



# Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



preddiplomski studiji:

*Kemijsko inženjerstvo i Primijenjena  
kemija*

Kolegij:

Tenzidi

**Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić**

## Pojave na graničnim površinama Č/T

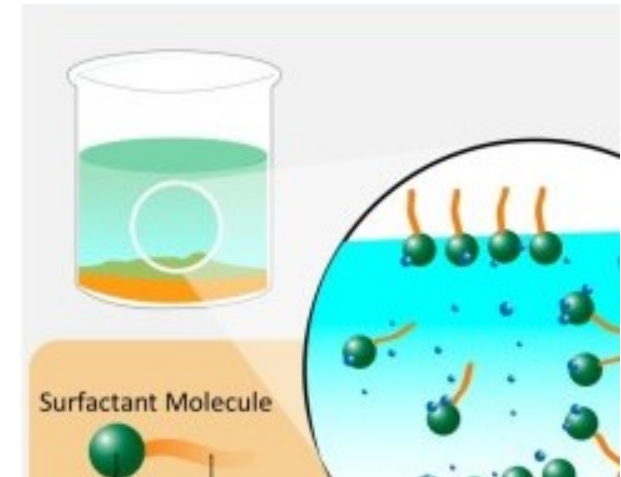
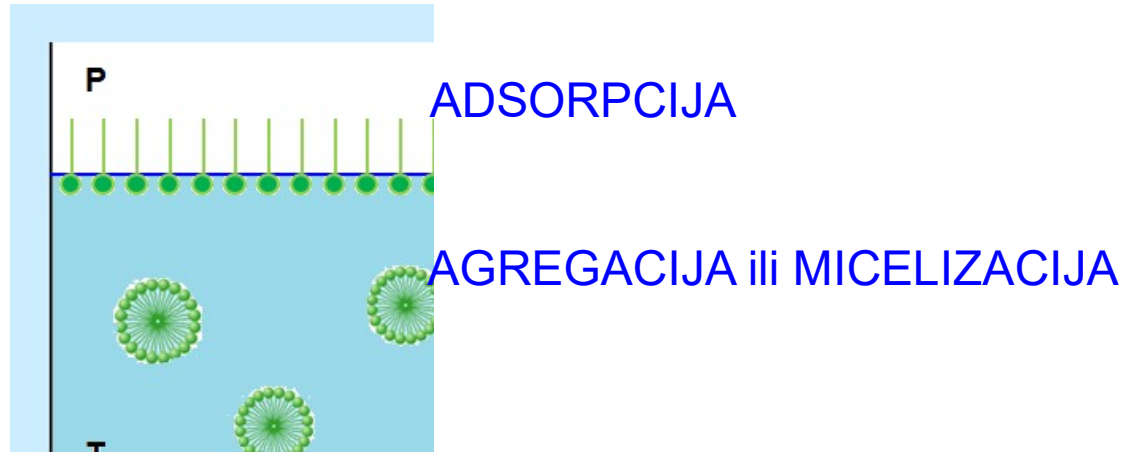
O međudjelovanju molekula na graničnim površinama Č/T ovise pojave koje su od velikog praktičnog značenja:

- MOČENJE
- STVARANJE FILMOVA
- ADSORPCIJA raznih tvari iz otopine
- ADSORPCIJA IONA i IZMJENA IONA



Tenzidi ili površinski aktivne tvari – organski spojevi koji u molekulskoj strukturi sadrže barem jednu hidrofilnu i jednu hidrofobnu grupu (liefilnu, liofobnu)

Kemijska struktura  pojave na graničnim površinama



U vodenom mediju molekule tenzida će migrirati prema graničnoj površini **voda/zrak, T/P**, i orijentirati se tako da, što je moguće više, smanje kontakt između njihovih hidrofobnih grupa i vode:



proces se naziva **ADSORPCIJA** (*akumulacija na granici faza*)

rezultira u promjenama površinskih svojstava

Alternativni put smanjenju kontakta hidrofobnih grupa i vode je da se molekule tenzida nakupljaju u masi otopine sa hidrofilnim grupama orijentiranim prema vodenoj fazi



proces se naziva **AGREGACIJA ili MICELIZACIJA**

rezultira promjenama u masi otopine

## MOČENJE

= pojava koja se odnosi na međudjelovanje molekula u  
graničnom sloju Č/T

- Močenje je posljedica sposobnosti tekućine da ostvari i održi kontakt sa čvrstom površinom, kao rezultat međudjelovanja molekula na granici faza.
- Stupanj močenja ovisi o ravnoteži sila (adhezije i kohezije).
- Sile adhezije djeluju na granici čvrsto tekuće i uzrokuju širenje kapljice tekućine po čvrstoj površini.
- Sile kohezije unutar kapljice sprječavaju njezino širenje i smanjuju kontakt s čvrstom površinom

# MOČENJE

= pojava koja se odnosi na međudjelovanje molekula u graničnom sloju Č/T

Kapljica vode (tekućine) na čvrstoj površini

3 faze - čvrsto, tekuće, plinovito

➤ 3 granice faza

➤ 3 površinske napetosti

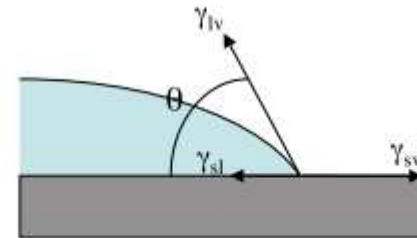


FIG. 2 Young's equation can also be interpreted as a mechanical force balance on the three-phase contact line; the surface tension is an energy per unit area, equivalent to a force per unit length acting on the contact line.

