

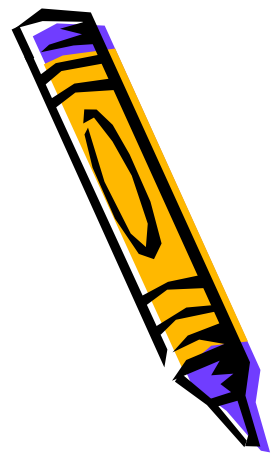


CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-4
Μάθημα 3ο

Αυτό-οργανούμενα συστήματα-Τα μικκύλια

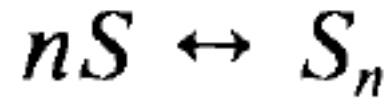


- Δομές κολλοειδών οι οποίες οφείλονται στις φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αμφίφιλων μορίων μάλλον παρά με σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Αυτού του τύπου οι φυσικές αλληλεπιδράσεις είναι γνωστό από καιρό, ότι υφίστανται, αλλά δεν είναι ευρέως γνωστές.
- Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι στις αρχές της χημείας πολυμερών, πιστευόταν, ότι τα μόρια των πολυμερών συνδέονταν μεταξύ τους με φυσικές δυνάμεις. Στη σύγχρονη χημεία πολυμερών θεωρείται ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι ομοιοπολικού χαρακτήρα.
- Οι συνδεδεμένες (associated) διατάξεις, ωστόσο αποτελούν μια περιοχή υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος.

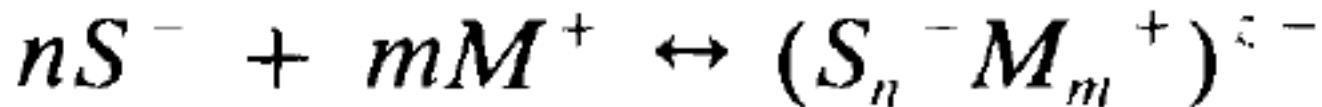




Χημική αντίδραση για την περιγραφή της μικκυλίωσης (αντιστρεπτή)



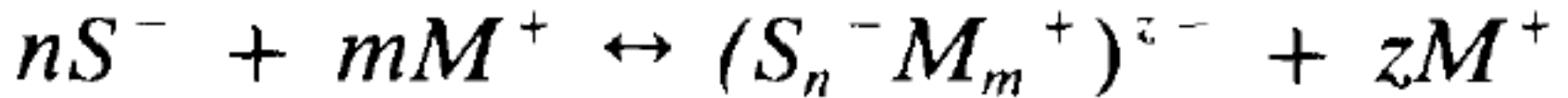
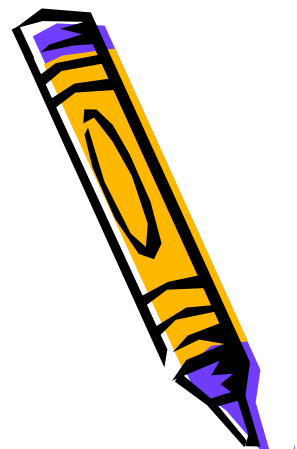
Η συνάθροιση χαμηλού ΜΒ μορίων ανιοντικού τασιενεργού για το σχηματισμό μικκυλίων παρίσταται από την αντίδραση:



$z = n - m$. Το φορτίο του μικκυλίου είναι δυνατό να εκφρασθεί ως το ιοντισμένο κλάσμα, $\alpha = (n - m)/n$. Η ίδια τυπολογία επεκτείνεται και στα μικκύλια τα οποία σχηματίζονται από κατιοντικά τασιενεργά.. Για μη ιοντικά m και n είναι μηδέν



Για να εξασφαλισθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα

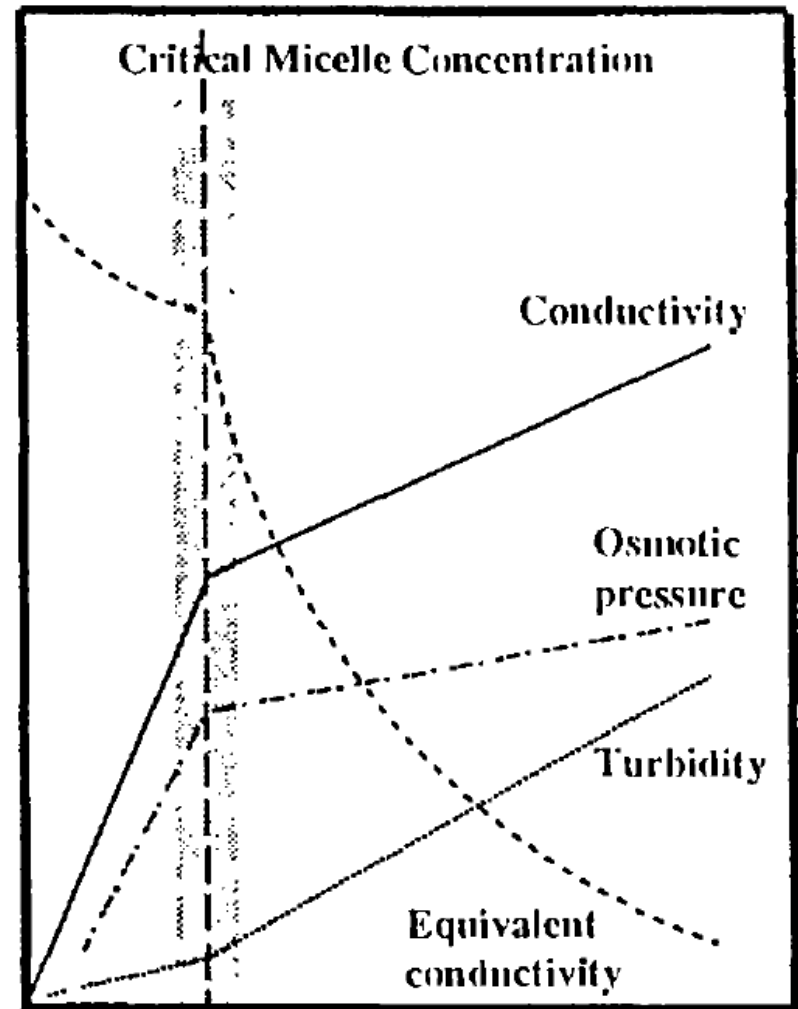


28 March 2024

Αιωρήματα & Γαλακτώματα

$$\frac{H(c - c_{\text{CMC}})}{\tau - \tau_{\text{CMC}}} = \frac{1}{M} + 2B(c - c_{\text{CMC}})$$

Property of the Solution



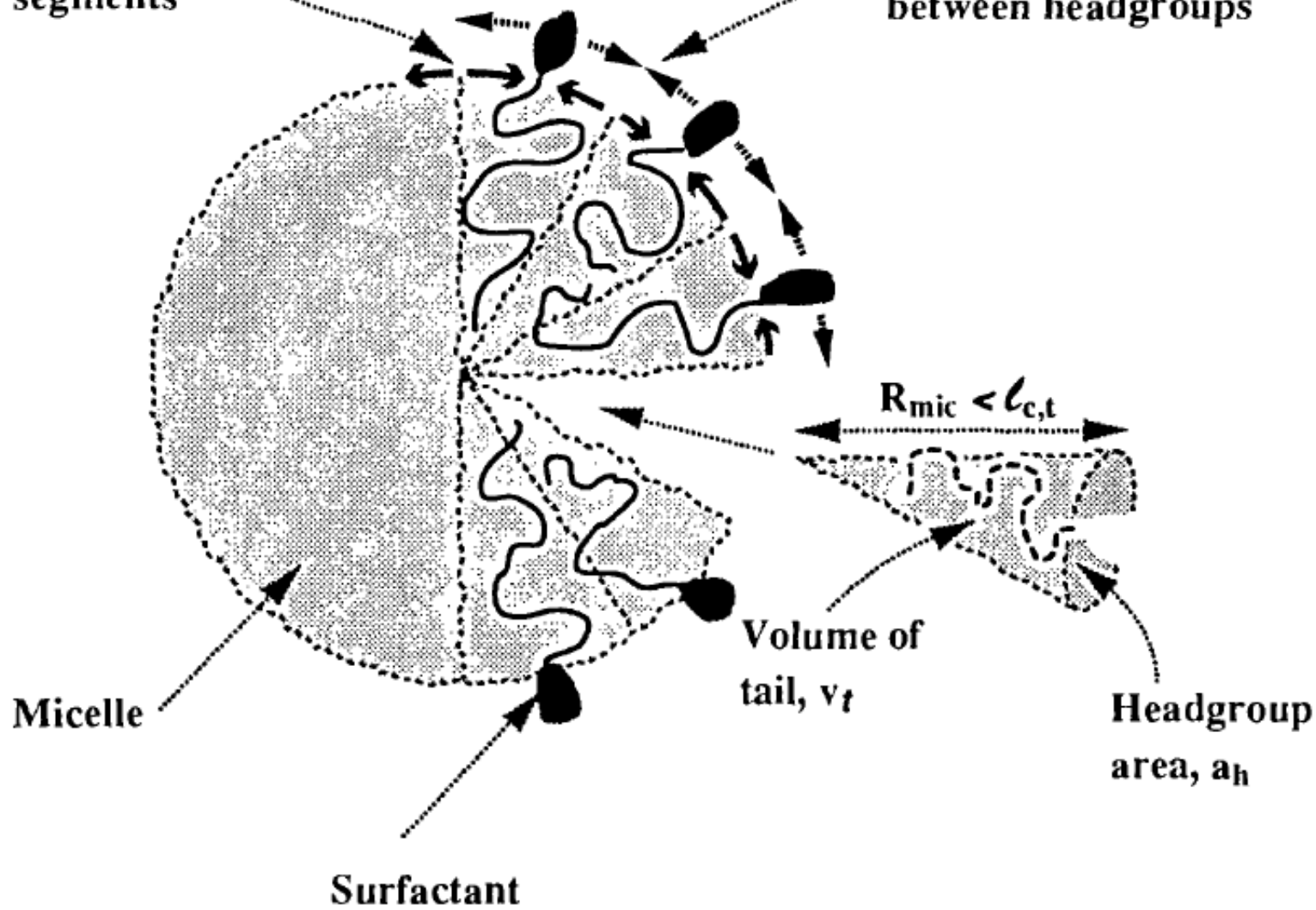
CMC


Surfactant Concentration



Hydrophobic attraction between interfacial segments




Hydrophilic repulsion between headgroups





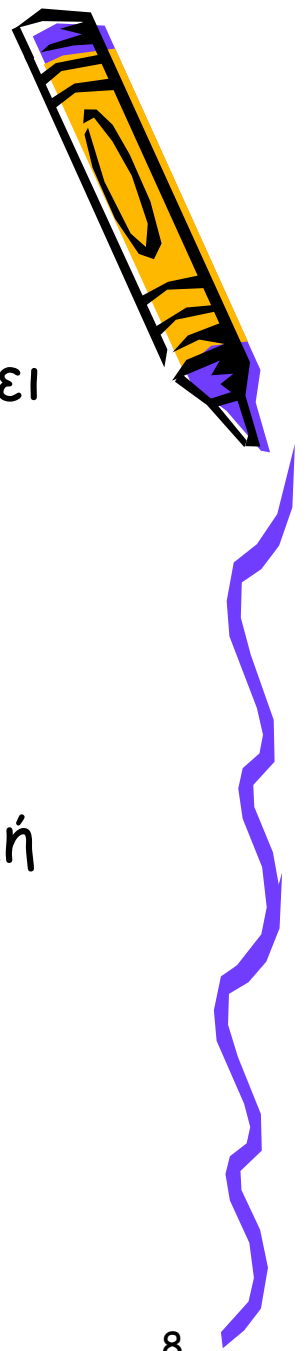
Το **εμβαδόν της επιφάνειας** το οποίο καταλαμβάνει η ομάδα της υδρόφιλης κεφαλής του τασιενεργού στην επιφάνεια ενός μικκυλίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους έχουν την τάση να την μειώσουν.

Η ιδέα αυτή των δύο αντιτιθέμενων δυνάμεων όπως προτάθηκε από τον Tanford (1980), συνίσταται σε (α) μια **ελκτική δύναμη** η οποία συνίσταται στην **υδρόφοβη έλξη των μονάδων των αλυσίδων των υδρογονανθράκων στη διεπιφάνεια υδρογονάνθρακα-νερού**, και (β) **απωστική** δύναμη μεταξύ γειτονικών ομάδων κεφαλής οι οποίες είναι ιοντικές και στερεοχημικές απωστικές δυνάμεις. Το ισοζύγιο μεταξύ των δυνάμεων αυτών καθορίζει τη βέλτιστη επιφάνεια την οποία καταλαμβάνει η ομάδα της κεφαλής



v_f όγκος του υγρού υδρογονάνθρακα ανά μόριο υδρογονάνθρακα. Το κρίσιμο μήκος της ουράς (l_{ct}) είναι το δραστικό μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας στην υγρή κατάσταση. Το μήκος αυτό, θέτει ένα περιορισμό ως προς το μέγιστο μήκος της αλυσίδας, δηλ. μεγάλες υπερβάσεις από το μήκος αυτό παρεμποδίζουν τη συγκέντρωση υδρογονανθρακικών αλυσίδων ώστε να θεωρηθούν υγρή φάση.

Το μήκος της αλυσίδας, ορίζεται ως μια ημιεμπειρική παράμετρος, παρότι αναμένεται να είναι της αυτής τάξης με το μήκος του μορίου της πλήρως ανεπτυγμένης υδρογονανθρακικής αλυσίδας, f_{max} .



Για υδρογονάνθρακα με n ανθρακοάτομα

$$\ell_{c,t} \leq \ell_{max} = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

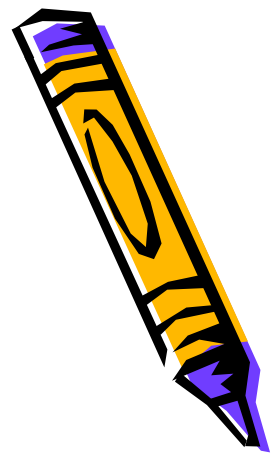
and




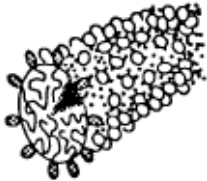

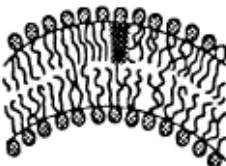

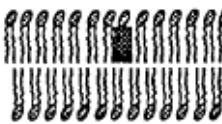

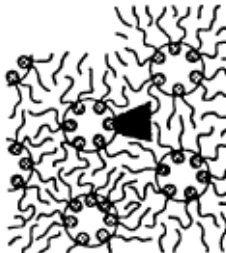
$$v_t = (27.4 + 26.9n) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$$

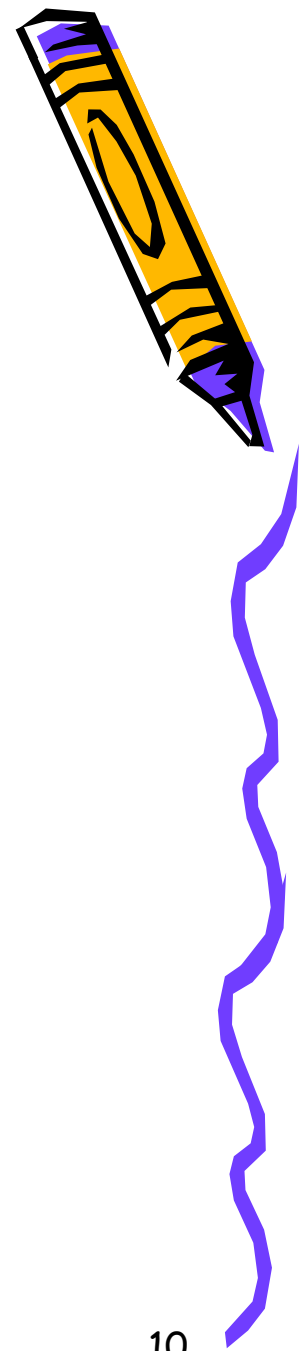
Και οι δύο εκφράσεις είναι γραμμικές ως προς n , για μεγάλες τιμές του n ($n > 5$), ο λόγος ($v_t / \ell_{c,t}$) πλησιάζει τα 0.21 nm^2 , το οποίο προσδιορίζει την ελάχιστη διατομή που μπορεί να έχει ένας υδρογονάνθρακας. Αν υπάρχουν εκτιμήσεις για τα a_h , v_t , και $f_{c,t}$ είναι δυνατό να προσδιορισθούν τα προτιμώμενα σχήματα των συσσωματωμάτων των τασιενεργών με τη βοήθεια γεωμετρικών, παραγόντων στίβαξης

Συντελεστής στίβαξης

$$\Phi = v_t / (a_h \ell_{c,t})$$



Critical packing parameter	Critical packing shape	Structures formed
$< 1/3$	Cone 	Spherical micelles 
$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 
$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar bilayers 
> 1	Inverted truncated cone or wedge 	Inverted micelles 

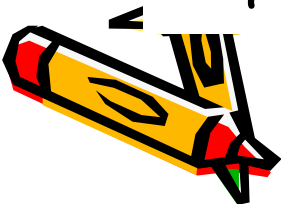


28 March 2024

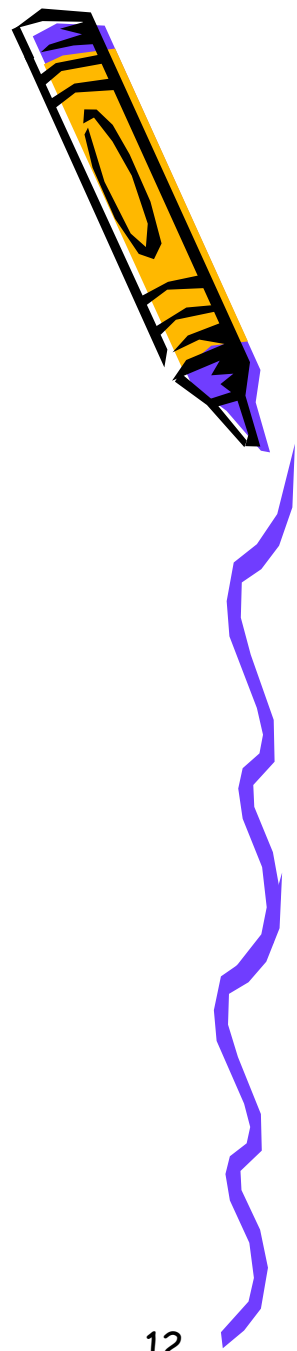


Γαλακτώματα και Μικρογαλακτώματα

- ❑ Ο όρος μικρογαλακτώματα, εισήχθη το 1958 για την περιγραφή μιας πολύ ειδικής κατηγορίας κολλοειδών συστημάτων.
- ❑ Κατά την ανάμιξη-ανακίνηση δύο αμοιβαία αδιάλυτων υγρών, κανονικά διαχωρίζονται σε δύο στιβάδες, οι οποίες είναι δυνατό να διαχωρισθούν με τη βοήθεια μιας διαχωριστικής χοάνης.
- ❑ Αντί της αναμίξεως δύο υγρών, υποτίθεται ότι προστίθεται μια τασιενεργός ουσία, γνωστή και ως παράγων γαλακτωματοποίησης και στη συνέχεια γίνεται η ανάμιξη σε αναμικτήρα ή σε ομογενοποιητή.



