

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош**

**Хімія поверхнево-активних речовин  
в харчовій та косметичній промисловості**

**методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету**

**Луцьк 2017**

**СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ  
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій**

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош**

**Хімія поверхнево-активних речовин  
в харчовій та косметичній промисловості**

**методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету**

**Луцьк  
2017**

**УДК 544.7(075)**

**ББК 24.6**

**M83**

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол №8 від 24 травня 2017 р.)*

Укладачі: к.ф.-м.н. Юрченко О.М., к.х.н. Кормош Ж.О.

*Рецензенти: кандидат технічних наук, доцент кафедри туризму та цивільної безпеки Луцького національного технічного університету Федорчук-Мороз В.І.  
кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та біоорганічної хімії СНУ імені Лесі Українки Сливка Н.Ю.*

M83

Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості. Методичні рекомендації до лабораторних робіт для студентів хімічного факультету. / Укладачі: Юрченко О.М., Кормош Ж.О. – Луцьк: Вежа друк. – 68 с.

Анотація: дані методичні рекомендації містять пояснювальну записку, навчальну програму курсу, лабораторні роботи, контрольні запитання, список використаної та рекомендованої літератури.

Рекомендовано студентам хімічного факультету за напрямом підготовки 6.051301 “хімічна технологія”.

**УДК 544.7(075)**

**ББК 24.6**

**M83**

© Юрченко О.М., Кормош Ж.О., 2017

## Передмова

Призначення даних методичних вказівок полягає в тому, щоб не лише дати уявлення студентам про будову, класифікацію, властивості поверхнево-активних речовин (ПАР), використання ПАР в різних галузях промисловості, але й ознайомити з експериментальними методами їх дослідження.

В процесі виконання лабораторних робіт студент повинен спостерігати за ходом експерименту, слідкувати за показами приладів, відмічати його особливості і т.д. Результати спостережень записують в лабораторний журнал, дотримуючись певної послідовності:

- 1) назва лабораторної роботи, дата виконання;
- 2) мета роботи;
- 3) теоретичні відомості відносно даної роботи;
- 4) рисунок пристрою або схему установки з коротким описом важливих вузлів;
- 5) результати експерименту;
- 6) розрахункова частина (формули, графіки, таблиці);
- 7) висновки.

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

**Мета вивчення** навчальної дисципліни «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості»: надати студентам глибокі теоретичні та практичні знання про будову та властивості поверхнево-активних речовин (ПАР), ознайомити основними питаннями фізико-хімії ПАР і мийних засобів, дати уявлення про використання ПАР в різних галузях промисловості, а також сформувати навички роботи з розчинами ПАР через виконання лабораторних робіт та уміння одержувати і аналізувати деякі фізико-хімічні характеристики цих розчинів.

**Основними завданнями** вивчення дисципліни «Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості» є:

- сприяти розвитку у студентів хімічного мислення і міждисциплінарних зв'язків;
- ознайомити студентів з сучасними теоретичними уявленнями і методами вивчення розчинів ПАР, які дозволяють характеризувати дисперсність та фазовий стан їхніх розчинів;
- ознайомити студентів з областями дослідження ПАР, які інтенсивно розвиваються, такими як взаємодія з полімерами, мікроемульсії, міцелярний каталіз тощо;
- розвинути навички і уміння використовувати досягнення сучасної хімії поверхнево-активних речовин у технологічних процесах виробництва;
- виробити навички самостійної роботи в лабораторії, оцінки та узагальнення одержаних результатів.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні:

**знати :**

- будову та властивості різних типів ПАР;
- термодинаміку міцелотворення у водних розчинах,
- явище сольобілізації і міцелярного каталізу;
- методи одержання дисперсних систем, та умови забезпечення їхньої стійкості;
- застосування поверхнево-активних речовин та їхніх композицій у харчовій та косметичній галузях промисловості;
- засади нанотехнологій та оптимізації й інтенсифікації гетерогенних процесів.

**вміти :**

- використовувати теоретичні знання з курсу та практичні навички, одержані при виконанні лабораторних робіт, щодо прикладних аспектів хімії ПАР.

## Програма навчальної дисципліни

### Змістовий модуль 1. Фізико-хімія поверхнево-активних речовин

#### Тема 1. Вступ у фізико-хімію поверхнево-активних речовин.

Ліофільні і ліофобні дисперсні системи. Критерій утворення ліофільних дисперсних систем. Амфіфільні властивості молекул ПАР. Принципи класифікації ПАР. Поверхневий натяг і адсорбція ПАР на різних міжфазних межах. Структури, що самоорганізуються на основі ПАР: поверхневі плівки, міцели, рідкокристалічні структури. Роль ПАР у поліпшенні або погіршенні змочування і розтікання. Вплив ПАР на навколишнє середовище і людину. Захист навколишнього середовища як стимул пошуку нових безпечних ПАР.

#### Тема 2. Міцелоутворення колоїдних ПАР.

Загальна характеристика явища. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ). Залежність ККМ від будови молекул ПАР. Вплив температури і розчинених речовин на ККМ. Залежність розчинності ПАР від температури. Точка і лінія Крафта. Рушійні сили міцелоутворення і термодинамічні моделі. Кінетика міцелоутворення. Розмір і структура міцел. Геометричні принципи упаковки міцел. Поліоксіетиленові ланцюги як гідрофільні частини багатьох ПАР. Температурна залежність ККМ і розмірів міцел оксиетильованих ПАР. Змішані міцели. Технологічне використання сумішей ПАР. Солюбілізація гідрофобних речовин в міцелах. Механізм солюбілізації. Термодинаміка солюбілізації. Вплив різних факторів на солюбілізацію. Приклади використання солюбілізації. Агрегування ПАР в неводних середовищах.

#### Тема 3. Адсорбційні шари розчинних і нерозчинних ПАР.

Типи поверхневих плівок. Двовимірне розчинення, поверхневий тиск. Ізотерми двовимірного тиску. Методи дослідження поверхневих плівок. Ваги Ленгмюра. Класифікація поверхневих плівок. Газоподібні, рідкі, тверді плівки, плівки Ленгмюра-Блоджетт. Плівки полімерів і білків. Використання поверхневих плівок.

#### Тема 4. Фазова поведінка концентрованих систем поверхнево-активних речовин.

Залежність типу і розміру міцел від концентрації ПАР. Залежність процесу росту міцел від типу ПАР. Фази ПАР, які утворюються з дискретних або нескінченних самоорганізованих структур. Насичені міцелярні розчини. Структури рідкокристалічних фаз. Фазові діаграми подвійних і потрійних систем як корисне джерело інформації. Фазова поведінка полярних ліпідів. Рідкокристалічні фази в неводних середовищах.

#### Тема 5. Властивості сумішей ПАР та високомолекулярних сполук.

Індуковане полімерами агрегування ПАР. Моделі, які описують взаємодію ПАР і полімерів. Кореляція поведінки сумішей ПАР-полімер з фазовою поведінкою сумішей двох полімерів або сумішей ПАР. Дифільна будова білків. Роль взаємодій білків з ПАР. Фазовий поділ розчинів сумішей

ПАР і білків. Введення в реологію розчинів полімерів і ПАР. Піноутворення в розчинах ПАР. Вплив полімерів на стійкість пін.

## **Змістовий модуль 2. Емульсії та емульгатори. Колоїдні мікрореактори. Застосування поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості.**

### Тема 6. Емульсії та емульгатори.

Висококонцентровані емульсії, механізми руйнування емульсій. Теорія ДЛФО для емульсій. Концепція гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). Підбір емульгатора. Правило Банкрофта і динаміка адсорбції ПАР.

Нові поверхнево-активні речовини. Поверхнево-активні речовини з незвичайною структурою. ПАР, які здатні до полімеризації та їх застосування для одержання покриттів. Полімерні ПАР. Спеціальні ПАР для екстремального зниження поверхневого натягу. Поверхнево-активні полімери.

### Тема 7. Мікроемульсії.

Визначення та відмінність від звичайних емульсій. Фазова поведінка і фазові діаграми систем «олія-вода-ПАР». Вплив ПАР на мікроструктуру мікроемульсій. Одержання мікроемульсій у процесах очищення поверхонь від олійних забруднень. Використання мікроемульсій.

### Тема 8. Колоїдні мікрореактори.

Краплі мікроемульсії як мікрореактори для хімічних реакцій. Міцелярний каталіз. Мікроемульсії як розчинники для органічного синтезу. Мікроемульсії як середовища для ферментативних реакцій. Застосування мікроемульсій для отримання нанорозмірних латексів. Отримання наночастинок неорганічних речовин за допомогою мікроемульсій.

### Тема 9. Композиції поверхнево-активних речовин у косметичній промисловості.

Типова рецептура засобів догляду за шкірою обличчя та тіла: зволожуючі креми, живильні креми, креми з біостимулюючими та регенеруючими властивостями, денні та нічні креми, препарати для лікування вугрів, захисні креми від сонячних опіків, креми для рук, лосьйони.

Типова рецептура декоративної косметики: губні помади, туш, тональний крем. Засоби для бриття. Зубні пасти. Спеціальні мила. Дезодоранти. Шампуні, гелі для душу.

### Тема 10. Композиції харчових поверхнево-активних речовин.

Склад моногліцеридів та сумішей моно- та дигліцеридів. Типові емульгуючі композиції. Типові рецептури шортенінгів. Жировмісні композиції для хлібобулочних виробів. Безжирові композиції для хлібобулочних виробів. Композиції для бісквітних тортів та тістечок.

## Лабораторна робота №1

### Побудова ізоterm поверхневого натягу та адсорбції ПАР. Перевірка правила Дюкло-Траубе.

**Мета роботи:** дослідити залежність поверхневого натягу від концентрації ПАР; побудувати ізоterm поверхневого натягу та ізоterm адсорбції; визначити залежність поверхневого натягу від довжини вуглеводневого ланцюга.

**Прилади і реактиви:** сталагмометр; гумова груша, пікнометри; аналітична вага; піпетки; дистильована вода; розчини органічних спиртів з різною довжиною вуглеводневого ланцюга кількох концентрацій.

### Теоретичні відомості

Речовини за їх здатністю адсорбуватися на межі поділу фаз і впливати на поверхневий натяг розчинника  $\sigma$  поділяють на поверхнево-активні, поверхнево-неактивні і поверхнево-інактивні (рис.1).

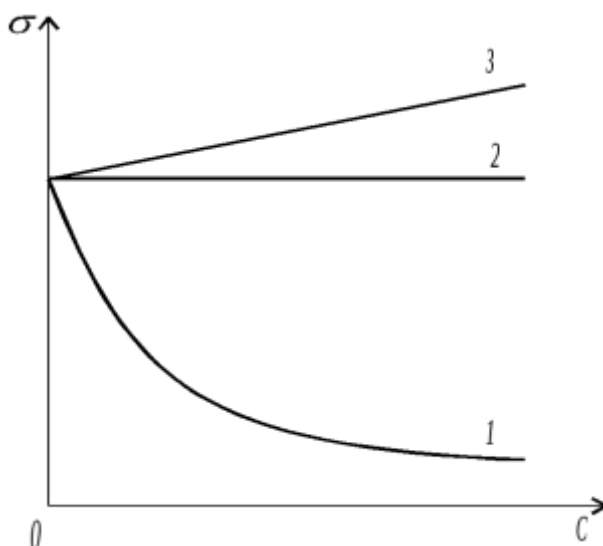


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу різних речовин від концентрації водних розчинів: 1 – ПАР; 2 – ПНР; 3 – ПІР

ПАР адсорбуються, в основному, на поверхні поділу фаз, зменшуючи поверхневий натяг  $\sigma$ . Адсорбція – це процес аномально високої концентрації речовини (адсорбата) з газоподібного чи рідкого середовища на поверхні його поділу з рідиною чи твердим тілом (адсорбентом). Поверхневий натяг ПАР менший поверхневого натягу розчинника. Характерною особливістю молекул ПАР є їх дифільність, тобто вони складаються з полярної групи і неполярного вуглеводневого або ароматичного радикала. Дифільна структура молекул ПАР обумовлює їх високу адсорбційну активність. Полярна група, яка має значний дипольний момент і добре гідратується, зумовлює спорідненість ПАР до води.



Гідрофобний вуглеводневий радикал спричинює понижену розчинність цих сполук.



Рис. 2. Орієнтація молекул ПАР при граничній адсорбції.

Поверхнево-інактивні речовини концентруються переважно в об'ємі розчинника, тобто для них спостерігається від'ємна адсорбція. Розчинність цих речовин висока, поверхневий натяг  $\sigma$  в них більший від коефіцієнта поверхневого натягу розчинника. До поверхнево-інактивних за відношенням до води належать всі неорганічні електроліти (кислоти, луги, солі). Молекули цих речовин не мають гідрофобної частини і легко розпадаються у воді на іони, які добре гідратуються.

Поверхневий натяг  $\sigma$  рідини залежить від концентрації ПАР. Спочатку  $\sigma$  різко спадає. Це зумовлено тим, що при малих концентраціях ПАР їх молекули практично повністю зосереджуються в поверхневому шарі і зменшують  $\sigma$ . Поступове заповнення поверхневого шару молекулами ПАР затрудняє їхню дальшу адсорбцію, що призводить до сповільнення зменшення  $\sigma$ , а при утворенні мономолекулярного шару  $\sigma$  не залежить від зростання концентрації ПАР.

Вивчаючи будову поверхневих плівок, Д. Релей, І.Ленгмюр, Н. К.Адам показали, що розташування адсорбованих молекул ПАР в поверхневому шарі залежить від концентрації. При малих концентраціях молекули ПАР розташовані переважно горизонтально з досить сильною взаємодією полярних і неполярних груп з молекулами води. З ростом концентрації ПАР утворюється більш щільна упаковка молекул, при якій полярні групи повернуті до води, а неполярні вуглеводневі радикали нахилені, при насиченні – розміщені вертикально («частокіл» Ленгмюра).

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин-повітря" може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}, \quad (1)$$

де  $\Gamma$  – гіббсова (надлишкова) адсорбція при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній  $c$ ;  $\Gamma_{\infty}$  – гранична Гіббсова адсорбція;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги.

З рівняння (13) випливає, що напрям процесу – концентрування речовини в поверхневому шарі чи перехід її в об'єм рідкої фази – визначається знаком похідної  $\frac{d\sigma}{dc}$ . При  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$  речовина зосереджується в поверхневому шарі ( $\Gamma > 0$ ), а при  $\frac{d\sigma}{dc} > 0$  зменшується її кількість в поверхневому шарі ( $\Gamma < 0$ ). Величину

$$g = \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (2)$$

називають поверхневою активністю.

$$g = \operatorname{tg} \alpha = \Delta\sigma / \Delta C \quad (C \rightarrow 0)$$

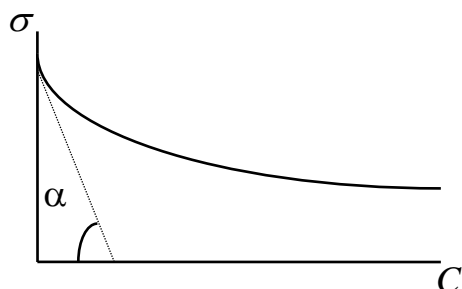


Рис. 3. Графічне визначення поверхневої активності  $g$

Графічно поверхнева активність визначається як тангенс кута нахилу дотичної, проведеної до кривої  $\sigma = f(C)$  у точці перетину її з віссю ординат (рис. 3).

Досліджуючи поверхневий натяг водних розчинів органічних речовин, Траубе встановив правило: в будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглецевого ланцюга на  $\text{CH}_2$ -групу збільшує поверхневу активність у 3-3,5 раза (інколи його називають правилом Дюкло – Траубе).

Дослідження водних розчинів жирних кислот показало, що для них залежність поверхневого натягу від концентрації виражається емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{c}{K} + 1\right), \quad (3)$$

де  $b$  і  $K$  – емпіричні сталі. При цьому значення  $b$  однакове для всього гомологічного ряду, а  $K$  збільшується в 3–3,5 рази для кожного наступного члена ряду згідно з правилом Траубе.

### Послідовність виконання роботи

1. Дистильовану воду засмоктують у сталагмометр (рис.4) вище верхньої мітки. При витіканні води, коли її меніск опуститься до мітки 1, рахують кількість крапель доти, доки меніск не дійде до нижньої мітки 2. Вимірювання провести 3 рази і взяти середній результат. Аналогічно визначити кількість крапель при витіканні досліджуваних розчинів ПАР з різною довжиною вуглеводневого ланцюга і різною концентрацією. Провести вимірювання у порядку збільшення вуглеводневого ланцюга молекул ПАР та збільшення концентрації.

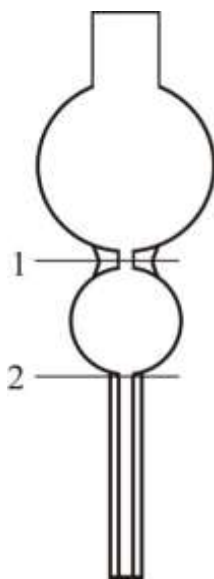


Рис. 4. Сталагмометр.

2. Густина рідин визначають як відношення маси до об'єму, зважуючи сухий пікнометр і пікнометр з досліджуваною рідиною.

### Обробка результатів вимірювання.

1. За відомим значенням поверхневого натягу  $\sigma_1$  та густини  $\rho_1$  води при температурі вимірювання (табл. 1), числом крапель води  $N_1$ , числом крапель  $N_2$  та густиною  $\rho_2$  досліджуваної рідини обчислити поверхневий натяг досліджуваної рідини  $\sigma_2$ .

$$\sigma_2 = \sigma_1 N_1 \rho_2 / N_2 \rho_1 \quad (4)$$

Значення поверхневого натягу та густину води за різних температур наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Густина та поверхневий натяг води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3$ Н/м	$\rho, \text{г/см}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3$ Н/м	$\rho, \text{г/см}^3$
12	73,9	0,9996	21	72,6	0,9980
14	73,6	0,9993	22	72,4	0,9978
15	73,5	0,99913	23	72,3	0,9975
16	73,3	0,9990	24	72,1	0,9974
17	73,2	0,9988	25	72,0	0,99707
18	73,0	0,9985	26	71,8	0,9968
19	72,9	0,9984	28	71,5	0,9963
20	72,7	0,9982	30	71,2	0,9957

Записати дані в табл. а.

Таблиця а

ПАР	C, моль/л	$\rho$ ПАР, г/см <sup>3</sup>	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3$ Н/м

2. За отриманими даними побудувати ізотерми  $\sigma = f(C)$  для всіх розчинів, що вивчалися.

3. Провести дотичні до кожної з кривих, як показано на рис 3. Розрахувати поверхневі активності  $g_n, g_{n+1}$  як кутові коефіцієнти дотичних за формулою

$$g_n = \text{tg} \alpha = \left( \frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (5)$$

4. Перевірити правило Дюкло-Траубе. Для цього розрахувати відношення  $g_n/g_{n+1}$  для двох сусідніх членів гомологічного ряду та порівняти отримані значення з теоретичними.

5. За отриманою ізотермою  $\sigma = f(C)$  розрахувати адсорбцію ( $\Gamma$ ) ПАР для вибраних концентрацій за рівнянням Гіббса

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{gC}{RT} \quad (6)$$

Щоб використовувати це рівняння, треба знати значення співвідношення  $g = -\frac{d\sigma}{dC}$  у розчинах різних концентрацій. Для визначення цих величин розбивають криву вертикальними лініями з інтервалом концентрацій 0,1 моль/л (рис. 5), знаходять  $\Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2, \Delta\sigma_3$  і т. д. і розраховують значення  $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$  для 8–10 концентрацій.

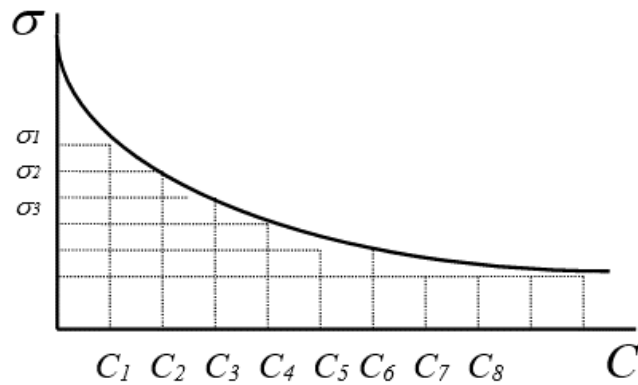


Рис.5. Обробка ізотерми поверхневого натягу для розрахунку величини адсорбції  $\Gamma$

Якщо  $\Delta C=0,1$ , то  $g = -\frac{\Delta\sigma}{0,1} = 10|\Delta\sigma|$ , звідки

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot 10|\Delta\sigma|. \quad (7)$$

Одержані дані записують у табл. б.

