

SCHEIKUNDE

VOORDRACHTWAARDOOR WORDT DE GROOTTE
VAN ZEEPMICELLEN BEPAALD?

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK

SAMENVATTING

In oplossingen in water vormen zepen en zeepachtige stoffen agglomeraten van vele tientallen tot vele duizenden moleculen, *micellen* genaamd. Het evenwicht tussen micellen en enkelvoudige moleculen kan met de wet van de massawerking beschreven worden. Aan het voorbeeld van kortstaartige lecithines (di-C6 t.e.m. di-C8) wordt aangetoond dat bij kleine concentratie de micellen kleiner, ongeveer bolvormig en vrijwel alle even groot zijn, terwijl ze bij hoge concentratie groter, meer langgerekt en sterk heterodispers worden. Dit gedrag is meer uitgesproken bij grotere staartlengte.

ZEEPOPLOSSINGEN

Zepen zijn zouten van hogere vetzuren. Een voorbeeld is natriumoleaat; zie fig. 1. Doordat zeepmoleculen slechts een klein polair deel, de COONa-groep, bevatten naast een groot apolair, olieachtig stuk, de paraffineketen, zijn die moleculen in water niet goed oplosbaar; ze worden als het ware uit het water uitgestoten, gaan naar het oppervlak, hetgeen de schuimvorming van zeepoplossingen verklaart en ze hechten zich aan allerlei grensvlakken, waarop de waswerking berust.

Behalve door naar het oppervlak en naar grensvlakken te gaan kunnen zeepmoleculen hun oliestaarten ook aan het contact met water onttrekken, door associaten te vormen met de apolaire delen in het midden en de polaire groepen er om heen. De meest voor de hand liggende vorm van zo'n *micel* is een bol, met een straal gelijk aan of kleiner dan de gestrekte lengte van een zeepmolecuul.

Bij nader onderzoek blijkt, dat beneden een bepaalde concentratie geen micellen aanwezig zijn, terwijl boven die *kritische micelvormingsconcentratie* (c.m.c.) de micellen hun aanwezigheid in allerlei eigenschappen van de oplossing verraden, zoals in de oppervlaktetenspanning, het electrisch geleidingsvermogen, de osmotische druk, de lichtverstrooiing enz.

Toen men inzag, dat de bijzondere eigenschappen der zeepoplossingen op de combinatie van een polair stuk en een apolair stuk in één molecuul berustten, is men allerlei synthetische zepen volgens dat zelfde patroon gaan maken, waarvan vele een groot toepassingsgebied hebben gevonden. Men verving de carboxylgroep (COONa) door een sulfaat (OSO_3Na) of sulfonaat (SO_3Na) groep en men maakte ook zepen met een positief

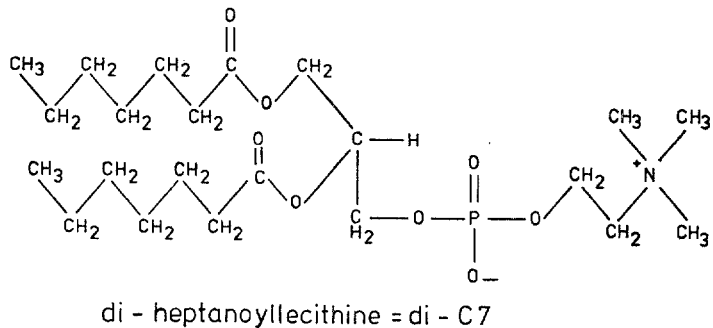
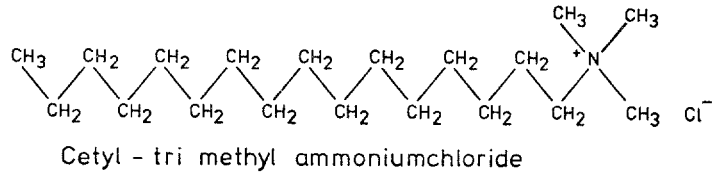
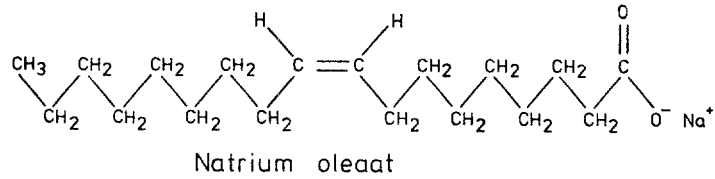


Fig. 1

geladen groep (ammoniumderivaat) als het polaire deel of zelfs met ongeladen polaire delen. Ook in celmembranen komen moleculen voor die op hetzelfde beginsel gebaseerd zijn, o.a. de lecithines; zie figuur 1.

