

# PINTA-AKTIIVISET AINEET

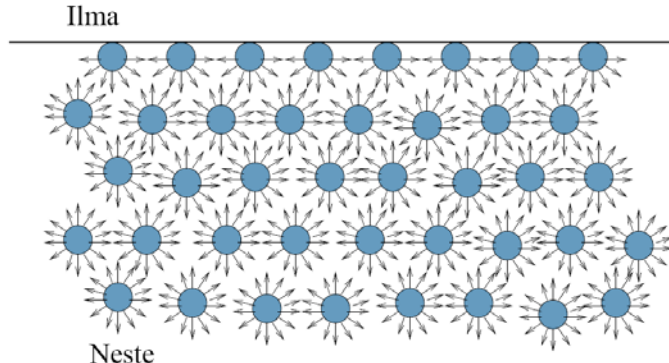
## 1 Johdanto

Aineita, jotka laskevat liuoksen pintajännitystä kutsutaan pinta-aktiivisiksi aineiksi. Voimakkaasti pintajännitystä alentavia aineita kutsutaan tensideiksi. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi saippuat. Tässä työssä mitataan tensidiliuoksen pintajännitystä konsentraation funktiona tensiometrillä. Mittaustuloksista määritetään kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio ja tutkitaan kuinka pintaylimäärä käyttäytyy konsentraation funktiona.

## 2 Lähtökohdat

### 2.1 Pintajännitys

Pintajännitys on nesteen ominaisuus, joka saa ilman tai höyryn kanssa kosketuksissa olevan nesteen käyttäytymään ikään kuin sen pinnalla olisi jännittynyt kalvo. Jännitys johtuu erilaisesta vuorovaikutuksesta nesteen sisällä ja toisaalta nesteen pinnalla olevien molekyylien välillä. Nesteen sisällä oleviin molekyyliin vaikuttaa yhtä suuri voima joka suunnasta, kun taas nesteen pinnassa oleviin molekyyliin vaikuttaa attraktiivinen voima vain nesteen suunnasta (kuva 1). Tästä johtuen mahdollisimman moni molekyyli pyrkii siirtymään pinnasta bulkkifaasiin, jolloin nestepisaran pinta pyrkii kaareutumaan. Ideaalinen muoto nestepisaralle on pallo, sillä siinä pinta-ala/tilavuus-suhde on pienin.



Kuva 1: Molekyylien vuorovaikutukset nesteen ja ilman rajapinnassa

Pintajännitys määritellään työnä  $\delta w$ , joka tarvitaan muuttamaan pinta-alaa  $\sigma$  infinitesimaalisen määrän  $d\sigma$ :