Таблиця б

$C$ , моль/л	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Gamma$ , моль/см <sup>2</sup>	$C/\Gamma$	$\Gamma_\infty$ , моль/см <sup>2</sup>	$S_l$ , м <sup>2</sup>	$l$ , м	$\delta$ , м

3. Розрахувати граничну адсорбцію ПАР ( $\Gamma_\infty$ ). Для цього використати лінеаризоване рівняння Ленгмюра.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} C + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \quad (8)$$

Для кожної точки, у якій визначені величини  $\Gamma$ , обчислюють значення  $\frac{C}{\Gamma}$ . Будується графік у координатах  $(\frac{C}{\Gamma})=f(C)$  (рис. 6). Відповідно до (8) тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ , а довжина відрізка, що відтинає пряма

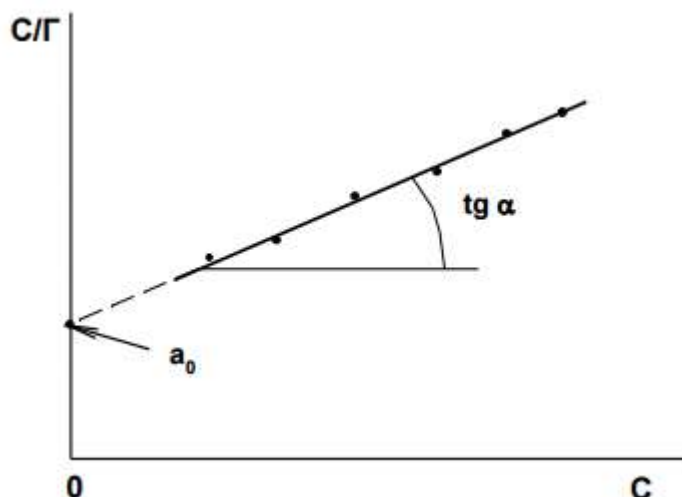


Рис. 6. Ізотерма адсорбції ПАР в лінійній формі

на осі ординат  $a_0$ , рівна  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$ . Таким чином, знаходять значення граничної адсорбції і константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\text{tg} \alpha}, \quad (9) \quad K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} a_0}. \quad (10)$$

Побудувавши графік у координатах  $C/\Gamma$  від  $C$ , знайти кутовий коефіцієнт нахилу прямої  $K = \Delta C / \Delta(C/\Gamma)$ , який дорівнює величині граничної адсорбції  $\Gamma_{\infty}$ .

5. За значенням  $\Gamma_{\infty}$  розрахувати параметри молекул ПАР. Площу, яку займає одна молекула ( $S_l$ ), та довжину молекули ( $l$ ) розрахувати за формулами

$$S_l = \frac{l}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (11) \quad l = \Gamma_{\infty} M / \rho. \quad (12)$$

У цих рівняннях  $\rho$  та  $M$  - густина і молярна маса ПАР,  $N_A$  - стала Авогадро.

6. За значеннями довжин молекул  $l_{(n+1)}$  і  $l_n$  розрахувати довжину  $\delta$  зв'язку С-С за такою формулою:

$$\delta = l_{(n+1)} - l_n \quad (13)$$

## Контрольні запитання та завдання

1. Пояснити, чому виникає поверхнева енергія та поверхневий натяг.
2. Яка будова молекул ПАР? Чому вони понижають поверхневий натяг розчину?
3. Чим пояснити, що зі зростанням температури поверхневий натяг зменшується?
4. Дати визначення поверхневої активності. Як знайти її експериментально?
5. Сформулювати правило Дюкло-Траубе та обґрунтувати його.

## МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Колоїдні ПАР здатні утворювати істинні розчини лише при дуже малих концентраціях. Концентрація ПАР, коли ПАР знаходиться ще в розчині в молекулярній (йонній) формі, для більшості колоїдних ПАР лежить в межах  $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  моль/л. Більш концентровані розчини приймають колоїдну структуру внаслідок утворення в об'ємі розчину колоїдних агрегатів - міцел. Це явище є найважливішою характерною особливістю колоїдних ПАР, з якою пов'язана більшість практично цінних властивостей їх розчинів.

### Загальна характеристика явища міцелоутворення

Вище деякої критичної концентрації (критичної концентрації міцелоутворення, ККМ) окремі молекули (іони) ПАР самовільно агрегуються: у водному середовищі вуглеводневі радикали, злипаючись, за рахунок вандерваальсових сил, утворюють внутрішню частину (ядро) міцел, а полярні групи спрямовуються у водну фазу.

При міцелоутворенні різко змінюються об'ємні властивості розчинів ПАР: густина, електропровідність, коефіцієнт заломлення, осмотичні ефекти, оптичні властивості (каламутність), поверхневий натяг та ін. Згідно з визначенням, прийнятим ІУРАС, ККМ— це порівняно вузький інтервал концентрацій, що вказує межу, нижче якої міцели практично не виявляються, а вище — практично вся ПАР, що додається у розчин, утворює міцели.

Доказом утворення міцел ПАР є вигин залежностей властивість — концентрація. Як властивості розчину можуть бути використані питома і молярна електрична провідність, поверхневий натяг, каламутність, осмотичний тиск, показник заломлення та інші. На ізотермах властивість — концентрація ПАР (рис.7.) спостерігається зміна нахилу в дуже вузькій області концентрацій, практично в точці, що відповідає ККМ. Зміна цих властивостей лежить в основі різноманітних методів визначення ККМ.

Відомі десятки методів визначення ККМ, і для певної ПАР різні методи при їх належному застосуванні дають приблизно однакові значення ККМ.

Зазвичай, значення ККМ досить мале; вже при концентрації 0,01–0,001 моль/л у водних розчинах багатьох колоїдних ПАР існують міцели.

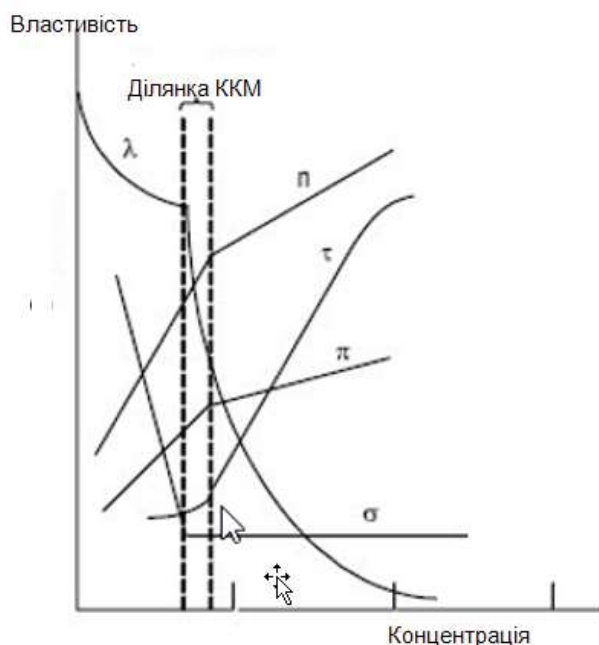


Рис. 7. Залежність фізико-хімічних властивостей водного розчину ПАР від концентрації ПАР:

$\lambda$  — молярна електрична провідність;

$n$  — показник заломлення світла;

$\tau$  — каламутність;

$\pi$  — осмотичний тиск;

$\sigma$  — поверхневий натяг

Виникнення міцел у розчинах можна розглядати і як утворення нової фази - так званої мікрофази або псевдофази, оскільки на відміну від макроскопічних фаз міцели не є однорідними і містять обмежену кількість атомів:

$$N_{\text{агр}} (\text{ПАР}) \leftrightarrow \text{МІЦЕЛА}.$$

Кількість мономерів ПАР, зв'язаних у міцелу, називається *числом агрегації* ( $N_{\text{агр}}$ ). Для міцел, що утворюються поблизу ККМ,  $N_{\text{агр}}$  зазвичай становить від 20–30 до 100–200, але іноді досягає декількох тисяч. Подовження вуглеводневих радикалів йонних ПАР сприяє зростанню значень  $N_{\text{агр}}$ , оскільки так досягається екранування гідрофобної частини від води.

Оскільки міцелярні розчини, що самочинно утворюються у воді внаслідок об'єднання мономерів ПАР (молекул, йонів), є дисперсними системами, такі ПАР називаються *колоїдними*. Внаслідок здатності утворювати асоціати такі речовини називаються також *асоціативними*, або *самоасоціюючими* ПАР. Крім того, вони адсорбуються на різних поверхнях, знижуючи, зокрема, значення поверхневого натягу води з 0,072 до 0,03–0,04 Дж/м<sup>2</sup> (тому їх іноді називають тензидами, від англ. tension — натяг). Завдяки своїм сильно вираженим мийним властивостям ці ПАР називають також детергентами.

ПАР з недостатньо довгим вуглеводневим радикалом (до 8 атомів С) не утворюють у водному розчині міцел, тому до колоїдних ПАР не належать.

Розчинність ПАР з великою довжиною вуглеводневого ланцюга (більше 18 атомів С) у воді дуже низька, і при нанесенні їх у вигляді розчину в органічному розчиннику на поверхню води вони утворюють на межі поділу вода/повітря нерозчинні моношари (плівки).

Міцелярні розчини колоїдних ПАР у воді за сучасною термінологією належать до так званих організованих розчинів. За класифікацією, прийнятою в колоїдній хімії, вони належать до ліофільних дисперсних систем. Вони утворюються самочинним диспергуванням, знаходяться в стані термодинамічної рівноваги, є термодинамічно стійкими, оборотними (якщо після випаровування розчинника його додати в тій же кількості, то утворена дисперсна система нічим не буде відрізнятися від первинної).

У водному розчині навколо довгого вуглеводневого радикала ПАР відбувається ущільнення ажурної структури води й утворюється «льодоподібна» ділянка, що супроводжується зниженням ентропії ( $\Delta S < 0$ ; гідрофобна гідратація). При об'єднанні мономерів ПАР у міцели молекули води звільнюються, і ентропія зростає ( $\Delta S > 0$ ). Отже, рушійною силою утворення надмолекулярних структур (асоціатів ПАР, міцел) є так звані гідрофобні взаємодії, які мають ентропійну природу.

У міцелах гідрофобні вуглеводневі радикали «приховані» (екрановані) від води і сольватують один одного. Порції ПАР, що далі додаються у розчин, йдуть на утворення нових міцел, а в ряді випадків, і на укрупнення вже існуючих. Міцела, що виникла при цьому, становить «краплю олії» (вуглеводневі радикали), оточену гідратованою оболонкою з гідрофільних груп. Для кожної ПАР є оптимальне значення  $N_{agr}$ , що забезпечує добре екранування гідрофобних радикалів від води. Саме тому міцелоутворення відбувається не ступенево, а кооперативно (колективно).

Завдяки гідратованим полярним групам поверхня міцел має гідрофільний характер і дуже малу міжфазну вільну енергію. Вище ККМ розчини колоїдних ПАР є двофазними ультрадисперсними системами, які є прикладом термодинамічно стійких ліофільних колоїдних систем. В таких розчинах колоїдно розчинна міцелярна ПАР знаходиться в термодинамічній рівновазі з істинно розчинною частиною, тобто наявна рівновага:

МІЦЕЛИ різного розміру  $\leftrightarrow$  МОЛЕКУЛИ (ЙОНИ)

Міцели - термодинамічно стабільні оборотні утворення, які виникають при ККМ і розпадаються при розбавленні розчину.

Здатність ПАР до міцелоутворення виникає при відповідному співвідношенні гідрофільних властивостей молекул, обумовлених природою та кількістю полярних груп та гідрофобних (ліпофільних) властивостей, пов'язаних з наявністю вуглеводневого радикалу. Оптимальний баланс цих властивостей (гідрофільно-ліпофільний баланс ГЛБ) є характерним для ПАР, в молекулах яких сильно гідрофільні, частіше всього йонізовані полярні групи, зв'язані з розвиненим вуглеводневим радикалом. Порушення балансу властивостей в ту чи іншу сторону, робить міцелоутворення неможливим. Так, наприклад, лужні солі нижчих жирних кислот не здатні до міцелоутворення внаслідок того, що у них домінують гідрофільні властивості, зумовлені йонною полярною групою при короткому вуглеводневому ланцюзі.

Міцели утворюються лише при достатній довжині вуглеводневого радикалу, починаючи з  $C_8$ , тобто при підсиленні гідрофобних властивостей



молекул. Вважається, що оптимальний гідрофільно-ліпофільний баланс в ряді мил жирних кислот досягається, якщо в ланцюгу 15-18 атомів Карбону. Він проявляється у високій поверхневій активності і міцелоутворюючій здатності відповідних гомологів, в різкому підсиленні їх мийних, стабілізуючих та інших властивостей.

### Будова міцел

До ККМ колоїдні електроліти повністю дисоційовані і не агреговані. Поблизу ККМ спочатку виникають сферичні міцели. Сферична міцела має внутрішню частину, що утворюється з вуглеводневих радикалів, що переплітаються, а полярні групи повернуті у водну фазу

Міцели - це частинки з високим ступенем дисперсності. Діаметр сферичних міцел дорівнює двом довжинам молекул  $d=2l$  (рис 8а.). Середнє число молекул в міцелі - від 30 до 100.

Міцели йонних ПАР електрично заряджені внаслідок дисоціації полярних груп, при цьому 60-70% протийонів знаходиться поблизу поверхні міцел, оскільки притягуються протилежним зарядом. Останні розміщуються в прилеглому шарі рідини, утворюючи дифузійний електричний шар. В цілому міцела - це великий багатозарядний йон (20-30 зарядів). Заряджені міцели переносять електричний струм, хоча їх рухливість менша, ніж неагрегованих йонів.

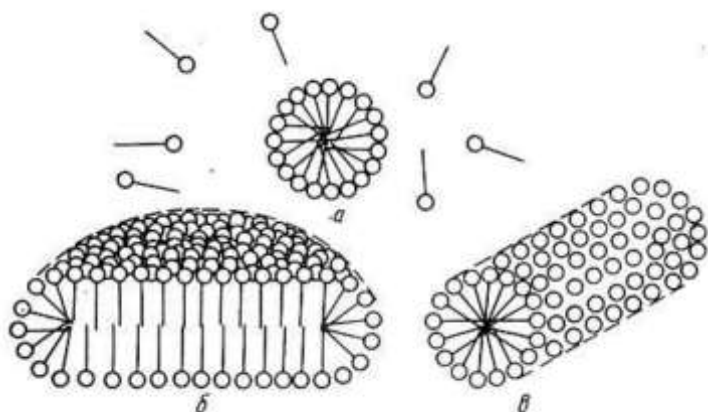


Рис. 8. Форми міцел колоїдних ПАР: а – сферична, б – дископодібна, в – циліндрична.

Для нейоногенних ПАР електричної взаємодії в міцелах немає.

Ступінь агрегації в міцелах залежить від довжини вуглеводневого ланцюга, концентрації електролітів в розчині, характеру полярних груп. Особливості агрегації:

1) Сили Вандерваальса, що сприяють агрегації, збільшуються зростом вуглеводневого ланцюга.

2) Зі збільшенням молекулярної маси зростає середній розмір міцели.

3) Введення електролітів в розчин ПАР знижує ефективний ступінь дисоціації полярних груп, зменшує сили електростатичного відштовхування поверхні міцел, і сприяє укрупненню міцел.

Якщо ж молекули ПАР помістити не у воду, а, наприклад, в неполярний розчинник, то вони згорнуться в клубки, виставивши назовні свої гідрофобні хвости. Такі міцели називають *обернені*.

При збільшенні концентрації ПАР міцели можуть деформуватися і набувати несферичну форму. Так можна отримати дископодібні, циліндричні, гексагонально упаковані та інші форми міцел (рис. 8, 9).

При значній концентрації ПАР можна отримати пластинчасті міцели - бімолекулярні шари молекул, йонів, вуглеводневих ланцюгів яких орієнтовані паралельно один одному й направлені всередину шарів, а полярні групи - назовні.

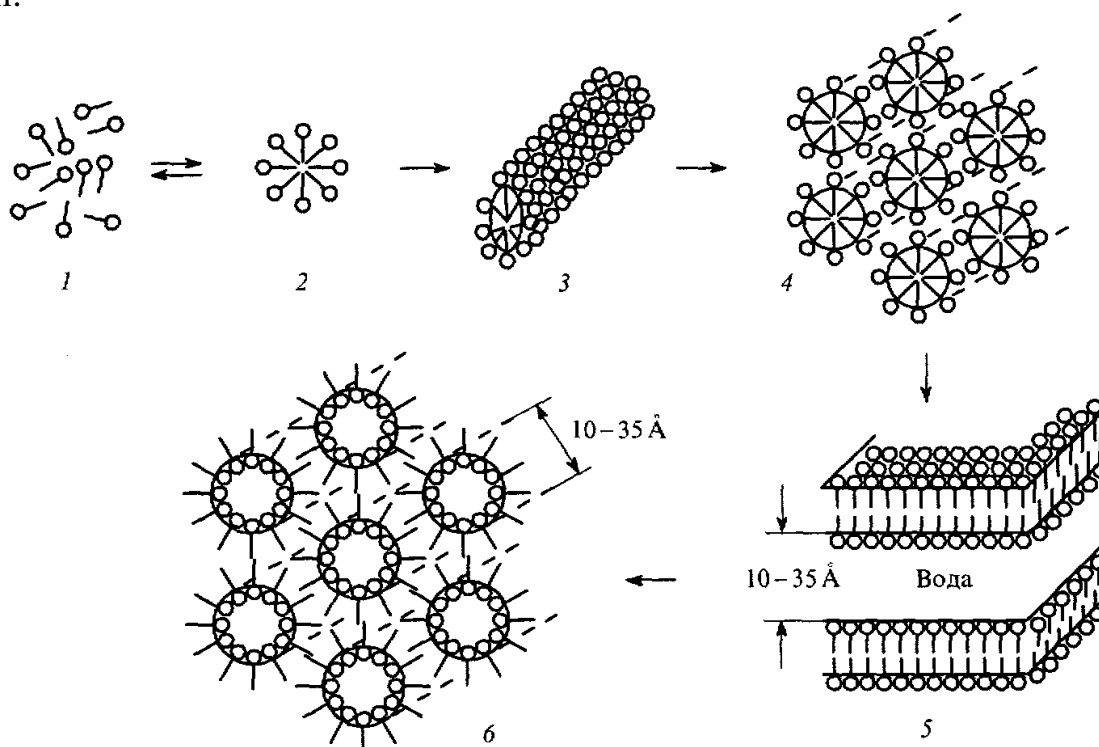


Рис. 9. Форма міцел залежно від концентрації ПАР:

1 – мономери; 2 – пряма сферична міцела, 3 - циліндрична міцела, 4 – гексагональноупаковані циліндричні міцели, 5 – ламелярна міцела, 6 - гексагональноупаковані обернені міцели

Характерна особливість пластинчастих міцел - дуже висока асиметричність їх будови: бокові грані міцелярних шарів утворені орієнтованими вуглеводневими ланцюгами, що межують з водною фазою, тобто бокова поверхня міцел має надлишок міжфазної енергії. Тому в розчинах, що містять пластинчасті міцели, можлива коагуляційна взаємодія при якій міцели контактують боковими гранями, утворюючи тримірну структуру (каркас у просторі). Утворення пластинчастих міцел можна виявити за різкою зміною структурно-механічних властивостей системи. Наприклад, вплив таких міцелярних просторових структур проявляється у стрибкоподібному підвищенні сольобілізуючої здатності розчину мила.

Окрім, сферичних та пластинчастих міцел, можливі інші види міцел, що співіснують в рівновазі і мають все більш асиметричну форму при збільшенні

концентрації: від сплющеного сфероїда і витягнутого еліпсоїда до ниткоподібних міцел з переходом в кінцевому рахунку до пластинчастих міцел.

## Лабораторна робота №2.

### Визначення ККМ в розчинах ПАР кондуктометричним методом

**Мета роботи:** визначити критичну концентрацію міцелоутворення ПАР.

**Прилади і матеріали:** кондуктометр, кондуктометрична комірка, мірні колби на 50 чи 100 мл, піпетки, гумова груша, 0.02 М розчин КСІ, 0,02 М розчин йоногенної ПАР.

### Теоретичні відомості

Кондуктометричне визначення ККМ ґрунтується на вимірюванні концентраційної залежності електропровідності розчинів йоногенних ПАР. В області концентрацій до ККМ залежності питомої та еквівалентної електропровідності від концентрації ПАР відповідають аналогічним залежностям для розчинів середніх за силою електролітів. При концентрації, що відповідає ККМ, на графіках залежностей спостерігається злам, обумовлений утворенням сферичних йонних міцел. Рухливості йонних міцел менші рухливості йонів і, крім того, значна частина протийонів знаходиться в щільному шарі Гельмгольца, що істотно зменшує електропровідність розчину ПАР. Тому при збільшенні концентрації ПАР вище ККМ, еквівалентна електропровідність більш різко зменшується, а зростання питомої електропровідності значно послаблюється. За зміною питомої електропровідності можна також визначити ККМ. На кривій залежності еквівалентної електропровідності ( $\lambda$ ) водних розчинів ПАР від  $C^{1/2}$  чітко фіксуються три області (рис.10).

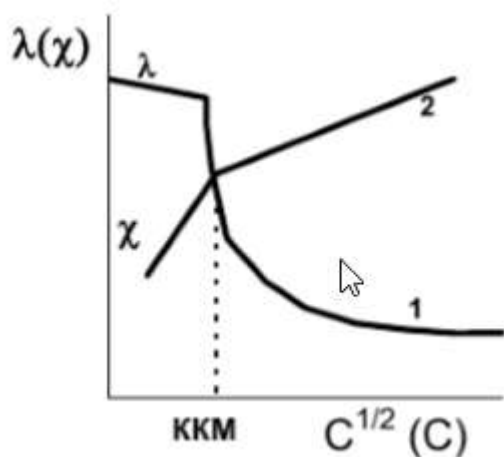


Рис. 10. Криві залежності еквівалентної ( $\lambda$ ) і питомої електропровідності ( $\chi$ ) від концентрації розчину ПАР: 1 -  $\lambda = f(C^{1/2})$ ; 2 -  $\chi = f(C)$ .

Різкий злам кривої 1 викликаний тим, що при цій концентрації (порядку декількох мілімолей на літр) починається формування йонних міцел, що супроводжується утворенням хмар з протийонів, пов'язаних з міцелами.

Рухливість поверхнево-активних йонів, загальне число провідних частинок і заряд в системі при цьому зменшуються і еквівалентна електропровідність знижується при зростанні концентрації більше, ніж до ККМ. Подальше зростання електропровідності після мінімуму цієї кривої (1) пояснюється звільненням частини протийонів в результаті перекривання йонних атмосфер при зближенні міцел із збільшенням їх розмірів із зростанням концентрації

ПАР. Таким чином, графічна обробка результатів вимірювань дозволяє визначити:

- 1) ККМ (ККМ<sub>1</sub>) - концентрацію, що відповідає початку утворення міцел (при цьому точка зламу особливо різко виражена на графіку залежності  $\chi$  від  $C$  (рис.10, крива 2);
- 2) ККМ<sub>2</sub> - концентрацію, при якій відбувається перекривання подвійних електричних шарів міцел при збереженні їх сферичної форми. Для цього будується графік  $\lg\chi = f(\lg C)$  (рис. 11).