Mijn vroegere medewerker, Dr. R. J. M. Tausk, heeft van de natuurlijke lecithinen, die meestal 2 lange ketens bevatten en die daardoor zeer onoplosbaar zijn, homologen bereid met kortere ketens en van hun oplossingen in water de micelvorming onderzocht. Een van de attracties van dit onderzoek was het werken met ongeladen, dipolaire koppen, een andere de aanwezigheid van twee staarten en een derde de relatief gemakkelijke variatie van de lengte van de staarten. Oplossingen van deze kortstaartige lecithines gedragen zich als andere oplossingen van zepen en zeepachtige stoffen. In het bijzonder hebben zij een c.m.c. die bij di-C6 (lecithine met twee vetzuurketens, die elk 6 koolstofatomen bevatten) bij 6.5 gl^{-1} ligt, bij di-C7 bij 0.8 gl^{-1} en bij di-C8 bij 0.13 gl^{-1} . Toevoeging van zout (NaCl) verlaagt de c.m.c. sterk, maar Lil beïnvloedt de c.m.c. niet of nauwelijks.

METING VAN DE GROOTTE DER MICELLEN

Wij kozen als methoden om de micelgrootte te bepalen de lichtverstrooiing en de ultracentrifugering. Wanneer licht op een oplossing

valt, wordt elk opgelost molecuul het centrum van een in alle richtingen uitstralende lichtgolf, maar wanneer een aantal (b.v. n) opgeloste moleculen vlak bij elkaar zitten, stralen ze in dezelfde fase uit en is hun totale verstrooiing n maal zo sterk als van n afzonderlijke moleculen. Door de lichtverstrooiing (de troebelheid) te meten kan men dus de grootte der opgeloste micellen bepalen.

Een centrifugaal veld zal sterker aan grote, dan aan kleine deeltjes trekken en wanneer men een micellen bevattende oplossing lang genoeg in een constant draaiende ultracentrifuge (b.v. 20.000 omw. per minuut) houdt zal een evenwicht ontstaan tussen centrifugale werking en diffusie-neiging, waarbij de micellen sterker aan de periferie geconcentreerd worden naarmate ze groter en zwaarder zijn. Gewoonlijk extrapoleert men dit soort metingen naar zeer kleine concentraties van de opgeloste deeltjes en dan mag men veilig aannemen dat ze *ideaal gedrag* vertonen, d.w.z. alleen hun massa beïnvloedt de metingen, niet hun onderlinge wisselwerking. Aangezien het voor ons van essentieel belang was te weten of en hoe het micelgewicht van de concentratie der micellen afhing, moesten we ook de metingen bij eindige concentratie interpreteren en met die wisselwerking rekening houden. Hier deed zich een verder voordeel van het lecithine model voelen. De moleculen en dus ook de micellen zijn niet elektrisch geladen en dus kon de wisselwerking berekend worden door alleen met de onderlinge ondoordringbaarheid der micellen rekening te houden.

Met voorbijgaan van alle experimentele moeilijkheden en het raffinement in de interpretatie kunnen de resultaten in één figuur worden samengevat waarin het gemiddelde aantal moleculen per micel (N_w) uitgezet is tegen de wortel uit de micellenconcentratie (c_m) uitgedrukt in de concentratie der afzonderlijke moleculen (c_1) als eenheid. Zie figuur 2.

