

10. ASOCIATIVNÍ (MICELÁRNÍ) KOLOIDY

Tyto soustavy bývají klasifikovány jako lyofilní, i když se v některých směrech chovají jako dvoufázové systémy. Koloidně disperzní částice - *micely* - zde vznikají vratnou asociací z pravých roztoků některých nízkomolekulárních látek. Od lyofobních micel se liší tím, že nepotřebují umělou stabilizaci, jejich velikost a koncentrace jsou určeny okamžitými stavovými veličinami, nikoliv minulostí systému. Tyto systémy jsou termodynamicky stabilní a lze pro ně do jisté míry použít termodynamiku pravých roztoků.

10.1 Struktura molekul asociujících povrchově aktivních látek

Schopnost vytvářet micely je podmíněna zvláštní strukturou molekul. Vyžaduje, aby molekula obsahovala skupiny, které svou velkou afinitou k rozpouštědлу zaručují značnou rozpustnost, a aby současně druhá část molekuly byla sama o sobě v daném prostředí nerozpustná. Takové molekuly se nazývají *amfipatické* nebo *amfifilní*. Ve většině případů se jedná povrchově aktivní látky (používá se zkratky PAL) rozpustné ve vodě, jejichž molekuly obsahují silně hydrofilní polární skupinu. Aby docházelo k asociaci za vzniku koloidní disperze, musí mít povrchově aktivní látky dostatečně dlouhý uhlovodíkový řetězec. Pro PAL schopné přecházet v roztocích z molekulární disperze do koloidní, se dnes používá názvu *koloidní povrchově aktivní látky*.

Podle schopnosti disociovat ve vodném roztoku jsou koloidní povrchově aktivní látky rozdělovány na ionogenní (aniontové, kationtové, amfoterní) a neionogenní. *Aniontové* PAL disociují za vzniku povrchově aktivních aniontů. Nejvýznamnějšími představiteli této skupiny jsou alkalické soli vyšších mastných kyselin (přirozená mýdla). Skupina COO^- je příčinou rozpustnosti ve vodě, uhlovodíkový řetězec představuje část nerozpustnou, která je příčinou asociace. Mastné kyseliny, z nichž jsou mýdla odvozena, asociativní koloidy neposkytují, protože skupina $-\text{COOH}$ je málo disociovaná a u mastných kyselin s delším řetězcem nezaručuje dostatečnou rozpustnost. Naproti tomu silně kyselá skupina $-\text{SO}_3\text{H}$ je ve vodě dostatečně disociovaná, takže nejen soli alkylsulfonových kyselin (umělá mýdla), ale i tyto kyseliny samotné tvoří micely. *Kationtové* PAL tvoří při disociaci ve vodě povrchově aktivní kationty. (např. oktadecylamoniumchlorid $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3\text{Cl}$, soli čtyřsytných amonných bází - cetyltrimethylamoniumchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$, nebo pyridinové sloučeniny substituované na atomech dusíku - cetylpyridiniumchlorid). Současná přítomnost aniontových a kationtových PAL ve vodném roztoku obvykle není možná, neboť v takovém roztoku se z velkého kationtu a velkého aniontu vytváří velmi slabě disociující sůl o velké molární hmotnosti, která je prakticky nerozpustná. Jsou známy i *amfoterní* PAL, u nichž náboj micely závisí na pH. Rozpustnost micelárních koloidů ve vodě klesá s délkou uhlovodíkového řetězce.

Amfipatické *neionogenní* PAL, neschopné elektrolytické disociace, se obvykle skládají z dlouhého uhlovodíkového řetězce s několika polárními, ale neionogenními skupinami na konci (většinou hydroxylové nebo esterové skupiny), které zajišťují rozpustnost těchto sloučenin. Příkladem mohou být sloučeniny vznikající při reakci jedné molekuly vysokomolekulárního alkoholu (nebo kyseliny, fenolu aj.) s několika molekulami ethylenoxidu. Oxyethylenový řetězec vykazuje jistou hydrofilnost v důsledku interakce esterového atomu kyslíku s molekulami vody. Podstatnou předností oxyethylenových PAL je možnost regulovat jejich hydrofilnost při syntéze, neboť lze měnit nejen počet atomů v hydrofobním řetězci, ale i počet oxyethylenových skupin. Další vlastností těchto látek je, že netvoří soli, takže jsou dobře rozpustné v tvrdé vodě.