1. Γενικώς η κατανομή μεγεθών των σταγονιδίων είναι ευρεία.
2. Το μέσο μέγεθος των σταγονιδίων είναι της τάξης των κολλοειδών (μm) και τα σταγονίδια είναι ορατά με το οπτικό μικροσκόπιο (χονδροειδείς διασπορές-οπτικώς λευκά)
3. Διφασικά συστήματα και λόγω της ελεύθερης ενέργειας η οποία αντιστοιχεί στη διαφασική επιφάνεια ελαίου-νερού είναι θερμοδυναμικά ασταθή και διαχωρίζονται σε δύο φάσεις.
4. Όταν ο γαλακτωματοποιητής είναι ιοντικός, προκαλείται συγκέντρωση ιόντων αντιθέτου φορτίου.



Μικρογαλακτώματα

Ιστορικά, ο όρος **μικρογαλάκτωμα** εφαρμόσθηκε σε συστήματα τα οποία παρασκευάζονταν με την γαλακτωματοποίηση ενός ελαίου με υδατικό τασιενεργό και στη συνέχεια, γινόταν προσθήκη ενός τετάρτου συστατικού, το οποίο ονομαζόταν **συντασιενεργό** (cosurfactant), κατά κανόνα αλκοόλη με μέσου μήκους αλυσίδα. Βενζόλιο, νερό, ελαϊκό κάλιο, και εξανόλη, είναι τα συστατικά ενός αντιπροσωπευτικού μικρογαλακτώματος.

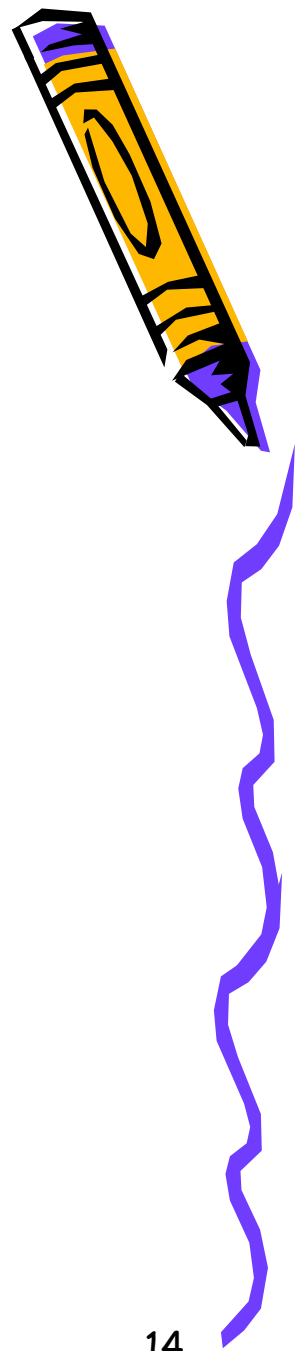
Το πειραματικά παρατηρούμενο είναι ότι το συνήθως γαλακτόχρουν γαλάκτωμα γίνεται διαφανές με την προσθήκη της αλκοόλης.

Η σκέδαση του φωτός και ένα σύνολο άλλων τεχνικών αποκαλύπτουν ότι το σύστημα αποτελείται από διασπορές είτε O/W ή από W/O με σωματίδια διαμέτρων 10- 100 nm.

Είτε η ελαϊκή ή η υδατική φάση, είναι το συνεχές μέσο ο βαθμός πρόσληψης του άλλου συστατικού είναι σημαντικός :



Διαφορές μεταξύ μικρογαλακτωμάτων και χονδροειδών γαλακτωμάτων

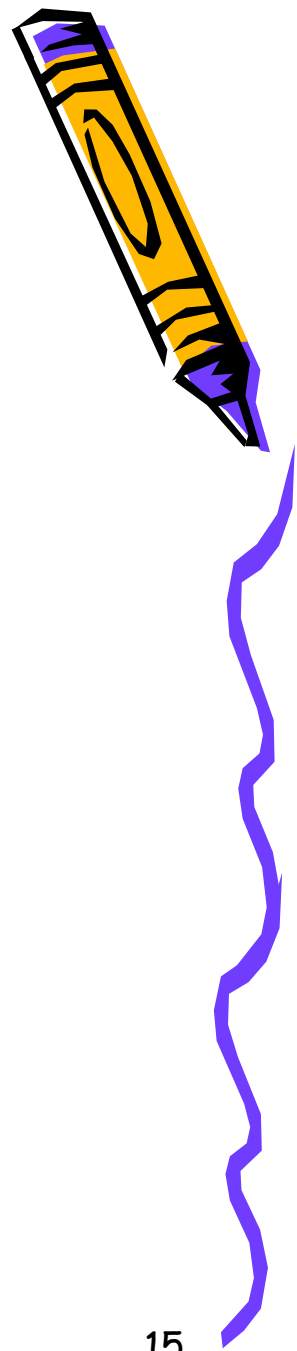


1. Τα σωματίδια των μικρογαλακτωμάτων είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μικρότερα από τα αντίστοιχα των χονδροειδών γαλακτωμάτων.
2. Τα μικρογαλακτώματα είναι διαυγή, ενώ τα χονδροειδή είναι θολά.
3. Τα μικρογαλακτώματα σχηματίζονται αυθόρμητα ενώ για το σχηματισμό χονδροειδών γαλακτωμάτων απαιτείται έντονη ανάμειξη.
4. Τα μικρογαλακτώματα είναι σταθερά ως προς το διαχωρισμό στα συστατικά τους. Τα χονδροειδή γαλακτώματα, έχουν ένα βαθμό κινητικής σταθερότητας, αλλά τελικώς διαχωρίζονται.



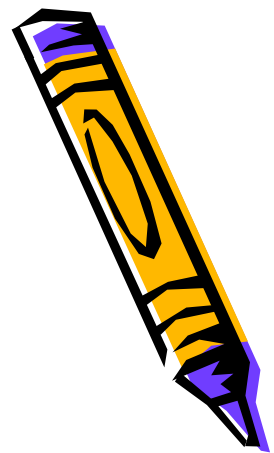
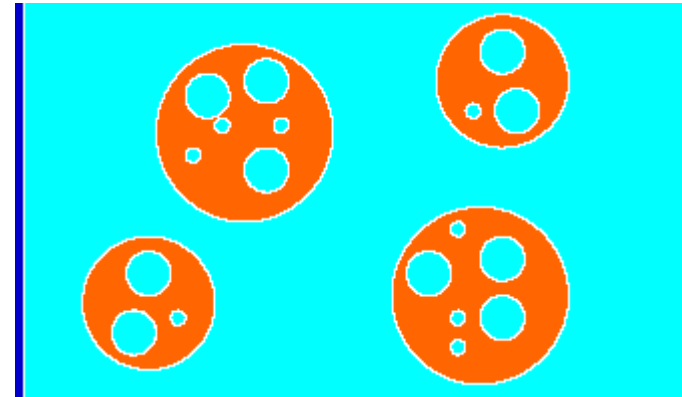
Σύσταση των γαλακτωμάτων

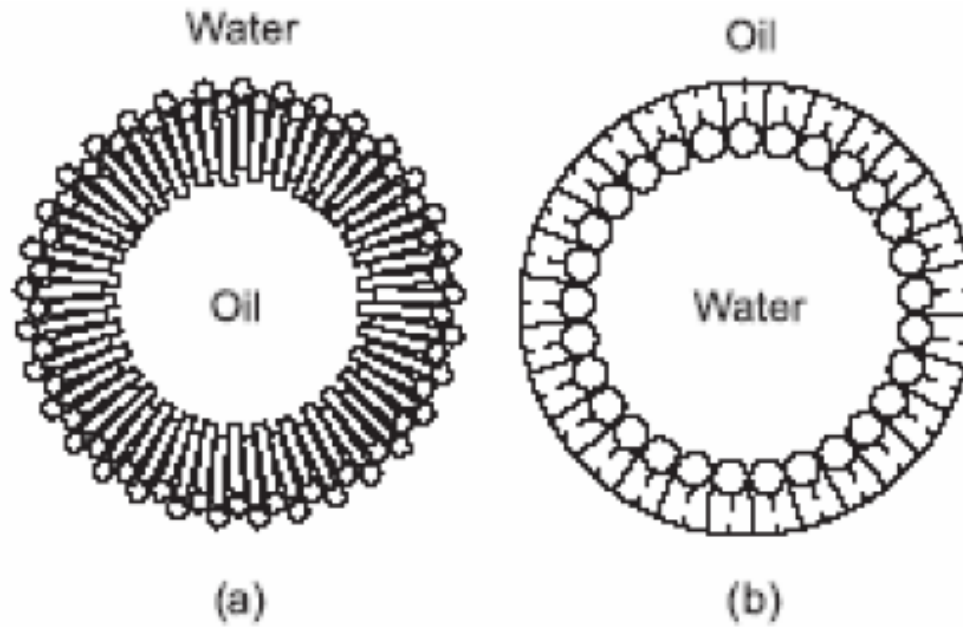
- Φάση που βρίσκεται σε διασπορά (ασυνεχής, εσωτερική)
 - Συνεχής φάση(εξωτερική)
 - Γαλακτωματοποιητής
- Μορφή
 - Υγρή
 - ημιστερεά



Είδη γαλακτωμάτων

- Λάδι σε νερό (o/w)
- Νερό σε λάδι (w/o)
- Νερό σε λάδι σε νερό (w/o/w)
- Λάδι σε νερό σε λάδι (o/w/o)





Σχηματική αναπαράσταση μοριακού προσανατολισμού για γαλακτώματα ελαίου σε νερό (o/w) και νερού σε έλαιο (w/o)



Προσδιορισμός των τύπων των γαλακτωμάτων

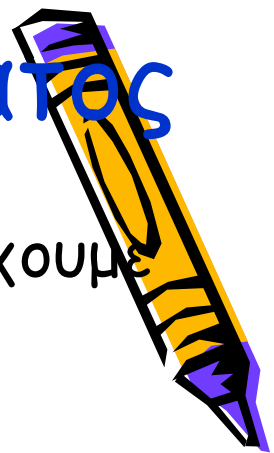


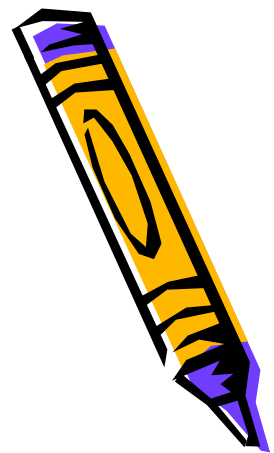
- Αναλόγως της αναλογίας των δύο φάσεων (νερού και λαδιού)
- Ανάλογα με την σειρά της προσθήκης
- Βραδεία προσθήκη λαδιού σε νερό \Rightarrow o/w
- Από το είδος του γαλακτωματοποιητή
 - Ο γαλακτωματοποιητής, είναι συνήθως διαλυτός στην συνεχή φάση



Χαρακτηρισμός ενός γαλακτώματος

- Στα γαλακτώματα "ο/w" δεν είναι απαραίτητο να έχουμε διασπορά ελαίου σε νερό.
- Οποιοδήποτε υγρό μη αναμίξιμο με το νερό (π.χ. νιτροβενζόλιο), διασπειρόμενο σε νερό συνιστά γαλάκτωμα τύπου "ο/w"
- Ο απλούστερος τρόπος διάκρισης είναι η τοποθέτηση μικρής ποσότητας γαλακτώματος στο μικροσκόπιο και ανάδυσή του με μια σταγόνα ελαίου ή ύδατος. Αν το γαλάκτωμα είναι ο/w το λάδι δεν θα αναμιχθεί με το γαλάκτωμα σε αντίθεση με το νερό
- Το αντίθετο θα συμβεί στην περίπτωση γαλακτώματος w/o



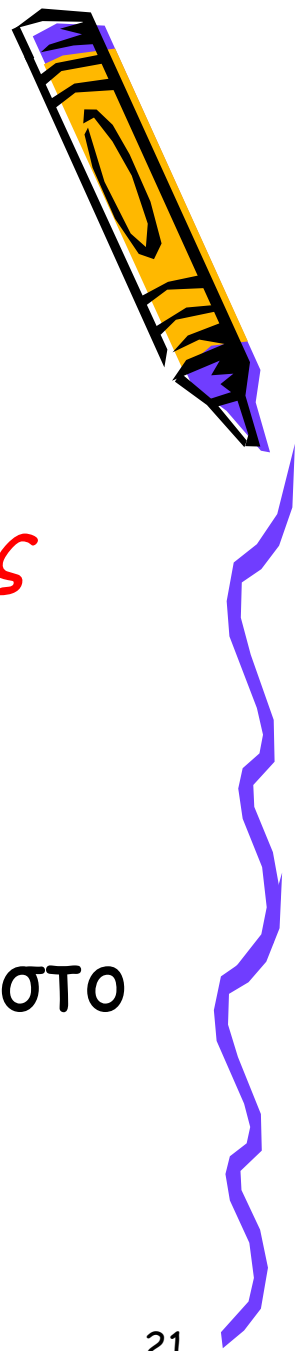


Δοκιμές για την ταυτοποίηση των γαλακτωμάτων

- **Δοκιμή διάλυσης :**
Το γαλάκτωμα μπορεί να αραιωθεί μόνο με την εξωτερική φάση
- **Δοκιμή χρώματος:** CoCl_2 /χάρτινος ηθμός: Χάρτινος ηθμός εμποτισμένος με CoCl_2 και ξηραμένος. Το μπλέ χρώμα μεταβάλλεται σε pink με την προσθήκη γαλακτώματος ο/w
- **Δοκιμή φθορισμού (Fluorescence):** Τα έλαια φθορίζουν σε φως UV
- **Δοκιμή αγωγιμότητας:** Για ιοντικά γαλακτώματα ο/w
Γαλακτώματα ο/w άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα



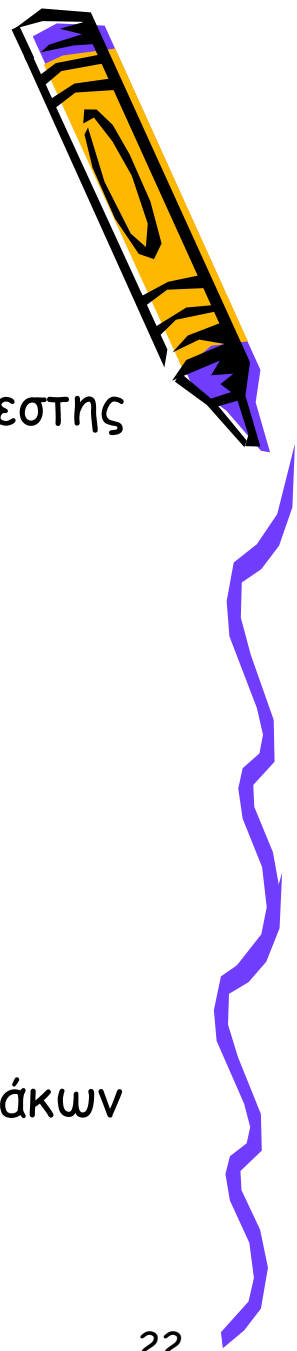
ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ:



- Το είδος του γαλακτώματος προσδιορίζεται από τις **ιδιότητες της εξωτερικής φάσεως**.
- Γαλάκτωμα ελαίου σε νερό είναι πλήρως αναμίξιμο με νερό, ενώ γαλάκτωμα νερού σε έλαιο επιπλέει στο νερό (δεν είναι αναμίξιμο).



