

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

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»**

Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Копнина

Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург

2015

УДК 678.1 (075)
ББК 35.785я7
Д 326

Демьянцева Е.Ю., Копнина Р.А. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие/СПбГТУРП. СПб., 2015. – 31 с.

Учебно-методическое пособие содержит основную информацию о солюбилизации в растворах поверхностно-активных веществ, характеристиках, механизме и значении этого процесса в различных областях человеческой деятельности. Рекомендовано для студентов СПбГТУРП, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология».

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
СПбГТУРП Г.Ф. Пругло.
Главный технолог ГП ПЦБК В.А. Житнюк

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебно – методического пособия.

Редактор и корректор Т.А. Смирнова
Техн. редактор Л.Я. Титова.

Темплан 2015, поз. 93

Подп. к печати 09.12.2015. Формат 60х84/16. Бумага тип №1. Печать
офсетная. Печ.л.2,0; уч.-изд.л. 2,0. Тираж 50 экз. Изд. № 93. Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана
Черных, 4

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2015
© Демьянцева Е.Ю.,
Копнина Р.А., 2015

Содержание

1. Солюбилизация. Основные понятия.....	4
2. Механизм солюбилизации.....	5
3. Характеристики процесса солюбилизации	8
4. Влияние различных факторов на коллоидное растворение.....	9
5. Значение солюбилизации в производственных процессах	13
6. Лабораторный практикум.	15
6.1. Определение солюбилизирующей способности ПАВ.....	15
Рефрактометрическое определение солюбилизации.....	15
Турбидиметрическое определение солюбилизации.....	20
Колориметрическое определение солюбилизации.....	24
6.2. Оценка связи солюбилизирующей способности ПАВ с его структурой..	26
6.3. Определение критической концентрации мицеллообразования по солюбилизации красителей.....	29
Библиографический список.....	31

1. Солюбилизация. Основные понятия

Солюбилизация является фундаментальным свойством растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), которое связано с их мицеллярной структурой. В настоящее время понятие солюбилизации получило широкое распространение в медицине, биологии, фармацевтике, технике.

Согласно современным взглядам, солюбилизация представляет собой коллоидное растворение различных веществ в мицеллах ПАВ.

При введении в достаточно концентрированные растворы ПАВ (выше критической концентрации мицеллообразования - ККМ) практически нерастворимых в воде липофильных органических веществ (алифатических и ароматических углеводов, маслорастворимых красителей, высших спиртов и т. д.) последние способны *коллоидно растворяться*, или *солюбилизироваться*. Вещество, которое растворяется в растворах ПАВ, принято называть *солюбилизатом*, а ПАВ - *солюбилизатором*.

Солюбилизация протекает самопроизвольно, сопровождается убылью свободной энергии системы, приводит к образованию термодинамически и агрегативно устойчивых, прозрачных, не обнаруживающих расслоения во времени равновесных растворов.

Впервые коллоидное растворение изучалось Энглером и Дикгофом (1892 г.). В последующие годы огромный вклад в изучение механизма и закономерностей солюбилизации внесли Дж. Мак-Бен, Х. Клевенс, У.Д. Гаркинс, П.А. Ребиндер, З.Н. Маркина и др.

2. Механизм солюбилизации

Солюбилизация сопровождается равновесным распределением вещества солюбилизата между водной фазой и мицеллярной. Поэтому процесс коллоидного растворения в мицеллах ПАВ условно можно разделить на следующие стадии:

- растворение солюбилизата в воде;
- диффузия его молекул из объёма раствора в мицеллы ПАВ;
- проникновение и распределение солюбилизата внутри мицелл.

Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. *Перемешивание и повышение температуры* интенсифицируют этот процесс. При интенсивном перемешивании лимитирующей будет третья стадия, а скорость солюбилизации будет определяться количеством вакантных мест в мицеллах и факторами, влияющими на структуру сольватных оболочек. Повышение температуры увеличивает истинную растворимость углеводородов в воде, ускоряет диффузию и облегчает проникновение солюбилизата в мицеллы вследствие снижения плотности упаковки мицеллы из-за теплового движения.

Расположение солюбилизата в мицеллах

Возможны различные способы включения липофильных веществ в мицеллы. На основании данных рентгенографии, УФ- и ЯМР - спектроскопии, ЭПР и др. физических методов предложены различные способы локализации молекул солюбилизата в сферической мицелле.

Неполярные углеводороды растворяются в ядре мицеллы (рис. 1а), а длинноцепочечные молекулы полярных органических веществ (спирты, амины) располагаются в мицеллах так, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл, а полярные группы - в водную фазу (рис. 1б),

возникают мицеллы смешанного типа. Для соединений, содержащих несколько полярных групп, наиболее вероятна адсорбция на поверхности мицеллы (рис. 1в).

Для *неионогенных* ПАВ (НПАВ), содержащих полиоксиэтиленовые группы, известен еще один особый способ солюбилизации. Молекулы солюбилизата (например, фенола) не проникают вглубь мицелл, а располагаются в их периферической части, между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями, образуя, по-видимому, водородную связь с эфирным атомом кислорода. Мицеллы НПАВ проявляют особенность, связанную с наличием двух зон, доступных для солюбилизата – гидрофобного углеводородного ядра и полимолекулярной гидрофильной оксиэтиленовой оболочки. В случае если солюбилизат может растворяться как в ядре, так и в гидрофильной наружной оболочке мицелл, он равномерно распределяется между этими двумя зонами. Это наблюдается в случае солюбилизации ароматических углеводородов и длинноцепочечных спиртов. В то же время предельно гидрофобные парафиновые углеводороды локализуются при солюбилизации лишь в углеводородном ядре мицелл.

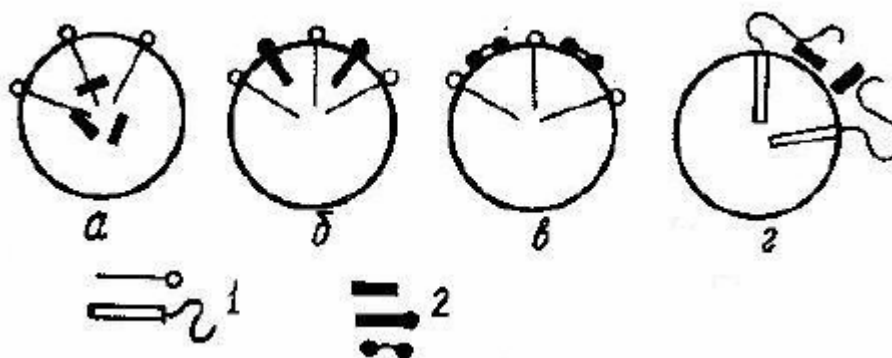


Рис.1 Схематичное изображение солюбилизации в мицеллах ПАВ: а - углеводородов, б - полярных органических веществ, в - веществ с несколькими полярными группами, г - ароматических соединений в мицеллах НПАВ; 1 – молекулы ПАВ, 2 – молекулы солюбилизата

При солюбилизации мицеллярная масса ПАВ возрастает не только за счет включения молекул солюбилизата, но и из-за увеличения числа молекул

ПАВ в мицелле, т.е. увеличения числа агрегации. Подобная перестройка мицелл вызвана тем, что при солюбилизации углеводородов увеличивается гидрофобность ядра мицеллы, а поэтому для сохранения гидрофильно-гидрофобного баланса мицеллярного агрегата должно увеличиться и число молекул ПАВ, образующих мицеллу.

