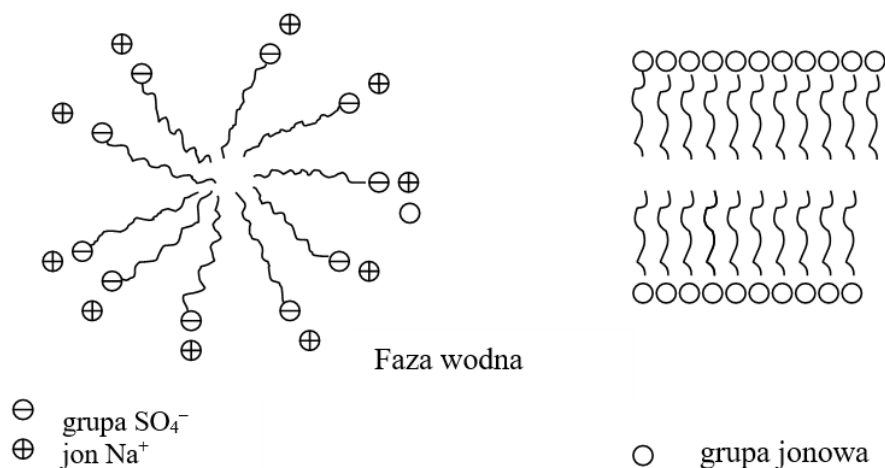
Faza rozproszona	Faza rozpraszająca	Nazwa układu (przykład)
ciecz	gaz	aerozol (mgły, „spraye”)

ciecz	ciecz	emulsja (mleko)
ciało stałe	gaz	aerozol (dymy, kurze)
ciało stałe	ciecz	zól
ciało stałe	ciało stałe	zól stały
gaz	ciało stałe	piana
ciecz	ciało stałe	piana

Koloidy cząsteczkowe (liofilowe) tworzą roztwory, które powstają w wyniku samorzutnego procesu rozpuszczania makrocząsteczek np. polimerów syntetycznych, białek, kwasów nukleinowych, polisacharydów i innych w rozpuszczalniku.

Koloidy asocjacyjne, zwane też micelnymi tworzą się w wyniku samorzutnego procesu asocjacji pojedynczych cząsteczek o charakterze amfifilowym rozpuszczonych w cieczy. Powstające asocjaty, zwane micelami, składają się z kilkudziesięciu lub więcej monomerów. Micele tworzą się jedynie po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji, CMC, (ang. critical micelle concentration) i powyżej pewnej minimalnej temperatury, zwanej temperaturą Kraffta. Cząsteczki związków amfifilowych składają się z grupy hydrofilowej (jonowej lub nie naładowanej grupy polarnej, wykazującej elektryczny moment dipolowy) i z grupy hydrofobowej, która jest najczęściej łańcuchem alifatycznym, zawierającym zwykle 8 – 22 atomów węgla. Związki tego typu są aktywne powierzchniowo i noszą nazwę surfaktantów. (Zobacz: ćwiczenie pt. „Napięcie powierzchniowe”.) Ze względu na ładunek grupy hydrofilowej surfaktanty jonowe dzielą się na anionowe, które dysocjują, tworząc długołańcuchowe aniony (np. sole kwasów karboksylowych, alkilosiarczany lub alkilosulfoniany), oraz kationowe, które dysocjują z utworzeniem długołańcuchowych kationów (np. sole alkilopirydyniowe lub alkiloamoniowe). Przykłady związków tworzących micidele podano w Tabeli 2, a budowę miceli przedstawiono na Rys. 1.

Surfaktant		
Anionowy	$C_{12}H_{25}-O-SO_3^-Na^+$	Dodecylosulfonian sodowy (SDS)
Kationowy	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$	Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
Cząsteczkowy	$C_{12}H_{22}-(O-CH_2)_5-OH$	Alkohol dodecylpentaoksetylenowy



Rysunek 1. Schemat struktury miceli anionowego koloidu asocjacyjnego i miceli lamelarnych.