Επιλογή ειδών γαλακτωμάτων

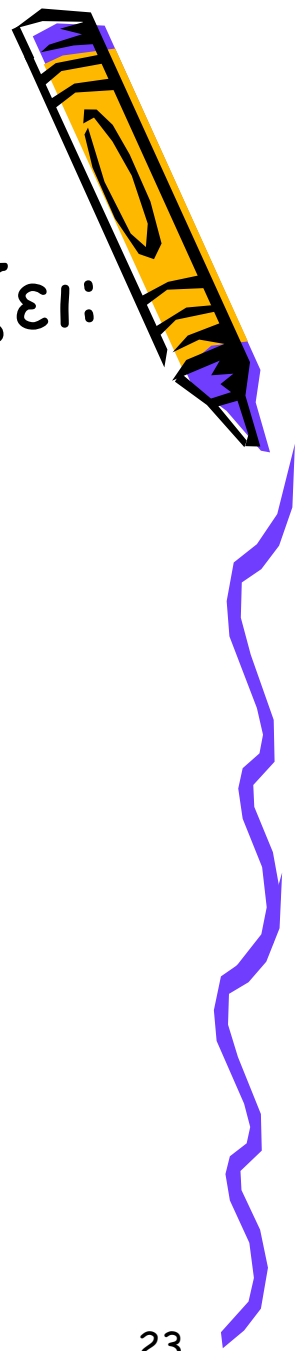


- Λίπη και έλαια για πρόσληψη από το στόμα:
- -Γαλακτώματα ο/w δημιουργούνται για την κάλυψη δυσάρεστης γεύσης
- Για ενδοφλέβια χορήγηση:
- - ο/w
- - w/o
- Για εξωτερικές εφαρμογές:
- - ο/w
- Για υδατοδιαλυτά φάρμακα
ξεπλένονται εύκολα από το δέρμα
- Μη λιπαρή υφή
- w/o
- Φαινόμενα εγκλεισμού επηρεάζουν την απορρόφηση φαρμάκων
- Καθαριστικά δέρματος, ενυδατικές κρέμες

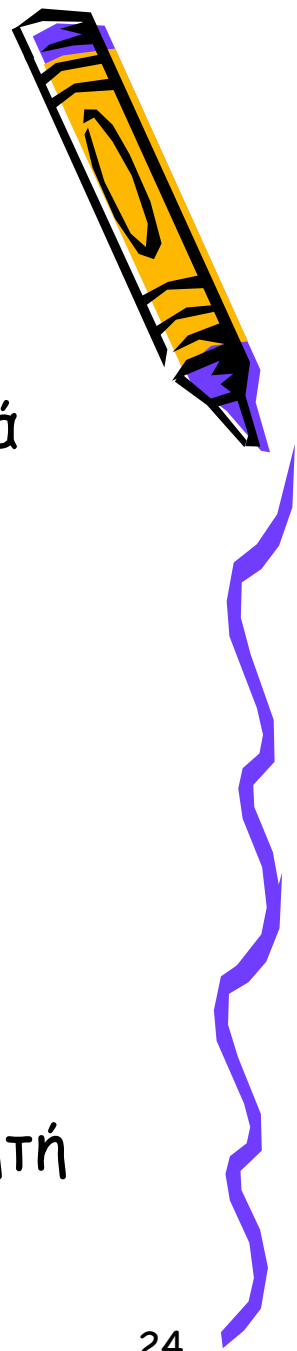


Επιλογή ελαϊκής φάσης

- Το είδος της ελαϊκής φάσης επηρεάζει:
 - Ιξώδες
 - Εξάπλωση
 - Σχηματισμός υμενίων
 - Μεταφορά του γαλακτώματος στο δέρμα
- Δηλ. υγρή παραφίνη . Σιλικόνη, κερι μέλισσας, λιπαρές αλκοόλες κτλ



Ποιότητα των γαλακτωμάτων



- Υφή προϊόντων (ιξώδες)
- Οι ρεολογικές ιδιότητες εξαρτώνται από:
 1. Συγκέντρωση της φάσης που είναι σε διασπορά
Αύξηση → Αύξηση του ιξώδους του προϊόντος
Για συγκεντρώσεις $>60\%$ → Αναστροφή φάσης
 2. Μέγεθος σωματιδίων της φάσης που είναι σε διασπορά:
Μείωση μεγέθους → Αύξηση ιξώδους
Μικρά σφαιρίδια (globules) → αύξηση συσσωμάτωσης → σύστημα με ευρεία κατανομή μεγεθών → Μικρότερο ιξώδες
 3. Ιξώδες της συνεχούς φάσεως
 4. Είδος και συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή



Είδη γαλακτωμάτων

- Κατά την ανατάραξη γαλακτώματος ελαίου σε νερό, παρουσία γαλακτωματοποιητή, σχηματίζονται σταγονίδια ελαίου στην υδατική φάση και αντίστοιχα ύδατος στην ελαϊκή φάση .
- Και των δύο ειδών τα σταγονίδια εμφανίζουν ισχυρή τάση συσσωμάτωσης-συγχώνευσης.
- Τα είδη των σχηματιζόμενων γαλακτωμάτων εξαρτώνται από δύο παράγοντες:
- (1) Την φύση του γαλακτωματοποιητή
- (2) Την σχετική ταχύτητα συγχώνευσης των δύο ειδών σταγονιδίων.

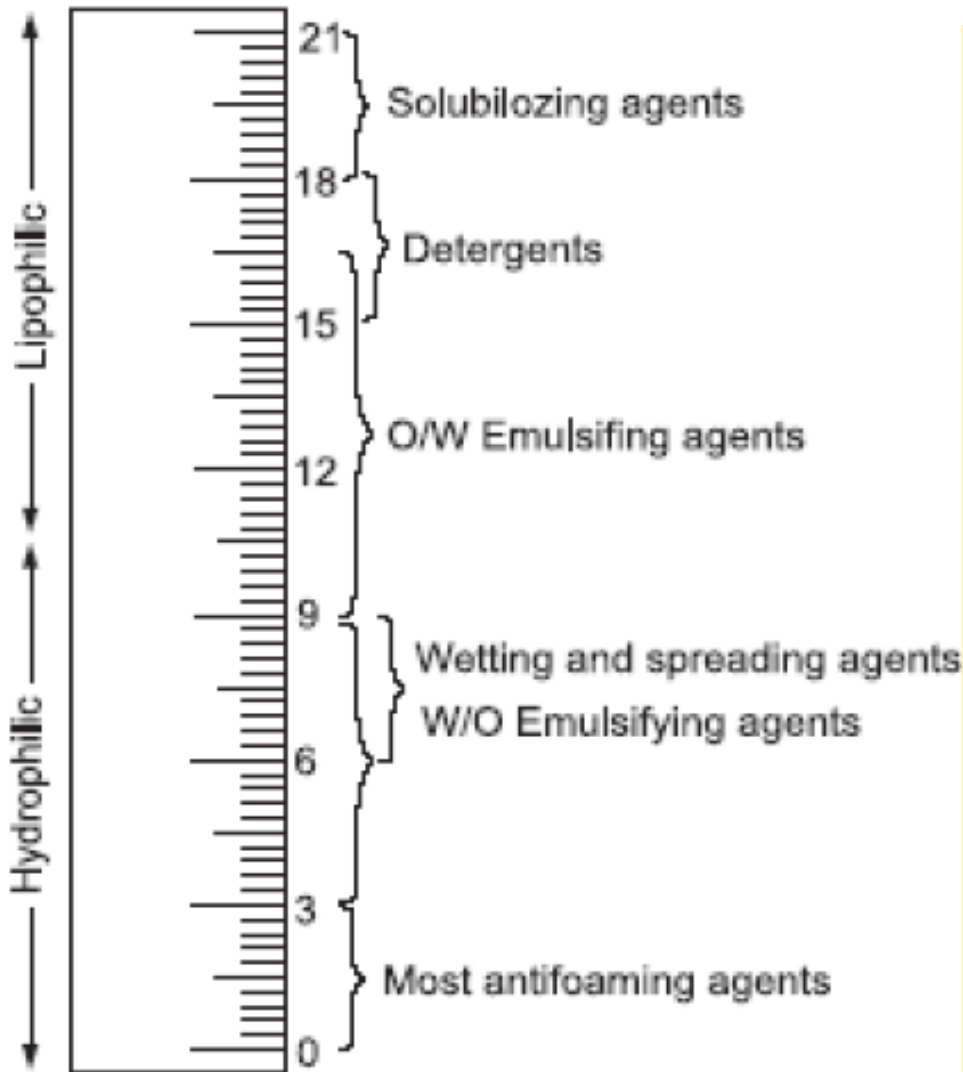


Η σημασία του είδους του γαλακτωματοποιητή



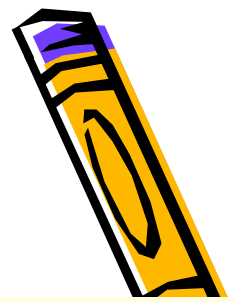
- **Υδρόφιλοι** γαλακτωματοποιητές, διαλύονται περισσότερο στο νερό απ' ότι στο λάδι, με αποτέλεσμα, αυτού του είδους οι γαλακτωματοποιητές να ευνοούν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων O/W.
- **Υδρόφοβοι** γαλακτωματοποιητές διαλύονται ευχερέστερα στο λάδι απ' ότι στο νερό, με αποτέλεσμα οι γαλακτωματοποιητές του είδους αυτού να ευνοούν τον σχηματισμό γαλακτωμάτων
- W/O. **Κανόνας του Bancroft**





Αριθμητική κλίμακα επινοήθηκε από τον Griffin γνωστή ως Ισοζύγιο Υδροφιλικότητας-Υδροφοβικότητας (hydrophilic-lipophilic balance, HLB). Η κλίμακα αυτή δείχνει την αποτελεσματικότητα ενός συγκεκριμένου τασιενεργού για την δημιουργία συγκεκριμένου είδους γαλακτώματος. Η κλίμακα έχει τιμές μεταξύ 0 - 30. Για ένα τασιενεργό με τιμές 3-6 σχηματίζονται γαλακτώματα W/O. Αν η τιμή του είναι μεταξύ 8-13, σχηματίζεται γαλάκτωμα O/W.

Ταχύτητα συγχώνευσης των σταγονιδίων



- Η ταχύτητα συγχώνευσης των σταγονιδίων ελαίου κατά την διασπορά τους σε νερό, R_1 δίνεται από εξίσωση τύπου Arrhenius.
- $R_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \dots (1)$
- Όπου A_1 είναι παράγοντας συχνότητας συγκρούσεων που είναι συνάρτηση του όγκου της φάσης λάδι σε νερό δια του ιξώδους της υδατικής φάσης και E_1 είναι το ενεργειακό φράγμα το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί για να γίνει η συγχώνευση.
- Η ενέργεια εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το ηλεκτρικό δυναμικό των σταγονιδίων του ελαίου, το κλάσμα της επιφάνειας το οποίο καλύπτεται από τον γαλακτωματοποιητή, κ.τ.λ.

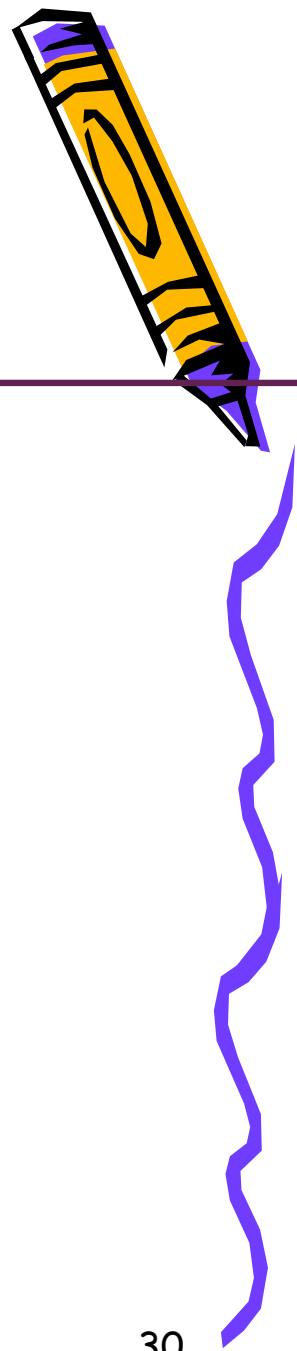


- Παρομοίως, η ταχύτητα R_2 συγχώνευσης των σταγονιδίων ύδατος τα οποία είναι διεσπαρμένα στο λάδι είναι :
- $R_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \dots (2)$
- όπου A_2 ο παράγων συγκρούσεων, που είναι συνάρτηση του λόγου του όγκου της φάσης του νερού στο λάδι δια του ιξώδους του ελαίου και E_2 η αντίστοιχη ενέργεια με την E_1 .
- Οι παράγοντες R_1 και R_2 εξαρτώνται από το είδος των γαλακτωμάτων τα οποία σχηματίζονται
- Αν $R_2 > R_1$ σχηματίζεται γαλάκτωμα O/W ενώ,
- αν $R_2 < R_1$ σχηματίζεται γαλάκτωμα W/O.

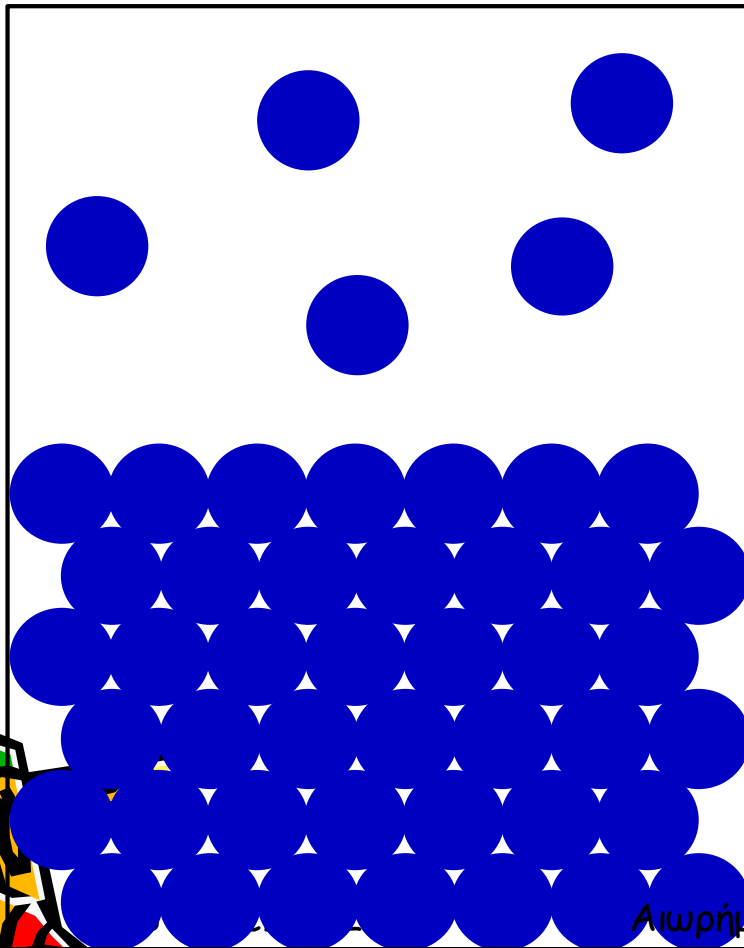
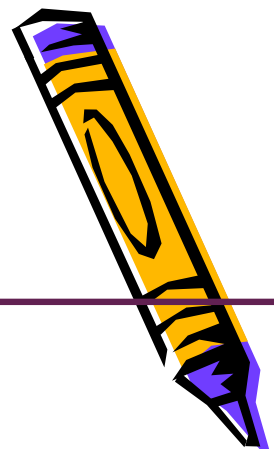