K nejznámějším micelárním koloidům rozpustným ve vodě patří mýdla, detergenty a tenzidy.

10.2 Micely a kritická micelární koncentrace

10.2.1 Vznik micel

Ve velkých zředěních tvoří asociativní PAL pravé roztoky. Při určité koncentraci, označované jako *kritická micelární koncentrace* (KMK) v systému dojde k agregaci molekul rozpuštěné látky do útvarů koloidní velikosti, nazývaných *micely*. Pod touto koncentrací je PAL v systému pouze ve

formě unimerních molekul, nad ní všechny přidávané molekuly PAL asociují do micel. KMK je tedy nejvyšší možná koncentrace, při níž je PAL v roztoku v molekulové (iontové) formě; není vysoká, pro různé PAL kolísá v rozmezí 10^{-5} až 10^{-3} mol dm^{-3} .

Tvorba micel bývá popisována dvěma modely:

- První z nich považuje agregaci za vratnou reakci



kde n je *asociační* nebo *agregační číslo*, S je monomerní jednotka a S_n je micela, tj. agregát n monomerních jednotek. Předpokládá se, že asociace je vratná a zředěním se rovnováha posouvá k monomerní PAL. Rovnovážná konstanta asociace je vyjádřena vztahem

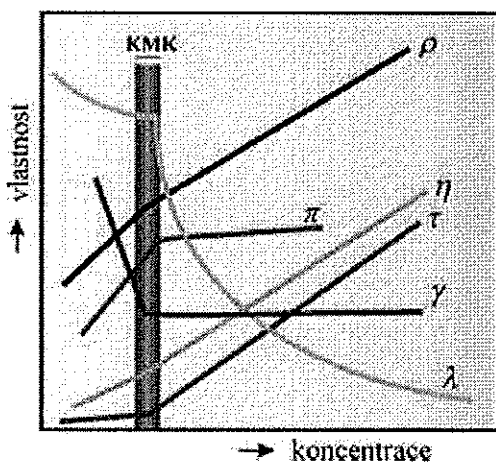
$$K = c_{S_n} / c_S^n \quad (10.2-2)$$

který však platí jen v nejjednodušších případech, kdy vznikají asociáty o stejné hodnotě asocičního čísla (ve složitějších případech je reakce (10.2-1) jen první z řady simultánních dějů).

- Druhý model považuje tvorbu micel za vznik nové fáze, tzv. pseudofáze, v níž je počet molekul PAL omezený. Tuto pseudofázovou teorii podporuje např. skutečnost, že nad KMK je koncentrace molekulárně rozpuštěné PAL prakticky konstantní. Také náhlé zlomy na křivkách závislosti fyzikálně-chemických vlastností na koncentraci v oblasti KMK odpovídají spíše vzniku nové fáze.

10.2.2 Stanovení kritické micelární koncentrace

Při kritické micelární koncentraci se v důsledku vzniku micel mění směrnice koncentračních závislostí mnohých fyzikálně-chemických vlastností roztoků PAL. Na obr.10-1 je schematicky ukázán průběh některých fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na koncentraci pro vodné roztoky dodecylsulfátu sodného. Z výsledků měření takových vlastností může být stanovena nejen KMK (extrapolací dat, získaných při vysokých a nízkých koncentracích, do společného průsečíku) ale i



Obr. 10-1 Fyzikální vlastnosti roztoků koloidních PAL

ρ - hustota, π - osmotický tlak, η - viskozita,
 γ - povrchové napětí, λ molární vodivost,
 τ - turbidita

molární hmotnosti micel, jejich asociční čísla a náboj, popř. je možno získat informace o jejich tvaru a stupni hydratace (sedimentační a difuzních měření, měření optických vlastností) nebo o polydisperzitě systému (z poměru číselně střední a hmotnostně střední M). Hodnoty KMK stanovené z koncentračních závislostí různých veličin nemusí však být úplně shodné, protože vlastnosti systému jsou tvorbou micel ovlivňovány různým způsobem (obr. 10-1).