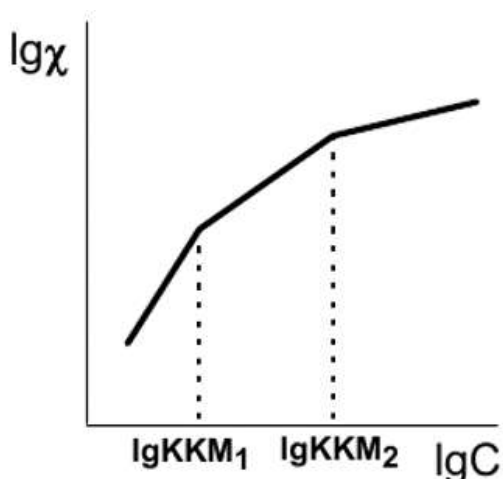


Рис. 11. Графічне визначення ККМ<sub>1</sub> і ККМ<sub>2</sub>.

### Послідовність виконання роботи

Опір стовпчика рідини зв'язаний із довжиною і площею поперечного перерізу співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (14)$$

де  $l$  — довжина стовпчика рідини між електродами;  $S$  — площа електродів.

Враховуючи, що величина  $1/\rho$  є питомою електричною провідністю  $\chi$ , отримуємо

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S} = \frac{\beta}{\chi}, \quad \chi = \frac{\beta}{R}, \quad (15)$$

де  $\beta = l/S$  — постійна вимірювальної комірки.

Постійну комірки  $\beta$ , знаходять із вимірювань опору розчинів КСІ з відомим значенням питомої електричної провідності. У табл. 3 наведено значення питомої електричної провідності  $\chi$  розчинів КСІ при 298 К.

Таблиця 3

Питома електрична провідність ( $\chi$ ) водних розчинів КСІ при 298 К

$C$ , моль/л	$\chi \cdot 10^2$ , См/м	$C$ , моль/л	$\chi \cdot 10^2$ , См/м
0,5	0,05940	0,02	0,002767
0,2	0,02482	0,01	0,001413
0,1	0,01208	0,005	0,0007177
0,05	0,006668	0,001	0,0001469

1. Виміряти опір 0,02 М. розчину КСl.
2. З вихідного розчину ПАР шляхом послідовного розведення вдвічі готують 10 розчинів. Оскільки розчини ПАР здатні до гідролізу, то їх готують безпосередньо перед вимірюванням.
3. Виміряти опір цих розчинів (дивись інструкцію до приладу), отримані результати занести до таблиці.

№ р-ну	С, моль/л	С <sup>1/2</sup>	lgС	R, Ом	χ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	lgχ	λ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> /Г-екв

4. За значеннями R розчинів ПАР розрахувати питому та еквівалентну електропровідність кожного розчину, користуючись значеннями R та χ стандартного розчину КСl:

$$\chi = \frac{R(KCl) \cdot \chi(KCl)}{R} \quad (16)$$

$$\lambda = \chi / C. \quad (17)$$

5. Побудувати графіки залежності χ від C, λ від C<sup>1/2</sup> і lgχ від lg C. За зломом кривих визначають ККМ<sub>1</sub> та ККМ<sub>2</sub>.

### Контрольні запитання та завдання

1. Що являє собою міцела ПАР? Які форми міцел можливі?
2. Що таке ККМ? На чому ґрунтуються методи визначення ККМ?
3. Які умови перебігу процесу міцелоутворення?
4. Чому після міцелоутворення поверхневий натяг, осмотичний тиск та опір практично не змінюються, а каламутність швидко зростає?
5. Які фактори впливають на ККМ?
6. Від яких чинників залежить форма міцел у розчинах колоїдних ПАР?
9. За даними осмотичного методу обчислити ККМ та число агрегації міцели олеату калію (на осі абсцис краще відкладати  $\sqrt{C}$ ).

С·10 <sup>2</sup> , кмоль/м <sup>3</sup>	1,6	6,4	14,4	25,6	40
Осмотичний коефіцієнт (f <sub>0</sub> )	0,9	0,26	0,18	0,13	0,10

### КЛАСИФІКАЦІЯ І ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Наявність гідрофільної і олеофільної частин у молекул ПАР є характерною особливістю їх будови. За здатністю до дисоціації у водних розчинах поверхнево-активні речовини поділяють на йоногенні і нейоногенні. У свою чергу йоногенні ПАР поділяють на аніонні, катіонні та амфолітні (амфотерні).

**Аніонні ПАР** дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР цього типу, що становить більшу частину світового виробництва всіх поверхнево-активних речовин, відносяться:

а) карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули  $\text{RCOOM}$ , де М - метал, наприклад пальмітат натрію  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ONa}$ , стеарат натрію  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{ONa}$ , олеат натрію  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ONa}$ ;

б) алкілсульфати  $\text{ROSO}_2\text{OM}$ ;

в) алкіларилсульфонати  $\text{RArSO}_2\text{OM}$ ;

г) речовини, що містять інші типи поверхнево-активних аніонів, наприклад фосфати, тіосульфати.

Як ПАР широке практичне застосування знаходять солі синтетичних жирних кислот фракції  $\text{C}_{10}\text{-C}_{17}$ . Залежно від призначення і умов застосування використовують солі жирних кислот з різними катіонами, наприклад солі жирних кислот з дво- і трьохзарядними катіонами застосовують в вуглеводневих середовищах.

У кислих середовищах солі карбонових кислот переходять в слабо дисоційовані і малорозчинні кислоти, а в присутності деяких катіонів (кальцію, магнію) утворюють нерозчинні солі, що різко знижує ефективність їх дії як ПАР, особливо погіршує мийну дію. Велику перевагу в цьому відношенні мають алкілсульфати і алкілсульфонати, які є солями сильних кислот і тому можуть використовуватись в кислих і сольових розчинах.

*Добре відомими аніонактивними ПАР є мила. Це тверді та кремоподібні суміші солей вищих жирних кислот ( $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ ). З хімічної точки зору милами вважають тільки водорозчинні або колоїдно дисперговані натрієві, калієві, амонієві або амінні солі, в той час як водонерозчинні кальцієві, магнієві, цинкові і алюмінієві солі називають металевими милами. Головними недоліками мил є їх нестійкість у жорсткій воді та висока лужність. У прісній воді в розчиненому стані завжди містяться різні солі, в основному, кальцію і магнію. Мила утворюють з цими солями нерозчинні сполуки, що не мають мийної дії. А це веде до збільшення витрат мила.*

*У виробництві більшості синтетичних мийних засобів побутового призначення, зокрема пральних порошків, а також ще деяких косметично-гігієнічних мийних засобів: шампуней, зубних паст, засобів для утворення піни використовують лаурилсульфат натрію – СЛС. Алкілсульфати - солі натрієвих сульфоефірів ( $\text{ROSO}_3\text{Na}$ ) - можна одержати в результаті етерифікації вищих жирних спиртів сульфатною кислотою, а потім нейтралізації лугом. СЛС одержують шляхом сульфування лаурилового спирту. Алкілсульфати – ефективні емульгатори. В поєднанні з жирними спиртами алкілсульфати можуть застосовуватись для отримання дуже стабільних систем кремів.*

*Лаурилсульфат натрію  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  (англ. sodium lauryl sulfate, SLS) або додецилсульфат натрію (англ. sodium dodecyl sulfate, SDS) - натрієва сіль лаурилсульфатної кислоти, аніонна поверхнево-активна речовина. Це амфифільна речовина. Може бути сильним алергеном для людини. Довготривале використання мийних засобів з лаурилсульфатом натрію (або амонію) може привести до розвитку сухості шкіри, її об'лущення, спровокувати дерматити. Хоча при використанні лаурилсульфату натрію або амонію (навіть у великій концентрації) не було виявлено ні канцерогенної, ні ембріотоксичної дії і визнають їх безпечними в гігієнічних засобах, які змиваються водою (шампуні, гелі, піни).*

Алкілсульфати малотоксичні, їх біорозкладення складає 90-95%. Окрім алкілсульфатів в синтетичних мийних засобах для прання використовують аніонні ПАР: алкілбензолсульфонати з формулою, наприклад для орто-алкілбензолсульфонатів:  $SO_3NaR$  та алкілсульфонати з формулою, зокрема, для первинних алкілсульфонатів:  $RSO_3M$ . Алкілсульфати, алкілбензолсульфонати, алкілсульфонати не придатні для видалення бруду зі шкіри людини, бо видаляють усі жироподібні продукти, в тому числі й тонку захисну плівку, яку утворюють сальні та потові залози.

Більш безпечною альтернативою при виробництві мийних засобів для гігієни є аніонна ПАР - лауретсульфат натрію - СЛЕС.

Лауретсульфат натрію (англ. *sodium laureth sulfate*, SLES)— детергент, поверхнево-активна речовина. Це амфифільна речовина, що використовується пр. виробництві більшості мийних засобів: шампунів, зубної пасту, косметики для утворення піни. Етоксильований лаурилсульфат натрію більш м'якої дії, нешкідлива речовина. СЛЕС одержують/получають путем сульфирования етоксильованого лаурилового спирта. Він менше подразнює шкіру людини, ніж лаурилсульфат натрію, але значно більше її висушує. Цьому можна запобігти ретельним змиванням. Алкілсульфати та алкілетоксисульфати найбільше використовуються при виробництві шампуней, пінних засобів для прийняття ванн і душу та рідких мил. До числа ПАР, що найбільш легко окислюються, відносяться первинні та вторинні алкілсульфати нормальної будови, а найбільш важко руйнуються алкілбензолсульфонати, що одержані на основі тетрамерів пропілена. Встановлено, що синтетичні ПАР з розгалуженим алкілним ланцюгом практично не розкладаються, в той час як прямоланцюгові за 3–6 год. руйнуються на 20%.

СЛЕС відрізняється від СЛС наявністю груп етиленоксиду ( $-O-CH_2-CH_2-$ ). Це принципово не впливає на біодеградацію СЛЕС. Розкладання СЛЕС майже нічим не відрізняється від розкладання СЛС. В незмінному вигляді залишається 10 - 5% СЛЕС, які «блукать» в екосистемі. В зв'язку з великими обсягами використання ця цифра стає достатньо вагомою.

**Катіонні ПАР** дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіона. До катіонних ПАР відносяться:

а) солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних ароматичних амінів;

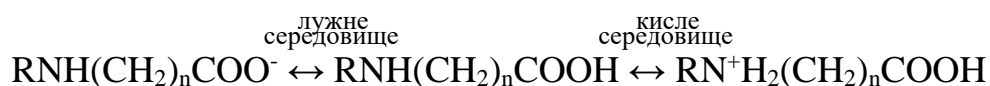
б) солі алкілзаміщених амонієвих основ;

Катіонні ПАР - найбільш токсичні і найменш біологічно розкладаються з усіх ПАР; їх часто використовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезінфікуючі речовини, інгібітори корозії.

Катіонні ПАР з огляду на йонний характер дуже гідрофільні. Мають властивості сильних консервантів. Використання в косметичних емульсіях цих ПАР обмежене тим, що вони можуть взаємодіяти з аніонними сполуками, які можуть понизити їх емульгуючу здатність. Емульсії на основі катіонних емульгаторів на шкірі людини дуже легко руйнуються, що можна пояснити їх сильною взаємодією з поверхнею шкіри. В катіонних амфифільних сполуках висока адсорбційна здатність обумовлена електричним притяганням між негативними зарядами поверхні шкіри та катіоном емульгатора. Внаслідок цього гідрофобний залишок молекули буде зовні. В результаті утворюється поверхня шкіри з гідрофобними властивостями, що здається еластичною та м'якою.

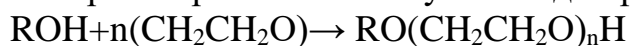
**Амфолітні ПАР** містять дві функціональні групи, одна з яких має кислотний, а інша основний характер, наприклад, карбоксильну і аміно-групи.

Залежно від рН середовища амфолітні ПАР виявляють аніоноактивні або катіоноактивні властивості:



До природних амфотерних ПАР (або амфолітів) відносяться деякі фосфоліпіди, зокрема лецитин. Фосфоліпіди, як природні поверхнево-активні сполуки, здатні стабілізувати емульсії різного типу та можуть бути диспергаторами в суспензіях. Промислове значення мають амфоліти карбоксибетайнового ряду. Наприклад, карбоксибетайн  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$ .

**Нейногенні ПАР** не дисоціюють в розчинах на йони. Методи їх отримання засновані на реакції приєднання етиленоксида до спиртів, карбонових кислот, амінів, алкілфенолів та інших сполук. Наприклад, оксиетильовані алкілспирти марки ОС синтезують згідно реакції



Перспективними є оксиетильовані жирні кислоти  $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . У молекулах нейногенних ПАР вуглеводневий радикал може містити від 6 до 18 вуглеводневих атомів, а n може змінюватися від декількох одиниць до ста. Як правило, нейногенні ПАР є сумішшю гомологів з різною довжиною поліоксиетиленового ланцюга.

Поліоксиетиленовий ланцюг визначає гідрофільні властивості нейногенних ПАР. Змінюючи довжину поліоксиетиленового ланцюга, легко регулювати їх колоїдно-хімічні властивості. Ці ПАР застосовуються в будь-яких середовищах (кислих та лужних), а також в присутності розчинних солей. Поліоксиетиленові ефіри алкілфенолів марки ВП мають гарні мийні властивості.

До недоліків цих ПАР відноситься повільне розкладання через наявність в їх складі ароматичного радикала і, як наслідок, накопичення їх в об'єктах навколишнього середовища. Нейногенні ПАР з алкільними радикалами здатні біологічно розкладатися досить повно і швидко.

Поведінка ПАР в розчинах істотно залежить від природи розчинника (середовища). Залежно від середовища одна і та ж речовина може вести себе по-різному. Наприклад, йодид тетрапентиламонія  $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]$  в воді і ацетоні дисоціює на йони, в хлороформі асоціює, а в тетрахлорвуглеці утворює колоїдний розчин.

Зазвичай, властивості ПАР характеризують за відношенням до води, і тому вони залежать, в основному, від природи і будови ПАР.

Найпростішими представниками нейногенних ПАР є вищі жирні спирти, стероли, стерини (зокрема холестерин, що є ненасиченим циклопарафіновим спиртом та входить до складу вовняного воску разом зі складними ефірами) та неповні ефіри жирних кислот і багатоатомних спиртів, наприклад, моно- та диацилгліцероли.

Жирні спирти та неповні гліцериди використовуються як стабілізатори та структуроутворювачі. Промислові емульгатори - неповні гліцериди є сумішшю моно- та



диацилгліцеролів. До нейонних ПАР належить диетаноламід жирних кислот кокосової олії (кокамід ДЕА), що входить до складу шампунів.

В зв'язку з тенденцією ринку щодо використання натуральної сировини значне місце займають ПАР на основі сахаридів. Складні та прості ефіри сахарози, глюкози нетоксичні, можуть біологічно розкладатись, і навіть при високих концентраціях мають належну сумісність зі шкірою та слизовою оболонкою. Ефіри сахарози і жирної кислоти відносяться до нейонних емульгаторів, що одержують етерифікацією однієї або декількох гідроксильних груп молекули сахарози жирними кислотами. Крім емульсійної дії мають антимікробні властивості.

До нейонних поверхнево-активних речовин відносяться також оксиетильовані сполуки або етоксилати. Розчинність їх у воді зумовлена наявністю в молекулі нейонних груп – ефірних або гідроксильних (частіше за все поліетиленгліколевий залишок). Для одержання водорозчинних нейонних емульгаторів збільшують гідрофільність за рахунок введення полярних груп. Загальним для цих речовин є те, що частка їх гідрофільних груп (один або декілька гідроксилів) в молекулі дуже незначна. Тому мова йде тільки про ліпофільні, жирнорозчинні речовини. Етоксилати одержують, в основному, шляхом приєднання етиленоксиду до сполук з рухливим атомом Гідрогену. Реакція оксиетильовання йде в присутності каталізатора. Як правило, до одного моль вихідної гідрофобної сполуки приєднується декілька моль етиленоксиду. Відношення числа моль етиленоксиду до числа моль вихідної сполуки характеризує ступінь оксиетильовання. При цьому утворюється не однорідна сполука, а поліетиленгліколеві ефіри – гомологи зі статистичним розподом довжини ланцюга. Шляхом варіювання ступенем оксиетильовання можна цілеспрямовано одержувати речовини з заданими властивостями. Теж саме відноситься до продуктів реакції жирних кислот з поліетиленгліколями (ПЕГ) різної довжини ланцюга.

Коли вихідна гідрофобна сполука має декілька гідроксильних груп – ОН, то можлива багатократна етерифікація. Етерифікацією етиленоксидом всіх гідроксильних груп складного ефіру сорбітану та жирної кислоти (ліпофільного за своєю природою) одержують гідрофільні поверхнево-активні речовини. Ці складні ефіри поліоксиетиленсорбітана і жирної кислоти називають «полісорбатами».

Всі дифільні поверхнево-активні речовини відносно поведінки їх у воді ділять на істинно розчинні і колоїдні.

До першої групи належить великий клас розчинних у воді дифільних органічних сполук з невеликим вуглеводневим радикалом; наприклад, нижчі спирти, феноли, кислоти та їх солі, аміни. Речовини цього типу в розчині знаходяться в молекулярно-дисперсному стані аж до концентрацій, що відповідають їхнім насиченим розчинам і поділу системи на дві суцільні фази. Ці речовини застосовуються в якості змочувачів, піноутворювачів, гідрофобізаторів при флотажі, диспергаторів, що полегшують процеси утворення нових поверхонь, і т. д.

Особливий інтерес представляють колоїдні поверхнево-активні речовини. Саме їх в першу чергу розуміють під терміном ПАР. Головною відмінною рисою цих речовин є здатність утворювати термодинамічно стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи (асоціативні, або міцелярні, колоїди). До основних властивостей колоїдних ПАР, які обумовлюють їх цінні властивості та широке застосування, відносяться висока поверхнева активність, здатність до самочинного міцелоутворення, утворення ліофільних колоїдних розчинів при концентрації ПАР вище деякого певного значення, що

називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), здатність до солюбілізації, висока здатність стабілізувати дисперсні системи.

### **Лабораторна робота №3.**

#### **Якісні реакції на ПАР різних класів**

**Мета роботи:** провести ідентифікаційні тести для різних типів ПАР; вивчити якісні реакції на різні типи ПАР.

**Прилади і матеріали:** розчин метиленового блакитного; хлороформ; 0,05% водний розчин відомої аніонактивної речовини; 0,1-1,0% водні розчини досліджуваних речовин; розчин бромфенолового синього (рН 3,6-3,9); 0,1% водний розчин катіонного ПАР; 1,0% водний розчин аніонного ПАР; катіонна ПАР (тверда речовина), водний розчин НС1 (1:4), Конго червоний (індикаторний папір), 0,25 % водний розчин  $\text{KMnO}_4$ ; 10% водний розчин хлориду натрію, 1,0% водний розчин нейногенного ПАР, термометр.

#### **Послідовність виконання роботи**

1. Визначення класу ПАР (дослід проводять з кожною з досліджуваних речовин).

8 мл розчину метиленового блакитного наливають у пробірку (25 мл), доливають 5 мл хлороформу і краплями 0,05 % водний розчин відомої аніонактивної речовини, інтенсивно струшуючи після додавання кожної порції. Пробірку залишають стояти до поділу розчину на два шари і спостерігають, як блакитне забарвлення верхнього водного шару у міру додавання розчину відомої аніонактивної ПАР поступово переходить в хлороформний нижній шар, що обумовлено утворенням розчинного у хлороформі комплексу метиленового блакитного з відомою аніонактивною речовиною. Розчин останньої додають доти, доки забарвлення водного та хлороформного шарів зрівняється і стане блакитним. Потім додають 2 мл водного розчину досліджуваної ПАР і енергійно струшують.

Якщо після відстоювання водний шар знебарвиться, а хлороформний стане темно-синім, то досліджувана речовина відноситься до аніоноактивних ПАР.

Якщо спостерігається зворотна картина (водний шар інтенсивно забарвлюється, а хлороформний знебарвлюється), то ПАР є катіонактивною.

Якщо забарвлення шарів не змінюється, то речовина відноситься до нейногенних ПАР.

2. Якісні реакції на катіонні ПАР.

а) Реакція з розчином бромфенолового синього.

10 мл розчину бромфенолового синього ( рН 3,6-3,9 ) наливають в пробірку (25 мл) і додають 2 мл 0,1 % водного розчину катіонної ПАР, рН якого попередньо доводять до 7 (за універсальним індикаторним папером). Якщо ПАР є катіонактивною, то з'являється яскраве світло-блакитне забарвлення.

б) Реакція з розчином перманганату калію.

Готують 10 % кислий розчин досліджуваної речовини. Для цього розчиняють 0,2 г катіонної ПАР в 1 мл води, додають краплями водний розчин HCl (1:4) доти, доки розчин не стане кислим (визначають за Конго червоним), потім додають воду до загального об'єму розчину близько 2 мл. Поміщають 5 мл 0,25 % водного розчину  $\text{KMnO}_4$  і 2 мл хлороформу в пробірку, додають краплю кислого 10 % розчину досліджуваної речовини, струшують суміш протягом 5 с і спостерігають за забарвленням хлороформного шару. Рожеве або коричнево-червоне забарвлення шару, стійке протягом 30 с, вказує на катіонну ПАР.

3. Якісні реакції на аніонні ПАР.

10 мл розчину метиленового блакитного наливають у пробірку (25 мл), доливають 5 мл хлороформу і 5 мл 1,0% водного розчину аніонної ПАР. Пробірку енергійно струшують і дають шарам розділитися. Якщо ПАР аніоноактивна, то відбувається забарвлення хлороформного шару. Зауваження: Солі вищих кислот (мила) дають негативну реакцію. Нейоногенні ПАР не заважають визначенню. Катіонактивні ПАР знебарвлюють хлороформний шар.

