

УДК 544.77.051.62+544.623

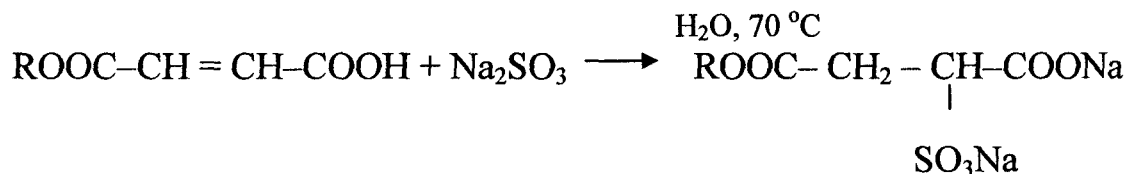
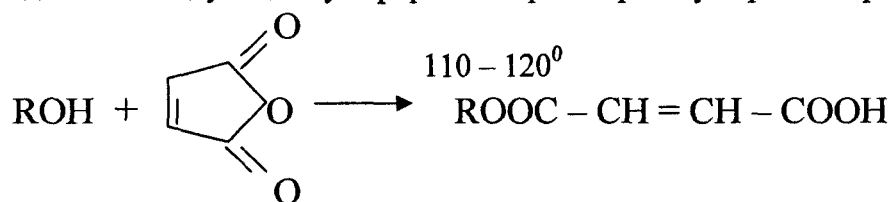
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ТРИДЕЦИЛСУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ

Н.А. Глухарева, Е.Н. Колесникова, А.Н. Лукьянова
г. Белгород

Важнейшими явлениями поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах является адсорбция на межфазных границах и агрегация в объеме раствора, т.е. мицеллообразование. Адсорбируясь на границе раздела фаз и образуя мицеллы, ПАВ играет существенную роль в смачивании, растекании, диспергировании, эмульгировании, пенообразовании и многих других явлениях. В последние десятилетия и в России, и за рубежом ведутся интенсивные исследования (как экспериментальные, так и теоретические) в области мицеллообразования в водных растворах. Одним из направлений исследований является изучение термодинамики этого явления [1-10].

Цель настоящей работы – экспериментальное определение термодинамических функций мицеллообразования анионного поверхностно-активного вещества, а именно тридецилсульфосукцината натрия, с использованием кондуктометрического метода.

Тридецилсульфосукцинат натрия (сульфосукцинат C_{13}) синтезировали из индивидуального тридеканола известным методом, включающим этерификацию спирта малеиновым ангидридом и последующее сульфирование раствором сульфита натрия [1]:



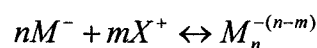
$R - n - C_{13}H_{27}$

Анионное ПАВ выделяли из реакционной смеси обработкой ацетоном, дважды кристаллизовали из воды при температуре ниже точки Крафта, а затем для удаления следов исходных спиртов высушенное ПАВ кипятили с избытком ацетона в колбе с обратным холодильником.

Для изучения растворов тридецилсульфосукцината натрия использовали кондуктометрический политермический поликонцентрационный метод, разработанный И.И. Гермашевой и др. [11], который позволяет одновременно определить температурный и концентрационный параметры точки Крафта и построить фазовую диаграмму раствора ПАВ вблизи нее. Изотермы удельной электропроводности, получаемые при обработке экспериментальных политерм, могут дать необходимую информацию для расчета термодинамических функций мицеллообразования.

В соответствии с методом [11] готовили серию растворов с концентрацией заведомо выше и ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), охлаждали до 5°C. ПАВ выпадало в осадок. В приготовленных суспензиях гидратированное твёрдое ПАВ находилось в равновесии с истинным раствором. При медленном нагревании измеряли удельную электропроводность растворов (использовали кондуктометр Анион 4100). Полученные политермы для сульфосукцината C_{13} приведены на рис. 1. При содержании ПАВ в системе выше ККМ электропроводность по мере нагревания сначала немного растёт за счёт увеличения истинной растворимости, затем наблюдается резкий рост, обусловленный резким увеличением растворимости с образованием мицеллярного раствора. При температуре полного растворения (ТПР) заканчивается растворение твёрдого ПАВ, и далее электропроводность растёт медленнее. По значениям ТПР при известном содержании ПАВ построена зависимость растворимости от температуры (см. рис. 2, кривая 1). Проводя секущие через линейные участки политерм выше ТПР, находим значения электропроводности в зависимости от концентрации при разных температурах и строим изотермы (рис. 3). По резкому перегибу на изотермах определяем ККМ, их значения при разных температурах наносим на фазовую диаграмму (рис. 2, прямая 2). Точка пересечения кривой растворимости и концентрационной зависимости ККМ – точка Крафта (рис. 2, точка К). На фазовой диаграмме область А отвечает гидратированному твёрдому ПАВ, В – мицеллярному раствору и С – истинному. Параметры точки Крафта для трицилсульфосукцината натрия хорошо согласуются с литературными данными [12, 13].

