

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

---

**ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ**

**Кафедра физической и коллоидной химии**

## **СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

### **Определение пенообразующей способности ПАВ**

**Методические указания к лабораторной работе**

**Санкт-Петербург  
2020**

УДК 678

Свойства поверхностно-активных веществ: методические указания к лабораторной работе/ сост. Е.Ю. Демьянцева; ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2020.– 16 с.

Настоящие методические указания содержат описание лабораторной работы, необходимой при изучении курса «Свойства поверхностно-активных веществ», а также примеры оформления полученных результатов.

Предназначены для обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология» института технологии.

Рецензент: канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ВШТЭ СПбГУПТД М.В. Шафеева.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 7 от 14.05.2020).

Утверждены к изданию методической комиссией института технологии ВШТЭ СПбГУПТД (протокол № 5 от 15.05.2020).

© Высшая школа технологии  
и энергетики СПбГУПТД, 2020

Редактор и корректор В.А.Басова  
Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз.88

---

Подп. к публикации 31.08.2020. Изд. № 88. Объем 1,0 уч.-изд.л. Электронное издание

---

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД,  
198095, СПб., ул. Ивана Черных,4.

## Характеристика ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)- химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. Адсорбирующиеся молекулы (ионы) ПАВ имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (газ, углеводородная жидкость, неполярная поверхность твердого тела) обладает углеводородный радикал, который выталкивается из полярной среды. В водном растворе ПАВ на границе с воздухом образуется адсорбционный мономолекулярный слой с углеводородными радикалами, ориентированными в сторону воздуха. По мере его насыщения молекулы (ионы) ПАВ, уплотняясь в поверхностном слое, располагаются перпендикулярно поверхности (нормальная ориентация).

Концентрация ПАВ в адсорбционном слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при ничтожно малом содержании в воде (0,01-0,1% по массе) ПАВ могут снижать поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с  $72,8 \cdot 10^{-3}$  до  $25 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, т.е. практически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей. Аналогичное явление имеет место на границе: «водный раствор ПАВ - углеводородная жидкость», что создает предпосылки для образования эмульсий.

В зависимости от состояния ПАВ в растворе условно различают истинно растворимые (молекулярно-диспергированные) и коллоидные ПАВ. Условность такого разделения состоит в том, что одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам в зависимости от условий и химической природы (полярности) растворителя. Обе группы ПАВ адсорбируются на фазовых границах, т. е. проявляют в растворах поверхностную активность, в то время как объемные свойства, связанные с возникновением коллоидной (мицеллярной) фазы, проявляют лишь коллоидные ПАВ. Указанные группы

ПАВ отличаются значением безразмерной величины, которая называется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ).

Хотя термин ГЛБ является достаточно формальным, он позволяет определять области применения ПАВ.

### **Свойства**

#### *Адсорбция поверхностно-активных веществ на межфазных границах*

Поверхностно-активные вещества характеризуются ярко выраженной способностью адсорбироваться на поверхностях и на межфазных границах. Термин «межфазная граница» принято относить к границе между двумя несмешивающимися фазами, термин «поверхность» указывает на то, что одной из фаз является газ, как правило, — воздух. Таким образом, существует пять различных межфазных границ:

твердое тело - пар

твердое тело - жидкость

твердое тело - твердое тело

жидкость - жидкость

Движущей силой адсорбции ПАВ на поверхностях и на межфазных границах является снижение свободной энергии границы раздела фаз. Если поверхность покрыта молекулами ПАВ, поверхностное натяжение уменьшается. Чем плотнее упаковка молекул ПАВ на поверхности, тем больше снижение поверхностного натяжения.

Поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на любой из пяти границ раздела фаз, перечисленных выше. Примеры различных межфазных границ и системы, в которых такие границы играют важную роль, приведены ниже:

### Примеры межфазных границ

| Межфазная граница       | Тип дисперсной системы | Примеры             |
|-------------------------|------------------------|---------------------|
| Твердое тело - жидкость | Суспензия              | Водоосновные краски |
| Жидкость - жидкость     | Эмульсия               | Молоко, кремы       |
| Жидкость - пар          | Пена                   | Крем для бритья     |

Во многих композиционных продуктах присутствуют одновременно несколько типов межфазных границ. Примерами могут служить водоосновные краски и красители для бумаги. С точки зрения коллоидной химии, они представляют собой чрезвычайно сложные системы, в которых есть как межфазные границы твердое тело-жидкость, так и жидкость-жидкость. Кроме того, на стадии применения этих систем часто наблюдается пенообразование с возникновением границы раздела жидкость-газ. Все межфазные границы при этом стабилизированы ПАВ, и общая межфазная поверхность огромна.

Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем. Выбор подходящего ПАВ определяется функциями, которые оно должно выполнять в данной системе. Эффективное ПАВ должно иметь низкую растворимость в жидких фазах. Некоторые ПАВ нерастворимы в воде и в неполярных жидкостях и локализуются только на межфазных границах. С

такими веществами трудно работать, но они очень эффективно снижают межфазное натяжение.

Поверхностно-активное вещество способно снижать поверхностное или межфазное натяжение до определенного предела. Обычно этот предел достигается, когда в растворе начинается мицеллообразование. В качестве примера систем со сверхнизким межфазным натяжением можно привести трехфазную систему, состоящую из микроэмульсии в равновесии с избытком водной и масляной фаз. Микроэмульсии представляют интерес для повышения нефтеотдачи.

### *Агрегирование ПАВ в растворе*

Как отмечалось выше, фундаментальное свойство ПАВ — это способность адсорбироваться на межфазных границах. Другое важное свойство поверхностно-активных веществ заключается в том, что их молекулы склонны к образованию агрегатов — так называемых мицелл. Мицеллообразование можно рассматривать как механизм, альтернативный адсорбции на межфазных границах, приводящий к устранению контакта гидрофобных групп с водой, в результате чего свободная энергия системы понижается. Это чрезвычайно важное явление, поскольку свойства ПАВ определяются тем, в какой форме — мицеллярной или молекулярной — они присутствуют в системе. Только молекулярно-растворенные ПАВ понижают поверхностное и межфазное натяжение; кроме того, динамические явления регулируются концентрацией истинно растворенного ПАВ.

В воде мицеллы возникают уже при очень небольших концентрациях. Концентрация, при которой начинают возникать мицеллы, называется критической концентрацией мицеллообразования; это одна из важнейших характеристик ПАВ.

### *Амфифильные свойства молекул ПАВ*

Термин «амфифил» часто используется как синоним ПАВ. Этот термин происходит от греческого слова *amphi*, означающего «оба». Его использование связано с тем, что молекулы всех ПАВ состоят по крайней мере из двух частей,

одна из которых растворима в жидкости, а вторая — нерастворима. Если жидкость — вода, говорят о гидрофильных и гидрофобных частях молекулы соответственно. Гидрофильную часть обычно называют полярной группой или «головкой», а гидрофобную часть — радикалом или «хвостом».

В мицелле гидрофобные группы находятся внутри агрегата, а полярные группы направлены в сторону растворителя. Поэтому мицелла представляет собой полярный агрегат, хорошо растворимый в воде, и сама не обладает заметной поверхностной активностью. При адсорбции ПАВ из водного раствора на гидрофобной поверхности молекула ПАВ обычно ориентируется гидрофобной частью к поверхности, а полярной группой - к воде. Межфазная поверхность при этом становится гидрофильной, в результате межфазное натяжение уменьшается. Адсорбция на гидрофильных поверхностях часто приводит к возникновению более сложных агрегатов молекул ПАВ.

Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной или разветвленной. Полярная группа, как правило, но не всегда присоединена к концу алкильной цепи, которая содержит обычно от 8 до 18 атомов углерода. Степень разветвления цепи, положение полярной группы и длина цепи — важнейшие параметры, определяющие физико-химические свойства ПАВ.

Полярная группа ПАВ может быть ионогенной или неионогенной, что в значительной мере определяет свойства ПАВ. Это позволяет классифицировать ПАВ на ионные и неионные. Размер полярной группы неионного ПАВ может варьироваться в широких пределах. У ионных ПАВ размер полярной группы более или менее постоянен. Следует подчеркнуть, что физико-химические свойства ПАВ в растворе определяются соотношением размеров гидрофобной и полярной групп, а не их абсолютными размерами.