4. Якісні реакції на нейоногенні ПАР.

У термостійку пробірку (10 мл) поміщають 5 мл 1,0% водного розчину нейоногенної ПАР, нагрівають до появи помутніння, що зникає при охолодженні. Якщо помутніння не спостерігалось при нагріванні до  $90-95^\circ\text{C}$ , то вміст пробірки охолоджують, додають 2,5 мл 10% водного розчину хлориду натрію і знову нагрівають до помутніння. Наявність помутніння, зникаючого при охолодженні, свідчить про те, що досліджувана речовина нейоногенна ПАР.

Записують результати спостережень в лабораторний журнал та роблять відповідні висновки.

### Контрольні запитання

1. Дайте визначення поверхнево-активним речовинам, поверхнево-неактивним речовинам та поверхнево-інактивним речовинам.
2. Наведіть класифікацію ПАР.
3. Наведіть якісні реакції на основні типи ПАР.
4. Які речовини відносять до аніонних ПАР, катіонних ПАР, амфотерних ПАР, нейоногенних ПАР?
5. Охарактеризуйте Натрій лаурилсульфат та Натрій лауретсульфат. Які основні сфери їх застосування?
6. Які речовини відносяться до миль? Дайте їм характеристику.
7. Що являють собою оксиетильовані сполуки? Охарактеризуйте їх.

## Лабораторна робота №4.

### Фотометричне визначення нейоногенної ПАР у воді

**Мета роботи:** провести кількісне визначення нейоногенної ПАР у воді фотометричним методом.

**Прилади і матеріали:** фотоелектроколориметр ФЕК-56, кювети товщиною 10 мм, піпетки місткістю: на 5 мл – 1 шт., на 10 мл – 1 шт., мірна колба місткістю 25 мл – 7 шт., мірна колба місткістю 100 мл – 2 шт., мірна колба місткістю 1 л, конічна колба місткістю 250 мл – 2 шт., стандартний розчин НПАР- 0,01 г/л, I<sub>2</sub>, KI, концентрована HCl, BaCl<sub>2</sub>.

### Послідовність виконання роботи

Для стічних вод, які вміщують неіоногенні ПАР (НПАР) у кількості меншій за 0,2 мг/л, застосовують метод визначення НПАР, що базується на взаємодії НПАР з йодом і хлоридом барію.

1. I розчин реагентів готують шляхом розчинення 12,7 г I<sub>2</sub> і 25 г KI у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л. 10.

2. II розчин реагентів - готують шляхом змішування 100 мл розчину HCl (1:4) із 100 мл 10%-ного розчину BaCl<sub>2</sub> у співвідношенні 1:1.

3. Приготування робочого розчину реагентів: I і II розчини реагентів зливають у співвідношенні 1:3.

4. Приготування робочих розчинів НПАР і побудова градуовального графіка.

До 6 мірних колб на 25 мл послідовно вносять 1, 3, 5, 7, 10, 12 мл стандартного розчину НПАР (0,01 г/л), додають до кожного розчину по 1,5 мл робочого розчину і доводять об'єм до 25 мл. При цьому утворюються розчини з концентрацією НПАР 0,0004; 0,0012; 0,002; 0,0028; 0,004 і 0,0048 г/л. Кожний розчин витримують 20 хв. і вимірюють його оптичну густину (D), для цього використовують світлофільтр № 5 (490 нм) і кювету товщиною 10 мм. Вимірювання проводять відносно кювети порівняння, в якій міститься розчин з усіма реагентами, окрім НПАР.

Згідно з отриманими даними будують градуовальний графік у координатах D – C (г/л).

5. Визначення НПАР у стічній воді.

До мірної колби на 25 мл піпеткою послідовно вносять 1,5 мл робочого розчину реагентів (див. пункт 3) і 1-23 мл (залежно від вмісту НПАР у воді) проби досліджуваної води і доводять до позначки дистильованою водою, збовтують і витримують 20 хв. Далі фотометрують при тих же умовах, що в пункті 4.

За градуовальним графіком визначають вміст НПАР (г/л). Концентрацію НПАР у стічній воді розраховують за формулою

$$C_x = \frac{10a}{V} \text{ (мг/л)},$$

де a - кількість НПАР, що визначили згідно з графіком, г/л; V - об'єм проби, що взяли для аналізу, мл.

Гранично допустима концентрація НПАР у воді водойм 0,1 мг/л.

### Контрольні запитання

1. Що являють собою нейоногенні ПАР?
2. На чому ґрунтується визначення НПАР у воді?
3. Яка гранично допустима концентрація НПАР у воді?

### Лабораторна робота №5.

#### Екстракційно-фотометричне визначення аніоноактивної ПАР

**Мета роботи:** провести кількісне визначення синтетичної поверхнево-активної речовини (аніоноактивної) екстракційно-фотометричним методом.

**Прилади і матеріали:** ділильні лійки місткістю 200-250 мл, піпетки місткістю 2, 5, 10, 15, 25 мл, мірні колби місткістю 25 мл, 100 мл і 1л,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , метиленова синь, концентрована сульфатна кислота, хлороформ (ч.д.а.), Натрій лаурилсульфонат (чи лаурилсульфат).

#### Теоретичні відомості

Для визначення аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) використовується тіазиновий барвник метиленовий блакитний (метиленовий синій, метиленова синь) (рис. 12).



Рис. 12. Барвник метиленовий блакитний.

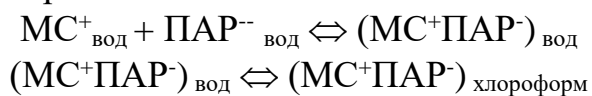
Вміст АПАР, зазвичай, визначається двофазним титруванням з використанням як титранта хлорида бензотоніума. При такому титруванні аніонні ПАР взаємодіють з катіонним ПАР з утворенням іонної пари. В результаті утворення іонної пари ми маємо, по суті, незаряджену сполуку, яку можна екстрагувати за допомогою неполярного розчинника (чотирихлористий карбон, хлороформ або метиленхлорид).

Контроль даної реакції ведеться з використанням розчинних у воді катіонних барвників, наприклад метиленового блакитного (метиленового синього). У точці еквівалентності спостерігається зміна кольору органічного шару.

Проблема, яка виникає при використанні двофазного титрування, пов'язана з важкістю визначення кінцевої точки, а також ускладнюється утворенням емульсій в присутності деяких нижчих спиртів. Присутність катіонних ПАР занижує одержані значення, і, крім того, необхідно видалення залишків гіпохлоритних вибілювачів перед початком титрування, оскільки гіпохлорит руйнує більшість індикаторів.

Слідові кількості аніонної ПАР у воді визначають за утворенням сполуки АПАР з метиленовим синім, яку екстрагують хлороформом і

вимірюють інтенсивність забарвлення на довжині хвилі 652 нм. Визначення базується на здатності аніонів ПАР утворювати з катіонами барвника метиленової сині ( $MC^+$ ) розчинні в хлороформі комплекси, які забарвлені в інтенсивний синій колір:



Сама метиленова синь у хлороформі не розчиняється. Метод досить чутливий. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу становить  $2,31 \cdot 10^4$ . Трьох-, п'ятикратного надлишку реагенту достатньо для повного зв'язування аніону ПАР. У процесі екстрагування в екстракт потрапляє диспергована вода, тому величина оптичної густини екстракту стабілізується через 20-30 хв після повного розшарування фаз. Діапазон визначення вмісту 0,5 - 5,0 мг/л.

Визначенню АПАР заважають сульфіди, сульфіти та інші відновники, які відновлюють метиленову синь. Їх впливу можна запобігти попереднім окисненням Гідроген пероксидом. Заважає також великий вміст хлоридів, нітратів, роданідів та білків. Впливу цих речовин можна позбутися, якщо екстрагувати комплекс з лужного середовища при  $pH=10$ . Дуже заважають визначенню катіоноактивні ПАР, які утворюють з аніонами ПАР безбарвні й стійкі солі. Останні погано розчиняються у воді, але досить добре розчинні у хлороформі. Катіонні ПАР можна вилучити, пропускаючи досліджувану воду через колонку з катіонітом.

### Послідовність виконання роботи

При вмісті АСПАР менше 0,8 мг/л беруть об'єм проби 250 мл; 0,8-2 мг/л – 100 мл; 2-4 мг/л – 50 мл. Якщо об'єм проби менше 100 мл, його доводять до 100 мл дистильованою водою.

1. Готують фосфатний буферний розчин розчиненням 10 г  $Na_2HPO_4$  у 900 мл дистильованої води і додають 1н розчин  $NaOH$  до  $pH$  10, об'єм розчину доводять до 1 л.

2. Готують нейтральний розчин метиленової сині: розчиняють 0,35 г метиленової сині в 1л дистильованої води.

3. Готують кислий розчин метиленової сині: розчиняють 0,35 г метиленової сині в 500 мл дистильованої води, додають 6,5 мл концентрованої сульфатної кислоти і доводять об'єм до 1 л.

4. Відібрану порцію проби води переносять у ділильну лійку місткістю 500 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину з  $pH$  10 на кожні 100 мл проби і 5 мл нейтрального розчину метиленової сині та 15 мл хлороформу. Обережно збовтують 2 хв.

5. Після розшарування фаз зливають шар хлороформу в іншу ділильну лійку, до якої попередньо налили 100 мл дистильованої води і 5 мл кислого розчину метиленової сині. Вміст другої лійки збовтують протягом 2 хв. і після розшарування фаз зливають нижній хлороформний шар крізь маленьку лійку, в яку попередньо вміщують тампон просоченої хлороформом вати, в мірну колбу місткістю 50 мл.

6. У першу лійку наливають ще 10 мл хлороформу і повторюють наведені в п.1 і 2 операції. Екстракцію проводять ще раз порціями хлороформу по 10 мл і 5 мл. Усього в мірній колбі має зібратися близько 40 мл хлороформних екстрактів. Вміст колби доводять до позначки (50 мл) хлороформом і перемішують.

7. Вимірюють оптичну густину хлороформного екстракту ( $D_x$ ) у кюветі з товщиною шару 3 см відносно кювети порівняння з дистильованою водою. Виміри проводять з червоним світлофільтром при довжині хвилі 650 нм.

8. Приготування розчинів АПАР для побудови градуовального графіка: відбирають 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 мл стандартного розчину АПАР (лаурилсульфонату натрію) з концентрацією 0,01 мг/мл, розбавляють кожну порцію водою до 100 мл, що відповідає вмісту лаурилсульфонату відповідно 0,2-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 мг/л, і продовжують аналіз як відзначено в п.4-6.

Для кожного робочого розчину вимірюють оптичну густину і будують градуовальний графік у координатах  $D - C$  (мг/л). Концентрацію АПАР, мг/л ( $C_x$ ) обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{C V_{\text{екстр}}}{V},$$

де  $C$  – кількість АПАР, знайдена за градуовальним графіком, мг/л;  $V_{\text{екстр}}$  – об'єм хлороформного екстракту, мл;  $V$  – об'єм проби води, мл.

Гранично допустима концентрація АПАР у воді водойм - 0,5 мг/л.

Примітка. Після визначень усі хлороформні екстракти збирають і зберігають для подальшого використання.

### Контрольні запитання

1. Наведіть основні методи кількісного визначення ПАР.
2. Що таке двофазне титрування? Поясніть хімізм титрування.
3. Що заважає визначенню ПАР при використанні спектрофотометричного методу?
4. Які індикатори використовують в методі двофазного титрування ПАР та при спектрофотометричному визначенні?
5. Для чого будують калібрувальний графік при визначенні ПАР?
6. При визначенні ОП-7 у воді 20 мл розчину роданокобальта і 20 мл стічної води збовтували з 5 мл хлороформа. Отриманий екстракт фотометрували: його оптична густина була 0,6, а після очищення води від ОП-7 – 0,2. Визначити концентрацію ОП-7 у стічній воді до і після очищення, якщо відомо, що для побудови градуовального графіка були використанні такі дані:

Об'єм станд. розчину ОП-7 (1г/ л), мл	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$D$	0,07	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70

Розрахуйте ефективність видалення ОП-7 із стічної води.

## Лабораторна робота №6

### Визначення температури помутніння розчинів нейоногенних ПАР. Вплив електролітів і йоногенних ПАР на температуру помутніння

**Мета роботи:** засвоїти метод визначення температури помутніння розчинів нейоногенних ПАР, вивчити вплив електролітів та йоногенних ПАР на температуру помутніння.

**Прилади і матеріали:** водяна баня, електрична мішалка, термометр, скляна склянка, пробірки на 25 мл – 5 шт., скляна паличка, 1%-ний розчин нейоногенної ПАР (ОП-10 неол АФ9 ÷ АФ12, пральний порошок з нейоногенною ПАР та ін.), 1.0, 0.5, та 0.25%-ний розчин йоногенної ПАР (сульфонола), 2, 4 та 6 %-ні розчини NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl.

#### Теоретичні відомості

Нейоногенні ПАР, розчиняючись у воді, не утворюють йонів. Це, в основному, продукти конденсації оксиду етилену з полярними органічними речовинами, що містять рухливий атом Гідрогену.

Нейоногенні речовини, як правило, класифікують за типом зв'язку між гідрофобною частиною молекули і оксиетиленовою групою (гідрофільною частиною):

- оксиетильовані жирні кислоти  $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (естерний зв'язок);
- оксиетильовані жирні спирти  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (етерний зв'язок);
- оксиетильовані алкілфеноли  $\text{RArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ;
- продукти оксиетилювання інших сполук з рухливим атомом

Гідрогену - амінів, амідів, меркаптанів і ін.

Промисловістю випускаються нейоногенні ПАР типу ОП і АФ, що є продуктами оксиетилювання алкіл- чи диалкілфенолів.



Рис.13. Структурна формула нейоногенної ПАР типу ОП

Залежно від середнього числа оксиетиленових груп в молекулі розрізняють ОП-4, ОП-7, ОП-10, АФ9 -12 і т.д. ( $n = 4, 7, 10, 12$ , відповідно).

Існують і інші види нейоногенних ПАР (неоксиетильованих), проте на практиці вони використовуються рідше та менш досліджені.

Розчинність нейоногенних ПАР у воді обумовлена гідратацією поліоксиетиленових ланцюгів завдяки виникненню водневих зв'язків між молекулами води і ефірними атомами Оксигену (рис.14). Таким чином, поліоксиетиленовий ланцюг виявляється ніби «обшитим» молекулами води по всій його довжині. Чим більше етиленгліколевих залишків в ланцюзі, тим



більше молекул води гідратно пов'язаної з ланцюгом і тим вища гідрофільність сполуки.

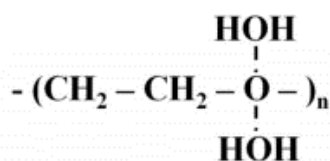


Рис.14. Гідратація оксиетильної групи

При пониженні температури нижче деякої критичної відбудеться зниження розчинності і розділення на дві фази: водний розчин оксиетильованої ПАР та кристалогідрат цієї речовини. При підвищенні температури кристалогідрати почнуть розчинятися і система знову стане гомогенною. Ця температура характеризує фазове перетворення – розчинення кристалогідратів ПАР, зумовлене гідратацією оксиетиленових груп. Отже, розчинність нейоногенних ПАР має дві яскраво виражені температурні границі: нижню границю розчинення, пов'язану з недостатньою кінетичною енергією молекул ПАР, та верхню – пов'язану зі зменшенням дегідратації ефірного Оксигену оксиетиленових груп. На рис. 15. показана типова діаграма стану розчину нейоногенної ПАР.

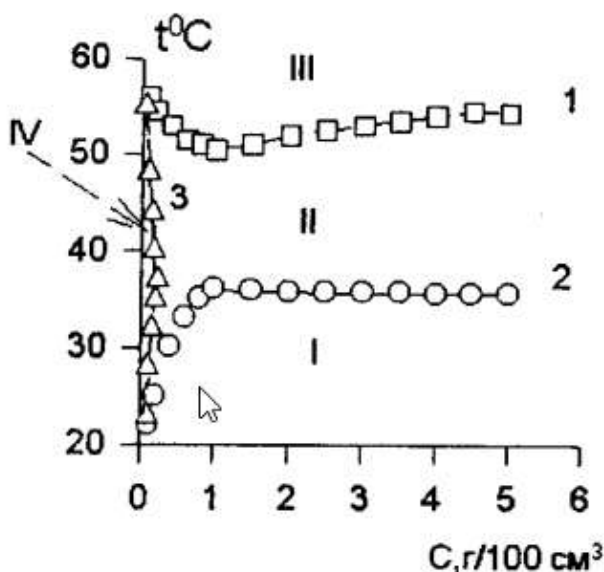


Рис.15. Діаграма стану розчину ОП-4

Гідратація молекул оксиетильованих ПАР сильно підвищується в кислому середовищі. В такому середовищі молекули води, пов'язані з оксиетиленовими групами, приймають протон з навколишнього середовища і утворюють йон гідроксонію. Завдяки цьому молекула ПАР набуває позитивного електричного заряду, локалізованого на оксонованих групах оксиду етилену:

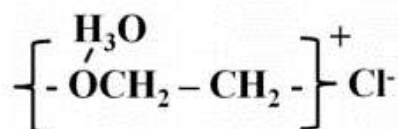


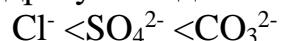
Рис. 16. Гідратація оксиетильної групи та утворення йона гідроксонію

Заряд надає оксиетильованим сполукам властивості слабких катіонактивних речовин. Дисоціюючі полярні групи підвищують гідратацію речовини.

Енергія водневого зв'язку мала (близько 7 ккал/моль), тому з підвищенням температури відбувається дегідратація оксиетиленового ланцюга, і розчинність нейоногенної речовини зменшується. У розчині може статися фазовий поділ: при досить високій температурі розчини нейоногенних ПАР раптово мутніють, а при подальшому невеликому підвищенні температури розшаровуються на дві фази (це явище використовується для очищення нейоногенних ПАР від домішок водорозчинних речовин). Температура помутніння залежить від ступеня оксиетильовання продукту і є важливою фізико-хімічною характеристикою нейоногенних ПАР. Чим довший оксиетиленовий ланцюг, тим вища температура дегідратації молекул НПАВ. Тому зі збільшенням ступеня оксиетильовання температура помутніння підвищується.

Електроліти, руйнуючи водневі зв'язки, викликають дегідратацію. Тому в присутності електролітів розчинність і температура помутніння НПАВ, зазвичай, знижуються. Зниження розчинності визначається головним чином природою аніонів. Природа ж катіонів не відіграє суттєвої ролі (це пов'язано з катіонактивним характером оксиетильованих ПАР).

Так, здатність солей одновалентних катіонів знижувати температуру помутніння зростає з переходом від хлоридів до сульфатів і карбонату відповідно до підвищення дегідратуючої дії йонів в ряду:



Деякі кислоти, наприклад, HCl, помітно підвищують температуру помутніння ПАР в зв'язку з підвищенням гідратації їх молекул за рахунок оксонування оксиетиленових груп. Однак цей ефект може компенсуватися і перекиватися дегідратуючою дією аніона кислоти, і тоді температура помутніння знижується (наприклад, у випадку H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Луги завжди сильно знижують розчинність і температуру помутніння внаслідок руйнування водневих зв'язків.

У присутності йоногенних ПАР температура помутніння розчинів нейоногенних ПАР збільшується.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Нагрівають на водяній бані 1 %-ний водний розчин нейоногенної ПАР (ОП-10 чи неонола АФ9 - АФ12) за відсутності електролітів, а також за присутності NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та HCl з концентрацією 2, 4 и 6 %. Відмічають візуально температуру, за якої настає помутніння. Пробірку з 10 мл 1 %-ного розчину ПАР занурюють в стакан з термостійкого скла на 1 л, заповнений водою (рис. 17). Включають електроплитку 1 і при працюючій мішалці 2 нагрівають вміст стакана зі швидкістю 3-5 К/хв. Вміст пробірки злегка перемішують скляною паличкою. При деякій температурі

спостерігається помутніння розчину нейоногенної ПАР. Цю температуру відмічають за термометром 4.

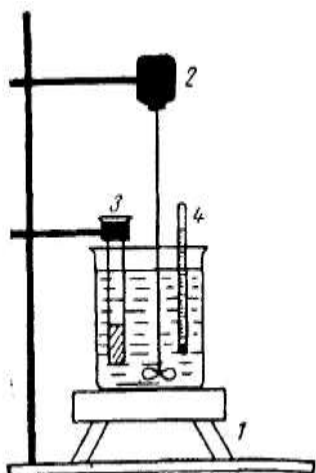


Рис. 17. Установка для визначення температури помутніння нейоногенної ПАР: 1 - електроплитка, 2 - мішалка, 3 - пробірка з розчином ПАР, 4 - термометр.

Так визначають наближену температуру помутніння. Щоб уточнити її повторюють дослід, нагріваючи повільно. Для цього охолоджують воду в стакані (додаючи холодну) приблизно на  $5\text{ K}$  нижче очікуваної температури помутніння. Потім нагрівають, регулюючи накал плитки так, щоб температура піднімалась зі швидкістю не більше  $0,5\text{ K/хв}$ . Рідину в пробірці бажано перемішувати (обережно!).

При повільній швидкості нагрівання дослід повторюють ще 1-2 рази. Беруть середнє значення температури помутніння  $T_{\text{п}}$ . Будують графіки залежності  $T_{\text{п}} = f(C)$  і пояснюють відмінності в дії електролітів.

2. Нагрівають на водяній бані 1 %-ний водний розчин нейоногенної ПАР - ОП-10 чи неолола АФ-9÷АФ-12 (НПАР) за відсутності йоногенної ПАР, а також в присутності йоногенної АПАР з концентрацією 1.0, 0.5, 0.25% мас. (співвідношення НПАР:АПАР 1:1, 2:1, 4:1). Визначають температуру помутніння розчинів як вказано в п. 1. Будують графіки залежності  $T_{\text{п}} = f(C)$  і пояснюють дію йоногенної ПАР на температуру помутніння розчину НПАР залежно від співвідношення нейоногенної та аніоноактивної ПАР.

