

# A!

Aalto-yliopisto  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Barnes & Gentle: luku 4

# L4 Pinta-aktiiviset aineet ja niiden adsorptio

*Prof. Monika Österberg*

# Sisältö

## Pinta-aktiiviset aineet

- Ominaisuudet
- Esimerkit
- Misellien ja muiden järjestäytyneiden rakenteiden muodostus
  - $C_{mc}$
  - *Krafft-lämpötila*
- Adsorptio vesi–ilma-rajapinnalle ja kiinteille pinnoille



# Oppimistavoitteet

- Ymmärrät, miksi pinta-aktiiviset aineet muodostavat misellejä ja rikastuvat rajapintoihin
- Osaat luetella tuotteita, mistä tuotteista pinta-aktiivisia aineita löytyy sekä tunnet niiden roolin näissä
- *Projektityön jälkeen tunnet varmasti myös pinta-aktiivisten aineiden käytön monessa teollisessa prosessissa*
- Ymmärrät, miten pinta-aktiivisten aineiden ominaisuudet vaikuttavat misellien muodostukseen ja muotoon



# *Pinta-aktiiviset aineet*



# Pinta-aktiivinen aine

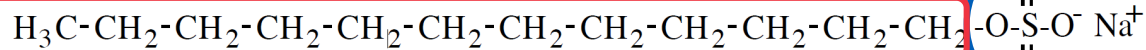


Hydrofobinen osa (hiilivety-  
ketju tai fluorattu ketju)  
Liukenee huonosti veteen

Hydrofiilinen (poolinen) osa  
Liukenee hyvin veteen



Amfifiilinen rakenne



Sodium Dodecyl Sulfate = Sodium Lauryl Sulfate

# Määrittämissä

**Tensidi/pinta-aktiivinen aine/surfaktantti vai amfifiilinen aine? Mikä on oikein?**

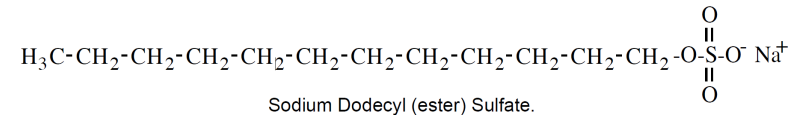
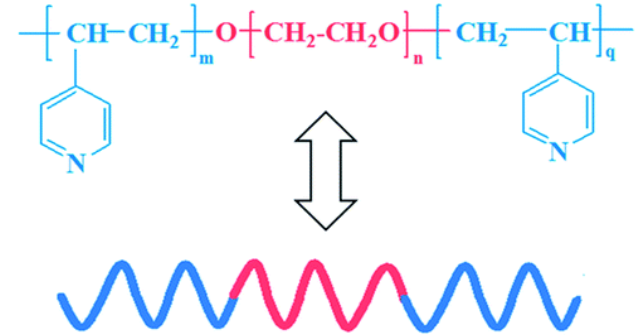
**Amfifiilinen aine** = aine, jolla on hydrofiilinen osa ja hydrofobinen osa

**Pinta-aktiivinen aine (tensidi, surfaktantti)** on amfifiilinen, mutta myös

- aine, joka alentaa pintajännitystä

*Usein:* Tensidillä on pieni hydrofiilinen pää/ryhmä, kun taas lohkopolymeerit voivat myös olla amfifiilisiä, mutta niitä ei kutsuta tensideiksi

*Amfifiilinen lohkopolymeeri*



# Pinta-aktiivisten aineiden ominaisuuksia

**Aineet adsorboituvat voimakkaasti vesiliuosten ja muiden faasien välisiin rajapintoihin**

- Neste/neste: Emulgaattori
- Neste/kiinteä: Dispergointiaine
- Neste/kaasu: Vaahdon stabilointiaine

**Miksi amfifiiliset aineet rikastuvat pintoihin ja muodostavat aggregaatteja esim. misellejä?**

**Aineet muodostavat itse sisäisiä ”rajapintoja”**

- Vedessä ja poolisissa liuoksissa muodostuu aggregaatteja (misellejä, nestekidefaaseja) joihin liukenee poolittomia yhdisteitä (solubilisaatio)

**Huom: Poolittomissa nesteissä muodostuu käänteismisellejä**

# Pinta-aktiivisten aineiden *raaka-aineet*

## Pinta-aktiivisia aineita voidaan valmistaa

- Kasviöljyistä (mm. mäntyöljystä)
- Raakaöljystä

## Molemmat menetelmät ovat varsin monimutkaisia

- Kasviöljypohjaiset pinta-aktiiviset aineet valmistetaan uusiutuvista raaka-aineista ⇒ katsotaan tästä syystä nykyään paremmaksi (kehitystrendi)

Mulligan « Environmental applications for biosurfactants » *Environmental Pollution* 133 (2005) 183–198

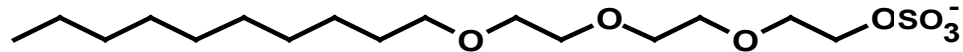
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749104002702>



# Pinta-aktiivisten aineiden *luokittelu*

## Anioniset

- Karboksylaatit, sulfaatit, fosfaatit, sulfonaatit
- Nonionisten ryhmien lisääminen parantaa toimintaa suolapitoisissa liuksissa (esim. alkylieetterisulfonaatti)



Ehdottomasti eniten käytetyt pinta-aktiiviset aineet:  
pesuaineet, dispergointiaineet, emulgaattorit, vaahdonmuodostajat

## Kationiset

- Adsorboivat voimakkaasti negatiivisiin pintoihin
- Primaariset, sekundaariset ja tertiääriset ammoniumsuolat
- Anionisia toksisimpia
- Desinfioivia aineita, hydrofobointiaineita, korroosionestoaineita ym.

# Pinta-aktiivisten aineiden *luokittelu II*

## Ionittomat

- Oligo(etoksylaatit)

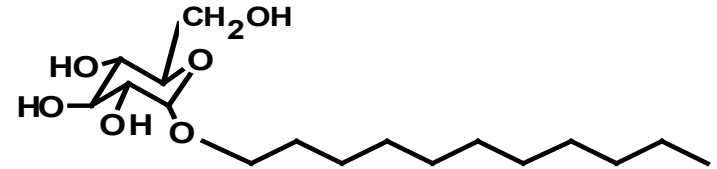


## Stearyl alcohol



- Glukosidit, sorbitaanin esterit

- *Elektrolyytit eivät vaikuta toimintaan, mutta aineden tehokkuus riippuu voimakkaasti lämpötilasta*
- *Pesuaineet, emulgaattorit, dispergointiaineet, käytetään usein yhdistelminä anionisten aineiden kanssa*

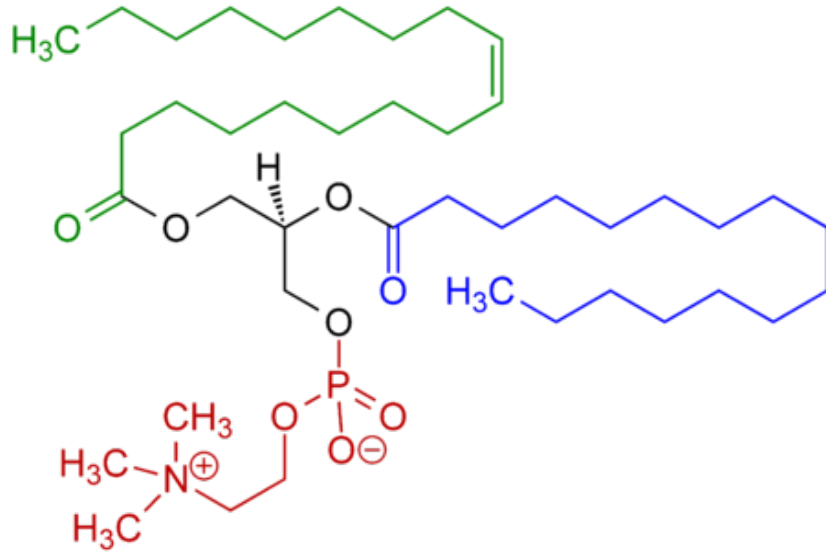


# Löydättekö pinta-aktiivisia aineita tavallisista tuotteista?

***Tehtävä:*** Tutkikaa tuoteselostuksia 3-4 hengen ryhmissä, E-koodien takana voi löytyä tavallisia pinta-aktiivisia aineita.

***Kotona:*** Tutki valmisruoka, kosmetiikka ja muita tuoteselostuksia ja tunnista tensidit.

# Lesitiini

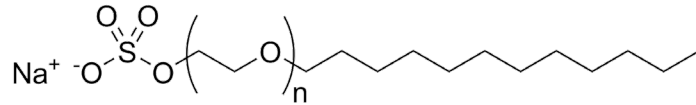


An example of a phosphatidylcholine, a type of phospholipid in lecithin. Red - choline and phosphate group; Black - glycerol; Green - monounsaturated fatty acid; Blue - saturated fatty acid

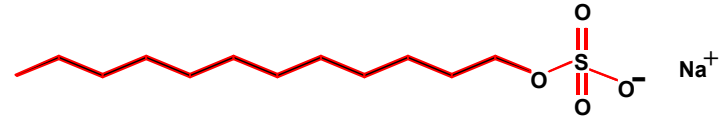
Rasvoissa ja öljyissä esiintyvät amfifiiliset aineet: esim fosfatidylkoliini, fosfatidylsitol,...

