

ПЭ проявляется так называемый *полиэлектролитный эффект* — увеличение размеров полимерных клубков вследствие усиления электростатического отталкивания заряженных участков полиионов. Он обусловливается уменьшением концентрации противоионов при разбавлении растворов и, соответственно, ослаблением экранирования ими фиксированных зарядов полиионов. Уменьшение ионной силы растворов ПЭ при их разбавлении сопровождается резким ростом приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ (рис. IV.4). В результате экстраполяции значений $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации для них становится невозможной и, соответственно, по полученным данным нельзя рассчитать значение молекулярной массы полимера. Полиэлектролитный эффект наиболее сильно выражен для гибкоцепных полиэлектролитов. Для растворов жесткоцепных ПЭ зависимости $\eta_{уд}/c$ от c имеют такой же вид, только в этом случае повышается роль другого эффекта — *электровязкостного*, связанного с нарушением симметричного распределения противоионов и отставания их при движении полиионов. Электровязкостный эффект вообще характерен для дисперсных систем, на поверхности частиц которых имеется двойной электрический слой.

Наблюдаемые эффекты можно уменьшить путем введения в растворы ПЭ низкомолекулярных электролитов. При определенных концентрациях низкомолекулярного электролита возможно столь сильное сжатие атмосферы из противоионов и экранирование ими зарядов полиионов, что последние, сворачиваясь в клубки, практически не изменяют свои конформации и размеры при разбавлении растворов. В этом случае зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПЭ становится линейной (рис. IV.4) и по ней уже можно определить молекулярную массу полимера [см. уравнения (IV.8)—(IV.10)].

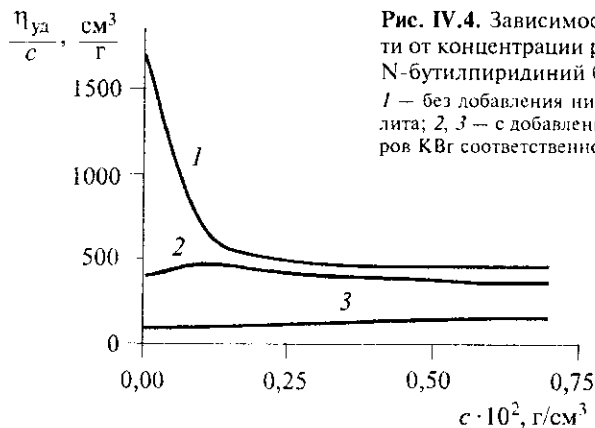


Рис. IV.4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромид:

1 — без добавления низкомолекулярного электролита; 2, 3 — с добавлением 0,001M и 0,05M растворов KBr соответственно

Работа 19

ИССЛЕДОВАНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПАВ

Цель работы:

определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ различными методами.

В водных растворах коллоидных ПАВ при очень низких концентрациях, соответствующих ККМ, образуются сферические мицеллы, которые содержат от 20 до 100 молекул и характеризуются узким распределением частиц по размерам. При увеличении концентрации ПАВ происходит последовательное изменение формы мицелл (цилиндрическая, дискообразная и т. д.) при соответствующей критической концентрации — ККМ_2 , ККМ_3 и т. д.

В работе для определения ККМ используется кондуктометрический метод и метод, основанный на измерении поверхностного натяжения.

Кондуктометрическое определение ККМ основано на измерении концентрационной зависимости электропроводности растворов ионогенных ПАВ. В области концентраций до ККМ зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации ПАВ соответствуют аналогичным зависимостям для растворов средних по силе электролитов. При концентрации, соответствующей ККМ, на графиках зависимостей наблюдается излом, обусловленный образованием сферических ионных мицелл. Подвижность ионных мицелл меньше подвижности ионов и, кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном слое Гельмгольца, что существенно уменьшает электропроводность раствора ПАВ. Поэтому при увеличении концентрации ПАВ больше ККМ эквивалентная электропроводность более резко уменьшается, а возрастание удельной электропроводности значительно ослабляется. По изменению удельной электропроводности κ можно также определить ККМ_2 (рис. IV.5).