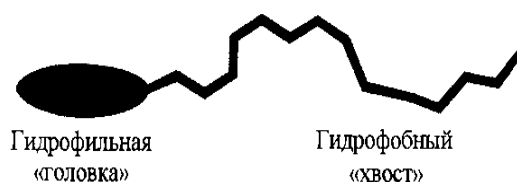


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы поверхностно-активного вещества

Обычно ПАВ содержит только одну полярную группу. Недавно возник заметный интерес к димерным ПАВ, содержащим два гидрофобных хвоста и две полярные группы, соединенные коротким мостиком. Такие вещества пока не нашли практического применения, однако они обладают интересными физико-химическими свойствами. Эти ПАВ эффективно снижают поверхностное натяжение и имеют очень низкие значения ККМ.

## **Применение ПАВ**

*Моющие средства.* Основное применение ПАВ — в качестве активного компонента моющих и чистящих средств (в том числе - применяемых для дезактивации), мыла, для ухода за помещениями, посудой, одеждой, вещами, автомобилями и пр. В 2007 году в России было произведено более 1 млн тонн синтетических моющих средств, главным образом — стиральных порошков.

*Косметика.* Основное использование ПАВ в косметике — шампуни, где содержание ПАВ может достигать десятков процентов от общего объёма. Также ПАВ используются в небольших количествах в зубной пасте, лосьонах, тониках и других продуктах.

*Текстильная промышленность.* ПАВ используются в основном для снятия статического электричества на волокнах синтетической ткани.

*Кожевенная промышленность.* Защита кожаных изделий от лёгких повреждений и слипания.

*Лакокрасочная промышленность.* ПАВ используются для снижения поверхностного натяжения, что обеспечивает лёгкое проникновение красочного материала в маленькие углубления на обрабатываемой поверхности и их заполнение с вытеснением при этом оттуда другого вещества (например, воды).

*Бумажная промышленность.* ПАВ используются для разделения чернил и варёной целлюлозы при переработке использованной бумаги. Молекулы ПАВ адсорбируются на пигменте чернил. Пигмент становится гидрофобным. Далее воздух пропускается через раствор пигмента и целлюлозы. Пузырьки

воздуха адсорбируются на гидрофобной части ПАВ, и частички пигмента чернил всплывают на поверхность, этот процесс называется флотацией.

*Металлургия.* Эмульсии ПАВ используются для смазки прокатных станов. Снижают трение. Выдерживают высокие температуры, при которых сгорает масло.

*Защита растений.* ПАВ широко используются в агрономии и сельском хозяйстве для образования эмульсий. Используются для повышения эффективности транспортировки питательных компонентов к растениям через мембранные стенки.

*Пищевая промышленность.* ПАВ в виде эмульгаторов (лецитин) добавляют для улучшения вкусовых качеств мороженого, шоколада, взбитых сливок, соусов для салатов и других блюд.

*Нефтедобыча.* ПАВ применяются для гидрофобизации при забойной зоны пласта (ПЗП) с целью увеличения нефтеотдачи.

*Строительство.* ПАВ, называемые пластификаторами, добавляют к цементно-песчаным смесям и бетонам для уменьшения их водопотребности при сохранении подвижности. Это увеличивает конечную прочность (марку) затвердевшего материала, его плотность, морозостойкость, водонепроницаемость.

*Медицина.* Катионные и анионные ПАВ применяют в хирургии в качестве антисептиков. Например, четвертичные аммониевые соединения приблизительно в 300 раз эффективнее фенола по губительному действию в отношении микроорганизмов. Антимикробное действие ПАВ связывают с их влиянием на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментативные системы микроорганизмов. Неионогенные ПАВ практически не обладают противомикробным действием.

### **Пеногаситель**

В промышленных процессах пенообразование обычно нежелательно, поскольку оно препятствует производству продукта с высокими скоростями. Если пена все-таки появляется в таких системах, как правило, для борьбы с ней

в систему вводят вещества, обладающие пеногасящими свойствами. Обычно это поверхностно-активные вещества или системы, разрушающие пену за счет растекания по пенной пленке. Например, пены, стабилизированные ионными ПАВ, можно легко разрушить, распыляя октанол поверх пены. Капли октанола, обладая очень низким поверхностным натяжением, растекаются по пенным пленкам. Этот процесс захватывает слой жидкости под поверхностью, вызывая утончение пенной пленки вплоть до ее разрыва.