Ιδιότητες διαφασικών επιφανειών

- Υγρού - Αερίου
- Υγρού - Υγρού
- Υγρού - Στερεού



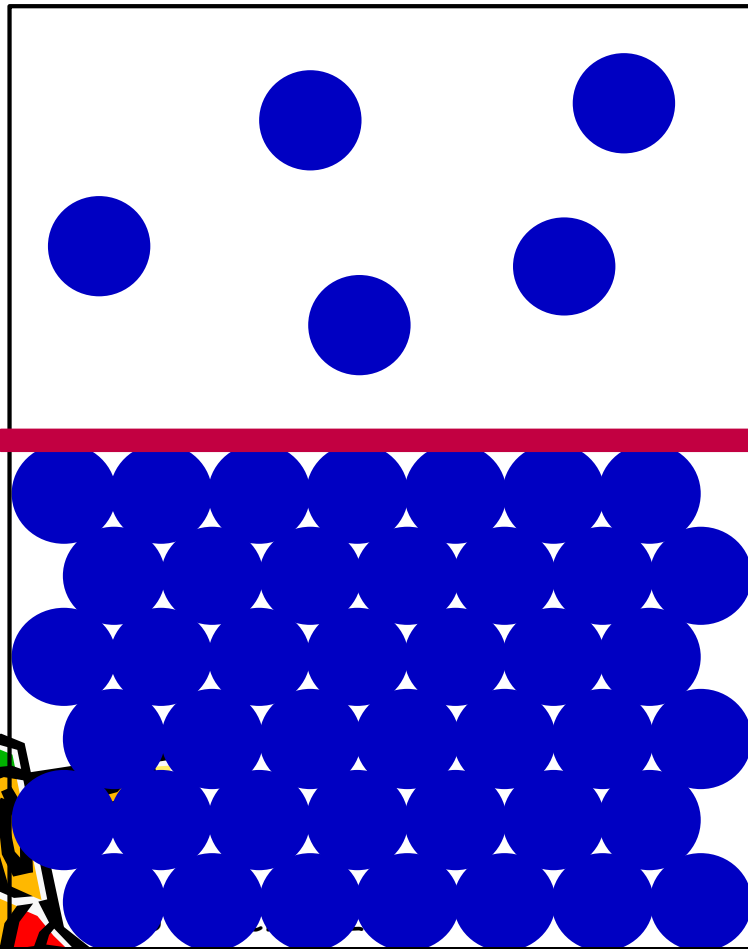
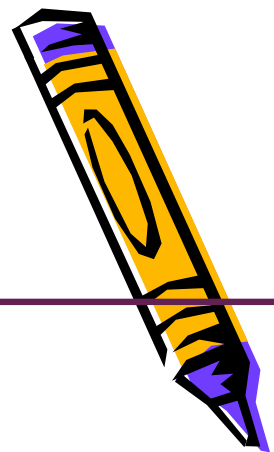
Μοριακές Δυνάμεις στην Διαφασική Επιφάνεια



Ατμός

Υγρό

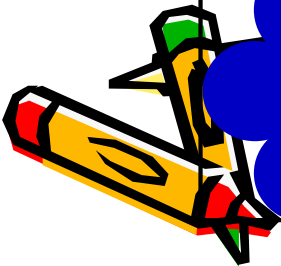
Μοριακές Δυνάμεις στην Διαφασική Επιφάνεια



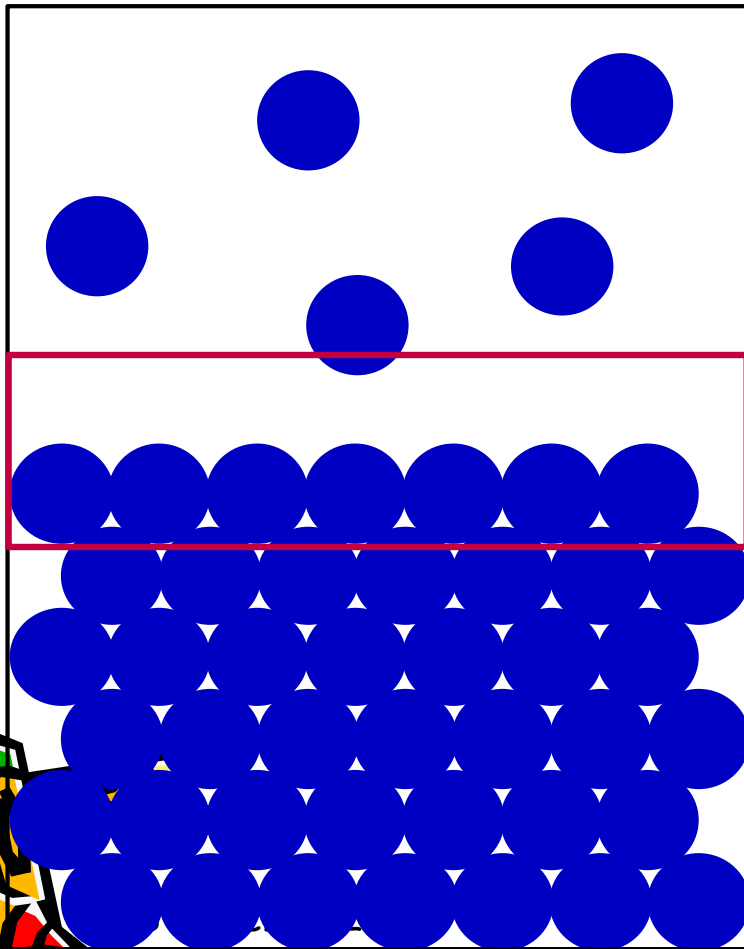
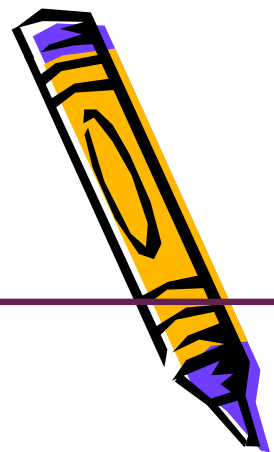
Ατμός

← Επιφάνεια

Υγρό



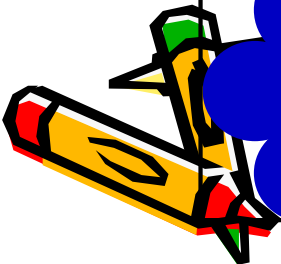
Μοριακές Δυνάμεις στην Διαφασική Επιφάνεια



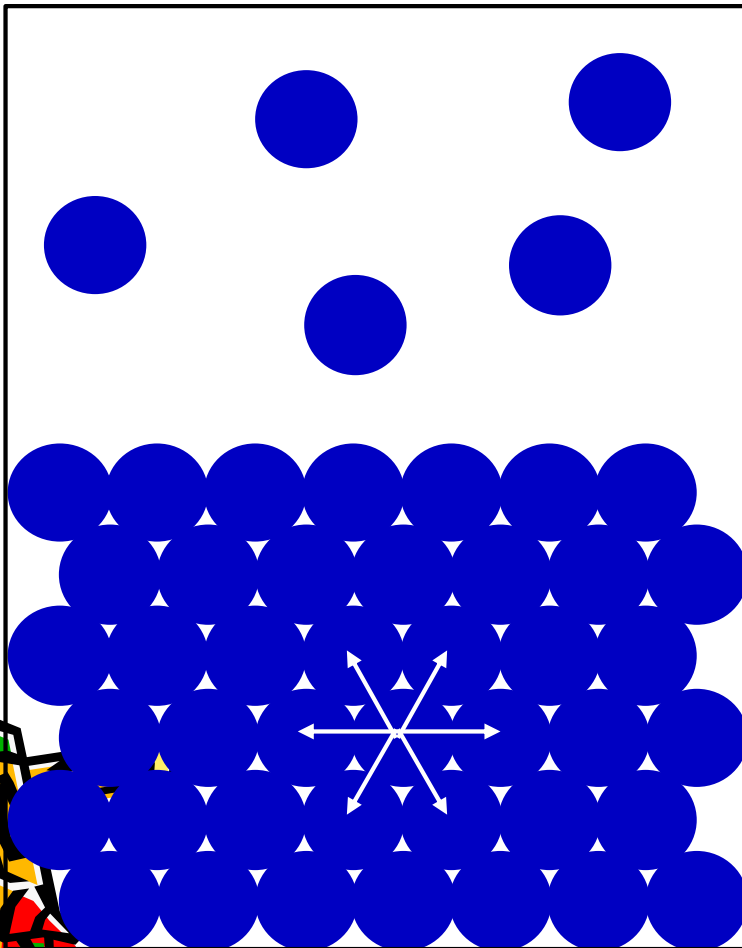
Ατμός

← Διαφασική Περιοχή

Υγρό

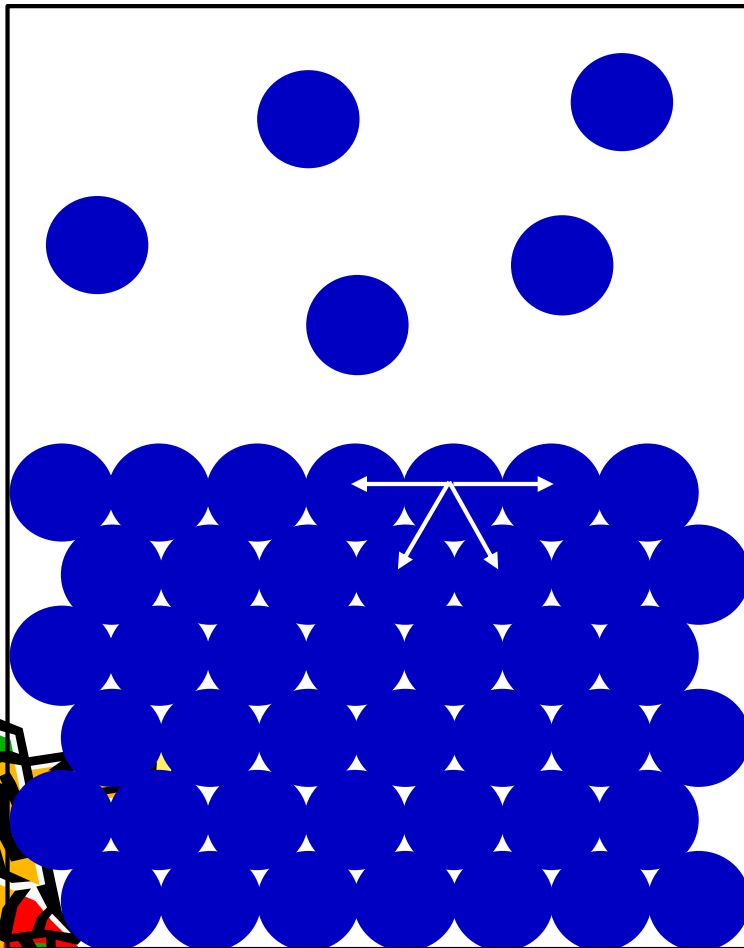


Μοριακές Δυνάμεις στην Διαφασική Επιφάνεια

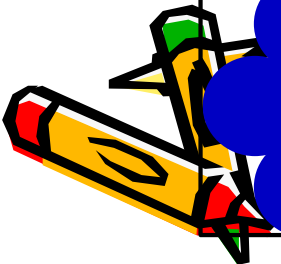


Τα μόρια στη
φάση
εκτίθενται σε
συμμετρικό
πεδίο
δυνάμεων.

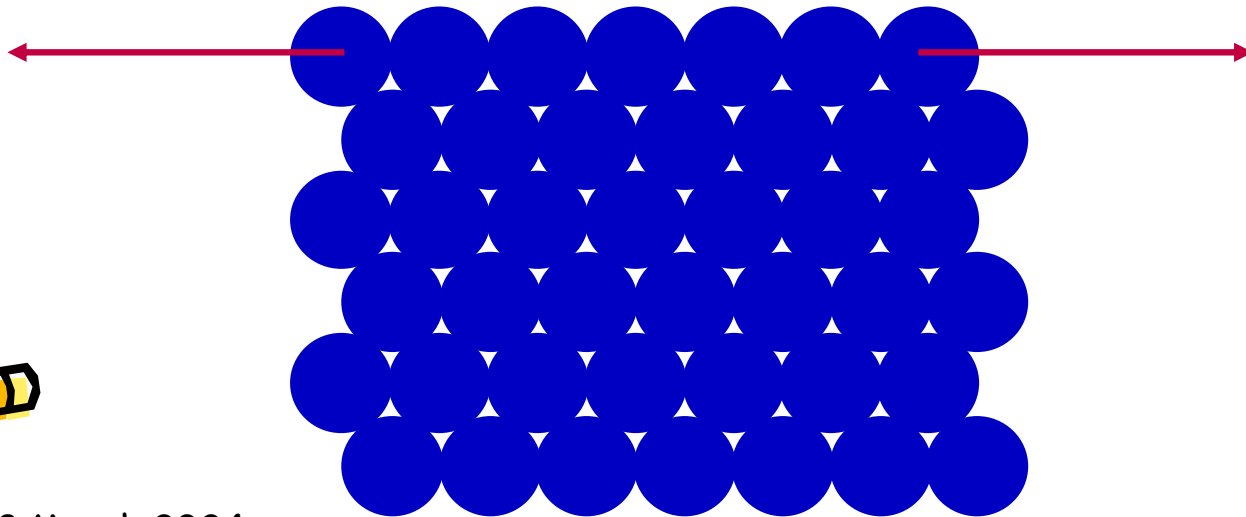
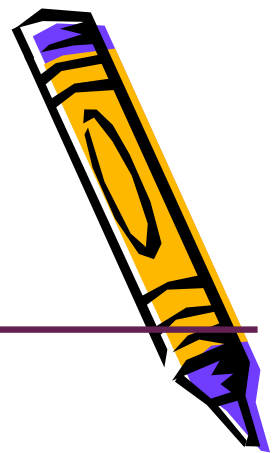
Μοριακές Δυνάμεις στην Διαφασική Επιφάνεια



Τα μόρια στη
δαφασική
επιφάνεια
έλκονται προς τα
μέσα, με
αποτέλεσμα να
ελαχιστοποιείται η
διαφασική
επιφάνεια.



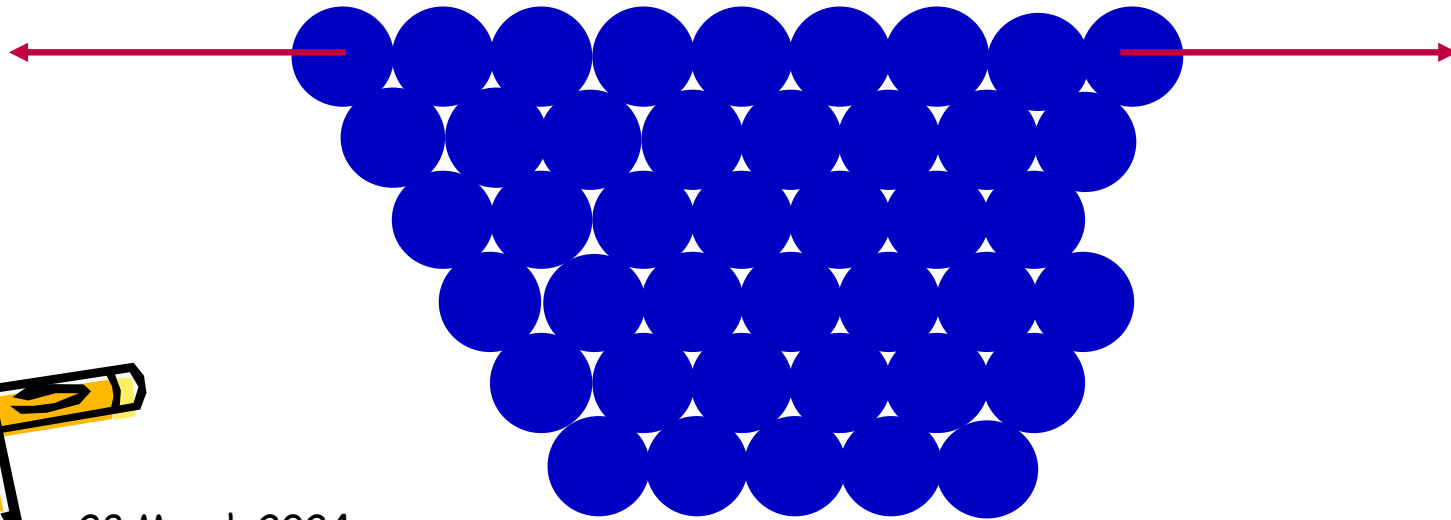
Επέκταση (διαστολή) της διαφασικής επιφάνειας