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ. Изотерма $\sigma = f(\ln c_{\text{ПАВ}})$ (рис. IV.6) в области низких концентраций ПАВ имеет криволинейный участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция Γ на межфазной границе возрастает с ростом концентрации. При определенной концентрации c_m криволинейный участок изотермы переходит в прямую с постоянным значением $d\sigma/d \ln c$, т. е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономо-

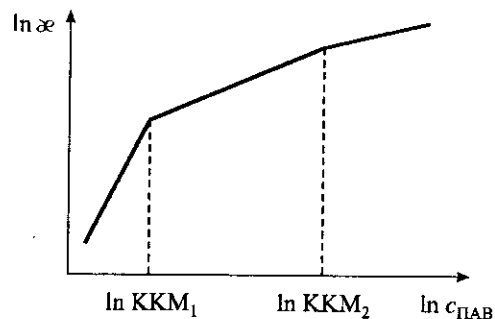


Рис. IV.5. Зависимость удельной электропроводности κ раствора ионогенного ПАВ от его концентрации

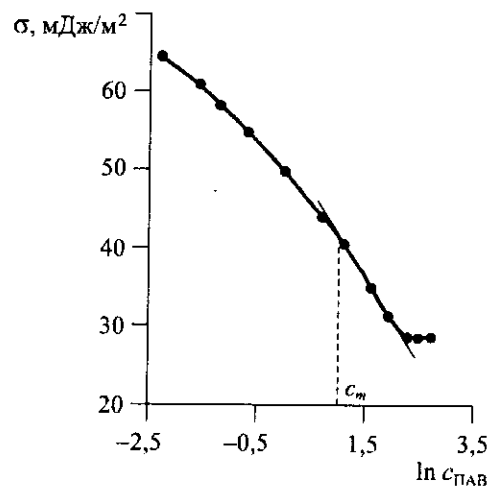


Рис. IV.6. Влияние концентрации октилового эфира тетраэтиленгликоля на поверхностное натяжение раствора

лекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$) в объеме раствора образуются мицеллы и поверхностное натяжение практически не изменяется. ККМ определяется по излому изотермы при выходе ее на участок, параллельной оси $\ln c$.

Измерение поверхностного натяжения позволяет определять ККМ как ионогенных, так и неионных ПАВ. Исследуемые ПАВ необходимо тщательно очищать от примесей, поскольку их присутствие может явиться причиной появления минимума на изотерме при концентрациях, близких к ККМ.

Порядок выполнения работы

Вариант 1. Определение ККМ в растворе ПАВ кондуктометрическим методом

Для проведения работы необходимы:

- кондуктометр для измерения электропроводности водных растворов;
- кондуктометрическая ячейка;
- мерные колбы емкостью 100 мл;
- пипетки емкостью 25 мл;
- раствор ионогенного ПАВ, например, додецилсульфата натрия;
- 0,01M раствор KCl (раствор готовят из дважды перекристаллизованной соли).

Предварительно определяют константу кондуктометрической ячейки. В ячейку наливают такой объем раствора KCl точно известной концентрации, чтобы электроды были полностью погружены в него. Ячейку помещают в термостат, термостатируют 4–5 мин, подключают электроды к клеммам кондуктометра и измеряют сопротивление R_0 раствора KCl между электродами. Константу K рассчитывают по формуле

$$K = \kappa_0 R_0, \quad (\text{IV.11})$$

где κ_0 — удельная электропроводность раствора KCl при температуре опыта.

Ниже приведены значения удельной электропроводности 0,01M раствора KCl при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa_0, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa_0, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$
16	0,1173	21	0,1305
17	0,1199	22	0,1332
18	0,1225	23	0,1359
19	0,1251	24	0,1386
20	0,1278	25	0,1413

После измерения электропроводности раствора KCl ячейку многократно промывают дистиллированной водой.

Из исходного раствора ПАВ путем последовательного разбавления вдвое готовят 10 растворов.