Povrchové napětí vodných roztoků PAL se s rostoucí koncentrací prudce zmenšuje až do KMK a pak se již téměř nemění. Koncentrace povrchově aktivního monomeru při zvyšování koncentrace roztoku zůstává totiž prakticky konstantní, neboť veškerý přidávaný monomer se spotřebuje na tvorbu micel, které nejsou povrchově aktivní.

Molární vodivost nejprve mírně klesá, stejně jako u silných elektrolytů. Dosažení KMK je cha-

rakterizováno prudkým poklesem λ . I když iontová vodivost vznikajících micel je větší než iontová vodivost primárních iontů, celková vodivost s postupující tvorbou micel prudce klesá, protože část elektrické dvojvrstvy, kterou vytvářejí kolem nabitých micel protiionty, na micely ulpívá (z experimentů plyne, že 60 až 90%), ztrácí tak schopnost samostatného pohybu a nemůže přispívat k vodivosti systému. V důsledku toho celková molární vodivost, která je součtem iontových vodivostí micely a volných protiiontů ($\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$) klesá.

Osmotický tlak, který se pod KMK řídí alespoň přibližně van't Hoffovou rovnicí (6.4-7) - je úměrný koncentraci roztoku, stoupá nad kritickou micelární koncentrací značně pomaleji; přidávaná

látka se nyní rozpouští jen ve formě velkých agregátů - micel. Stejným způsobem jsou ovlivněny i ostatní koligativní vlastnosti, jejichž měření se využívá při studiu micelárních koloidů (snížení tenze páry rozpouštědla, snížení teploty tání).

Při KMK se mění i *optické vlastnosti* systému. Ke studiu vlastností roztoků PAL se využívá hlavně měření rozptylu světla, popř. indexu lomu a může být využito i faktu, že absorpční spektrum některých PAL je odlišné, jestliže jsou v micelární a volné formě. Turbidita systému, která je úměrná molární hmotnosti dispergovaných částic, od KMK značně vzrůstá. Pod KMK, kde jsou zdrojem rozptýleného světla jednotlivé malé molekuly rozpuštěné PAL, je směrnice koncentrační závislosti turbidity velmi malá, zatímco nad KMK dochází ke značnému rozptylu světla na micelách koloidní velikosti. Měření rozptylu světla je možno určit i agregační číslo micel (viz Příklad 10*3), stupeň asymetrie částic a hodnotu náboje micel.

Také koncentrační závislost *hustoty* ρ a *viskozity* η vykazují zlomy, i když nepříliš výrazné. Z výsledků měření *rychlosti difuze* je možno usuzovat na velikost a tvar micel v hydratovaném stavu.

Při vyšších koncentracích byl na křivce závislosti fyzikálně-chemických vlastností na koncentraci PAL v některých případech pozorován další zlom, který odpovídá tzv. *druhé kritické micelární koncentraci* a je vysvětlován změnami v typu agregace, v interakcích micela-micela, monomer-micela apod.

10.2.3 Faktory ovlivňující tvorbu micel

10.2.3.1 Vliv chemické struktury PAL

Kritická micelární koncentrace závisí na délce a struktuře uhlovodíkového řetězce PAL, na vlastnostech hydrofilní skupiny a u ionogenních PAL i na vlnatostech protiiontů vzniklých disociací.

U ionogenních PAL s rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce hodnota KMK klesá. V homologické řadě může být závislost KMK na počtu uhlíků n_C vyjádřena vztahem

$$\ln KMK = A - B \cdot n_C \quad (10.2-3)$$

kde A je konstanta pro danou homologickou řadu závislá na teplotě, povaze a množství hydrofilních skupin a na substituentech v uhlovodíkovém řetězci. Konstanta B se mění s počtem iontových skupin (pro PAL s jednou iontovou skupinou $B \cong \ln 2$).

Kritická micelární koncentrace je větší u látek s rozvětveným uhlovodíkovým řetězcem než u látek s řetězcem nerozvětveným. KMK zvyšuje rovněž přítomnost dvojných vazeb v řetězci (jedna dvojná vazba zvýší KMK 3 až 4krát), polární substituce v alkylovém řetězci (např. substituce -OH skupinou zvýší KMK asi čtyřikrát) nebo přemístění polární skupiny od konce do středu řetězce, zatímco připojení benzenového jádra k alkylovému řetězci vede ke snížení KMK.

