

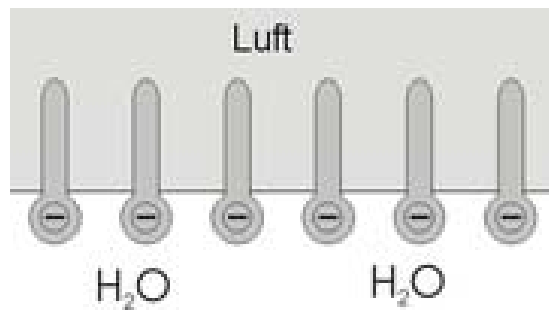
Tenside (*lat. tendere = spannen*) sind grenzflächenaktive Substanzen. In der Regel sind Tenside amphiphile Verbindungen, d. h. sie tragen sowohl polare (hydrophile bzw. lipophobe) als auch unpolare (hydrophobe bzw. lipophile) Gruppen. Ihre beiden wichtigsten Eigenschaften sind die **Adsorption an Grenzflächen** und die **Aggregation (Mizellenbildung) in der Volumenphase**.

Andere Ausdrücke für grenzflächenaktive Substanzen:

Detergentien (*lat. detergere = abwischen*)

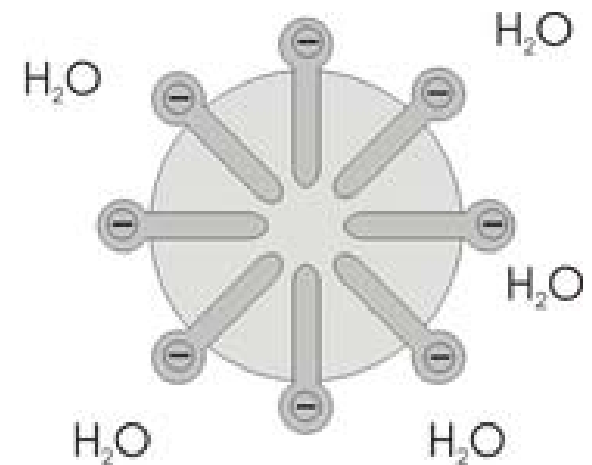
Amphiphile

Surfactants (*engl. surface active agents*)



Adsorption an Grenzflächen

Aggregation in der Volumenphase

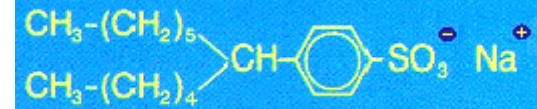


Tensidklasse

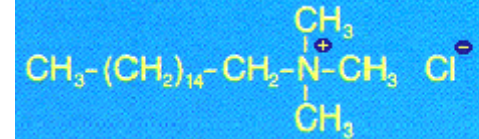
Modell

Bespiel

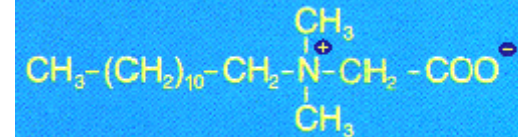
Anionische Tenside



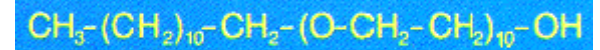
Kationische Tenside



Amphotere Tenside
(zwitterionische Tenside)