При солюбилизации в пластинчатых мицеллах органическое вещество входит внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул ПАВ, и, тем самым, раздвигает слои молекулярных цепей. Правильность такой точки зрения подтверждается рентгенографическими исследованиями, показавшими, что при солюбилизации расстояние между молекулами ПАВ в мицелле увеличивается. Изменение строения пластинчатых мицелл при солюбилизации изображено на рис. 2.

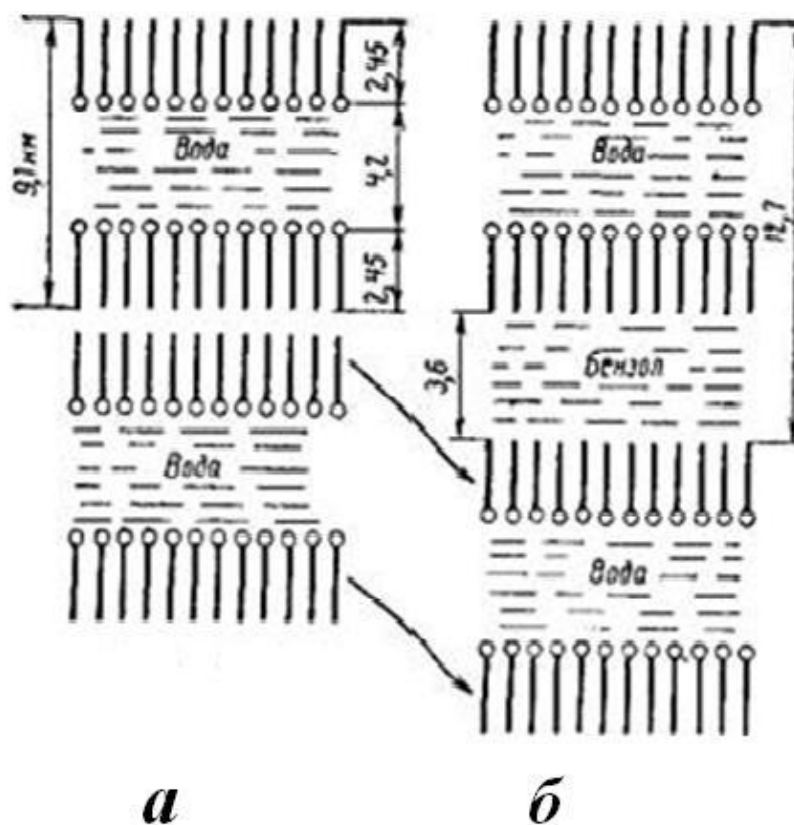


Рис. 2. Солюбилизация бензола в мицелле олеата натрия: а — мицеллярный раствор до солюбилизации; б — то же после солюбилизации

Солюбилизация молекул спиртов и аминов в пластинчатых мицеллах не изменяет расстояния между молекулярными слоями ПАВ, поскольку молекулы солюбилизата, внедряясь в мицеллу, располагаются параллельно молекулярным цепям ПАВ.

В случае если ПАВ помещено в углеводородную среду, то коллоидное растворение в такой системе называется *обратной солюбилизацией*.

3. Характеристики процесса солюбилизации

Способность поверхностно – активных веществ коллоидно растворять обычно характеризуют величиной, называемой молярной солюбилизацией при насыщении S_m :

$$S_m = \frac{n_s - n_w}{c - c_k} = \frac{S}{c}, \text{ (моль/моль)}, \quad (1)$$

где n_s — полная растворимость солюбилизата;

n_w — его растворимость в воде;

c — общая концентрация ПАВ в водном растворе, моль/л;

c_k — ККМ ПАВ, моль/л.

Если растворимость солюбилизата в воде и ККМ очень малы, то $S_m \approx n_s/c$.

Другим существенным параметром является коэффициент распределения солюбилизата между мицеллами и дисперсионной (в данном случае водной) средой K_p :

$$K_p = \frac{n_s - n_w}{n_w}, \quad (2)$$

Объединяя уравнения (1) и (2) получаем

$$K_p = \frac{S_m \cdot (c - c_k)}{n_w}. \quad (3)$$

Получается, что коэффициент распределения K_p зависит от концентрации ПАВ. Поэтому его зачастую относят к 1 молю ПАВ:

$$K_m = \frac{S_m \cdot (1 - c_k)}{n_w}, \quad (4)$$

где K_m - молярный коэффициент распределения солюбилизата между мицеллами ПАВ и водой.

Поскольку в единице объема мицеллярного раствора ПАВ содержится некоторое количество мицелл, их число ν можно определить как

$$\nu = \frac{N_A(c-c_k)}{\bar{n}}, \quad (5)$$

где c – общая концентрация ПАВ, моль/л;

c_k - концентрация неассоциированных молекул, моль/л;

$\bar{n}$ - среднее число агрегации мицелл;

N_A - число Авогадро.

Общее количество солюбилизованных молекул в растворе ПАВ данной концентрации

$$m_\infty = \bar{m} \cdot \nu, \quad (6)$$

где $\bar{m}$ - среднее количество молекул солюбилизата в мицелле при насыщении, т.е. средняя солюбилизационная ёмкость мицелл данного типа.

При насыщении водного мицеллярного раствора ПАВ солюбилизатом зависимость равновесной солюбилизации от концентрации ПАВ выражается уравнением

$$S_\infty = \frac{\bar{m}}{\bar{n} \cdot (c - c_k)} = K(c - c_k). \quad (7)$$

где S_∞ - предельная солюбилизация, моль/л.

Таким образом, при постоянстве молярной концентрации ПАВ равновесная солюбилизация определяется соотношением трёх характеристик: солюбилизационной ёмкостью мицелл, числом агрегации и концентрацией мицелл.

4. Влияние различных факторов на коллоидное растворение

Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ обусловлена разнообразием факторов, зависящих как от природы

солюбилизатора, солюбилизата, так и растворителя, температуры, гидродинамического режима и различных добавок.

Ниже подробнее раскрыты некоторые особенности условий, влияющих на коллоидное растворение.

✓ *Природа поверхностно-активного вещества*

Солюбилизирующая способность разных ПАВ весьма различна. Количество коллоидно - растворенного органического вещества в гомологических рядах ПАВ возрастает с увеличением длины углеводородного радикала; ПАВ, содержащие 7-8 и менее углеродных атомов, неэффективны как солюбилизаторы. Это обусловлено тем, что при удлинении углеводородного «хвоста» молекулы ПАВ увеличивается её гидрофобность, и, следовательно, олеофильность образуемых им мицелл. Циклизация углеводородного радикала и его разветвление снижают олеофильность мицелл, снижая при этом солюбилизирующую способность. Снижение гидрофобности ПАВ также может происходить вследствие введения в углеводородный радикал полярных групп, гетероатомов, двойных связей.