Vliv hydrofilní skupiny na KMK je dán její povahou a zejména nábojem. Při stejné délce uhlovodíkového řetězce je KMK neionogenních PAL nižší než ionogenních. Hodnoty KMK neionogenních PAL značně závisí na rozměrech a povaze hydrofilní skupiny, u ionogenních PAL jsou mezi různými hydrofilními skupinami malé rozdíly.

Vliv protiiontů vzniklých disociací PAL na hodnotu KMK závisí především na jejich mocenství. KMK klesá se zvyšujícím se nábojem protiiontů (např. KMK některých dodecylsulfátů s dvojmocnými protiionty má hodnotu okolo 2 mmol dm⁻³, zatímco pro dodecylsulfáty alkalických kovů je KMK okolo 8 mmol dm⁻³).

10.2.3.2 Vliv příměsí

Hodnota KMK může být ovlivněna také přítomností dalších látek v roztoku. *Jednoduché anorganické elektrolyty* snižují hodnotu KMK a to tím více, čím vyšší je koncentrace elektrolytu a čím vyšší je mocenství opačně nabitého iontu. Vliv elektrolytů na KMK neionogenních PAL je méně výrazný než u ionogenních typů.

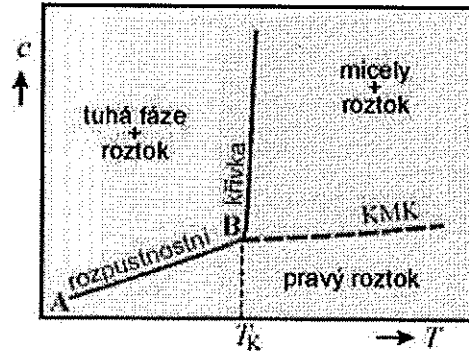
Přítomnost *neelektrolytů* se projevuje různě. Např. lineární alkoholy s dlouhým řetězcem snižují KMK tím více, čím větší je koncentrace alkoholu a délka alifatického řetězce. *Nepolární látky* mají na KMK většinou malý vliv. *Silně polární látky* (dioxan, močovina) mají komplexní účinky.

10.2.3.3 Vliv teploty a tlaku

Hodnota KMK se s rostoucí teplotou může zvyšovat (obvykle u ionogenních PAL) nebo snižovat (obvykle u neionogenních PAL) a teplotní závislost KMK může vykazovat i zřetelné minimum.

Závislost rozpustnosti většiny látek s amfipatickou stavbou molekul má neobvyklý průběh. Při nízkých teplotách je koncentrace nasyceného roztoku často nižší než kritická micelární koncentrace, takže se nemohou tvořit micely, dokud teplota nestoupne na hodnotu, při níž je rozpustnost rovna KMK. Tato teplota je označována jako **Krafftova teplota T_K** . Příklad teplotní závislosti rozpustnosti ionogenních PAL je uveden na obr. 10-2. Rozpustnost stoupá nejprve mírně - křivka AB popisuje rovnováhu mezi pevnou látkou a pravým roztokem. Od Krafftovy teploty rozpustnost PAL velmi rychle stoupá, neboť dochází ke tvorbě micel (proto mýdla pod Krafftovou teplotou nejsou účinná). Hodnota T_K výrazně závisí na délce hydrofobní části molekuly a druhu opačně nabitého iontu. V homologické řadě se posouvá s rostoucí molární hmotností směrem k vyšším teplotám. Neionogenní PAL se chovají odlišně.

Změna KMK s rostoucím tlakem je poměrně malá i v oblastech velmi vysokých tlaků.