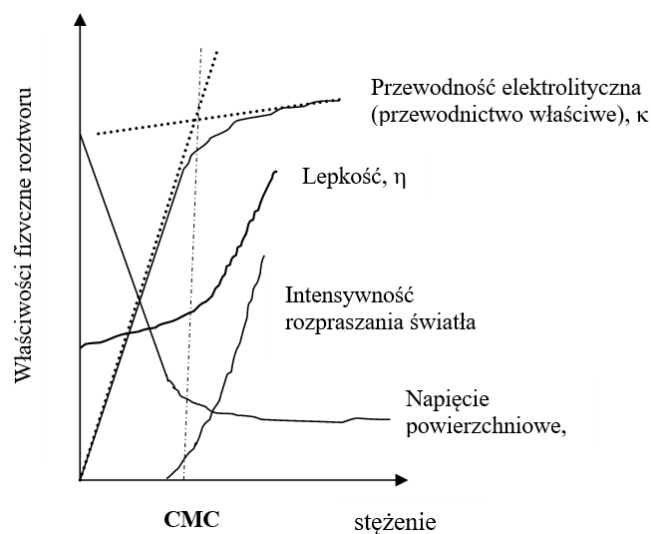
Rozważając proces tworzenia micel musimy wziąć pod uwagę istnienie przeciwstawnych oddziaływań między cząsteczkami surfaktanta: jednoimiennie naładowane części hydrofilowe odpychają się kulombowskimi siłami dalekiego zasięgu, a między łańcuchami węglowodorowymi występuje przyciąganie w wyniku oddziaływań van der Waalsa (bliskiego zasięgu). Gdy stężenie surfaktanta jest niewielkie i odległości między cząsteczkami przekraczają zasięg sił van der Waalsa, cząsteczki surfaktanta występują w postaci monomerycznej, ponieważ przeważają siły kulombowskie. W miarę wzrostu stężenia surfaktanta odległości pomiędzy łańcuchami maleją i coraz większą rolę zaczyna odgrywać ich wzajemne przyciąganie. Gdy stężenie osiągnie odpowiednią wartość (CMC), siły van der Waalsa równoważą siły kulombowskiego odpychania i powstają micelle. Wytworzone agregaty pozostają w równowadze z monomerami. Cząsteczki niejonowych surfaktantów mogą tworzyć micelle zawierające 1000 lub więcej cząsteczek, substancje jonowe natomiast skupiają się w mniejsze ugrupowania (do 100 cząsteczek), gdyż siły odpychania pomiędzy grupami hydrofilowymi uniemożliwiają tworzenie większych agregatów. Micelle w roztworach przyjmują różne kształty; często są one kuliste o promieniu w przybliżeniu równym długości łańcucha węglowodorowego monomeru (Rys.1).

Niektóre micelle przy stężeniach znacznie przewyższających CMC występują w formie rozciągniętych równoległych warstw, zwanych micelami lamelarnymi, o grubości dwóch cząsteczek (Rys. 1). W micelach lamelarnych poszczególne cząsteczki są usytuowane prostopadłe do

powierzchni warstwy, a ich grupy hydrofilowe są skierowane na zewnątrz w roztworach wodnych lub do wewnątrz w ośrodkach niepolarnych. Tego typu micelle wykazują bliskie podobieństwo do membran biologicznych.

W stężonych roztworach micelle uformowane z cząsteczek surfaktanta mogą przybierać kształt długich cylindrów, tworząc blisko upakowane struktury (heksagonalne) zwane liotropowymi fazami mezomorficznymi lub potocznie – „fazami ciekłokrystalicznymi”.

Dzięki charakterowi amfifilowemu surfaktanty rozpuszczone w wodzie ulegają adsorpcji na powierzchni roztworu, a gdy stężenie przekroczy wartość CMC, w roztworze zachodzi micelizacja. W miarę wzrostu stężenia surfaktanta zmieniają się niektóre właściwości fizyczne roztworu, takie jak napięcie powierzchniowe, lepkość, zdolność do rozpraszania światła, ciśnienie osmotyczne, przewodnictwo elektryczne, itp. Powstawaniu micel towarzyszy skokowa zmiana tych właściwości i na tej podstawie wyznacza się wartość CMC (zobacz Rys. 2).



Rysunek 2. Zależność niektórych właściwości fizycznych roztworu od stężenia surfaktanta.