Voor di-C6 is dat aantal 34 (Micelgewicht 16000), vrijwel onafhankelijk van de concentratie en ook nauwelijks beïnvloed door toevoegen van 3M NaCl. Voor di-C7 loopt het aantal van circa 40 naar 280 (Micelgewicht 20.000–140.000) met toenemen van de concentratie en de meetpunten liggen redelijk op een rechte lijn door de oorsprong. Bij di-C8, waarbij de oplosbaarheid wat verhoogd werd door te werken bij 0.2M Lil („inzouten”) was het laagst meetbare aantal moleculen per micel 600 en met toenemende concentratie nam dit sterk toe tot 2500 en hoger (micelgewicht 320.000–1.300.000). Bij deze geweldig grote micellen was de onderlinge wisselwerking heel sterk en daarmee de interpretatie extra moeilijk. Toch mag ook hier de evenredigheid tussen micelgewicht en de wortel uit de micellenconcentratie als goede benadering gelden.

MODELBSCHOUWING

Zoals reeds eerder gezegd, ligt het voor de hand aan te nemen dat de kleinste micellen bolvormig zijn met een straal kleiner dan of gelijk aan de gestrekte lengte van het molecuul. Bij een grotere straal zou er midden

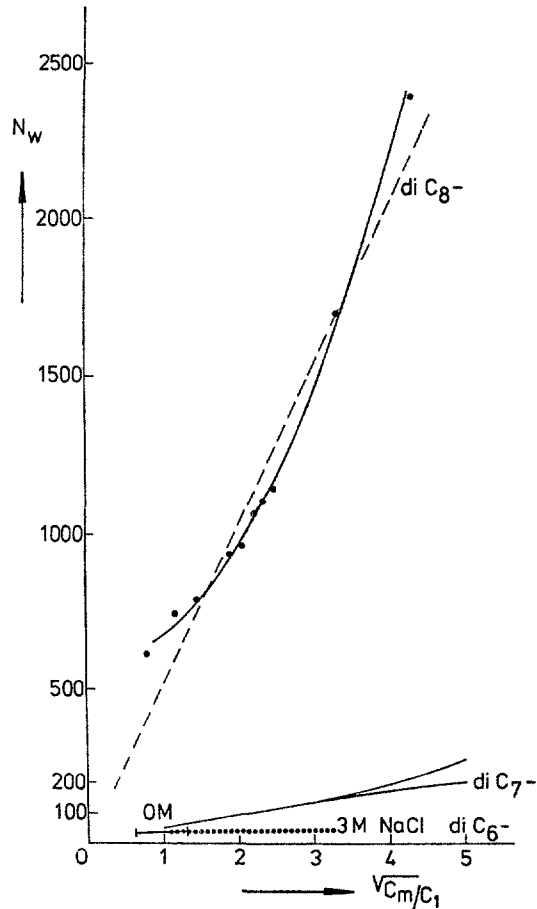


Fig. 2. Gewichtsgemiddeld aantal (N_w) moleculen per micel uitgezet tegen de wortel uit de micellen concentratie (c_m) gedeeld door de concentratie der enkele moleculen (c_1) voor lecithine homologen met 6, 7 en 8 koolstofatomen in de beide vetzurenresten. Concentraties in gl^{-1} .

in de micel een holte ontstaan. Om 34 di-C6 moleculen in een bol samen te pakken is een bolstraal van 18 \AA nodig. De grootste gestrekte lengte van het molecuul gemeten van de CH_3 groep van de α -capronzuurrest (C6) tot een CH_3 groep aan de stikstof is ruim 20 \AA , dus pakking in een bol is wel mogelijk, maar dan zitten de polaire fosfaatgroep en de COO groepen met hun hydratatie binnen in die bol en de scheiding van polaire en onpolaire delen is niet compleet. Een bol alleen uit koolwaterstofketens zou slechts een straal van 7.8 \AA kunnen hebben en slechts 6.2 lecithine moleculen kunnen bevatten. Voor de lecithines met langere ketens gelden analoge cijfers. Wij zullen dus zeker met niet-bolvormige micellen rekening moeten houden, maar hun kortste afmeting blijft bepaald door de ketenlengte van de moleculen. De keus gaat dan tussen een langgerekt en een plat model (zie figuur 3). Wij hebben de voorkeur gegeven aan het