28 March 2024

Αιωρήματα & Γαλακτώματα

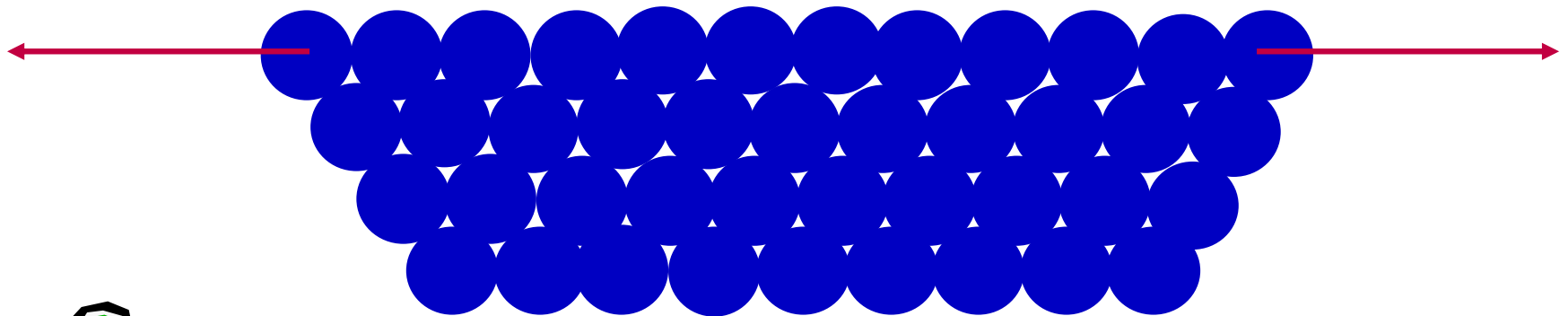
Επέκταση (διαστολή) της διαφασικής επιφάνειας



28 March 2024

Αιωρήματα & Γαλακτώματα

Επέκταση (διαστολή) της διαφασικής επιφάνειας



28 March 2024

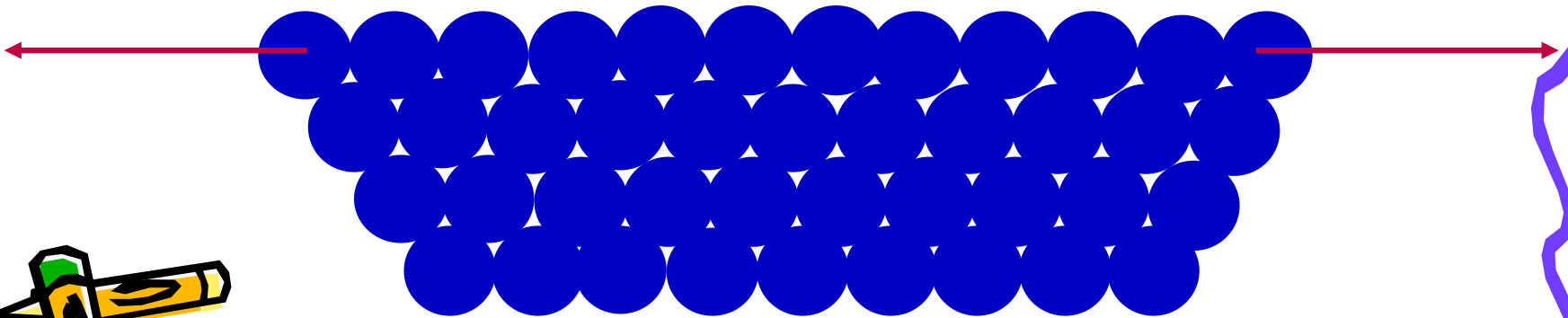
Αιωρήματα & Γαλακτώματα

38

Επέκταση (διαστολή) της διαφασικής επιφάνειας



W = έργο για την αύξηση της επιφάνειας
 ΔA = μεταβολή της επιφάνειας



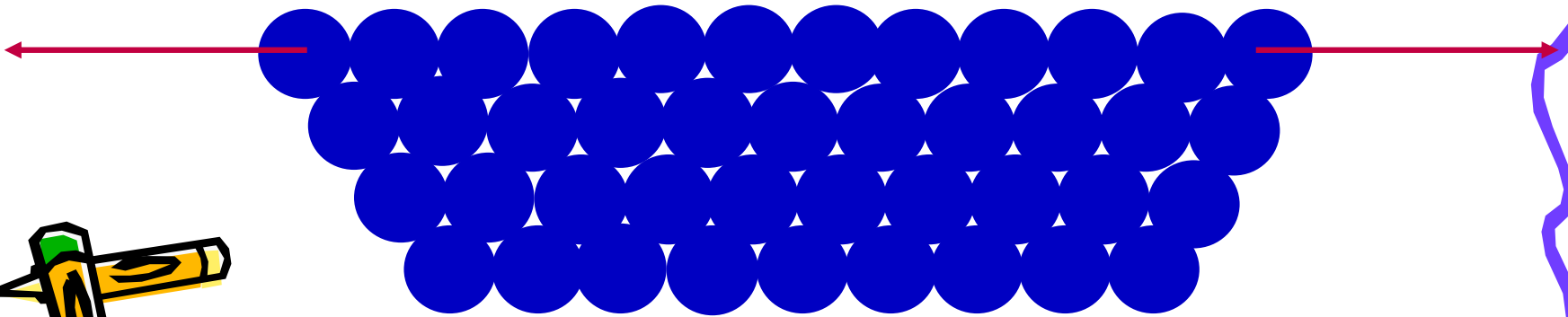
Επέκταση (διαστολή) της διαφασικής επιφάνειας



$$W = \Delta G = \gamma \Delta A$$

ΔG = μεταβολή ελεύθερης ενέργειας

γ = επιφανειακή ή διεπιφανειακή τάση



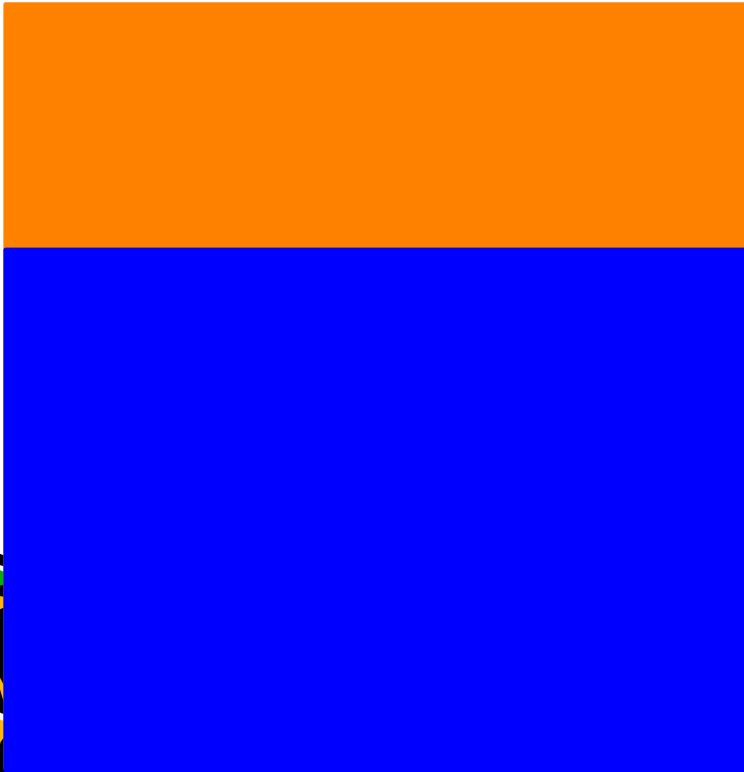
Διαστάσεις επιφανειακής τάσης

$$\gamma = \Delta G / \Delta A = \text{erg/cm}^2 = \text{dyne/cm}$$

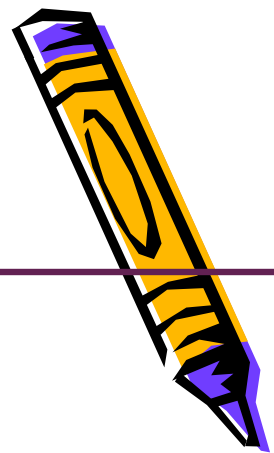


Συστήματα Υγρού-Υγρού

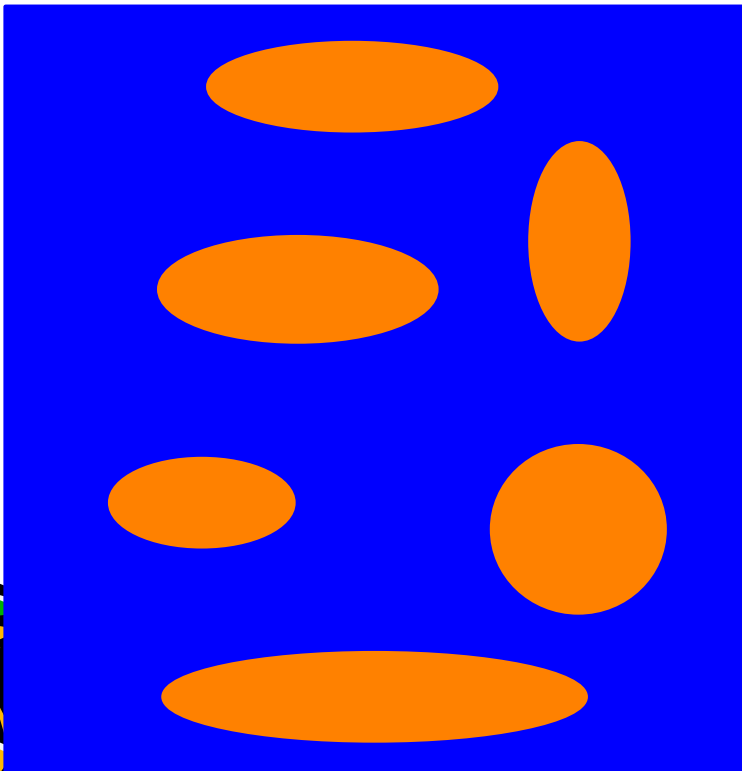
- Λάδι και νερό



Συστήματα Υγρού-Υγρού



- Λάδι και νερό



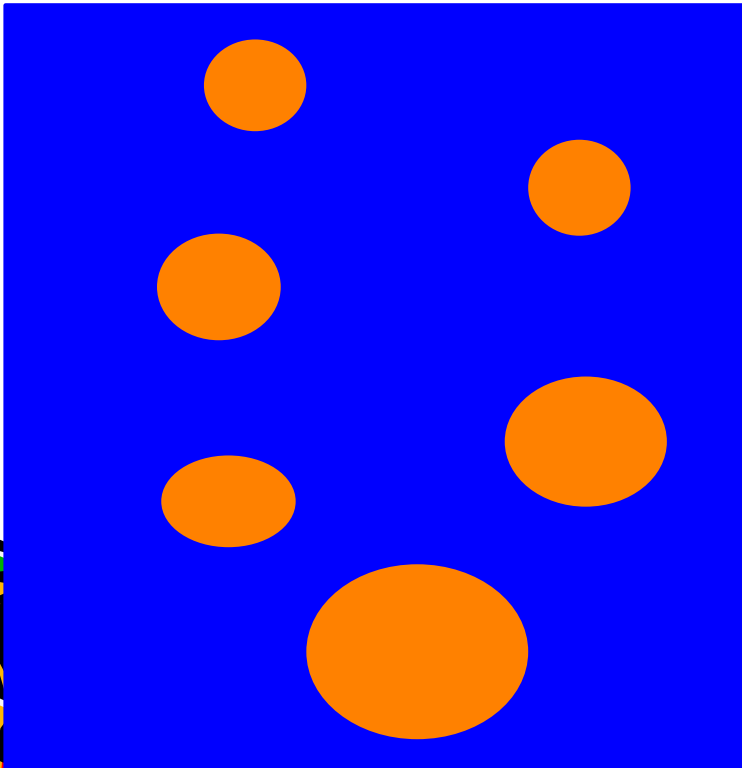
Ανάδευση
προκαλεί
ανάμιξη του
λαδιού στο
νερό.



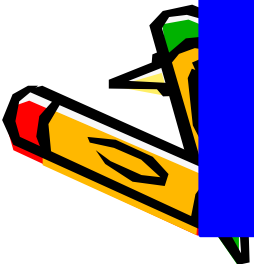
Συστήματα Υγρού-Υγρού



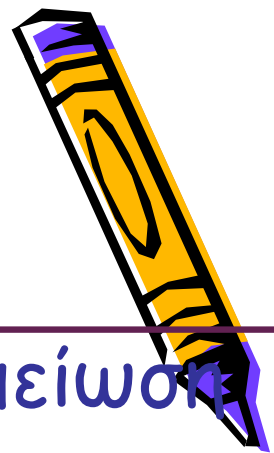
- Όταν σταματήσει η ανάδευση, η τάση για μείωση της επιφανειακής ενέργειας οδηγεί στον σχηματισμό :



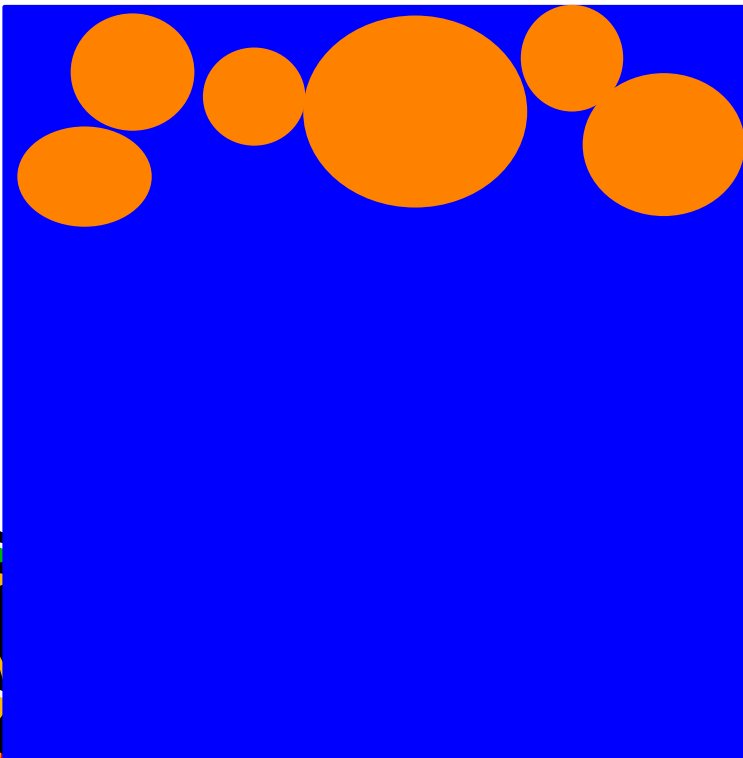
1. Σφαιρικού σχήματος σταγονιδίων ελαίου



Συστήματα Υγρού-Υγρού



- Όταν σταματήσει η ανάδευση, η τάση για μείωση της επιφανειακής ενέργειας οδηγεί στον σχηματισμό :

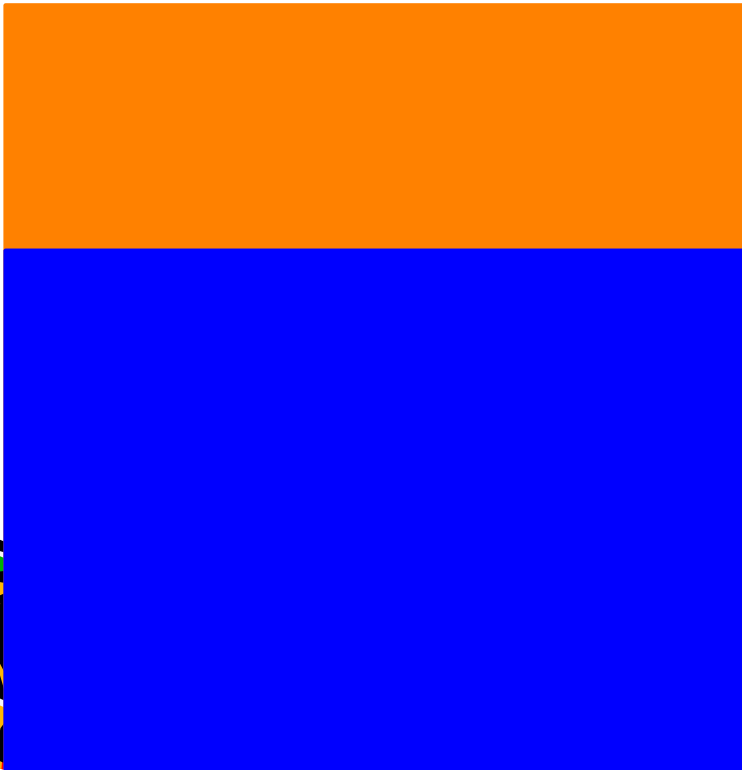


1. Σφαιρικού σχήματος σταγονιδίων ελαίου
2. Συγχώνευση των σφαιρικού σχήματος σταγονιδίων