Отметим, что октанол можно использовать только путем его распыления. Предварительное смешивание октанола с раствором ПАВ может, наоборот, привести к стабилизации пены, поскольку добавки октанола часто приводят к образованию ламелярной жидкокристаллической фазы с очень высокой способностью стабилизировать пенные пленки. Понятно, что октанол следует использовать с осторожностью, поскольку в конце концов могут образоваться даже более устойчивые пены. Другой механизм пеногашения под действием органических веществ, в том числе и октанола, может состоять в локальном увеличении общего КПУ системы из-за внедрения органических молекул между углеводородными фрагментами молекул ПАВ в монослой на границе вода-воздух. При этом возрастает вероятность возникновения дырок в пенных пленках, в результате происходит понижение пенообразующей способности.

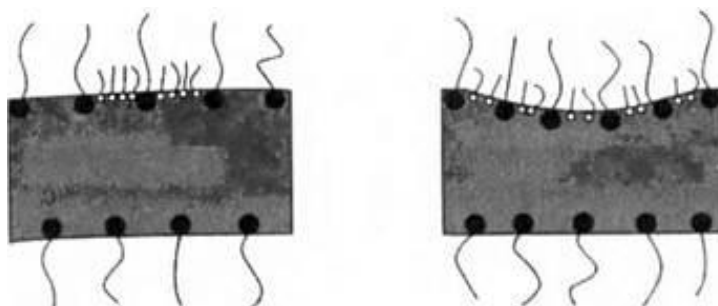


Рис. 2. Механизм пеногашения

Согласно общепринятому механизму пеногашения, пеногаситель растекается по поверхности пенной пленки и вытесняет из нее слой жидкости, вызывая утончение пленки вплоть до ее разрыва.

С учетом механизма растекания разрабатываются составы моющих средств для посудомоечных машин. Обычно для этих целей используют очень гидрофобные ПАВ типа  $EO_n - PO_m - EO_w$  или  $PO_m - EO_w - PO_m$ . Такие ПАВ в воде образуют дисперсии, действующие по механизму растекания.

Еще один тип широко используемых пеногасителей основан на силиконовом или минеральном масле. Капли масла из объема жидкости внедряются в поверхность вода-воздух и растекаются по ней, вызывая разрушение пены, поскольку масла совсем не обладают упругостью. Условие растекания масла по поверхности воды состоит в том, что коэффициент растекания должен быть положительным:

$$S = \gamma_w - \gamma_{w/o} - \gamma_o > 0,$$

где  $\gamma_w$  и  $\gamma_o$  — поверхностное натяжение жидкости, образующей пену, и гасящего пену масла соответственно;

$\gamma_{w/o}$  — межфазное натяжение на границе между этими жидкостями.

Поверхностное натяжение органических жидкостей обычно находится в интервале от 25 до 40 мН/м, что близко к значениям поверхностного натяжения пенообразующей жидкости в условиях, когда растворенные в ней ПАВ стабилизируют пену. В связи с этим условие растекания требует, чтобы межфазное натяжение границы раздела «пеногасящее масло-пенообразующая жидкость» было очень низким. Если неравенство не выполняется, масло образует на поверхности «вода-воздух» линзы. Силиконовые масла относятся к очень хорошим пеногасителям, поскольку имеют низкое поверхностное натяжение и очень низкое межфазное натяжение на поверхности «силиконовое масло-вода». Но иногда силиконовые масла оказывают вредное влияние на свойства конечного продукта, тогда их нужно заменять другими веществами с аналогичными свойствами, например минеральными маслами. Эти масла часто имеют более высокие значения межфазного натяжения на границе «минеральное масло-вода», и в этом случае они не растекаются самопроизвольно по поверхности «вода-воздух». Для инициирования

растекания в минеральные масла вводят определенные ПАВ, например длинноцепочечные жирные амиды. ПАВ адсорбируются на межфазной границе масло-вода, понижая межфазное натяжение. Такие добавки не должны растворяться в водной фазе, поскольку в противном случае они будут переходить из минерального масла в воду, понижая эффективность действия пеногасителя.

