

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

М.О.Псюк

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42195

e-mail: public@nung.edu.ua

Произведен анализ влияния различных факторов на значение критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активных веществ и дан краткий обзор методов её определения. Рассмотрен метод определения критической концентрации мицеллообразования титрованием с использованием красителя, отличающийся простотой и оперативностью, а также приведён перечень возможных химреагентов и технических средств, необходимых для его осуществления. Результаты лабораторных исследований на примере сульфанола и красителя-индикатора родамина 6 G сравнены с результатами, полученными для сталагмометрического метода. Сделаны выводы о возможности применения метода титрования и определены пути его усовершенствования.

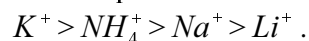
The influence of different factors on the value of the critical concentration of micelle formation of surfactants is analyzed. The review of methods of its determination is given. The method of determination of the critical concentration of micelle formation by titration with dye is scrutinized. The simplicity and high speed are its features. The list of chemicals and technical facilities which are needed for the method is given. The research results on an example of sulphanol and rodamin 6 G as the dye-tracer are given. Obtained results are compared with the results for stalagmometer method. The conclusions on possibility of the use of the method are drawn. The ways for improving of the method are described.

Для забезпечення стабільної роботи обводнених газових і газоконденсатних свердловин у промисловій практиці широко використовують спінюючі поверхнево-активні речовини (ПАР). Найбільш ефективно піноутворення забезпечується тоді, коли концентрація ПАР у спінюваній рідині відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ). Поверхневий натяг водних розчинів ПАР різко зменшується з ростом їх концентрації аж до ККМ, після чого з підвищенням концентрації ПАР змінюється мало. Тобто фактично ККМ є тим мінімальним значенням концентрації, вище якого подальше розчинення ПАР в рідині не призводить до помітного зниження поверхневого натягу.

Колоїдні (милоподібні) ПАР характеризуються високою поверхневою активністю і, крім цього, володіють специфічною властивістю утворювати у водних розчинах вище певної концентрації колоїдні агрегати-міцели, а в деяких випадках – і міцелоподібні сітчасті структури в адсорбційних шарах. До колоїдних ПАР відносяться звичайні мила (лужні солі середніх і вищих жирних кислот), а також велика кількість речовин (синтетичних і природних), що близькі до них за будовою молекул і проявляють аналогічні фізико-хімічні та технологічні властивості.

Величина ККМ – важлива колоїдно-хімічна характеристика ПАР. Вона пов'язана з олеофільно-гідрофільним балансом молекул ПАР, характеризує їх схильність до утворення міцелярних структур і слугує мірою олеофільності цих структур. Величина ККМ залежить як від особливостей молекулярної будови ПАР, так і від зовнішніх чинників: температури, наявності в розчині електролітів, полярних органічних речовин та ін.

Схильність до міцелоутворення, як і поверхнева активність, зростає зі збільшенням довжини вуглеводного радикалу. Це проявляється в різкому зменшенні ККМ, що спостерігається в гомологічних рядах ПАР зі збільшенням їх молекулярної маси. Уведення електролітів у розчини іоногенних ПАР призводить до зниження ККМ (полегшення міцелоутворення). Найбільш суттєво впливає на ККМ концентрація і валентність протіонів, що вводяться в розчин. Однойменні іони дуже слабо впливають на ККМ. Іони однакової валентності за здатністю знижувати ККМ розташовуються в ліотропні ряди. Так, ефективність дії одновалентних іонів спадає в ряді



Чим менше гідратовані іони, тим більш ефективним є їх вплив на ККМ. В розчинах неіоногенних ПАР міцелоутворення не пов'язане з електричною взаємодією завдяки електронейтральності міцелоутворюючих частинок. Неорганічні солі не змінюють молекулярного стану таких розчинів, тому відносно слабо впливають на ККМ неіоногенних ПАР і понижують її лише внаслідок ефекту дегідратації.

Полярні органічні речовини помітно впливають на ККМ. При цьому характер впливу залежить від їх молекулярної маси. Так, довголанцюгові спирти знижують ККМ мила тим більше, чим вища молекулярна маса спирту. Зниження ККМ у цьому випадку пояснюється утворенням змішаних міцел, в яких молекули спирту розташовуються, як і молекули мила, полярними групами у водну фазу. Знижується густина електричного заряду на поверхні міцел і зменшуються сили електричного відштовхування між однойменно зарядженими міцелоутворюючими іонами. Це сприяє міцелоутворенню.

ню. Низькомолекулярні добавки (метанол, ацетон) підвищують ККМ мил. Завдяки хорошій розчинності у воді при рівноважному міжфазному розподілі вміст їх у змішаних міцелах надто малий, щоб суттєво змінити властивості останніх. Разом з тим розчинна здатність середовища від таких добавок підвищується. Зростає істинна розчинність мила, що утруднює процес міцелоутворення.

