

Ćwiczenie 1

Wytwarzanie micelarnych układów koloidalnych.

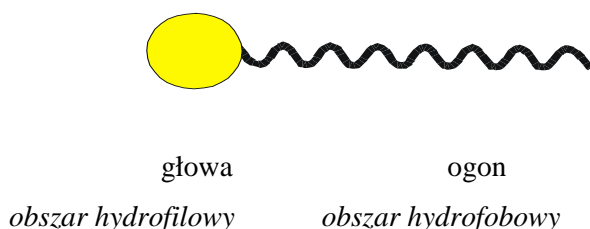
Określanie punktu CMC poprzez pomiar przewodnictwa właściwego.

Ćwiczenie opracował: prof. dr hab. Stanisław Chibowski

Makrocząsteczkowe związki powierzchniowo czynne występują w rozcieńczonych roztworach w postaci pojedynczych cząsteczek. Gdy stężenie tych substancji, wzrasta, wówczas przy określonym stężeniu asocjatyw powstają tzw. micelle. Stężenie, przy którym wskutek tworzenia się zespołów cząsteczek ulegają zmianie właściwości fizyczne, nazywa się krytycznym stężeniem powstawania miceli (critical micellization concentration – CMC).

Powyżej CMC zespół cząsteczek jest formą termodynamicznie trwałą, pozostającą w stanie równowagi z pojedynczymi cząsteczkami. Ponieważ przy rozcieńczaniu micelle ulegają ponownemu rozpadowi, chodzi tu o rzeczywistą równowagę termodynamiczną. Proces ten może przebiegać dowolnie często w obydwu kierunkach.

Koloidy asocjacyjne są to więc substancje, które w ciekłym środowisku tworzą samorzutnie; tj. ze zmniejszeniem energii swobodnej, asocjaty znajdujące się w stanie równowagi z pojedynczymi cząsteczkami. Tworzenie miceli jest charakterystyczne dla różnych substancji organicznych, których cząsteczki są zbudowane z części znacznie różniących się polarnością. Jedną z tych części jest hydrofobowa, a druga zaś hydrofilowa (rys.1).



Rys.1. Struktura cząsteczki związku powierzchniowo czynnego.

Częścią hydrofobową może być łańcuszek alkilowy, alkiloarylowy, a także fluorowany łańcuszek węglowodorowy.

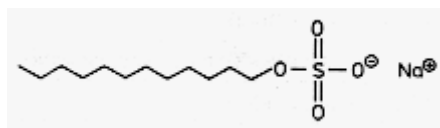
Część hydrofilowa musi wykazywać dostatecznie silne oddziaływanie z wodą, co występuje w przypadku grup jonotwórczych. Również grupy niejonowe (np. grupy eterowe) mogą

tworzyć część hydrofilową; wymaga to jednak zwykle obecności kilku polarnych grup w cząsteczce. Jako jony powierzchniowo czynne można wymienić aniony karboksylowe, siarczanowe, sulfonianowe i fosforanowe, a także kationy amoniowe i fosfoniowe z różnymi podstawnikami.

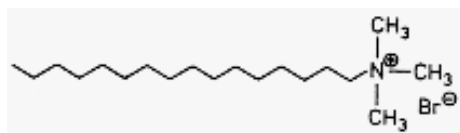
Wyróżnia się następujące typy surfaktantów.

- Jonowe surfaktanty a wśród nich surfaktanty:

anionowe np. Sodium dodecylsulfate (SDS) $C_{12}H_{25}SO_3Na^+$



kationowe np. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$



zwitterionic surfaktants np.. Phosphatidyloline (Lecithin)

- Niejonowe surfaktanty np.: Polyoxyethylenes $RX(CH_2CH_2O)_nH$

Początkowo uważano, że powstawanie miceli jest uwarunkowane dyspersyjnymi siłami przyciągania między łańcuchami węglowodorowymi. Tak jednak nie jest, siły te są bowiem zbyt małe, niespecyficzne i występują także między grupami CH_2 , a cząsteczkami wody. Proces powstawania miceli jest znacznie bardziej złożony.

Niepolarna reszta (np. łańcuch alkilowy) pojedynczej rozproszonej cząsteczki związku powierzchniowo czynnego ma dużą powierzchnię zetknięcia z wodą. Ponieważ oddziaływanie między cząsteczkami wody za pomocą wiązań wodorowych jest znacznie silniejsze niż oddziaływanie cząsteczek wody z grupami CH_2 , łańcuch alkilowy staje się miejscem, w którym rozpoczyna się uporządkowywanie cząsteczek wody (zmniejszenie się entropi układu).

W wyniku tego, niepolarne łańcuchy węglowodorowe są jakby wypierane z wnętrza fazy wodnej.