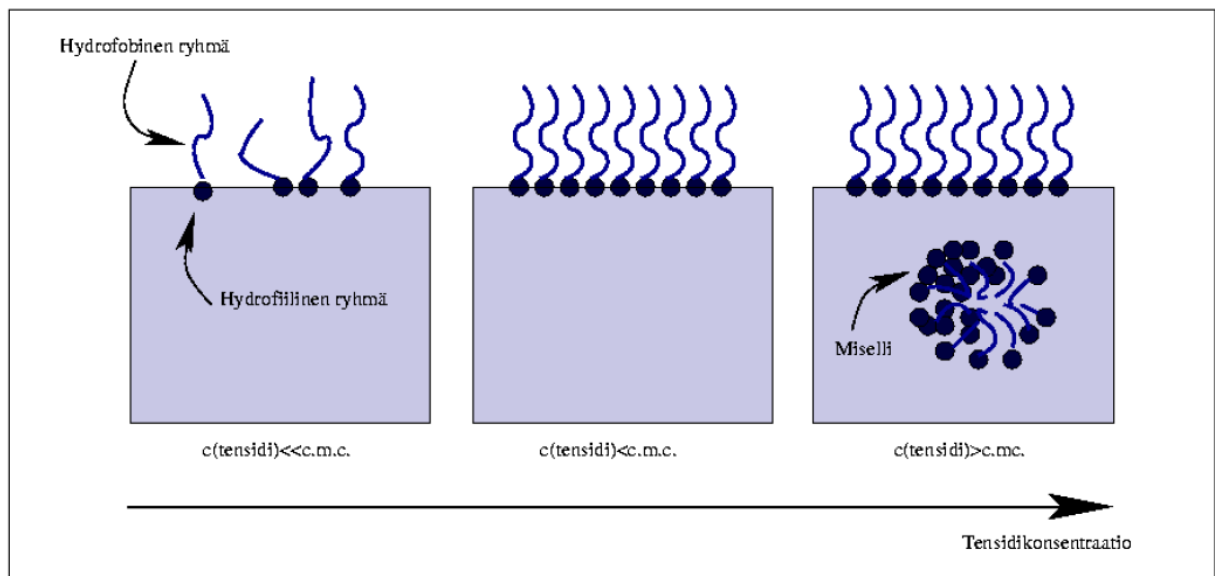
$$dw = \gamma \cdot d\sigma \quad (1)$$

Verrannollisuuskerrointa  $\gamma$  kutsutaan *pintajännitykseksi* ja sen yksikkö on  $J/m^2$ , mutta yleensä pintajännitykset ilmoitetaan yksiköissä  $N/m^2$ . Veden pintajännitys  $72.5 \text{ mN/m}$  ( $293 \text{ K}$ ). Se on varsin suuri ja siksi sitä esimerkiksi pesuaineissa pyritään pinta-aktiivisten aineiden avulla alentamaan ja siten parantamaan pesutulosta.

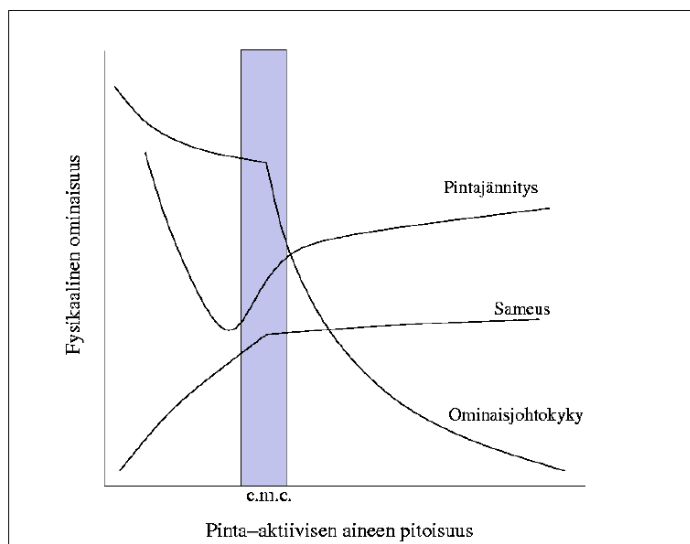
## 2.2 Tensidit

Pinta-aktiivisiksi sanotaan aineita; jotka pyrkivät kerääntymään faasien rajapinnoille. Syynä tähän on pinta-aktiivisten molekyylien (tensidien) rakenne. Tyypillisesti tensidimolekyylillä on hydrofiilinen ja hydrofobinen pää. Hydrofobinen pää on tavallisesti hiilivetyketju (8-20 hiiliatomia), kun taas hydrofiilisessä päässä on joku funktionaalinen pääteryhmä (esim.  $\text{-COO}^-$  tai  $\text{-SO}_3^-$ ). Pääteryhmän mukaan tensidit voidaan jakaa anioniisiin, kationisiin, kahtaisioniisiin ja neutraaleihin tensideihin.