В качестве добавок к минеральным маслам-пеногасителям используют также и твердые частицы. Их роль заключается в разрушении так называемых псевдоэмульсионных пленок, иногда возникающих между каплями масла и воздухом. Такая псевдоэмульсионная пленка препятствует вхождению капель масла в поверхностный слой, несмотря на энергетический выигрыш процесса. По-видимому, это происходит из-за высокой вязкости таких пленок.

## **Лабораторная работа**

### **Определение пенообразующей способности ПАВ**

*Цель работы:* Определить пенообразующую способность ПАВ при разных концентрациях

Приборы и материалы:

Прибор дю-Нуи

Стаканы емкостью 50 мл

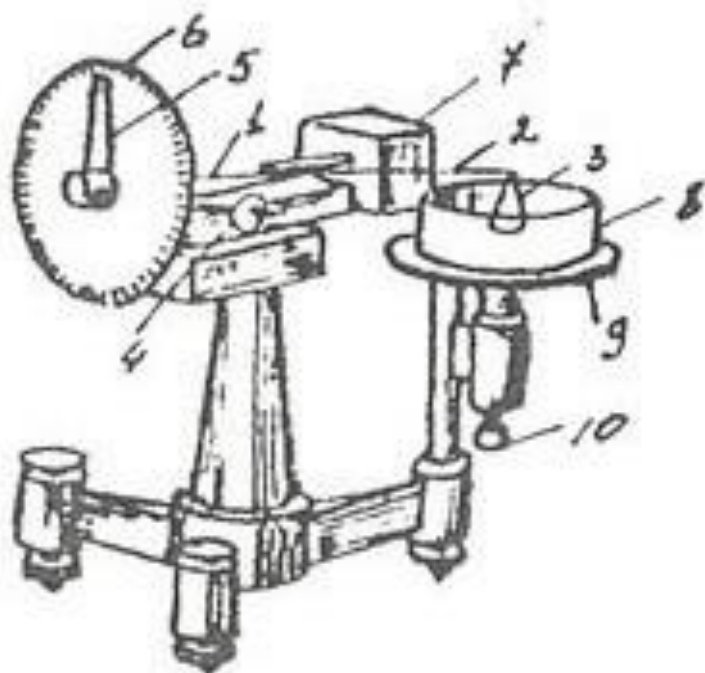
Пипетки емкостью 10 мл

Раствор ПАВ, например ДДСН

Порядок выполнения работы

1. Готовим растворы ПАВ различной концентрации. Измеряем поверхностное натяжение методом дю-Нуи.

*Определение поверхностного натяжения и поверхностной активности водных растворов ПАВ:*



Основная часть прибора:

1-упругая металлическая нить; 2-коромысло с крючком; 3-платиновое кольцо; 4-винт для закручивания нити; 5-указатель с нониусом; 6-отсчетный лимб; 7-винт, соединенный с упругой нитью; 8-кювета с двойными стенками; 9-подвижный столик; 10-винт для движения столика

Поверхностное натяжение водно-щелочных растворов ПАВ измеряют методом отрыва кольца на приборе дю-Нуи. Основная часть прибора - металлическая упругая нить 1, натянутая горизонтально. К нити прикреплено коромысло 2 с крючком, на который подвешивается кольцо 3. Отрывающее усилие создается закручиванием упругой нити с помощью винта 4. При вращении винта указатель 5, соединенный с закручиваемым концом нити, перемещается по отсчетному лимбу 6. Указатель имеет нониус, позволяющий определять десятые доли делений шкалы, нанесенный на лимбе.

Перед началом работы с помощью винта 4 для закручивания нити указатель 5 с нониусом устанавливают на нулевое деление отсчетного лимба и вращают винт 7, соединенный с упругой нитью до тех пор, пока коромысло с

повешенным на нем кольцом не примет горизонтального положения. Исследуемый раствор наливают в кювету 8 с двойными стенками. Кювету помещают на подвижный столик 9, снабженный винтом 10 для перемещения его в вертикальном направлении. Столик поднимают до тех пор, пока кольцо не коснется поверхности раствора. Затем с помощью винта 4 начинают закручивать нить 1. Это надо делать медленно и осторожно, особенно перед отрывом кольца. Отмечают положение указателя на лимбе в момент отрыва кольца от поверхности жидкости.