Для этого в мерную колбу вносят 50 мл исходного раствора ПАВ известной концентрации и доводят его объем до 100 мл дистиллированной водой. Из приготовленного раствора отбирают 50 мл и пе-

реносят в другую мерную колбу с последующим доведением объема до метки дистиллированной водой. Растворы готовят непосредственно перед измерением электропроводности (для предотвращения гидролиза ПАВ). Измеряют сопротивление каждого раствора по методике, приведенной выше для раствора KCl. Удельную κ и эквивалентную λ электропроводности растворов рассчитывают по формулам

$$\kappa = K/R; \quad \lambda = \kappa/c_{\text{ПАВ}}, \quad (\text{IV.12})$$

где K — константа кондуктометрической ячейки; $c_{\text{ПАВ}}$ — концентрация раствора ПАВ.

Результаты записывают в таблицу (табл. IV.1).

Таблица IV.1. Результаты кондуктометрических измерений

$c_{\text{ПАВ}}$, экв/л	$\sqrt{c_{\text{ПАВ}}}$	R , Ом	κ , См·м ⁻¹	λ , См·м ² /экв

Строят графики зависимостей $\lambda = f(\sqrt{c_{\text{ПАВ}}})$, $\kappa = f(c_{\text{ПАВ}})$ и находят ККМ исследуемого ПАВ.

Вариант 2. Определение ККМ по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ

Для проведения работы необходимы:

- прибор для определения поверхностного натяжения;
- мерные колбы емкостью 100 мл;
- пипетки емкостью 25 мл;
- раствор ПАВ, например, Triton X-100.

Готовят растворы ПАВ последовательным разбавлением исходного раствора известной концентрации, как описано в варианте 1 работы. Поверхностное натяжение измеряют одним из методов, описанных в работе 1. Результаты измерений записывают в таблицу (табл. IV.2).

Таблица IV.2. Результаты измерений поверхностного натяжения растворов ПАВ

$c_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$\ln c_{\text{ПАВ}}$	Наибольшее давление в пузырьке Δp или сила отрыва кольца F	σ , Дж/м ²

По полученным данным строят график зависимости $\sigma = f(\ln c_{\text{ПАВ}})$ и по излому кривой находят ККМ.

Работа 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ

Цель работы:

определение зависимости мольной солюбилизации маслорастворимого красителя от концентрации ПАВ; определение ККМ методом солюбилизации.

Солюбилизация нерастворимых или малорастворимых в воде веществ, например углеводов, спиртов, фенолов, красителей, заключается в растворении их во внутренней части (углеводородных ядрах) мицелл ПАВ. В результате солюбилизации вещество равномерно распределяется между мицеллами и водной фазой. Процесс солюбилизации в растворах ПАВ включает стадии растворения солюбилизата в воде, диффузии его молекул к поверхности мицелл и проникновения внутрь мицелл.

В зависимости от строения молекул ПАВ и солюбилизата возможен различный характер их включения в мицеллу. Неполарные вещества (углеводороды) растворяются во внутренней углеводородной части прямых мицелл (рис. IV.7, а). Полярные вещества, например спирты, встраиваются в такие мицеллы, как это схематически показано на рис. IV.7, б.

Солюбилизация приводит к набуханию мицелл и соответственно к увеличению их размеров. Процесс солюбилизации является медленным, равновесие может устанавливаться в течение нескольких суток. Перемешивание и повышение температуры ускоряют наступление равновесия. С ростом концентрации ПАВ солюбилизация растет, отражая перестройку мицелл в растворах, причем их насыщение солюбилизатом может не достигаться.

Контроль за солюбилизацией можно осуществлять различными методами. Рефрактометрический метод исследования солюбилиза-

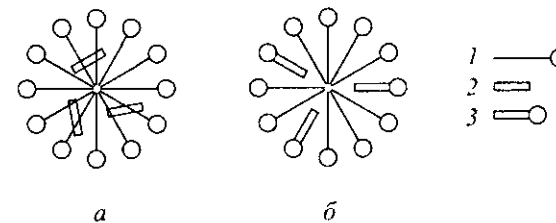


Рис. IV.7. Солюбилизация углеводов (а) и полярных веществ (б) в прямых мицеллах ПАВ:

1 — молекулы ПАВ, 2 — молекулы неполярного вещества, 3 — молекулы полярного вещества