$\gamma_{\check{c}/p}$  =površinska napetost na graničnoj površini Č/P (s/v)

$\gamma_{\check{c}/t}$  =površinska napetost na graničnoj površini Č/T (s/l)

$\gamma_{t/p}$  =površinska napetost na graničnoj površini T/P (l/v)

*Wetting and spreading, Bonn et al.*

# I

- U stanju ravnoteže vrijedi Young-ova jednadžba koja daje ovisnost kontaktnog kuta (ravnotežnog) između kapljice i čvrste površine i tri površinske napetosti:

$$\gamma_{\check{C}/P} = \gamma_{\check{C}/T} + \gamma_{T/P} \cos \theta_{eq}$$

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{\check{C}/P} - \gamma_{\check{C}/T}}{\gamma_{T/P}}$$

(Young 1805)

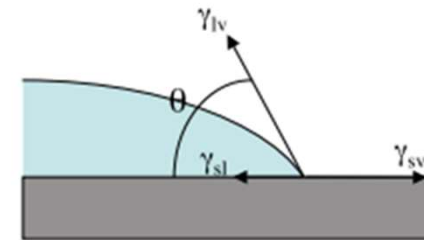


FIG. 2 Young's equation can also be interpreted as a mechanical force balance on the three-phase contact line; the surface tension is an energy per unit area, equivalent to a force per unit length acting on the contact line.

$\theta$  = kontaktni kut ili kut močenja

$\theta$  = mjerilo intenziteta močenja čvrst površine tekućinom

*Mjerenje kontaktnih kuteva nalazi široku primjenu između ostalog (ulja za podmazivanje, adheziva i sl.) i kod ispitivanja primjene tenzida kao močila*

## MOČENJE

= pojava koja se odnosi na međudjelovanje molekula u  
graničnom sloju Č/T

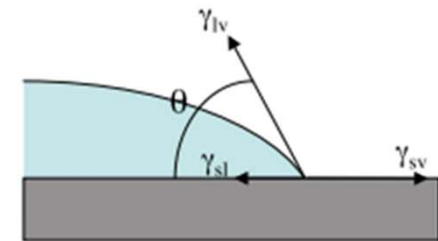
➤ Kontaktni kut  $\theta$  je kut pod kojim se „susreću” dvije međufazne površine:

1) Međufazna površina tekuće/plinovito T/P (l/v)

2) Međufazna površina čvrsto/ tekuće, Č/T (s/l)

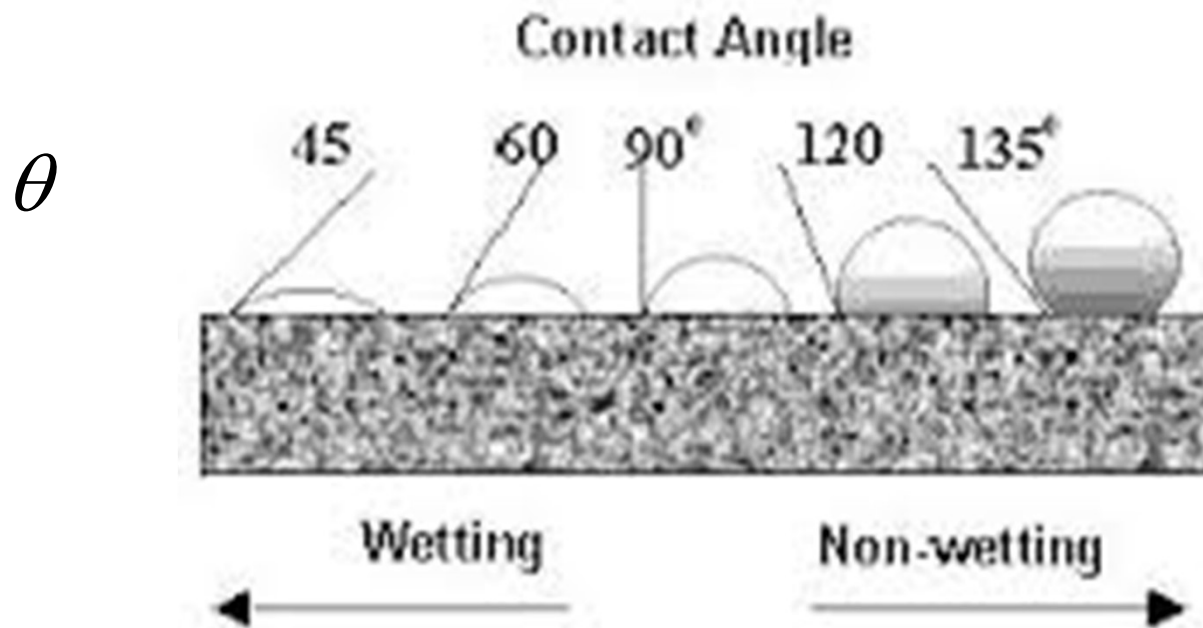
Kako se povećava tendencija širenju kapljice na čvrstoj površini (adhezija), tako se smanjuje kontaktni kut.