Gdy wzrasta stężenie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, wówczas zwiększa się liczba zderzeń między nimi, a tym samym prawdopodobieństwo agregacji i zagęszczania związane ze zmniejszeniem strefy stykania się niepolarnych reszt z cząsteczkami wody.

Powstawaniu miceli podobnie jak zagęszczaniu się związków powierzchniowo czynnych na granicy faz, towarzyszy zmniejszanie się entalpi swobodnej. Procesem

związany z zmniejszeniem się entalpii swobodnej jest także łączenie się niepolarnych reszt z ciekłym niepolarnym rdzeniem, ekranowanym od fazy wodnej poprzez grupy polarne.

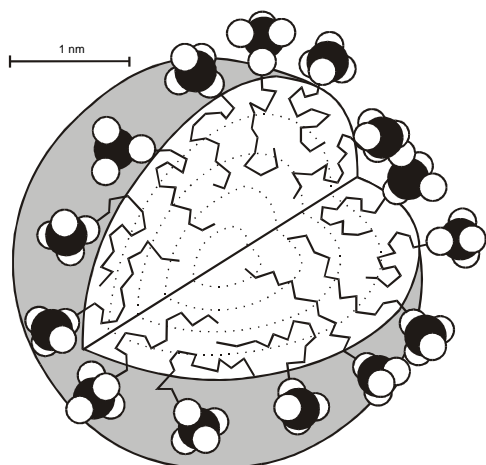
Zjawisko tworzenia przez niepolarne łańcuchy miceli, określa się często wprowadzającym w błąd terminem „oddziaływania hydrofobowe”. Gdy brać to określenie dosłownie, należałoby za przyczynę wymienionego zjawiska uznać oddziaływanie między hydrofobowymi łańcuchami.

W rzeczywistości jak to już stwierdzono, przyczyną tworzenia się micel przez niepolarne cząsteczki w fazie wodnej jest słabe oddziaływanie między wodą a niepolarną resztą cząsteczki (łańcuchem).

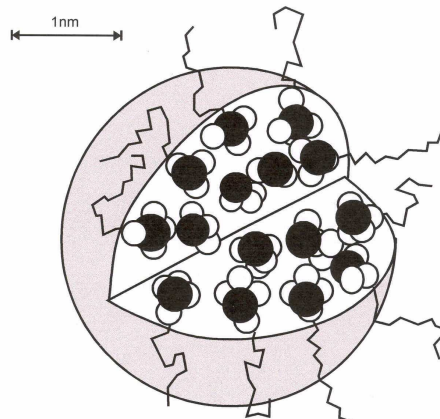
Po osiągnięciu w roztworze, przez związek powierzchniowo czynny stężenia równego krytycznemu stężeniu powstawania miceli, powstają kuliste micelle, w których polarne grupy pojedynczych cząsteczek są skierowane ku fazie wodnej, natomiast niepolarne łańcuchy węglowodorowe tworzą wnętrze miceli.

Strukturę miceli przedstawia schematycznie rys.3.

Mielca normalna



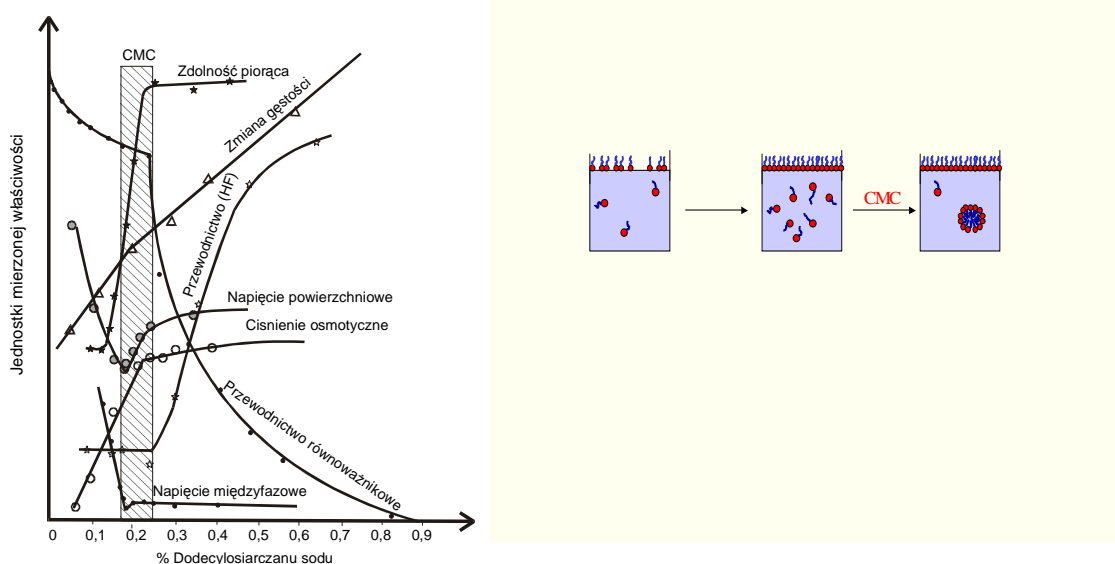
Mielca odwrotna



Rys.3. Budowa miceli.