Συστήματα Υγρού-Υγρού

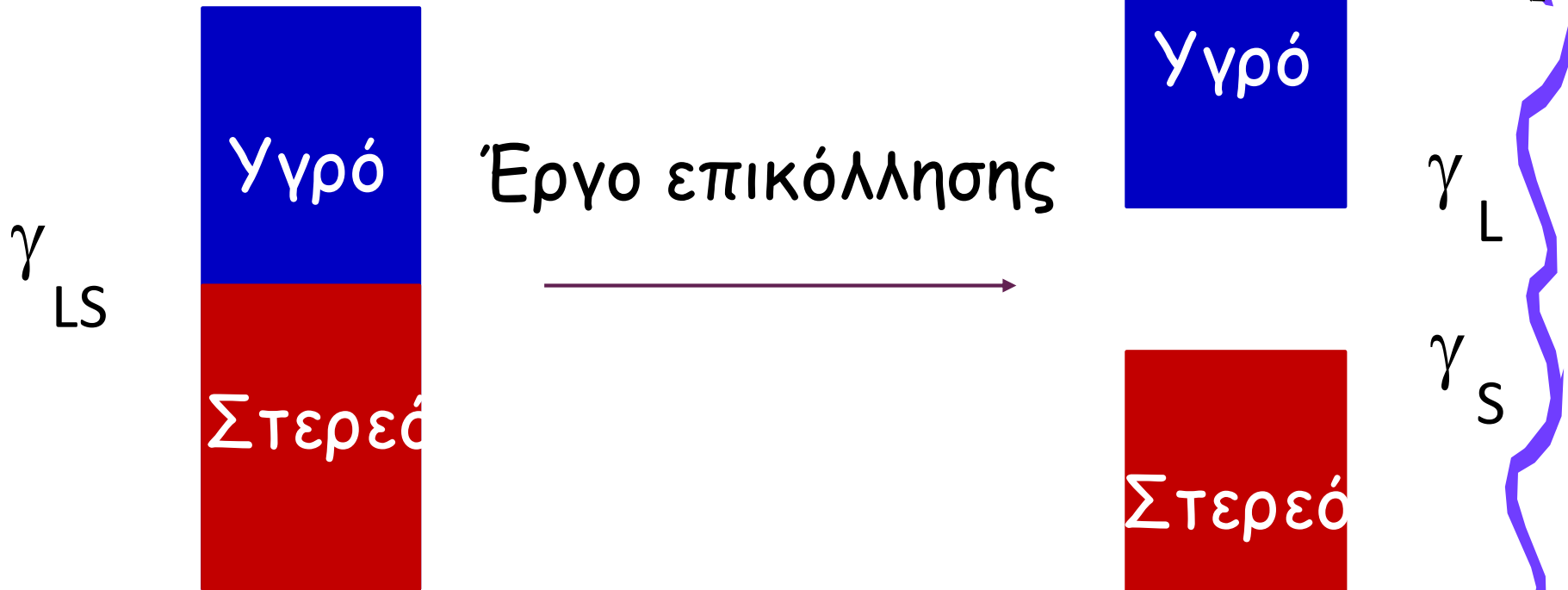
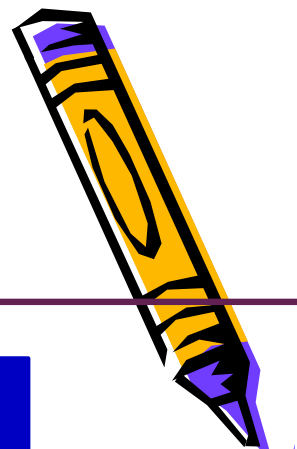


- Νερό και λάδι



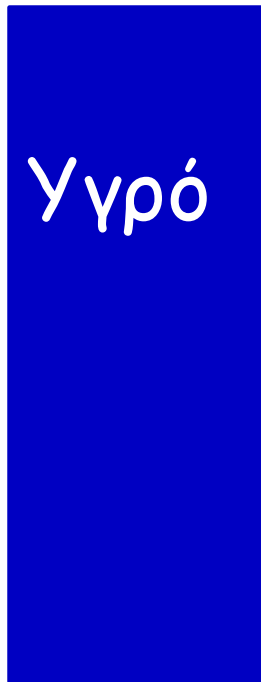
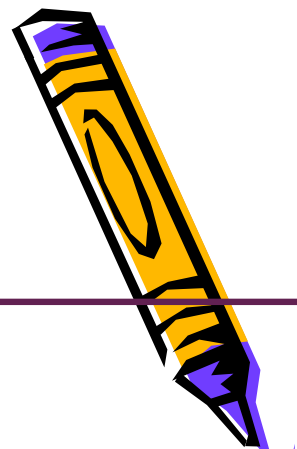
Για την σταθεροποίηση ενός γαλακτώματος, μειώνουμε την ελεύθερη ενέργεια με μείωση της διεπιφανειακής τάσης.

Συστήματα Υγρού-Υγρού



$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$$

Έργο συνοχής



Έργο συνοχής



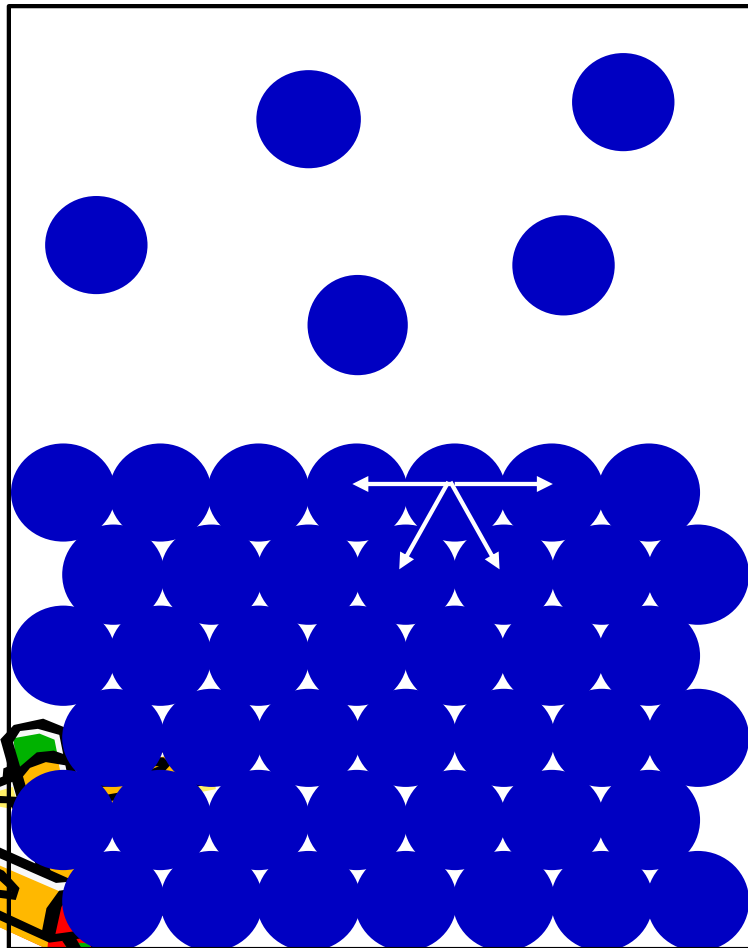
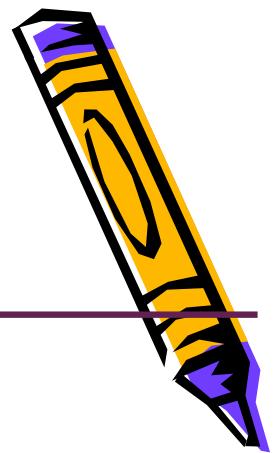
γ_L

γ_L

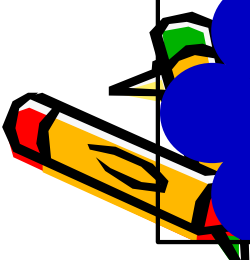


$$W_c = \gamma_L + \gamma_L = 2 \gamma_L$$

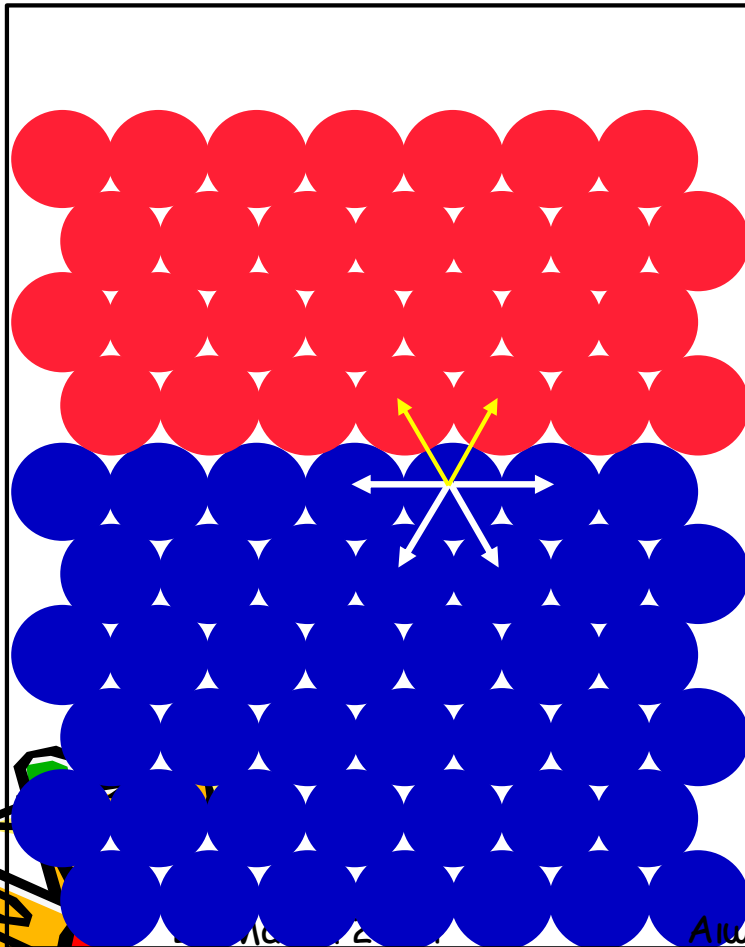
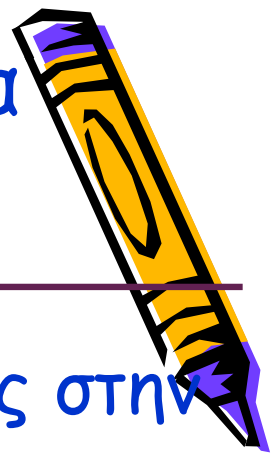
Μοριακές δυνάμεις στην διεπιφάνεια Υγρού/Ατμού



Δυνάμεις διασποράς στην διεπιφάνεια. Λόγω της μικρής πυκνότητας της αέριας φάσης δεν υπάρχουν μόρια αρκετά κοντά ώστε να αλληλεπιδράσουν.

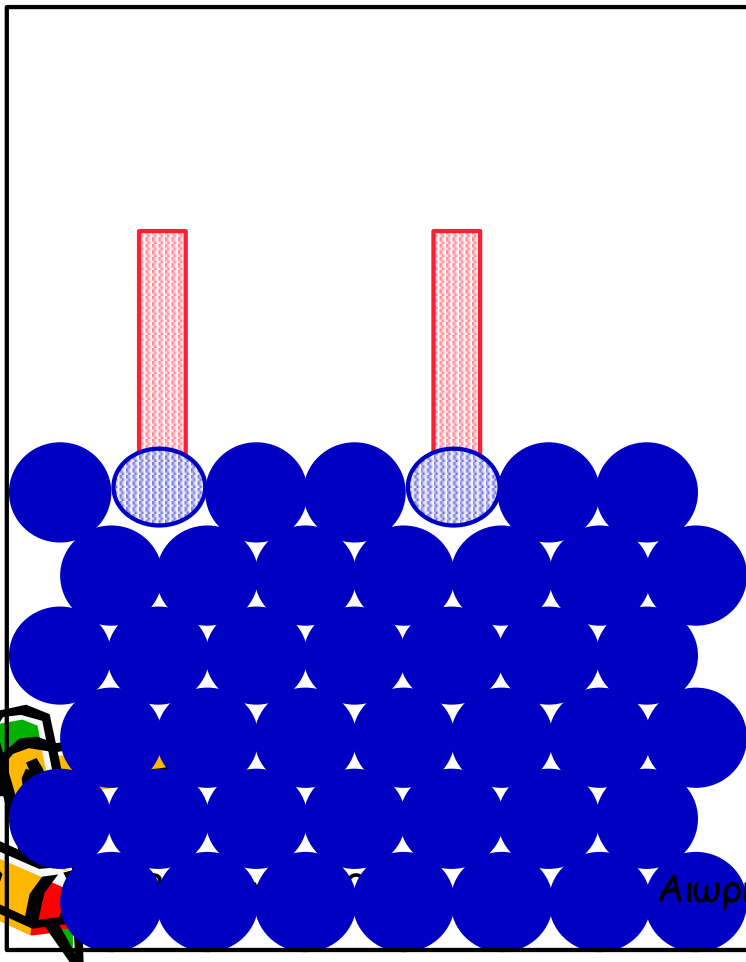
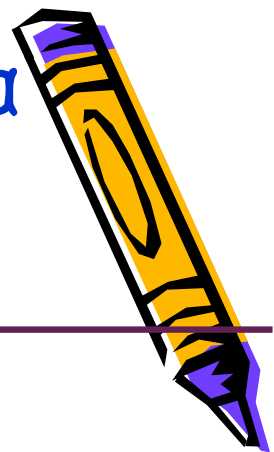


Μοριακές δυνάμεις στην διεπιφάνεια Υγρού/Ατμού



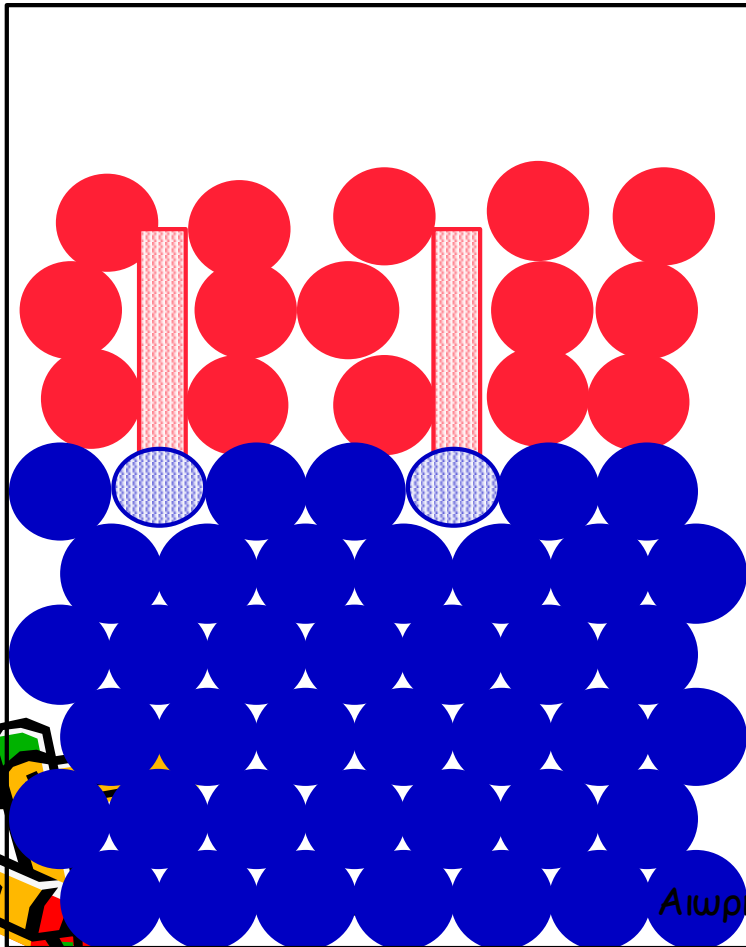
Δυνάμεις διασποράς στην διεπιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα της γειτονικής υγρής φάσης, τόσο πλησιέστερα βρίσκονται τα μόρια τα οποία και μπορούν ως εκ τούτου να αλληλεπιδράσουν. Μείωση της έλξης στο εσωτερικό των μορίων

Μοριακές δυνάμεις στην διεπιφάνεια Υγρού/Ατμού



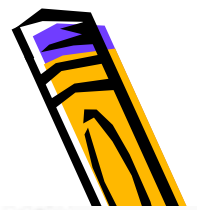
Τα αμφίφιλα μόρια
εντοπίζονται στην
διεπιφάνεια και μειώνουν
την διαφορά μεταξύ των
δύο φάσεων.