➤ Kontaktni kut je obrnuto proporcionalan močivosti



**MOČENJE** = pojava koja se odnosi na međudjelovanje molekula u  
graničnom sloju Č/T

- Kontaktni kutevi manji od  $90^\circ$  indikacija su dobre močivosti
- Kontaktni kutevi veći od  $90^\circ$  indikacija su loše močivosti (tekućina ima tendenciju minimizirati kontakt s čvrstom površinom i formirati kompaktnu kapljicu)

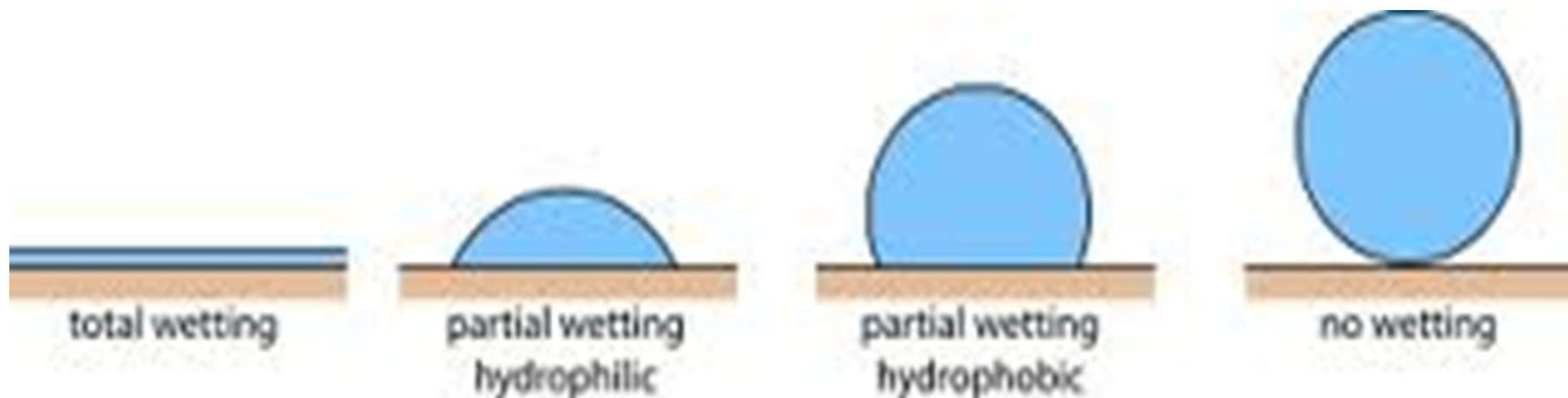




Kontaktni kut	močivost	Interakcija Č/T	Interakcija T/T (kohezija)
$\theta = 0^\circ$	idealna	jaka	slaba
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	dobra	Srednje jaka	Srednje slaba
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	loša	Srednje slaba	Srednje jaka
$\theta = 180^\circ$	potpuno ne-močivo	slaba	jaka

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{\check{C}/P} - \gamma_{\check{C}/T}}{\gamma_{T/P}}$$

