

агрегатов молекул растворённого вещества. Такие Р. наз. мицеллярными.

Амфифильные вещества имеют вытянутые молекулы (часто линейные) длиной 20—30 Å, имеющие хорошо выраженные гидрофильные или олеофильные (жирные, гидрофобные) части (см. *Гидрофильность и гидрофобность*). К таким веществам относятся соли жирных к-т (напр., мыло — стеарат натрия), имеющие в составе молекулы гибкую парафиновую цепь C_nH_{2n+1} («жирный хвост»), присоединённую к полярной группе — «головке». «Головка» образована группой атомов, соединённых полярными связями. Амфифильными молекулами являются также липиды и фосфолипиды, входящие в состав клеточных мембран (см. *Клеточные структуры*).

Участок диаграммы состояния Р. амфифильного вещества приведен на рис. 8. Кривая равновесия ABC отделяет области жидких фаз I (молекулярный Р.) и II (мицеллярный Р., или ассоциирующий коллоид, см.

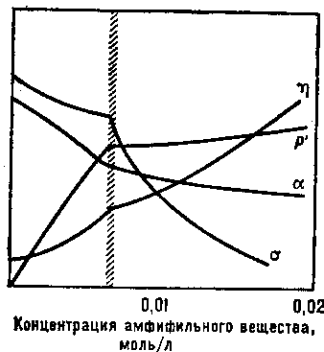
Рис. 8. Диаграмма состояния раствора амфифильного вещества вблизи точки мицеллообразования. T_k — температура Крафта; I — молекулярный раствор; II — мицеллярный раствор; III — кристалл.



ниже) от твёрдой фазы III. Области молекулярного и мицеллярного Р. разделены нек-рой переходной областью *BD*, а не линией, как в обычном случае равновесия двух фаз. Мин. темп-ра T_k , при к-рой возможно образование мицелл, наз. температурой Крафта. Концентрация амфифильного вещества c^* , при к-рой начинается образование мицелл, наз. критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). ККМ сильно зависит от темп-ры, ионной силы Р. (сумма значений концентраций всех ионов Р., умноженных на квадрат их зарядов) и т. д. ККМ падает с ростом длины «жирного хвоста» молекулы приближённо линейно при числе атомов углеводородной цепи $n < 10-15$; при больших n возможно отклонение от линейного закона. Характер изменения нек-рых физ. свойств Р. при мицеллообразовании представлен на рис. 9.

Форма и структура мицелл зависят от типа растворителя (полярный или гидрофобный), от концентрации

Рис. 9. Изменение осмотического давления раствора (π), коэффициентов вязкости (η'), электропроводности (σ) и поверхностного натяжения (α) вблизи критической концентрации мицеллообразования c^* ; для раствора додецилсульфата натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$) в воде $c^* = 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}$.



Р., его состава, темп-ры и др. Вблизи ККМ форма мицелл близка к сферической. В полярной среде (напр., в воде) мицеллы имеют углеводородное ядро, а полярные «головки» обращены к молекулам воды. В жирной среде мицелла имеет обратную структуру: полярные «головки» образуют ядро, а олеофильные «хвосты» контактируют с растворителем (рис. 10). Каждая мицелла в Р. содержит 20—100 молекул амфифильного веществ-

ва (т. н. число агрегации). Обычно часть полярных «головок» молекул диссоциирована на ионы (для ионногенных амфифильных веществ).

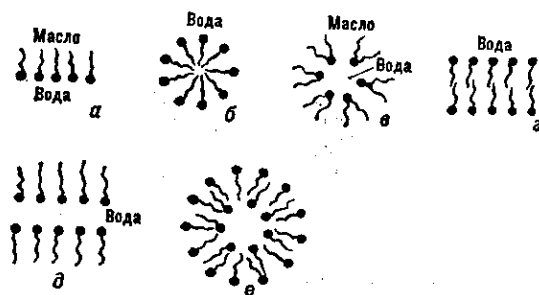


Рис. 10. Структура агрегатов в растворах амфифильного вещества: а — гибсовский монослой на поверхности раздела жирной и полярной сред; б — сферическая мицелла в полярной среде; в — обратная сферическая мицелла в жирной среде; г — ламелла (бислой) в полярной среде; д — обратная ламелла (мыльная плёнка); е — пузырёк (везикула), образованный в полярной среде.

С ростом концентрации Р. форма мицелл может изменяться: они принимают цилиндрическую, дискообразную форму или форму трёхосного эллипсоида. Это проявляется в изменении *индикатрисы* рассеяния света Р. и в изменении зависимости *вязкости* Р. от концентрации. В нек-рых случаях в Р. могут присутствовать цилиндрич. мицеллы, содержащие $\sim 10^3-10^4$ молекул. В области концентраций Р., превышающих ККМ, именно мицеллы являются элементарными структурными единицами, определяющими физ. свойства возникающих в Р. фаз, как изотропных, так и жидкокристаллических (см. ниже).

Надмолекулярные жидкокристаллические структуры в растворах. Подобно молекулярным, мицеллярные Р. при нек-рой концентрации мицелл могут расслаиваться. Вблизи критич. точек расслоения (к-рые могут быть как верхними, так и нижними) наблюдаются критич. явления. Отслаивающаяся при увеличении концентрации более плотная фаза может быть как изотропной, так и анизотропной (см. *Жидкие кристаллы*). В бинарных системах обычно возникают гексагональная, ламеллярная (смектическая) и (или) кубическая фазы. Переход между ними происходит вследствие изменения формы или (и) размеров мицелл.

Гексагональные фазы образованы цилиндрич. мицеллами неопределённой длины, упакованными в двумерную решётку, имеющую гексагональную симметрию (рис. 11). Структура мицелл может быть нормальной или обратной в зависимости от типа амфифильного вещества и растворителя. Радиус нормальных цилиндрич. мицелл примерно на 10—30% меньше длины полностью вытянутой амфифильной молекулы, расстояние между цилиндрами в зависимости от содержания воды изменяется в пределах 8—50 Å. Для обратных мицелл диаметр водного цилиндра составляет 10—20 Å, расстояние между ними ок. полутора длин «жирных хвостов» амфифильных молекул.

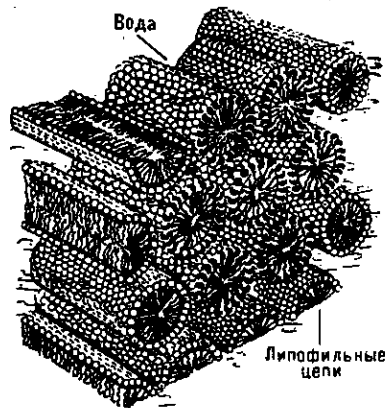


Рис. 11. Схема упаковки молекул в гексагональной фазе изотропного жидкого кристалла.