Вплив температури на ККМ проявляється по-різному для іоногенних і неіоногенних ПАР. Взагалі підвищення температури утруднює утворення міцел внаслідок зростання дезагрегуючого впливу теплового руху молекул. Поряд з цим зі збільшенням інтенсивності теплового руху зменшується гідратація полярних груп молекул (іонів) ПАР, що, навпаки, сприяє міцелоутворенню. Тому характер впливу температури на процес міцелоутворення залежить від того, який із вказаних факторів переважає. Гідрофільні властивості молекул неіоногенних ПАР зумовлені наявністю слабкополярних груп ($-OH$) і гетероатомів ($-O-$). При підвищенні температури за рахунок дегідратації різко знижується істинна розчинність неіоногенних ПАР у воді і помітно знижується ККМ. ККМ іоногенних ПАР при збільшенні температури звичайно не сильно підвищується. Вплив температури проявляється тим слабше, чим більше виражені гідрофобні властивості мила [1].

Здатність до міцелоутворення в поєднанні з високою поверхневою активністю зумовлює цілий комплекс типових властивостей колоїдних ПАР: солнобілізаційна здатність, висока ефективність їх стабілізуючої, емульгуючої, змочуючої та миючої дії. В зв'язку з цим колоїдні ПАР широко застосовуються в найрізноманітніших галузях промисловості як миючі та очищуючі засоби, емульгатори, стабілізатори дисперсних систем, змочувачі, диспергатори, флотореагенти та ін.

Визначення ККМ в розчинах колоїдних ПАР базується на вимірюванні об'ємних або поверхневих властивостей розчинів при зміні концентрації.

Частинки колоїдної фази – міцели – за здатністю адсорбуватися, проводити електричний струм, розсіювати світло і т.д. відрізняються від одиничних молекул (іонів) ПАР. Тому перехід окремих молекул (іонів) ПАР в агрегований стан з підвищенням концентрації розчинів різко змінює хід (вид) кривих концентраційної залежності поверхневого натягу, електропровідності, світлорозсіювання, густини, коефіцієнта рефракції, в'язкості та ін. Побудувавши дві лінії, одна з яких виражає концентраційну залежність властивостей молекулярно-дисперсного розчину ПАР, а друга – таку ж залежність для міцелізованого розчину, за точкою їх перетину можна визначити ККМ.

Концентрацію міцелоутворення можна також визначити за виникненням у розчині властивостей, зумовлених появою міцел. Так, ККМ легко виявити при додаванні до розчину ПАР водорозчинних барвників за зміною їх забарв-

лення вище ККМ. Такий барвник може слугувати індикатором виникнення міцел в розчині.

Відомі такі основні методи визначення ККМ: за поверхневим натягом (шляхом побудови ізотерми поверхневого натягу розчину ПАР); кондуктометричний (метод електропровідності); інтерферометричний; титрування з барвником та дифракції рентгенівського випромінювання.

ККМ, визначені для однієї і тієї ж речовини різними методами, не завжди співпадають. Це відбувається через різні умови визначення, зумовлені специфікою методу: накладанням зовнішнього електричного поля – в методі електропровідності, дифракцією рентгенівського випромінювання та ін.

Особливо помітна відмінність величини ККМ (в сторону завищення), визначеної за методом дифракції рентгенівського випромінювання, оскільки цей метод фіксує виникнення пластинчастих міцел і не реагує на присутність в розчині міцел сфероїдального типу.

Найчастіше для визначення ККМ використовують метод вимірювання поверхневого натягу для різних концентрацій ПАР. При цьому для визначення ККМ знімаються наступні залежності – залежність поверхневого натягу σ від концентрації піноутворювача c в рідині та залежність поверхневого натягу σ від логарифма концентрації ПАР $\lg c$ (ізотерми поверхневого натягу в координатах $\sigma = f(c)$ і $\sigma = f(\lg c)$). Побудова залежності $\sigma = f(c)$ в деяких випадках дає змогу відразу визначити ККМ – за характерною точкою зламу кривої, правіше якої (тобто при подальшому збільшенні концентрації ПАР) відбувається утворення міцел в об'ємі розчину, а поверхневий натяг розчину практично не змінюється. Проте, як правило, виникає необхідність в побудові ізотерми поверхневого натягу в координатах $\sigma = f(\lg c)$. Графічна залежність в напівлогарифмічній системі координат має три характерні ділянки в напрямку осі $\lg c$: криволінійну, похилу прямолінійну і майже горизонтальну. На графіку можна виділити дві характерні точки – точка перетину криволінійної і прямолінійної ділянок, якій відповідає гранична адсорбція ПАР на межі розділу фаз (початок прояву стабілізуючих властивостей ПАР), і точка переходу від похилої прямолінійної до майже горизонтальної ділянки, якій відповідає ККМ.