$$\cos \theta = 1 \quad \theta = 0$$

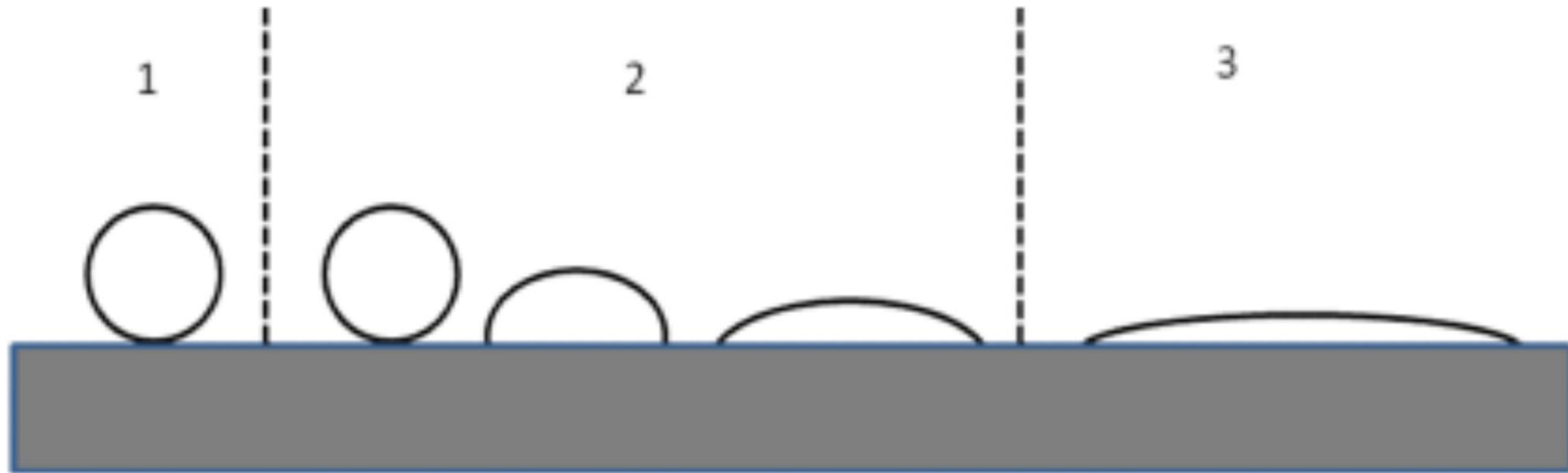


Proizlazi da je  $\cos \theta = 1$  kada je  $\gamma_{(T/P)} = \gamma_{(\check{C}/P)} - \gamma_{(\check{C}/T)}$ .

U tom slučaju kontakti kut je  $0^\circ$ .

Teoretski postoje 3 područja močenja:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\check{C}/P} - \gamma_{\check{C}/T}}{\gamma_{T/P}}$$



$$j = \gamma_{(\check{C}/P)} - \gamma_{(\check{C}/T)} \longrightarrow$$

**Slika 7.** Područja močenja u ovisnosti o napetosti močenja,  $j$ .

I



Sposobnost širenja tekućine po čvrstoj površini ovisi o polarnosti površine i površinske napetosti tekućine. Na nepolarnim površinama kao što su parafinski vosak ili Teflon voda se neće „raširiti” već će zadržavati formu kapljice.

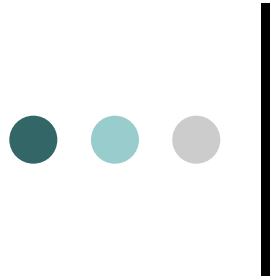
U prisustvu tenzida kapljice vode će se „raširiti” (u potpunosti ili će kontaktni kut biti manji) i na taj način omogućiti močenje površine.

### Pure Water



### Water Plus Surfactant

**Tenzidi** su spojevi čije se molekule u otapalu raspoređuju tako da je njihova koncentracija na graničnoj površini veća od koncentracije u unutrašnjosti otapala te zbog toga dolazi do promjene površinske napetosti sustava.



## Sredstva za močenje

Primjenjuju se u **tekstilnoj industriji**

Pri primjeni tenzida kao sredstava za močenje važna je granična površinska napetost tekstil/voda (Č/T)

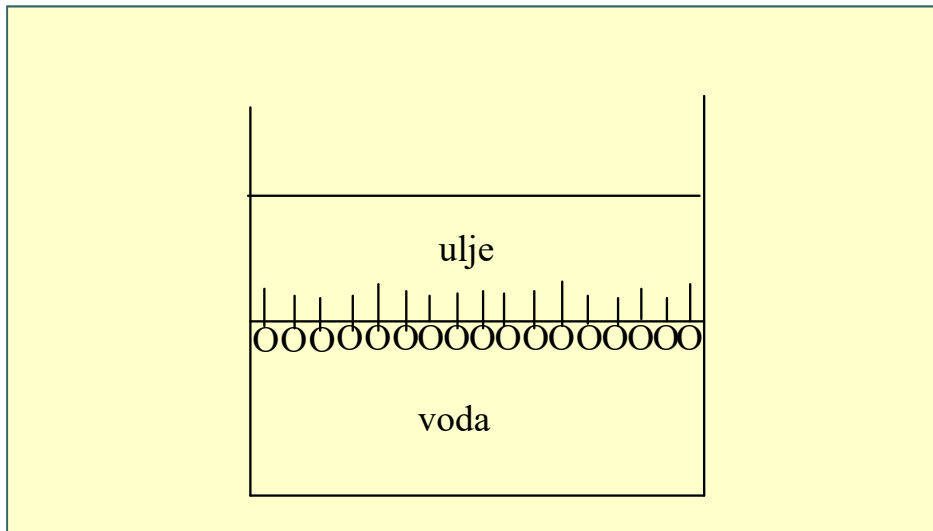
**TEKSTIL / VODA**



# Sredstva za emulgiranje; emulgatori

Zbog primjene tenzida kao emulgatora važna je površinska napetost na granici faza **T/T**

Međufazna površinska napetost  
**ULJE / VODA**



Usmjerenost molekula tenzida  
na granici faza ulje/voda

**EMULZIJE** = disperzni sustavi tipa T/T kod kojih je jedna tekućina dispergirana u obliku finih kapljica

=sastoje se od najmanje dvije faze koje se međusobno ne miješaju

=sastoji se od dvije tekuće faze, najčešći primjer: vode i ulja

2 faze

1

**DISPERZNA FAZA** (interna faza ili diskontinuirana) koja je raspodijeljena u obliku finih kapljica u disperznom sredstvu