# Tensidejä

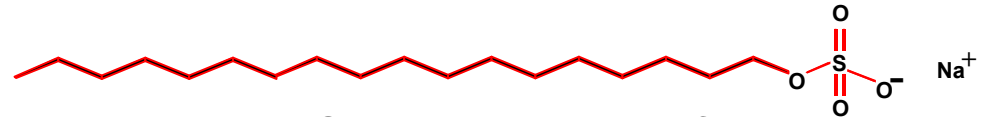
## Kaupallisia tensidejä (1)



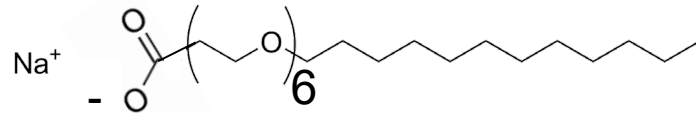
**Sodium laureth sulfate**



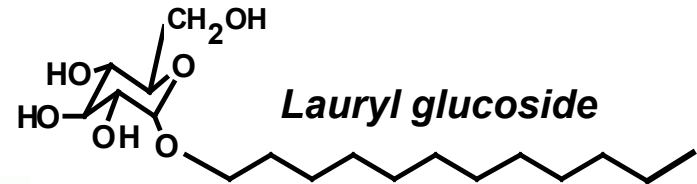
**Sodium lauryl sulfate /  
sodium dodecyl sulphate (SDS)**



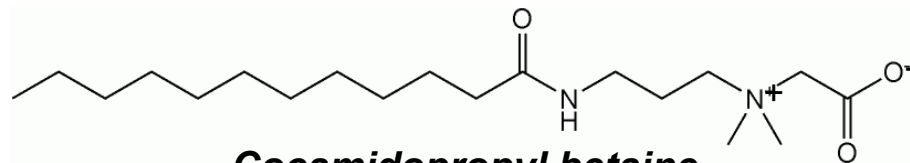
**Sodium cetearyl sulfate**



**Sodium laureth-6 carboxylate**

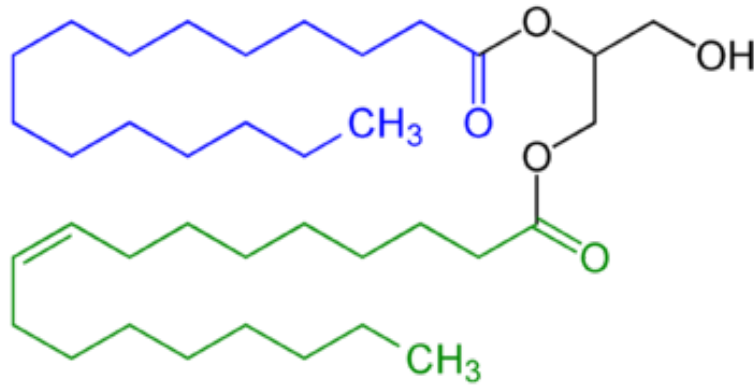


**Lauryl glucoside**

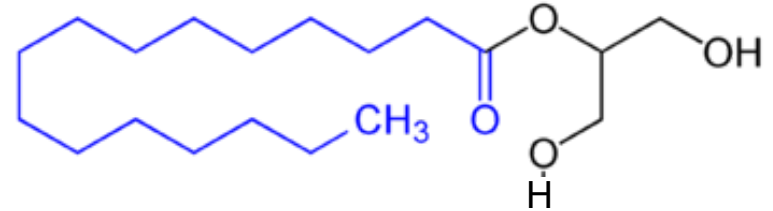


**Cocamidopropyl betaine**

# Rasvahappojen mono- ja diglyseridejä (E471)

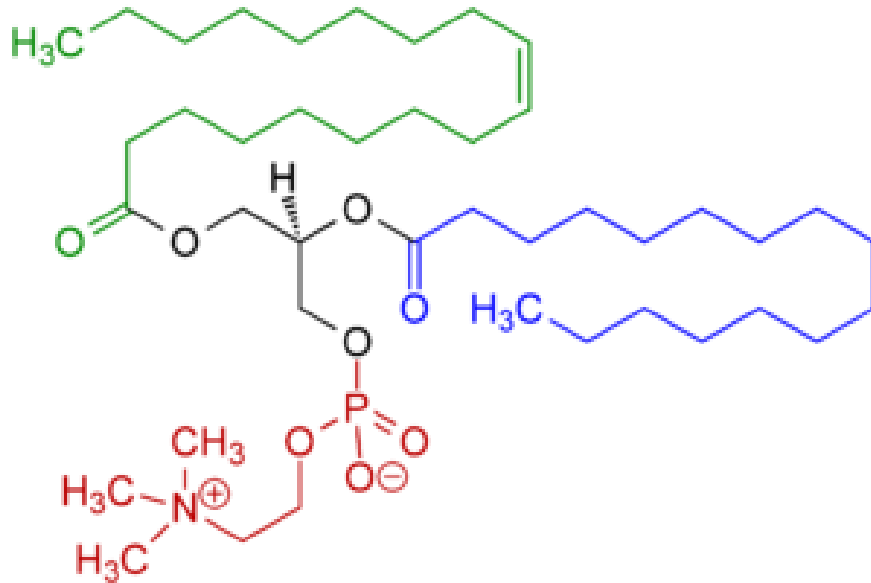


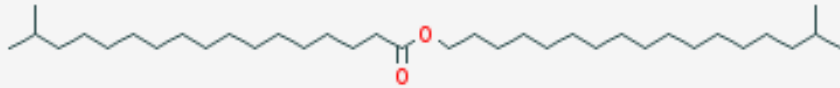
**Diglyseridi**



**monoglyseridi**

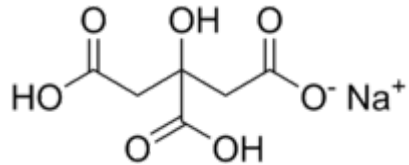
# Lesitiini: luonnollinen öljyssä esiintyvä tensidi





**Isostearyl isostearate**

**Arabikumi:  
polysakkarideja,  
glykoproteiineja**



**Sodium citrate**



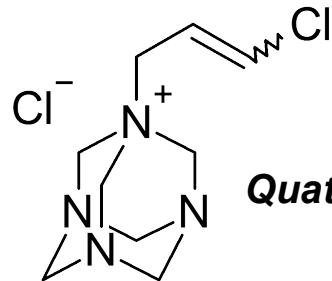
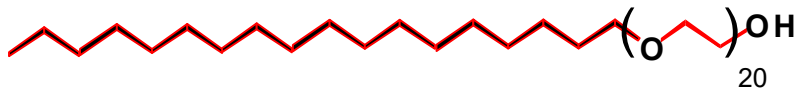
# Tensidejä