Прибор возвращают в рабочее положение, с помощью винта 10 опускают столик 9. Вращают винт 4, раскручивают нить. Указатель 5 при этом возвращается к нулю, двигаясь в направлении, обратном направлению при отрывании кольца. Далее помещают кольцо на коромысло и повторяют определение.

Кювету перед работой хорошо промывают водой и, прежде всего, измеряют показания шкалы при отрыве кольца от дистиллированной воды.

#### *1. Расчет поверхностного натяжения*

Поверхностное натяжение исследуемого раствора  $\sigma_p$  рассчитывают по формуле:

$$\sigma_p / \sigma_0 = \varphi_p / \varphi_0,$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды на границе с воздухом;

$\varphi_0$  – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности дистиллированной воды;

$\varphi_p$  – показание шкалы лимба при отрыве кольца от поверхности исследуемого раствора (среднее из 3-5 определений)

Затем рассчитывается по уравнению Гиббса адсорбция ( $\Gamma$  моль/см<sup>2</sup>)

$$\Gamma = - d\sigma/dC \cdot C/RT,$$

где  $d\sigma/dC$  – изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации;

R – газовая постоянная Дж\*моль/К;

Т – температура опыта (абсолютная), К.

По полученным результатам делается вывод о физической природе адсорбционных сил. Поверхностная активность рассчитывается по формуле:

$$G = \lim (d \sigma / dC), \text{ при } C \rightarrow 0,$$

где G – поверхностная активность (мДж · м/кг).

Погрешность измерения 4,5%.

Полученные данные заносим в табл. 1:

Таблица 1

| N <sub>п/п</sub> | C, % | φ <sub>p</sub> | σ <sub>p</sub> | lgC |
|------------------|------|----------------|----------------|-----|
| 1.               |      |                |                |     |
| ...              |      |                |                |     |
| 7.               |      |                |                |     |

По полученным результатам строим изотерму поверхностного натяжения и определяем величину адсорбции ПАВ.

## 2. Определение пенообразующей способности растворов ПАВ

По графикам, приведенным в п.1 находим ККМ. Берем растворы ПАВ: до мицеллярной области, раствор с критической концентрацией мицеллообразования и после ККМ.

ККМ изучаемого вещества ( $C_p$ ) – это та наименьшая концентрация, при которой образуется насыщенный адсорбционный слой его на поверхности воды, т.е. когда адсорбция и поверхностное натяжение становятся постоянными.

Данные растворы перемешиваем с помощью мешалки в течение 20 минут. После перемешивания определяем соотношение столба пены и жидкости, т.е. определяем время жизни пены.

Результаты измерения заносим в табл. 2:

Таблица 2

| N <sub>п/п</sub> | Время, мин. | Высота столба пены, см |     |           |
|------------------|-------------|------------------------|-----|-----------|
|                  |             | До ККМ                 | ККМ | После ККМ |
| 1.               |             |                        |     |           |
| ...              |             |                        |     |           |
| 7.               |             |                        |     |           |

После определения времени жизни пены необходимо снова перемешать растворы ПАВ, затем снять пену и измерить поверхностное натяжение.

Данные заносим в табл. 3:

Таблица 3

| N <sub>п/п</sub> | C, % | Фр | σр |
|------------------|------|----|----|
| 1.               |      |    |    |
| 2.               |      |    |    |

### Библиографический список

1. Ставская С.С. Микробиологическая очистка воды от поверхностно-активных веществ [Текст] / Ставская С.С., Удод В.М., Таранова Л.А., Кривец И. А.. — Киев: Наук.думка, 1988. — 184 с.
2. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы [Текст]. — М.: МАКС-Пресс, 2001. — 334 с.
3. Садомцева О.С. Новый метод очистки воды от нейтральных поверхностно-активных веществ [Текст] / Т.В. Алыкова, О.С. Садомцева, Н.Н. Алыков // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2006. - Т. 49. - № 4.—С.123-126.
4. Электронная библиотека диссертаций [Электронный ресурс]. - Режим доступа:<http://www.dissercat.com/content/ochistka-prirodnoi-vody-ot-neionogennykh-poverkhnostno-aktivnykh-veshchestv-sorbtsionnym-kon>
5. Экологическое общество GreenFuture [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://greenfuture.ru/dictionary>