2

**DISPERZNO SREDSTVO** (eksterna faza ili kontinuirana) u kojoj su raspodijeljene kapljice disperzne faze

3. Nastavna jedinica

**MICELI** su nakupine ili agregati molekula tenzida

MICELI se počinju stvarati kod KRITIČNE MICELARNE KONCENTRACIJE (**KMK**)

-u vodenom mediju miceli rezultiraju u hidrofobne domene unutar otopine čime tenzidi mogu **SOLUBILIZIRATI** ili **EMULGIRATI** određenu tvar u otopini



TENZIDI MOGU MIJENJATI SVOJSTVA U OTOPINI ("in the bulk solution") I NA GRANICI FAZA ("at the interface")

## I

- disperzna faza i disperzno sredstvo su obavezne komponente svake emulzije, no emulzije koje se sastoje iz ove dvije komponente nisu stabilni sustavi i prisutne faze se relativno lako razdvajaju
- da bi dobili stabilnu emulziju nužno je uvesti i treću komponentu koja nije posebna faza, a čija je uloga stabilizacija emulzije
- stabilizatori emulzija tj. sredstva koja pomažu dispergiranju jedne tekućine u drugoj te održavanju nastale emulzije nazivaju se **EMULGATORI**.

□ **STABILNE EMULZIJE**= dvo ili višefazni disperzni sustavi tipa T/T, koji se sastoje iz najmanje tri komponente od kojih je jedna disperzna faza, druga disperzno sredstvo, a treća emulgator.



DISPERZNA FAZA  
DISPERZNO SREDSTVO  
EMULGATOR

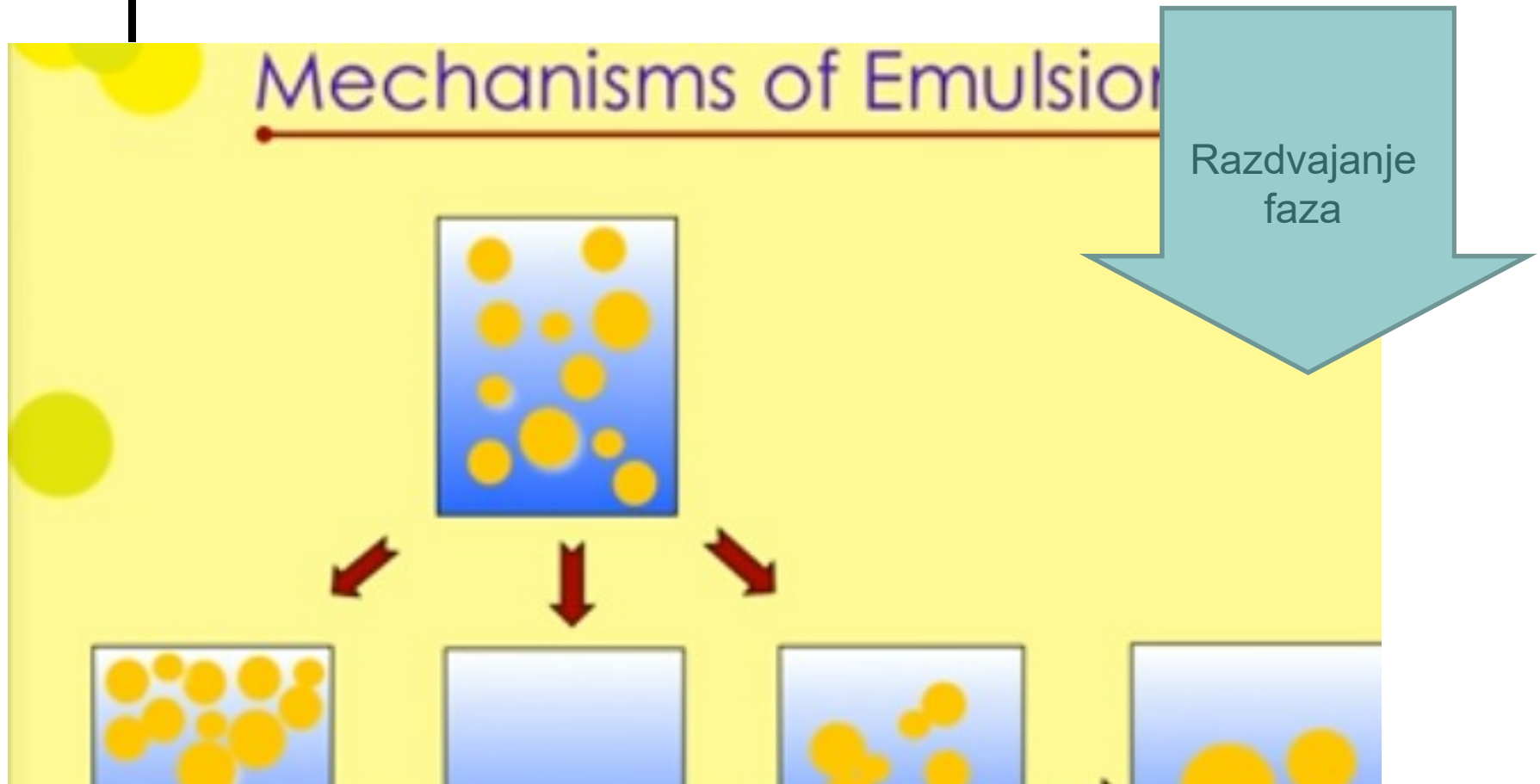


STABILNA EMULZIJA





## Nestabilnost emulzija - efekti



## I

- Najčešće stabilne tehničke emulzije su polidisperzni sustavi čije čestice imaju promjer u intervalu  $0,5 - 10 \mu\text{m}$  i koje obično sadrže 1-3 % emulgatora

