

Grażyna Nowicka i Waldemar Nowicki

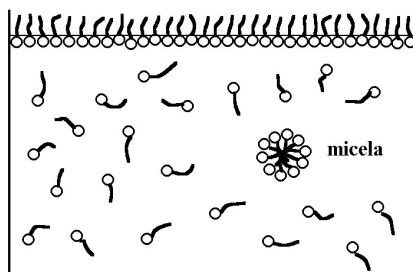
BADANIE PROCESU MICELIZACJI SURFAKTANTÓW JONOWYCH

Zagadnienia: Stan koloidalny. Klasyfikacja układów koloidalnych. Struktura i stabilność koloidów. Układy micelarne. Pierwsza i druga zasada termodynamiki. Entalpia swobodna. Warunek samorzutności procesu izotermiczno – izobarycznego. Przewodnictwo elektryczne (konduktancja) roztworów elektrolitów.

Substancją powierzchniowo czynną lub inaczej surfaktantem (ang. surface active agent) nazywamy substancję, która gromadząc się na powierzchni rozdziału faz zmienia w znacznym stopniu, nawet przy niskich stężeniach, właściwości powierzchniowe cieczy, w której jest rozpuszczona. Substancje te mają cząsteczki o budowie asymetrycznej, składające się z dwóch części o skrajnie różnych właściwościach: niepolarnej lub słabo polarnej (pochodzenia węglowodorowego) oraz silnie polarnej (jonotwórczej lub dipolowej). Cząsteczkę surfaktantu przyjęto przedstawiać jako kółko oznaczające grupę polarną oraz odcinek krzywej obrazujący grupę hydrofobową. Część niepolarna (hydrofobowa) jest nierozpuszczalna w wodzie i w cieczach silnie polarnych, natomiast łatwo rozpuszczalna w olejach (lipofilowa) i ogólnie w cieczach niepolarnych. Część polarna, przeciwnie, jest hydrofilowa, a więc lipofobowa. Na skutek różnego zachowania się w stosunku do różnych faz, tego rodzaju cząsteczki nazywa się także amfipatycznymi (amfifilowymi). Cząsteczki te wykazują specyficzne zachowanie się polegające na tworzeniu struktur o rozmiarach koloidalnych. Struktury te powstają bądź na granicy międzyfazowej bądź w fazie objętościowej roztworu surfaktantu, gdzie następuje ich porządkowanie się (agregacja) w sposób schematycznie przedstawiony na rys. 1.

Poniższe rozważania dotyczą tworzenia koloidalnych struktur przez cząsteczki surfaktantów w fazie objętościowej roztworu. I tak, w bardzo rozcieńczonych roztworach cząsteczki surfaktantów występują jako pojedyncze indywidua (monomery). Jednakże po przekroczeniu pewnego

stężenia cząsteczki te samorzutnie asocjują tworząc agregaty o rozmiarach koloidalnych (rys. 1), zwane micelami. Stężenie surfaktantu, przy którym rozpoczyna się proces micelizacji nazywamy krytycznym stężeniem micelizacji i oznaczamy w skrócie CMC (ang. critical micelle concentration).



Rys. 1. Koloidalne struktury cząsteczek surfaktantu na granicy międzyfazowej i w fazie objętościowej roztworu wodnego

Skupisko cząsteczek surfaktantu powyżej CMC jest formą termodynamicznie trwałą, pozostającą w stanie równowagi dynamicznej z pojedynczymi cząsteczkami. Oznacza to, że przy pewnej określonej wielkości miceli zostaje osiągnięte minimum entalpii swobodnej układu, tylko wtedy bowiem może ustalić się równowaga między pojedynczymi cząsteczkami a micelami. Zmniejszenie entalpii swobodnej w wyniku procesu micelizacji zachodzącego w ośrodku wodnym, $\Delta_{\text{mic}}G$, jest w głównej mierze wynikiem dodatniej zmiany entropii, $\Delta_{\text{mic}}S$. Stwierdzenie to może początkowo wydawać się zaskakujące, gdyż w wyniku micelizacji zmniejsza się liczba niezależnych kinetycznie cząsteczek surfaktantu. Towarzyszące procesowi micelizacji zmiany entalpii, $\Delta_{\text{mic}}H$, bywają zarówno dodatnie jak i ujemne, jednakże ich wkład w $\Delta_{\text{mic}}G$ ($\Delta_{\text{mic}}G = \Delta_{\text{mic}}H - T\Delta_{\text{mic}}S$) jest mniejszy niż udział członu entropowego.