### Контрольні запитання

1. Як класифікують ПАР?
2. Назвіть типові нейоногенні ПАР.
3. Чим зумовлена поява температури помутніння в нейоногенних ПАР?
4. Чому температура помутніння залежить від ступеня оксиетилування нейоногенних ПАР?
5. Як впливають електроліти на температуру помутніння розчинів нейоногенних ПАР?
6. Як впливають аніоноактивні ПАР на температуру помутніння розчинів нейоногенних ПАР?

## СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ.

Солубілізація - це колоїдне розчинення різних речовин в міцелах ПАР.

При введенні в досить концентровані розчини ПАР (вище ККМ) практично нерозчинних у воді ліпофільних органічних речовин (аліфатичних і ароматичних вуглеводнів, жиророзчинних барвників, вищих спиртів і т. д.) останні здатні колоїдно розчинятися, або солубілізуватися. Речовину, яка розчиняється в розчинах ПАР, прийнято називати *солубілізатом*, а ПАР - *солубілізатором*. Солубілізація протікає самочинно, супроводжується зменшенням вільної енергії системи, призводить до утворення термодинамічно і агрегативно стійких, прозорих рівноважних розчинів, що розшаровуються з часом.

### Механізм солубілізації

Солубілізація супроводжується рівноважним розподілом речовини солубілізата між водною фазою і міцелярною. Тому процес колоїдного розчинення в міцелах ПАР умовно можна розділити на наступні стадії:

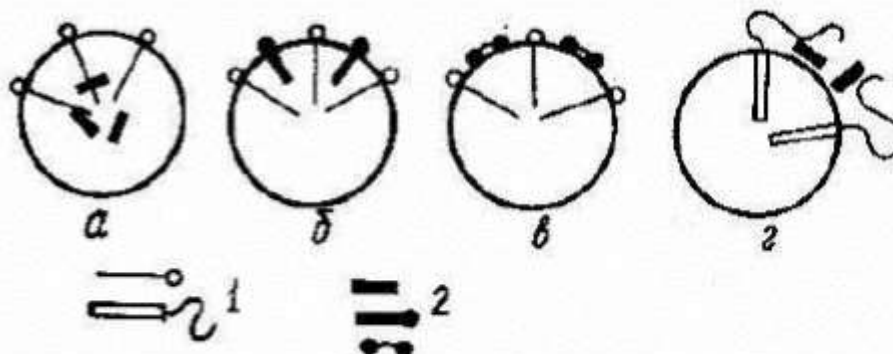
- розчинення солубілізата в воді;
- дифузія його молекул з розчину в міцели ПАР;
- проникнення і розподіл солубілізата всередині міцел.

Процес солубілізації є повільним, рівновага може встановлюватися протягом декількох діб. Перемішування і підвищення температури інтенсифікують цей процес. При інтенсивному перемішуванні лімітуючою буде третя стадія, а швидкість солубілізації буде визначатися кількістю вакантних місць в міцелах і факторами, що впливають на структуру сольватних оболонок. Підвищення температури збільшує істинну розчинність вуглеводнів у воді, прискорює дифузію і полегшує проникнення солубілізата в міцели внаслідок зниження щільності упаковки міцели внаслідок теплового руху.

### Розташування солубілізата в міцелах

Можуть бути різні способи включення ліпофільних речовин в міцели. На підставі даних рентгенографії, УФ- і ЯМР - спектроскопії, ЕПР і ін. фізичних методів запропоновані різні способи локалізації молекул солубілізата в сферичній міцелі. Полярні вуглеводні розчиняються в ядрі міцели (рис. 18а), а довголанцюгові молекули полярних органічних речовин (спирти, аміни) розташовуються в міцеллах так, що їх вуглеводневі ланцюги спрямовані всередину міцел, а полярні групи - у водну фазу (рис. 18б), виникають міцели змішаного типу. Для сполук, що містять кілька полярних груп, найбільш ймовірна адсорбція на поверхні міцели (рис. 18в). Для нейногенних ПАР (НПАВ), що містять поліоксиетиленові групи, відомий спосіб солубілізації, коли молекули солубілізата (наприклад, фенолу) не проникають всередину міцел, а розташовуються в їх периферичній частині, між вигнутими оксиетиленовими ланцюгами, утворюючи водневий зв'язок з ефірним атомом Оксигену. У міцел НПАВ наявні дві зони, доступні для солубілізата - гідрофобне вуглеводневе ядро і полімолекулярна гідрофільна оксиетиленова оболонка. Якщо солубілізат може розчинятися як у ядрі, так і

в гідрофільній зовнішній оболонці міцел, він рівноважно розподіляється між цими двома зонами. Це спостерігається при сольобілізації ароматичних вуглеводнів і довголанцюгових спиртів. У той же час гранично гідрофобні парафінові вуглеводні локалізуються при сольобілізації лише у вуглеводневому ядрі міцел.



*Рис.18. Схематичне зображення сольобілізації в міцелах ПАР: а - вуглеводнів, б - полярних органічних речовин, в - речовин з декількома полярними групами, г - ароматичних сполук в міцелах НПАР; 1 - молекули ПАР, 2 - молекули сольобілізата*

При сольобілізації міцелярна маса ПАР зростає не тільки за рахунок включення молекул сольобілізата, а й через збільшення числа молекул ПАР в міцелі, тобто збільшення числа агрегації. Подібна перебудова міцел викликана тим, що при сольобілізації вуглеводнів збільшується гідрофобність ядра міцели, а тому для збереження гідрофільно-гідрофобного балансу міцелярного агрегату має збільшитися і кількість молекул ПАР, що утворюють міцели.

При сольобілізації в пластинчастих міцелах органічна речовина входить усередину міцели, розташовуючись між вуглеводневими кінцями молекул ПАР, і, тим самим, розсовує шари молекулярних ланцюгів. Це підтверджується рентгенографічними дослідженнями, які показали, що при сольобілізації відстань між молекулами ПАР в міцелі збільшується. Зміна будови пластинчастих міцел при сольобілізації зображена на рис. 19.

Сольобілізація молекул спиртів і амінів в пластинчастих міцелах не змінює відстані між молекулярними шарами ПАР, оскільки молекули сольобілізата, проникаючи в міцелу, розташовуються паралельно молекулярним ланцюгам ПАР. Якщо ПАР поміщено в вуглеводневе середовище, то колоїдне розчинення в такій системі називається зворотною сольобілізацією.

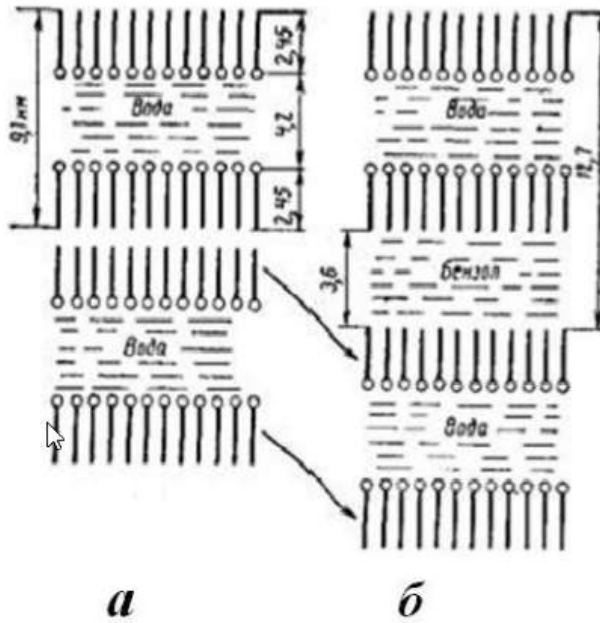


Рис. 19. Солюбілізація бензолу в міцелі олеата натрію: а - міцелярний розчин до солюбілізації; б - після солюбілізації

### Характеристики процесу солюбілізації

Здатність ПАР колоїдно розчиняти характеризують величиною молярної солюбілізації при насиченні  $S_m$ :

$$S_m = \frac{n_s - n_w}{c - c_k} = \frac{S}{c} \text{ (моль/моль)}, \quad (18)$$

де  $n_s$  - повна розчинність солюбілізата;  $n_w$  - його розчинність у воді;  $c$  - загальна концентрація ПАР у водному розчині, моль/л;  $c_k$  - ККМ ПАР, моль/л.

Якщо розчинність солюбілізата у воді і ККМ дуже малі, то  $S_m \approx n_s / c$ .

Іншим суттєвим параметром є коефіцієнт розподілу солюбілізата між міцелами і дисперсійним (в даному випадку водним) середовищем  $K_p$ :

$$K_p = \frac{n_s - n_w}{n_w}. \quad (19)$$

Об'єднуючи рівняння (18) і (19) отримуємо

$$K_p = \frac{S_m(c - c_k)}{n_w}. \quad (20)$$

Виходить, що коефіцієнт розподілу  $K_p$  залежить від концентрації ПАР. Тому його часто відносять до 1 моль ПАР:

$$K_m = \frac{S_m(1 - c_k)}{n_w}, \quad (21)$$

де  $K_m$  - молярний коефіцієнт розподілу солюбілізата між міцелами ПАР і водою. Оскільки в одиниці об'єму міцелярного розчину ПАР міститься певна кількість міцел, їх число  $\nu$  можна визначити як

$$\nu = \frac{N_A(c - c_k)}{\bar{n}}, \quad (22)$$

де  $c$  - загальна концентрація ПАР, моль/л;  $c_k$  - концентрація неасоційованих молекул, моль/л;  $\bar{n}$  - середнє число агрегації міцел;  $N_A$  - число Авогадро.

Загальна кількість солюбілізованих молекул в розчині ПАР даної концентрації

$$m_\infty = \bar{m}\nu, \quad (23)$$

де  $\bar{m}$  - середня кількість молекул солюбілізата в міцелі при насиченні, тобто середня солюбілізаційна ємність міцел даного типу.

При насиченні водного міцелярного розчину ПАР солюбілізатором залежність рівноважної солюбілізації від концентрації ПАР виражається рівнянням

$$S_{\infty} = \frac{\bar{m}}{\bar{n}(c - c_k)} = K(c - c_k). \quad (24)$$

де  $S_{\infty}$  - гранична солюбілізація, моль/л.

### **Вплив різних факторів на колоїдне розчинення**

Солюбілізація в розчинах ПАР залежить від природи солюбілізатора, солюбілізата, розчинника, температури, гідродинамічного режиму і різних добавок. Розглянемо фактори, що впливають на колоїдне розчинення.

Природа поверхнево-активної речовини. Кількість колоїдно розчиненої органічної речовини в гомологічних рядах ПАР зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала. ПАР, що містять 7-8 і менше атомів Карбону, неефективні як солюбілізатори. Це пояснюється тим, що при подовженні вуглеводневого радикалу збільшується гідрофобність молекули ПАР, і, отже, олеофільність утворюваних нею міцел. Циклізація вуглеводневого радикала і його розгалуження знижують олефільність міцел, знижуючи при цьому солюбілізуючу здатність. Зниження гідрофобності ПАР також може відбуватися внаслідок введення в вуглеводневий радикал полярних груп, гетероатомів, подвійних зв'язків.

Концентрація поверхнево-активної речовини. Солюбілізуюча здатність ПАР підвищується при зростанні концентрації розчину (рис. 20). Тангенс кута нахилу прямої рівний солюбілізаційній ємності міцел. Лінійна залежність ілюструє постійність солюбілізаційної ємності, що справедливо при збереженні сферичної форми міцел.

Кількість солюбілізованої речовини збільшується пропорційно концентрації розчину ПАР в області існування сферичних міцел і різко зростає при утворенні пластинчастих міцел, відображаючи перебудову міцел в розчині. Солюбілізація призводить до набухання міцел і, відповідно, до збільшення їх розмірів.

Молярна солюбілізація змінюється стрибкоподібно при переході від однієї форми міцел до іншої. Така типова залежність приведена на рис. 21.

Після завершення формування сферичних міцел при першій критичній концентрації міцелотворення  $ККМ_1$  (точка А) молярна солюбілізація залишається постійною до  $ККМ_2$ , доки формуються циліндричні міцели, що володіють більшою ємністю. Після завершення утворення циліндричних міцел (точка В) їх солюбілізаційна ємність деякий час також залишається постійною, аж до утворення ламелярних міцел при досягненні  $ККМ_3$ . У шаруватих міцелах немає межі солюбілізації, оскільки солюбілізат розташовується між шарами ПАР. Таким чином, аналізуючи подану залежність, можна визначати величини  $ККМ$  досліджуваного ПАР.

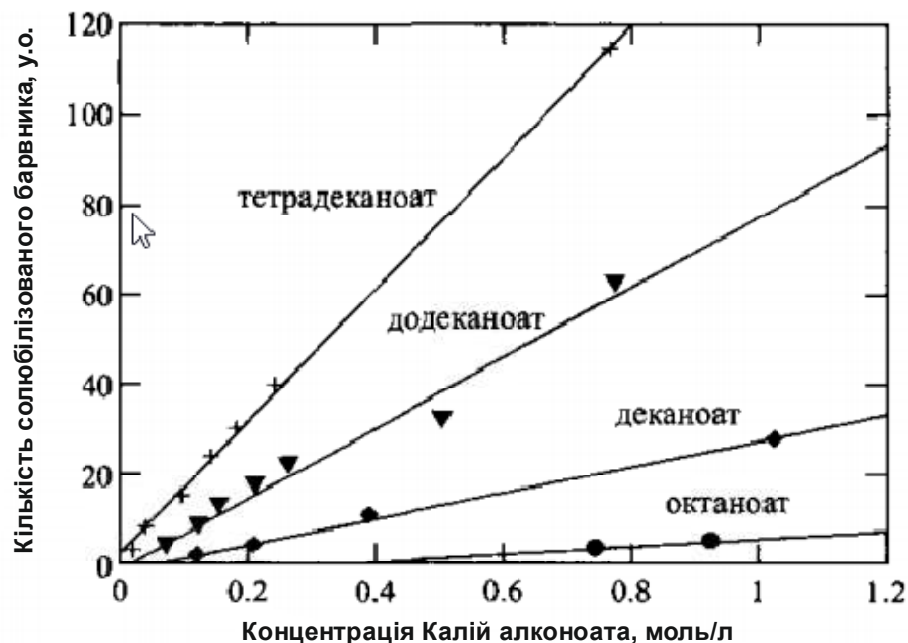


Рис. 20. Залежність солюбілізації органічного барвника в міцелах алканоатів калію від концентрації ПАР

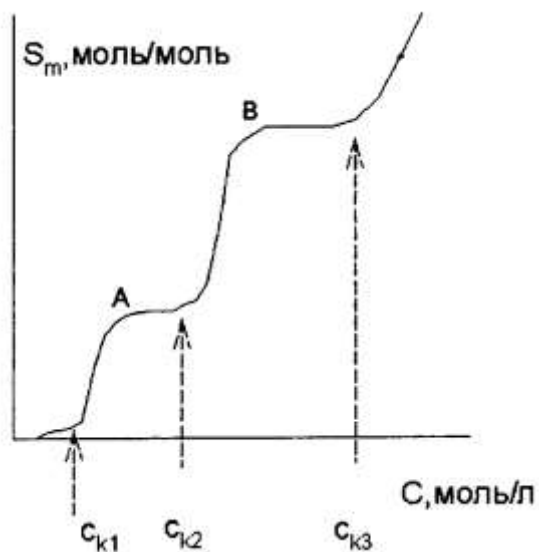


Рис. 21. Ізотерна молярної солюбілізації

Синергізм в сумішах ПАР. Солюбілізація багатьох неполярних сполук в змішаних міцелах часто відбувається інтенсивніше, ніж в міцелах індивідуальних ПАР. Однак, колоїдне розчинення полярних речовин відбувається гірше, ніж в міцелах одного ПАР.

Природа солюбілізата. Внутрішньоміцелярна розчинність органічних речовин залежить від їх олеофільності, зумовленої довжиною вуглеводневого ланцюга, циклізацією, розгалуженням, наявністю полярних груп, кратних зв'язків і т.п. Колоїдна розчинність вуглеводнів підвищується при:

- зменшенні довжини ланцюга у нормальних парафінів або алкільної групи в бензолному кільці;



- циклізації і з появою в ланцюзі ароматичного циклу (проте для поліциклічних сполук зазначена закономірність порушується);
- розгалуженні ланцюга.

Добавки електролітів. Різні добавки істотно впливають на колоїдне розчинення, сприяючи укрупненню міцел за рахунок їх гідрофобізації (тобто зниження ефективного ступеня дисоціації і гідратації). В більшості випадків спостерігається збільшення сольобілізації неполярних речовин при введенні електролітів через збільшення ефективного об'єму вуглеводневої частини міцел, доступного для сольобілізата. Однак, для полярних органічних речовин в більшості випадків спостерігається зворотна картина. Через ущільнення молекул ПАР в міцелі під впливом електролітів зменшується сумарна міцелярна поверхня, в якій розташовуються при сольобілізації полярні молекули, відповідно зменшується сольобілізуюча здатність ПАР до полярних органічних речовин. Додаванням нижчих спиртів можна досягти навіть інверсію фаз, аналогічно тому, як це відбувається в емульсіях.

### **Визначення сольобілізуючої здатності ПАР**

Для визначення сольобілізуючої здатності ПАР використовують рефрактометричний, фотокolorиметричний, турбідиметричний, кондуктометричний методи, які ґрунтуються на вимірюванні певних параметрів, характер зміни яких в ході сольобілізації дозволяє зафіксувати стан насиченості і розрахувати або визначити безпосередньо кількість поглиненої речовини.

## **Лабораторна робота № 7**

### **Визначення сольобілізуючої здатності міцелярних розчинів ПАР рефрактометричним методом**

**Мета роботи:** визначення сольобілізуючої здатності ПАР за відношенням до бензолу рефрактометричним методом.

**Прилади та матеріали:** рефрактометр ІРФ-454, скляні колби, водний колоїдний розчин ПАР, бензол, піпетка на 10 мл, мікропіпетка.

#### **Теоретичні відомості**

Рефрактометричний метод визначення сольобілізуючої здатності ґрунтується на тому, що коефіцієнт рефракції розчину зростає зі збільшенням кількості колоїдно розчиненого в ньому вуглеводню, досягаючи найбільшого і постійного значення при утворенні насиченого сольобілізатом розчину. Визначення, зазвичай, проводять на рефрактометрі типу Аббе. Кут заломлення світла обумовлений фізичними характеристиками середовища.

На кривій залежності показника заломлення від кількості доданого вуглеводню (рис. 22), введеного в певну кількість розчину ПАР,  $n=f(V)$ , спостерігається перегин, що свідчить про досягнення стану насичення.

Поряд з сольобілізацією відбувається також часткове емульгування вуглеводню. Тому за перегином кривої  $n=f(V)$  можна лише орієнтовно судити

про кількість вуглеводнів, солубілізованих розчином ПАР при насиченні. Істинну кількість колоїдно розчиненого вуглеводню розраховують на підставі відомого правила адитивності питомої рефракції, згідно з яким питома рефракція багатокомпонентної суміші визначається виразом:

$$P \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho} = \sum P_i \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_i}, \quad (25)$$

де  $P$  - кількість суміші або компонента,  $g$ ;  $n$  - коефіцієнт рефракції;  $\rho$  - густина,  $g/cm^3$ .

Так як розчин ПАР з постійною концентрацією можна вважати за один компонент, то колоїдний розчин вуглеводню в ньому може розглядатися як бінарна суміш, для якої

$$P_p \frac{n_p^2-1}{n_p^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_p} = P_e \frac{n_e^2-1}{n_e^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_e} + P_B \frac{n_B^2-1}{n_B^2+2} \cdot \frac{1}{\rho_B}. \quad (26)$$

Індекси «р», «е» і «в» відносяться відповідно до отриманого внаслідок солубілізації розчину, вихідного розчину ПАР і чистого вуглеводню. Якщо в формулі (26) відношення  $\frac{P}{\rho}$  замінити на об'єм  $V$  і позначивши вираз  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  через  $L$ , отримаємо

$$V_p L_p = V_e L_e + V_B L_B. \quad (27)$$

Приймаючи, що об'ємний ефект при солубілізації рівний нулю, можна записати:

$$(V_p + V_B) L_p = V_e L_e + V_B L_B. \quad (28)$$

Звідси об'єм солубілізованого в даній кількості розчину ПАР вуглеводня:

$$V_B = V_e \frac{L_e - L_p}{L_p - L_B}. \quad (29)$$

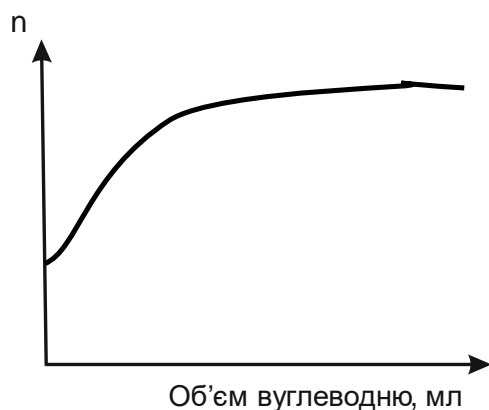


Рис. 22. Зміна коефіцієнта рефракції розчину ПАР залежно від кількості доданого вуглеводню

Точність рефрактометричних методу залежить від властивостей досліджуваної системи, в даному випадку - відсутність об'ємного ефекту при змішуванні вуглеводню з розчином ПАР. Однак, якщо є відхилення від адитивності об'ємів, то присутня похибка.

Утворення емульсії, зазвичай, не заважає визначенню, так як мікрокрапельки не впливають на показник заломлення водної фази (це відбувається тоді, коли середня відстань між краплями емульсії і їх розмір значно більше довжини хвилі світла).