Mikroemulzije= promjeri kapljica od  $20 - 80 \text{ nm}$

Prema koncentraciji disperzne faze (vol. udio disperzne f.) emulzije su:

- 1) razrijeđene ili nisko koncentrirane ( $< 0,3$ )
- 2) srednjih koncentracija ( $0,3 - 0,65$ )
- 3) visoko koncentrirane ( $> 0,65$ )

Od volumnog udjela disperzne faze jako ovisi VISKOZITET emulzija, veličina i raspodjela veličina kapljica, te druge fizikalne osobine (optička i električka svojstva)



## *Tipovi emulzija*

Dvije tekuće faze koje čine emulziju su uglavnom VODA i ULJE, a prema tome koja je od njih disperzna faza, a koja disperzno sredstvo razlikuju se tri tipa emulzija:

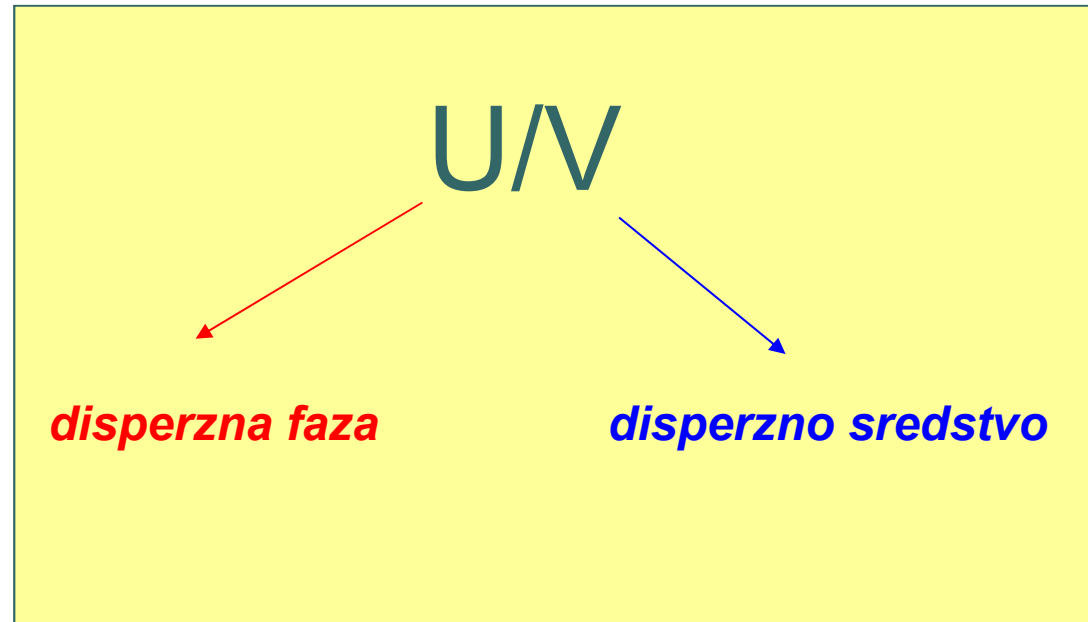
**1) Ulje u vodi U/V**

**2) Voda u ulju V/U**

**3) Emulzije višeg reda (disperzna faza je već emulzija)**

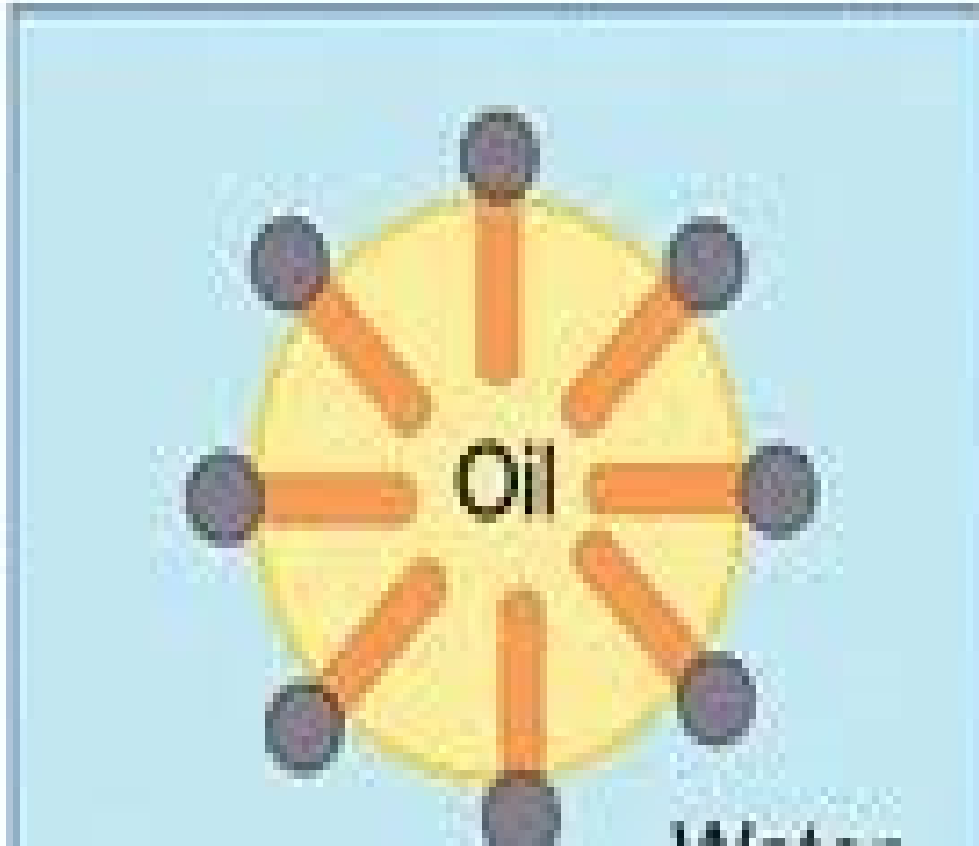
**(V/U)/V**

**(U/V)/U**



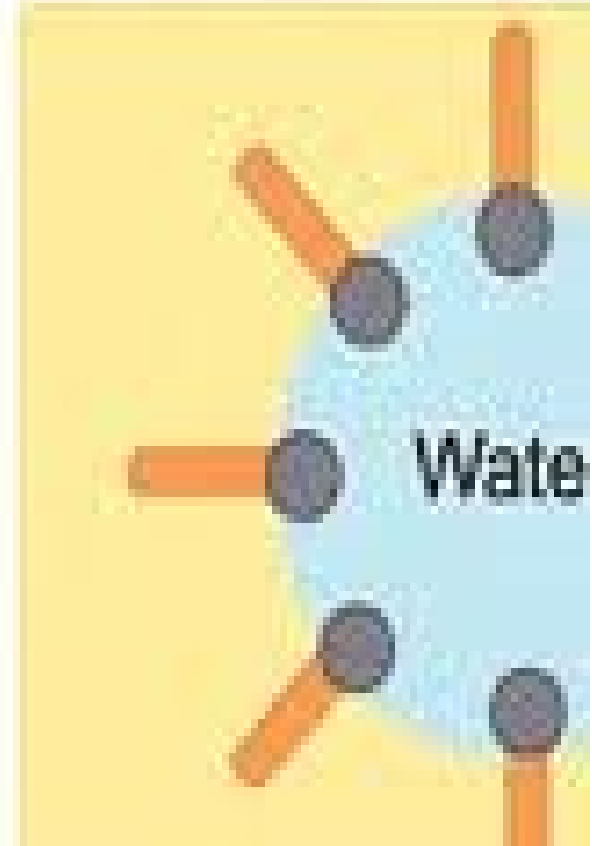
I

Emulsion O/W (Oil / Water)



U/V

Emulsion W/O (Water / Oil)



V/U

# Metode određivanja tipa emulzije

## 1) Razrjeđivanjem

U/V lako se miješa s vodom – dodatkom vode ne vide se fazne promjene

V/U dodatkom ulja ne dolazi do fazne promjene

## 2) Bojenjem

bojila topljiva u vodi