Vesiliuoksessa molekyylit pyrkivät asettumaan siten, että hydrofiilinen pää on vesifaasissa ja hydrofobinen pää osoittaa toisen faasin suuntaan. Tensidit siis pyrkivät asettumaan vesiväli-ilmä rajapinnalle, mikä aiheuttaa vesifaasin pintajännityksen laskun. Pinta-aktiivisen aineen konsentraatiota kasvatettaessa molekyyliä pakkautuu pintakerrokseen yhä enemmän ja pintajännitys laskee kunnes saavutetaan pitoisuus; jonka jälkeen pintajännitys on riippumaton konsentraatiosta. Tämä tarkoittaa, että enempää tensidiä ei adsorboitu pinnalle, vaan pintakerros on täynnä. Jokaiselle systeemille voidaan määrittellä *kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio* (critical micelle concentration, c.m.c.), jota suuremmissa pitoisuuksissa tensidit alkavat muodostaa dynaamisia aggregaatteja. nk. misellejä, jotka ovat tasapainossa ympäröivän liuottimen kanssa (kuva 2). Kriittisessä konsentraatiossa nähdään selvä epäjatkuvuuskohta liuoksen fysikaalisissa ominaisuuksissa esimerkiksi molaarisessa johtokyvyssä, pintajännityksessä, osmoottisessa paineessa ja sameudessa (kuva 3).



Kuva 2: Kaaviokuva tensidimolekyylien järjestäytymisestä rajapinnalla erilaisilla konsentraatioilla. Kriittisen misellinmuodostuskonsentraation (c.m.c) yläpuolella tensidimolekyylit alkavat muodostaa misellejä.



Kuva 3: Eräiden fysikaalisten suureiden käyttäytyminen tensidikonsentraation funktiona. Kriittinen misellinmittodostuskonsentraatio (c.m.c.) näkyy kuvaajissa epäjatkuvuuskohtana.

### 2.3 Pintaylimäärä

Systeemissä, jossa on kaksi faasia, liennut aine ei ole jakautunut faasien kesken tasaisesti vaan se saattaa konsentroitua rajapinnalle. Eli jos liuenneen aineen J määrä faasissa  $\alpha$  on  $n_J(\alpha)$  ja faasissa  $\beta$   $n_J(\beta)$ , liuenneen aineen määräksi pintakerroksessa  $\sigma$  saadaan:

$$n_J(\sigma) = n_J - n_J(\alpha) - n_J(\beta) \quad (2)$$

missä  $n_J$  on liuenneen aineen kokonaiskonsentraatio. Liuenneen aineen ylimäärää pinnalla pinta-alaa  $\sigma$  kohden kutsutaan pintaylimääräksi  $\Gamma$ :

$$\Gamma_J = \frac{n_J(\sigma)}{\sigma} \quad (3)$$

$n_J$  ja  $\Gamma$  voivat olla joko positiivisia (ainetta keräytyy pinnalle) tai negatiivisia (pinnalla on vähemmän liennuttua ainetta kuin bulkki-liuoksessa). Gibbsin pintajännitysytälön avulla määritellään pintaylimäärän riippuvuus pinnan kemiallisen potentiaalın  $d\mu$  ja pintajännityksen  $d\gamma$  muutoksesta:

$$\frac{d\gamma}{d\mu_J} = -\Gamma_J \quad (4)$$

Laimeilla liuoksilla voidaan approksimoida  $d\mu \approx RT \ln(c)$ , jolloin yhtälö 4 saadaan muotoon:

$$\frac{d\gamma}{d \ln c_J} = -RT \cdot \Gamma_J \quad (5)$$

missä  $R$  on kaasuvakio,  $T$  lämpötila,  $c_J$  liuenneen aineen konsentraatio. Pintaylimääräkonsentraatio saadaan siis kuvaajan  $\gamma \ln c_J$  :n funktiona kulmakertoimesta. Katso yksityiskohtainen kaavan johto Atkinsista (6.painos s. 708-709).

## 2.4 Pinta-aktiivisten aineiden merkitys

Pinta-aktiivisten aineiden kykyä alentaa pintajännitystä käytetään hyväksi mm. saippuoissa ja pesuaineissa. Kun liuoksen pintajännitys on alempi, pestävä pinta ja likapartikkelit kastuvat paremmin. Lisäksi tensidien hydrofobiset päät liukenevat öljy/rasvatahroihin ja irrottavat ne pestävästä pinnasta.