Але в багатьох випадках надлишок солубілізата створює високодисперсну і стійку емульсію, що істотно впливає на показник

заломлення. Тому для отримання достовірних даних про солюбілізуючу здатність ПАР рекомендується проводити вимірювання тільки при повному розшаруванні емульсії, що прискорюється при центрифугуванні.

### Послідовність виконання роботи

1. У вісім пробірок помістити по 10 мл колоїдного розчину з відомою концентрацією ( $C_{\text{ПАР}}$ , г/л) і додати в кожен заданий об'єм бензолу чи іншого вуглеводня ( $V_{\text{в}}$ , мл) в порядку зростання так, щоб в останній пробірці був 1.5-2-кратний надлишок його очікуваної розчинності.
2. Щільно закрити пробірки пробками, ретельно пермішати вміст коловими рухами. Помістити пробірки в штатив для досягнення рівноважної солюбілізації.
3. Після повного розшарування емульсій та центрифугування, 1-2 краплини рідини над осадом піпеткою нанести на призму рефрактометра і виміряти показники заломлення  $n_p$  для кожного розчину з точністю до  $1 \cdot 10^{-3}$ . Також визначити показник заломлення розчину без додавання вуглеводню  $n_e$  та вуглеводню  $n_{\text{в}}$ .
4. Отримані дані занести в таблицю:

$n_e = \dots$        $n_{\text{в}} = \dots$

№ досліду	$V_{\text{в}}$ , мл	$n_p$

5. Побудувати графік залежності  $n_p$  від кількості доданого солюбілізату  $V_{\text{в}}$ . Графічним методом визначити максимальний об'єм солюбілізованого вуглеводню ( $V_{\text{max}}$ , мл) в колоїдному розчині ПАР.
6. Внаслідок помилок досліду значення  $n_{\text{в}}$ , що відповідають надлишковим кількостям доданого вуглеводня, можуть бути неоднаковими. Знайти середнє арифметичне  $n_p$  для точок, що лежать за перегином кривої. Використовуючи усереднену величину  $n_p$  за формулою (29) розрахувати об'єм солюбілізованого в стані насичення вуглеводня.

### Контрольні запитання

1. Яка властивість розчинів колоїдних ПАР називають солюбілізацією?
2. Який механізм колоїдного розчинення?
3. Які чинники впливають на солюбілізацію?
4. На чому ґрунтується рефрактометричний метод визначення солюбілізації?

## Лабораторна робота №8

### Визначення солюбілізуючої здатності турбідиметричним методом

**Мета роботи:** визначення солюбілізуючої здатності ПАР за відношенням до барвника судан III турбідиметричним методом

**Прилади та матеріали:** ФЕК-56, кювети, скляні колби, водний розчин ПАР, вуглеводень.

### Теоретичні відомості

Метод ґрунтується на тому, що при утворенні насиченого розчину вуглеводню в водному розчині ПАР різко зростає каламутність системи внаслідок надмірної кількості емульгованої добавки, про яку судять за вимірюваною оптичною густиною (рис.23).

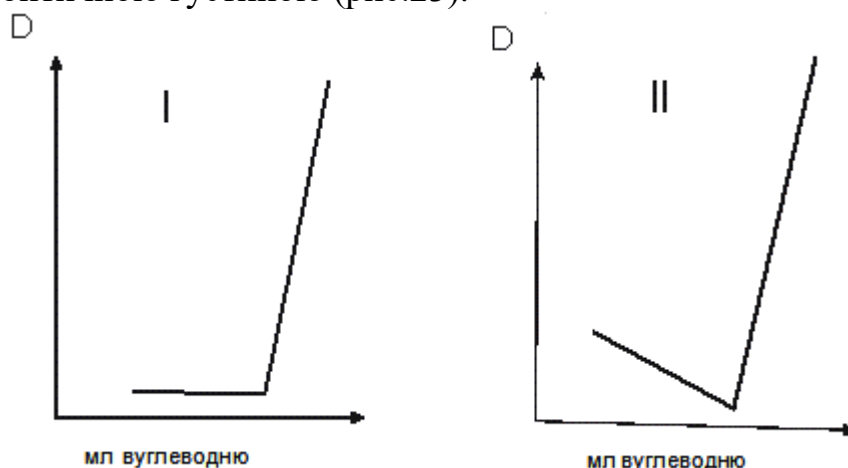


Рис. 23. Залежність оптичної густини розчину ПАР від кількості доданого вуглеводню.

Криві I на рис. 23 спостерігаються, коли вихідний розчин прозорий. Каламутність системи при добавках вуглеводню, недостатніх для насичення, мало відрізняється від каламутності вихідного розчину і залишається практично незмінною до утворення насиченого колоїдного розчину, після чого різко зростає за рахунок емульгування надлишку вуглеводню. Для кривих типу II на рис. 23 характерне початкове зменшення оптичної густини зі зростанням кількості доданого вуглеводню. Це буває тоді, коли вихідний розчин ПАР досить каламутний, що може бути викликано асоціацією міцел, утворюючих великі вторинні агрегати. При солюбілізації вуглеводню вони диспергуються, розчин освітлюється. Мінімальна каламутність досягається при насиченні розчину, за якою настає її різке зростання внаслідок емульгування. Отже, точка різкого зламу кривих  $D=f(V)$  показує об'єм вуглеводню, який відповідає утворенню насиченого розчину.

Необхідною умовою застосування турбідиметричного методу є достатня різниця показників заломлення вуглеводню і розчину ПАР. Якщо їх оптичні властивості близькі, то емульгування може і не збільшити каламутність.

Турбідиметричний метод дає дещо занижені результати в порівнянні з рефрактометричним, оскільки помутніння настає раніше, ніж насичення, тобто солюбілізація і емульгування йдуть деякий час паралельно.

### Послідовність виконання роботи

В 8-10 скляних колб вводять з мікробюретки різну кількість вуглеводню (0-2,0 мл) з інтервалами 0,15-0,20 мл. Після введення вуглеводню відразу вносять 50 мл розчину ПАР, закривають щільною кришкою, зміст перемішують і залишають не менше ніж на добу. Вимірюють оптичну щільність отриманих розчинів фотоколориметром при зеленому світлофільтрі (500 ÷ 560 нм).

Отримані дані занести в таблицю:

№ досліду	V <sub>в</sub> , мл	D

Будують графік залежності оптичної густини D від об'єму доданого вуглеводню. Абсциса точки різкого зламу кривої дасть об'єм вуглеводню, поглинутого 50 мл розчину ПАР до насичення.

### Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується турбідиметричний метод визначення солюбілізації?
2. Як змінюється каламутність системи при додаванні розчину ПАР до вуглеводню?
3. Яка необхідна умова до вуглеводню і розчину ПАР при застосуванні турбідиметричного методу?
4. Чому турбідиметричний метод дає дещо занижені результати в порівнянні з рефрактометричним?
5. Яку роль відіграє явище солюбілізації?

### Лабораторна робота №9

#### Колориметричне визначення солюбілізаційної здатності

**Мета роботи:** визначення солюбілізуючої здатності ПАР за відношенням до барвника судан III колориметричним методом

**Прилади та матеріали:** ФЕК-56, кювети, скляні колби, водний розчин ПАР, барвник судан III.

#### Теоретичні відомості

Солюбілізуючу здатність ПАР оцінюють, насичуючи їх водні розчини олеофільним барвником. Нерозчинний у воді барвник розчиняється в гідрофобній частині міцели, забарвлюючи розчин. Інтенсивність забарвлення тим вища, чим більша кількість колоїдно розчиненого барвника. Тому кількість солюбілізованого барвника визначають звичайними методами колориметричного аналізу. З барвників застосовують типові олеофільні речовини: судан III, оранж-ОТ та ін.

Стан насичення у випадку водонерозчинних твердих барвників досягається значно повільніше, ніж при солюбілізації рідких вуглеводнів.

## Послідовність виконання роботи

У конічних колбах готують 6-8 розчинів ПАР послідовним розведенням вихідного розчину. У кожен приготований розчин ПАР вносять 5-10 мг барвника. Колби закривають пробками, опускають в колбу магнітний стрижень, поміщають на магнітну мішалку, витримують 40-60 хв і центрифугують для повного відділення зафарбованого розчину ПАР від надлишку нерозчинного барвника.

За допомогою фотоелектроколориметра (типу ФЕК-56М) вимірюють оптичну густину  $D$  кожного фільтрату, починаючи з розчину з мінімальною концентрацією, при визначеному світлофільтрі (при роботі з барвником судан III необхідно користуватися світлофільтром №6,  $\lambda = 540$  нм). Для побудови калібрувальної кривої вимірюють оптичну густину розчинів барвника (без добавки ПАР) в будь-якому полярному органічному розчиннику (бензол, ацетон, етиловий спирт і т.п.).

Розчини готують наступним чином. Точну наважку барвника ( $\sim 10$  мг) вносять в мірну колбу, доливають 5-10 мл розчинника, перемішують і доводять об'єм розчину до мітки. З вихідного розчину послідовним розведенням готують 5-6 розчинів.

За калібрувальною кривою  $D = f(C)$  для розчину барвника знаходять мольну солюбілізуючу здатність  $S_m$  розчинів ПАР.

Результати досліджень заносять до таблиці.

Концентрація розчину ПАР		Оптична густина $D$	$S_m$
г/л	моль/л		

Будують графіки залежності  $S_m$  від концентрації ПАР і визначають ККМ екстраполяцією початкової ділянки кривої до перетину з віссю концентрації.

## Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується колориметричний метод визначення солюбілізації?
2. Які барвники використовують при колориметричному визначенні солюбілізуючої здатності?
3. Як виглядає ізотерма молярної солюбілізації? Коли спостерігаються стрибки на ізотермі молярної солюбілізації?
4. Як впливають добавки електролітів на колоїдне розчинення?

## Лабораторна робота №10

### Стабілізація та обернення емульсій розчинами ПАР

**Мета роботи:** ознайомитись з методами отримання та стабілізації емульсій, визначення їх типу, обернення фаз емульсії.

**Прилади і матеріали:** натрій олеат натрію, Судан III, метиленовий синій, розчин NaCl, вуглеводи (октан, гептан, толуол, бензол), 5% розчин CaCl<sub>2</sub>, магнітна мішалка, склянки місткістю 100 мл, скляні палички, фільтрувальний

папір, піпетки, бюретки для води й органічної рідини, біологічний мікроскоп чи лупа.

### Теоретичні відомості

Емульсія – це дисперсна система, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких (дисперсна фаза) рівномірно розподілена в іншій (дисперсійному середовищі) у вигляді дрібних крапель, розмір яких змінюється в межах від таких, які можна розглянути навіть неозброєним оком до частинок колоїдного ступеня дисперсності:  $10^{-4} - 10^{-6}$  м.

Найчастіше, одна із фаз емульсії – вода. Іншою фазою може бути будь-яка органічна рідина, що не змішується з водою – масло, бензол, керосин, тощо. Цю другу рідину прийнято називати олією.

Емульсії поділяються на 2 основні типи:

1. *прямі*, з краплями неполярної рідини в полярному середовищі (типу «олія у воді», О/В);

2. *зворотні* (типу «вода у олії», В/О).

Залежно від концентрації дисперсної фази розрізняють емульсії:

1. *розведені* – містять не більше 0,1% дисперсної фази;

2. *концентровані* – вміст дисперсної фази не більше 74%; у частинок зберігається форма сфери, але вони наближаються одна до одної;

3. *висококонцентровані* – вміст дисперсної фази більше 74%. При високій концентрації відбувається деформування краплин, вони набувають форми багатогранників, розділених тонкими плівками дисперсійного середовища. Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

Ліофільні емульсії утворюються самочинно і термодинамічно стійкі. Ліофобні емульсії виникають при механічному, акустичному або електричному емульгуванні, а також внаслідок конденсаційного утворення крапель дисперсної фази у перенасичених розчинах чи розплавах. Вони термодинамічно нестійкі і тривало можуть існувати лише в присутності емульгаторів.

Емульгатори (стабілізатори емульсій) – це розчинні ПАР та ВМС, чи нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.

При додаванні деяких речовин емульсії типу «олія у воді» можуть перетворюватися в емульсії типу «вода в олії» і навпаки. Це явище отримало назву «обернення фаз емульсії». Його можна викликати, наприклад, введенням в емульсію емульгатора, який стабілізує протилежний тип емульсії. Емульгатори різних типів при одночасному застосуванні діють антагоністично. Оборнення фаз при введенні емульгатора протилежного типу відбувається поступово: спочатку руйнується вихідна емульсія і виникає нестійка система, в якій одночасно присутні частинки і початкової, і зворотної емульсії. Лише після енергійного перемішування і введення достатньої кількості емульгатора відбувається повне оборнення фаз.

Визначення типу емульсії:

1) Кондуктометричне визначення. Для емульсії типу О/В електропровідність має певне визначене значення, а для емульсії В/О – близька до нуля.

2) Методом фарбування (за допомогою водорозчинних чи жиророзчинних барвників). При додаванні водорозчинного барвника (наприклад, метиленового синього) для емульсії В/О на безбарвному фоні будуть забарвлені кульки дисперсної фази, а для емульсії О/В — безбарвні кульки на забарвленому фоні. При додаванні жиророзчинного барвника (наприклад, Судану III) для емульсії О/В на безбарвному фоні спостерігатимуться забарвлені олії, а для емульсії В/О — безбарвні кульки на забарвленому фоні.

3) Методом розведення. До емульсії додають один з компонентів системи, наприклад, воду. Якщо при перемішуванні суміші досить швидко утворюється однорідна більш текуча маса, то це буде емульсією олії у воді. При перемішуванні такої емульсії з добавкою олії однорідної маси не утворюється.

4) Змочуванням фільтрувального паперу. Якщо при нанесенні краплі емульсії на папір рідина швидко поширюється по поверхні, залишаючи в центрі невелику краплю, то в більшості випадків це означає водне дисперсійне середовище. Однак, такий метод непридатний для емульсій води в бензені і в ряді інших сполук.

5) Метод парафінованої пластинки. Краплина емульсії, нанесена на скляну пластинку, покриту шаром парафіну, буде розтікатися, якщо дисперсійним середовищем буде олія, отже це емульсія типу В/О, і не розтікатися, якщо дисперсійним середовищем є вода (емульсія типу О/В).

### **Гідрофільно-ліпофільний баланс**

*Гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ)* дає інформацію про величину та силу ліпофільних та гідрофільних груп у речовині. Ліпофільні сполуки мають малі, а гідрофільні емульгатори – високі числа ГЛБ.

Вченим Гриффінім було запропоновано вимірювати ГЛБ відносною інтенсивністю притягання емульгатора до водної та масляної фаз, що була прирівняна до масової частки гідрофільної частини емульгатора, що поділена на 5. Цифрова шкала тоді складає від 0 до 20 (замість від 0 до 100%). Розрахунок ГЛБ простий та надає достатню інформацію в першому наближенні про вибраний емульгатор.

Для нейногенних оксиетильованих сполук достатньо знати вміст (за масою) етиленоксиду. Наприклад, в поліоксиетильованому цетиловому спирті (C<sub>16</sub>) з 10 (десятьма) молекулами етиленоксида (гідрофільна частина сполуки) складає 64,5%, значить ГЛБ поліоксиетильованого цетилового спирту складає 12,9 (тобто 64,5:5).

Для моностеарату гліцерину ГЛБ складає 3,8, отже, гідрофільна частина молекули складає 19% від молекулярної маси його молекули.



Для кожного типу емульсій необхідно вибирати емульгатор з певним значенням ГЛБ. Для емульсій типу О/В цей показник для емульгаторів складає зазвичай від 9 до 16, а для емульсій типу В/О - від 4 до 7.

ГЛБ визначають

1) за відношенням молекулярної маси гідрофобної частини ПАР до маси молекули емульгатора:

$$ГЛБ = 20(1 - M_{lip}/M) \quad (30),$$

де  $M_{lip}$  - молекулярна маса гідрофобної частини молекули ПАР,  $M$  - молекулярна маса всієї молекули ПАР,

2) або

$$ГЛБ = 20(1 - EC/KЧ) \quad (31),$$

де  $EC$  - естерне число (число омилення) етеру,  $KЧ$  - кислотне число жирної кислоти, що входить до складу ПАР. Для нейоногенних емульгаторів  $ГЛБ - 1 \div 20$ .

### ГЛБ деяких нейоногенних емульгаторів та їх призначення

ГЛБ 1 – 3 - піногасники

ГЛБ 3 – 8 - емульгатори типу В/О

ГЛБ 7 – 9 - змочувачі

ГЛБ 8 – 15 - емульгатори типу О/В

ГЛБ 13 – 15 - у складі мийних засобів

ГЛБ 15 – 20 - солубілізатори.

ГЛБ величина емпірична.

ГЛБ для суміші емульгаторів одного типу є величина адитивна.

$$ГЛБ_{сум} = \sum ГЛБ_i x_i \quad (32).$$

Значення ГЛБ є орієнтовним засобом для оцінки можливості використання емульгаторів. Емульсії з хімічно різними типами емульгаторів при ідентичних значеннях ГЛБ можуть мати різну стабільність. Можливі випадки несумісності компонентів рецептури з емульгуючою основою за принципом адитивності та лінійності моделі Гриффіна.

Вихід можна знайти при експериментальному визначенні ГЛБ (за впливом масових часток емульгаторів в суміші на стабільність емульсії; визначають шляхом порівняння стабільності за часом до початку розшарування емульсії) з одержанням нелінійного рівняння, що відображає вплив масових часток емульгаторів на  $ГЛБ_{сум}$ , тобто

$$ГЛБ_{сум} = f(ГЛБ_i x_i) \quad (32).$$

Схема підбору ПАР з використанням значень ГЛБ в багатьох випадках допомагає скласти різні косметичні рецептури, але такий підхід не є універсальним, оскільки має істотні недоліки:

1) розрахунок значень ГЛБ придатний, в основному, для нейоногенних ПАР і його важко застосувати для йоногенних ПАР;

2) неможливість враховувати при розрахунку ГЛБ всі особливості хімічної будови ПАР, оскільки для розрахунку беруть до уваги тільки

гідрофільну частину молекули, тоді як реально показник ГЛБ може помітно змінюватись в залежності та від структури ліпофільної частини.

Тому рекомендують використовувати не одну ПАР, а підбирати суміші

ПАР з тим же значенням ГЛБ шляхом змішування ПАР з низьким та високим значенням ГЛБ.

Етоксилати змінюють в залежності від температури свої гідрофільноліпофільні властивості, а саме ГЛБ. Здатність гідрофільного нейоногенного ПАР стабілізувати прямі емульсії з підвищенням температури зменшується і при певній температурі емульсія перетворюється на протилежний тип В/О. Таку температуру називають температурою обернення фаз (ТОФ). В етоксилатів ТОФ корелюється з точкою помутніння (при якій водний розчин нейоногенних ПАР каламутніє, втрачає розчинність і розділяється на дві нев'язкі ізотропні фази).

Обернення фаз виникає тоді, коли водорозчинний емульгатор відщеплює таку кількість своєї гідратованої води, що утворюється олієрозчинний емульгатор або олієфільний гідрат. Або навпаки, обернення фаз настає тоді, коли розчинений у неводному середовищі емульгатор при додаванні води утворює достатньо водорозчинний гідрат, і тоді емульсія В/О, перетворюється в емульсію О/В. При оберненні фаз міжфазний натяг досягає мінімуму.

Розрізняють також *множинні емульсії*. Це комплексні системи, в яких краплі диспергованої фази містять дрібні крапельки, які ідентичні або ж схожі на безперервну фазу. Вони містять як мінімум три фази. У емульсії типу В/О/В в зовнішній фазі знаходяться дисперговані крапельки олії, які являють собою дисперсійне середовище для водної фази. У системах О/В/О - протилежна структура.

Емульсії типу В/О/В мають високу косметичну дію, оскільки одночасно мають властивості емульсій типу О/В та В/О.

### **Послідовність виконання роботи**

1. Добування гранично концентрованої емульсії типу В/О.

У склянку об'ємом 100 мл вносять піпеткою (0,5 – 1,5) мл 5% водного розчину олеату натрію. Водний розчин є дисперсійним середовищем емульсії. У розчин опускають мішалку. Включають мішалку й додають із бюретки краплями рідину, що диспергується (бензол або толуол), і яка утворить дисперсну фазу. Число оборотів мішалки повинне відповідати швидкості подачі рідини, що диспергується, щоб остання встигала пройти емульгацію. Момент одержання гранично концентрованої емульсії виявляють за появою великих крапель і прожилок рідини, що є дисперсійною фазою.

2. Визначення типу емульсії.

Для визначення типу емульсії поміщають (3 – 5) мл емульсії в склянку і розбавляють водою удвічі. Другу таку ж порцію розбавляють органічною рідиною ("олією"). Рідину для розведення вводять повільно із бюретки, обережно перемішуючи колоподібними рухами. Якщо емульсія належить до

типу О/В, вона добре розбавляється водою. І навпаки, емульсія типу В/О легко змішується з органічними рідинами.

### 3. Обернення фаз емульсії.

У пробірку наливають 2 мл бензолу, що зафарбований барвником Судан Ш, додають такий самий об'єм води й пробірку сильно струшують. Переконаються, що емульсія нестійка й швидко розшаровується. Додають 0,5 мл 10% розчину олеату натрію, пробірку струшують. Краплю емульсії поміщають на предметне скло й розглядають під мікроскопом. За забарвленням фаз визначають тип емульсії. Після цього додають 1 мл 5 % розчину хлориду кальцію і 3 мл вуглеводу (суміш струшують). Розглядають краплю емульсії під мікроскопом, переконуються, що відбулося обернення фаз.

### Контрольні запитання.

1. Наведіть основні способи добування емульсій.
2. Що таке обернення емульсії? Поясніть механізм цього явища.
3. Назвіть ознаки, за якими класифікують емульсії.
4. Як визначити тип емульсії?
5. Від чого залежить утворення емульсії першого (другого) роду?
6. Що таке гідрофільно-ліпофільний баланс? Як обчислюють числа ГЛБ?
7. Як пов'язане практичне застосування ПАР з числами ГЛБ?
8. Як обчислюється ГЛБ для суміші емульгаторів?
9. Дайте характеристику множинним емульсіям.