colorless, then it is

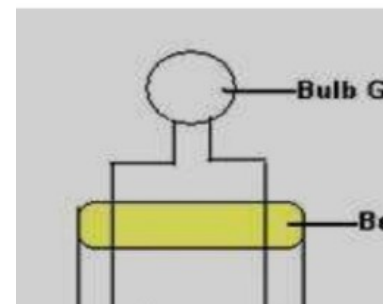
U/V

## 3) Mjerenjem električne vodljivosti

U/V bolje provode struju od V/U

(vodljivost kontinuirane faze)

conductor. I nerec  
electricity more th



I

## ● **Stabilnost emulzija**

Da bi se razumio pojam stabilnosti emulzije važno je razmotriti **faktore koji utječu na stabilnost emulzije.**

-prisustvo disperzne faze sa veoma velikom slobodnom površinom

-za stvaranje slobodne (međufazne) površine neke tekućine (za dispergiranje jedne tekućine u drugoj) potrebno je uložiti rad  $A$

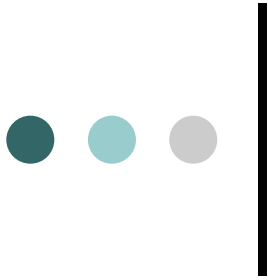
$A = \text{rad, J ( ili N m)}$

$\Delta S = \text{promjena međufazne površine, m}^2$

$\gamma = \text{površinska napetost, N/m}$

$$A = \gamma \Delta S$$





- utrošeni rad za stvaranje slobodne površine predstavlja  
**potencijalnu energiju sustava**

potencijalna energija sustava  $\cong$  slobodna površinska energija

$$A = \gamma \Delta S$$

I

- Pri dispergiranju jedne tekućine u drugoj dolazi do ogromnog **povećanja slobodne površine disperzne faze**, pa se emulzije mogu nalaziti na vrlo visokom stupnju potencijalne energije.