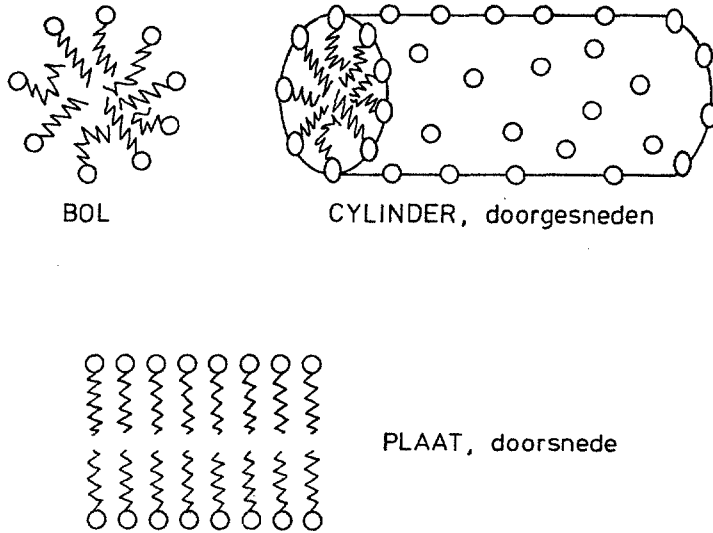
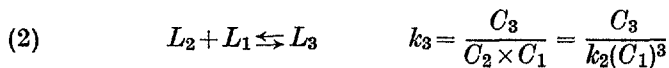
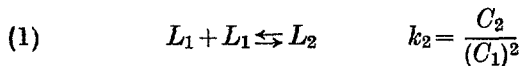


Fig. 3. Enige modellen voor zeepmicellen met de polaire delen aangegeven door cirkels aan de buitenkant en de apolaire ketens (zig-zag lijnen) binnenin.

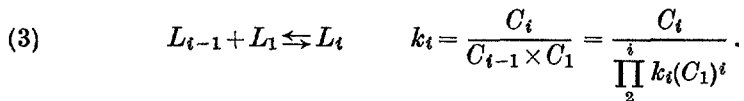
lange model, geïdealiseerd als cilindres met halfbolvormige kappen, o.a. omdat er bij de lichtverstrooiing van di-C8 experimentele aanwijzingen waren, die in strijd waren met het platte model. Maar hoe dit ook zij, één conclusie geldt zowel voor de platte als voor de langgerekte micellen: als ze maar groot genoeg zijn geeft toevoeging van nog meer moleculen exact dezelfde winst (daling) per molecuul in de standaard vrije energie, ΔG^0 .

EVENWICHT TUSSEN MICELLEN EN MOLECULEN; DE WET VAN DE MASSAWERKING

De vorming van micellen uit afzonderlijke moleculen kan als een serie (chemische) reacties beschreven worden, elk met een eigen evenwichtsconstante.



enz.



Hier stelt L_1 een lecithine molecuul voor, L_i een micel van i moleculen, C_i de molaire concentratie van L_i en k_i de evenwichtsconstante van het evenwicht, dat tot L_i voert. Het verwaarlozen van het verschil tussen activiteit en concentratie, d.i. het verwaarlozen van de wisselwerkingen

tussen de micellen is in deze formules een goede benadering, aangezien activiteitscoëfficiënten in teller en noemer elkaar grotendeels compenseren. Uit de thermodynamica volgt dan dat:

$$(4) \quad \Delta G^0_i = -RT \ln k_i$$

en voor de grotere micellen, waar elke volgende toevoeging van één molecuul dezelfde daling van de vrije energie veroorzaakt, zijn dus alle k_i 's aan elkaar gelijk zoals eerder door Mukerjee (1972) is aangegeven.

Anderzijds moeten we verwachten, dat de k_i 's voor de kleinste i 's bijzonder klein zullen zijn, omdat daar nog veel water-koolwaterstof contacten over zijn. Met toenemende i zal k_i wel door een maximum gaan bij die waarde van i , waar voor het eerst de bol of spherocylinder met minimaal water-koolwaterstof contact en weinig wringing in de moleculen gevormd wordt.