## Лабораторна робота №11

### Визначення піноутворюючої здатності розчинів ПАР

**Мета роботи:** ознайомитись з методами отримання та стабілізації пін, визначення їх кратності, часу життя, впливу концентрації ПАР на піноутворення.

**Прилади і матеріали:** розчин натрій олеату (або рідке мило), мірний циліндр на 50-100 мл з корком, секундомір, стакан на 50 см<sup>3</sup>; кільце з мідного дроту діаметром 15—20 мм.

### Теоретичні відомості

Піни - це грубодисперсні системи, в яких дисперсною фазою є газ речовина, а дисперсійним середовищем - рідина чи тверде тіло. Розміри пухирців газу досить значні ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$  м), а товщина рідкої плівки може бути різною, проте не менше ніж  $10^{-8}$  м. Плівка меншої товщини руйнується.

Структура піни визначається її кратністю  $\beta$  - відношенням об'єму піни до об'єму рідини, що входить до її складу ( до об'єму вихідного розчину піноутворювача).

Вологі піни ( $\beta=1-10$ ) складаються з кулястих бульбашок газу, розділених товстими прошарками рідини. Сухі піни ( $\beta=500-1000$ )

складаються з газових пухирів, розділених тонкими плівками рідини. Пухирці тиснуть один на одного і деформуються, набираючи сотоподібної структури.

Піна є трикомпонентною системою, для її утворення потрібний третій компонент, який повинен утворювати поверхневий шар, відмінний за складом від загальної маси рідини.

Утворення піни пов'язане з великим збільшенням поверхні, і можливе тільки тоді, коли поверхневий натяг малий. В піні між бульбашками повітря може розміщуватися бруд, який завдяки піні виноситься на її поверхні.

Піноутворююча здатність речовин залежить від поверхневої активності та високої механічної міцності та в'язкості плівок. Піноутворююча здатність і піностійкість розчинів залежить від відносної молекулярної маси, структури, концентрації ПАР, температури, рН розчинів, присутності кальцієвих та магнієвих солей.

Піноутворююча здатність характеризується об'ємом або висотою стовпа піни, отриманої в визначених умовах, а також піностійкістю.

Піностійкість характеризується відношенням об'єму або висоти стовпа через визначений проміжок часу, після її утворення до первинного об'єму або висоти стовпа піни.

Структура молекули впливає на піноутворюючу здатність (ПУЗ).

**а) Для розчинів алкілбензолсульфонатів піноутворювальна здатність** залежить від довжини алкільної групи, її структури і положення сульфо-групи в бензольному кільці.

1) В залежності від положення сульфогрупи в бензольному кільці: орто - чи пара- положення сульфогрупи ПУЗ<sub>орто</sub> більша ніж ПУЗ<sub>пара</sub>

2) Із збільшенням вуглеводневого ланцюга R до C<sub>12</sub> в алкілбензолсульфоната натрію ПУЗ підвищується. ПУЗ алкілбензолсульфоната натрію з R = C<sub>12</sub> мала із-за низької його розчинності.

3) Невелика розгалуженість вуглеводневого ланцюга в алкілбензолсульфонаті натрію підвищує ПУЗ. А значна розгалуженість алкільної групи знижує ПУЗ.

**б) Для первинних n-алкілсульфатів:** піноутворююча здатність ROSO<sub>3</sub>Na підвищується зі збільшенням молекулярної маси до C<sub>14</sub>. n-алкілсульфати з R = C<sub>16</sub> і C<sub>18</sub> мають низьку ПУЗ. В жорсткій воді ПУЗ високомолекулярних R-SO<sub>3</sub>Na різко знижується. При переміщенні в молекулі алкілсульфата натрію R-OSO<sub>3</sub>Na до її центру ПУЗ розчину знижується.

ПУЗ розчинів нейногенних ПАР, отриманих конденсацією з оксиетиленом, нижча ніж у інших класів.

### Послідовність виконання роботи

**1. Визначення кратності та стійкості піни за часом руйнування стовпа певної висоти.**

У мірний циліндр із притертою пробкою місткістю 50—100 мл наливають 10 мл водного розчину піноутворювача (1% розчину натрій олеату C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COONa чи 1 мл рідкого мила) і струшують протягом 15-30 с. Після

припинення струшування відмічають максимальний об'єм утвореної піни та його зміну з часом. Для цього відмічають об'єм піни кожні 10 с. Аналогічні досліди проводять із розчином піноутворювача, розведеним у 2, 4, 8, 16, 32 рази (до тих концентрацій, коли піноутворювач не зможе давати стійку піну, оскільки піна миттєво руйнується). Результати дослідів заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

Концентрація піноутворювача							
c <sub>1</sub>		c <sub>2</sub> = c <sub>1</sub> / 2		c <sub>3</sub> = c <sub>1</sub> / 4		c <sub>4</sub> = c <sub>1</sub> / 8	
Час, с	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, с	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, с	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>	Час, с	Об'єм піни V, см <sup>3</sup>

Обчислюють кратність піни.

За отриманими даними будують такі графічні залежності:

а) отриманого максимального об'єму піни  $V_{\text{макс}}$  від концентрації піноутворювача С;

б) кінетичні криві, що характеризують руйнування піни (зменшення об'єму піни з часом);

в) залежності часу існування піни від концентрації піноутворювача.

## 2. Визначення часу життя піни методом руйнування плівки.

Готують розчини, як у досліді 1. Досліджуваний розчин наливають у стаканчик на 50 см<sup>3</sup> і перемішують. Потім в нього занурюють кільце, виготовлене з мідної дротини. Кільце обережно виймають з рідини і за секундоміром відмічають час з моменту утворення плівки до її руйнування. Для кожного з приготованих розчинів проводять 20 – 30 відліків часу життя елементарної піни і обчислюють середню величину.

Будують графік залежності часу життя від концентрації розчину.

### Контрольні запитання.

1. Що таке кратність піни? Як її визначають.
2. Чому піни нестійкі? Як стабілізують піни?
3. Як визначають час життя піни?
4. Як залежить стійкість піни від природи та концентрації ПАВ.

## Лабораторна робота № 12

### Визначення змочувальної здатності розчинів ПАР за методом «Час занурення тканини»

**Мета роботи:** визначення змочувальних властивостей розчинів ПАР.

**Прилади та матеріали:** прилад для визначення часу змочування, секундомір, плитка, термометр, розчин ПАР, мотки пряжі.

#### Теоретичні відомості

З адсорбцією на межі розділу тверда речовина – рідина та зниження при цьому поверхневого натягу пов'язане явище змочування – гідрофілізація або гідрофобізація поверхні в залежності від орієнтації молекул адсорбованої ПАР. Змочування характеризується або крайовим кутом змочування (термодинамічний фактор), який утворюється краплею розчину ПАР на твердій поверхні, або часом занурення мотка тканини у досліджуваний розчин (кінетичний фактор). Остання оцінка як правило застосовується для розчинів мийних речовин.

Мірою змочувальної здатності є час  $\tau$  занурення на дно склянки бавовняної нитки.

Прилад для визначення змочування складається з п'яти частин:

- скляний стакан місткістю 300-400 мл, висотою 125-150 мм, внутрішнім діаметром 50-65 мм;

- скляний занурювач, що складається з палички з хрестовиною на одному кінці для упору та вигнутим іншим кінцем;

- сурова пряжа, яка змотана у вигляді кільця. Пряжа бавовняна №40/3, довжина нитки 200 см, діаметр кільця – 15-20 мм.

- крючок з ніхромового дроту довжиною 22-22,5 мм, діаметром 0,38 мм, вага 0,019-0,020 г;

- капронова нитка № 90, довжиною не більше 25 мм.

Пряжу необхідно змотати так, щоб вона мала вигляд кільця. Для цього на закритий кінець пробірки намотується вручну нитка зазначеної пряжі; потім готове кільце знімають й укладають під товсте дзеркальне скло на 2-3 години, після чого кільце переносять до ексикатора і зберігають там над насиченим розчином азотнокислого амонію при вологості 65%.

#### Послідовність виконання роботи

Для визначення змочувальної здатності готують розчин мийної речовини в дистильованій воді з такими концентраціями: 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625 % мас. Випробування проводять при температурах водних розчинів 25, 50, 75 °С. У склянку наливають 320-350 мл досліджуваного розчину, опускають занурювач з надітими на нього крючком з кільцем пряжі, вмикають секундомір й відмічають час повного змочування кільця пряжі з початку занурення до опускання його на дно склянки. Визначення проводять п'ять разів, а потім розраховують середній час змочування.

Результати заносять до таблиці та зображують у вигляді кривої: час змочування  $\tau = f(C)$ . За цією кривою визначають концентрацію, за якою час

змочування становить 20с (цією величиною, а також відношенням до стандартної речовини часто оцінюють ефективність досліджуваного розчину). Ефективність також можна оцінити за відношенням часу змочування до стандартної речовини.

### Контрольні запитання

1. Що таке змочуваність?
2. Які основні методи визначення змочувальної здатності розчинів ПАР?
3. В чому полягає визначення змочувальної здатності за методом «змочування тканини»? Які параметри при цьому визначають?

### Лабораторна робота № 13

#### Визначення змочувальної здатності розчинів ПАР за крайовим кутом змочування

**Мета роботи:** визначення змочувальних властивостей розчинів ПАР.

**Прилади та матеріали:** прилад для вимірювання крайового кута змочування, пластини накривного скла, піпетка, водяна баня, фторопластові пластини, пінцет, секундомір, папір, парафін, досліджувані розчини ПАР, хромова суміш.

#### Теоретичні відомості

Змочування твердих тіл на практиці оцінюють крайовим кутом змочування між поверхнею твердого тіла й дотичною, яку проводять до поверхні рідини з будь-якої точки периметру змочування. Крайовий кут відраховують зі сторони рідини.

Краплю рідини, яку вносять на випробувану поверхню, розміщують у пучок світла, що близький до паралельного, який утворюється лінзою й конденсатором. За допомогою об'єктиву отримують проекцію на екрані. При вимірюванні використовують відбитий від дзеркала на екрані паралельний пучок світла. Для вимірювання напряму пучка світла застосовують дзеркало. Вимірювання зображення краплі на екрані здійснюється за допомогою спеціальної шкали, наприклад міліметрового паперу.

Крайові кути для розчинів ПАР визначають на межі поділу розчин ПАР - повітря-парафін, розчин ПАР-повітря-фторопласт та ін. Головна причина, що впливає на відтворення результатів, зумовлена труднощами підготовки та збереження твердої поверхні у чистому вигляді. Навіть мономолекулярні шари забруднень на поверхні можуть різко змінити крайові кути. Для оцінки придатності ретельно вимитого і покритого парафіном накривного скла (нанесення парафіну здійснюється зануренням скла в очищений і розігрітий на водяній бані парафін), спочатку визначають крайовий кут двічі дистильованої води, який повинен становити не менше  $104^{\circ}$ .

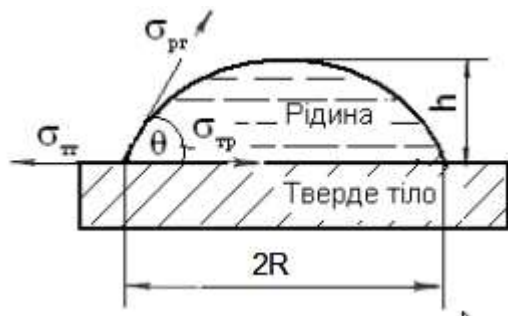


Рис. 24. Схема рівноваги краплі рідини на твердій поверхні

Якщо на тверду поверхню (рис. 24) нанесена крапля рідини і дві поверхні граничать з газом, то крапля утворює з твердою поверхнею крайовий кут змочування  $\theta$ . За рівнянням Лапласа

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\tauп} - \sigma_{\pi}}{\sigma_{рг}}, \quad (33)$$

де індекси  $\sigma$  вказують межі фаз.

Залежно від термодинамічних властивостей системи крайові кути бувають рівноважними і нерівноважними. Рівноважний крайовий кут  $\theta_0$  залежить тільки від поверхневих натягів на межах розділення фаз, що беруть участь у змочуванні. Тому крайовий кут для кожної системи за заданих зовнішніх умов рівноваги має одне визначене значення. Нерівноважними крайовими кутами називають кути відхилення системи від стану термодинамічної рівноваги. Інколи такі кути на відміну від рівноважних називають контактними.

Крайові кути, які змінюються в процесі розтікання рідини по твердій поверхні, називаються динамічними ( $\theta_d$ ). Для таких кутів особливістю є те, що їх зміна відбувається при переміщенні периметру (лінії) змочування. Залежність динамічних крайових кутів від часу являє собою швидкість розтікання рідини. Розрізняють три основні випадки залежно від значення рівноважного крайового кута:

- 1) крайовий кут тупий ( $180^\circ > \theta > 90^\circ$ ) – рідка фаза не змочує тверду;
- 2) крайовий кут гострий ( $90^\circ > \theta > 0^\circ$ ) – змочування або обмежене змочування;
- 3) рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку – повне змочування.

Найчастіше для вимірювання крайових кутів змочування застосовують метод лежачої краплі. Для цього крайовий кут вимірюють за кутом, який утворює поверхня твердого тіла з дотичною до поверхні краплі в точці їх стикання (рис. 24). Для цього оптично за допомогою гоніометра, рентгенівського або  $\gamma$ -випромінювання, а частіше шляхом фотографування вивчається профіль краплі і поверхні твердого тіла біля периметра змочування. Зображення проектується в напрямі перпендикулярному до осі обертання (паралельно площині твердої поверхні), на площину, паралельну осі обертання краплі.

Крім звичайного методу проведення дотичної до контуру краплі, крайовий кут можна вирахувати із розмірів – висоти  $h$  і радіуса периметра змочування  $R$  – за формулами для сферичного сегмента (допускаючи, що поверхня краплі сферична):



$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2Rh}{R^2 - h^2} \quad (34).$$

Змочувальна здатність розчинів ПАР залежить від класу і їх будови.

Найменшу змочувальну здатність мають мила, значно кращу – алкілсульфати і найкращу – алкілсульфонати.

Молекулярна структура ефективних змочувачів повина мати розгалуження, тому кращу змочувальну здатність мають сполуки, у яких гідрофільна група знаходиться не в кінці, а в середині молекули.

### Послідовність виконання роботи

1. Для визначення крайових кутів змочування готують 100 мл 0,05 М розчину ПАР в дистильованій воді. Готують з нього послідовним розведенням вдвічі по 10 мл розчинів з концентраціями 0,025; 0,0125; 0,00625; 0,0031; 0,0016 моль/л.

2. Визначення крайового кута здійснюють таким чином. Пластинку, що покрита парафіном, розміщують пінцетом на поличку приладу в пучок світла, наносять піпеткою краплю розчину, розташовуючи її ближче до передньої грані пластинки. Регулюють чіткість відбитого на екрані зображення проекції краплі і за допомогою шкали визначають розміри проекції краплі: висоту  $h$  і радіус  $R$  утвореного сегменту. Виходячи з цих величин, розраховують тангенс крайового кута змочування згідно формули (34).

Знаходять значення кута  $\theta$  та  $\cos\theta$ .

3. Ефективність змочування залежить від розтікання розчину ПАР по поверхні, і тому також визначається кінетикою змочування. Тому оцінюють зміни крайового кута в залежності від тривалості змочування. Секундомір вмикають під час нанесення краплі на пластинку, вимірюють висоту  $h$  і радіус  $R$  проекції кульового сегменту краплі через 15,30 і 60 с після нанесення. Здійснюють не менше 10 вимірювань для розчину кожної концентрації, а за результат приймають середнє з цих значень.

Результати досліджень заносять в таблицю:

ПАР	C, моль/л	$\tau$ , с	R, мм	h, мм	$\operatorname{tg}\theta$	$\theta$	$\cos\theta$

### Контрольні запитання

1. Що таке змочувальність і як вона визначається ?
3. Які фактори впливають на крайовий кут змочування?
4. Яка роль поверхневих явищ у процесах змочування?
5. Як залежить змочувальна здатність від будови молекул ПАР?
6. Як оцінюють змочувальну здатність розчинів ПАР?

## Лабораторна робота № 14

### Одержання рідкого мила прямим способом

**Мета роботи:** освоєння метода отримання рідкого мила прямим способом.

**Прилади та матеріали:** набір очищених природних олій (соняшникової, касторової, коріандрової, кокосової); 8 % мас. водний розчин КОН; Калій карбонат або Натрій хлорид; 0,1 мас. спиртовий розчин фенолфталеїну, терези технічні, мірні циліндри, мішалка, тригорла колба ємністю 1000 мл або хімічний стакан, водяна баня, термометр до 150°C.

#### Теоретичні відомості

Мила - це солі високомолекулярних жирних кислот, головним чином натрієві (тверді мила) та калієві (рідкі мила). Основні об'єми виробництва - це туалетні мила на основі суміші жирних кислот з числом атомів Карбону 12-18. Водні розчини таких мил мають високу мийну здатність. Лужні солі жирних кислот, вуглеводневий ланцюжок яких містить менше ніж 10 атомів Карбону, не мають мийної здатності, а ті, в яких 20 атомів і більше, практично не розчиняються навіть у гарячій воді.

#### Вимоги до мил

Відповідно до ДСТУ 4537:2006 та ГОСТ 790-89, експертиза якості туалетного мила виконується за органолептичними та фізико-хімічними показниками з використанням інструментальних вимірювальних методів.

До органолептичних показників якості мила належать зовнішній вигляд, форма, колір і запах, відповідність пакування та маркування нормативним вимогам.

**Шматкове мило** повинно бути твердим на дотик, однорідним у розрізі, без тріщин, випотів, смуг та плям. Нечіткий штамп та нерівні зрізи недопустимі. Поверхня мила повинна бути гладенькою, форма шматка — правильною, з чітким штампом, деформування форми не допускається. Колір мила повинен бути рівномірним, чистих тонів, незабарвлене мило повинно мати колір від білого до кремового, запах — приємний. Колір та запах мають відповідати виробу певного найменування. За згодою зі споживачем допускаються тріщини та різні відтінки, які з'явилися під час можливого промерзання мила при температурі нижчій ніж -5 °С.

**Рідке мило** повинно бути прозоре, однорідне, без каламуті та осаду (допускається випадіння осаду при температурі нижчій ніж +8 °С, який зникає при підігріванні). За кольором та запахом рідке мило повинно відповідати виробу даного найменування.

**Порошкоподібне мило** має бути ретельно подрібнене, без грудочок, колір — від білого до світло-жовтого, сухим на дотик і з приємним запахом.

**Фізико-хімічні показники якості твердого мила** — це якісне число, вміст хлориду натрію, содопродуктів, титр мила, початковий об'єм піни.

**Якісне число (ЯЧ)** мила — це масова частка жирних кислот (в г) у перерахунку на номінальну масу шматка в 100 г.

У туалетних милах не допускається великий залишок вільного лугу (не більше ніж 0,05 %) і неомиленого жиру (не більш ніж 0,2%) для твердого мила. Для рідких мил цей показник — не більше ніж 1,5 %. Вільний луг, як вже неодноразово відзначалося, знищує захисну гідроліпідну плівку, яка є на шкірі і захищає клітини епідермісу від передчасного руйнування та втрат вологи з більш глибинних шарів шкіри.

Неомилени, особливо ненасичені жирні кислоти при зберіганні мила швидко окислюються та прогоркають, утворюючи плями на милі та появу прогірклого запаху.

**Титр мила** (титр жирних кислот) — це температура застигання жирних кислот, виділених із мила. Він характеризує правильність підбору складу жирової суміші мила.

Якість мила, його твердість, розчинність, стиранність, піноутворення, збереження початкових властивостей при довготривалому зберіганні значною мірою визначаються складом жирової суміші, підбраної для мила. Титр жирних кислот жирової суміші туалетних мил повинен бути в межах 36 - 41 °С. Мило з нижчим титром має недостатню твердість, підвищену стиранність та великі витрати. При вищому титрі знижується розчинність та мийна здатність мила.

Якість мила тим вища, чим більше воно може утворити піни і чим більша її стійкість. Показник піноутворювальної здатності характеризується об'ємом піни (см<sup>3</sup>), що утворюється при збовтуванні 0,5 % мильного розчину (в переліку на жирні кислоти).

### **Сировина миловарного виробництва**

Для виготовлення мила використовують природні жири тваринного та рослинного походження, синтетичні жирні кислоти, луги, допоміжні матеріали, барвники, віддушки, антиоксиданти, пережирюючі, дезінфекційні та лікувально-профілактичні домішки.

**Жирова сировина.** Якість мила значною мірою залежить від якості жирів та олій. Особливо високі вимоги до кольору, запаху та вмісту домішок пред'являють при виробництві туалетного мила.

**Тваринні жири.** Для виробництва туалетного мила найчастіше використовують яловичий, баранячий та кістковий топлені жири. У них міститься 40-60% насичених високомолекулярних жирних кислот, головним чином пальмітинової та стеаринової та 36-55 % ненасиченої олеїнової кислоти. Найкращим із них для виробництва туалетного мила є яловичий жир.

**Жири морських тварин та риби** спочатку гідрогенізують (насичують воднем подвійні зв'язки), при цьому їх рідка консистенція переходить у тверду; такий жир називають саломасом. Китовий саломас, крім високомолекулярних жирних кислот, містить міристинову кислоту (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>COOH), що відповідає вимогам до якості туалетного мила. Кашалотовий саломас містить у собі воски, лауринову та міристинову кислоти, тому теж використовується для виробництва рідкого туалетного мила, а також спеціального мила для миття в морській та жорсткій воді.