## Kaupallisia tensidejä (2)

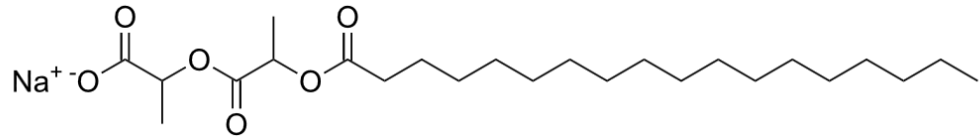
**Laureth-4**



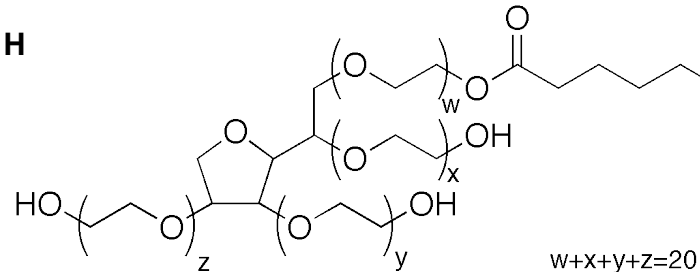
**Ceteareth-20**



**Quaternium-18**



**Sodium stearoyl lactylate (E-481)**

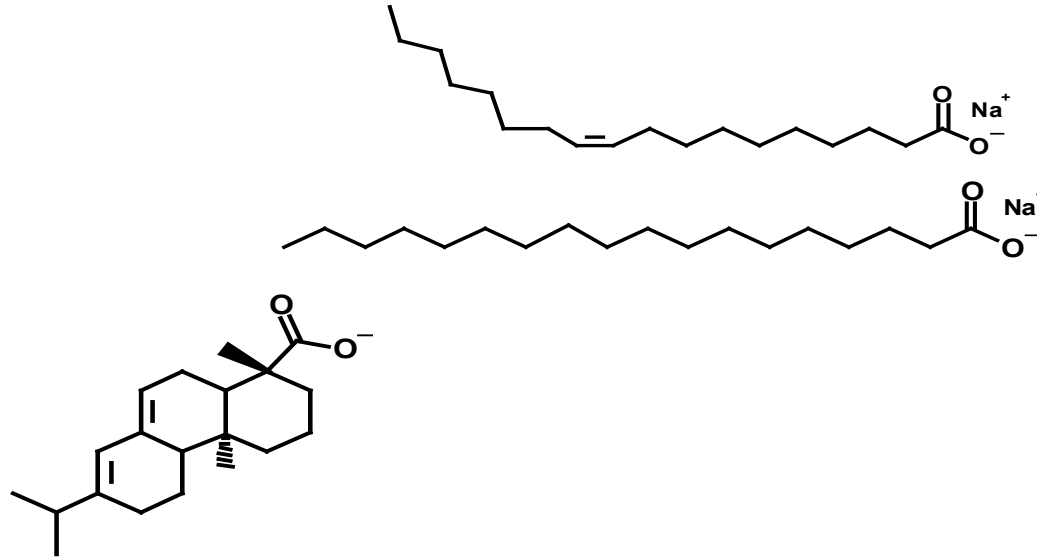


**Polysorbate 60**

# Rasvahapot ja hartsihapot

## Saippuat

- Abietaatti

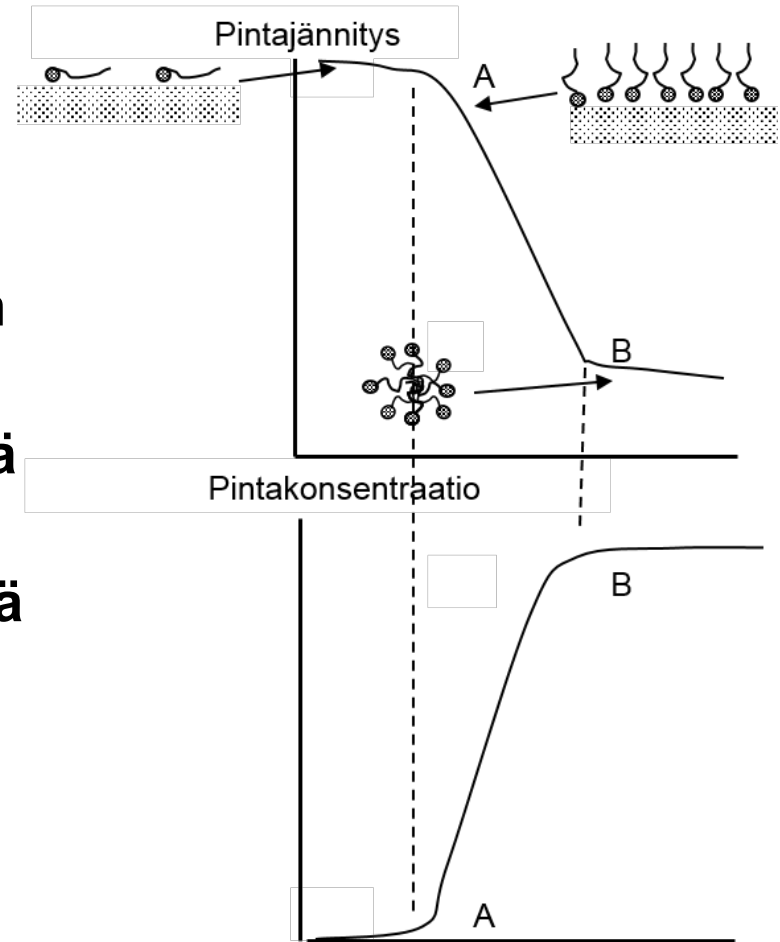


# Laimet vesiliuokset

Pinta-aktiiviset aineet rikastuvat rajapintaan pintajännitystä alentaen

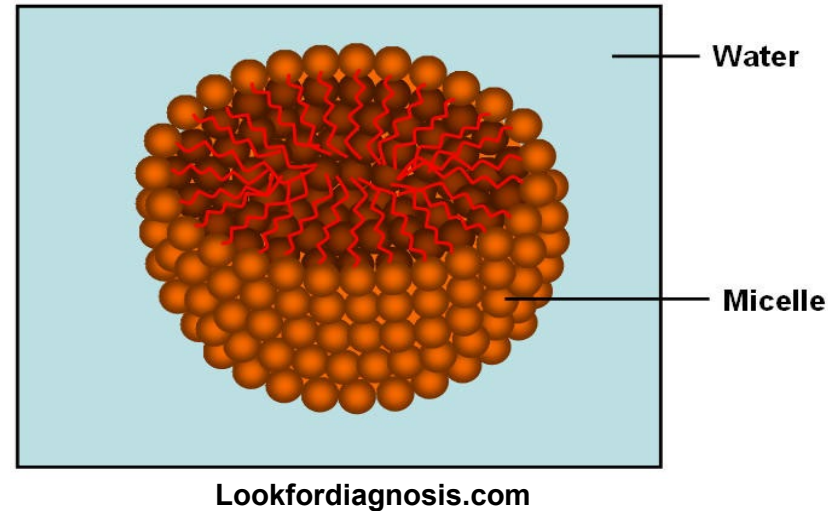
- Kohdassa A pinta-aktiivinen aine “kondensoituu” pinnassa, tiivistä pintakerrosta muodostaen
- Kohdassa B muodostuu misellejä liuoksessa

Kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio = CMC

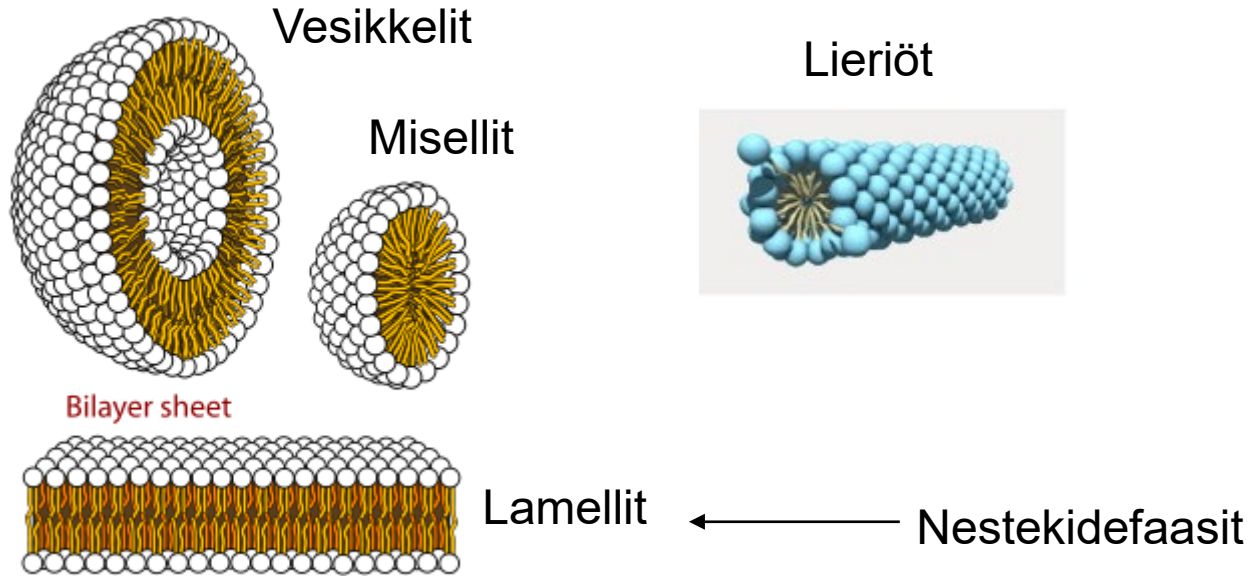


# Misellit

- **Pallon, kiekon tai sylinterin muotoisia aggregaatteja**
- **Muodostuvat liuoksessa konsentraation ylittäessä tietyn arvon, kriittisen misellinmuodostuskonsentraation (CMC)**
- **Miselleissä on 20–100 molekyyliä (molekyylien rakenteesta ja konsentraatiosta riippuen)**
- **Vuorovaikutukset jotka johtavat misellien muodostukseen ovat kooperatiivisia**

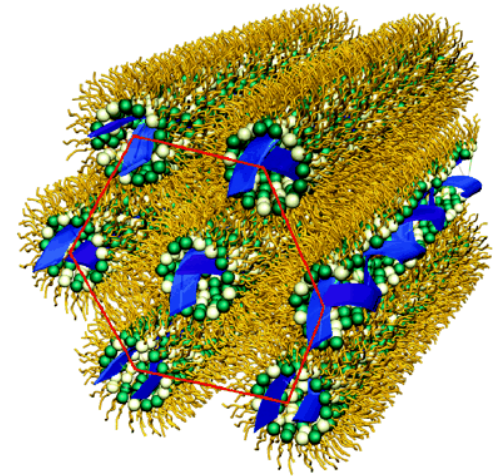


# Pinta-aktiivisten aineiden muodostamat rakenteet *vedessä*



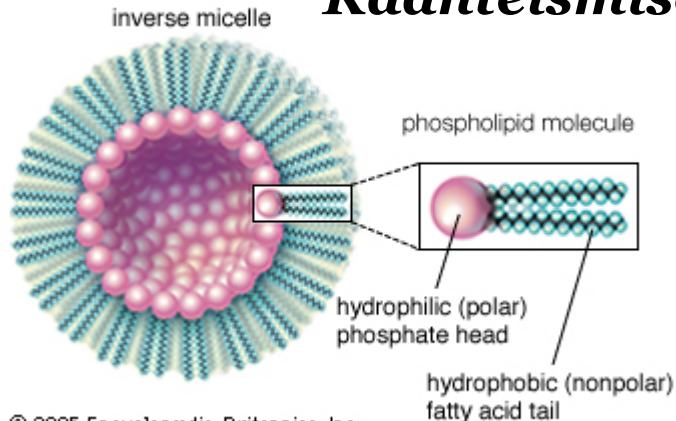
# Pinta-aktiivisten aineiden muodostamat rakenteet öljyssä (poolittomassa nesteessä)

## *Heksagonaalinen*



[rsta.royalsocietypublishing.org](http://rsta.royalsocietypublishing.org)