W przypadku surfaktantów jonowych szczególnie wygodną metodą wyznaczania CMC jest pomiar przewodnictwa elektrycznego w funkcji stężenia. Jonowe micelle z powodu niecałkowitej dysocjacji i dużych rozmiarów wykazują mniejszą ruchliwość w polu elektrycznym niż monomery. Dlatego po przekroczeniu CMC wzrost przewodnictwa roztworów ze stężeniem jest znacznie mniejszy niż przed osiągnięciem CMC. Na Rys. 2 pokazano sposób wyznaczania CMC z pomiarów

przewodnictwa: CMC wyznacza się zazwyczaj prowadząc pomiary zależności  $\kappa = f(c)$ . Otrzymane zależności z zakresu niskich stężeń i wysokich stężeń ekstrapoluje się do punktu ich przecięcia, który odpowiada CMC.

Na wartość CMC ma wpływ długość łańcucha węglowodorowego surfaktanta oraz stężenie dodanego elektrolitu. Wzrost długości łańcucha powoduje zwiększanie oddziaływań van der Waalsa, co powoduje tworzenie miceli przy niższych stężeniach surfaktanta w roztworze. Zależność CMC od liczby atomów węgla ( $n_c$ ) w nierozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym opisuje równanie:

$$\log CMC = a - bn_c$$

Gdy łańcuch węglowodorowy jest zbyt krótki (zawiera mniej niż 8 atomów węgla), micelizacja w ogóle nie zachodzi.

Dodatek elektrolitu nieorganicznego do roztworu surfaktanta jonowego osłabia utrudniającę micelizację odpychanie elektrostatyczne jonowych grup hydrofilowych, dzięki ekranującemu działaniu jonów o przeciwnym ładunku (tzw. przeciwjonów). Na skutek tego CMC ulega obniżeniu zgodnie z równaniem:

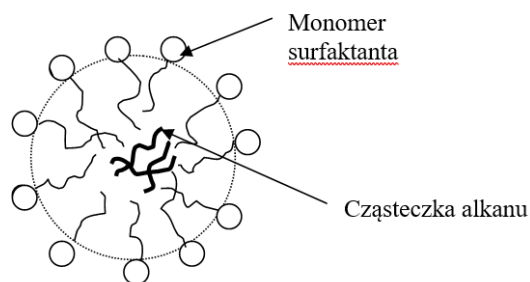
$$\log CMC = k_1 - k_2 \log c_{pj}$$

gdzie:  $k_1$ ,  $k_2$  - wielkości stałe,  $c_{pj}$  - stężenie przeciwjonów. Przy określonym stężeniu przeciwjonów ich wpływ na obniżenie CMC jest tym większy, im wyższa jest ich wartościowość i mniejszy promień hydratacyjny.

Czynnikiem wpływającym na wartość CMC jest temperatura. Ze wzrostem temperatury rośnie energia ruchów termicznych cząsteczek i zmniejsza się ich tendencja do agregacji, dlatego ze wzrostem temperatury wartość CMC zazwyczaj rośnie, ale efekt ten jest stosunkowo niewielki.

Wpływ długości łańcucha i dodatku elektrolitu (chlorku sodu) na wartość CMC i liczbę agregacji (liczba cząsteczek surfaktanta tworzących micelę) dla siarczanów alkilowych ilustruje poniższe zestawienie.

Surfaktant	$C_{NaCl}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	CMC [mol/dm <sup>3</sup> ]	Liczba agregacji, $m$
1-tetradecylosiarczan sodu $NaC_{14}SO_4$	0	0,00210	80
1-dodecylosiarczan sodu $NaC_{12}SO_4$	0	0,00810	64
	0,02	0,00382	94
	0,03	0,00309	100
	0,10	0,00139	112
	0,20	0,00083	118
	0,40	0,00052	126
1-decylosiarczan sodu $NaC_{10}SO_4$	0	0,030	38
	0,1	0,0135	51
	0,3	0,0069	61
1-oktylosiarczan sodu $NaC_8SO_4$	0	0,134	24
	0,03	0,121	25
	0,1	0,102	29
	0,3	0,069	31
	1,0	0,064	48
1-heksylosiarczan sodu $NaC_6SO_4$	0	0,420	17
Chlorek dodecylpirydyniowy	0	0,0147	



Rysunek 3. Solubilizacja węglowodoru alifatycznego we wnętrzu miceli jonowej.