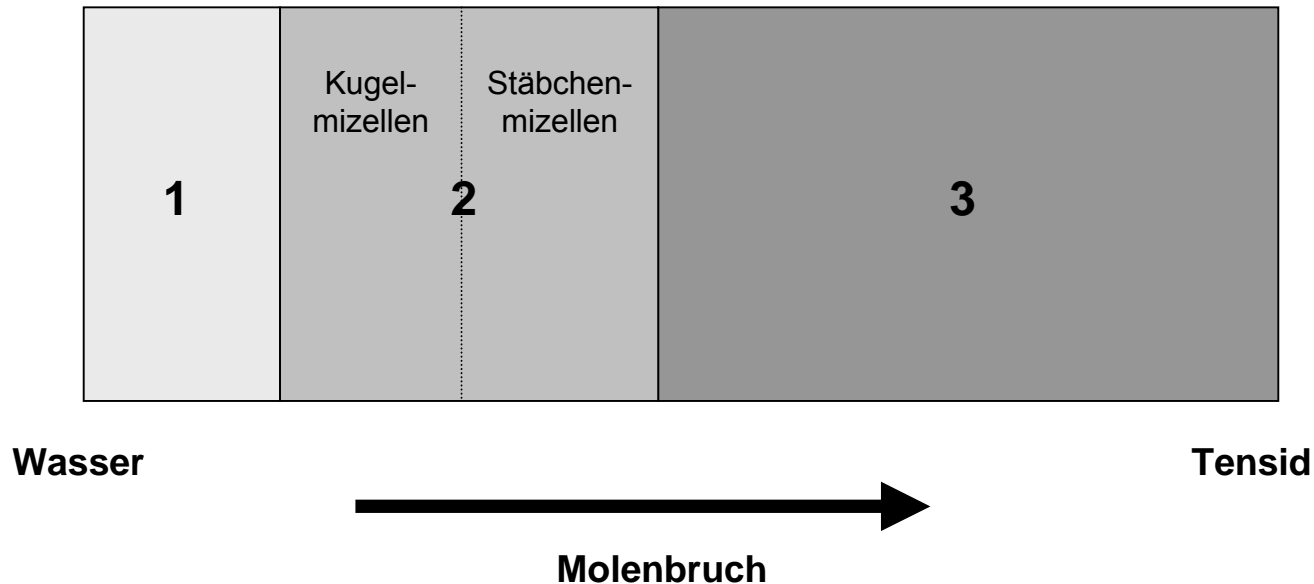
Nichtionische Tenside





Tensidverbrauch

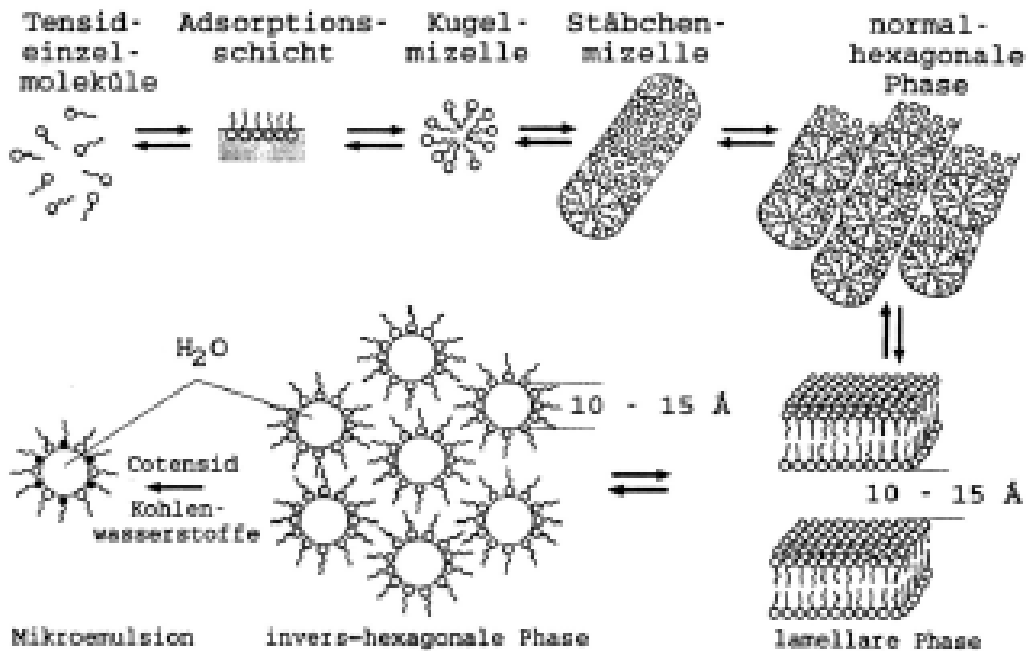
Anwendung	Menge in 10 ³ t	Anteil in %
Waschen und Reinigen	1900	42
Textilien und Fasern	750	17
Bergbau, Flotation, Erdölförderung	300	7
Kosmetik und Pharmazie	300	7
Farben, Lacke, Kunststoffe	200	4,5
Nahrungsmittelindustrie	200	4,5
Metallverarbeitung	130	3
Papierindustrie	100	2
Pflanzenschutzmittel	100	2
Bauindustrie	50	1
Leder- und Pelzindustrie	50	1
Sonstige Verwendung	400	9



