



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра аналитической и физической химии

МИЦЕЛЛОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Методические указания
к лабораторной работе № 4

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета ХТФ

УДК 543.18.076.5

Мицеллообразование в растворах ПАВ: Метод. указ.к лаб. работе №4 /Самар.гос.техн.ун-т; Сост. *Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 9 с. Илл.

Описан кондуктометрический метод определения критической концентрации мицеллообразования в растворах ионогенных поверхностно-активных веществ измерением электрической проводимости растворов ПАВ.

Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

УДК 543.18.076.5

Составители: канд. хим. наук М.А. Лосева, канд. хим. наук Л.В. Кольцов
Рецензент: канд. тех.наук А.Г. Назмутдинов

© Л.В. Кольцов, М.А.
Лосева, составление 2017
© Самарский государственный
технический университет,
2017

Цель работы - освоить метод кондуктометрического определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Поверхностно-активными называют вещества, с увеличением концентрации которых в растворе поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается. Поверхностно-активные вещества имеют дифильное строение. Молекулы ПАВ состоят из гидрофильной и гидрофобной (олеофильной) частей, что является характерной отличительной особенностью их строения. Гидрофильная часть представлена полярными группами: $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$ и др. Гидрофобную часть образуют углеводородные радикалы парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Дифильные молекулы поверхностно-активного вещества изображают символом $\text{---}\bigcirc$, где кружок обозначает полярную группу, а черточка - углеводородный радикал.

По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делят на ионогенные и неионогенные. Ионогенные ПАВ подразделяют на анионные, катионные и амфолитные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно активного аниона. К ПАВ этого типа относят:

а) карбоновые кислоты и их соли с общей формулой R-COOM (где М - металл), например, олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$;

б) алкилсульфаты ROSO_2OM , например, n-Додецилбензол-триметиламмонийхлорид;

в) арилсульфонаты ArSO_2OM - додецилбензолсульфонат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$;

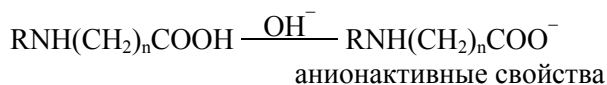
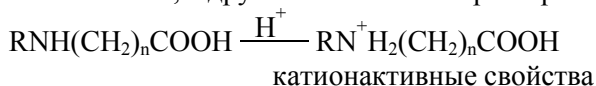
г) вещества, содержащие другие типы поверхностно - активных анионов, например, фосфаты, тиосульфаты.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно - активного катиона. К ним относятся:

а) соли алкилзамещенных аммониевых оснований, например додециламмонийхлорид $C_{12}H_{25}N^+H_3Cl^-$;

б) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов, например, додецилпиридинийхлорид $C_{12}H_{25}N^+C_5H_5Cl^-$.

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая - основной характер:



Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы, например, додециловый эфир тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$. Гидрофильные свойства неионогенных ПАВ определяются наличием полиоксиэтиленовой цепи $(C_2H_4O)_n$.

Все дифильные ПАВ делят на истинно растворимые и коллоидные. К первой группе относят растворимые в воде дифильные органические соединения с небольшим углеводородным радикалом, например, низшие спирты, фенолы, кислоты и их соли, амины. Эти вещества находятся в растворе в виде молекул или ионов. Они применяются в качестве смачивателей, вспенивателей, гидрофобизаторов при флотации, диспергаторов и т.д.

Ко второй группе относят коллоидные ПАВ. Главной отличительной особенностью этих веществ является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы - мицеллярные коллоиды.

Основными характерными свойствами коллоидных ПАВ являются:

- 1) высокая поверхностная активность;
- 2) способность к самопроизвольному мицеллообразованию при концентрации ПАВ выше некоторого определенного значения, называемого **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**;
- 3) способность растворов ПАВ к **солюбилизации**;

4) высокая способность к стабилизации дисперсных систем.