Obr. 10-2 Závislost rozpustnosti PAL a kritické micelární koncentrace na teplotě
 T_K - Krafftova teplota, — rozpustnost PAL, --- teplotní závislost KMK

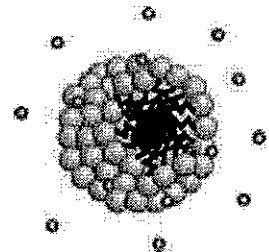
10.2.4 Struktura, velikost a tvar micel

Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul PAL; jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Tím je dosaženo minimálního styku mezi molekulami vody a hydrofobní částí molekuly. Za základní příčinu vzniku agregátů z uhlovodíkových řetězců ve vodných roztocích jsou považovány velké kohezivní síly mezi molekulami vody, které jsou daleko vyšší než vzájemná přitažlivost uhlovodíkových řetězců i přitažlivost mezi molekulami vody a uhlovodíkovými řetězci. Molekuly vody jakoby „vytěsňovaly“ uhlovodíkové řetězce z roztoku, což je spojeno s poklesem Gibbsovy energie soustavy. Jde-li o ionogenní PAL, polární skupiny disociují. Vznikají nabité micely obklopené elektrickou dvojvrstvou (odst. 4.4) tvořenou disociací vzniklými protiionty.

Zatímco existence micel byla potvrzena řadou experimentálních zkušeností, o jejich velikosti a tvaru, zvláště v koncentrovanějších roztocích, existuje mnoho různých představ. Velikost a tvar micel závisí na koncentraci, teplotě, molekulární struktuře PAL, charakteru mezimolekulárních sil atd.

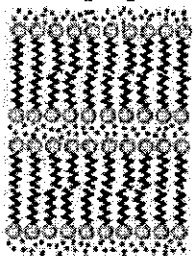
Metodami rozptylu světla bylo dokázáno, že ve zředěných vodných roztocích (ale nad KMK) vznikají malé, tzv. **Hartleyovy micely**, kulovité agregáty molekul PAL jejichž uhlovodíkové řetězce jsou navzájem propleteny - tvoří jádro micely - a jejichž polární skupiny směřují navenek (do vody) - obr. 10-3. Poloměr takového agregátu je přibližně roven délce molekuly PAL. *Asociační číslo* závisí na několika faktorech. Roste s délkou uhlovodíkového řetězce a klesá s velikostí plochy, kterou na povrchu micely zaujímá jedna polární skupina. Ta závisí nejen na velikosti polární skupiny, ale také na odpudivých silách, kterými na sebe sousední povrchové skupiny případně působí. Počet molekul PAL v Hartleyových micelách se nejčastěji pohybuje mezi 50 a 150 a závisí i na fyzikálních podmínkách.



Obr. 10-3 Malá (Hartleyova) micela
 ●●●●● molekula PAL, ● protiiont





Koncentrovanější roztoky vykazují dvojlom při toku, což nasvědčuje tomu, že jsou přítomny i micely jiného tvaru než kulovité. S rostoucí koncentrací roztoku se zvětšuje rozměr micel a uhlovodíkové řetězce se v nich stále více orientují navzájem rovnoběžně. Nejprve se kulovité micely pře-

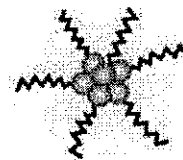
měňují ve *válcovité útvary* (jejich vznik byl prokázán měřením rozptylu světla) a při ještě větších koncentracích vznikají *laminární (McBainovy)* micely, složené ze dvou vrstev PAL, které jsou k sobě obráceny uhlovodíkovými řetězci a ionogenní skupiny směřují ven. Stavbou připomínají dvojrozměrný krystal. Laminární micely ionogenních PAL mají mnohem menší náboj než sférické, neboť při poměrně velké koncentraci, při níž vznikají, klesá disociace ionogenních skupin. Proto se laminární micely ukládají navzájem rovnoběžně, přičemž sousední vrstvy molekul jsou k sobě obráceny povrchy, na kterých jsou hydratované skupiny molekul PAL. V důsledku tvorby laminárních micel a jejich charakteristického uspořádání mohou dostatečně koncentrované roztoky přecházet v gel.



Obr. 10-4 Schéma McBainových laminárních micel
 molekula PAL,  molekuly vody

V některých případech se micely mohou tvořit i v *nevodném prostředí* - vznikají tzv. *obrácené micely*, jejichž jádro tvoří polární skupiny, zatímco uhlovodíkové řetězce směřují ven do nepolárního prostředí. Asociační číslo obrácených micel nebývá větší než 10; KMK bývá obtížně definovatelná, neboť přechod z pravého roztoku na koloidní nastává v poměrně širokém intervalu koncentrací.