## *Käänteismisellit*



**Käytännön  
merkitys:  
ruoka- tai  
polttoaineöljyjen  
puhdistus**

# Pinta-aktiivisen aineen geometria

$$R = \frac{\text{Hiilivetyketjun poikkileikkaus}}{\text{Hydrofiilisen ryhmän ottama pinta - ala}} = \frac{v/l_c}{a_o}$$

**R:n perusteella voidaan arvioida minkälaisen aggregaatin pinta-aktiivinen aine muodostaa:**

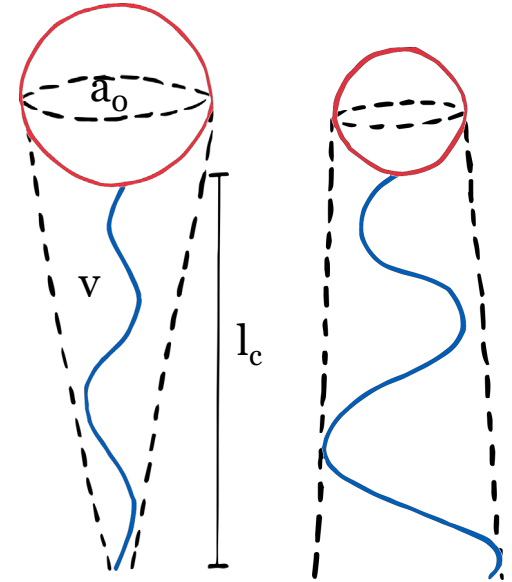
- $R < 0,33$  Pallomaiset misellit
- $R = 0,5$  Lieriö
- $R = 1$  Taso (lamellit)
- $R > 1$  Käänteiset lieriöt ja misellit (tai pooliton liuotin)

**$a_o$ :n arvoon vaikuttaa:**

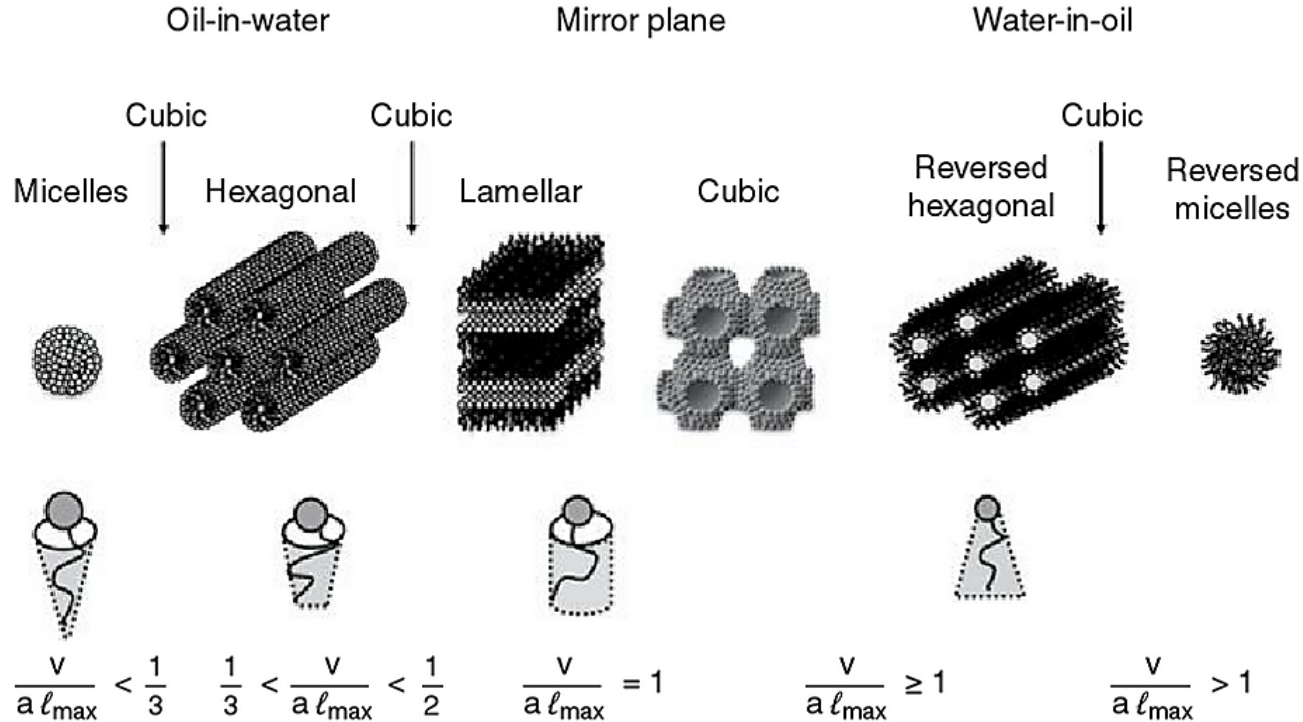
- Poolisen ryhmän koko
- Solvaatio (lämpötila)
- Suolapitoisuus

**$v/l_c$ :n arvoon vaikuttaa:**

- Hiiliatomien määrä ketjussa
- Hiilivetyketjun rakenne
- Hiilivetyketjujen määrä

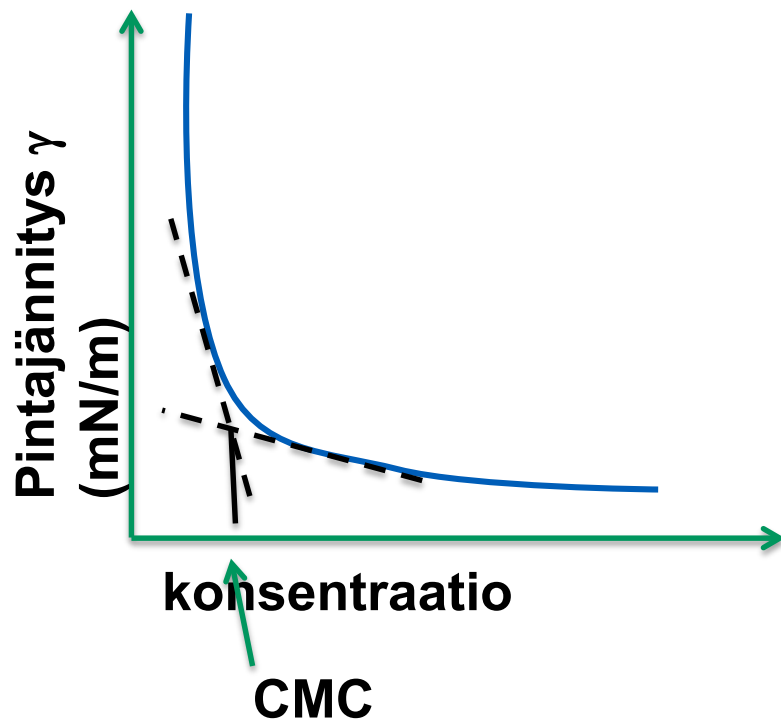


# Faasirakenteen riippuvuus pinta-aktiivisen aineen rakenteesta



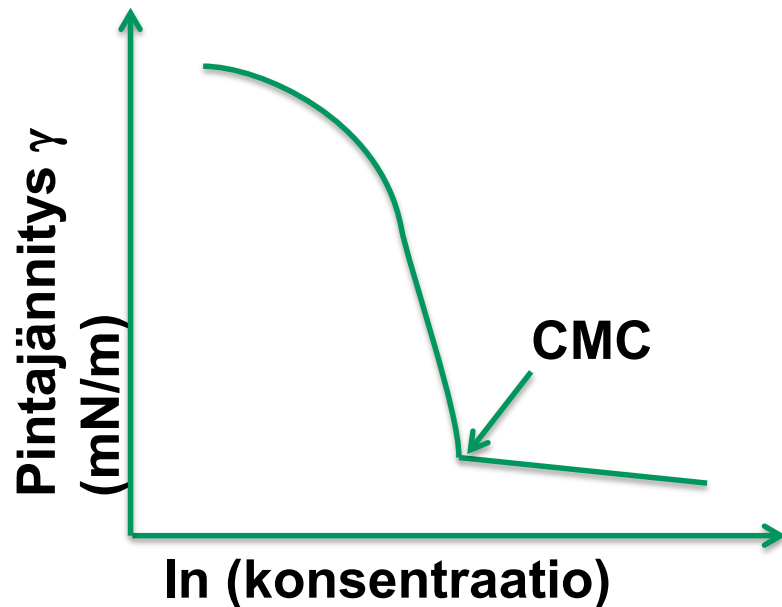


# CMC:n määrittäminen



Muistatteko edelliseltä luennoilta Gibbsin yhtälön:

$$\Gamma_B^{(A)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_B}$$



# CMC:n määrittäminen

*Miksi on haastavaa määrittää pinta-aktiivisen aineen CMC poolittomassa liuotuksessa?*

**Kokonaiskonsentraation kasvaessa yli cmc:n vapaiden tensidien konsentraatio liuoksessa kasvaa hyvin hitaasti, ja misellien konsentraatio kasvaa lähes lineaarisesti**