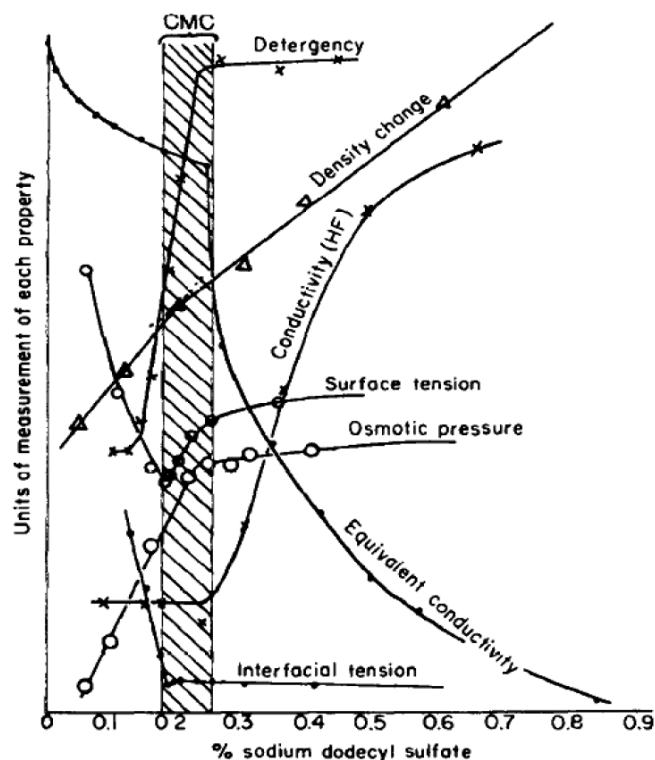
Roztwory micelarne odgrywają znaczącą rolę w przemyśle i biologii ze względu na ich działanie solubilizujące. Solubilizacja polega na rozpuszczaniu związków trudno rozpuszczalnych w wodzie w węglowodorowych wnętrzach miceli (Rys. 3). Niektóre leki, które są słabo rozpuszczalne w środowisku wodnym, wprowadza się do organizmu w postaci niejonowych roztworów micelarnych (np. antybiotyki, sulfonamidy). W procesie prania cząstki tłuszczu są

otaczane przez cząsteczki surfaktantów i łatwiej ulegają oddzieleniu od tkaniny. Niekiedy proces eksploatacji złóż ropy naftowej prowadzi się wymywając ropę wodnym roztworem surfaktanta, a węglowodory rozpuszczone we wnętrzach micel odzyskuje się w dalszych etapach procesu technologicznego.

### Metody pomiaru CMC:

Wiele właściwości fizycznych roztworów surfaktantów wykazuje regularne zmiany wraz ze wzrostem ich stężenia. W obszarze CMC (krytycznego stężenia micelnego) obserwuje się jednak gwałtowne zmiany tych właściwości. Wynika to z faktu, że w tym zakresie surfaktanty zaczynają agregować, tworząc stosunkowo duże micelle.

Powyżej wartości CMC kolejne cząsteczki surfaktantu tworzą nowe micelle, natomiast stężenie pojedynczych cząsteczek (monomerów) pozostaje praktycznie stałe i jest zbliżone do wartości CMC.



Rysunek 4. Zmiana właściwości fizykochemicznych roztworu chlorku dodecylosiarczanu sodu w funkcji jego stężenia.

Zmiany właściwości roztworu surfaktantu w funkcji stężenia substancji powierzchniowo czynnej wykorzystuje się do wyznaczania krytycznego stężenia micelnego. Do najczęściej stosowanych metod należą:

- pomiary napięcia powierzchniowego,
- pomiary przewodnictwa elektrycznego,
- pomiary współczynnika załamania światła,
- pomiary rozpraszania światła,
- pomiary absorpcji światła,
- metody polarograficzne,
- metody solubilizacyjne (związane ze zdolnością rozpuszczania innych substancji),