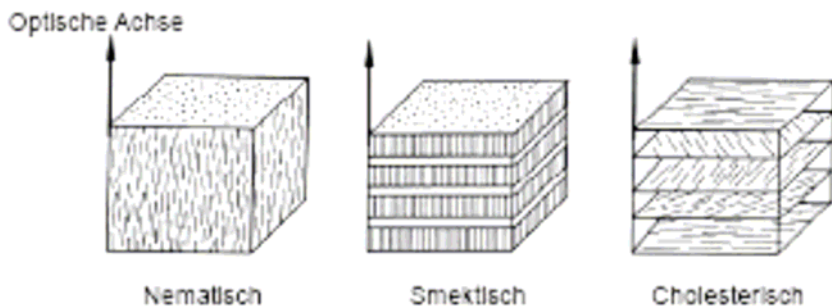
Zustandsgebiet 1: Bildung von Adsorptionsschichten, Beeinflussung von Benetzungsgleichgewichten, Schaumbildung

Zustandsgebiet 2: Bildung von Mizellen (Kugeln, Stäbchen, Disken), Solubilisierung von öartigen Fremdstoffen, Entstehung von Mikroemulsionen

Zustandsgebiet 3: Bildung von lyotropen Mesophasen, Bildung von Gelen



... von einzelnen Tensidmolekülen in Lösung über Emulsion ...



Beispiele für Überstrukturen in lyotropen Mesophasen

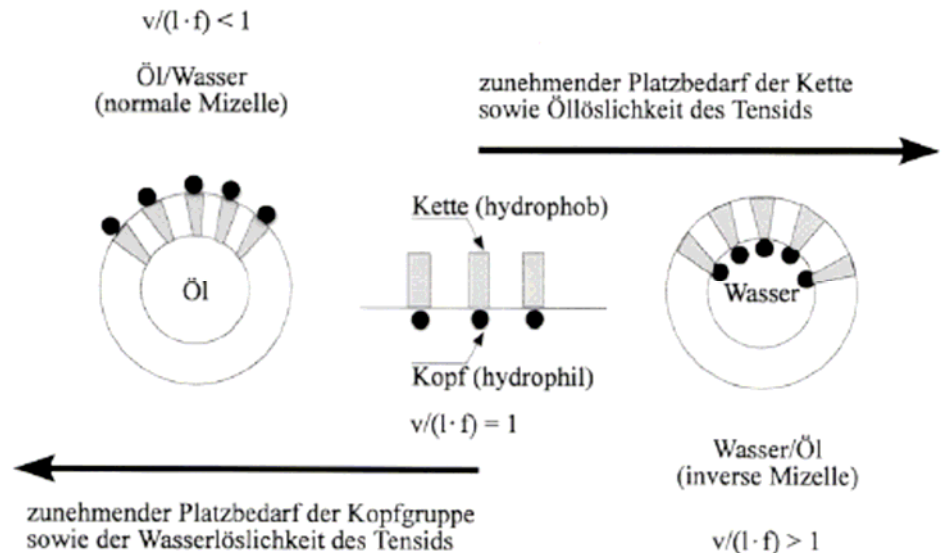
... zu lyotropen Flüssigkeitskristallen.