Μοριακές δυνάμεις στην διεπιφάνεια Υγρού/Ατμού

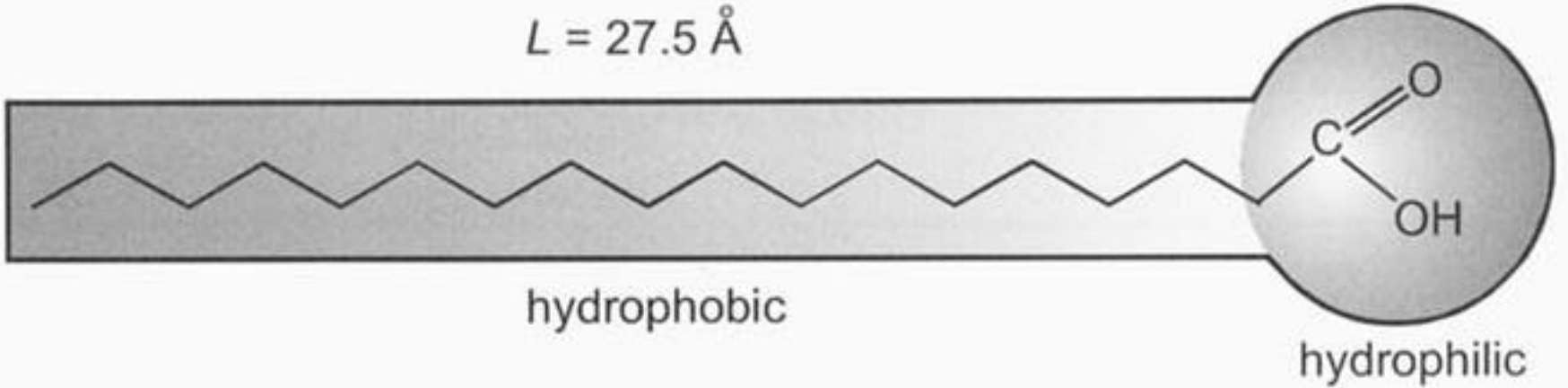


Τα αμφίφιλα μόρια
εντοπίζονται στην
διεπιφάνεια και μειώνουν
την διαφορά μεταξύ των
δύο φάσεων.

Τασιενεργές ενώσεις



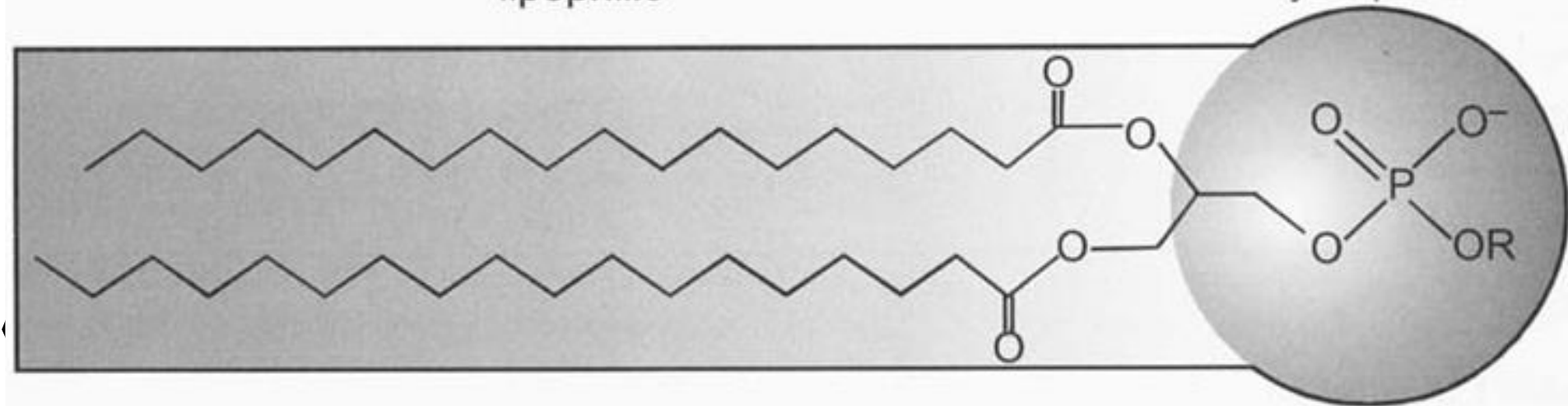
$$L = 27.5 \text{ \AA}$$



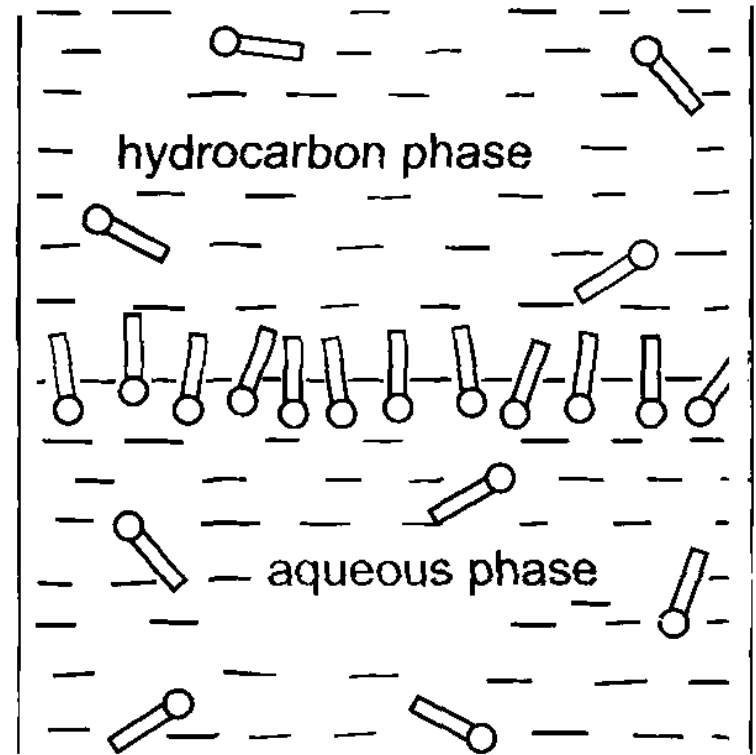
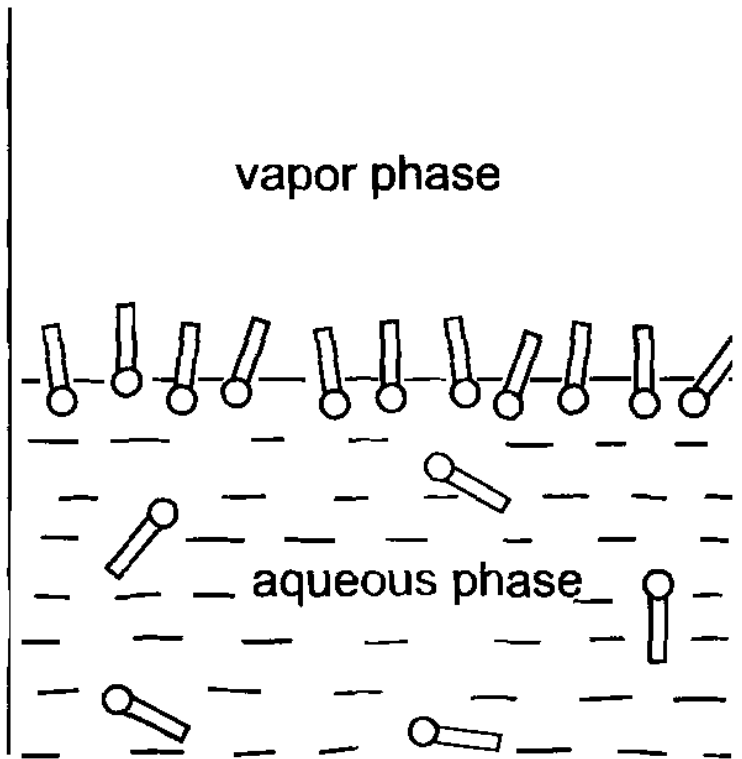
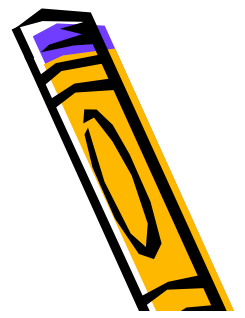
Στεατικό (Stearic) Οξύ, $C_{17}H_{35}COOH$

lipophilic

hydrophilic



Οι τασιενεργές ουσίες στη διαφασική επιφάνεια





- Λόγω της συγκέντρωσης των τασιενεργών ουσιών στις διαφασικές επιφάνειες, υπάρχει τάση αύξησης της επιφάνειας λόγω της επιφανειακής ή διεπιφανειακής πίεσης.
- Η τάση αυτή, αντισταθμίζεται από την επιφανειακή τάση, γ_0 , επειδή για την αύξηση της επιφάνειας πρέπει να γίνει έργο ($W = \gamma dA$).
- Η προσθήκη της τασιενεργού ουσίας, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής τάσης γ

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \quad \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right]$$

γ_0 : Surface tension in the absence of tenside

γ : Surface tension in the presence of tenside

π : Surface pressure of the tenside, i.e. film pressure

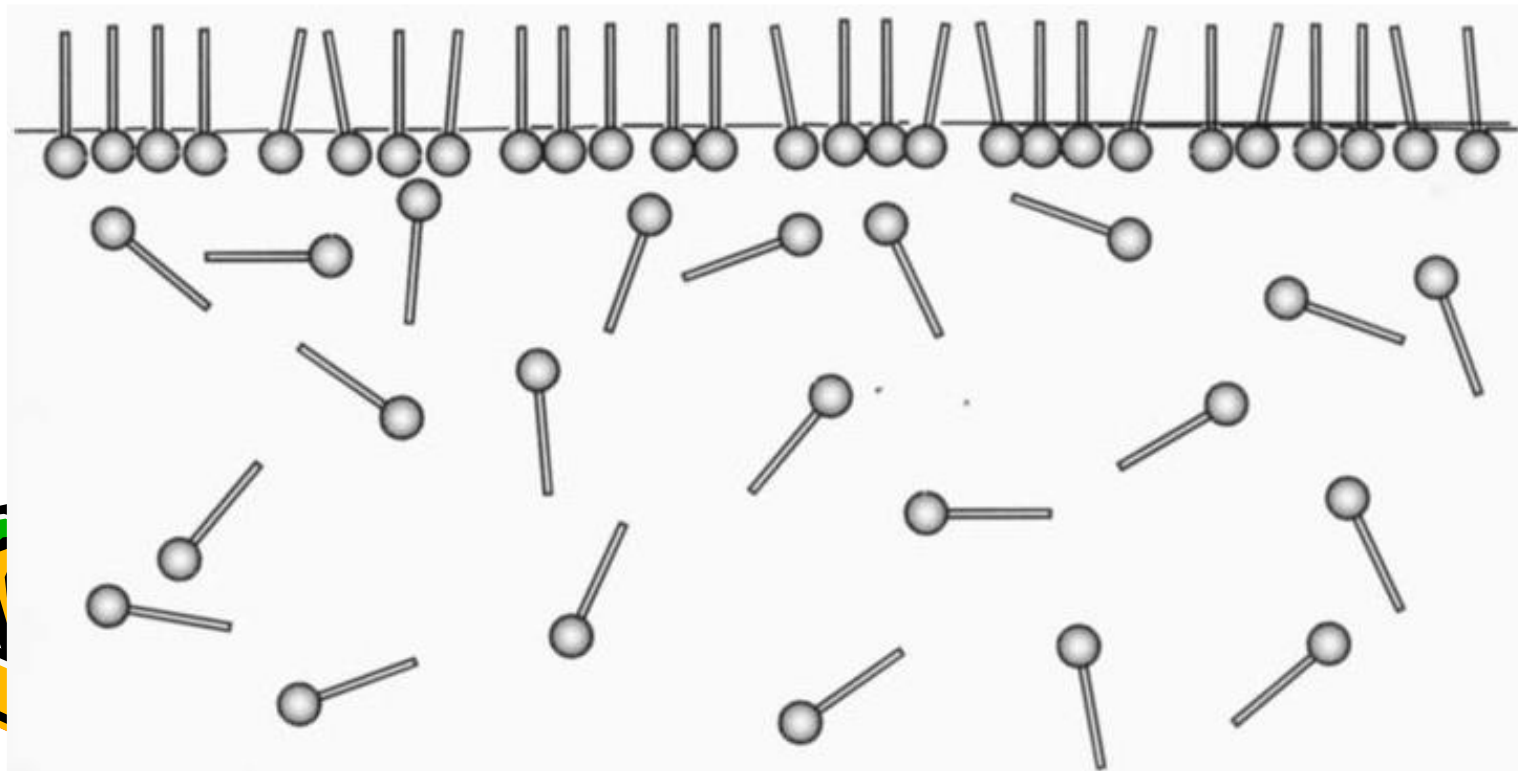


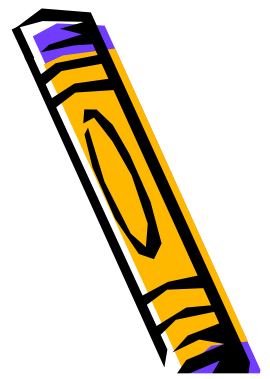
Η επιφανειακή πίεση, π , θα είναι συνεπώς:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

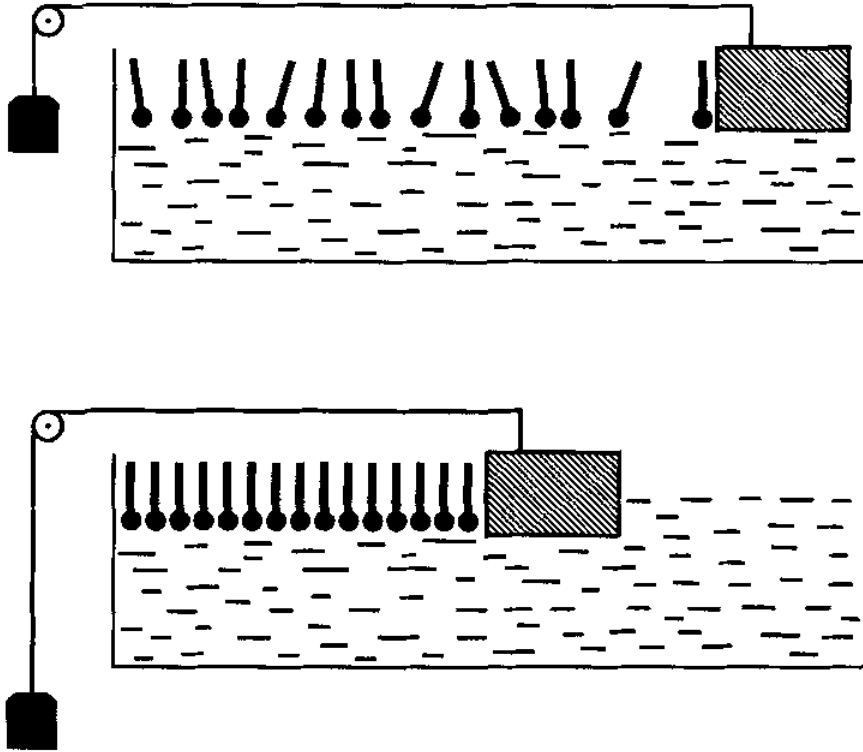
Αν $\pi \geq \gamma_0$, λαμβάνει χώρα αυθόρμητη γαλακτωματοποίηση.

Σε επαρκώς υψηλές συγκεντρώσεις, οι τασιενεργές ουσίες σχηματίζουν μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του υγρού.

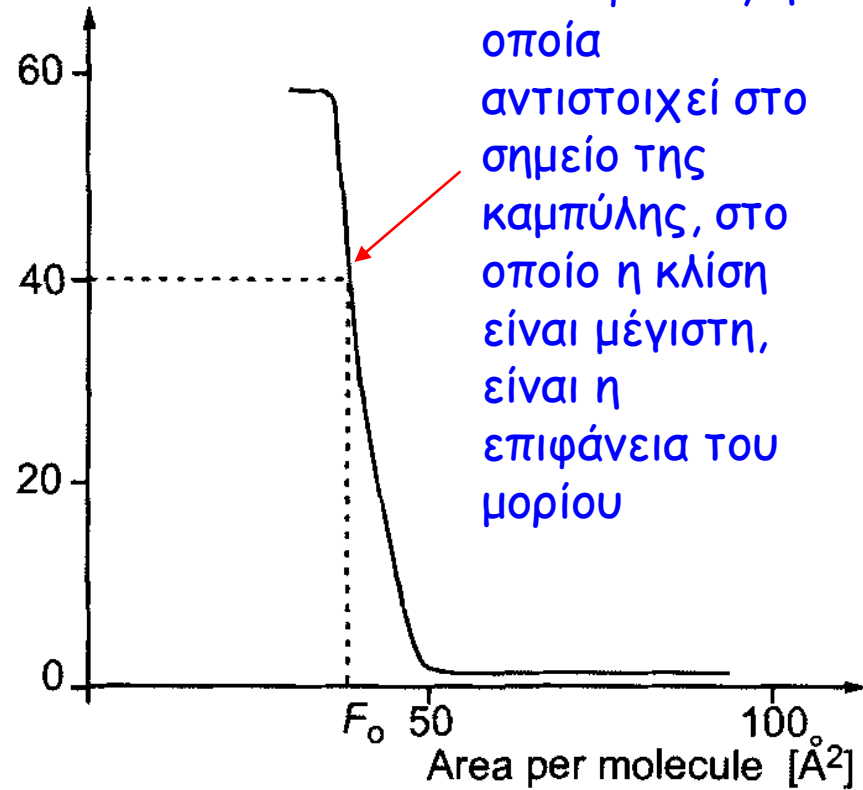




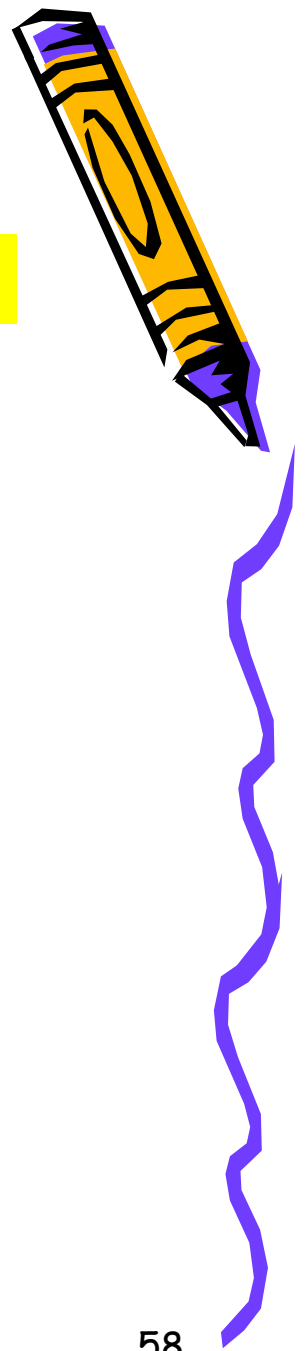
Το στρώμα αυτό, είναι δυνατό να συμπιεσθεί στο λεγόμενο ζυγό Langmuir.