U tom slučaju emulzije su vrlo nestabilne i **teže smanjenju potencijalne energije** što dovodi do brze koalescencije kapljica (spajanja sitnih kapljica u veće) i smanjenja stupnja disperznosti.

I

- Na potencijalnu energiju i stabilnost emulzija može se utjecati smanjenjem međupovršinske napetosti između disperzne faze i disperznog sredstva.

$$A = \gamma \Delta S$$



- *utrošeni rad za stvaranje slobodne površine predstavlja **potencijalnu energiju sustava***

Smanjenjem površinske napetosti ( $\gamma$ ) smanjuje se i potencijalna energija sustava (proporcionalna radu,  $A$ ), a time i težnja razdvajanja faza emulzije → stabilizacija



TVARI KOJE SMANJUJU POVRŠINSKU NAPETOST NA  
GRANICI DVIJU FAZA DJELUJU KAO STABILIZATORI  
EMULZIJA ILI EMULGATORI

Dvije nemješljive tekućine T/T

Emulgator – topljiv u obje;  
Hidrofilni i lipofilni dio

I

● Primjer:

Međufazna površinska napetost VODA/MASLINOVO ULJE na 20°C iznosi 0,0229 N/m. Ako se u određenom volumenu vode dispergira 1 ml maslinovog ulja dobiju se čestice promjera 0,1  $\mu\text{m}$  i njihova ukupna površina je 300 m<sup>2</sup>. Za dispergiranje je utrošeni rad od 6,87 J.

Dodatkom 2 % sapuna međufazna površinska napetost smanjuje se na 0,002 N/m, a potencijalna energija onda iznosi 0,6 J po 1 ml dispergiranog ulja što u znatnoj mjeri povećava stabilnost emulzije.

$$A = \gamma \Delta S$$

$$0,0229 \cdot 300 = 6,87$$

$$0,002 \cdot 300 = 0,6$$

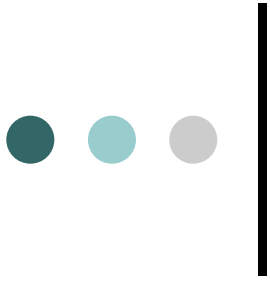
$$A=6,87 \text{ J} \quad (\text{bez emulgatora})$$

$$A=0,6 \text{ J} \quad (\text{s emulgatorom, 2 \% sapuna})$$

I

- ● ● Prисutni emulgator u ovom slučaju sapun, ne djeluje samo putem smanjenja međufazne površinske napetosti već i stvaranjem zaštitnog sloja na površini kapljica;

Kako se radi o ionskom emulgatoru (sapun=anionski tenzid) stvara se električni dvosloj oko dispergiranih kapljica.



Stabilnost emulzija ovisi i o viskozitetu disperznog sredstva.

Emulzije će biti stabilnije, ako se povećava viskozitet disperznog sredstva (kontinuirane faze).

|

- **Stabilizacija emulzija može se postići na nekoliko načina:**

1) Dodatkom **tenzida** koji smanjuju međupovršinsku napetost dvije faze, stvaraju zaštitni sloj na površini čestica disperzne faze često mu daju naboj

Ionski tenzidi – elektrostatska stabilizacija

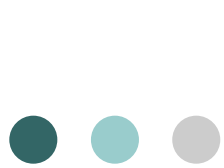
Neionski tenzidi- sterička stabilizacija

2) Dodatkom zaštitnih koloida koji adsorbiraju na površini liofobnih kapljica , pa one postaju liofilne

3) Dodatkom finog praha čvrstih čestica koje adsorbiraju na površini kapljica (glina, bentonit, alumosilikati i sl. )

4) Dodatkom tvari koje smanjuju razliku u gustoći između disperzne faze i disperznog sredstva i povećavaju viskozitet emulzije.





## ***Stabiliziranje emulzija tenzidima***

Tenzidi se skupljaju na graničnim površinama faza u visokim koncentracijama i tako smanjuju slobodnu površinsku energiju prevodeći disperzni sustav u energetski niže, stabilnije stanje.

Tenzidi oko dispergiranih kapljica stvaraju zaštitni sloj koji je solvativiran i može imati električni naboj čime se povećava efekt stabiliziranja.



*Emulgatori mogu utjecati i na tip dobivene emulzije*

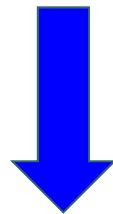
***Primjer:***

Na-stearat (jednovalentni sapun) daje emulzije tipa U/V

Ca-stearat (viševalentni sapun) daje emulzije tipa V/U

Ovisnost tipa emulzije o vrsti emulgatora objašnjava se pravilom:

***Disperzno sredstvo je ona faza u kojoj je emulgator bolje topiv.***



Emulgatori kod kojih prevladava hidrofilni dio daju emulzije tipa U/V