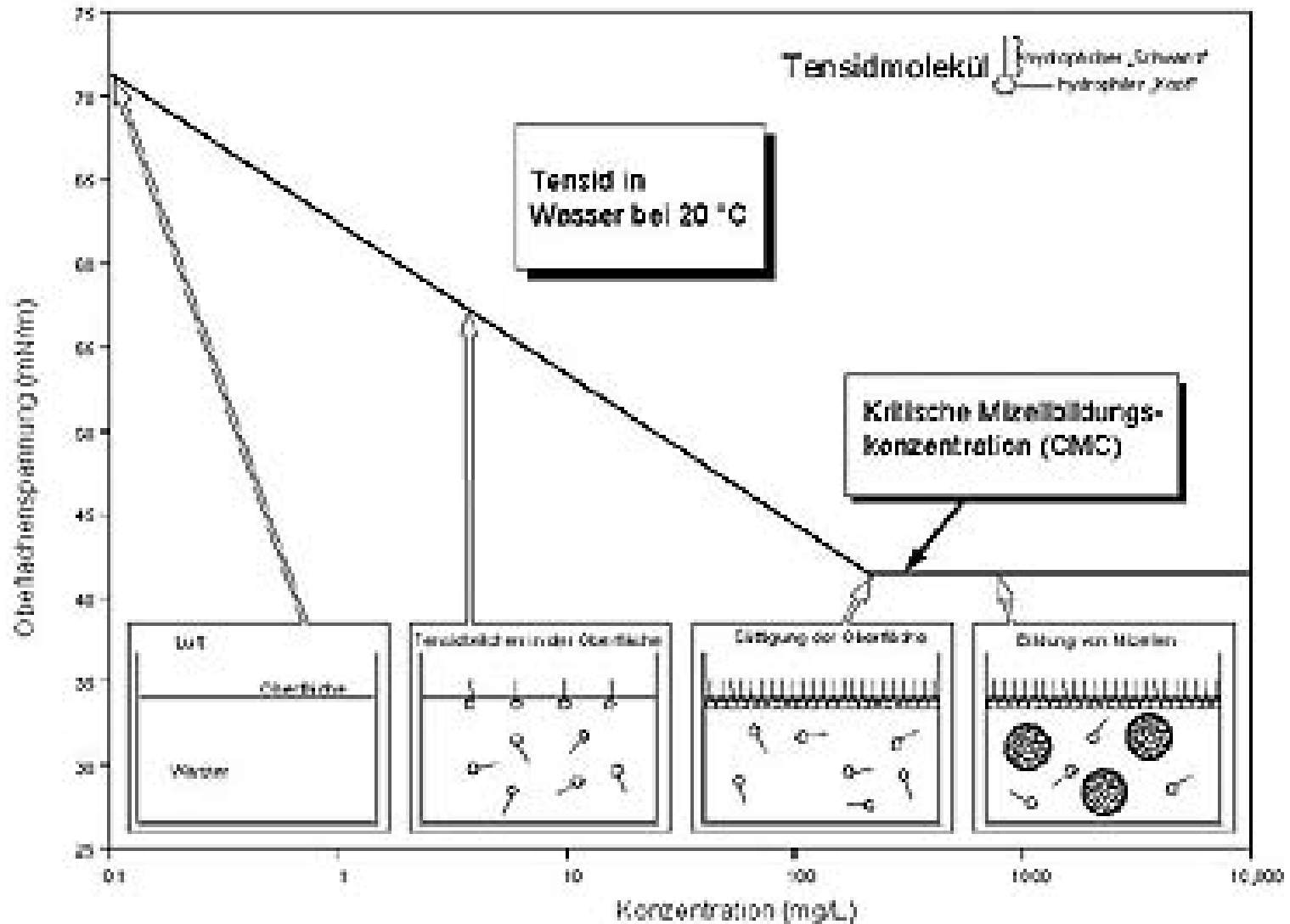
Packungsparameter p von Tensidmolekülen (sehr hilfreiche Größe bei der Beschreibung von Mikroemulsionssystemen):