✓ *Концентрация поверхностно-активного вещества*

Поскольку солюбилизация проявляется только в мицеллярных растворах ПАВ, немаловажным фактором является концентрация раствора – чем она выше, тем сильнее солюбилизирующая способность ПАВ (рис. 3). Тангенс угла наклона этой прямой равен солюбилизационной ёмкости мицелл.

Линейная зависимость количества солюбилизированного ПАВ иллюстрирует постоянство солюбилизационной ёмкости, что справедливо при сохранении сферической формы мицелл.

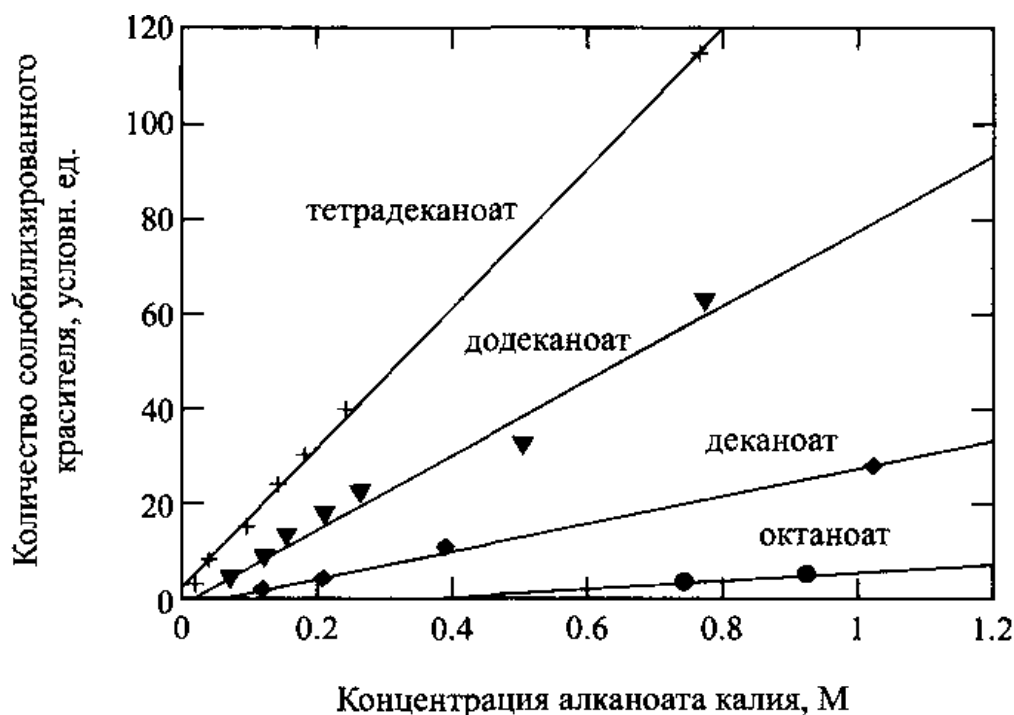


Рис. 3. Зависимость солюбилизации органического красителя в мицеллах алканоатов калия от концентрации ПАВ.

Количество солюбилизированного вещества увеличивается пропорционально концентрации раствора ПАВ в области существования сферических мицелл и резко возрастает при образовании пластинчатых мицелл, отражая перестройку мицелл в растворе. Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Молярная солюбилизация изменяется скачкообразно при переходе от одной формы мицелл к другой. Такая типичная зависимость приведена на рис. 4.

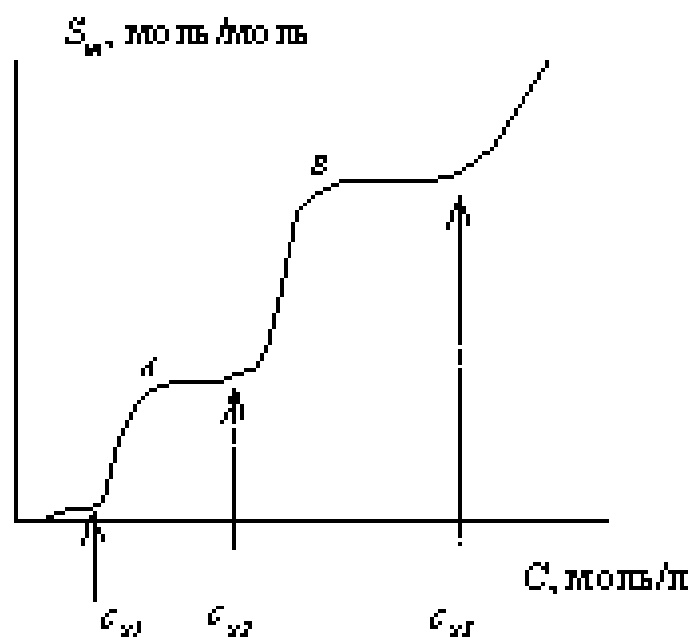


Рис. 4. Зависимость молярной солюбилизации от концентрации раствора ПАВ

После завершения формирования сферических мицелл при первой критической концентрации мицеллообразования $ККМ_1$ C_{K1} (точка А) молярная солюбилизация остается постоянной до $ККМ_2$ (C_{K2}), когда формируются цилиндрические мицеллы, обладающие большей емкостью. После завершения их образования (точка В) их солюбилизационная емкость какое-то время также остается постоянной, вплоть до образования ламеллярных мицелл при достижении $ККМ_3$ (C_{K3}). В слоистых мицеллах нет предела солюбилизации, поскольку солюбилизат располагается между слоями ПАВ. Таким образом, анализируя представленную зависимость, можно независимым путем определять величины ККМ исследуемого ПАВ.

✓ Синергизм в смесях ПАВ

Солюбилизация ярко проявляется не только в мицеллах, содержащих одно ПАВ, но и в смешанных агрегатах. Солюбилизация многих неполярных соединений в смешанных мицеллах зачастую происходит интенсивнее, чем в мицеллах индивидуальных ПАВ. Однако коллоидное растворение полярных веществ происходит хуже, чем в мицеллах одного ПАВ.

✓ *Природа солюбилизата*

Внутримицеллярная растворимость органических веществ зависит от их олеофильности, обусловленной длиной углеводородной цепи, циклизацией, разветвлением, наличием полярных групп, кратных связей и т.п. Коллоидная растворимость углеводов повышается при: уменьшении длины цепи у нормальных парафинов или алкильной группы в бензольном кольце; циклизации и с появлением в цепи ароматического цикла (однако для полициклических соединений указанная закономерность нарушается); разветвлении цепи.