Wzrost entropii układu spowodowany tworzeniem się miceli związany jest z tendencją cząsteczek wody do tworzenia uporządkowanych struktur będących wynikiem oddziaływań dipolowych oraz wiązań wodorowych. Wskutek fluktuacji termicznych struktury te, obecne w wodzie nie zawierającej domieszek, ulegają licznym zaburzeniom. Domieszki innych substancji mogą wpływać na trwałość i rozmiar tych struktur. I tak, na przykład, w bezpośrednim sąsiedztwie łańcuchów węglowodorowych następuje porządkowanie się cząsteczek H_2O prowadzące do powstania przestrzennej struktury wody mniej podatnej na zaburzenia, natomiast

grupy polarne lub jonowe powodują efekt przeciwny – zaburzenie uporządkowanej struktury wody. Agregacja surfaktantu częścią hydrofobową powoduje zmniejszenie sfery stykania się jego węglowodorowych fragmentów z cząsteczkami wody, a więc przejście pewnej ilości cząsteczek wody z bardziej uporządkowanej struktury wokół tych fragmentów do mniej uporządkowanej struktury w fazie objętościowej. Micele będą tworzyć się zatem wówczas, gdy zmniejszenie entalpii swobodnej, wynikające z wyłączenia cząsteczek wody z rdzenia miceli (tj. z jej hydrofobowego wnętrza) przewyższa wzrost entalpii swobodnej spowodowany, między innymi, zmniejszeniem entropii wskutek „uporządkowania” cząsteczek surfaktantu w micle i zwiększeniem odpychania elektrostatycznego, hydratacyjnego i sterycznego pomiędzy jonowymi (polarnymi) grupami surfaktantu wynikłego z bliskości tych grup w miceli. $\Delta_{mic}G$ jest funkcją liczby pojedynczych cząsteczek surfaktantu w roztworze oraz liczby jego cząsteczek w agregacie, n , zwanej *liczbą agregacji*. Minimum $\Delta_{mic}G$ zostaje osiągnięte przy pewnej określonej wielkości miceli.

Tworzenie miceli można rozważać z punktu widzenia prawa działania mas. Jeżeli założyć, że powstające micle mają jednakową wielkość, a n jest liczbą agregacji, wtedy proces micelizacji można przedstawić równaniem:



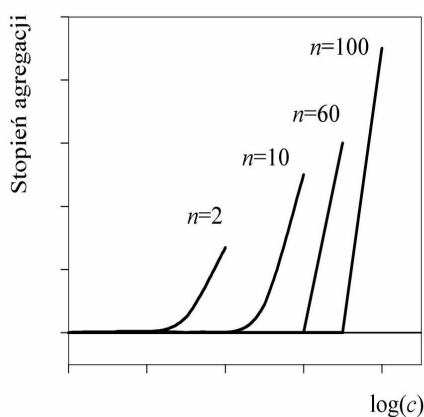
Jeżeli ponadto całkowite stężenie surfaktantu oznaczmy przez c , a przez α stopień agregacji (tj. ułamek całkowitego stężenia surfaktantu, który zawarty jest w micelach), to stałą równowagi K reakcji między dwoma stanami agregacji można zapisać następująco:

$$K = \frac{(\alpha/n)c}{[(1-\alpha)c]^n} \quad (2)$$

Przyjęcie pewnej określonej wartości K , pozwala na oszacowanie wpływu stężenia surfaktantu na stopień agregacji przy różnych wartościach n . Gdy n jest małe, tworzenie miceli zachodzi stopniowo, gdy $n \approx 50$ lub więcej agregacja następuje w sposób nagły (rys. 2).

Gdy liczba agregacji jest duża, wprowadzanie kolejnych porcji surfaktantu do roztworu powodować będzie początkowo wzrost stężenia pojedynczych cząsteczek surfaktantu. Gdy przekroczona zostanie wartość CMC, stężenie pojedynczych cząsteczek praktycznie przestaje wzrastać, w zamian za to rośnie teraz stężenie micel. Osiągnięciu CMC towarzyszy zatem skokowa zmiana zależności niektórych właściwości fizycznych roztworów surfaktantów od ich stężenia. Należą do nich m.in. przewodnictwo elektryczne, zmętnienie, napięcie powierzchniowe, lepkość, ciśnienie

osmotyczne. Ponadto, powyżej CMC roztwory surfaktantów wykazują zdolność przeprowadzania do roztworu substancji trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku (solubilizacja). Na przykład w przypadku roztworów wodnych niepolarne substancje gromadzą się w hydrofobowym rdzeniu miceli. Substancje, których cząsteczki zawierają grupę polarną, nie ulegającą jednak hydratacji w dostatecznym stopniu by rozpuścić się w wodzie, gromadzą się w tzw. warstwie palisadowej (tj. między grupami hydrofilowymi a kilku pierwszymi atomami węgla grupy hydrofobowej surfaktantu) w ten sposób, że grupy polarne skierowane są ku fazie wodnej.



Rys. 2. Wpływ stężenia surfaktantu na stopień jego agregacji

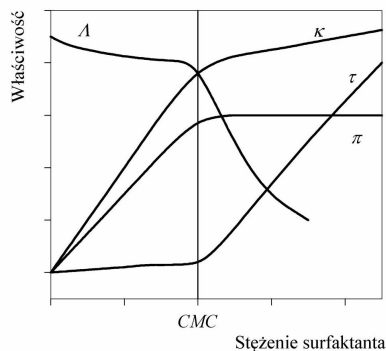
Skokowe zmiany właściwości roztworów surfaktantu towarzyszące micelizacji można wykorzystać do wyznaczenia CMC. Na ogół zmierzoną właściwość przedstawia się graficznie jako funkcję stężenia; CMC wyznacza się w sposób przedstawiony na rysunku 3.