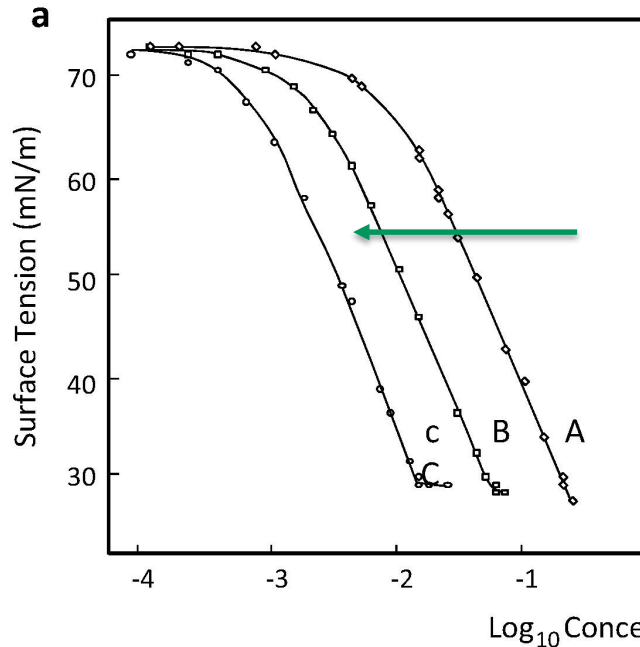
**Tästä seuraa:**

- liuoksen pintoihin adsorboituneet määrät (pintakonsentraatiot) kasvavat hyvin hitaasti
- CMC voidaan määrittää melkein minkä tahansa liuoksen ominaisuuden avulla joka riippuu joko tensidien tai misellien konsentraatiosta

**Yleisimmät menetelmät ovat pintajännitys, konduktiviteetti, valonsironta ja solubilisaatio**

# Ominaisuuksia, jotka vaikuttavat CMC:hen

# Hiilivetyketjun pituuden vaikutus CMC:hen vedessä



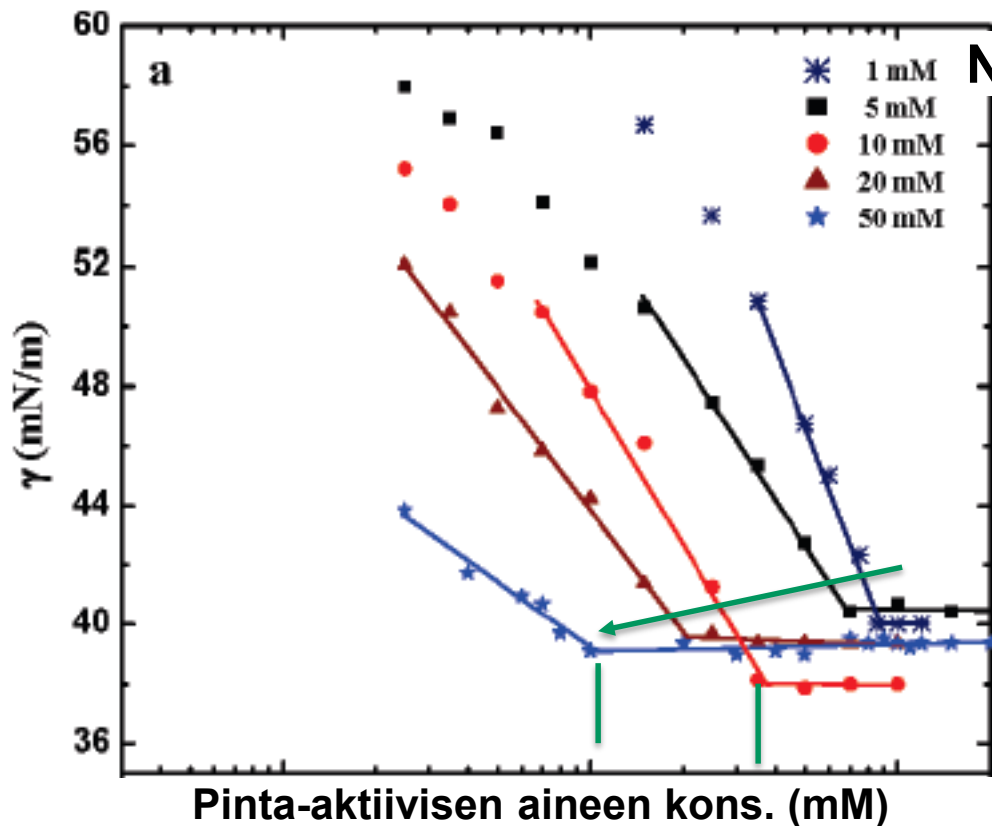
A) 1-pentanol, (B) 1-hexanol, (C) 1-heptanol

Hiilivetyketjun kasvaessa CMC vedessä laskee.

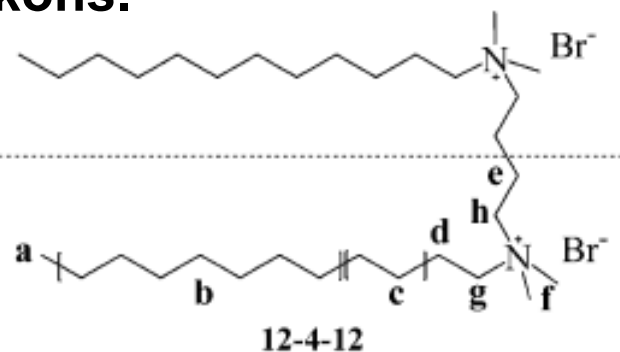
**Miksi?**

*Liukoisuus laskee, molekyylit täyttävät myös vesi-ilma rajapinnan nopeammin*

# Varauksellisen surfaktantin CMC laskee, kun suolakonsentraatio kasvaa



NaCl kons.



Miksi?

Suola pienentää pääryhmien välistä repulsiota misellissä

# Mikä vaikutti CMC:hen *vedessä*?

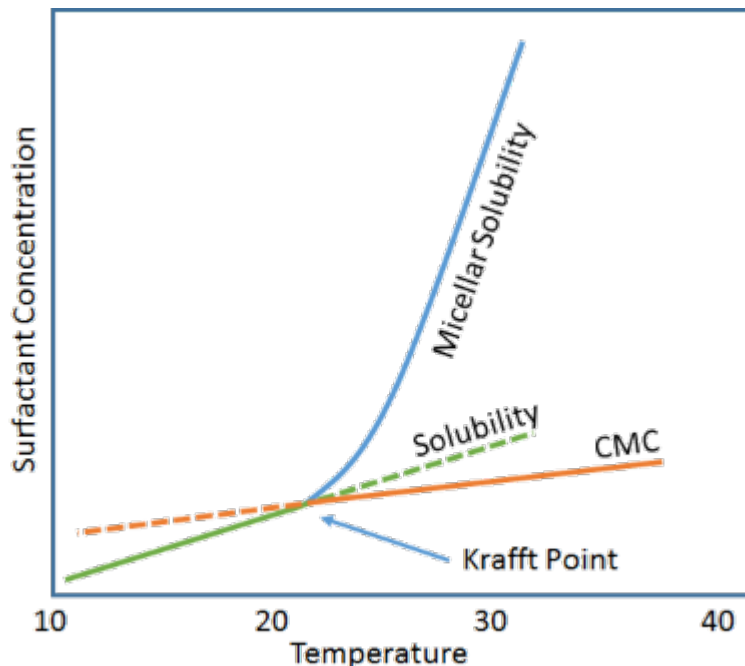
<b>Hiilivetyketjun pituus</b>	<b>Pienentää cmc:tä</b>
<b>Hydrofiilisen pään varaus / koko ja hydrofiilisyyys</b>	<b>Nostaa cmc:tä</b>
<b>Suola</b>	<b>Alentaa ionisten tensidien cmc:tä</b>
<b>Lika, muut pinta-aktiiviset aineet</b>	<b>Vaikuttaa eri tavoin</b>
<b>Pooliset lisäaineet</b>	<b>Nostaa cmc:tä</b>

# Lämpötilan vaikutus CMC:hen – Cloud point vs. Krafft-lämpötila

- Ionisilla tensideillä ja ionittomilla tensideillä on eri lämpötilariippuvuus.
- Ioniset tensidit liukenevat paremmin korkeammassa lämpötiloissa, ja niiden CMC nousee lämpötilan funktiona.
  - Esim. SDS natriumdodesyylsulfaatti
- Ionittomat tensidit liukenevat huonommin korkeissa lämpötiloissa. Puhutaan samepisteestä (cloud point) = lämpötila, jossa laimea tensidiliuos (~1 %) muuttuu sameaksi
  - Esim. alkoholit

# Krafft-lämpötila I

Vain ionisille  
tensideille



<https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/cloud-krafft.php>

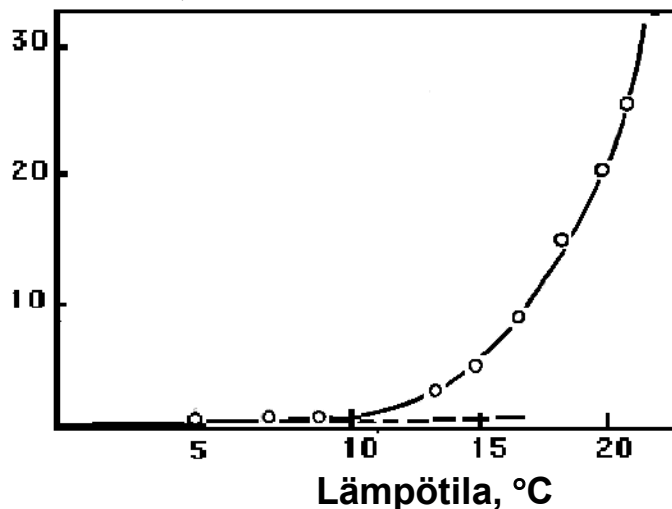
- Krafft-lämpötila: Lämpötila, jossa liukoisuus = CMC. Minimilämpötila, jossa tensidit ovat liukoisia ja voivat muodostaa misellejä.
- Jos  $T < \text{Krafft-lämpötila}$ : tensidi ei liukene veteen, eikä misellejä muodostu.
- $T > \text{Krafft-lämpötila}$ : tensidi liukenee hyvin, misellien muodostus edistää liukoisuutta.