✓ *Добавки электролитов*

Различные добавки особенно влияют на коллоидное растворение, способствуя укрупнению мицелл за счёт их гидрофобизации (т.е. понижения эффективной степени диссоциации и гидратации). В большинстве случаев наблюдается увеличение солюбилизации неполярных веществ при введении электролитов из-за увеличения эффективного объёма углеводородной части мицелл, доступного для солюбилизата. Однако в случае полярных органических веществ в большинстве случаев наблюдается обратная картина. Из-за уплотнения молекул ПАВ в мицелле под влиянием электролитов уменьшается суммарная мицеллярная поверхность, в которой располагаются при солюбилизации полярные молекулы. Соответственно уменьшается солюбилизирующая способность ПАВ к полярным органическим веществам.

5. Значение солюбилизации в производственных процессах

Явление солюбилизации чрезвычайно важно для проведения полимеризации непредельных углеводородов в эмульсиях при синтезе латексов. Как показали многочисленные исследования, процесс полимеризации идет в основном не в капельках непредельного углеводорода,

а внутри или на поверхности мицелл мыла, в которых солюбилизован этот углеводород.

Обратная солюбилизация - коллоидное растворение воды в маслах в присутствии соответствующих коллоидно - растворимых в масле поверхностно-активных веществ имеет большое значение в пищевой промышленности, в частности, в маргариновом производстве.

Отметим, что явление солюбилизации имеет большое практическое значение. Вот некоторые примеры.

1) Явление солюбилизации лежит в основе нового направления химической кинетики – мицеллярного катализа.

2) Солюбилизация мономеров в мицеллах ПАВ-эмульгаторов позволяет синтезировать коллоидные дисперсии полимеров – латексы.

3) Солюбилизация жировых загрязнений – один из факторов моющего действия мыл и синтетических моющих средств.

4) В мицеллах синтезируют наночастицы различных материалов.

5) Солюбилизация жиров – один из этапов сложного процесса ассимиляции их в водной среде организма человека и животных.

6) В медицине и фармакологии – для повышения растворимости гидрофобных лекарственных веществ, облегчения их транспорта в водной среде организма. В самом организме вырабатываются ПАВ (соли желчных кислот), которые солюбилизируют жиры и другие олеофильные вещества; это одна из ступеней сложного процесса обмена веществ в организме.

7) Явление солюбилизации чрезвычайно важно в целлюлозно-бумажном производстве при борьбе со смоляными затруднениями. Синтетические поверхностно-активные вещества, а также ПАВ, образующиеся в процессе варки древесины, нашедшие применение в качестве обессмоливающих агентов, способны существенно снижать содержание липофильных экстрактивных веществ за счёт снижения поверхностного натяжения и увеличения солюбилизации. Однако уменьшение солюбилизации в процессах проклейки устраняет потери

проклеивающих агентов. Поэтому для управления технологическими процессами немаловажным является выяснение закономерностей процесса коллоидного растворения, рассматриваемое в работах Н.П. Лысогорской, С.Л. Талмуда и др.

6. Лабораторный практикум

6.1. Определение солюбилизирующей способности ПАВ

Для определения солюбилизирующей способности ПАВ известны различные методы: рефрактометрический, фотоколориметрический, турбидиметрический, кондуктометрический и пр. Эти методы основаны на измерении некоторых величин, характер изменения которых в ходе солюбилизации позволяет зафиксировать состояние насыщенности и рассчитать либо определить непосредственно количество поглощённого в этом состоянии вещества.

Рефрактометрическое определение солюбилизации

Метод основан на том, что коэффициент рефракции раствора возрастает по мере увеличения количества коллоидно - растворённого в нём углеводорода, достигая наибольшего и постоянного значения при образовании насыщенного солюбилизатором раствора. Определение обычно проводят на рефрактометре типа Аббе. Принцип работы такого прибора основан на явлениях, происходящих на границе раздела сред с разными показателями преломления при прохождении через границу светового пучка, а точнее на явлении полного внутреннего отражения.

Промышленностью выпускаются различные конструкции рефрактометров, одним их самых распространённых в лабораторной практике является ИРФ-454 Б2М. Оптическая схема прибора представлена на рис. 5.

Исследуемая среда помещается на поверхность измерительной призмы 4 (рис. 5) и прижимается сверху поверхностью осветительной призмы 2. Свет

от источника (электрическая лампа или дневной свет) проходит через осветительную призму 2, попадает на исследуемую среду, где преломляется. Угол преломления света обусловлен физическими характеристиками среды. Выходит свет через измерительную призму 4 в виде радужного спектра (эффект дисперсии света), отражается от зеркала и попадает в компенсатор 5. Компенсатор состоит из нескольких призм (призмы Амичи), сделанных из специального стекла.

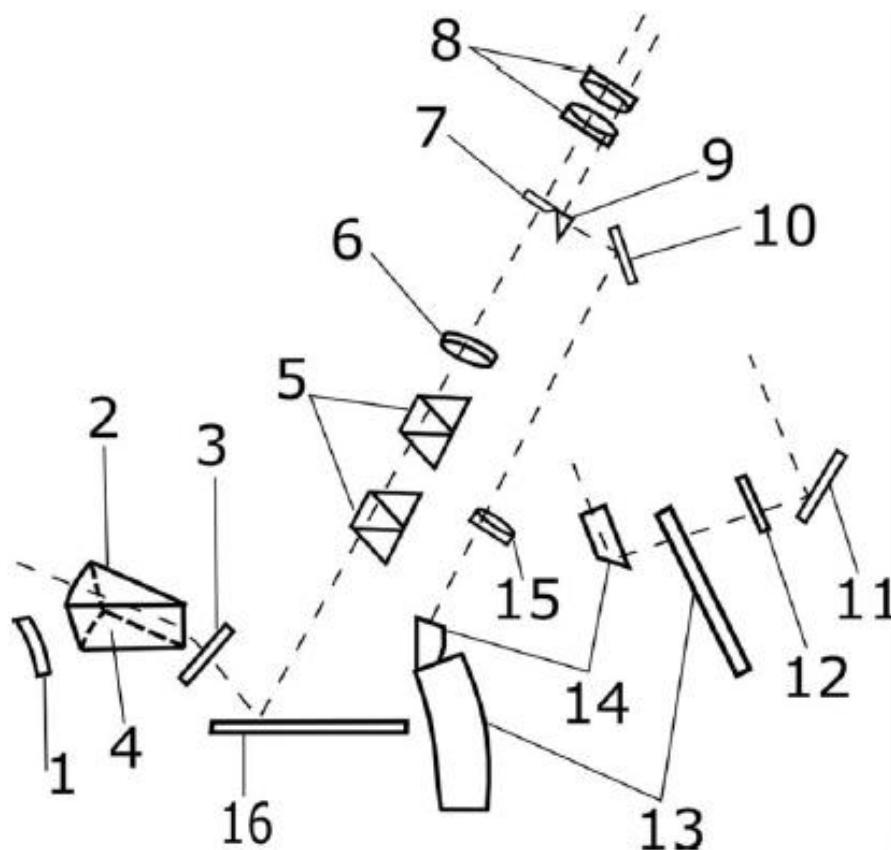
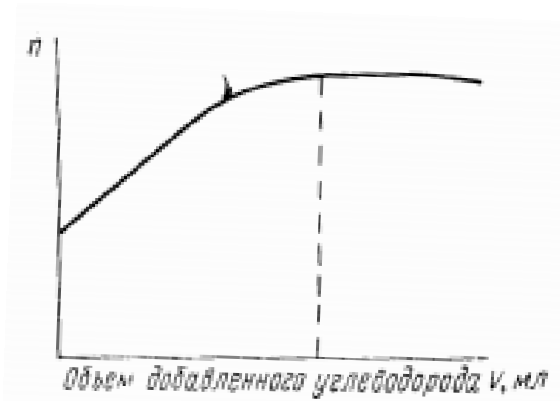