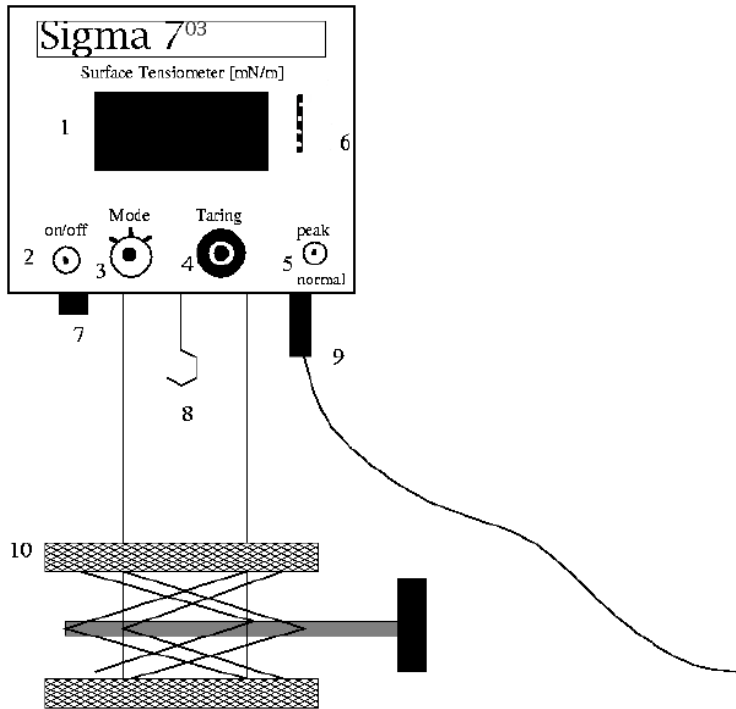
Esimerkki biologisesta tensidistä on maidon kaseiini. Tämä fosfoproteiini muodostaa fosfaattisidoksilla maitoon misellejä; joiden sisään maidon rasvat liukenevat. pH:n laskiessa kaseiinin liukoisuus laskee ja se alkaa saostua; mikä havaitaan maidon hapantuuessa.

## 3 Työn suoritus

Tässä työssä mitataan anionisen tensidimolekyylin natriumdodekyylisulfaatin (NDS) pintajännitystä konsentraation funktiona. Tuloksista määritetään kriittinen misellinmuodostumiskonsentraatio ja tutkitaan pintaylimääräkonsentraation käyttäytymistä konsentraation funktiona. Mittaukset suoritetaan Sigma 7<sup>13</sup> tensiometrillä käyttäen du Nouyn rengasmenetelmää, missä mitataan voima, joka tarvitaan irrottamaan rengas nesteestä. Mittausta varten valmistetaan NDS:sta ensin perusliuos esiin. 400 ml 0,1 M ja laimennetaan siitä edelleen 20 mitattavaa liuosta (100 ml on riittävä määrä), joiden konsentraatioiden tulisi olla välillä  $5 \times 10^{-4}$  M -  $5 \times 10^{-2}$  M. ( $cmc = 8 \times 10^{-3}$  M [1]) Käytä perusliuoksen valmistuksessa magneettisekoittajaa, koska tensidi vaahtoa helposti. Pintajännitysmittauksissa puhtaus on hyvin tärkeää. Huuho siksi kaikki käytettävät astiat ionivaihdetulla vedellä ennen käyttöä. Du Nouyn tensiometrin rengas on platinaa, jonka joukkoon on seostettu iridiumia. Jotta tensiometri antaisi oikeita lukemia, tulee renkaan olla tasomainen ja pyöreä. Käsittele siis rengasta varoen! Ennen mittauksen aloittamista puhdista rengas huuhtelemalla sitä vedellä ja etanolilla ja sen jälkeen kuumentamalla sitä spriilampun liekissä punahehkuseksi. Vedettäessä rengas pintakerroksen läpi. sen pintaan tarttuu pinta-aktiivisia molekyylejä. Rengas tulee siis huuhtoa ja kuumentaa jokaisen mittauksen välissä, jotta mittaukset olisivat luotettavia. Mittaa myös liuosten lämpötila.