W przypadku jonotwórczych związków powierzchniowo czynnych na miceli znajduje się duży ładunek. Część przeciwjonów jest związana bezpośrednio w warstwie Sterna, pozostałe przeciwjony tworzą rozmytą warstwę podwójną.

Ponieważ wiele właściwości fizycznych ulega zmianie, gdy obok pojedynczych cząsteczek pojawiają się zespoły cząsteczek, powstawanie miceli można śledzić różnymi metodami. Dlatego też wykorzystuje się fizyczne właściwości związków powierzchniowo czynnych stanowiące funkcje stężenia, które po pojawieniu się miceli w roztworze, zmieniają się w sposób mniej lub bardziej skokowy (rys.4.).



Rys.4. Wpływ stężenia surfaktanta na różne właściwości koloidalne.

Na ogół przedstawia się przy tym graficznie zmierzoną wartość jako funkcje stężenia i znajduje się przez ekstrapolacje przecięcie krzywych przebiegających poniżej i powyżej CMC. Punkt przecięcia wyznacza CMC. Taka graficzna metoda jest dokładna, gdy roztwór cząsteczkowy różni się znacznie mierzoną właściwością od micelnego, przejście od pojedynczych cząsteczek do miceli jest ostre i wszystkie powstające micle, zawierają jednakową liczbę pojedynczych cząsteczek (homodyspersyjność).

W rzeczywistości przejście od pojedynczych cząsteczek do miceli zachodzi w pewnym przedziale stężeń, właściwości fizyczne nie ulegają więc skokowej zmianie w pobliżu CMC. Wartość zastosowanej metody pomiarowej zależy również od tego, w jakim zakresie stężeń poniżej i powyżej CMC dokonano pomiarów.

Jeżeli otrzymane punkty leżą na prostych, wynik pomiaru CMC będzie zadawalający, gdy nachylenia prostych będą się dostatecznie różnić. W różnych metodach różny jest także wpływ polidyspersyjności.

Jedną z wielu metod pozwalających na wyznaczenie CMC jest pomiar przewodnictwa właściwego. Jonotwórcze związki powierzchniowo czynne dysocjują w roztworze wodnym i zachowują się jak mocne elektrolity.

Gdy pojedyncze cząsteczki łączą się w zespoły, część przeciwjonów zostaje bezpośrednio w warstwie Sterna, co powoduje zmniejszenie przewodnictwa właściwego roztworu.

Oprócz tej metody wyznaczania CMC, można wykorzystać inne np. pomiar współczynnika załamania, rozproszenia światła, pomiar napięcia powierzchniowego, pomiar absorbancji itp.

WYKONANIE ĆWICZENIA

W celu wyznaczenia krytycznego stężenia micelowania (powstawania miceli) dodecylowego siarczanu sodowego (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) i laurynianu sodowego (LAS, $C_{11}H_{23}COONa$) należy przygotować:

❖ 100 ml roztworu SDS o stężeniu $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ($M_{cz(SDS)} = 288,38 \text{ g/mol}$)

❖ 100 ml roztworu LAS o stężeniu $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ($M_{cz(LAS)} = 222,32 \text{ g/mol}$)

W celu rozpuszczenia roztwory należy lekko ogrzać, a następnie z przygotowanych w/w roztworów sporządzić przez ich rozcieńczenie w kolbach 50ml:

❖ roztwory SDS o następujących stężeniach:

$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
 $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

❖ roztwory LAS o odpowiednich stężeniach:

$3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;
 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Zaczynając od najniższych stężeń, dokonać pomiaru przewodnictwa właściwego za pomocą konduktometru typu OK-102/1, o zakresie pomiarowym 0 – 500 mikrosimensów (μS) oraz 0 – 500 milisimensów (mS).

Otrzymane wartości przedstawić graficznie odkładając na osi odciętych stężenie roztworu, a na osi rzędnych przewodnictwo właściwe (κ). Punkt przecięcia otrzymanych dwóch prostych wyznacza krytyczne stężenie powstawania miceli (CMC).

UWAGA!

Elektrodę konduktometru zanurzać całkowicie w badanym roztworze!

LITERATURA

Hans Sonntag – *Koloidy*, PWN Warszawa 1992 r.