Количественно поверхностная активность вещества (g) является производной

$$g = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_{c \rightarrow 0},$$

т.е. показывает изменение поверхностного натяжения (σ) с изменением концентрации (c). Для растворов коллоидных ПАВ поверхностное натяжение линейно уменьшается с повышением концентрации вещества вплоть до ККМ ($\sigma = \sigma_{\text{ККМ}}$), оставаясь далее постоянным. Концентрация в точке излома соответствует ККМ, выше которой в растворе самопроизвольно протекают процессы мицеллообразования. Более резко точка излома выявляется на изотерме, построенной в координатах $\sigma = f(\lg c)$ (рис.1.)

Поверхностную активность коллоидных ПАВ можно оценить через ККМ с помощью соотношения

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}},$$

где σ_0 - поверхностное натяжение растворителя.

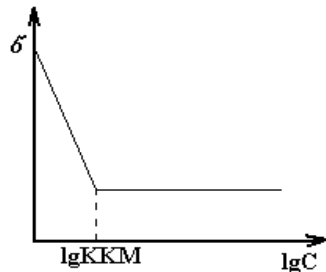


Рис.1. Изотерма поверхностного натяжения коллоидных ПАВ

Значение ККМ соответствует истинной растворимости ПАВ. При более высокой концентрации образуется мицеллярная коллоидная система. Под мицеллой ПАВ понимают агрегат дифильных молекул. Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом агрегации, а общую сумму молекулярных масс молекул мицеллы - мицеллярной массой. С ростом концентрации ПАВ в растворе форма мицелл изменяется от сферической (мицелла Гартли), которой соответствует ККМ_1 , до цилиндрической, дискообразной (ККМ_2) и до пластинчатой (ККМ_3). Затем может образоваться жидкокристаллическая структура (рис.2).

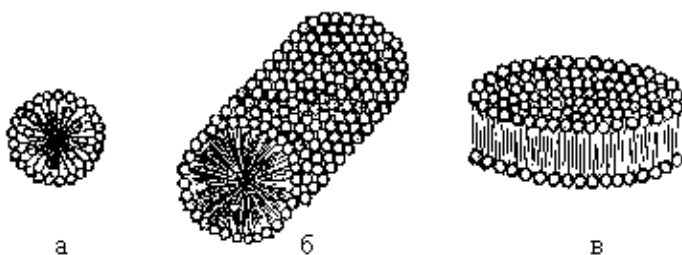


Рис.2. Схема образования мицелл:
 а - сферические, б - цилиндрические, в – дискообразные

Внутренняя часть мицеллы Гартли состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, в которых полярные группы молекул ПАВ обращены в водную фазу.

Мицеллообразование в неводных средах происходит под действием сил притяжения между полярными группами ПАВ и взаимодействия углеводородных радикалов с растворителем. Образующиеся мицеллы обращенного вида содержат внутри полярные группы, окруженные слоем из углеводородных радикалов.

Коллоидные растворы ПАВ способны к **солюбилизации**, т.е. в них резко увеличивается растворимость веществ, не растворимых в данном растворителе. В водных мицеллярных растворах солюбилизируются вещества, не растворимые в воде, например, углеводороды, красители, жиры. В органических растворах солюбилизируются полярные молекулы воды. В зависимости от строения молекулы ПАВ и солюбилизата возможен различный характер их включения в мицеллу (рис.3).