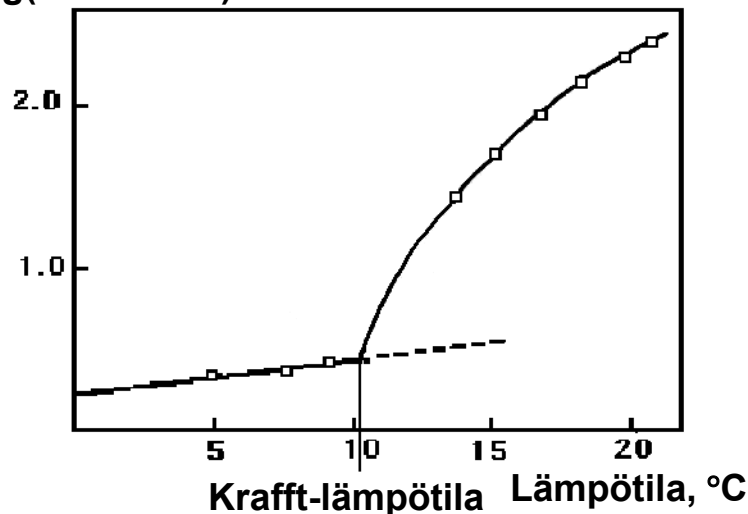
# Krafft-lämpötila II

Natriumdodekyylisulfaatin liukoisuus veteen lämpötilan funktiona:

Liukoisuus, %



log(liukoisuus)



Liukoisuus nousee jyrkästi, kun lämpötila ylittää tietyn rajan = Krafft-lämpötila = lämpötila, jossa alkaa muodostua misellejä

# Krafft-lämpötila III

Aine	$T_k/C$
Natriumdekyylisulfonaatti $C_{10}H_{21}SO_3Na$	20
Natriumtetradekyyylisulfonaatti	45
Natriumheksadekyylisulfonaatti	50
Kaliumstearaatti $C_{17}H_{37}COOK$	48
Kaliumoleaatti $C_8H_{17}CH=CHC_7H_{15}COOK$	< 2

- **Pinta-aktiiviset aineet saostuvat, jos lämpötila laskee alle Krafft-lämpötilan.**
- **Aineiden ja partikkelien saostuessa muodostuu sitkeitä, hydrofobisia sakkoja, jotka helposti tarttuvat pintoihin, esim. kuituihin, paperiin, teloihin jne.**

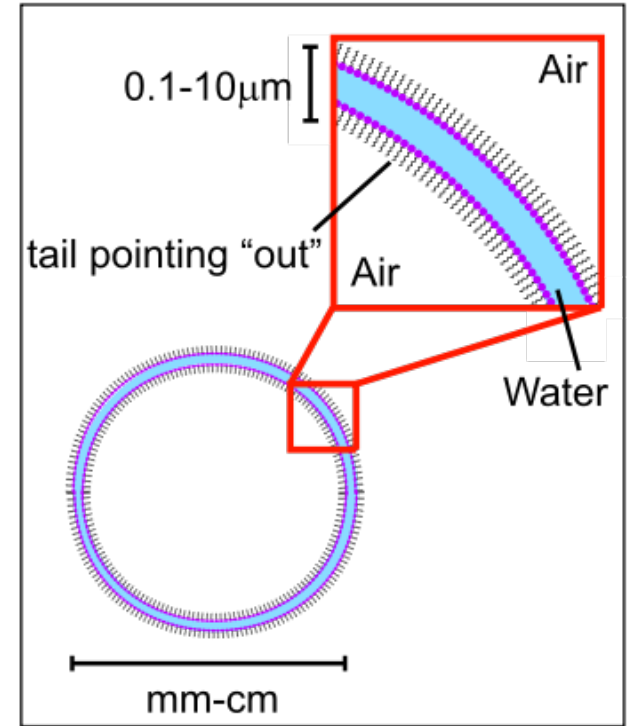
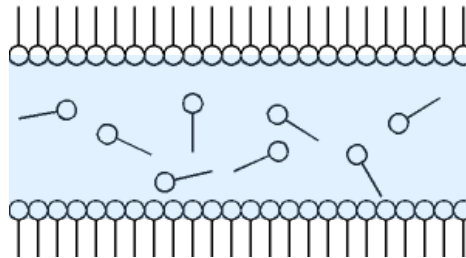
# Miten tensidit järjestäytyvät saippuakuplassa?



Saippuakupla koostuu 98 % vedestä ja 2 % pintaaktiivisesta aineesta, saippuusta

Muodostuu kaksi monomolekulaarista tensidikerrosta.

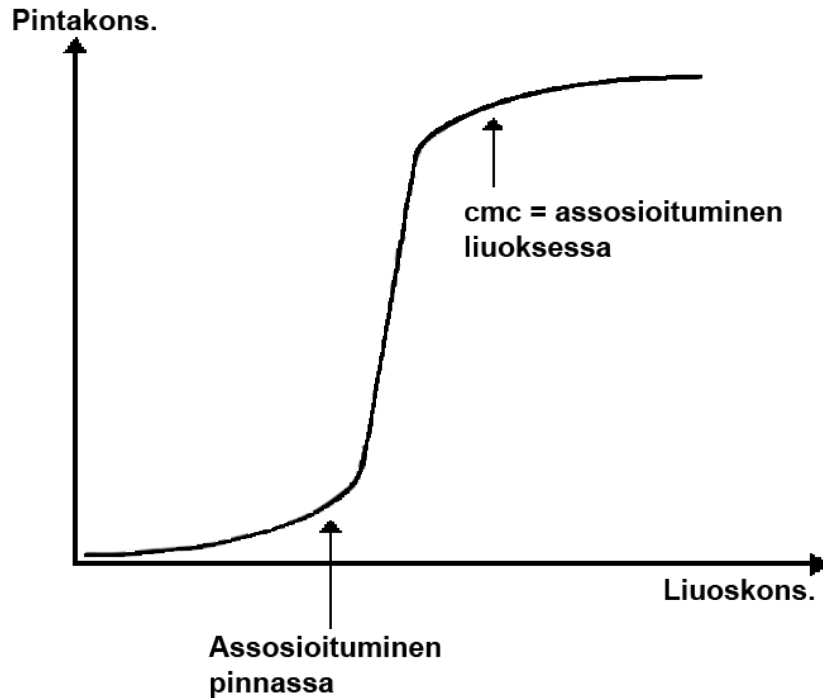
Vedessä voi myös olla vapaita tensidi-molekyylejä.



Soap Bubble

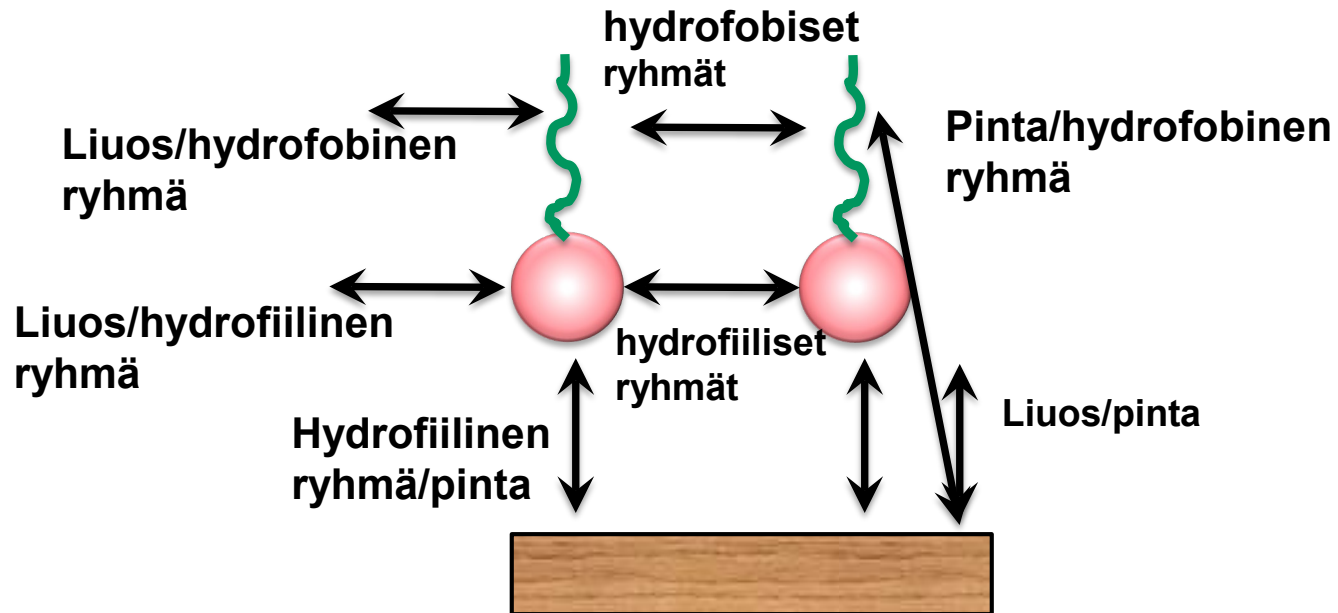
# Pinta-aktiivisten aineiden adsorptio kiinteälle pinnalle