**Рослинні олії.** Є дві групи олій - рідкі за кімнатної температури та тверді. Останні - це кокосова, пальмоядрова та пальмова олії. З них дві перші найбільше підходять для виробництва туалетного мила, а дистильовані пальмові олії використовуються для харчових цілей. Кокосова та пальмоядрова олії містять до 52 % лауринової (C<sub>12</sub>) та до 19 % міристинової (C<sub>14</sub>) кислоти. Введення мил на основі цих олій у рецептуру туалетного мила забезпечує йому необхідну пластичність під час оброблення, високу розчинність і піну в холодній воді. Оскільки дана сировина імпортна, то вміст мил цих кислот не перевищує 25 %. В той же час вміст мил цих кислот у туалетних милах закордонного виробництва значно вищий — до 40 %.

**Рідкі рослинні олії.** Соняшникову, соєву та бавовникову використовують при виробництві мазеподібних (кремоподібних) та рідких мил, а як саломас (гідрогенізований продукт) вони входять до жирової основи твердих туалетних мил.

**Жирозамінники.** Синтетичні жирні кислоти можуть використовуватись за нормативною документацією у рецептурі туалетних мил. Останніми роками у виробництві через різні об'єктивні причини в миловарінні в Україні вони не використовуються.

**Природні жирні кислоти.** Для виготовлення всіх видів мила на більшості великих підприємств використовують жирні кислоти, які отримують при розщепленні рослинних і тваринних жирів і саломасу в автоклавах під високим тиском безреактивним методом. При цьому жирні кислоти менше темніють, а вихід гліцерину підвищується.

### **Допоміжні компоненти**

**Їдкий натр** (хімічна формула NaOH, гідроксид натрію, товарна назва — каустична сода). Він поступає на заводи в твердому вигляді — у металевих барабанах (96-98 %) або в рідкому — в цистернах (43-45%).

**Їдкий калій** (хімічна формула KOH, гідроксид калію). Його використовують для виробництва рідких та кремоподібних мил. Твердий KOH містить 95-99 %, рідкий - 50-52 % KOH).

**Вуглекислий натрій** (хімічна формула Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, карбонат натрію). Товарна назва — кальцинована сода. Застосовують для виробництва твердих мил із жирних кислот. Його вводять також для збільшення рухливості розплавленого мила.

**Вуглекислий калій** (хімічна формула K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, карбонат калію, поташ). Використовується для виробництва рідких та кремоподібних калієвих мил. Містить 92,5-98 % вуглекислого калію.

**Силікат натрію** — кремнекислий натрій Na<sub>2</sub>O × nSiO<sub>2</sub> (n = 1-4 — число молекул діоксиду кремнія). Поступає на заводи у вигляді розчину (рідке скло 38,5-45,0 %). Введення його в кількості 0,1-0,5% уповільнює потемніння та прогіркнення мила. Крім того, силікат натрію підсилює дію інших антиокисників, які вводять до складу мила, а також підвищує його мийну здатність.

**Натрій хлористий** (хімічна формула NaCl, хлорид натрію, 97,0 - 98,4% NaCl) - товарна назва — сіль кухонна. Використовують у виробництві туалетних мил для висолювання ядра із мильного клею, щоб отримати більш концентроване і чисте мило, надати йому більшої твердості.

**Барвники.** Використовують для забарвлення туалетних мил. Барвники бувають трьох типів: водорозчинні, жиророзчинні та пігменти. Як водорозчинні анілінові барвники використовують родамін (червоний), метаніл (жовтий), бірюзовий світлостійкий (голубий), флюоросцеїн (лимонний) та ін. При забарвленні в різні тони використовують суміші з 2-3 барвників. Але більшість цих водорозчинних барвників забарвлює піну і частково знебарвлюється при світлі. Тому останнім часом виробники туалетного мила переходять на використання жиророзчинних барвників (червоні марки Ж і С, жовті марки Ж та ін.) і водорозчинних пігментів (жовтий світлостійкий, синій, зелений та ін.). Ці барвники більше світло- та лугостійкі, ніж водорозчинні, і не забарвлюють піну при митті.

Колір світлих сортів туалетних мил також поліпшують **цинкові або титанові білила**, які вводять у мило в кількості 0,2-1,5 %. Білила поліпшують тон кольору, роблять його рівномірнішим. Крім цього, для суттєвого поліпшення кольору світлих сортів туалетного мила використовують **оптичні відбілювачі** в кількості 1-3 кг на 1 т мила. Оптичні відбілювачі — це органічні сполуки, які здатні поглинати невидиме для ока людини ультрафіолетове випромінювання (область 300-400 нм) і перетворювати його на видиме в синій області (область 400-500 нм).

**Парфумерні запашники** (парфумерні композиції) — це складні суміші ефірних олій та синтетичних духмяних речовин, які гармонійно сполучаються між собою, утворюючи оригінальний букет — запах, який передається туалетному милу. Запах може бути квітковий, фантазійний. Віддушки для мила завжди грубіші, ніж у парфумерних та косметичних товарів. Введення дуже тонких духмяних речовин не приводить до бажаного результату, оскільки вони або нестійкі в складі мила, або забиваються його запахом.

Кількість духмяних речовин, які вводять до складу мила, залежить від ціни мила, запашника та сили (інтенсивності) запаху останнього. У наших умовах життя вважається, що вміст запашника є для туалетного мила середньої якості достатнім близько 1 %, для хорошого — близько 2 %, для вищих сортів до 3%.

Запашник в складі мила повинна мати приємний, тонкий та стійкий запах, який не змінюється та повністю не зникає під час гарантійного строку зберігання, бути стійкою до світла та лугів, не спричинювати і не прискорювати процесу прогіркнення, не змінювати його кольору, а також не подразнювати шкіри під час миття.

**Антиоксиданти.** При зберіганні мила в ньому відбуваються небажані процеси: прогіркнення, потемніння, поява на поверхні темних плям. Щоб уникнути цих процесів, до його складу вводять стабілізатори (антиоксиданти). Крім силікату натрію, це антал та антал П-2 (пластиболь). Останній, крім речовин, які діють як антиоксиданти, містить

високомолекулярні полімерні сполуки, котрі перешкоджають розкисанню, і тому мило зберігає свою форму та економно витрачається. До того пластиболь, введений до складу мила, підвищує його пластичність у процесі механічного оброблення.

**Антиоксиданти для мила повинні відповідати таким вимогам:**

- не подразнювати шкіру;
- бути ефективним у малих дозах;
- не повинні погіршувати якості мила, не змінювати його запаху та забарвлення;
- не підвищувати суттєво вартість мила.

**Пережирювальні добавки** вводять до складу мила, яке призначене для споживачів з підвищеною сухістю шкіри. Це ланолін, спермацет, норковий жири, оливкова олія.

Введення до складу мила **дезінфекційних добавок** прискорює та підсилює антисептичні властивості мила. Деякі добавки вбивають кишкову паличку, золотистий стафілокок та ін. Як дезінфекційні речовини використовують гексахлорофен та триклозан, борну та карбонові кислоти, саліциламід, березовий дьоготь та ін.

**Лікувально-профілактичні добавки** вводять у мило, яке повинно мати лікувально-профілактичні властивості проти деяких захворювань шкіри (сірчистий селен, сірка, хвойна хлорофіло-каротинова паста, хна, цілющий екстракт ялиці сибірської, екстракти ромашки, чебрецю, череди, тисячолістника).

У деякі мила вводять **дезодоруючі добавки** (метанід) для видалення запаху поту. У сучасні рецептури туалетних мил почали вводити вітаміни Р, В<sub>5</sub> та ін.

### **Послідовність виконання роботи**

В чисту тригорлу колбу (або хімічний стакан), розташовану на водяній бані і обладнану мішалкою і термометром, загрузають суміш (109,7 г) соняшникової та кокосової олій у співвідношенні 0,1:0,5 моль (тобто 62,7 г соняшникової та 47,0 г кокосової) та приблизно 100 г (1/3 частини від необхідної кількості 300,53 г) за масою Калій гідроксиду.

При нагріванні суміші олій та КОН до 60°C при перемішуванні впродовж 60 хвилин утворюється емульсія і поступово суміш рослинних олій омилується. Після повної витрати першої порції 8% мас. водного розчину КОН (контролюється органолептичним методом або за допомогою спиртового розчину фенолфталеїну) температуру реакційної суміші піднімають до 100°C та додають невеликими частинами останню кількість розчину КОН. Ця операція займає приблизно 120 хвилин.

Для зниження в'язкості клейового розчину в суміш додають до 2,5% від маси суміші розчинник олій (приблизно 2,2 г) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> або NaCl. Щоб клейова маса не стала густою, надлишок КОН у ній повинен бути постійно в межах 0,1-0,2% протягом усього процесу омилення.

Омилення завершують, якщо вміст луку у мильному клею не змінюється при контрольному кип'ятінні впродовж 20 хвилин. Отримують 410,1 г мильного клею концентрації 29,37%. Після завершення омилення мильний клей доводять до вимог ТУ: додають віддушки, забарвлюючі речовини, спирт етиловий в кількості 10-20% від маси мила на 100% речовини, розчини лікарських речовин та інше. Охолоджують та розливають у флакони.

Для отримання рідкого мила з підвищеною концентрацією жирнокислотних солей в ньому використовують водний розчин КОН більш високої концентрації.

Необхідну кількість КОН, що потрібна для омилення суміші жирів (або індивідуального жиру) можна розрахувати за такою методикою. Спочатку з джерела [Товбин И. М., Файнберг Е. Е. Технологическое проектирование жироперерабатывающих предприятий. Часть 3 Переработка мыла. М: ВНИИПП, - 1965, С.209-431] з таблиці 52 (с.223) для використовуваних олій вибираємо значення середньої молекулярної маси жирних кислот: для соняшникової олії – 280, для кокосового масла – 206. Розрахунок ведемо на середню молекулярну масу 1 моль суміші жирних кислот

$$280 \cdot 0,5 + 206 \cdot 0,5 = 243.$$

Тоді середня молекулярна маса жирової суміші буде складати:

$$17 \cdot 243 \cdot 3 + 92 - 3 \cdot 18 = 767,$$

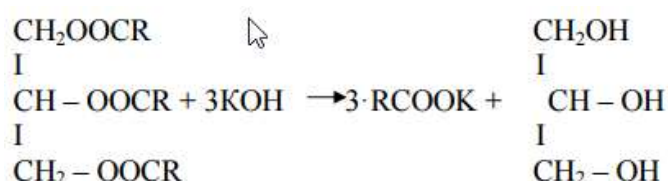
де 243 – молекулярна маса суміші жирних кислот, що використовується;

3 – кількість жирних кислот в молекулі жиру;

92 – молекулярна маса гліцерину;

54 – кількість води, яка виділяється при взаємодії 1 моль гліцерину з молями жирної кислоти.

Кількість 100% по масі калієвих солей жирних кислот, яку отримуємо при взаємодії 1 моля суміші олій з трьома молями КОН розраховуємо згідно рівняння:



$$(767) + (3 \cdot 56,1 = 168,3) \rightarrow (3 \cdot 281,1 = 843,3) + (92),$$

де 281,1 – середня молекулярна маса калієвих солей жирних кислот (RCOOK), які отримують при омиленні в'язкої вихідної жирової суміші.

Якщо при реакції омилення використовують 8% мас. водний розчин КОН, то необхідна його для повного омилення жирової суміші буде дорівнювати:

$$168,3 - 100\%$$

$$x - 8\%$$

$$x = (8 \cdot 168,3) / 100 = 2103,75.$$

З водним 8% мас. розчином КОН, в реакційну суміш потрапляє додаткова кількість води (y), рівна:

$$y = 2103,75 - 168,3 = 1935,45.$$

Тоді по завершенні процесу омилення 1 моля вихідної суміші рослинних олій загальна кількість мильного клею:

$$843,3 + 92 + 1935,45 = 2870,75,$$

а концентрація жирнокислих калієвих солей (тобто мила) у ньому:

$$(843,3 / 2870,75) \cdot 100 = 29,37(\%).$$

**Примітка.** На стадії варіння мильного клею температура 60°C, час 60 хвилин, число обертів мішалки 60 хв. На стадії завершення варіння температура 95-100°C, час 120 хвилин, інтервал коливань температури не більше 10°C, час перемішування після кожного коректування не менше 20 хвилин.

### **Контрольні запитання**

1. Що називають милом? Класифікація мил.
2. Перелічіть основну сировину для виробництва мила.
3. В чому полягає технологічний процес отримання рідкого мила?
4. В чому полягає технологічний процес отримання твердого мила?
5. Які основні вимоги до фізико-хімічних показників мил?

## Питання для підготовки до модульного контролю та іспиту

1. Ліофільні і ліофобні дисперсні системи. Критерій утворення ліофільних дисперсних систем.
2. Амфифільні властивості молекул ПАР. Принципи класифікації ПАР.
3. Поверхневий натяг і адсорбція ПАР на різних міжфазних межах.
4. Структури, що самоорганізуються на основі ПАР: поверхневі плівки, міцели, рідкокристалічні структури.
5. Роль ПАР у поліпшенні або погіршенні змочування і розтікання.
6. Вплив ПАР на навколишнє середовище і людину. Захист навколишнього середовища як стимул пошуку нових безпечних ПАР.
7. Міцелоутворення колоїдних ПАР. Загальна характеристика явища. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ).
8. Залежність ККМ від будови молекул ПАР.
9. Вплив температури і розчинених речовин на ККМ. Залежність розчинності ПАР від температури. Точка і лінія Крафта.
10. Рушійні сили міцелоутворення і термодинамічні моделі. Кінетика міцелоутворення. Розмір і структура міцел. Геометричні принципи упаковки міцел.
11. Поліоксіетиленові ланцюги як гідрофільні частини багатьох ПАР. Температурна залежність ККМ і розмірів міцел оксиетильованих ПАР.
12. Змішані міцели.
13. Технологічне використання сумішей ПАР.
14. Солюбілізація гідрофобних речовин в міцелах. Механізм солюбілізації. Термодинаміка солюбілізації. Вплив різних факторів на солюбілізацію. Приклади використання солюбілізації.
15. Агрегування ПАР в неводних середовищах.
16. Адсорбційні шари розчинних і нерозчинних ПАР.
17. Типи поверхневих плівок. Двовимірне розчинення, поверхневий тиск. Ізотерми двовимірного тиску. Методи дослідження поверхневих плівок. Ваги Ленгмюра.
18. Класифікація поверхневих плівок. Газоподібні, рідкі, тверді плівки, плівки Ленгмюра-Блоджетт. Плівки полімерів і білків. Використання поверхневих плівок.
19. Фазова поведінка концентрованих систем поверхнево-активних речовин.
20. Залежність типу і розміру міцел від концентрації ПАР. Залежність процесу росту міцел від типу ПАР.
21. Фази ПАР, які утворюються з дискретних або нескінченних самоорганізованих структур. Насичені міцелярні розчини. Структури рідкокристалічних фаз.
22. Властивості сумішей ПАР та високомолекулярних сполук.
23. Індуковане полімерами агрегування ПАР. Моделі, які описують взаємодію ПАР і полімерів. Кореляція поведінки сумішей ПАВ-полімер з



- фазовим поведінкою сумішей двох полімерів або сумішей ПАР.
24. Дифільна будова білків. Роль взаємодій білків з ПАР.
  25. Фазовий поділ розчинів сумішей ПАР і білків. Введення в реологію розчинів полімерів і ПАР.
  26. Піноутворення в розчинах ПАР. Вплив полімерів на стійкість пін.
  27. Висококонцентровані емульсії, механізми руйнування емульсій.
  28. Теорія ДЛФО для емульсій.
  29. Концепція гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). Підбір емульгатора. Правило Банкрофта і динаміка адсорбції ПАР.
  30. Нові поверхнево-активні речовини. Поверхнево-активні речовини з незвичайною структурою.
  31. ПАР, які здатні до полімеризації та їх застосування для одержання покриттів. Полімерні ПАР.
  32. Спеціальні ПАР для екстремального зниження поверхневого натягу.
  33. Поверхнево-активні полімери.
  34. Мікроемульсії. Визначення та відмінність від звичайних емульсій.
  35. Краплі мікроемульсії як мікрореактори для хімічних реакцій.
  36. Міцелярний каталіз. Мікроемульсії як розчинники для органічного синтезу. Мікроемульсії як середовища для ферментативних реакцій
  37. Отримання наночастинок неорганічних речовин за допомогою мікроемульсій.
  38. Композиції поверхнево-активних речовин у косметичній промисловості. Типова рецептура засобів догляду за шкірою обличчя та тіла.
  39. Типова рецептура декоративної косметики.
  40. Засоби для бриття. Зубні пасти. Спеціальні мила. Дезодоранти. Шампуні, гелі для душу.
  41. Композиції харчових поверхнево-активних речовин. Склад моногліцеридів та сумішей моно- та дигліцеридів.
  42. Типові емульгуючі композиції харчових ПАР.
  43. Типові рецептури шортенінгів.
  44. Жировмісні композиції для хлібо-булочних виробів. Безжирові композиції для хлібобулочних виробів. Композиції для бісквітних тортів та тістечок.

### **Використана література**

1. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Технологія виробництва мила та миючих засобів” для студентів IV курсу напряму 6.051701 “Харчові технології та інженерія” та студентів V курсу спеціальності 7,8.05170102 “Технології жирів і жирозамінників” / Укл.: М.Я. Кузьменко, Л.Л. Руднева, А.В. Кобзар. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013. – 41 с.
2. Хімія поверхнево-активних речовин в харчовій та косметичній промисловості [Електронний ресурс]: лабораторний практикум для студентів напряму підготовки 6.051301 "Хімічна технологія" денної форми навчання / укладачі О.Г. Макаренко, О.В.Подобій, О.М Мірошников. – К.: НУХТ, 2014. – 46 с.
3. Бабенко В.І. Технологія та безпека спеціальних миючих засобів [Електронний ресурс]: конспект лекцій для студентів спеціальності 7.05170102 «Технології жирів і жирозамінників» спеціалізації «Технологія парфумерно- косметичних виробів» для студ. ден. форми навч. / В.І. Бабенко, В.О.Бахмач, Т.А. Полонська – К.: НУХТ, 2014.– 84 с.
4. Демьянцева Е.Ю., Копнина Р.А. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ: учебно-методическое пособие/СПбГТУРП. СПб., 2015. – 31 с.
5. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізико-хімічні методи аналізу» /Укл. Нат Т.П., Мураєва О.О., Панайотова Т.Д., Безцінний О.О.; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. – Х.: ХНАМГ, 2009. – 88 с.

### **Рекомендована література**

1. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнсон, Б. Кронберг, Б. Линдман - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.
2. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина М.: Высш. шк., 2004. - 445 с.
3. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д.Сумм - М.: Изд. Центр «Академия», 2006. - 240 с.
4. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов - СПб.: Химия, 1992. - 307 с.
5. Вережников В.Н. Организованные среды на основе коллоидных поверхностно-активных веществ / В.Н. Вережников Воронеж: Изд.Воронежск. гос.ун-та, 2008. - 74 с.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ и применение / К.Р. Ланге - СПб: Профессия, 2007. - 540 с.
7. Фридрихсберг А.Д. Курс коллоидной химии / А.Д. Фридрихсберг - Л.: Химия, 1995. - 368 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов - М.: Химия, 1988. - 464 с.

9. Микроэмульсии: структура и динамика / Пер с англ., под ред. С. Фриберга и П. Ботореля - М.: Мир, 1990. - 320 с.
10. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Миттел - М.: Мир, 1980. - 600 с.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой - JL: Химия, 1979. - 376 с.
12. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А.А. Абрамзон - Д.: Химия, 1981. - 304 с.
13. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов - М.: Химия, 1976. - 230 с.
14. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий - К.: Наук, думка, 1975.-512 с.
15. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера - М.: Мир, 1986. - 363 с.

## Зміст

1.	Передмова	3
2.	Пояснювальна записка	4
3	Програма навчальної дисципліни	5
4.	Лабораторна робота №1. Побудова ізотерм поверхневого натягу та адсорбції ПАР. Перевірка правила Дюкло-Траубе.	7
5.	Міцелоутворення в розчинах поверхнево-активних речовин	13
6.	Лабораторна робота №2. Визначення ККМ в розчинах ПАР кондуктометричним методом	18
7.	Класифікація і загальна характеристика поверхнево-активних речовин	20
8.	Лабораторна робота №3. Якісні реакції на ПАР різних класів	24
9.	Лабораторна робота №4. Фотометричне визначення нейногенної ПАР у воді	27
10.	Лабораторна робота №5. Екстракційно-фотометричне визначення аніоноактивної ПАР	28
11.	Лабораторна робота №6. Визначення температури помутніння розчинів нейногенних ПАР. Вплив електролітів і йоногенних ПАР на температуру помутніння	31
12.	Солюбілізація	35
13.	Лабораторна робота № 7. Визначення солюбілізуючої здатності міцелярних розчинів ПАР рефрактометричним методом	40
14.	Лабораторна робота №8. Визначення солюбілізуючої здатності турбідиметричним методом	43
15.	Лабораторна робота №9. Колориметричне визначення солюбілізаційної здатності	44
16.	Лабораторна робота №10. Стабілізація та обернення емульсій розчинами ПАР	45
17.	Лабораторна робота №11. Визначення піноутворюючої здатності розчинів ПАР	50
18.	Лабораторна робота №12. Визначення змочувальної здатності розчинів ПАР за методом «Час занурення тканини»	53
19.	Лабораторна робота № 13. Визначення змочувальної здатності розчинів ПАР за крайовим кутом змочування	54
20.	Лабораторна робота № 14. Одержання рідкого мила прямим способом	57
21.	Питання для підготовки до модульного контролю та іспиту	63
22.	Використана література	65
23.	Рекомендована література	65

Навчально-методичне видання

Автори: Юрченко Оксана Миколаївна  
Кормош Жолт Олександрович

**Хімія поверхнево-активних речовин  
в харчовій та косметичній промисловості**

методичні рекомендації до лабораторних робіт  
для студентів хімічного факультету

Друкується в авторській редакції