### 3.1 Tensiometrin käyttö

Kytke tensiometriin virta on/off-kytkimestä (2) (kuva 4). Ripusta puhdistettu rengas koukkuun (8). Tarkista, että mittaustavan valitsin (3) on asennossa  $R_c$  (korjattu rengasmenetelmä). Nollaa näyttö taarausnupista (4). Aloita mittaukset ionivaihdetusta vedestä ja jatka laimeimmasta liuoksesta väkevimpään. Mittauksen välillä huuho näyteastia vedellä (älä kuivaa sitä paperilla) ja seuraavalla mitattavalla liuoksella. Näytemäärällä ei ole väliä, kunhan sitä on tarpeeksi eli 2-3 cm kupin pohjalla. Laita näyteastia jalustalle ja nosta jalustaa kunnes rengas on noin 0.5 cm:n syvyydessä nesteen pinnan alla. Laske jalustaa varovasti ja seuraa samalla näyttöä. Renkaan yläpinnan koskettaessa nestepintaa, renkaan nostamiseen tarvittava voima alkaa kasvaa, kunnes se saavuttaa maksimiarvonsa. Ota tämä lukema muistiin. Jos näytejalustaa laskee vielä lisää, voima alkaa pienentyä ja pian nestekalvo murtuu. Näytön lukema on pintajännitys yksiköissä mN/m. Suorita mittaus niin monta kertaa, että saat jokaiselle näytteelle vähintään kolme toisiaan lähellä olevaa arvoa, joiden keskiarvoa käytetään laskuissa.



Kuva 4: Sigma 7<sup>03</sup> tensiometri

#### 4 Mittaustulosten käsittely

Platinarenkaaseen tarttuu aina mittauksissa jonkin verran nestettä, mikä aiheuttaa tuloksiin systemaattista virhettä. Korjaustekijään vaikuttavat renkaan halkaisijan ja Pt-langan paksuuden suhde sekä mitattavan liuoksen ja ilman tiheyksien erotus. Työssä käytettävä tensiometri tekee korjauksen automaattisesti käytettäessä  $R_c$  mittaustilaa eikä sitä tarvitse huomioida laskuissa.

Piirrä käyrät pintajännitys konsentraation funktiona  $\gamma$  vs.  $c$  ja pintajännitys konsentraation luonnollisen logaritmin funktiona  $\gamma$  vs.  $\ln(c)$ .

Määritä ensimmäisestä kuvaajasta kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio, arvioi sille virhe kuvaajalta ja vertaa sitä kirjallisuusarvoon. Toiseen kuvaajaan piirrettyjen tangenttien avulla arvioi kvalitatiivisesti pintaylimääräkonsentraation muuttumista pintaaktiivisen aineen konsentraation funktiona. Laske liuoksen maksimipintaylimääräkonsentraatio. Ilmoita tulos myös yksiköissä molekyyliä/nm<sup>2</sup>. Pohdi vaahdonmuodostuksen aiheuttaman virheen suuruutta pitoisuuksissa ja siten tuloksissa.

#### 5 Kirjallisuus

1. Guo. R., Tiauqing. L. ja Weili. Y.; *Langmuir*. 1999, 15; 624-630.
2. Atkins P.W ja de Paula; J.. *Physical Chemistry*. 7. painos (6.painos). Oxford University Press. Oxford, s. 151, 755 ja 758-759 (s. 154 ja 702-709).
3. Shaw. .L. *Introduction to Surface and Colloid chemistry*; 4. painos. Butterworth&Heinemann, Trowbridge, Wiltshire. L.K.; 1991 s. 65-84.