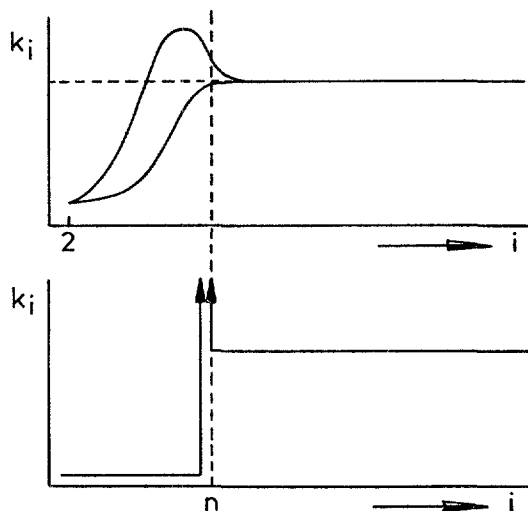


Fig. 4. Kwalitatief verloop van de micelliseringsconstante k_i met het aantal, i , moleculen per micel en de schematisering daarvan in het ontbreken van micellen beneden $i = n$ en een constante k_i voor $i > n$.

Figuur 4 geeft dit weer en ook hoe dit geschematiseerd kan worden in een ontbreken van micellen beneden een grootte n en vanaf die grootte n een constante evenwichtsconstante voor elke volgende additie. Die gemeenschappelijke evenwichtsconstante noemen we K en we schrijven onze evenwichtsbetrekking als:

$$(5) \quad \text{voor } i > n \quad \frac{C_i}{C_{i-1}} = KC_1$$

$$(6) \quad \text{voor } i = n \quad \frac{C_n}{C_1} = \prod_2^n k_i (C_1)^{n-1} \equiv (K_1 C_1)^{n-1}.$$

In formule (6) kan men K_1 beschouwen als een logaritmisch gemiddelde van de k_i 's voor $2 < i < n$. Van hieruit voert eenvoudige algebra tot verbanden tussen het gemiddelde micelgewicht en de zeepconcentratie of de micellenconcentratie, terwijl ook blijkt of de micellen alle ongeveer even groot zijn (en dan gemiddeld iets meer dan n moleculen bevatten) of een sterke spreiding in grootte vertonen (en dan gemiddeld zeer veel meer dan n moleculen bevatten). En dit alles hangt slechts van de twee parameters K en K_1 af.

KC_1 moet kleiner dan 1 zijn, anders worden de micellen oneindig groot, maar als KC_1 veel kleiner dan 1 is zijn er slechts weinig micellen groter dan n . Als K_1 groter dan K is wordt $K_1C_1 > 1$ voordat KC_1 dicht genoeg bij 1 is en dan krijgen we praktisch alleen maar micellen van grootte n , vrijwel isodipers en vrijwel onafhankelijk van de concentratie boven de c.m.c. die even kleiner is dan $1/K_1$.

Als K_1 kleiner is dan K , wordt het gebied waar KC_1 vlak bij 1 ligt, en wel:

$$(7) \quad 1 - KC_1 \ll 1/n \ll 1,$$

ook bij niet al te grote zeepconcentratie bereikbaar en daar blijkt dan met goede benadering te gelden dat:

$$(8) \quad N_w = 2(K/K_1)^{(n-1)/2} (c_m/c_1)^{\frac{1}{2}}$$

We vinden hier theoretisch de experimenteel gevonden evenredigheid met $\sqrt{c_m/c_1}$ terug (zie figuur 2) en we zien dat de steilheid van de lijn met de verhouding K/K_1 tot een hoge macht evenredig is.

Die evenredigheid van het gemiddelde micelgewicht met de wortel uit de micellenconcentratie kan men ook zonder veel rekenen wel inzien. Wanneer KC_1 heel dicht bij 1 ligt is de molaire concentratie van de micellen van de soort $n+1$ slechts heel weinig lager dan die van de micellen van soort n en een lange reeks micellen boven de n doen praktisch aan het spel mee.