π [dyn/cm]

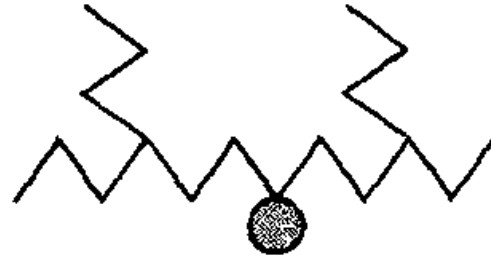


- ❖ Οι τασιενεργές ουσίες, διακρίνονται σε ιοντικές (κατιοντικές και ανιοντικές), μη ιοντικές και αμφοτεροϊοντικές (zwitterionic).
- ❖ Κατά κύριο λόγο, χρησιμοποιούνται ως παράγοντες διαβροχής, απορρυπαντικά, αφριστικά και ως γαλακτωματοποιητές.
- ❖ Η διάκριση μεταξύ γαλακτωματοποιτών και μέσων διασποράς (dispersants) δεν είναι εύκολη και ποικίλλει ανάλογα με τη χημική του σύσταση.
- ❖ Η σχέση μεταξύ μοριακής δομής και αποτελέσματος (δράσεως) των τασιενεργών φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Παράγοντες
διαβροχής
(διαβροχοποιη
τές)

Αλυσίδα με διακλαδώσεις και μια κοινή υδρόφιλη
κεφαλή



Μικρού μήκους υδρόφοβη αλυσίδα με υδρόφιλη
απόληξη



Αφριστικοί
παράγοντες

Μέσου μήκους υδρόφοβη αλυσίδα με υδρόφιλη
απόληξη

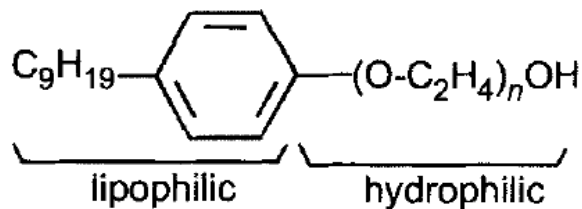


Απορρυπαντικό

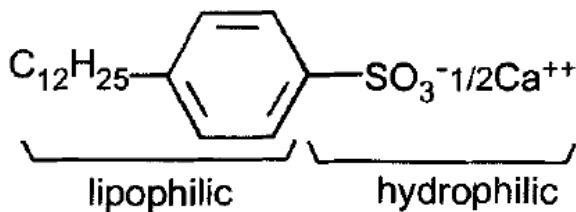
Μεγάλου μήκους υδρόφοβη αλυσίδα με υδρόφιλη
απόληξη



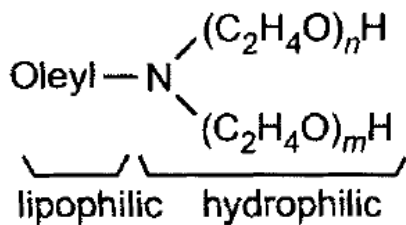
ΚΥΡΙΟΤΕΡΟΙ ΤΥΠΟΙ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΩΝ



nonionic emulsifier

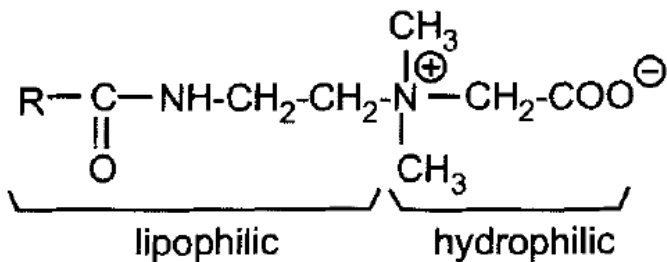


anionic emulsifier



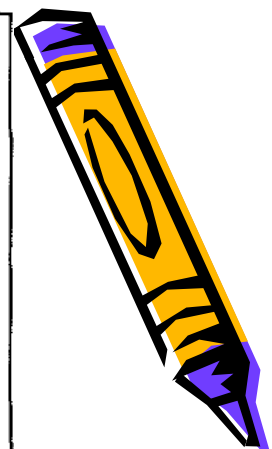
cationic emulsifier

$n, m = 1 - 40$



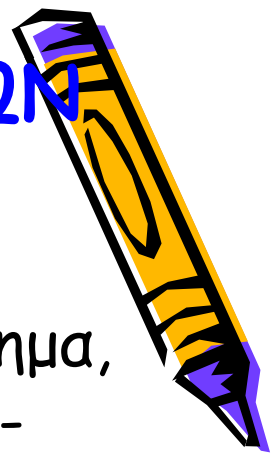
amphoteric (zwitterionic) emulsifier

R = Alkyl C₇ - C₁₇



□ ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

- Η κλίμακα Griffin, αποτελεί το επιτυχέστερο σύστημα, και βασίζεται στην έννοια του ισοζυγίου υδρόφιλων-υδρόφοβων (HLB).
- Κάθε γαλακτωματοποιητής χαρακτηρίζεται από αδιάστατο αριθμό, ο οποίος λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 20:
- Τιμές μεταξύ 0 - 9: ελαιοδιαλυτοί, υδρόφοβοι γαλακτωματοποιητές
- Τιμές μεταξύ 11 - 20: υδατοδιαλυτοί, υδρόφιλοι γαλακτωματοποιητές



Name	Chemical name	Type	HLB
Span 85	sorbitan trioleate	N	1.8
Tegin 0	glycerin mono/dioleate	N	3.3
Span 80	sorbitan monooleate	N	4.3
Brij 72	ethoxylated stearyl alcohol (2 mol [†])	N	4.9
Catinex KB-10	ethoxylated nonylphenol	N	6.6
Triton X-35	ethoxylated octylphenol	N	7.8
* Atlox 4861 B	alkyl aryl sulfonate	A	8.6
* Eumulgin RT20	ethoxylated technical castor oil	N	9.6
* Tween 85	ethoxylated sorbitan trioleate	N	11
* Igepal CA-630	ethoxylated nonylphenol (9 mol [†])	N	12.8
* Atlox 4851B	mixture of nonionic and anionic	N/A	13.2
* Synperonic OP11	ethoxylated octylphenol (11 mol [†])	N	14
* Synperonic NP15	ethoxylated nonylphenol (15 mol [†])	N	15
* Renex 720	ethoxylated C ₁₃ –C ₁₅ alcohols	N	16.2
*	Na oleate	A	18
Myrj 59	polyethoxyethanol(100) stearate	N	18.8
Ethomeen T/25	ethoxylated stearamine	C	19.3
	Na lauryl sulfate (pure)	A	40

* emulsifier for o/w emulsions

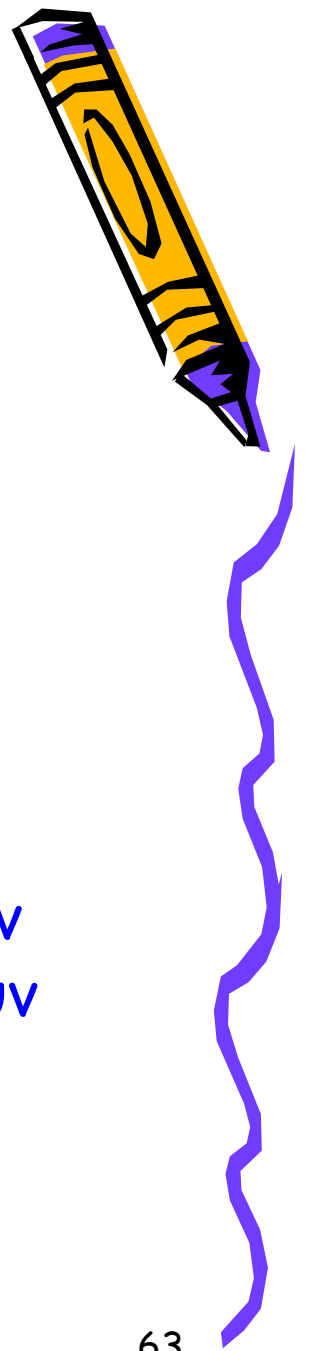
N nonionic

A anionic

C cationic

† number of moles of ethylene oxide per mole of tenside





- ❖ Γαλακτωματοποιητές με τιμή δείκτη HLB 10, λέγεται ότι είναι ισοσταθμισμένοι υδροφιλικώς-λιποφιλικώς
- ❖ Ο γαλακτωματοποιητής προσανατολίζεται κατά τρόπο ώστε η υδρογονανθρακικές αλυσίδες βυθίζονται στην ελαϊκή φάση και οι υδροφιλικές ομάδες στην υδατική.
- ❖ Κατά την εφαρμογή της έννοιας του HLB στα ιοντικά τασιενεργά , η περαιτέρω διάσταση έχουν ως αποτέλεσμα οι τιμές του HLB να υπερβαίνουν το 20. Το δωδεκυλικό θειικό νάτριο π.χ. έχει τιμή HLB 40.



Το σύστημα HLB



HLB = Hydrophile-Lipophile Balance

Στο σύστημα Griffin αντιστοιχεί σε κάθε τασιενεργό ουσία, μια τιμή του HLB (από 1 - 20) βάσει του υδρόφιλου μέρους του μορίου της.

Η ανάπτυξη του συστήματος HLB από τον Griffin έγινε για μη ιοντικές ενώσεις, όπως οι εστέρες λιπαρών οξέων, πολυγλυκολικών αιθέρων των πολυολών, τα λιπαρά οξέα, οι λιπαρές αλκοόλες κ.τ.λ. και ακολούθως έγινε η επεξεργασία τους ώστε να συμπεριληφθούν και άλλες τασιενεργοί ουσίες.



	HLB value	Application
lipophilic	0 – 3	defoamers
↓	3 – 8	w/o emulsions
	7 – 9	wetting agents
	8 – 18	o/w emulsions
	11 – 15	detergents
	hydrophilic	15 – 18

Πληκτρολογήστε την εξίσωση εδώ.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΙΜΗΣ HLB

$$\text{Τιμή HLB} = \frac{\text{Γραμμομοριακή μάζα υδρόφιλου τμήματος}}{\text{Γραμμομοριακή μάζα γαλακτωματοποιητη}} \times 20 = \frac{M_H}{M} \times 20$$



➤ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ HLB:

• Εξίσωση Griffin :

$$HLB = 20 \times \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

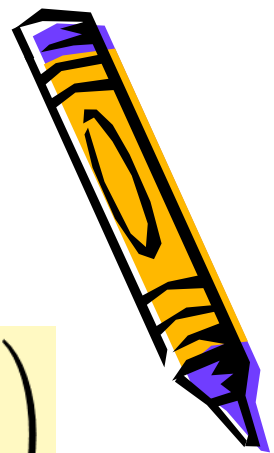
Όπου

S

Αριθμός
σαπωνοποίησης του
εστέρα

A

• Αριθμός οξύτητας του
λιπαρού οξέος



➤ Υπολογισμός HLB:

• Εξίσωση Davis: $HLB =$

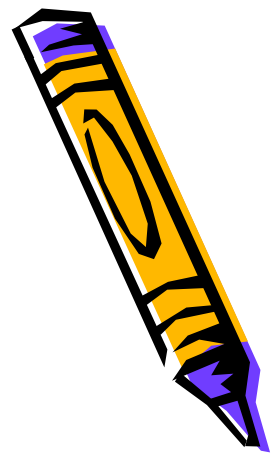
$$H.G.N - L.G.N + 7 \text{ Όπου}$$

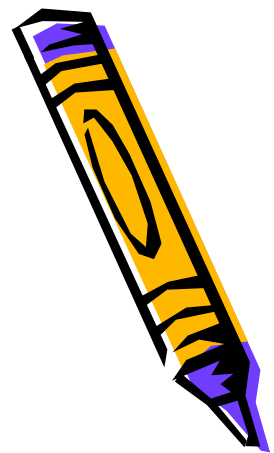
H.G.N

• Αριθμός υδρόφιλων ομάδων

L.G.N

• Αριθμός λιπόφιλων ομάδων





- Στην περίπτωση μίγματος γαλακτωματοποιητών, ο HLB είναι το άθροισμα των επιμέρους αριθμών
- $HLB_{Mi} = HLB_1 \cdot g_1 + HLB_2 \cdot g_2 + \dots$
- g_1, g_2, \dots Τα κλάσματα μάζας των συστατικών
- Διόρθωση των τιμών HLB για ιοντικούς γαλακτωματοποιητές και πολυγλυκολικών αιθέρων:

$$HLB = 20 \times \frac{M_H}{M} + C$$





Emulsifier	C
aliphatic polyglycol ethers	-1.2
aromatic polyglycol ethers with one alkyl group	-1.9
aromatic polyglycol ethers with two alkyl groups	-4.4
ethanolamine salts of <i>n</i> -dodecylbenzenesulfonic acid	+2.1
sodium salts of <i>n</i> -alkyl sulfonates	+5.5
sodium salts of <i>n</i> -alkyl sulfates	+6.0

Για τα ιοντικά τασιενεργά

$$HLB = 7 + \sum H + \sum L$$





Hydrophilic groups		Lipophilic groups	
group	H value	group	L value
NaSO ₄ -	38.7	-CH<	0.47
KOOC-	21.1	-CH ₂ -	0.47
NaOOC-	19.1	-CH ₃ -	0.47
HOOC-	2.1	-CF ₂ -	0.87
HO- (free)	1.9	-CF ₃	0.87
-O-	1.3	benzene ring	1.66
-OH... (sorbitan ring)	0.5	-(CH ₂ CHCH ₃ O)-	0.11
N (tertiary amine)	9.4		
ester (free)	2.4		

Examples:

oleic acid C ₁₇ H ₃₃ COOH	$7 + 2.1 - (17 \cdot 0.47) = 1.1$
Na oleate	$7 + 19.1 - (17 \cdot 0.47) = 18.1$
sorbitol monooleate	$7 + (5 \cdot 1.9) - (17 \cdot 0.47) = 8.5$
Na lauryl sulfate	$7 + 39 - (12 \cdot 0.47) = 40$
propylene glycol monolaurate	$7 + 1.9 - (12 \cdot 0.47) = 3.3$



Ο δείκτης HLB είναι εμπειρικό μέγεθος. Οι τιμές του HLB δεν έχουν φυσική σημασία:

- Δεν επιτρέπουν την πρόβλεψη της πραγματικής σταθεροποιητικής δράσης των τασιενεργών ουσιών
- Η δομή και η σύσταση της ελαϊκής και της υδατικής φάσης δεν λαμβάνονται υπόψη (π.χ. η παρουσία ηλεκτρολυτών);
- Αν υπάρχουν πολλές πολικές ομάδες στο μόριο οι σχετικές τους θέσεις δεν λαμβάνονται υπόψη
- Η διαχείριση μιγμάτων τασιενεργών ουσιών δεν είναι δυνατό να γίνει με προσθετικό τρόπο.

Η ανάπτυξη μοντέλου με φυσική σημασία, για το χαρακτηρισμό των γαλακτωματοποιητών ως προς τον είδος του γαλακτώματος και της σταθερότητάς του είναι δυνατή, βάσει του τρόπου με τον οποίο γίνεται η ρόφηση (των τασιενεργών στη διεπιφάνεια)



Το είδος (η χημική δομή) του γαλακτωματοποιητή παίζει ρόλο στο είδος του σχηματιζόμενου γαλακτώματος και στην ποιότητά του