Рис. 5. Оптическая схема рефрактометра: 1, 10, 11, 16 — зеркала; 2 — призма осветительная; 3 — стекло защитное; 4 — призма измерительная; 5 — компенсатор; 6 — линза склеенная; 7 — сетка; 8 — окуляр; 9 — призма АР-90°; 12 — светофильтр; 13 — шкала; 14 — призма; 15 — объектив

На кривой зависимости показателя преломления от объема добавленного углеводорода (рис. 6), введенного в определенное количество раствора ПАВ, $n=f(V)$, наблюдается перегиб, свидетельствующий о достижении состояния насыщения.



Наряду с солюбилизацией происходит также частичное эмульгирование углеводорода.

Рис. 6. Изменение коэффициента рефракции раствора мыла в зависимости от количества добавленного углеводорода

Поэтому по перегибу кривой $n = f(V)$ можно лишь ориентировочно судить о количестве углеводорода, солюбилизированного раствором ПАВ при насыщении. Истинное количество коллоидно-растворенного углеводорода рассчитывают на основании известного правила аддитивности удельной рефракции, согласно которому удельная рефракция i -компонентной смеси определяется выражением:

$$P \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho} = \sum \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_i} P_i, \quad (8)$$

где P – количество смеси или компонента, г;

n – коэффициент рефракции;

ρ – плотность, г/дм³.

Так как раствор ПАВ с постоянной концентрацией можно считать за один компонент, то коллоидный раствор углеводорода в нём может рассматриваться как бинарная смесь, для которой

$$P_p \frac{n_p^2-1}{n_p^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_p} = P_{\text{э}} \frac{n_{\text{э}}^2-1}{n_{\text{э}}^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{э}}} + P_y \frac{n_y^2-1}{n_y^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_y}. \quad (9)$$

Индексы «р», «э» и «у» относятся соответственно к полученному в результате солюбилизации раствору, исходному раствору ПАВ и чистому

углеводороду. Если в формуле 9 отношение $\frac{P}{\rho}$ заменить на объём V и обозначив выражения $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ через L , получим

$$V_p \cdot L_p = V_{\text{э}} \cdot L_{\text{э}} + V_y \cdot L_y. \quad (10)$$

Принимая, что объёмный эффект при солюбилизации равен нулю можем записать:

$$(V_p + V_y) \cdot L_p = V_{\text{э}} \cdot L_{\text{э}} + V_y \cdot L_y. \quad (11)$$

Отсюда искомая величина (объём солюбилизированного в данном количестве раствора ПАВ углеводорода) определяется как:

$$V_y = \frac{L_{\text{э}} - L_p}{L_p - L_y} V_{\text{э}}. \quad (12)$$

Точность рефрактометрического метода зависит от свойств исследуемой системы, в данном случае – отсутствие объёмного эффекта при смешении углеводорода с раствором ПАВ. Однако если имеется отклонение от аддитивности объёмов, то имеет место большая погрешность опыта.

Образование эмульсии в основном не мешает определению, так как микрокапельки не влияют на показатель преломления водной фазы. Это происходит тогда, когда среднее расстояние между каплями эмульсии и их размер значительно больше длины волны света.

Но во многих случаях избыток солюбилизата создаёт высокодисперсную и устойчивую эмульсию, что оказывает существенное влияние на показатель преломления. Поэтому для получения достоверных данных по солюбилизирующей способности ПАВ рекомендуется проводить измерения только при полном расслоении эмульсии, что ускоряется при центрифугировании.

Ход работы. В конические колбы с притёртой пробкой объёмом 50 см^3 вносят пипеткой по 10 см^3 раствора ПАВ одинаковой концентрации. Из микробюретки по каплям вводят углеводород в порядке возрастания от колбы к колбе с таким расчётом, чтобы в последней колбе присутствовал 1,5-2-кратный избыток его сверхождаемой растворимости.

Плотно закрыв колбы пробками, тщательно перемешивают содержимое колбы вращательными движениями и оставляют при комнатной температуре на сутки для достижения равновесной солюбилизации.

После полного расслоения эмульсий и центрифугирования, 1-2 капли надосадочной жидкости пипеткой наносят на призму рефрактометра типа Аббе и измеряют показатели преломления для каждого раствора с точностью до $1-2 \cdot 10^{-3}$.

Порядок работы на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Перед началом работы проверить юстировку рефрактометра. Контроль юстировки можно осуществить по дистиллированной воде или по контрольной пластине желательно при температуре 20°C на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, нанести две-три капли жидкости. Опустить осветительную призму и прижать ее застёжкой. Измерения прозрачных жидкостей проводить в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Измерения окрашенных и мутных проб проводить в отраженном свете. Для этого закрыть заслонку и откинуть зеркало, с помощью которого направить свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

После установки исследуемого образца на измерительной призме навести окуляр на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала 16 (рис. 5) добиться наилучшей освещенности шкалы. Вращением маховика границу светотени ввести в поле зрения окуляра. Наблюдая в окуляр, навести границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снять отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 9 (рис. 5). Цена деления шкалы - $5 \cdot 10^{-4}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывать по шкале, десятитысячные доли оценивать на глаз.

Таким образом получают величины n_p для разных добавок углеводорода, n_3 (показатель преломления раствора без добавки углеводорода) и определяют величину n_y . Строят график зависимости n_p от количества добавленного солубилизата. Вследствие ошибок опыта значения n_y , соответствующие избыточным количествам добавленного углеводорода, могут быть не одинаковыми. Находят среднее арифметическое n_p для точек, лежащих за перегибом кривой. Используя полученную усреднённую величину n_p , по формуле 12 рассчитывают объём солубилизированного в состоянии насыщения углеводорода.

Турбидиметрическое определение солубилизации

Метод основан на том, что при образовании насыщенного раствора углеводорода в одном растворе ПАВ резко возрастает мутность системы из-за избыточного количества эмульгированной добавки, о которой судят по измерению оптической плотности. Для этой цели удобно использовать прибор ФЭК-56М, оптическая схема которого приведена на рис. 7.

Световой луч от источника света 5, пройдя через светофильтр 6, попадает на призму 7, которая делит световой луч на два потока. Отразившись от зеркал 4 и 8, параллельные световые лучи проходят через кюветы 3 и 9, падают на зеркала 1 и 11 и затем поступают на фотоэлементы 12. По ходу первого светового луча можно устанавливать последовательно две кюветы (одна с золем, другая с дисперсионной средой).

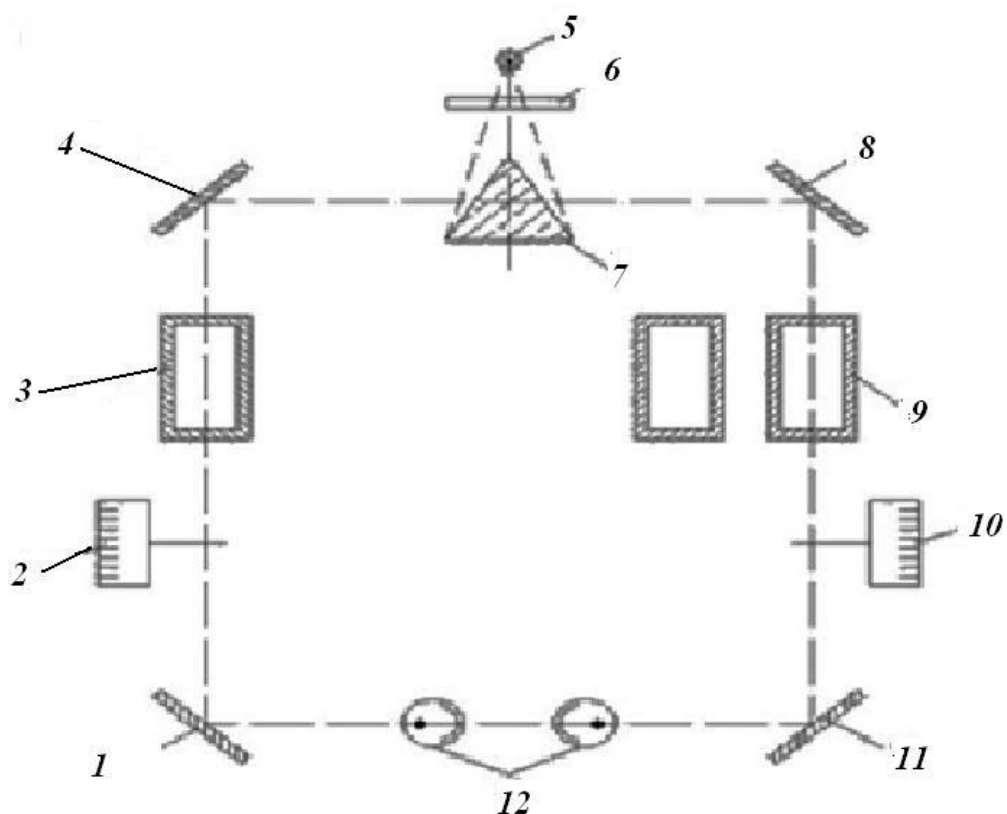


Рис. 7. Оптическая схема прибора ФЭК-56М. 1,4,8,11-отклоняющие зеркала; 2,10-раздвижные диафрагмы; 3,9-кюветы; 5-источник света; 6-светофильтр; 7-призма; 12-фотоэлементы

Раздвижная диафрагма 10, расположенная по ходу правого луча света, при вращении связанного с ней барабана меняет свою площадь и тем самым меняет интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Раздвижная диафрагма 2, расположенная по ходу левого луча, служит для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. При равенстве интенсивностей обоих световых потоков стрелка регистрирующего микроамперметра находится в нулевом положении.

Правый световой луч является измерительным, левый-компенсационным.

Кривые зависимости оптической плотности раствора ПАВ от количества добавленного углеводорода показаны на рис. 8.

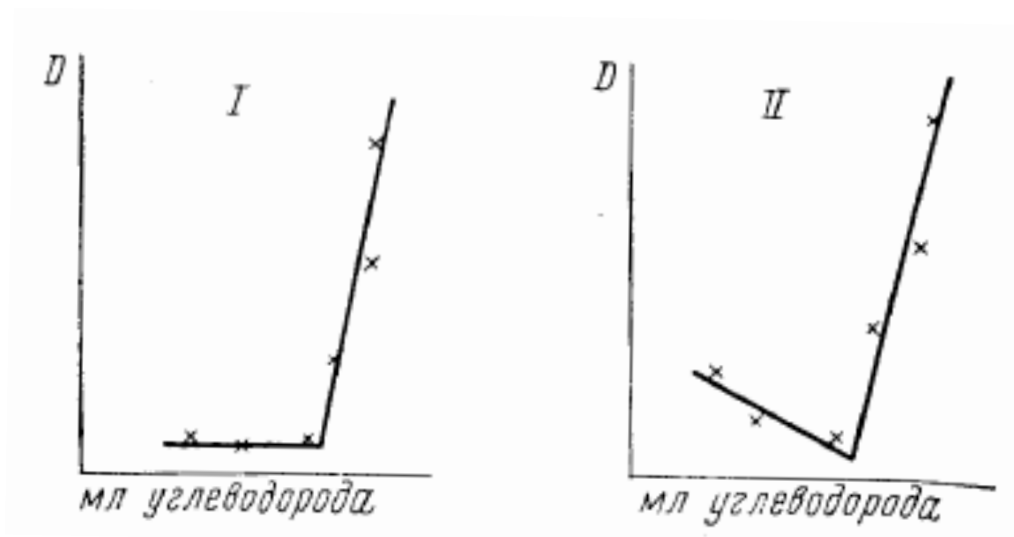


Рис. 8. Зависимость оптической плотности раствора мыла от количества добавленного углеводорода

Кривые I на рис. 8 получаются в том случае, если исходный раствор прозрачный. Мутность системы при добавках углеводорода, недостаточных для насыщения, мало отличается от мутности исходного раствора и остаётся практически постоянной до образования насыщенного коллоидного раствора, после чего резко возрастает за счёт эмульгирования избытка углеводорода.

Для кривых типа II на рис. 8 свойственно первоначальное уменьшение оптической плотности с возрастанием количества добавленного углеводорода. Это бывает тогда, когда исходный раствор ПАВ достаточно мутный, что может быть вызвано ассоциацией мицелл, образующих крупные вторичные агрегаты. При солюбилизации углеводорода они диспергируются, раствор осветляется. Минимальная мутность достигается при насыщении раствора, за которым следует резкий её рост вследствие эмульгирования.

Таким образом, точка резкого излома кривых $D=f(V)$ показывает объём углеводорода, который соответствует образованию насыщенного раствора.

Необходимым условием применения этого метода является достаточная разница показателей преломления углеводорода и раствора ПАВ. Если их оптические свойства близки, то эмульгирование может и не увеличить мутность.

Турбидиметрический метод даёт обычно несколько заниженные результаты по сравнению с рефрактометрическим, поскольку помутнение наступает раньше, чем насыщение, т.е. солюбилизация и эмульгирование идут некоторое время параллельно.

Ход работы. В 8-10 стеклянных колб вводят из микробюретки различное количество углеводорода ($0-2,0 \text{ см}^3$) с интервалами $0,15-0,20 \text{ см}^3$. После введения углеводорода сразу вносят 50 см^3 раствора ПАВ, закрывают плотной крышкой, содержимое хорошенько перемешивают и оставляют не менее чем на сутки. После чего измеряют оптическую плотность полученных растворов фотометром. Измерения проводят при зелёном светофильтре ($\lambda=500\div560 \text{ нм}$) на фотометре.

Порядок работы на приборе ФЭК-56М. Включают прибор и прогревают в течение 30 минут. Устанавливают электрический нуль прибора, для чего рукояткой на верхней панели прибора световые лучи перекрывают шторкой (рукоятка в правом положении) и рукоятками «нуль» на левой панели устанавливают стрелку микроамперметра на «0». На пути левого светового луча устанавливают кювету с растворителем. В правый кюветодержатель помещают две кюветы: одну с растворителем, другую – с исследуемой системой и вращением рукоятки на правой панели прибора на пути правого светового пучка устанавливают кювету с исследуемым раствором. Индексы правого и левого барабанов устанавливают на «0» по шкале оптической плотности. (нанесена красными цифрами). Затем шторку, перекрывающую световые лучи, переводят в положение «открыто». Вследствие поглощения света исследуемой системой на правый фотоэлемент будет падать поток меньшей интенсивности, чем на левый фотоэлемент, и стрелка микроамперметра будет отклоняться от нулевого положения. Вращая барабан левой раздвижной диафрагмы, стрелку микроамперметра возвращают на «0» (уравнивают интенсивности двух световых потоков). Затем поворотом рукоятки на правой панели прибора по ходу правого луча устанавливают кювету с растворителем. При этом стрелка

микроамперметра, установленная на нуль, смещается, так как фотометрическое равновесие снова нарушено (растворитель прозрачнее и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент, увеличивается). Вращением правого барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и отсчитывают по шкале правого барабана значение оптической плотности исследуемой системы.

Вышеобозначенные операции проводят для каждого раствора.

Затем строят график зависимости оптической плотности D от объёма прибавленного углеводорода. Абсцисса точки резкого излома кривой даст объём углеводорода, поглощенного 50 см^3 раствора ПАВ до насыщения.

Колориметрическое определение солюбилизации

Солюбилизирующую способность ПАВ оценивают, насыщая их водные растворы олеофильным красителем. Краситель, будучи нерастворимым в воде, растворяется в гидрофобной части мицелл, окрашивая раствор. Интенсивность окраски тем выше, чем больше количество коллоидно - растворённого красителя. Поэтому количество солюбилизированного красителя определяют обычными методами колориметрического анализа. Из красителей применяют типично олеофильные вещества: судан III, оранж-ОТ и пр.

Состояние насыщения в случае водонерастворимых твёрдых красителей достигается значительно медленнее, чем при солюбилизации жидких углеводородов.

Ход работы. В конических колбах готовят 6-8 растворов ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора. В каждый приготовленный раствор ПАВ вносят 5-10 мг красителя. Колбы закрывают пробками, опускают в колбу магнитный стержень, помещают на магнитную мешалку, выдерживают 40-60 мин и центрифугируют для полного отделения окрашенного раствора ПАВ от избытка нерастворившегося красителя.

С помощью фотоэлектроколориметра (типа ФЭК-56М) измеряют оптическую плотность D каждого фильтра, начиная с раствора с минимальной концентрацией, при определённом светофилтре (при работе с красителем судан III необходимо пользоваться светофильтром №6, $\lambda=540$ нм).

Затем по калибровочной кривой ($D=f(C)$ для раствора красителя) находят мольную солюбилизирующую способность S_m растворов ПАВ. Результаты исследования фиксируют в табл. 1.

Результаты исследования солюбилизации красителя в зависимости от концентрации ПАВ.

Таблица 1

Концентрация раствора ПАВ		Оптическая плотность D	D_{cp}	S_m
г/л	моль/л			

Для построения калибровочной кривой измеряют оптическую плотность растворов красителя (без добавки ПАВ) в любом полярном органическом растворителе (бензол, ацетон, этиловый спирт и т.п.). Растворы готовят следующим образом. Точную навеску красителя (~10 мг) вносят в мерную колбу, приливают некоторое количество растворителя, перемешивают и доводят объём раствора до метки. Из исходного раствора последовательным разбавлением готовят 5-6 растворов.

В конце работы строят графики зависимостей D и S_m от концентрации ПАВ и определяют ККМ экстраполяцией начального участка кривой до пересечения с осью концентрации.

6.2. Оценка связи солюбилизирующей способности ПАВ с его структурой

Существует закономерная взаимная связь между мицеллярной структурой в растворах ПАВ с их солюбилизирующей способностью. В работах З.Н. Маркиной и П.А. Ребиндера установлено, что перестройка мицеллярных структур при изменении концентрации растворов ПАВ сопровождается изменением их олеофильности, т.е. способности коллоидно растворять малорастворимые в воде вещества.

Например, при солюбилизации в растворах олеата натрия количество солюбилизируемого до насыщения вещества линейно растёт с увеличением концентрации мыла в растворе до некоторой критической концентрации (рис. 9а), выше которой коллоидная растворимость нарастает более резко.

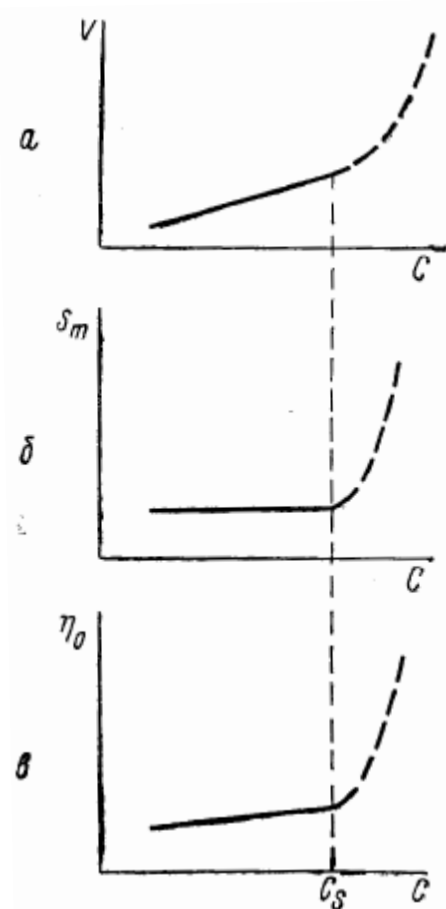


Рис. 9. Зависимость коллоидной растворимости от концентрации раствора олеата натрия:

V -количество углеводорода (см^3 или г); S_m -мольная солюбилизирующая способность; η_0 -предельная наибольшая вязкость

Солюбилизирующая способность ПАВ (S_m), выраженная количеством молей углеводорода, равновесно солюбилизированного одним молем мыла (мольная солюбилизация), при этом остаётся постоянной в области концентраций ниже C_s и возрастает при более высоких концентрациях (рис. 9б). В широкой области концентраций ниже C_s (но выше ККМ) присутствуют в основном сферические мицеллы. С повышением

концентрации их число растёт и увеличивается объём, доступный для солюбилизации. Этим объясняется линейный характер хода кривой. До C_s структура и олеофильность мицелл не изменяются и молярная солюбилизирующая способность почти не зависит от концентрации.

Резкое возрастание S_m выше C_s свидетельствует о глубокой перестройке мицеллярных структур в растворе, при которой возрастает их олеофильность. Вероятно, большая часть сферических мицелл при C_s превращается в пластинчатые, которые при дальнейшем повышении концентрации объединяются, контактируя гидрофобными участками (боковыми плоскостями). Появляются сплошные мицеллярные слои, а затем и сплошная структурная сетка, занимающая весь объём системы.

По мере развития структуры возрастает и S_m , из-за более легкого проникновения молекул солюбилизата внутрь пластинчатых мицелл по сравнению со сферическими структурами. Концентрация C_s , при которой начинается перестройка структуры раствора, фиксируемая по резкому возрастанию солюбилизирующей способности, названа «критической концентрацией слоеобразования». Для олеата натрия она составляет $\sim 8\%$ ($0,26$ моль/дм³). Такая картина подтверждается данными реологии и рентгеновскими исследованиями.

В области концентраций до C_s вязкость растворов олеата натрия невелика, линейно растёт с концентрацией и не зависит от градиента скорости течения, что указывает на сфероидальную форму мицелл. При C_s появляется и резко возрастает с увеличением концентрации структурная вязкость. Это связано с переходом сферических мицелл в пластинчатые, ориентация которых в потоке вызывает отклонение от истинно вязкого течения (рис. 9в).

Коллоидное растворение, определяющееся мицеллярной структурой растворов ПАВ, может оказать на них глубокое влияние. Солюбилизация углеводов концентрированными растворами олеата натрия (в области пластинчатых мицелл и ярко выраженной аномалией вязкости) разжижает

систему. Так, при насыщении октаном и додеканом 0,8 М раствора олеата натрия предельная наибольшая вязкость η_0 падает примерно в 180 раз и растворы не отклоняются от ньютоновского течения. Это связано с тем, что молекулы углеводорода, проникая в неполярную часть слоистых мицелл и раздвигая их обкладки, гидрофобизируют эти мицеллы, из-за чего они теряют устойчивость и самопроизвольно перестраиваются с образованием более симметричных мицелл меньшего размера.

Ход работы. Определяют солубилизацию бензола в растворах олеата натрия следующих концентрация (моль/л): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,23; 0,25; 0,28; 0,30.

Готовят исходный раствор с концентрацией 0,3 моль/л. Путём последовательного разбавления получают растворы искомых концентраций. На анализ берут 10 см³ раствора.

К двум из трёх полученных образцов каждой концентрации добавляют пипеткой 1,5 мл бензола (х.ч.). После чего склянки закрывают плотной крышкой и оставляют на сутки для достижения предела солубилизации. На рефрактометре типа Аббе измеряют показатели преломления растворов n_p , холостых образцов n_3 и бензола n_y . Очень мутные образцы центрифугируют для расслоения эмульсии.

По формуле (12) рассчитывают для каждой концентрации V_y – объём бензола, солубилизованного в 10 см³ раствора. Берут среднее значение V из двух параллельных опытов. Рассчитывают мольную солубилизующую способность S_m по формуле:

$$S_m = \frac{V_y \cdot \rho \cdot 100}{M \cdot C_i}, \quad (13)$$

где ρ - плотность бензола;

M - его молекулярный вес;

C_i - концентрация раствора, моль/л.

Результаты заносят в табл. 2 и строят графики зависимостей $V_y = f(C)$ и $S_m = f(C)$.

C_i , моль/л	n_3	n_p	L_3	L_p	L_y	V_y , см ³	$V_{y, \text{cp}}$, см ³	S_m , моль/моль

6.3. Определение критической концентрации мицеллообразования по солюбилизации красителей

Солюбилизация красителей и углеводов в мицеллах позволяет определить ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ как в водных, так и неводных средах. При достижении в растворе ПАВ концентрации, соответствующей ККМ, растворимость красителей и углеводов резко увеличивается. Наиболее удобно применять жирорастворимые красители, интенсивно окрашивающие раствор ПАВ выше ККМ. Подробнее о методике определения солюбилизации в водных растворах ПАВ рассматривалось в предыдущих разделах.

Определение ККМ титрованием с красителем

Метод основан на резком изменении цвета растворов ПАВ, содержащих подходящий краситель, которое происходит при достижении ККМ. Солюбилизация красителя в углеводородной части мицелл изменяет его спектр поглощения на спектр, характерный для растворов красителей в углеводородах.

Эффективным индикатором, свидетельствующим достижение ККМ, может служить такой краситель, у которого окрашенный ион имеет заряд, противоположный по знаку заряду мицелл ПАВ. Таким образом, установить ККМ анионоактивных ПАВ можно с помощью катионных красителей (например пинацианолхлорид). Для определения ККМ катионоактивных ПАВ применяют анионные красители – эозин, флуоресцеин, небесно-голубой FF.

Ход работы. Определение ККМ анионного ПАВ с применением пинацианолхлорида в качестве индикатора сводится к тому, что раствор ПАВ с концентрацией выше ККМ, содержащий пинацианолхлорид, титруют водным раствором красителя, причём концентрация его в обоих растворах одинакова.

К 5 см³ раствора ПАВ, концентрация которого в 5-10 раз выше ожидаемого значения ККМ, прибавляют 5 см³ 2·10⁻⁵ М водного раствора пинацианолхлорида. Смесь титруют 1·10⁻⁵ М раствором пинацианолхлорида до перехода голубой окраски в фиолетовую (до едва заметного фиолетового оттенка).

ККМ (моль/дм³) вычисляют по следующей формуле:

$$\text{ККМ} = \frac{5 \cdot C_{\text{ПАВ}}}{V + 10}, \quad (14)$$

где $C_{\text{ПАВ}}$ - исходная концентрация ПАВ, моль/дм³;

V - объём раствора титранта, см³.

Библиографический список

Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ): учеб. пособие для вузов / под ред. Р.Э. Неймана. -М.: Высшая школа, 1971. - 176 с.

Буканова Е.Ф. и др. Коллоидная химия ПАВ. Часть 2. Солюбилизация. Физико-химические основы моющего процесса: учеб. пособие.–М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. - 76 с.

Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / пер. с англ.; под ред. К.Л. Миттела. - М.: Мир, 1980. - 597 с.

Щукин Е.Д. и др. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004.-445 с.

Холмберг К. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. - М.: Бином/Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.

Волков В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. - М.: Легпромбытиздат, 1985.- 200 с.

Klevens H.B. Solubilization / Chemical Reviews, 1950. 47 (1), pp. 1-74.

Захарченко В.Н. Коллоидная химия: учеб. для медико-биолог. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.

Абрамзон А.А. и др. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия 1988. - 200 с.

Гудков С.Н. Экспертиза топленых животных жиров: практикум/ Новосиб. гос. аграр. ун-т, Новосибирск, 2010. - 40 с.

Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.