Obr. 10-5 Obrácená micela
 polární skupina,  uhlovodíkový řetězec

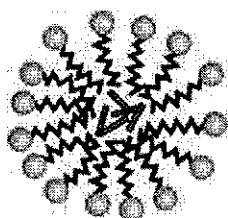


V některých rozpouštědlech, např. v methyl- nebo ethylalkoholu, tvoří PAL obvykle molekulární roztoky v celém rozsahu koncentrací. Polárnost alkoholu leží mezi vodou a uhlovodíky a proto může alkohol být rozpouštědlem jak pro polární, tak i pro nepolární části molekul PAL.

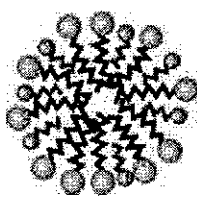
10.3 Solubilizace

10.3.1 Mechanismus solubilizace

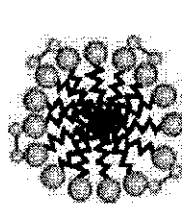
Významnou vlastností micelárních koloidů, která souvisí se stavbou jejich micel, je *solubilizace* - schopnost rozpouštět i látky v čistém disperzním prostředí nerozpustné. Mechanismus solubilizace může být různý. Nepolární látky se rozpouštějí v jádru micely (obr. 10-6a), polárně-nepolární organické látky (alkoholy, aminy) se rozmísťují v micelách tak, že jejich uhlovodíkové řetězce směřují dovnitř micel a polární skupiny do vodné fáze (obr. 10-6b). Solubilizace polárních látek probíhá na povrchu micely nebo v těsné blízkosti povrchu. U neionogenních PAL, které obsahují polyoxyethylenové skupiny, se molekuly solubilizátu (např. fenolu) rozmísťují v okrajových částech micel mezi zohýbanými oxyethylenovými řetězci a tvoří patrně vodíkovou vazbu s etherovým atomem kyslíku. Při solubilizaci roste hmotnost micel PAL nejen v důsledku molekul solubilizátu zabudovaných do micely, ale také proto, že solubilizací se zvětší objem hydrofobního jádra a musí se tedy zvětšit i počet molekul PAL tvořících micelu. V laminárních micelách vstupuje organická látka do micely, rozmísťuje se mezi uhlovodíkovými konci molekul a tím se vrstvy molekulových řetězců od sebe oddalují (obr. 10-6d).



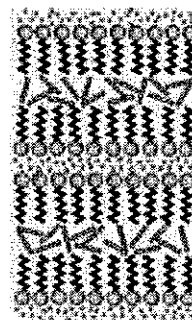
(a)








(b)



(c)

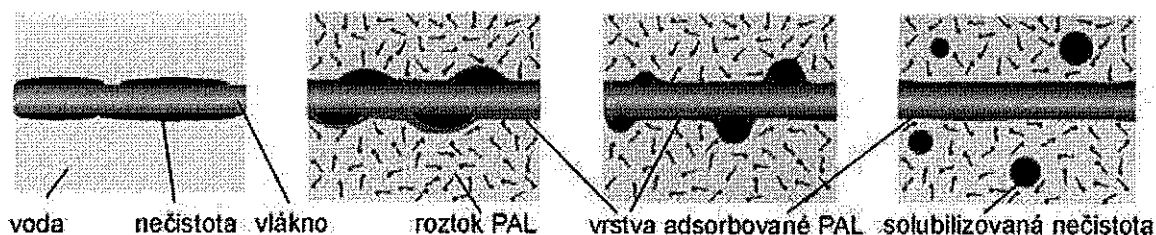


(d)

Obr. 10-6 Solubilizace (a), (b), (c) malými micelami, (d) laminárními micelami
 molekula ionogenní PAL (protiionty nejsou nakresleny),  molekuly vody
 solubilizát:  nepolární látka,  polárně-nepolární látka,  polární látka