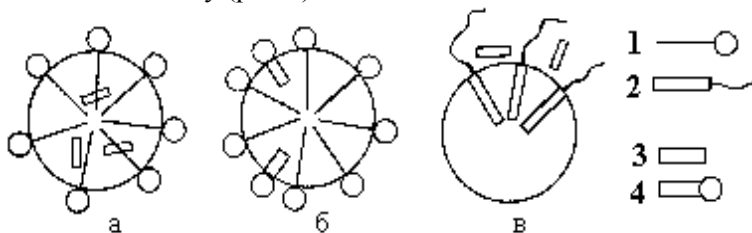


Рис.3. Солюбилизация в мицеллах ПАВ неполярных углеводородов(а), полярных веществ (б), углеводородов в мицеллах неионогенных ПАВ(в) :

1 - молекулы ионогенного ПАВ; 2 - неионогенного ПАВ;
 3 - неполярного вещества; 4 - полярного вещества

Неполярные вещества растворяются во внутренней углеводородной части мицелл. Полярные вещества встраиваются между молекулами ПАВ так, что их полярные группы обращены к воде.

При солюбилизации в растворах неионогенных ПАВ молекулы солюбилизата располагаются на поверхности мицелл среди беспорядочно изогнутых полиоксиэтиленовых цепей.

Солюбилизация широко применяется при эмульсионной полимеризации, при изготовлении эмульсионных смазочных жидкостей, получении фармацевтических препаратов, пищевых продуктов. Солюбилизация - важнейший фактор моющего действия ПАВ.

Основными факторами, влияющими на критическую концентрацию мицеллообразования, являются: строение углеводородного радикала, характер полярной группы, наличие в растворе электролитов и неэлектролитов, температура.

Известно, что энергия растворения органических соединений в воде линейно уменьшается с увеличением длины радикала. Чем больше размер углеводородного радикала ПАВ, тем меньше растворимость ПАВ в воде и тем ниже точка ККМ. Для органической среды с увеличением длины углеводородного радикала растворимость ПАВ повышается и ККМ возрастает.

Роль гидрофильных групп в водных растворах ПАВ заключается в том, чтобы удержать образующиеся агрегаты в воде и регулировать их размер.

Гидратация противоионов способствует отталкиванию, поэтому менее гидратированные ионы легче адсорбируются на поверхности мицелл. В связи с уменьшением степени гидратации и увеличением мицеллярной массы для катионных ПАВ в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ и анионных ПАВ в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ наблюдается уменьшение ККМ.

Сравнение свойств ионогенных и неионогенных ПАВ, имеющих одинаковые углеводородные цепи, показывает, что мицеллярная масса ионогенных ПАВ намного меньше, чем для неионогенных.

При добавлении индифферентного электролита мицеллярная масса ионогенных ПАВ растет и ККМ снижается, а мицеллярная масса неионогенных ПАВ практически не изменяется.

Добавление неэлектролитов в водные растворы ПАВ при наличии солюбилизации приводит к повышению устойчивости мицелл, т.е. к уменьшению ККМ.

Исследования водных растворов коллоидных ПАВ показали, что мицеллообразование может происходить только выше некоторой температуры T_k , называемой **точкой Крафта** (рис.4).



Рис.4. Фазовая диаграмма растворов ПАВ вблизи точки Крафта

Ниже температуры T_k растворимость ПАВ мала, и в этой области температур существует равновесие между кристаллами и истинным раствором ПАВ. В результате возникновения мицелл *общая* концентрация ПАВ при увеличении температуры резко возрастает.

Истинная (молекулярная) растворимость ПАВ определяется величиной ККМ и практически не меняется.

Увеличение содержания ПАВ в растворе обусловлено ростом числа мицелл. При этом мицеллярная растворимость растет с повышением температуры. Поэтому вблизи точки Крафта возможен непрерывный переход от чистого растворителя и истинного раствора к мицеллярному раствору и через него к разного типа жидкокристаллическим системам.

Для неионогенных ПАВ, являющихся жидкостями, точка Крафта отсутствует. Более характерной для них является другая температурная граница - *точка помутнения*. Помутнение связано с увеличением размера мицелл и расслоением системы на две фазы из-за дегидратации полярных групп мицелл с повышением температуры.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ (поверхностного натяжения σ , мутности τ , удельной электропроводности χ , показателя преломления n , осмотического давления π) при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному.