Wartość CMC można też wyznaczyć metodą solubilizacyjną. W tym celu często stosuje się nierozpuszczalne w wodzie barwniki obserwując zmianę barwy roztworu związaną ze solubilizacją barwnika w micelach.

Czynniki wpływające na micelizację, a więc także na wartość CMC, to przede wszystkim: 1) struktura surfaktantu, 2) obecność elektrolitu w roztworze, 3) obecność w roztworze różnych substancji organicznych, 4) temperatura.

Najogólniej, w ośrodkach wodnych CMC maleje, gdy hydrofobowość surfaktantu zwiększa się. Surfaktanty jonowe mają ponadto znacznie

wyższe wartości CMC niż surfaktanty niejonowe zawierające te same grupy hydrofobowe.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie zależności niektórych właściwości fizycznych roztworu surfaktantu od jego stężenia (κ - przewodność elektrolityczna, τ - zmętnienie, π - ciśnienie osmotyczne, Λ - przewodność molowa)

W roztworach wodnych obecność elektrolitu obniża CMC danego surfaktantu, przy czym efekt ten jest szczególnie wyrazisty w przypadku surfaktantów jonowych. Elektrolit wpływa bowiem na zmniejszenie grubości atmosfery jonowej wokół jonowych grup surfaktantu i w rezultacie zmniejsza wzajemne odpychanie elektrostatyczne pomiędzy nimi w miceli. To z kolei pozwala na zwiększenie liczby agregacji oraz obniżenie CMC.

Na wartość CMC surfaktantu mogą również wpłynąć niewielkie ilości substancji organicznych obecnych w układzie. Substancje te bądź to ulegają wbudowaniu w micelle, tworząc tzw. micelle mieszane i powodując obniżenie CMC, bądź też zmieniają oddziaływania pomiędzy surfaktantem i rozpuszczalnikiem (np. mocznik, formamid) zwiększając wartość CMC.

Wzrost temperatury z jednej strony zmniejsza hydratację hydrofilowych grup surfaktantu, z drugiej zaś powoduje zaburzenia w uporządkowaniu cząsteczek wody otaczających grupy hydrofilowe. Ze względu na przeciwny wpływ tych dwu efektów na proces micelizacji, na ogół CMC tylko w nieznacznym stopniu zależy od temperatury.

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wartości CMC dwóch surfaktantów jonowych w oparciu o pomiary konduktancji ich wodnych roztworów o różnych stężeniach.

Odczynniki

$8,00 \cdot 10^{-2}$ M ($[M = \text{mol dm}^{-3}]$) roztwór wodny dodecylosiarczanu sodowego (SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, m.cz. 288,38 D)

$8,00 \cdot 10^{-3}$ M roztwór wodny bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Br}^-$, m.cz. 364,46 D)

Czystą i suchą zlewkę ustawić na mieszadle magnetycznym, umocować w niej sondę z elektrodami konduktometrycznymi (w ten sposób aby odległość od dna zlewki wynosiła ok. 2 cm) i wlać dokładnie odmierzoną objętość $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (najlepiej 100 cm^3) wody destylowanej. Następnie z biurety dodawać porcjami o objętości 1 cm^3 roztwór surfaktantu. Każdorazowo, po wprowadzeniu porcji surfaktantu i dokładnym wymieszaniu zmierzyć (po wyłączeniu mieszadła) konduktancję G roztworu w zlewce. Całkowita objętość dodanego roztworu surfaktantu powinna wynosić 25 cm^3 .

Opracowanie wyników

Po każdorazowym wprowadzeniu porcji stężonego roztworu surfaktantu obliczyć stężenie końcowe, c_k , surfaktantu w zlewce ze wzoru:

$$c_k = \frac{c_p V^S}{V + V^S} \quad (9)$$

gdzie c_p oznacza stężenie dodawanego roztworu surfaktantu a V^S dodaną objętość tego roztworu. Następnie, dla każdego z badanych surfaktantów, sporządzić wykres zależności G od c_k . Metodą najmniejszych kwadratów dopasować do uzyskanych punktów doświadczalnych dwie proste, poniżej i powyżej przewidywanego CMC. Stężenie surfaktantu odpowiadające CMC, c_k^{CMC} , wylicza się ze wzoru:

$$c_k^{\text{CMC}} = \frac{b_1 - b_2}{a_2 - a_1} \quad (10)$$

gdzie b_1 , b_2 oraz a_1 , a_2 są wyznaczonymi wartościami rzędnych początkowych i współczynników kierunkowych tych prostych. Wyniki przedstawić w tabeli.

surfaktant	c_p	V^S	c_k	G	a_1	b_1	a_2	b_2	c_k^{CMC}