

Занятие №34

Лиофильные коллоидные растворы

К лиофильным коллоидным растворам относятся растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС) в тех растворителях, где они хорошо растворимы. Наибольшее значение имеют водные коллоидные растворы водорастворимых ПАВ и ВМС (в том числе белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, смешанных биополимеров).

При малых концентрациях дифильных молекул ПАВ в воде они образуют истинный раствор, причем молекулы ПАВ сосредоточены в основном в поверхностном слое, образуя мономолекулярный слой. Это приводит к резкому снижению поверхностного натяжения раствора при увеличении его концентрации вплоть до определенного значения, называемого **критической концентрацией мицеллообразования** (ККМ). При еще более высокой концентрации молекулы ПАВ и ВМС взаимодействуют между собой, объединяясь в стойкие ассоциаты - мицеллы. При этом образуется лиофильный коллоидный раствор.



Для неионогенных ПАВ величина ККМ составляет 10^{-5} - 10^{-4} моль/л, для ионогенных - 10^{-3} - 10^{-2} моль/л.

При образовании коллоидных частиц молекулы ПАВ ориентируются так, чтобы поверхность мицеллы по полярности была близка дисперсионной среде. В полярной дисперсионной среде (вода) поверхность мицеллы образована полярными группами, а ядро - гидрофобными фрагментами молекул ПАВ. В неполярной дисперсионной среде (масло) ядро мицеллы формируется из полярных групп, а ее поверхность - из гидрофобных фрагментов молекулы ПАВ.

При концентрациях ПАВ ниже ККМ на границе раздела между водным раствором и неполярной средой образуется монослой из молекул ПАВ. При концентрациях, превышающих ККМ, в растворе возникают сферические мицеллы. При дальнейшем увеличении концентрации сферические мицеллы превращаются в эллипсоидные, а затем - в цилиндрические, которые могут далее образовывать упорядоченные гексагональные структуры. Кроме объемных структур, при высоких концентрациях ПАВ образуются плоские - пластинчатые или дискообразные мицеллы, также способные далее объединяться в упорядоченные объемные структуры.

Среди ПАВ, содержащихся в живом организме, следует отметить фосфолипиды, склонные к образованию пластинчатых мицелл. При встряхивании или перемешивании таких коллоидных растворов возникают замкнутые бислойные микрокапсулы (полости), внутри которых содержится вода - *липосомы*. Поскольку липосомы близки по свойствам клеткам живых тканей, с их помощью удобно водить лекарственные средства в организм больного; этот метод получил название *микрокапсулирования*.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ увеличение размера мицелл и их агрегирование приводит к образованию связнодисперсной системы - возникает сплошная гелеобразная структура из мицелл.

Таким образом, изменяя концентрацию или температуру, можно вызвать обратимые переходы в цепочке:

Коллоидные растворы ПАВ и ВМС получают самопроизвольно из истинных растворов при концентрации, превышающей ККМ.

По своим молекулярно-кинетическим и оптическим свойствам, которые обусловлены прежде всего размерами частиц, лиофильные коллоидные растворы подобны лиофобным: для них характерны слабое броуновское движение, малая скорость диффузии и низкое осмотическое давление, а также способность рассеивать свет. Как и лиофобные золи, мицеллы ПАВ и ВМС не проходят через поры животных и растительных мембран, поэтому их очистку от ионов и низкомолекулярных молекул проводят методом диализа или электродиализа.

Устойчивость лиофильных коллоидных растворов обусловлена сильным взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой. Такие системы являются термодинамически устойчивыми. Поверхность образующихся мицелл близка по полярности дисперсионной среде, поэтому они устойчивы без специального стабилизатора. Мицеллы в лиофильных коллоидных растворах очень динамичны: они постоянно взаимодействуют друг с другом, обмениваются дифильными молекулами, изменяют размеры и форму, но при этом сохраняют устойчивость.

Для разрушения лиофильных коллоидов недостаточно добавления небольших количеств электролита, как в случае лиофобных коллоидов. Добавляемый электролит расходуется на связывание свободного растворителя и на взаимодействие с сольватными оболочками мицелл, поэтому его количество должно быть достаточно велико.

Разрушение лиофильных коллоидных растворов в результате полной десольватации мицелл сопровождается выделением ПАВ или ВМС в виде хлопьев и получило название **высаливания**.

В отличие от коагуляции лиофобных зольей, подчиняющейся правилу Шульце - Гарди, высаливающее действие на лиофильные коллоидные системы оказывают все ионы, независимо от их заряда. Оно определяется способностью ионов к сольватации, т.е. к связыванию растворителя. Чем больше способность ионов к сольватации, тем сильнее проявляется их высаливающее действие. По

отношению к высаливанию белков в водных растворах ионы располагаются в следующие ряды:

Анионы: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Катионы: $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$

Усиление высаливающего действия

Кроме электролитов высаливающее действие на водные растворы белков оказывают органические вещества, склонные к сильной гидратации, например, этиловый спирт или ацетон.

Одним из важнейших свойств лиофильных коллоидных растворов является **солюбилизация** - самопроизвольный переход труднорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу под действием коллоидных растворов ПАВ. Солюбилизация связана с проникновением молекул вещества в структуру мицелл. Этому способствует наличие в молекулярной структуре фрагментов, полярность которых близка к полярности ядра мицеллы. Внедрение посторонних молекул в мицеллу увеличивает ее размер, но не нарушает устойчивость дисперсной системы.

Солюбилизация является важнейшим фактором моющего действия ПАВ.