Перевагою методу поверхневого натягу є те, що точність визначення майже не залежить від вимірюваної ККМ, тобто вона майже однакова для речовин з довгим і коротким ланцюгом, оскільки поверхневий натяг в усіх випадках змінюється практично на таку ж величину. Точність вимірювання ККМ іншими методами зменшується зі зменшенням цієї величини. Середня квадратична помилка при визначенні ККМ за поверхневим натягом – 2-3% [1]. Другою важливою перевагою методу є його простота, оскільки для вимірювання поверхневого натягу σ немає необхідності у використанні складних чи дорогих приладів (прилади, що використовуються для цієї мети: сталагмометр,

динамометр ДПН, капіляри – доступні і прості в роботі). Проте графік залежності $\sigma = f(\lg c)$ не завжди має горизонтальну ділянку, особливо якщо у воді розчинені інгібітори корозії та гідратування, а за наявності в системі вуглеводневого конденсату метод поверхневого натягу взагалі не дозволяє знайти ККМ [2]. Тоді цей метод доповнюють методом спінування, при якому за даними лабораторних експериментів визначають кратність та стійкість піни. В такому разі досліди з визначення ККМ вимагають значних витрат часу.

Інші розглянуті вище методи визначення ККМ також потребують значних витрат часу та приладів, складних в експлуатації (зокрема, реохордний міст Р-38 – в методі електропровідності, рідинний інтерферометр (наприклад, ИТР-2) – в інтерферо-метричному методі та рентгенівський апарат (чи будь-яке інше джерело рентгенівських променів) – у методі визначення ККМ дифракцією рентгенівського випромінювання), що потребує залучення кваліфікованих спеціалістів. Окрім того, при визначенні ККМ інтерферо-метричним методом необхідні акуратність та ретельне дотримання чистоти при зберіганні інтерферометра, приготуванні розчинів та користуванні кюветами. Не припустимі поштовхи, струшування, великі зусилля при переміщенні рухомих частин приладу. Тільки за дотримання цих вимог можливе одержання точних та надійних результатів вимірювання. Метод визначення ККМ дифракцією рентгенівського випромінювання пов'язаний з небезпекою ураження рентгенівськими променями. Недоліком цього методу, а також кондуктометричного, є також те, що під час вимірювання ККМ досліджуваній розчин піддається зовнішнім впливам. Вони змінюють умови міцелування (дія зовнішнього електричного поля, а також вплив рентгенівського випромінювання). Метод титрування з барвником дещо відмінний від інших і базується на зміні забарвлення водорозчинних барвників вище ККМ при додаванні їх до розчину ПАР. Ця властивість зумовлюється появою міцел в розчині.

Окрім ККМ показником активності ПАР є її гідрофільно-ліпофільний баланс (ГЛБ). Вважається, що максимальними піноутворюючими і стабілізуючими властивостями характеризуються ПАР з ГЛБ 9–15 умовних одиниць. Проте визначення активності ПАР за ГЛБ є трудомістким, вимагає дорогих і складних в експлуатації лабораторних приладів і є недостатньо надійним, оскільки не дає змоги здійснювати кількісні розрахунки. У зв'язку з цим на практиці для визначення активності ПАР, а також її типу використовують один з наведених методів визначення ККМ, або за необхідності доповнюють його методом спінування.

За необхідності оперативного визначення ККМ можна скористатися методом визначення ККМ титруванням з барвником-індикатором, що не отримав широкого розповсюдження. Суть методу полягає в тому, що при досягненні ККМ розчин ПАР, що містить відповідний бар-

вник, різко змінює свій колір (флуоресценційне). Солюбілізація барвника у вуглеводневій частині міцел змінює його спектр поглинання на спектр, характерний для розчинів барвників у вуглеводнях. Надійним та ефективним індикатором, що свідчить про досягнення ККМ, може бути такий барвник, забарвлений іон якого має заряд, протилежний за знаком до заряду міцел ПАР. Значить, встановити ККМ аніонактивної ПАР (таких, як сульфенол [3, 4], сульфатне мило (СМ), пінол-1, пінол-5, піноутворювачі ПО-6К, ПО-3А [4], ПО-3АИ та ін.) можна за допомогою катіонного барвника. Найпоширенішими катіонними барвниками-індикаторами є родамін G (родамін 6 G) і пінаціанолхлорид. У випадку з родаміном 6 G визначення полягає в тому, що вище ККМ з'являється інтенсивна флуоресценція розчину. Якщо ж для визначення ККМ аніонактивної ПАР як індикатор використовується пінаціанолхлорид, то в цьому випадку розчин ПАР титрують водним розчином барвника до переходу блакитного забарвлення у фіолетове (до появи ледь помітного фіолетового відтінку). Для встановлення ККМ катіонактивних ПАР (пеназолін 17-20, катамін АБ, катапін та ін.) необхідно використати один з аніонних барвників-індикаторів – еозин, небесно-блакитний FF, флуоресцеїн.