Строгий вывод для стандартных термодинамических функций мицеллообразования даётся А.И. Русановым [4]. Для термодинамического описания явления мицеллообразования используется квазихимический подход, основанный на применении закона действующих масс. Агрегация молекул либо ионов ПАВ уподобляется химической реакции. Для ионогенного, в частности анионного ПАВ, образование мицелл записывается уравнением:



$$K_C = \frac{[M_n^{-(n-m)}]}{[M^-]^n \cdot [X^+]^m} \quad (1)$$

где M^- – поверхностно-активный анион (например, $ROOC^-$, $ROSO_3^-$ и т.д.);

X^+ – противоион (Na^+ , K^+ и т.д.);

m – число противоионов, связанных с мицеллой;

$-(n - m)$ – заряд мицеллы.

В [4] приведено общее выражение для стандартной энергии Гиббса мицеллообразования ΔG_s^M , частными случаями которой являются следующие широко известные формулы. Для ПАВ, являющегося 1–1 электролитом, при выборе стандартной концентрации 1 моль/л:

$$\Delta G_s^M \approx RT(1 + \beta) \ln KKM \quad (2)$$

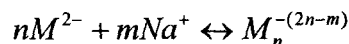
где β – степень связывания противоионов мицеллами ($\beta = m/n$, см. уравнение химической реакции).

При выборе концентрации чистого растворителя в качестве стандартной выражение для стандартной энергии Гиббса принимает вид:

$$\Delta G_s^X \approx RT(1 + \beta) \ln x_m \quad (3)$$

где x_m – молярная доля ПАВ в разбавленном растворе.

Моноалкилсульфосукцинаты натрия имеют двухзарядные поверхностно-активные анионы, и мицеллообразование можно описать равновесием:



Следуя квазихимическому подходу [4], получаем следующее выражение для свободной энергии Гиббса мицеллообразования:

$$\Delta G_S^M = (1 + \beta)RT \ln KKM + \beta RT \ln 2 \quad (4)$$

которое отличается от известного для 1-1 электролита на слагаемое $\beta RT \ln 2$.

Стандартная энтальпия мицеллообразования может быть рассчитана по зависимости ККМ от температуры:

$$\Delta H_S^M = -RT^2(1 + \beta) \cdot \left(\frac{\partial \ln KKM}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

$$\ln KKM = const + (1 + \beta) \frac{\Delta H_S^M}{RT} \quad (6)$$

Далее легко рассчитать энтропию мицеллообразования:

$$\Delta S_S^M = \frac{\Delta H_S^M - \Delta G_S^M}{T} \quad (7)$$

Таким образом, для экспериментального определения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии мицеллообразования ионогенного ПАВ необходимо знать значения ККМ, ее температурную зависимость и степень связывания противоионов (или степень ионизации мицелл в водном растворе). Температурная зависимость ККМ для изученного ПАВ получена нами с использованием кондуктометрического метода, как описано выше. Так как точка Крафта для сульфосукцината C_{13} достаточно высокая (32°C), а температуры полного растворения ПАВ лежат в области выше 45°C , то термодинамические функции мицеллообразования находили при температурах выше 45°C .

Степень связывания противоионов, как известно, определяют различными методами: по изотермам поверхностного натяжения, по осмотическому коэффициенту, по электропроводности и т.д. Приводимые в литературе значения степени связывания противоионов, полученные различными методами, часто различаются между собой, что усложняет учет вклада противоионов в процесс мицеллообразования ионогенного ПАВ [4, 14].

Нами использован метод Эванса определения β по изотермам удельной электропроводности растворов ПАВ [11]. В предположении, что образуются мицеллы сферической формы, Эвансом получено уравнение:

$$1000S_2 = \left[\frac{(n-m)^2}{n^{2/3}} \right] (1000S_1 - \lambda(Na^+)) + \left[\frac{(n-m)}{n} \right] \lambda(Na^+) \quad (8)$$

где n – число агрегации (число поверхностно-активных ионов, входящих в мицеллу), m – число связанных противоионов, λ_{Na^+} – эквивалентная (молярная) электро-

проводность иона натрия ($\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$), S_1 – тангенс угла наклона изотермы удельной электропроводности при концентрациях ниже ККМ, S_2 – тангенс угла наклона изотермы выше ККМ (см. рис.3).