# Adsorptioisotermin yleinen muoto



- Adsorptioisotermin muodot nestepinnassa ja kiinteän aineen pinnassa ovat samanlaiset
- Pinta-aktiivinen aine muodostaa aggregaatteja helpommin pinnassa kuin liuoksessa
- Adsorptio riippuu molekyylin rakenteesta samalla tavalla kuin misellin muodostus
- Lisäksi adsorptioon vaikuttaa pinnan ja liuotteen sekä pinnan ja pinta-aktiivisen aineen väliset vuorovaikutukset

# Adsorptioon vaikuttavia vuorovaikutuksia



# Adsorptioon vaikuttavia vuorovaikutuksia

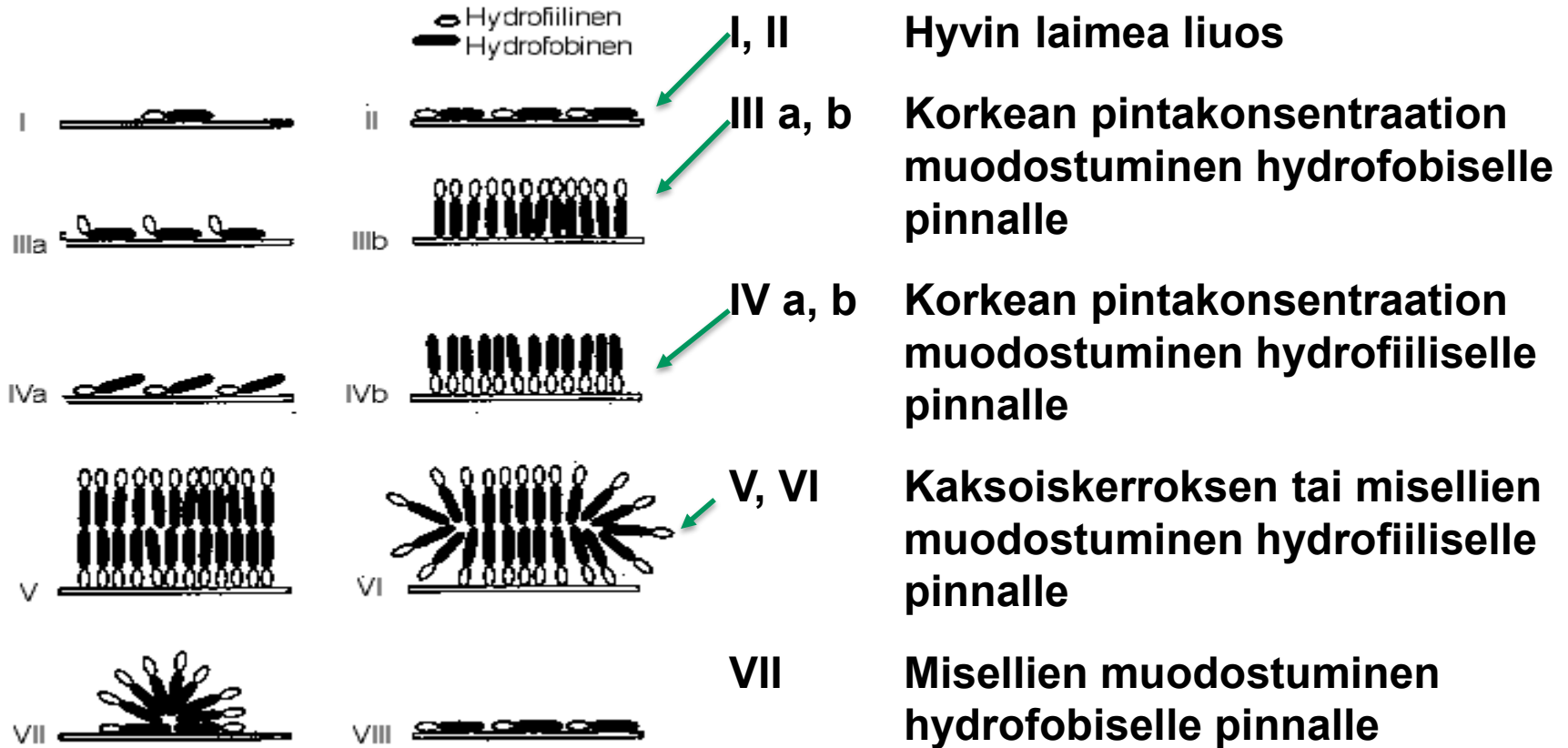
## Hydrofobiset pinnat: tärkeimmät vuorovaikutukset

- liuoksen ja pinnan välisten kontaktien korvaaminen hydrofobisen ketjun ja pinnan välisillä kontakteilla
- pinta-aktiivisten aineiden väliset vuorovaikutukset pinnassa

## Hydrofiiliset pinnat: tärkeimmät vuorovaikutukset

- pinta-aktiivisen aineen poolisen ryhmän ja pinnan väliset vuorovaikutukset
- pinta-aktiivisten aineiden väliset vuorovaikutukset pinnassa

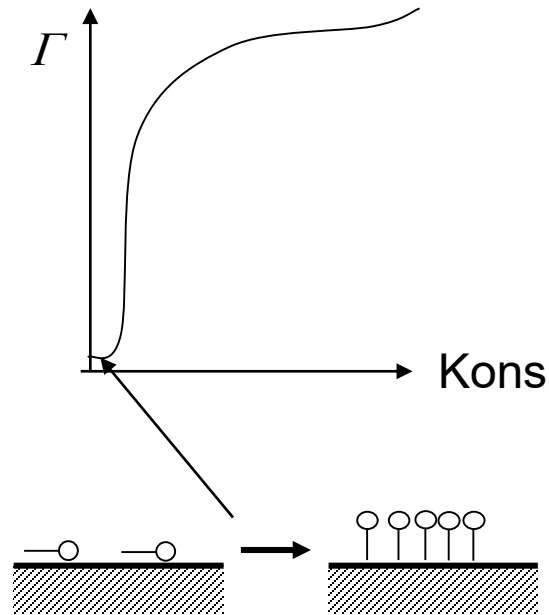
# Adsorboituneen kerroksen rakenne



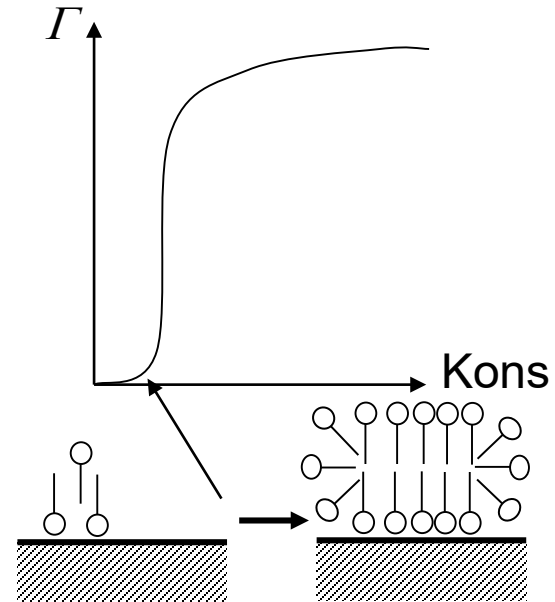


# Adsorptio hydrofiiliseen ja hydrofobiseen pintaan

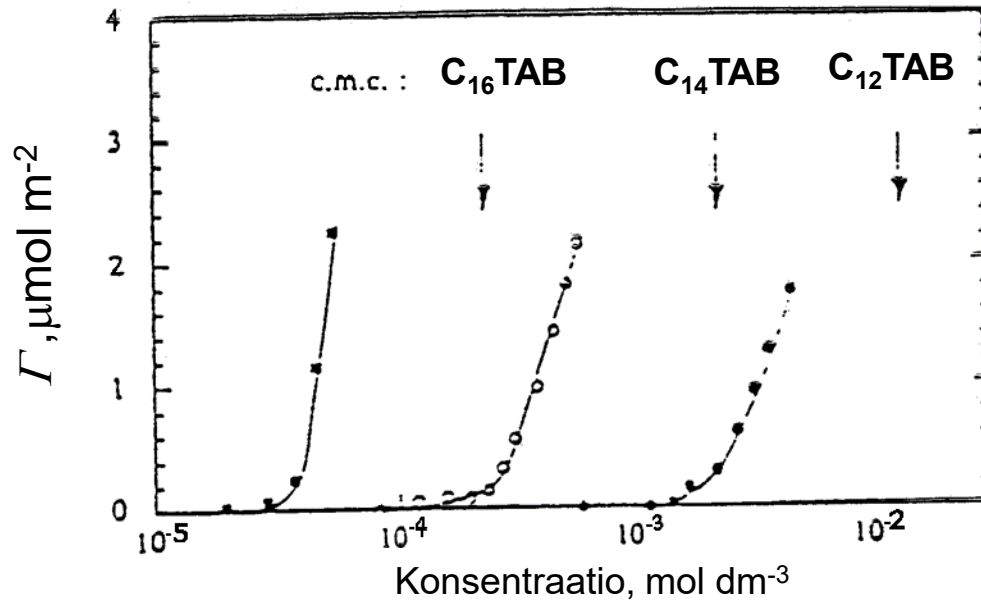
## Adsorptio hydrofobiseen pintaan



## Adsorptio hydrofiiliseen pintaan

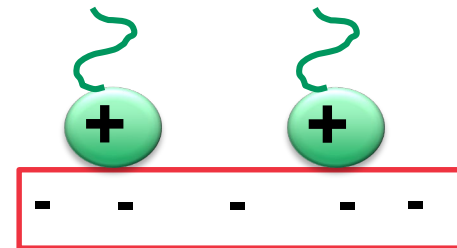


# Kationisten pinta-aktiivisten aineiden adsorptio negatiiviseen pintaan



Alkyliammoniumbromidien adsorptio  $\text{SiO}_2$ -pintaan vesiliuoksesta

⇒ Adsorptio voimistuu hiilivetyketjun pituuden kasvaessa



# Pintakonsentraatiot ja molekyylien pinta-alat nestepinnoissa (hydrofobiset pinnat)

- 1) Pinta-ala ei riipu hiilivetyketjun pituudesta tai siitä, onko toinen faasi ilma vai heptaani
- 2) Pinta-ala riippuu voimakkaasti poolisen ryhmän koosta sekä poolisten ryhmien välisestä repulsiosta