De totale concentratie aan micellen, nu uitgedrukt in afzonderlijke moleculen is

$$c_{micel} = nC_n + (n+1)C_{n+1} + \dots + (n+j)C_{n+j} + \dots$$

Laten wij aannemen dat $(n+j)C_{n+j}$ de grootste term in deze reeks is, dan kan men heel globaal de micellenconcentratie beschouwen als opgebouwd uit j termen, elk gelijk aan de grootste en dus

$$c_{micel} \sim j(n+j)C_n \sim j^2 C_n$$

Het gemiddelde aantal moleculen per micel is van de orde $n+j$ dus

$$N_w \sim (n+j) \sim j$$

En aangezien N_w evenredig met j is en c_{micel} met j^2 is $N_w \sim \sqrt{c_{micel}}$.

De verhouding K/K_1 bepaalt dus in sterke mate het gedrag van de micel grootte met de concentratie. De absolute grootte van de kleinste micellen (n dus) wordt vooral door de afmetingen van de zeepmoleculen bepaald.

INVLOED VAN HET ZOUTGEHALTE EN VAN DE LENGTE VAN DE APOLAIRE KETENS

De oplosbaarheid van koolwaterstoffen in water wordt verlaagd door zout toevoeging omdat de sterke elektrische velden der ionen de weinig polaire koolwaterstoffen wegduwen. We verwachten dus, dat zowel K als K_1 , beide berustend op het vermijden van water/koolwaterstof contacten verhoogd zullen worden en wel beide in dezelfde mate, zodat hun quotient niet verandert. Ook n , die vooral door geometrische factoren bepaald wordt zal door zout niet beïnvloed worden. Op formule (8) heeft zout dus geen invloed maar de absolute waarde van de c.m.c. (die altijd in de buurt van $1/K$ moet liggen) gaat wel omlaag. In figuur 2 waarvan de verklaring op formule (8) gebaseerd is, kunnen de gegevens in zoutoplossingen en zonder zout op één lijn gevonden worden.

Vergroting van de ketenlengte zal in de eerste plaats n vergroten en ook K en K_1 beide vergroten, maar K wat sterker dan K_1 omdat in de cilindrische delen van de micel de pakking der polaire koppen wat moeilijker gaat dan op de halfbolvormige einden, maar dit effect voor lecithines met langere ketens relatief minder belangrijk wordt.

CONCLUSIE

De grootte der kleinste zeepmicellen in een oplossing wordt bepaald door de bouw van het zeepmolecuul, in het bijzonder door de lengte van het apolaire deel. Bij hogere zeeppconcentratie worden grotere micellen gevormd indien het aanleggen van een extra zeepmolecuul aan een grote micel voordeliger is (een grotere daling van de standaard vrije energie oplevert) dan het gemiddelde bij de opbouw van kleine micellen. Deze conditie wordt in de hand gewerkt door vergroting van het apolaire deel van het zeepmolecuul. De hier gegeven beschouwingen, ontwikkeld aan de hand van proeven met zepen met twee paraffinestaarten en een vrij grote dipolaire kop, gelden in beginsel ook voor andere zepen, maar als de zepen een ion als polaire kop hebben zal door de v \acute{e} r reikende electrostatische afstoting tussen de koppen de vorming van grote micellen tegengewerkt worden, m.a.w. de evenwichtsconstante k_i blijft met toenemende i lang afnemen voor zij constant wordt.

LITERATUUR

- TAUSK, R. J. M., Physical chemical studies of shortchain lecithin homologues, dissertatie. Utrecht (1974).
- , J. KARMIGGELT, C. OUDSHOORN en J. TH. G. OVERBEEK, Biophysical Chemistry 1, 175–183 (1974).
- , J. VAN ESCH, J. KARMIGGELT, G. VOORDOUW en J. TH. G. OVERBEEK, Biophysical Chemistry 1, 184–203, 396 (1974).
- , C. OUDSHOORN en J. TH. G. OVERBEEK, Biophysical Chemistry 2, 53–63 (1974).
- en J. TH. G. OVERBEEK, Biophysical Chemistry 2, 175–179 (1974).
- MUKERJEE, P., J. Phys. Chem. 76, 565 (1972).