Для расчета числа агрегации использовали приближенную формулу [4]:

$$n = \frac{4\pi(1.5 + 1.265n_c)^3}{3(27.4 + 26.9n_c)} \quad (9)$$

где n_c – число атомов углерода алкильной цепи, входящих в углеводородное ядро мицеллы. В нашем случае n_c равнялось 13, и соответственно число агрегации было принято равным 64. Для λ_{Na^+} использовали справочные значения эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении при соответствующих температурах [15]. Решение уравнения (8) дает значение степени связывания противоионов мицеллами ПАВ $m/n = \beta$. В изученном небольшом интервале температур β практически постоянна и составляет для сульфосукцината C_{13} 0,84.

Далее стандартную энергию Гиббса мицеллообразования рассчитывали в соответствии с выражением (4), принимая в качестве стандартного состояния идеальный раствор с концентрацией 1 моль/л. Энтальпию мицеллообразования находили графически, определяя тангенс угла наклона зависимости $\ln\text{ККМ}$ от обратной температуры (рис. 4). В таблице приведены рассчитанные значения стандартных термодинамических функций мицеллообразования для сульфосукцината C_{13} . Стандартная энергия Гиббса мицеллообразования, как и следовало ожидать, отрицательна. Энтальпийный вклад в мицеллообразование весьма незначителен, что наблюдается для многих других ПАВ. Полученные результаты согласуются с общепринятыми теоретическими представлениями и данными для других ионогенных ПАВ [1, 2, 16].

Таблица 1

Значения стандартных термодинамических функции для сульфосукцината C_{13}

Т, °С	ККМ, моль/л	β	ΔG^M , кДж/моль	ΔH^M , кДж/моль	ΔS^M , Дж/моль·К
50	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,84	-20,2	-1,77	57,0
55	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,84	-20,4	-1,77	57,1

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БелГУ №ВКГ45.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхностно-активные вещества и композиции : справ. / под ред. М. Ю. Плетнева. – М. : Кламель, 2002. – 768 с.
2. Surfactants : Chemistry, Interfacial Properties, Applications / ed. V. V. Fainerman, D. Mobius and R. Miller. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – 635 p.
3. Русанов, А. И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – СПб. : Химия, 1992. – 279 с. : ил.
4. Успехи коллоидной химии : сб. ст. /АН СССР, Науч. совет по коллоид. химии и физ. хим. механике, ВНИИПАВ, НПО «синтезПав» ; отв. ред. А. И. Русанова. – СПб. : Химия, 1991. – 398 с. : ил.

5. Русанов, А. И. Концентрационная зависимость химического потенциала ПАВ и характеристики мицелл / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 2. – С. 255-269.

6. Русанов, А. И. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 1. Общие положения / А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щекин // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 199-203.

7. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 2. Прямые и обратные переходы молекулярных агрегатов через барьер мицеллообразования / Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 204-211.

8. Термодинамические и кинетические основы теории мицеллообразования. 3. Начальные стадии мицеллообразования / Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. И. Русанов, А. К. Щекин // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 4. – С. 451.

9. Термодинамические характеристики мицеллизации в капельной модели сферических молекулярных агрегатов ПАВ / А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. К. Щекин // Коллоидный журнал. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 605.

10. Термодинамические характеристики мицеллообразования в капельной и квази-капельной модели молекулярных агрегатов ПАВ с учетом экспериментальных данных по равновесному распределению мицелл / Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 4. – С. 459.

11. Способ определения параметров водного раствора ионогенного поверхностно-активного вещества в точке Крафта : а. с. 1061028 СССР / И. И. Гермашева, В. В. Бочаров, В. Н. Вережников и др., Бюл. изобретений. – 1983. – № 6. – С. 36.

12. Гермашева, И. И. Параметры точки Крафта : методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение / И. И. Гермашева // Успехи коллоидной химии. – СПб., 1991. – С. 82-107.

13. Гермашева, И. И. Влияние структуры анионных ПАВ на направление изменения параметров точки Крафта / И. И. Гермашева, С. А. Панаева, Ю. М. Волков // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47, № 3. – С. 472-479.

14. Маркина, З. Н. Степень ионизации мицелл в водных растворах додецилсульфата натрия и бромида алкилтриметиламмония (C_{12} – C_{16}) при различных температурах / З. Н. Маркина, Л. П. Паничева, Н. М. Задымова // Коллоидный журнал. – 1996. – Т. 58, № 6. – С. 795-801.

15. Справочник химика : в 6 т. / гл. ред. Б. Н. Никольский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1964. – Т. III: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – 1005 с. : ил.

16. Глухарева, Н. А. Термодинамика мицеллообразования ацилизэтионатов / Н. А. Глухарева, М. Ю. Плетнев // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства : тез. докл. IX конф. / СинтезПАВ. – Белгород, 1996. – С. 32.

17. Вережников, В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 224 с.