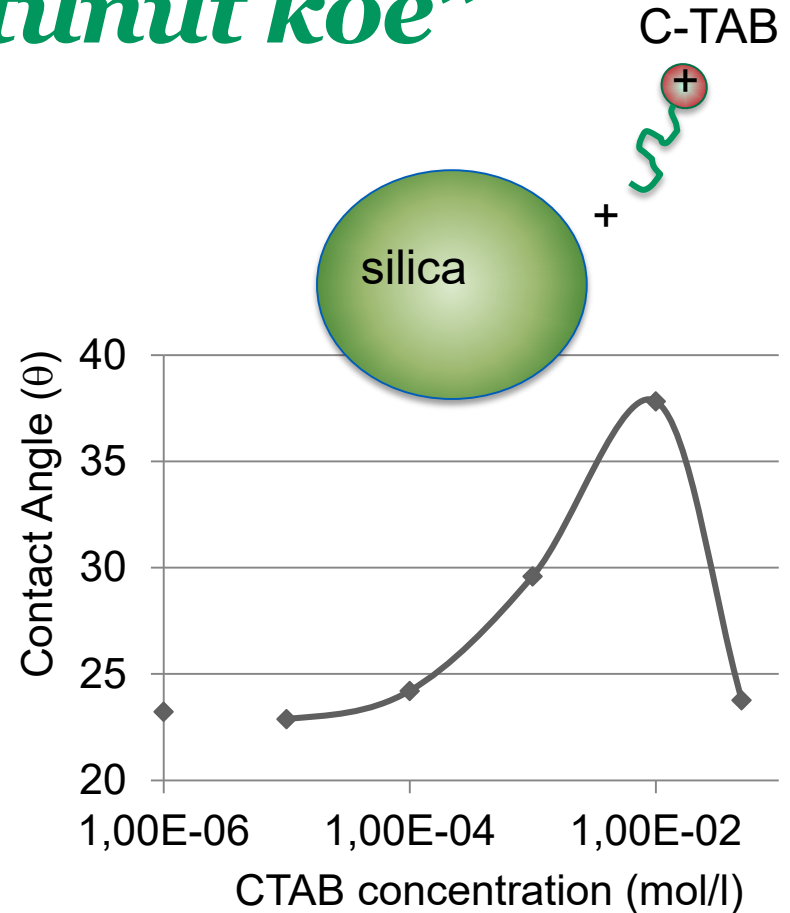
Aine	Pinta	T °C	$\Gamma^{CO_2}$ mol cm <sup>-2</sup> j10 <sup>10</sup>	cmc mmol/dm <sup>3</sup>	a nm <sup>2</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>4</sub> Na	a/w	27	2.9	33	0.56
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	a/w	25	3.0	8.2	0.56
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SO <sub>4</sub> Na	w/heptaani	20	3.0	33	0.54
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	w/heptaani	20	3.1	8.2	0.53
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	a/w, 0.1M NaCl	20	4.0	1.5	0.41
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COONa	a/w, 0.1M NaCl	20	3.5		0.45
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> OH	a/w	25	4.4		0.38
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> OH	a/w	25	3.8	0.0017	0.44
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> OH	a/w	25	2.3	0.0023	0.72
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>21</sub> OH	a/w	25	1.4	0.0039	1.20

# Tehtävä: “epäonnistunut koe”

Halusimme valmistaa hydrofobisia nanopartikkeleita adsorboimalla CTAB (kationinen pinta-aktiivinen aine) silikananopartikkeleihin (anionen hydrofiilinen partikkeli).

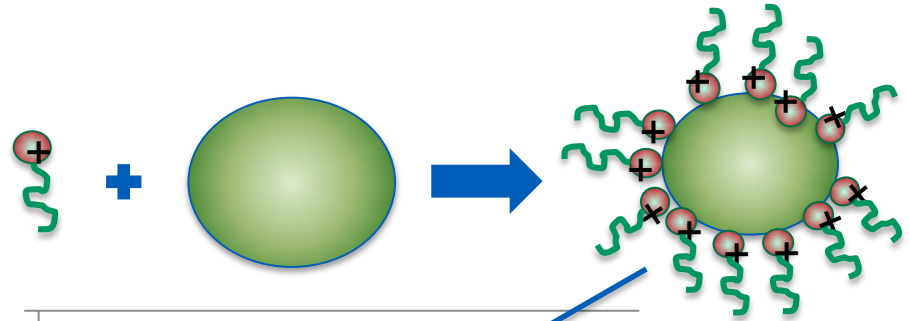
Ei kuitenkaan onnistuttu ja saatiin jopa huonompia tuloksia kun lisättiin enemmän CTAB:ia.

Miksi? Mitä tapahtuu?

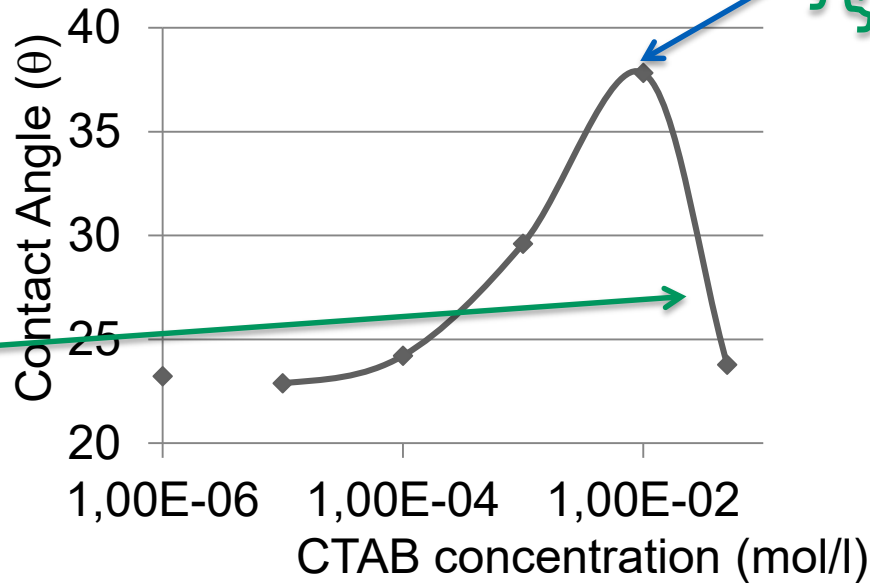
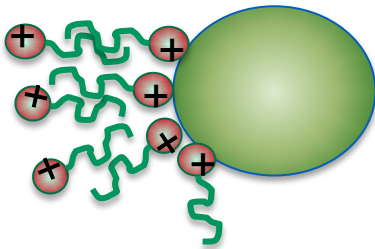


# Tehtävä: “*epäonnistunut koe*”

Toivottu reaktio:

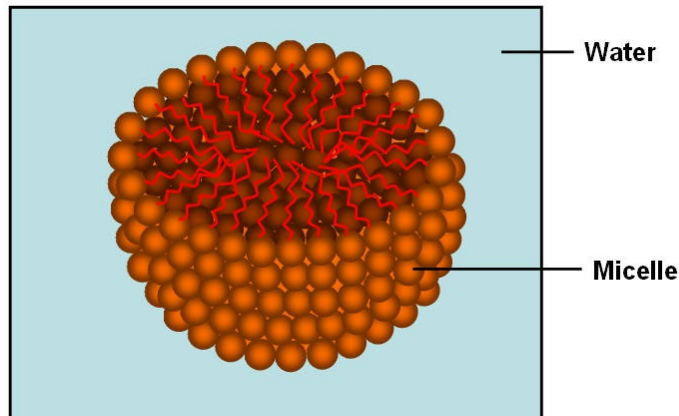


Ei-toivottu reaktio:  
kaksoiskerroksen  
muodostuminen



# Yhteenveto

- **Pinta-aktiiviset aineet rikastuvat pintoihin ja järjestäytyvät miselleiksi tai muihin muotoihin**
- Vaikuttavia tekijöitä: hydrofobisen ketjun ominaisuudet, polaarisien pääjen ominaisuudet, liuotin, suola, lämpötila
- **Pinta-aktiiviset aineet ovat erittäin tavallisia**



**Mieti, miten vuorovaikutukset ja molekyylin muoto vaikuttavat misellien muodostukseen ja muotoon.**

# Kirjallisuus

- **Interfacial Science: An Introduction, Barnes & Gentle**
  - Luku 4
- **Foundations of Colloid Science, Hunter**
  - Pinta-aktiivisia aineita 1.4.3
- **Surface chemistry of surfactants and polymers, Kronberg & Holmberg & Lindman**
  - Luvusta 1 sivut 1-23