При використанні як індикатора родаміна 6 G визначення ККМ аніонної ПАР (наприклад, сульфанола) зводиться до того, що розчин сульфанола концентрують вище ККМ, що містить родамін 6 G, титрують водним розчином барвника, при цьому концентрація його в обидвох розчинах повинна бути однаковою [1]. Забарвлення розчину сульфанола з додаванням до нього родаміна 6 G на початку досліду – жовтувато-червоне з інтенсивною флуоресценцією, а водного розчину родаміна 6 G – темно-червоне. До 5 мл розчину сульфанола, концентрація якого ($C_{\text{ПАР}}$) в 5 – 10 раз вища від очікуваного значення ККМ (причому в розчині сульфанола міститься родамін 6 G), додають 5 мл $2 \cdot 10^{-5}$ М (де М – молярна маса, г/моль) водного розчину родаміна 6 G (концентрація барвника $C_{\text{барв1}}$). Забарвлення суміші – малиново-червоне з досить помітною флуоресценцією. Далі суміш титрують водним розчином родаміна 6 G удвічі меншої концентрації ($C_{\text{барв2}}$) до переходу малиново-червоного забарвлення в зеленувато-буре. Розчин суміші при цьому стає мутним. Відсутність флуоресценції, помутніння та зеленувато-бурий відтінок свідчать про досягнення ККМ. Концентрації, що вища за ККМ, відповідає інтенсивна флуоресценція.

Обчислити $C_{\text{ККМ}}$ (в % мас.) можна за формулою

$$C_{\text{ККМ}} = \frac{5C_{\text{ПАР}}}{V + 10}, \quad (1)$$

де: $C_{\text{ПАР}}$ – вихідна концентрація ПАР з додаванням відповідного барвника-індикатора, % мас.; V – об'єм водного розчину барвника концентрацією $C_{\text{барв2}}$ на титрування, мл.

Для проведення титрування можна використати звичайну проградуйовану бюретку з

триходовим (двоходовим) краном, яку заповнюють водним розчином барвника-індикатора і з якої барвник потрапляє в мірний циліндр з розчином ПАР. Для полегшення спостереження за флуоресценцією рекомендується на місці проведення досліду – біля бюретки та мірного циліндру – встановити екран з білого аркуша паперу чи картону. Для забезпечення більшої оперативності визначення ККМ цим методом можна скористатися блоком автоматичного титрування (наприклад, БАТ-15).

Визначивши запропонованим методом ККМ (за приведеною вище формулою) для сульфанола з використанням барвника-індикатора родаміна 6G, отримано такий результат: СККМ = 0,25 % мас. (2,5 г/л). При використанні методу поверхневого натягу (сталагмометричного методу) з побудовою графічної залежності $\sigma = f(\lg C)$ отримано такий самий результат. Але останній метод є громіздким і тривалим в часі.

Більша частина наведених вище аніонних і катіонних ПАР виробляється в Україні. Так, препарат СМ є побічним продуктом при виробництві целюлозно-картонних виробів на Жидачівському целюлозно-картонному комбінаті [5], пінол розроблено АТ “УкрНГГ” спільно з УкрНДІНП “Масма”. Ці та інші ПАР широко використовуються в нафтогазовидобуванні (як спінювачі або інгібітори корозії) та інших галузях промисловості.

Наведені дані свідчать про можливість оперативного визначення з досить високою точністю критичної концентрації міцелоутворення водних розчинів ПАР, що використовуються в нафтогазовидобуванні, методом титрування.

Література

- 1 Практикум по коллоидной химии / Под ред. Р.Э.Неймана. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.
- 2 Довідник з нафтогазової справи / За заг. ред. докторів технічних наук В.С.Бойка, Р.М.Кондрата, Р.С.Яремійчука. – К. : Львів, 1996. – 620 с.
- 3 Амиян В.А., Амиян А.В. Применение пенных систем в нефтегазодобыче. – М.: Недра, 1987. – 229 с.
- 4 Поверхностно-активные вещества : Справочник / Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; под ред. А.А.Абрамзона и Г.М.Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
- 5 А.М.Андрусак, І.М.Купер, В.Д.Михайлюк. Перспективи застосування ПАР вітчизняного виробництва під час будівництва свердловин та нафтовидобутку // Нафтова і газова промисловість. – 2000. – № 2. – С. 32–34.