В данной работе для определения ККМ используется кондуктометрический метод. Кондуктометрическое определение ККМ основано на измерении *концентрационной зависимости электропроводности* растворов ионогенных ПАВ.

При концентрации, соответствующей ККМ, на графике электропроводность (W) - концентрация (c) наблюдается излом, обусловленный образованием сферических ионных мицелл (рис.5).

Подвижности ионных мицелл меньше подвижности ионов. Кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном адсорбционном слое, что существенно уменьшает электропроводность раствора ПАВ. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ выше ККМ наблюдается уменьшение скорости роста электропроводности.

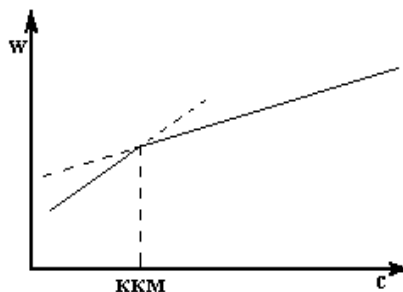


Рис.5. Зависимость электропроводности раствора ПАВ от его концентрации.

Определение ККМ в растворе ПАВ с помощью карманного кондуктометра

Приборы и реактивы

1. Карманный кондуктометр;
2. Мерные колбы вместимостью 100 мл - 6 шт;
3. Химические стаканы вместимостью 50 мл - 6 шт;
4. Мерный цилиндр вместимостью 25 мл - 1 шт;
5. Растворы ионогенного ПАВ различной концентрации;
6. Дистиллированная вода.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- Измерения электропроводности с помощью кондуктометра (рис. 6) осуществляют в следующем порядке:
- а) готовят растворы ионогенного ПАВ различной концентрации;
 - б) наливают их в химические стаканы на уровень 3-4 см;

в) готовят кондуктометр к работе: снимают защитный колпачок, рабочую часть промывают дистиллированной водой.

Далее, во избежание погрешности результата, рабочую часть после каждого снятия показаний, промывают дистиллированной водой.

г) снятие показаний осуществляется следующим образом: рабочую часть прибора помещают в раствор (рис. 6), включают прибор, после установления показаний на дисплее его снимают, выключают и промывают прибор. Полученные данные сводят в табл. 1.



Р и с. 6. Измерения электропроводности с помощью карманного кондуктометра

Таблица 4

**Экспериментальные значения электропроводности
в зависимости от концентрации раствора ПАВ**

№№ п.п.	Концентрация ПАВ, кмоль/м ³	Электропроводность W , мкS
1		
.....		

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют поверхностно-активными?
2. Как классифицируют поверхностно-активные вещества?
3. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называется критической концентрацией мицеллообразования?

4. Поверхностная активность коллоидных ПАВ.

5. Как зависит форма мицелл от концентрации ПАВ в растворе? Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах в полярной и неполярной средах?

6. Какое явление называют солюбилизацией? Чем обусловлено это явление? Каково практическое значение этого явления?

7. Факторы, влияющие на ККМ в растворах ПАВ:

1) влияние длины углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях;

2) влияние природы полярной группы молекулы ПАВ;

3) влияние добавок индифферентного электролита на ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ;

4) зависимость мицеллообразования от температуры, точка Крафта.

8. Условия образования мицеллярных растворов ПАВ.

9. Методы определения ККМ. Почему при концентрации выше ККМ поверхностное натяжение растворов ПАВ не изменяется?

10. Как влияет явление мицеллообразования на подвижность ионов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курс коллоидной химии. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. М: Химия, 1989. 400 с.

2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии /Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.; Химия, 1986, 216 с.

Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ

Составители: *КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*
ЛОСЕВА Марина Анатольевна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Лосева М.А.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага типогр. №2. Печать офсетная.
Усл.п.л. ____. Усл.кр.-отт. 0,7. Уч.-изд.л. ____
Тираж 50 экз. С. — ____.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский государственный технический университет-ситет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус