

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОННОГО ПАВ В
СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ЭТАНОЛ**

Магистерская диссертация

обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001640

Литовец Наталья Леонидовны

Научный руководитель
к.х.н., доцент Глухарева Н.А.

Рецензент
к.х.н., доцент Дробницкая Н.В.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1 Краткая характеристика ПАВ.....	5
1.2 Коллоидно-химические характеристики ПАВ.....	6
1.2.1 Точка Крафта.....	6
1.2.1 Точка помутнения.....	7
1.2.2 Критическая концентрация мицеллообразования.....	7
1.3 Поведение ионогенных ПАВ в смешанных растворителях.....	9
1.4 Теория электропроводности растворов Дебая-Хюккеля-Онзагера.....	16
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	19
2.1 Синтез и очистка додецилсульфата натрия.....	19
2.2 Выделение и очистка додецилсульфата натрия.....	20
2.3 Построение изотерм поверхностного натяжения.....	22
2.4 Построение изотерм электропроводности.....	22
2.5 Построение политерм электропроводности.....	23
2.6 Определение относительной вязкости водно-спиртовых смесей.....	23
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	25
ВЫВОДЫ.....	44
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	45

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – амфифильные соединения, содержащие в структуре молекулы гидрофильную и гидрофобную части. Благодаря такой структуре они способны к образованию агрегатов в растворе, которые называют мицеллами. Это обуславливает применение амфифильных соединений во многих процессах — добыче нефти, стирке, производстве покрытий, флотации, производстве смазок и напылительных составов, а также красок, покрытия поверхностей, например, с целью гидрофобизации или защиты от испарения, в косметической промышленности, в качестве антистатиков, деэмульгаторов. Явление мицеллообразования давно известно, однако по-прежнему актуально для изучения. Поэтому исследования свойств систем на основе поверхностно-активных веществ в зависимости от их состава, от строения компонентов, а также от, температуры, состава растворителя, очень разнообразны.

ПАВ часто применяются в композициях в присутствии спиртов, чаще всего этилового. Водно-спиртовые растворы поверхностно-активных веществ уже давно используются в химическом анализе и в хроматографии. Однако, несмотря на имеющиеся публикации, посвященные изучению водно-спиртовых растворов, свойства таких систем не окончательно изучены. Это объясняет актуальность изучения поведения ПАВ в водно-спиртовых растворах.

Цель работы:

Изучение коллоидно-химических характеристик анионного ПАВ додецилсульфата натрия в смешанном растворителе вода – этанол.

Задачи:

1. Осуществить синтез и очистку додецилсульфата натрия для получения коллоидно-химически чистого образца
2. Определить температурный параметр точки Крафта в водно-спиртовых растворах додецилсульфата натрия

3. Построить изотермы электропроводности растворов додецилсульфата натрия для оценки значения критической концентрации мицеллообразования. Рассчитать энергию Гиббса мицеллообразования в смешанном растворителе вода–этанол.

4. Оценить возможность применения уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера для зависимости электропроводности от концентрации ПАВ в области ниже ККМ в смешанном растворителе.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Краткая характеристика ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Отличительной особенностью структуры поверхностно-активных веществ является их амфифильное строение. Наиболее широко известны соединения, у которых один конец молекулы либо иона является гидрофильным, а другой — гидрофобным. Однако имеется целый ряд соединений, у которых две гидрофильные части расположены на концах молекулы, а гидрофобная — в середине (например, плуроники) или, наоборот, гидрофобные части расположены на концах молекулы, а гидрофильная часть — в середине (препараты типа алкиндиолов).

Гидрофильной частью у ПАВ служат полярные группы, либо ионы, включающие атомы кислорода, серы, азота, фосфора, например, карбоксильная, сульфатная, сульфонатная, сложноэфирная, оксиэтильные группы — $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, и т.п. Гидрофильный фрагмент способствует растворению молекулы ПАВ в воде, а гидрофобная часть — в неполярных растворителях. В системе «водный раствор — газ» амфифильные молекулы и ионы ПАВ ориентируются на поверхности раствора гидрофильной частью в направлении жидкости и гидрофобной к газу. В системе «жидкость — жидкость» гидрофобные части молекулы направлены в сторону менее полярной жидкости, что приводит к снижению межфазного поверхностного натяжения и образованию эмульсий. В системе «жидкость — твердое тело» молекулы могут ориентироваться по-разному, при этом, как и в случае «жидкость — жидкость».

ПАВ удобно классифицировать как анионные, катионные, амфотерные и неионогенные в зависимости от их строения. ПАВ первых трех групп в водном

растворе присутствуют в виде отрицательно либо положительно заряженных амфифильных ионов, а также цвиттер-ионов в случае амфотерных ПАВ [1].

1.2 Коллоидно-химические характеристики ПАВ

1.2.1 Точка Крафта

Исследования водных растворов мицеллообразующих ПАВ показали, что мицеллообразование происходит только выше некоторой температуры T_k , называемой точкой Крафта. Ниже температуры T_k растворимость ПАВ мала и оказывается меньше, чем ККМ [1].

Выше точки Крафта происходит быстрое повышение растворимости, но это происходит за счет перехода вещества в мицеллы при несущественном изменении таких параметров состояния, как концентрация мономеров, химический потенциал, поверхностное натяжение, температура [2].

Точка Крафта характеризуется двумя параметрами: температурный ($t_{кр}$) (точка Крафта) и концентрационный (ККМ_{кр}). Последний равен критической концентрации мицеллообразования при температуре $t_{кр}$.

Для начала мицеллообразования в растворе ПАВ необходима температура выше $t_{кр}$, кроме того, концентрация должна быть выше ККМ. Если температура кипения растворителя равна или меньше $t_{кр}$, то мицеллообразование не может произойти в данном растворителе. Таким образом, поверхностно-активное вещество находится в ионно-молекулярной форме. Также мицеллообразование невозможно при температуре ниже $t_{кр}$. Исключение составляют случаи наличия в растворе ПАВ метастабильных переохлажденных мицелл. Структура ПАВ, растворителя, наличие электролитов в растворе определяют значение точки Крафта [3].

Для определения температурного параметра точки Крафта (температуры начала мицеллообразования) был предложен метод электропроводности. Он основан на измерении удельной электропроводности раствора, находящегося в

равновесии с гидратированным твердым ПАВ, по мере его нагревания. Начало резкого роста электропроводности соответствует резкому увеличению растворимости, обусловленному началу мицеллообразования в растворе. Фиксируют температуру начала этого роста, которая и является точкой Крафта. Метод считается достаточно точным, прост и удобен в исполнении, не требует большого расхода реактива. Однако, одна политерма позволяет определить только температурный параметр точки Крафта.

Для неионогенных веществ существует параметр точка помутнения, соответствующий верхнему температурному пределу мицеллообразования, причем при более высоких температурах система ПАВ – растворитель теряет устойчивость и расслаивается на две макрофазы.

1.2.1 Точка помутнения

Температура, при которой изотропный раствор ПАВ становится непрозрачным, известна как точка помутнения. Обычно проявление такого феномена, который по своей сути эквивалентен термодинамической критической точке, можно наблюдать для неионогенных ПАВ. Мутность возрастает из-за взаимодействия между мицеллами (взаимопритягивания). При более высоких температурах имеет место фазовое разделение на водообогатенную фазу и фазу, обогащенную ПАВ [4].

1.2.2 Критическая концентрация мицеллообразования

Важнейшим представителем лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные дисперсии некоторых ПАВ, в которых наряду с отдельными молекулами присутствуют коллоидные частицы (мицеллы) – ассоциаты молекул ПАВ с достаточно большим числом агрегации (числом молекул в мицелле) $m = 20-100$ и более. При образовании таких мицелл в полярном растворителе (воде)

углеводородные цепи молекул ПАВ объединяются в углеводородное ядро, а гидратированные полярные группы, обращенные в сторону водной фазы, образуют гидрофильную оболочку (рис.1.1).

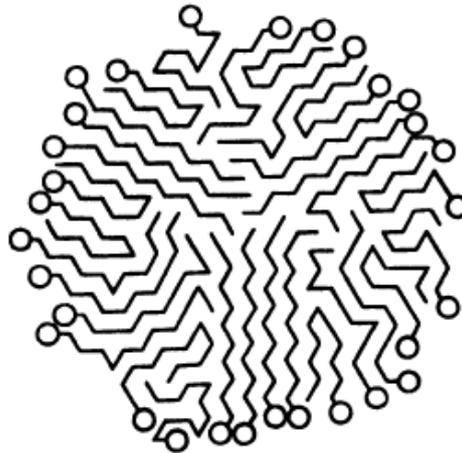


Рис. 1.1. Схематическое изображение мицеллы ПАВ в воде

Благодаря гидрофильности наружной оболочки, экранирующей углеводородное ядро от контакта с водой, поверхностное натяжение на границе мицелла - среда оказывается сниженным до значений $\sigma \leq \sigma_c$, что обуславливает термодинамическую устойчивость мицеллярных систем относительно макрофазы ПАВ.

Способностью к мицеллообразованию обладают не все ПАВ, а только те, которые имеют оптимальное соотношение между гидрофобной (углеводородный радикал) и гидрофильной (полярная группа) частями, что определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). К мицеллообразующим ПАВ относятся натриевые и аммониевые соли жирных кислот с длиной цепи C_{12-20} , алкилсульфаты, алкилбензолсульфонаты и другие синтетические ионогенные и неионогенные ПАВ. Истинная растворимость, т. е. равновесная концентрация вещества, находящегося в водном растворе в молекулярной (или ионной) форме, для таких ПАВ невелика и составляет для ионогенных ПАВ сотые или тысячные доли кмоль/м³, а для неионогенных — может быть еще на один-два порядка ниже.

Концентрацию c_k , выше которой начинается мицеллообразование, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Резкое изменение

свойств системы ПАВ – вода вблизи ККМ позволяет по точкам излома концентрационных зависимостей многих физико-химических величин с большой точностью определять значения ККМ [1].

Критическая концентрация мицеллообразования может быть определена большим числом разнообразных методов. Методы исследований этого показателя можно разделить на два типа. К первому принадлежат методы, при которых критическая концентрация мицеллообразования вызывает внезапные изменения другого параметра (например, при измерениях электропроводности и поверхностного натяжения). Ко второму типу относятся методы, основанные на появлении мицелл (солюбилизация и адсорбция красителей).

В число методов установления ККМ входят методы самодиффузии, солюбилизации, проводимости, турбидиметрии, осмотического давления, поверхностного натяжения, метод ПАВ-селективных электродов и флуоресцентный метод. На практике во всех методах строится функция получаемой величины от концентрации ПАВ или логарифма концентрации ПАВ. Далее ККМ определяется по точке перегиба [4].

1.3 Поведение ионогенных ПАВ в смешанных растворителях

В статье [5] методами зондовой флуоресцентной спектроскопии и кондуктометрии изучено влияние добавок этанола и пропанола-1 на мицеллообразование тетрадецилсульфата натрия в водных растворах. Определена критическая концентрация мицеллообразования, рассчитаны количественные характеристики мицелл и термодинамические параметры мицеллообразования. Показано, что в присутствии 5–15 об. % этанола и 5–10 об. % пропанола-1 критическая концентрация мицеллообразования меньше, чем в водном растворе, и формируются смешанные мицеллы сферической формы с размером и числами агрегации меньшими, чем в отсутствие спирта. Установлено, что в отличие от водного раствора, в смешанных растворителях в свободной энергии

мицеллообразования тетрадецилсульфата натрия преобладает энтальпийный фактор.

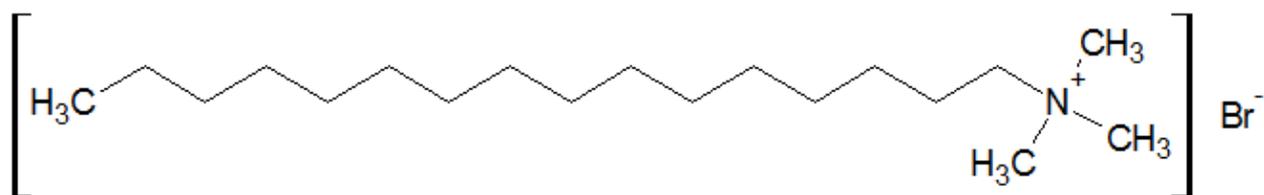
В настоящее время актуальным является исследование поведения амфифильных соединений в смешанных растворителях, что обусловлено их частым применением в практике, например, они используются в некоторых методах анализа. Давно известно применение водно-спиртового раствора цетилпиридиний хлорида в методе двухфазного титрования для определения содержания анионных ПАВ [6]. Описано применение гексадецилтриметиламмоний бромида применяется в системах вода–этанол в обращенно-фазовой хроматографии, где он используется как компонент подвижной фазы [7].

В следующей работе [8] осуществлено моделирование агрегации цетилтриметиламмоний бромида в водном и смешанном растворителе (вода–этанол) с использованием метода диссипативной динамики частиц. Рассчитано изменение энергии для углеводородных «хвостов» цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) после смешивания с растворителем. Результаты такого моделирования показали, что длинноцепочечные углеводородные радикалы ЦТАБ с этанолом взаимодействуют сильнее, чем с водой, чем можно объяснить и закономерности, наблюдаемые в экспериментальных данных. Примененный подход позволил объяснить меньшую склонность ПАВ к образованию мицелл в этаноле, что демонстрируется на опыте значительным увеличением ККМ в спирте по сравнению с водой (от 0,9 до 240 ммоль/л).

Общеизвестно, что при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя уменьшается и степень диссоциации электролитов [9]. В связи с этим следовало бы ожидать, что и степень диссоциации как самого ионогенного ПАВ, так и его мицелл будут тоже уменьшаться. По-видимому, полученный результат связан с неточностью метода расчета степени диссоциации мицелл по отношению наклонов изотермы электропроводности. Далее в этой же работе на основании температурной зависимости ККМ термодинамические функции мицеллообразования в водно-спиртовых смесях, а именно: свободная энергия

Гиббса, энтальпия и энтропия. Энергия Гиббса отрицательна и при увеличении содержания спирта, зависимость от температуры незначительна. Получено, что процесс мицеллообразования экзотермический (энтальпия мицеллообразования в диапазоне -28 -48 кДж/моль), причем энтальпийный фактор является преобладающим при всех изученных соотношениях вода-спирт. При этом изменение энтропии в результате процесса становится все более отрицательной при увеличении содержания спирта.

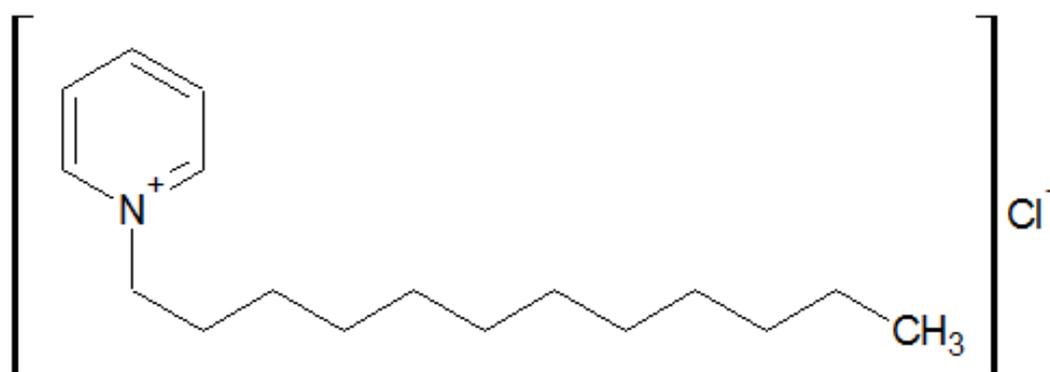
Большая часть работ посвящена катионным ПАВ в смешанных растворителях. В работе [10] исследована агрегация цетилтриметиламмоний бромида в воде и системе вода–этиловый спирт.



Цетилтриметиламмоний бромид

С использованием метода тушения флуоресценции экспериментально установлены значения критической концентрации мицеллообразования, а также число агрегации ПАВ в смешанном растворителе вода – этанол при различном содержании последнего (от 0 до 100 об. %). Было выявлено, что с ростом объемной доли спирта увеличивалось значение ККМ и напротив уменьшалось число агрегации ПАВ. Влияние этанола на образование агрегатов ПАВ в растворе заключается в разрушении структуры мицелл. С помощью уравнений теории функционала плотности рассчитано распределение плотности заряда в молекуле ПАВ и что изменением содержания спирта в растворителе можно регулировать распределение мицелл по размерам.

Авторы работы [11] исследовали агрегацию додецилпиридиний хлорида в смешанном растворителе водна–спирт. Изучено влияние температуры и соотношения этанол – вода.



Додецилпиридиний хлорид

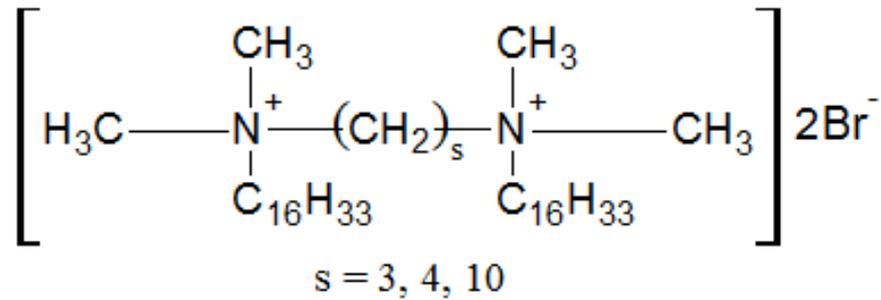
Для определения ККМ и степени связывания противоионов использован кондуктометрический метод. При этом степень ионизации мицелл в смешанном растворителе рассчитывали по отношению тангенсов углов наклона изотерм удельной электропроводности в области выше и ниже ККМ. С использованием указанного метода установлено, что как ККМ, так и степень диссоциации мицелл тем выше, чем выше содержание этанола и выше температура. Что касается температуры, то полученный результат закономерен. Однако, полученный результат об изменении степени ионизации мицелл вызывает сомнение.

В работе [12] изучено мицеллообразование цетилтриметиламмоний бромида водных растворах при добавлении этандиола и этанола в качестве соразтворителей. Получены результаты, аналогичные таковым в предыдущей публикации. Механизм действия спирта в мицеллярном растворе ПАВ заключается в распределении его между мицеллами и растворителем с образованием смешанных мицелл ПАВ–спирт. Авторы считают, что при добавлении указанных спиртов понижается как диэлектрическая проницаемость, так и степень структурирования, при этом мицеллы увеличиваются. Молекулы добавленных спиртов, располагаясь на поверхности мицелла-раствор, способствуют уменьшению отталкивания между заряженными концевыми полярными группами ПАВ (в рассматриваемом случае положительными) благодаря увеличению ионной силы окружающего раствора. В

то же время уменьшаются и гидрофобные взаимодействия между гидрофобными «хвостами» ПАВ, таким образом, склонность к мицеллообразованию уменьшается. Увеличение энтропии, которое способствует агрегации, становится все менее выраженным при введении этанола и этиленгликоля, деструктурирующих воду. Поэтому для появления мицелл требуется более высокая концентрация ПАВ в растворе, то есть ККМ возрастает.

Работа [13] посвящена исследованию термодинамики мицеллообразования в водных и водно-спиртовых смесях катионных ПАВ с длинным углеводородным радикалом, а именно, бромидов докозил-, эйкозил- и октадецилтриметиламмония ($C_{22}TABr$, $C_{20}TABr$ и $C_{18}TABr$), а также бромидов докозилэтоксидиметиламмония ($C_{22}(OH)DABr$) и докозилбензилдиметиламмония ($C_{22}BzDABr$). Авторами использован метод статического светорассеяния. По результатам рассчитаны термодинамические функции мицеллообразования. Следует отметить, однако, что при расчетах не учитывалось связывание противоионов мицеллами. Результаты показали, что в изученном диапазоне концентраций все термодинамические функции мицеллообразования отрицательны. Таким образом, мицеллообразование в основном определяется энтальпийным фактором и лишь частично энтропийным. Энтропийный вклад в энергию Гиббса возрастает по мере увеличения содержания воды в системе. Для каждого из перечисленных выше ПАВ установлено критическое содержание воды в смешанном растворителе, при котором происходит переход от поведения, обусловленного энтальпийным вкладом, к поведению, когда определяющим становится энтропийный фактор.

Авторами [14] исследовано мицеллообразование так называемых джеммини-ПАВ в 10% -ном (по объему) водном растворе этиленгликоля при 300 К и использованием тензиометрии и кондуктометрии. В качестве ПАВ взят алкадиенил- α,ω -бис(цетилтриметиламмоний бромид) ($C_{16-s}-C_{16,2}Br^-$ где $s = 3, 4, 10$) было изучено



Alkanediyl- α,ω -bis(cetyldimethylammonium bromide)

Выбор состава растворителя обусловлен тем, что некоторые джеммини-ПАВ нерастворимы в воде. В то же время этиленгликоль образует сеть водородных связей аналогично воде, другие характеристики, подобные воде, в частности достаточно высокую диэлектрическую проницаемость. Как и в большинстве подобных исследований определены значения ККМ, рассчитаны степень ионизации мицелл, Гиббсовская адсорбция и минимальная площадь, приходящаяся на молекулу в поверхностном слое, кроме того, энергия Гиббса адсорбции джеммини-ПАВ в присутствии неорганических солей (хлорида, бромида, иодида натрия), рассчитаны термодинамические функции мицеллообразования. Установлено, что значения ККМ, а также степени ионизации мицелл существенно уменьшаются в присутствии указанных неорганических солей.

Влияние N-метилацетамида в качестве соразтворителя на мицеллообразование анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия и катионного цетилтриметиламмоний бромида в водном растворе при различных температурах (298.15-313.15 K) описано в работе [15]. В качестве экспериментального метода использована кондуктометрия. ККМ додецилсульфата натрия уменьшается, а ККМ цетилтриметиламмоний бромида увеличивается с ростом содержания N-метилацетамида в смеси с водой. С использованием традиционных методов расчета термодинамических функций мицеллообразования по экспериментальным данным найдены стандартные изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса с учетом степени

связывания противоионов. Получено, что для обоих ПАВ мицеллообразование в смешанном растворителе вода–N-метилацетамид обусловлено энтропийным фактором, но последний существенно больше для катионного ПАВ.

В более ранней работе [16] исследована самоассоциация некоторых катионных ПАВ на основе измерений растворимости ПАВ и электропроводности растворов с использованием этиленгликоля, муравьиной кислоты и формамида.

Мицеллообразование бинарной смеси цетилтриметиламмоний бромида и неионогенного ПАВ (TWEEN 20) в присутствии 10% спирта (метанола, этанола, пропанола, бутанола) в интервале температур 20–40 °С рассмотрено в статье [21]. На основании экспериментальных данных ККМ, полученных по поверхностному натяжению и электропроводности, рассчитаны значения параметра межмолекулярного взаимодействия. Показано, что ККМ смеси ЦТАБ и TWEEN 20 существенно зависит от строения добавленного спирта, точнее от числа атомов углерода в спирте: чем длиннее углеводородная цепь спирта, т.е. чем более гидрофобен спирт, тем заметнее уменьшается ККМ.

Работа [17] посвящена термодинамическому моделированию агрегации бромида цетилтриметиламмония в смешанном растворителе этанол–вода. Авторы показывают, что значения ККМ и числа агрегации ЦТАБ в смешанном растворителе можно предсказать на основании известной термодинамической модели Нагараяна. Расчётные значения ККМ в смешанном растворителе и распределение мицелл по размеру согласуются с экспериментальными данными. Следует отметить, что с ростом содержания этанола ККМ очень существенно, а числа агрегации наоборот уменьшаются (например, в чистой воде – 60, а в 80%-ном спирте – примерно 10). Рассчитанные значения энергии Гиббса процесса агрегации показали, что присутствие этанола значительно влияет на свободную энергию переноса гидрофобных углеводородных радикалов ПАВ в мицеллы, а также на поверхностную энергию границы ядро–растворитель и на энергию ионного взаимодействия концевых полярных групп.

1.4 Теория электропроводности растворов Дебая-Хюккеля-Онзагера

На основе электростатической теории сильных электролитов Дебай, Хюккель и Онзагер получили выражение для молярной электрической проводимости предельно разбавленных растворов сильных электролитов. Изменение молярной электрической проводимости растворов сильных электролитов с изменением концентрации электролита объясняется торможением движения ионов в электрическом поле из-за из электростатического взаимодействия. С увеличением концентрации раствора ионы сближаются и электростатическое взаимодействие между ними возрастает. При этом учитываются два эффекта, вызывающих электростатическое взаимное торможение ионов: электрофоретический и релаксационный.

Электрофоретический эффект заключается в том, что в водной среде все ионы гидратированы и под действием внешнего электрического поля движутся в противоположных направлениях. Таким образом, движение ионов какого-либо знака будет происходить в среде, перемещающейся в противоположном направлении. Сила трения пропорциональна скорости движения. Уменьшение электрической проводимости должно быть пропорционально электрофоретической силе трения.

Релаксационный эффект связан с существованием ионной атмосферы и ее влиянием на движение ионов. При перемещении под действием внешнего электрического поля центральный ион выходит из центра ионной атмосферы, которая вновь воссоздается в новом положении иона. Образование и разрушение ионной атмосферы протекает с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации. Это время может рассматриваться как величина, обратная константе скорости создания или разрушения ионной атмосферы. Время релаксации зависит от ионной силы раствора, его вязкости и диэлектрической проницаемости. Для водного раствора одно-одновалентного электролита время релаксации τ выражается соотношением

$$\tau = \frac{1}{c} 10^{-10} [c] \quad (1.1),$$

где c - концентрация электролита, моль/л.

Для 0,1 моль/л раствора NaCl $\tau = 10^{-9}$ с, для 0,01 моль/л раствора $\tau = 10^{-7}$ с.

Это показывает, что ионная атмосфера воссоздается не мгновенно. Следовательно, при движении центрального иона под действием электрического поля заряд ионной атмосферы позади него больше, чем впереди. Возникающие при этом электрические силы притяжения тормозят движение иона. Этот эффект торможения назван релаксационным.

Если изменение молярной электрической проводимости, связанное с электрофоретическим эффектом, обозначить через $\Delta\Lambda_1$, а с релаксационным эффектом – через $\Delta\Lambda_2$, то электрическая проводимость при концентрации c выразится уравнением

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (\Delta\Lambda_1 + \Delta\Lambda_2) \quad (1.2)$$

Дебай и Хюккель получили выражения для $\Delta\Lambda_1$ и $\Delta\Lambda_2$. Их расчеты были уточнены Онзагером, который принял во внимание, что движение ионов совершается не по прямой линии [18].

Вычислив величины тормозящих сил, Онзагер вывел расчетное уравнение для электропроводности, отвечающее второму приближению теории Дебая — Хюккеля, получившее название предельного закона Онзагера [19,20,9].

$$\lambda = \lambda^{\infty} - [A\lambda^{\infty} + B] \frac{\sqrt{I}}{1 + D\alpha\sqrt{I}}, \quad (1.3)$$

$$\text{где } D = \left(\frac{2e^2 N_A}{\epsilon k T} \right)^{1/2}$$

$$A = \frac{|z_+ z_-| F^3 q}{3\pi N_A (2\epsilon RT)^2 (1 + \sqrt{q})}$$

$$B = \frac{(z_+ + |z_-|) F^3}{6\pi N_A \eta} \left(\frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2}$$

$$q = \frac{|z_+ z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda^{\infty+} + \lambda^{\infty-}}{|z_-| \lambda^{\infty+} + z_+ \lambda^{\infty-}}$$

I – ионная сила раствора, моль/л;

ε – диэлектрическая проницаемость растворителя;

e — заряд электрона;

k — постоянная Больцмана;

R — универсальная газовая постоянная;

η — динамическая вязкость растворителя, Пуаз;

α — «эффективный средний ионный диаметр»;

N_A — постоянная Авогадро;

T — температура, К;

После подстановки численных значений получаем уравнение:

$$\lambda = \lambda^\infty - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 |Z_1 Z_2| q \lambda^\infty}{(\varepsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25 (|z_1| + |z_2|)}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{I} \quad (1.4)$$

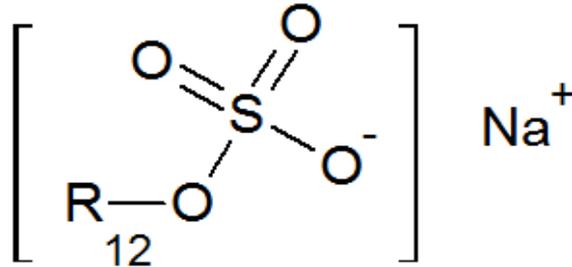
При подстановке констант для 1–1 валентных электролитов предельный закон Онзагера для электропроводности преобразуется к виду:

$$\lambda = \lambda^\infty - \left[\frac{8,2 \cdot 10^5 \lambda^\infty}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{8,24 \cdot 10^{-4}}{\eta (\varepsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (1.5)$$

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез и очистка додецилсульфата натрия

В качестве объекта исследования нами было выбрано хорошо известное ПАВ – додецилсульфат натрия.



Образец для исследования синтезировали самостоятельно, затем очищали до необходимой степени чистоты.

Додецилсульфат натрия получали известным способом [9] путем сульфатирования додецилового спирта концентрированной кислотой с последующей нейтрализацией сульфозэфиров раствором гидроксида натрия:



В работе использовали следующие реактивы и посуду:

- Спирт додециловый $C_{12}H_{26}O$, марка «Ч»
- H_2SO_4 кислота серная концентрированная марка «ХЧ», плотность $1,83 \text{ г/см}^3$, ГОСТ 4204-77
- $NaOH$ реактив марки «ЧДА», ГОСТ 4328-77
- Стакан химический термостойкий вместимостью 1 дм^3
- Капельная воронка на 250 см^3
- Баня водяная
- Мешалка механическая
- Термометр ртутный $0-50^\circ\text{C}$

Сульфатирование.

Расчет реактивов для синтеза вели на 100 г додецилового спирта. Для синтеза требуется, чтобы мольное соотношение «спирт – кислота» составляло 1:5.

В термостойкий стакан вместимостью 1 дм³ вносили 100 г расплавленного додецилового спирта. Ставили стакан в водяную баню. В стакан помещали ртутный термометр, механическую мешалку, над ним устанавливали капельную воронку, которые закрепляли на штативе. В капельную воронку вносили 263г концентрированной серной кислоты. В спирт из капельной воронки медленно по каплям приливали кислоту при непрерывном перемешивании. Скорость подачи кислоты регулировали так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 35°C. В результате реакции смесь нагревается. Для поддержания необходимой температуры в водяную баню добавляли лед. После введения всей кислоты перемешивание продолжали еще 10-15 мин.

Нейтрализация сульфомассы.

Полученную сульфомассу охлаждали до комнатной температуры, затем приливали в стакан рассчитанное количество 20% раствора NaOH небольшими порциями при непрерывном перемешивании так, чтобы температура не превышала 25-30°C. Для охлаждения вносили кусочки льда в стакан с реакционной смесью. Когда объем смеси превысил вместимость стакана, массу перелили в пластиковую емкость объемом 5 дм³ и продолжили нейтрализацию при перемешивании до тех пор, пока pH не достигла приблизительно 7. Контроль pH осуществляли с помощью универсальной индикаторной бумаги.

2.2 Выделение и очистка додецилсульфата натрия

Сушка сульфомассы. Полученную пасту разливали в кристаллизаторы и оставляли сушиться при комнатной температуре до полного испарения жидкости, закрыв от попадания пыли и других загрязнителей фильтровальной бумагой. В результате получили твердое вещество белого цвета.

Для удаления сульфата натрия, образовавшегося в при нейтрализации избытка серной кислоты гидроксидом натрия, обрабатывали твердый продукт горячим этиловым спиртом. Для этого твердый продукт переносили порционно в термостойкий стакан на 1 дм³, заливали небольшими порциями (около 200 мл) количеством этилового спирта. Стакан помещали в водяную баню. Выдерживали при температуре 60°C смесь около 30-40 мин, не доводя до кипения, затем декантировали от осадка сульфата. Горячий декантат представлял собой спиртовой раствор желтого цвета, содержащий целевой продукт и непрореагировавший спирт. Осадок сульфата повторно смешивали со спиртом, выдерживали в тех же условиях, затем фильтровали горячий раствор с помощью водяного вакуумного насоса через воронку Бюхнера. Через тот же фильтр пропускали предварительно нагретый до температурвы 60-70°C декантат. Весь полученный фильтрат разливали в контейнеры, выдерживали несколько суток в холодильнике до полного выпадения кристаллов додецилсульфата натрия. Выпавшие кристаллы отфильтровывали через воронку Бюхнера, используя «синий» фильтр.

Полученные кристаллы додецилсульфата натрия подвергали пятикратной перекристаллизации из спирта, после чего снимали изотерму поверхностного натяжения. Так как на изотерме наблюдался глубокий минимум, образец додецилсульфата обрабатывали неоднократно ацетоном для экстракции остаточных количеств додеканола. Для этого порцию додецилсульфата натрия заливали ацетоном и оставляли на несколько суток, периодически помешивая, затем сливали растворитель и доливали чистый ацетон. Цикл повторяли до достижения нужной степени чистоты, проводя ее контроль путем снятия изотерм поверхностного натяжения образца.

Полученный продукт хранили в эксикаторе.

2.3 Построение изотерм поверхностного натяжения

Определение поверхностного натяжения производили по методу отрыва кольца с помощью тензиометра Kruss.

Навеску додецилсульфата натрия, рассчитанную таким образом, чтобы концентрация превышала значение ККМ в два-три раза, взвешивали на аналитических весах (до 0,0001 г) в стакане объемом 50 см³, растворяли в бидистиллированной воде, затем количественно переносили в колбу объемом 50 см³, доводили до метки водой. Далее последовательным разбавлением в два раза получали серию из девяти растворов.

Поверхностное натяжение растворов определяли, начиная с воды, далее с самого разбавленного раствора, постепенно переходя к самому концентрированному. Температура при измерении составляла (21±1°C).

Всю используемую посуду, а также кювету для тензиометра мыли хромовой смесью, затем ополаскивали дистиллированной и бидистиллированной водой. Контролировали поверхностное натяжение бидистиллированной воды, которое составляло (72,5-73 мН/м).

2.4 Построение изотерм электропроводности

Удельную электропроводность растворов определяли с помощью кондуктометра SevenMulti (Mettler Toledo). Электропроводность бидистиллированной воды, а также приготовленных водно-спиртовых смесей не превышала 2 мкСм/см.

Для получения изотермы электропроводности готовили водный или водно-спиртовой раствор додецилсульфата натрия в мерной колбе на 25 см³ из навески так, чтобы концентрация превышала ККМ примерно в три раза. Переносили раствор в цилиндр объемом 25 см³, погружали датчик в раствор и определяли электропроводность. Затем одной пипеткой отбирали 5 см³ раствора, другой

приливали 5 см³ бидистиллированной воды или водно-спиртовой смеси, перемешивали и определяли электропроводность. Данную операцию повторяли, пока электропроводность не достигала около 10 мкСм/см. Измерения также проводили при комнатной температуре (21±1°C).

2.5 Построение полиTERM электропроводности

Для построения полиTERM электропроводности навеску додецилсульфата натрия, взятую так, чтобы концентрация раствора была примерно в три раза выше значения ККМ, растворяли в стакане в воде либо водно-спиртовой смеси, затем количественно переносили в колбу на 25 см³. Полученный раствор переливали в стакан на 50 см³, закрывали пленкой и помещали в холодильник на сутки. Далее измеряли электропроводность охлажденного раствора в равновесии с выпавшими кристаллами додецилсульфата натрия. Скорость нагрева раствора составляла около 0,5°C в минуту. Для обеспечения малой скорости нагрева раствора при температурах, значительно ниже комнатной, стакан с раствором помещали в тару, наполненную льдом.

2.6 Определение относительной вязкости водно-спиртовых смесей

Относительную вязкость водно-спиртовых смесей определяли с помощью капиллярного вискозиметра с диаметром капилляра 0,73 мм.

Вискозиметр мыли хромовой смесью, далее ополаскивали дистиллированной и бидистиллированной водой. Готовили водно-спиртовые смеси с объемными соотношениями вода-спирт 95:5, 90:10 и 85:15. В прибор заливали ровно 25 см³ жидкости, с помощью груши набирали в верхний сосуд вискозиметра и определяли время истечения. Измерения производили пять раз для каждой смеси, после чего за результат брали среднее значение. Результаты приведены в таблице 2.1.

Относительную вязкость растворов рассчитывали по формуле:

$$\frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho} \cdot \frac{\tau_{\text{H}_2\text{O}}}{\tau} \quad (2.1),$$

где

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ – динамическая вязкость воды, Па·с;

η – динамическая вязкость водно-спиртовой смеси, Па·с;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды, г/см³;

ρ – плотность раствора, г/см³;

$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – время истечения воды, с;

τ – время истечения раствора, с.

Таблица 2.1.

Среднее время истечения жидкости и относительная вязкость водно-спиртовых смесей

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3.1-3.2 представлены изотермы поверхностного натяжения додецилсульфата натрия, соответствующие стадиям очистки данного продукта, снятые при $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

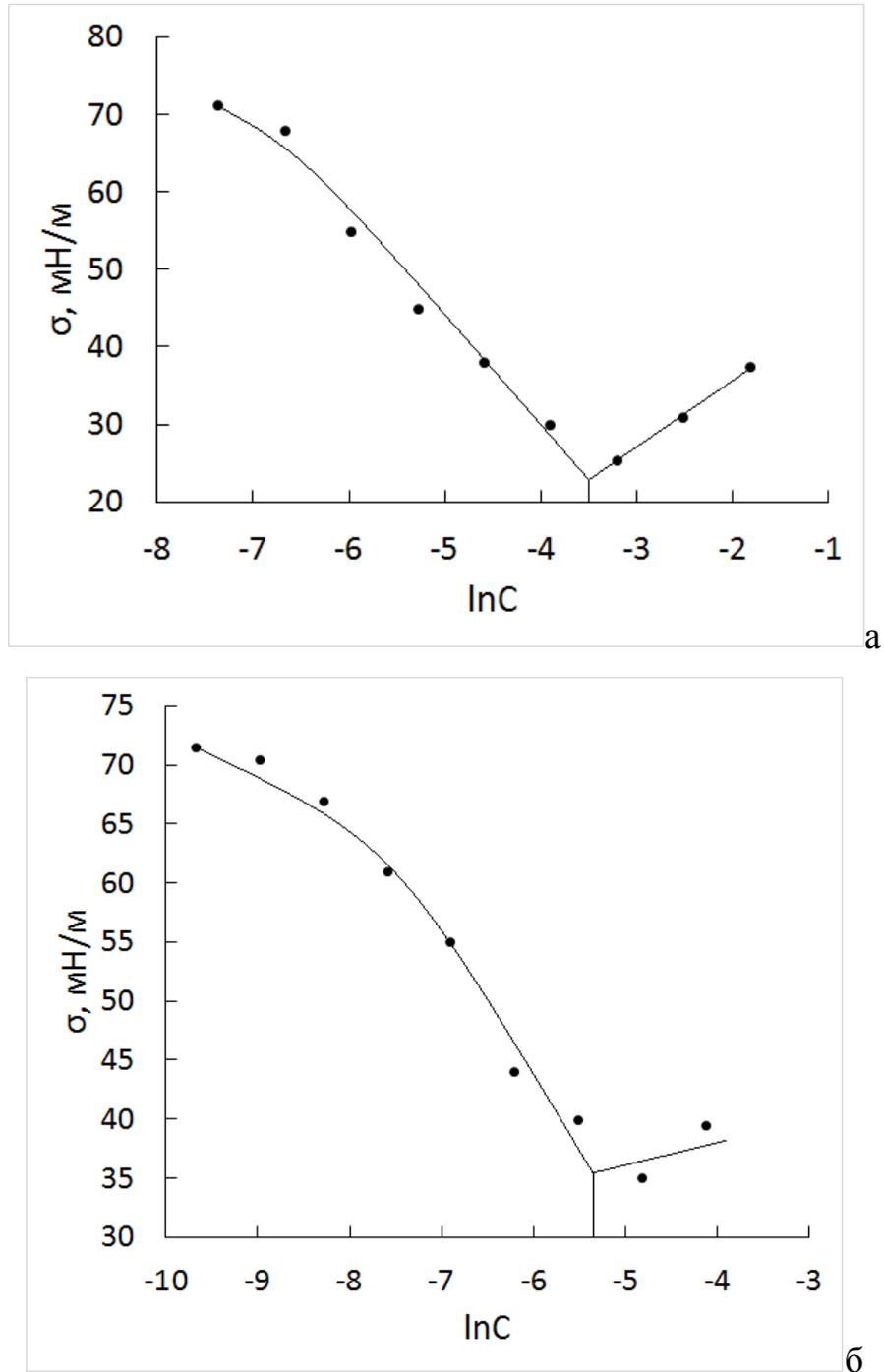


Рис. 3.1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия (а,б) на разных стадиях очистки

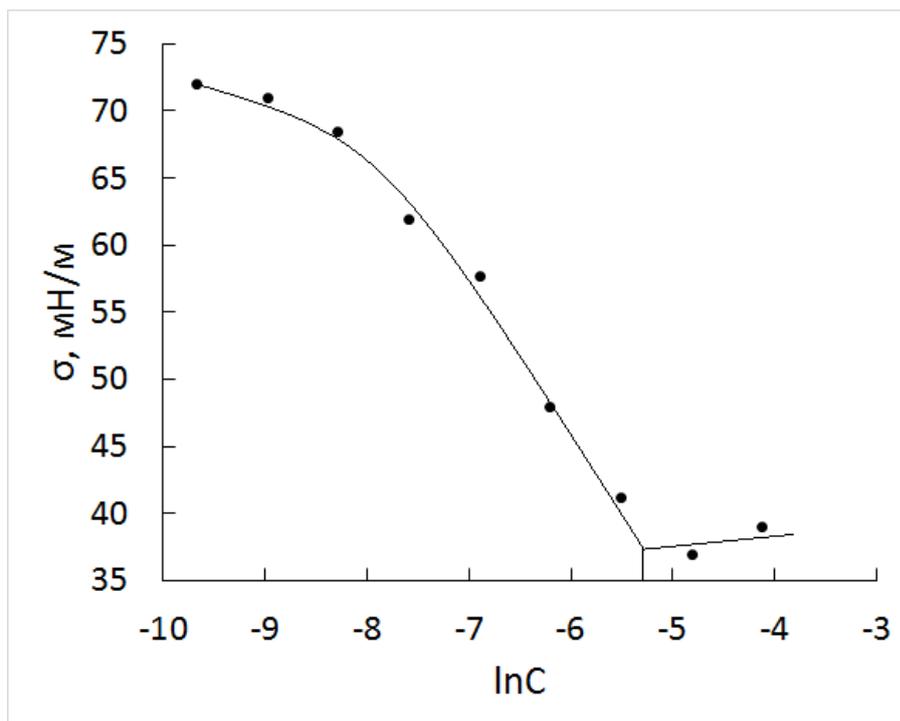


Рис. 3.2. Изотерма поверхностного натяжения чистого додецилсульфата натрия

Можно видеть, что минимум на изотермах уменьшается постепенно при переходе от первой изотермы к третьей, что объясняется постепенной очисткой продукта от органических примесей. Далее именно этот образец был использован для изучения особенностей водно-спиртовых растворов.

Для определения влияния добавок спирта на температурный параметр точки Крафта была получена серия политерм электропроводности, изображенных на рис.3.3-3.6. Политерма для водного раствора додецилсульфата натрия хорошо согласуется с литературными данными. При введении спирта абсолютное значение удельной электропроводности уменьшаются по сравнению с водным раствором, однако скачок электропроводности, обусловленный резким ростом растворимости с образованием, по-видимому, мицелл, остается хорошо выраженным. Вид политерм остается прежним, на них хорошо фиксируется температура Крафта и температура полного растворения додецилсульфата натрия. Следует отметить, что температура полного растворения при увеличении содержания спирта и при одинаковом содержании ПАВ в растворе ($24 \cdot 10^{-3}$ моль/л) снижается от 13 до $6,5^{\circ}\text{C}$.

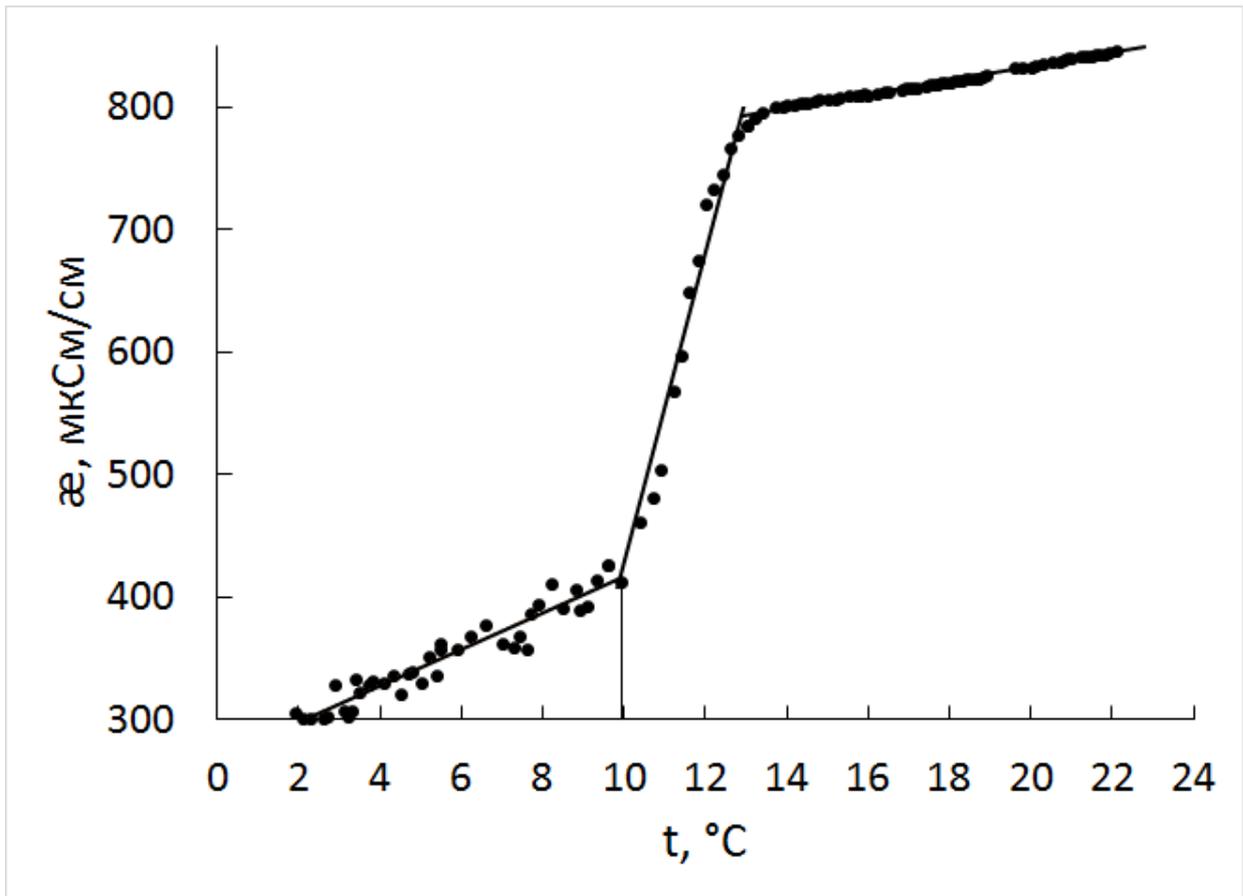


Рис. 3.3. Политерма водного раствора додецилсульфата натрия

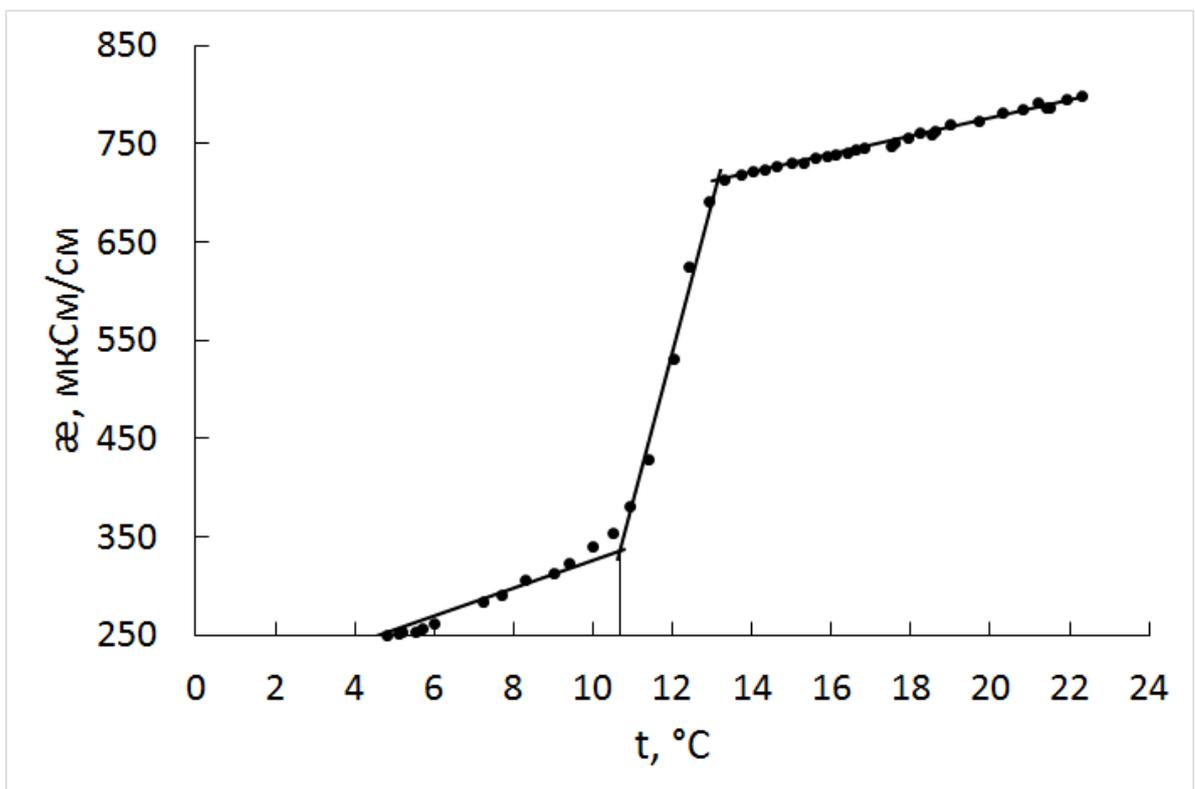


Рис. 3.4. Политерма водно-спиртового (95:5) раствора додецилсульфата натрия

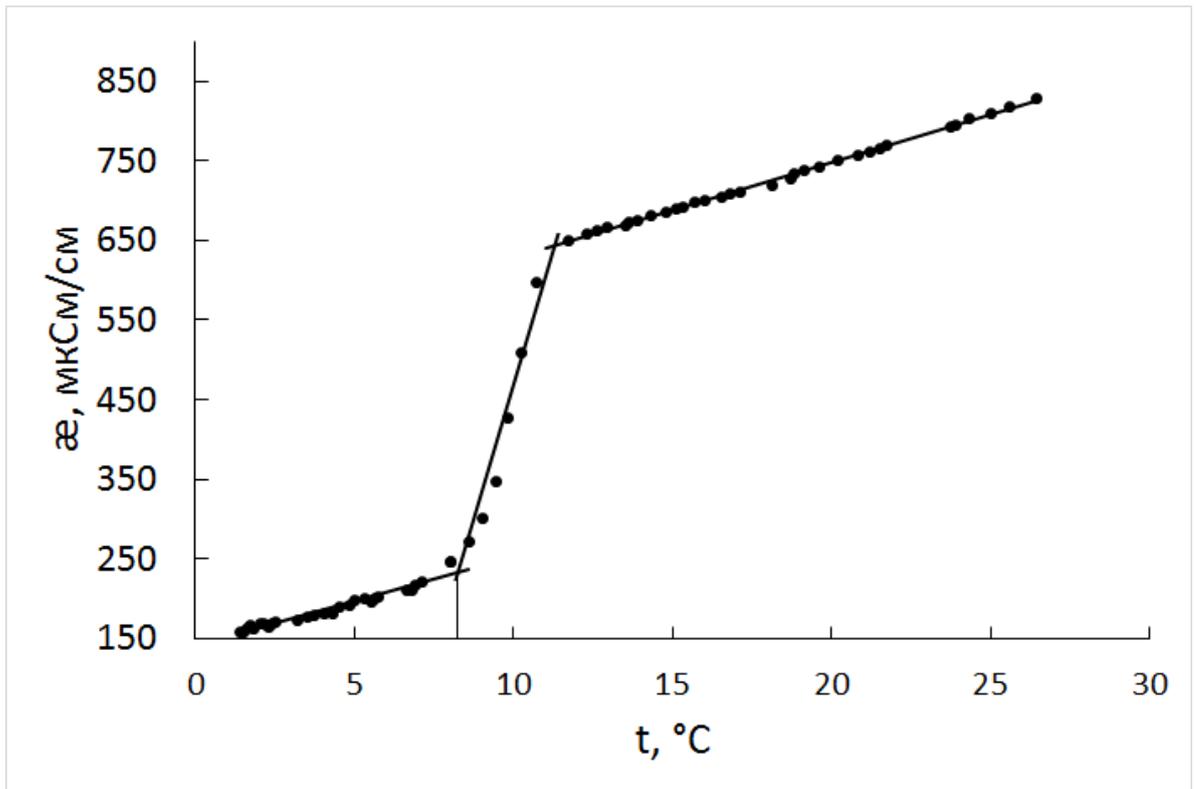


Рис. 3.5. Политерма водно-спиртового (90:10) раствора додецилсульфата натрия

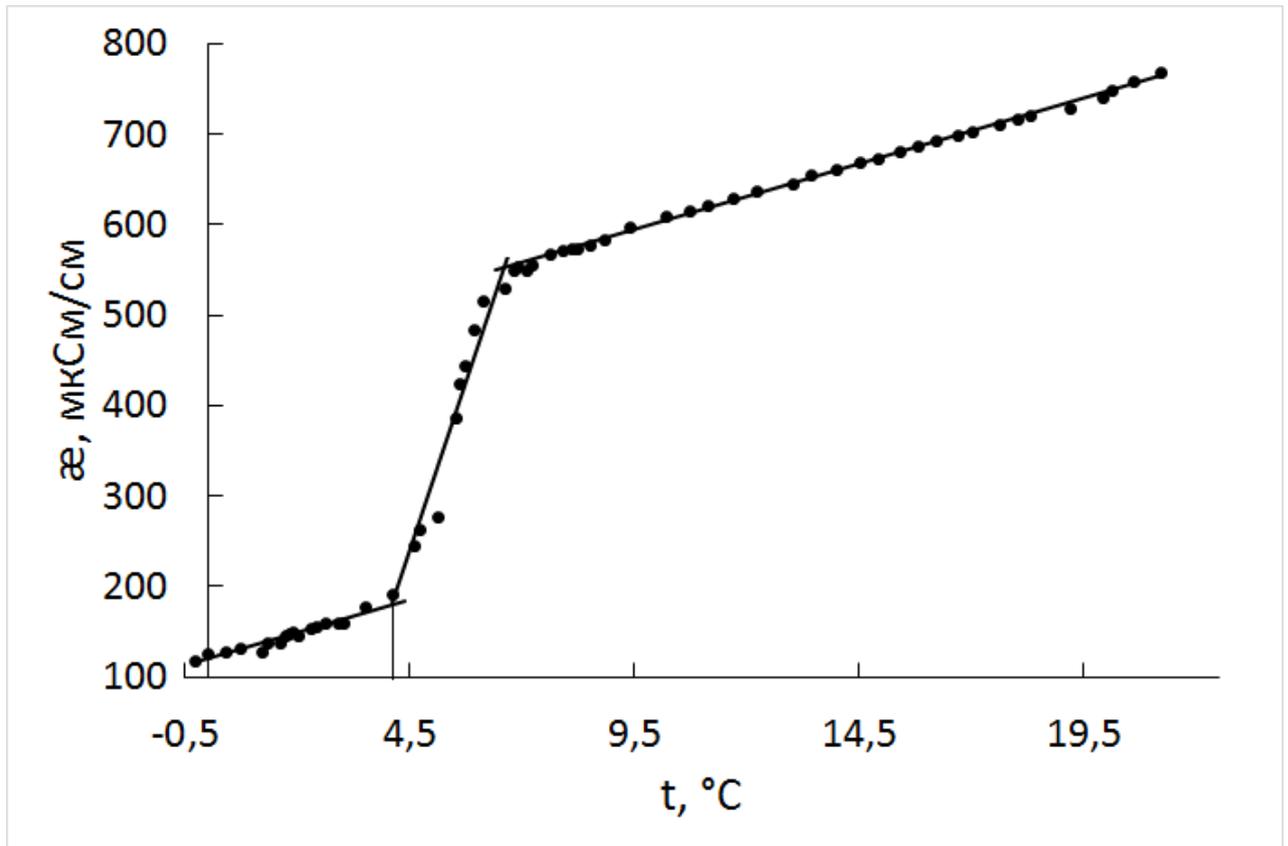


Рис. 3.6. Политерма водно-спиртового (85:15) раствора додецилсульфата натрия

В таблице 3.1 приведены полученные значения точки Крафта.

Таблица 3.1

Значения точки Крафта политерм электропроводности

При увеличении содержания спирта точка Крафта имеет тенденцию снижаться, что проиллюстрировано на рис.3.7.

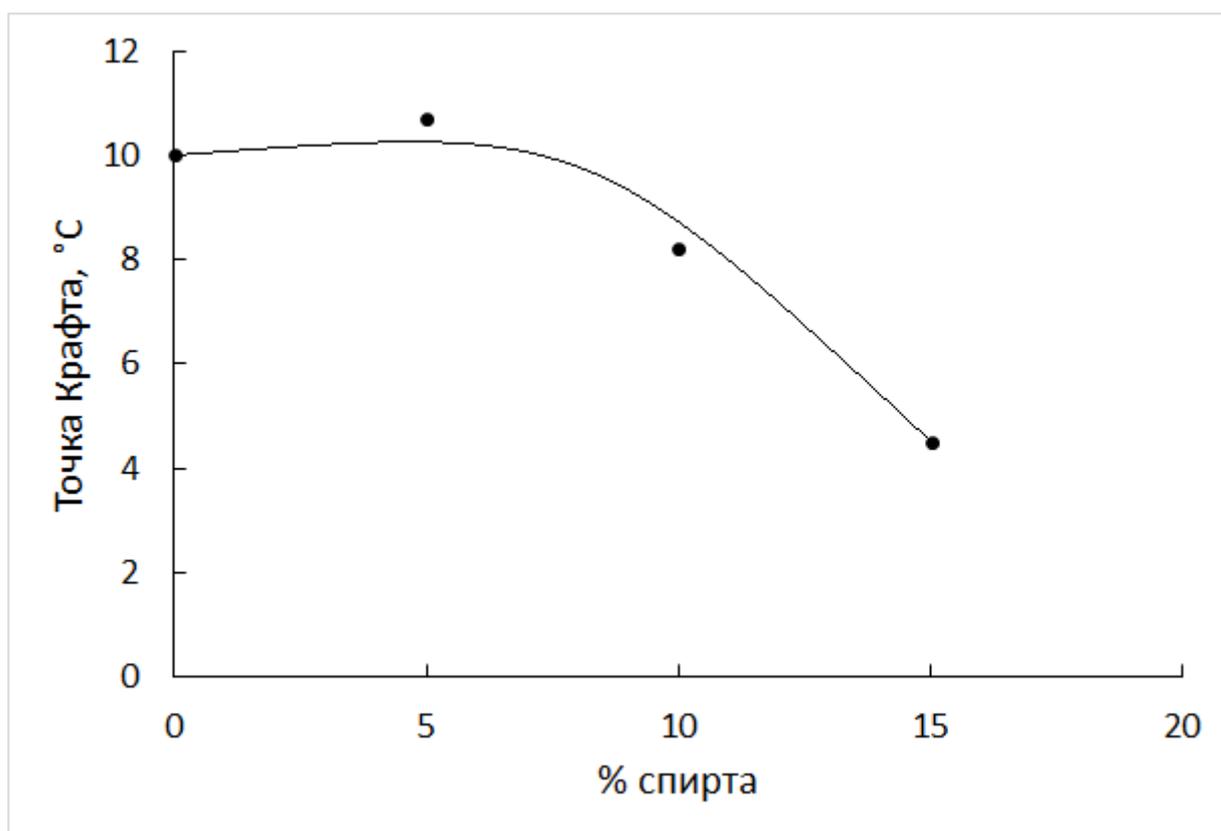


Рис. 3.7. Зависимость точки Крафта от содержания спирта

Для изучения поведения ПАВ в водно-спиртовых смесях с ростом концентрации были получены изотермы электропроводности водного и водно-

спиртовых растворов додецилсульфата натрия при 20°C, представленные на рис. 3.8.

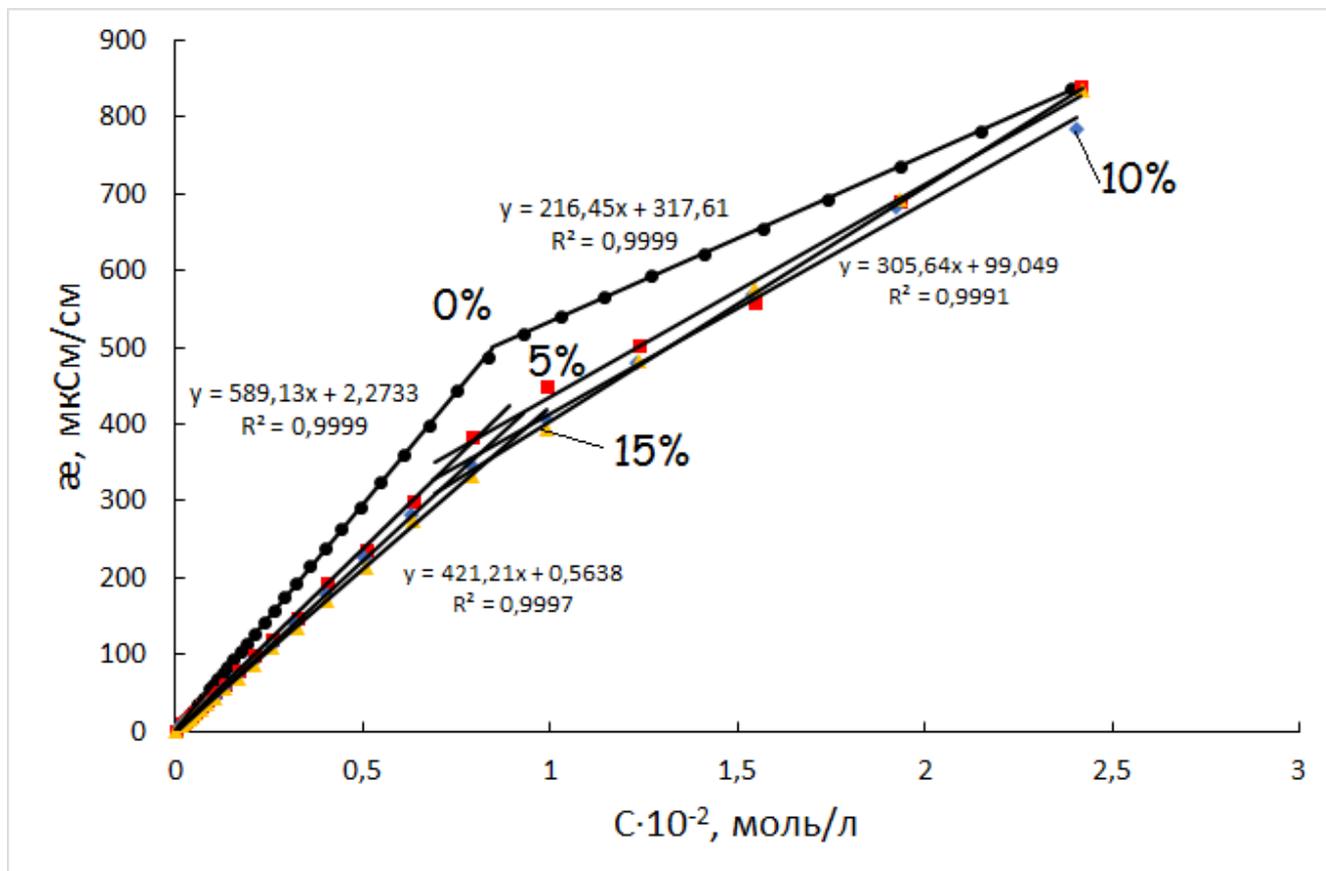


Рис. 3.8. Изотермы электропроводности водного и водно-спиртовых растворов додецилсульфата натрия при объемной доле спирта 5 10 и 15%. Над изотермами показана объемная доля спирта.

На изотерме водного раствора NaDDS, наблюдается четкий перегиб, отвечающий ККМ. Для водно-спиртовых при объемной доле спирта 5 10 и 15% растворов додецилсульфата натрия так же, как и для водного раствора, также можно отметить перегиб изотермы, однако он менее выражен.

Видно, что изотермы спиртосодержащих растворов находятся очень близко, тогда как изотерма водного раствора находится выше. В таблице 3.2 показаны значения ККМ, полученные по изотермам.

Значения ККМ додецилсульфата натрия в водно-спиртовых растворах (20°C)
электропроводности

ККМ для водного раствора хорошо согласуется с литературными данными [21]. Заметим, что значение ККМ додецилсульфата в водно-спиртовых растворах изменяется незначительно.

На основании полученных значений была рассчитана энергия Гиббса мицеллообразования. Для расчета энергии Гиббса мицеллообразования использовали известную формулу [1]:

$$\Delta G_m^0 \approx (1 + \beta)RT \ln X_{\text{ККМ}} \quad (3.1)$$

где ΔG_m^0 – энергия Гиббса мицеллообразования, кДж/моль;

β – степень связывания противоионов мицеллами додецилсульфата;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

$X_{\text{ККМ}}$ – ККМ додецилсульфата натрия, выраженная в мольных долях.

Как известно, степень связывания противоионов или степень диссоциации мицелл оценивают различными методами – кондуктометрическим, потенциометрическим, по изотермам поверхностного натяжения, снятым с высокой точностью. С использованием кондуктометрии этот параметр предлагается рассчитывать двумя способами. Один из них, иногда упоминаемый как метод Фрама, основан на простом соотношении:

$$\beta = 1 - \frac{S_2}{S_1} \quad (3.2),$$

где S_2 и S_1 – тангенсы угла наклона изотерм в области ниже ККМ

Однако, в ряде работ показано, что в подавляющем большинстве случаев такая оценка дает явно заниженные результаты [22]. Формула (номер) на самом деле является упрощением более точного уравнения Эванса:

$$1000S_2 = \left[\frac{(n-m)^2}{n^{4/3}} \right] (1000S_1 - \lambda(Cl^-)) + \left[\frac{(n-m)}{n} \right] \lambda(Cl^-) \quad (3.3)$$

где S_1 и S_2 рассчитаны в $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$;

n – число агрегации;

λ – эквивалентная электропроводность (подвижность) противоиона, $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$.

m – число противоионов, связанных с мицеллой ПАВ

Решение этого уравнения при заданном числе агрегации дает значение степени связывания противоионов:

$$\beta = \frac{m}{n} \quad (3.4),$$

Число агрегации можно определить экспериментально, однако широко используется приближенная формула [23]:

$$n = \frac{4\pi(1.5 + 1.265n_c)^3}{3(27.4 + 26.9n_c)} \quad (3.5)$$

где n_c – число атомов углерода алкильной цепи, входящих в углеводородное ядро мицеллы.

Для додецилсульфата натрия в водном растворе число агрегации составило 56, при переходе к водно-спиртовым растворам не учитывали возможность изменения числа агрегации и брали их такими же.

Значения эквивалентной электропроводности иона натрия в водном растворе брали равным предельной подвижности (при бесконечном разведении) с учетом температуры [24]. Для водно-спиртовых смесей ее рассчитывали с использованием Вальдена-Писаржевского, учитывая относительную вязкость растворителей.

Предельную подвижность противоиона Na^+ определяли по формулам:

$$\lambda_{\infty 20} = \lambda_{\infty 25} (1 + \alpha(t - 25)) \quad (3.6),$$

где

$\lambda_{\infty 20}$ – предельная подвижность при 20°C,

$\lambda_{\infty 25}$ – предельная подвижность при 25°C,

α – температурный коэффициент,

t – температура пересчета, °C

Значение $\lambda_{\infty 25}$ брали из справочника, оно составляет 50,1 См·см²/моль, $\alpha = 0,0208$.

В результате $\lambda_{\infty 20}$ в воде равно 44,89 См·см²/моль. Далее с учетом вязкости водно-спиртовых смесей рассчитали подвижности ионов Na^+ в растворах с различным содержанием спирта:

$$\lambda_{\infty}(\text{Na}^+)_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}} = \lambda_{\infty}(\text{Na}^+) \cdot \eta \quad (3.7),$$

где

$\lambda_{\infty}(\text{Na}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$ – предельная подвижность иона Na^+ в воде,

$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ – вязкость воды,

$\lambda_{\infty}(\text{Na}^+)$ – предельная подвижность иона Na^+ в водно-спиртовом растворе,

η – вязкость водно-спиртовой смеси.

Отсюда:

$$\lambda_{\infty}(Na^{+}) = \frac{\lambda_{\infty}(Na^{+})_{H_2O} \cdot \eta_{H_2O}}{\eta} \quad (3.8)$$

Для вычислений использовали данные таблицы 2.1.

Результаты расчета приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Предельная подвижность иона Na^{+} в водно-спиртовых растворах
додецилсульфата натрия

В таблице 3.4 показаны рассчитанные значения степени связывания противоионов и энергии Гиббса мицеллообразования.

Таблица 3.4

Степень связывания противоионов и энергия Гиббса мицеллообразования

Значения β , рассчитанные по методу Фрама, представляются заниженными. С увеличением содержания спирта уменьшается диэлектрическая проницаемость и соответственно степень диссоциации электролита. Здесь же она возрастает с ростом объемной доли спирта, что противоречит общепринятым представлениям.

При расчете методом Эванса β по меньшей мере не сильно изменяется и эти значения можно считать более приемлемыми. Соответствующие значения энергии Гиббса также приведены в таблице. Добавки спирта до 15% объемных не оказывают существенного влияния на ее значение. Отрицательное ΔG лишь немного уменьшается по абсолютной величине с ростом содержания спирта.

На следующем этапе работы оценивали применимость уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера к полученным экспериментальным данным электропроводности водного и водно-спиртовых растворов анионного ПАВ.

На рис. 3.9 представлены экспериментальные изотермы эквивалентной электропроводности растворов додецилсульфата натрия при 20°C. На изотермах четко фиксируется перегиб, отвечающий критической концентрации мицеллообразования. Линейные участки изотерм в области ниже ККМ дают возможность установить эквивалентную электропроводность раствора NaDDS при бесконечном разведении.

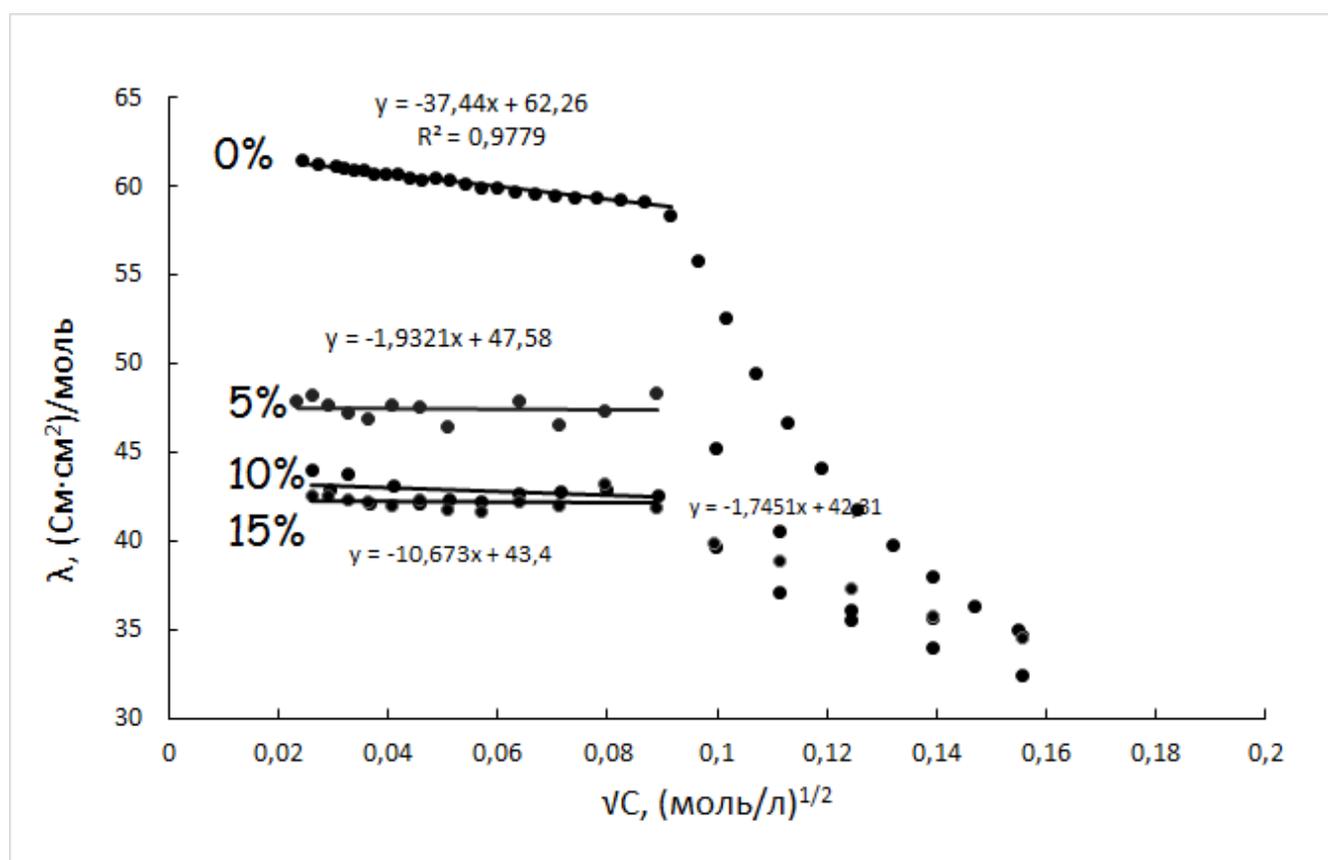


Рис. 3.9. Изотермы эквивалентной электропроводности водного и водно-спиртовых (0%, 5%, 10%, 15% объемных) растворов додецилсульфата натрия. Пересечение линейных участков изотерм с осью ординат дает значения электропроводности при бесконечном разведении данных растворов, которые показаны в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Электропроводность при бесконечном разведении в зависимости от содержания спирта (20°C)

Заметно, что при увеличении содержания спирта предельная электропроводность раствора понижается. Это объясняется снижением подвижности ионов додецилсульфата и ионов натрия с увеличением вязкости и снижением диэлектрической проницаемости растворителя [9, 25].

Согласно закону Кольрауша о независимом движении ионов, эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов [26]. Для додецилсульфата натрия это уравнение может быть записано следующим образом:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{Na}^+) + \lambda_{\infty}(\text{DDS}^-) \quad (3.9),$$

где

λ_{∞} – электропроводность при бесконечном разведении ПАВ,

$\lambda_{\infty}(\text{Na}^+)$ – предельная подвижность противоиона Na^+ в растворе,

$\lambda_{\infty}(\text{DDS}^-)$ – предельная подвижность иона додецилсульфата в растворе.

В табл. 3.6 представлены подвижности противоиона (Na^+) и додецилсульфата (DDS^-) в водно-спиртовых растворах.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении в водно-спиртовых растворах

При добавлении спирта подвижность ионов снижается.

Представлялось интересным увидеть, можно ли описать изотермы для NaDDS в области ниже ККМ уравнением Дебая-Хюккеля-Онзагера для растворов сильных электролитов[27].

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 \cdot |z_1 z_2| \cdot q \cdot \lambda_{\infty}}{(\epsilon T)^{3/2} \cdot (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25(|z_1| + |z_2|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \cdot \sqrt{I} \quad (3.10)$$

где η – динамическая вязкость, Пуаз;

ϵ – диэлектрическая проницаемость;

z_1 и z_2 – заряды ионов;

λ_{∞} – эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении электролита, См·см²/моль;

T – температура, К;

$q=1/2$ для симметричных электролитов;

I – ионная сила.

Диэлектрическую проницаемость водно-спиртовых растворов ϵ при температуре 20°C рассчитывали по интерполяционной формуле[28]:

$$\epsilon = 6,742 \cdot 10^{-4} c^2 - 0,623 c + 80,28 \quad (3.11)$$

где c – процентная (%) концентрация этанола при температуре 20°C.

В таблице 3.7 показаны полученные расчетные уравнения.

Таблица 3.7

Расчетные уравнения зависимости $\lambda(\sqrt{C})$ для водно-спиртовых растворов додецилсульфата натрия

На рис.3.10-3.13 представлены изотермы эквивалентной электропроводности расчетные и экспериментальные, отвечающие области ниже ККМ, полученные при 20°C.

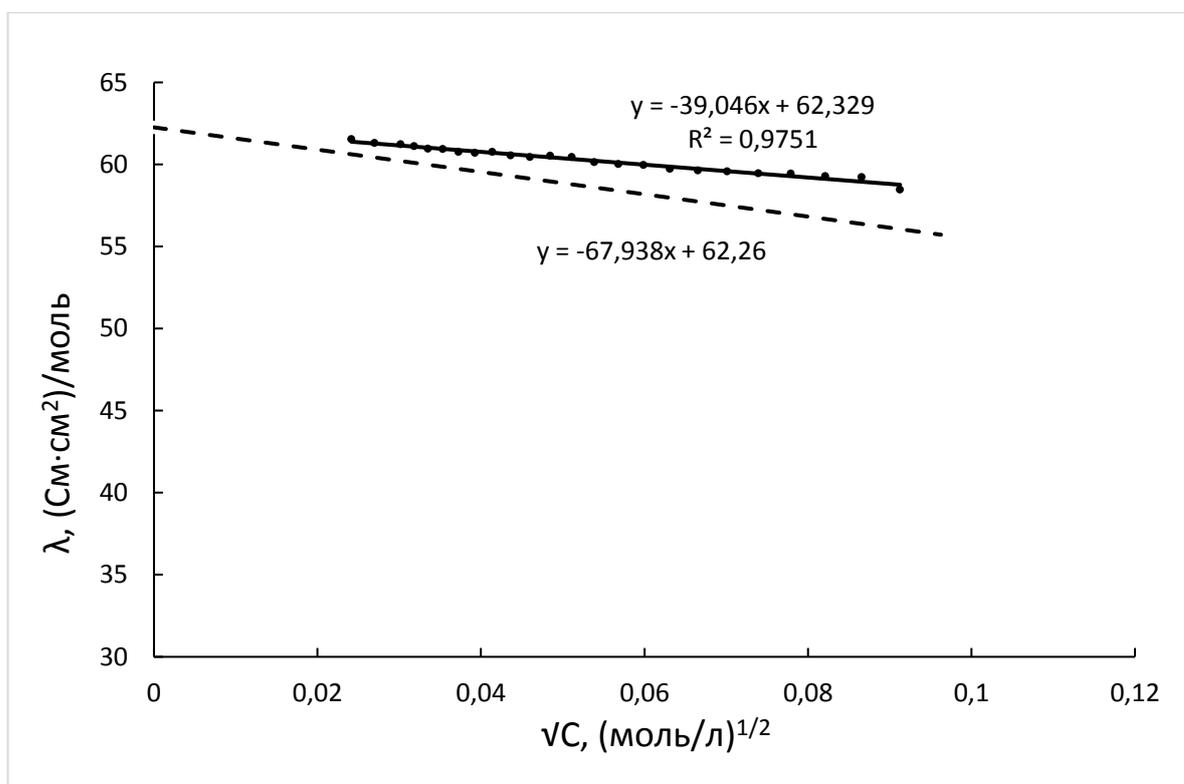


Рис. 3.10. Расчетная и экспериментальная зависимости $\lambda(\sqrt{C})$ для водного раствора додецилсульфата натрия

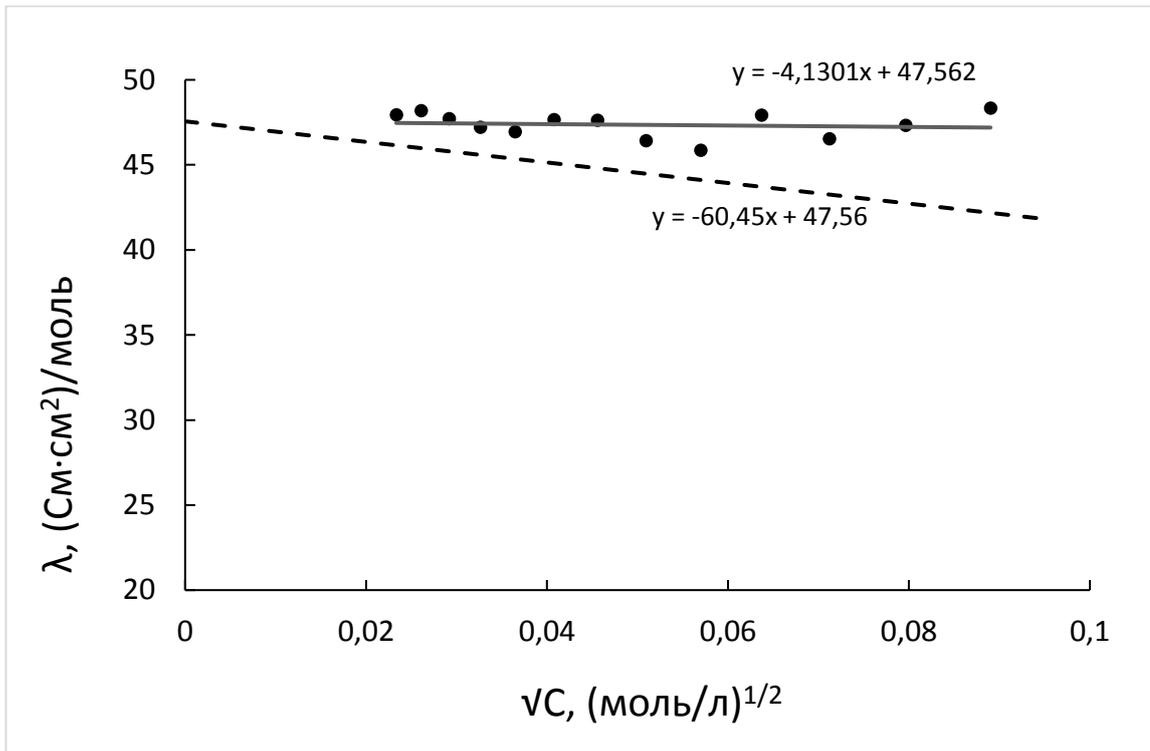


Рис. 3.11. Расчетная и экспериментальная зависимости $\lambda(\sqrt{C})$ для водно-спиртового (95:5) раствора додецилсульфата натрия

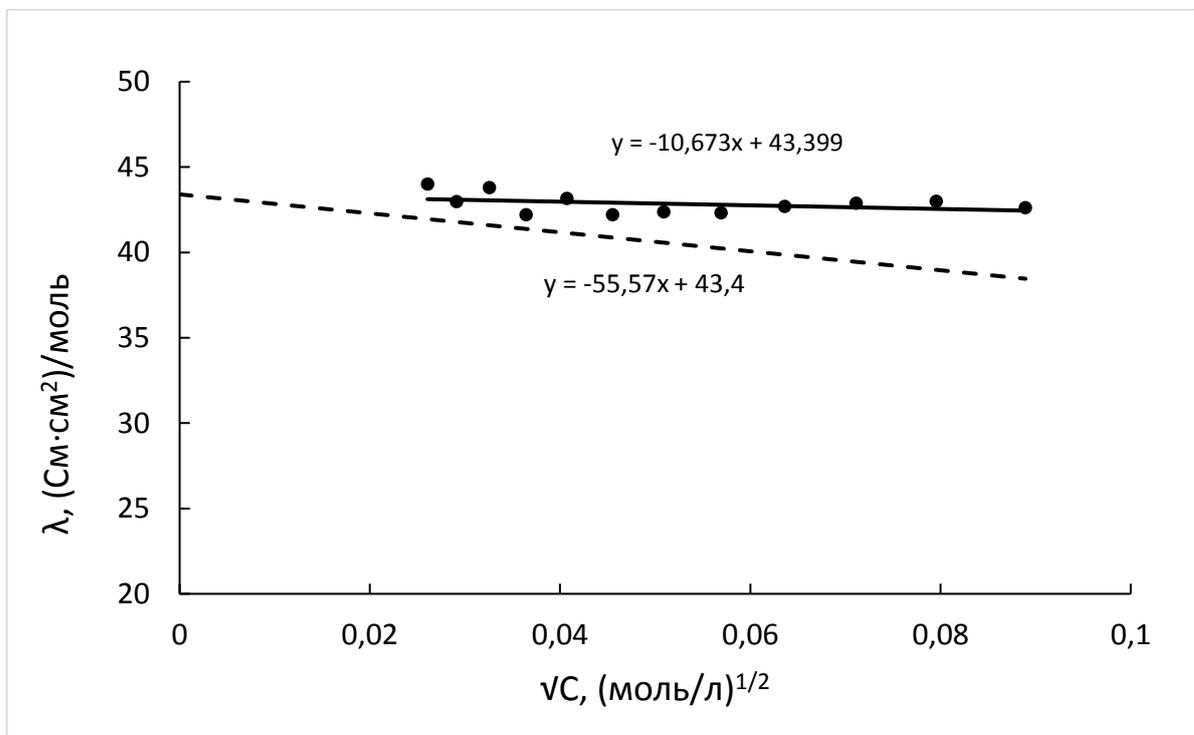


Рис. 3.12. Расчетная и экспериментальная зависимости $\lambda(\sqrt{C})$ для водно-спиртового (90:10) раствора додецилсульфата натрия

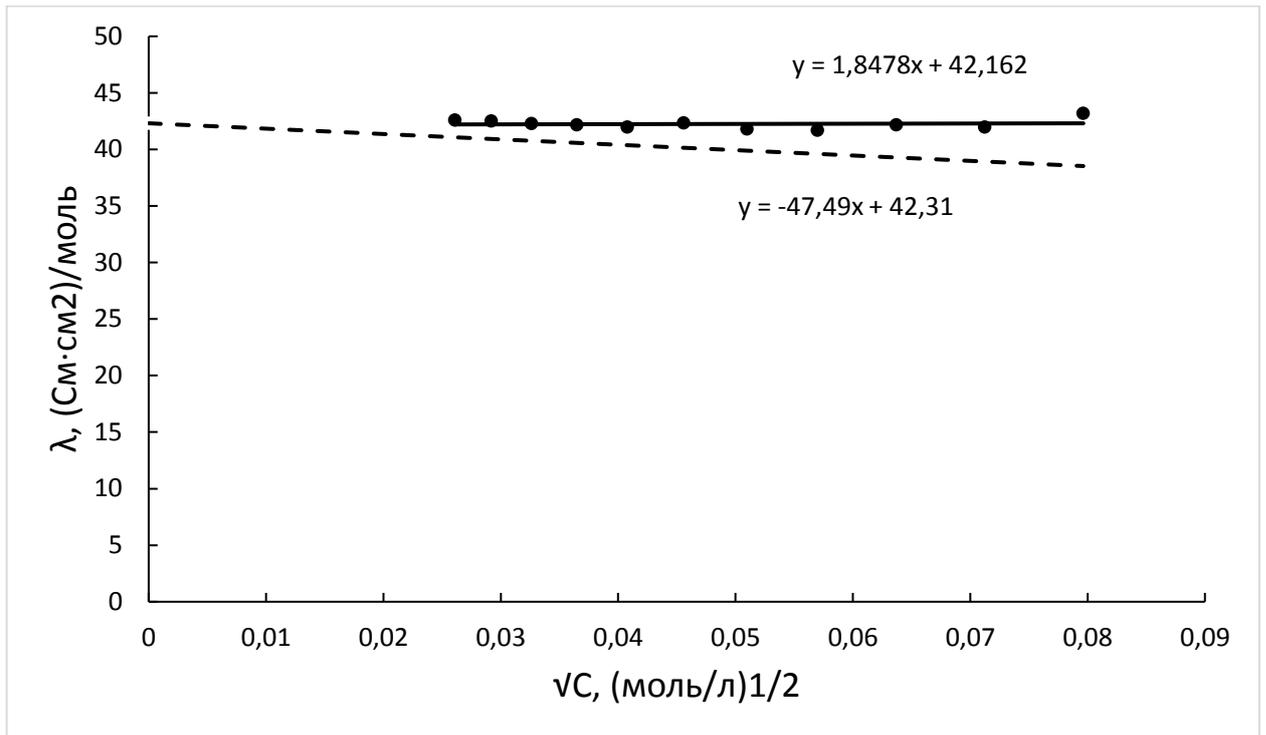


Рис. 3.13. Расчетная и экспериментальная зависимости $\lambda(\sqrt{C})$ для водно-спиртового (85:15) раствора додецилсульфата натрия

Как видно на графиках, расчетные зависимости эквивалентной электропроводности лежат близко, но не совпадают с экспериментальными, т.е. не удовлетворительно описываются уравнением Дебая-Хюккеля-Онзагера. Такое незначительное несовпадение можно объяснить тем, что анионы додецилсульфата не являются сферическими, в то время как при выводе уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера предполагалось, что все ионы именно сферические.

На рис. 3.14-3.17 изображены соответствующие расчетные и экспериментальные зависимости $\alpha(C)$, снятые при 20°C. Очевидно, что есть отклонение расчетных от экспериментальных зависимостей для $\alpha(C)$, в наименьшей степени проявляющиеся для водного раствора ПАВ.

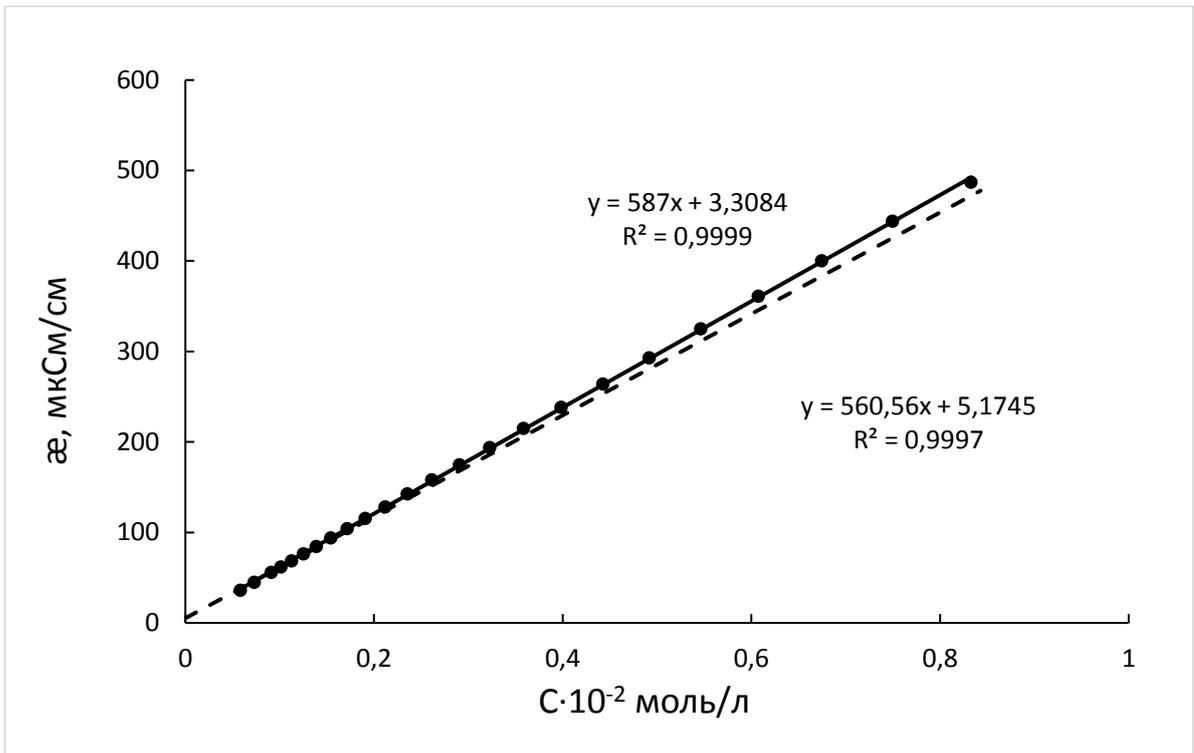


Рис. 3.14. Расчетная и экспериментальная изотермы для водного раствора додецилсульфата натрия

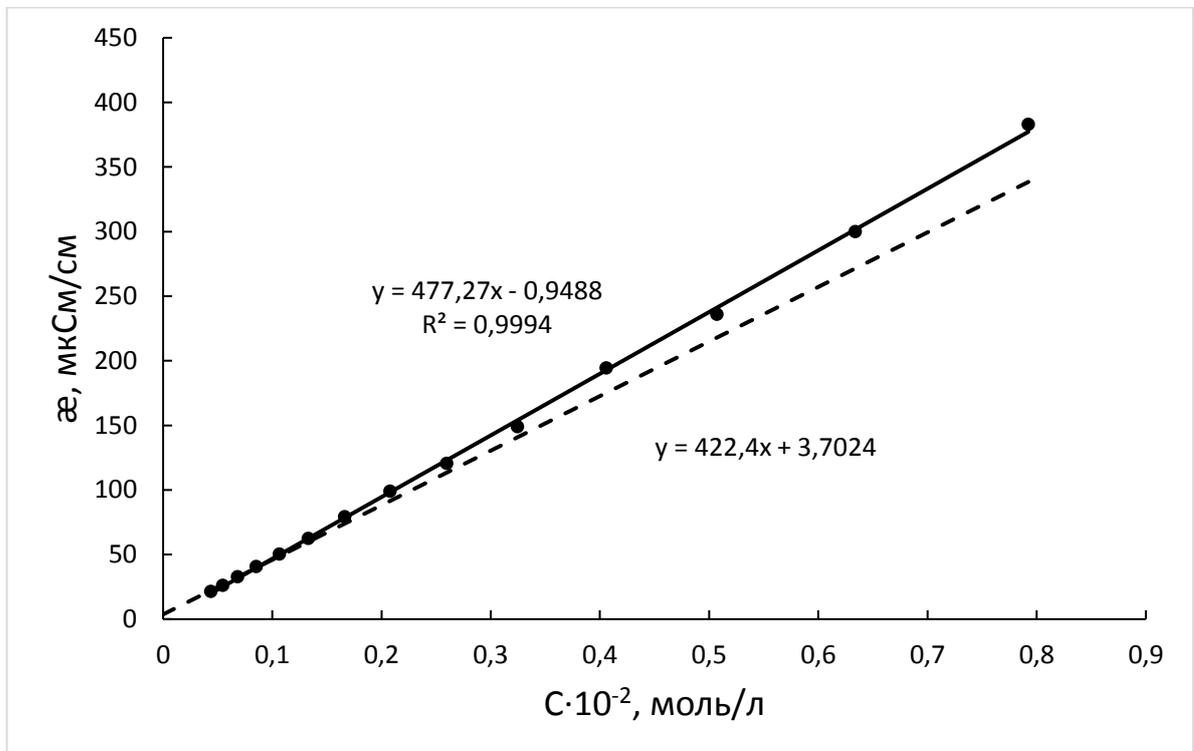


Рис. 3.15. Расчетная и экспериментальная изотермы для водно-спиртового (95:5) раствора додецилсульфата натрия

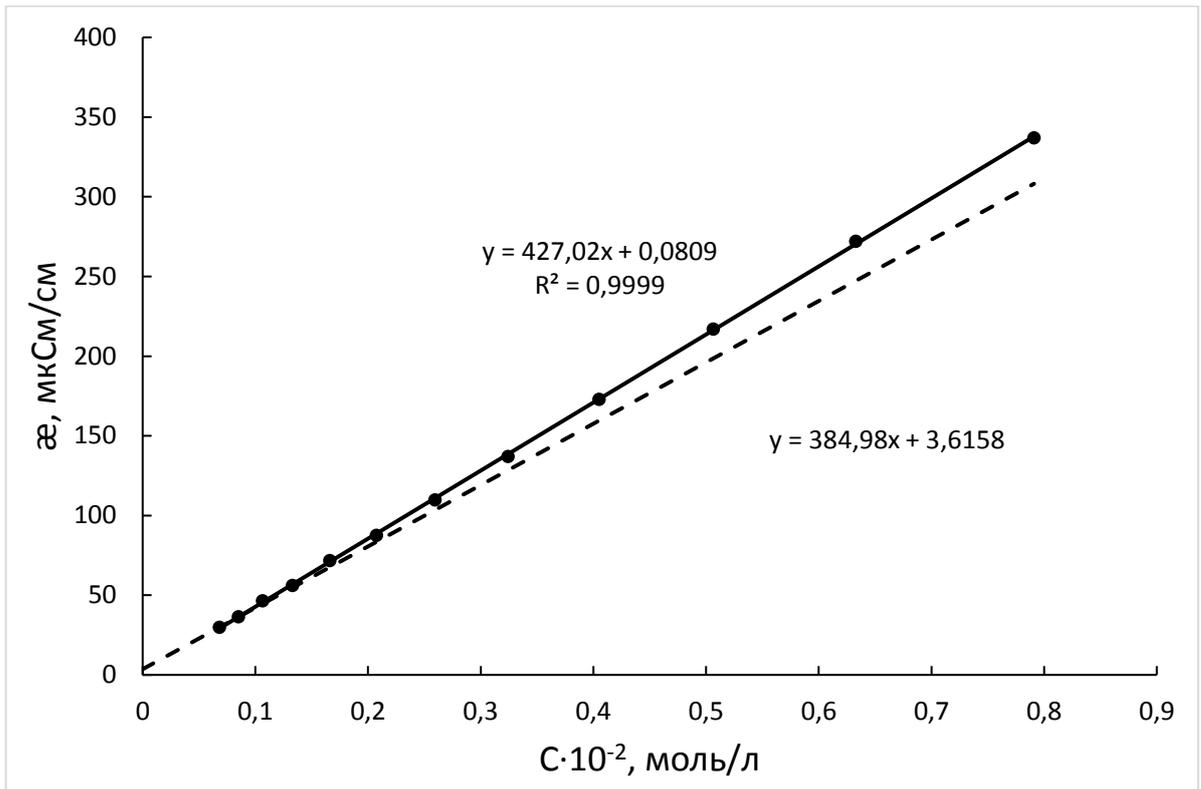


Рис. 3.16. Расчетная и экспериментальная изотермы для водно-спиртового (90:10) раствора додецилсульфата натрия

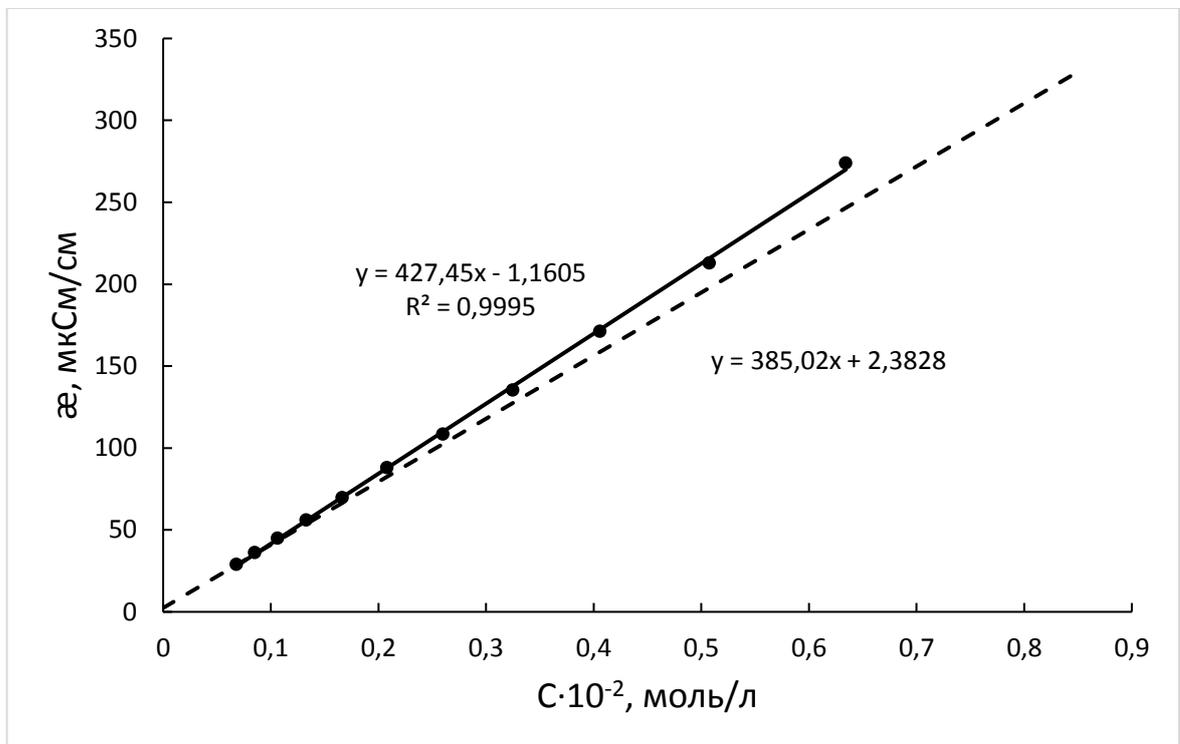


Рис. 3.17. Расчетная и экспериментальная изотермы для водно-спиртового (85:15) раствора додецилсульфата натрия

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что добавление этилового спирта понижает точку Крафта додецилсульфата натрия и практически не влияет на ККМ при содержании спирта до 15% объемных.

2. Определены значения предельной подвижности анионов додецилсульфата в смешанном растворителе. Установлено, что они уменьшаются при увеличении доли спирта.

3. На основании экспериментальных данных по электропроводности водно-спиртовых растворов додецилсульфата натрия рассчитана степень связывания противоионов мицеллами и энергия Гиббса мицеллообразования.

4. Оценена возможность применения уравнения Дебая-Хюккеля-Онзагера для зависимости электропроводности от концентрации ПАВ в области ниже ККМ в смешанном растворителе. Выявлено отклонение расчетных изотерм эквивалентной и удельной электропроводности от экспериментальных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
2. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992. 280 с.
3. Прохорова Галина Владимировна Мицеллообразование в бинарных смесях ПАВ Дисс. канд. хим. наук. Москва, 2012. 116 с.
4. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Перевод с англ. канд. хим. наук Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
5. Шилова С. В., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Термодинамика мицеллообразования в водно-спиртовых растворах тетрадецилсульфата натрия// Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 59–63.
6. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ. СПб.: Изд-во «Лань», 2015. 304 с.
7. San Andres M.P., Barroso M. J., Vera S. Hexadecyltrimethylammonium bromide/ethanol/water systems as mobile phase in reverse phase high performance liquid chromatography. study of metal-diethyldithiocarbamate complexes retention // Chromatographia. 1998. V. 48 N. 7/8. P. 517-522.
8. Li W., Zhang M., Zhang J., Han Y. Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures // Front. Chem. 2006. V.4. P. 438–442.
9. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Т. 1 / Перевод с англ. Еремина Н., проф. Полторака О.М., доц. Филиппова Ю.В. / Под общей редакцией чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 519 с.
10. Li W., Han Y.-C., Zhang J.-L., Wang B.-G. Effect of ethanol on the aggregation properties of cetyltrimethylammonium bromide surfactant // Colloid Journal. 2005. V. 67. N. 2. P. 159–163.

11. Akbas H., Çi dem Batıgöç. Micellization of dodecylpyridinium chloride in water–ethanol solutions // *Colloid Journal*. 2008. V. 70. N. 2. P. 127–133.
12. Akbas H., Kartal Ç. Conductometric studies of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of ethanol and ethylene glycol // *Colloid Journal*. 2006. V. 68. N. 2. P. 125–130
13. Zhao J., Dong W., Xu X. The thermodynamics of long-tail surfactant aggregation driven by water addition in ethanol // *Front. Chem*. 2006. V.4. P. 438–442
14. Deepti T., Birendra K., Namrata S., Kallol K. G. Pierluigi quagliotto micellization behavior of cationic gemini surfactants in aqueous-ethylene glycol solution // *J Surfact Deterg*. 2011. V.14. P. 555–562.
15. Suvarcha C., Kuldeep K., Dilbag S. R., Rajender K., Mohinder S. C. A comparative study on the aggregation and thermodynamic properties of anionic sodium dodecylsulphate and cationic cetyltrimethylammonium bromide in aqueous medium: effect of the co-solvent N-methylacetamide // *J Surfact Deterg*. 2016. V.19. P. 193–200.
16. Binana-Limbele W., Zana R. Electrical conductivity study of the self-association of ionic surfactants in solution in ethyleneglycol, formic acid and formamide // *Colloid Polym Soi*. 1989.V.267. P. 440-447.
17. Li W., Han Y.-C., Zhang J.-L., Wang L.-X., Song J.. Thermodynamic modeling of ctab aggregation in water–ethanol mixed solvents // *Colloid Journal*. 2006. V. 68. №. 3. P. 304–310.
18. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/Под ред. А.Г. Стромберга. М.: Высш. шк., 2001. 527 с.
19. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 576 с.
20. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.:Химия, 1981. 488 с.
21. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. Second edition. New York: Academic press, 1991. 450 p.
22. Колесникова Е.Н. Мицеллообразование в водных растворах производных сульфоянтарной кислоты: Дисс. канд. хим. наук. Москва, 2009. 102 с.

23. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.

24. Краткий справочник физико-химических величин/ под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. 200 с.

25. Стабников В. Н. Этиловый спирт. Справочник. М.: Пищевая пром-сть. 1976. с. 272.

26. Еремин В.В., Успенская И.А., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 320 с.

27. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Перевод с англ. под редакцией академика А.Н.Фрумкина. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 527 с.

28. Теплофизические свойства криопротекторов. VIII. Диэлектрическая проницаемость ряда криопротекторов, их водных растворов и смесей / А.Ф. Тодрин, Е.В. Тимофеева // Проблемы криобиологии и криомедицины. 2015. Т. 25. № 2. С. 131–150