10.3.2 Využití solubilizace

Solubilizace má velký praktický význam. Při *detergenci* (praní znečištěných povrchů působením PAL) se ze zředěného vodného roztoku molekuly PAL nejprve adsorbují na povrchu pevné látky a olejovité vrstvy, která, případně s dalšími nečistotami, přilíná k povrchu pevné látky. Tím dochází ke změně velikosti smáčecího úhlu (viz odst. 2.2.1.4 a [Př. 2*18](#)), olejovitá vrstva spolu s nečistotou se pak postupně sbaluje a uvolňuje (obr. 10-7). Po přechodu do roztoku dochází k solubilizaci micelami; povrch solubilizované nečistoty má pak hydrofilní charakter a nemůže se zpět připoutat k čistému povrchu. Vhodný detergent tedy musí být schopen difundovat do čištěné hmoty (např. do textilních vláken), dobře smáčet její povrch, převést nečistoty do objemové fáze a solubilizovat je.



Obr. 10-7 Průběh odlučování nečistoty od textilního vlákna působením vodného roztoku PAL

Orientování a koncentrování molekul solubilizovaných v micelách může vést k podstatné změně kinetiky chemické interakce solubilizovaných molekul mezi sebou i jejich interakcí s látkami rozpuštěnými v disperzním prostředí. Toho se využívá při *micelární katalýze*.

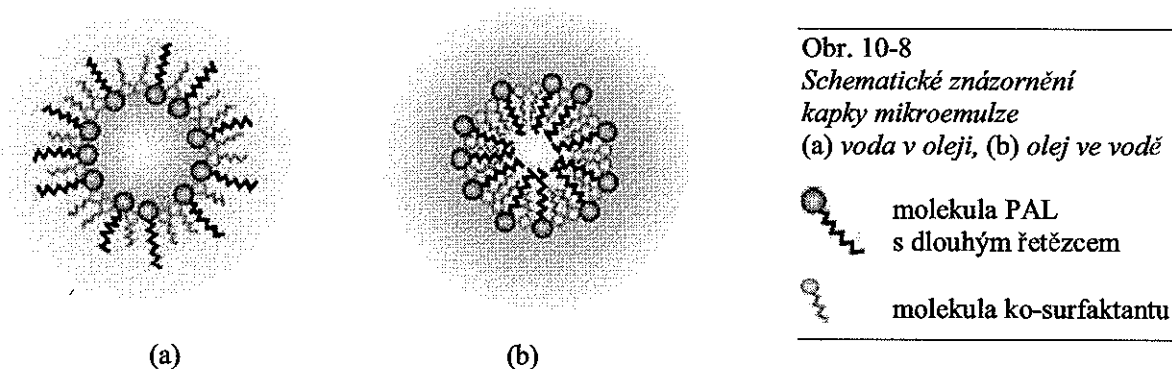
Solubilizace má důležitou úlohu také při *emulzní polymeraci* nenasycených uhlovodíků při syntéze latexů. Polymerace probíhá v micelách, obsahujících solubilizovaný uhlovodík.

Solubilizace nachází uplatnění i ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, při výrobě herbicidů, insekticidů, fungicidů atd.

V systémech s nepolárním prostředím, kde vznikají micely s hydrofilním jádrem a hydrofobním povrchem, dochází k tzv. *obrácené solubilizaci*. Toto koloidní rozpouštění vody v oleji v přítomnosti PAL se významně uplatňuje v potravinářském průmyslu.

10.3.3 Mikroemulze

tvoří přechod mezi emulzemi a micelárními koloidy. Na rozdíl od běžných emulzí vznikají spontánně smícháním vodné a organické fáze při vysokých koncentracích povrchově aktivní látky za přítomnosti tzv. ko-surfaktantu, např. alkoholu o střední délce řetězce (to umožňuje další snížení mezifázového napětí). Tvoří se micely značné velikosti s velkým obsahem solubilizátu. Za hranici mezi velikostí micely a částice mikroemulze bývá považován poloměr řádu 30 nm. Na rozdíl od většiny běžných emulzí jsou mikroemulze, vzhledem k malé velikosti částic, průhledné a jsou termodynamicky stabilní.




Obr. 10-8

Schematické znázornění

kapky mikroemulze

(a) voda v oleji, (b) olej ve vodě

 molekula PAL
s dlouhým řetězcem

 molekula ko-surfaktantu