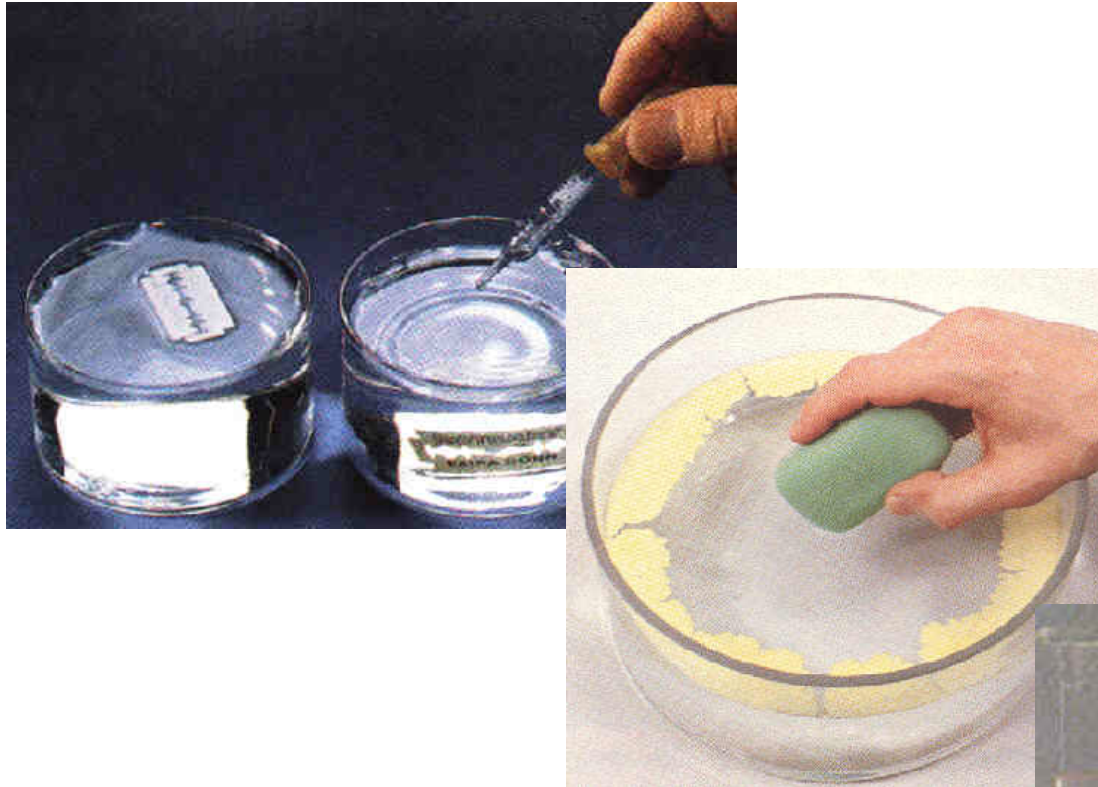
$$p = \frac{a_h}{f} = \frac{V}{l \cdot f}$$

Querschnittsfläche des Kohlenwasserstoffrestes $a_h = V/l$ (V = Volumen des Tensidmoleküls, l = Länge des hydrophoben Restes), Fläche der polaren Kopfgruppe f eines Tensidmoleküls an der Phasengrenze

$p < 1/3$	Sphärische Mizellen in Wasser
$1/3 < p < 1/2$	Stäbchenförmige Mizellen in Wasser
$1/2 < p < 2$	lamellare Phase in Wasser oder Öl
$2 < p < 3$	stäbchenförmige Mizellen in Öl
$3 < p$	sphärische Mizellen in Öl





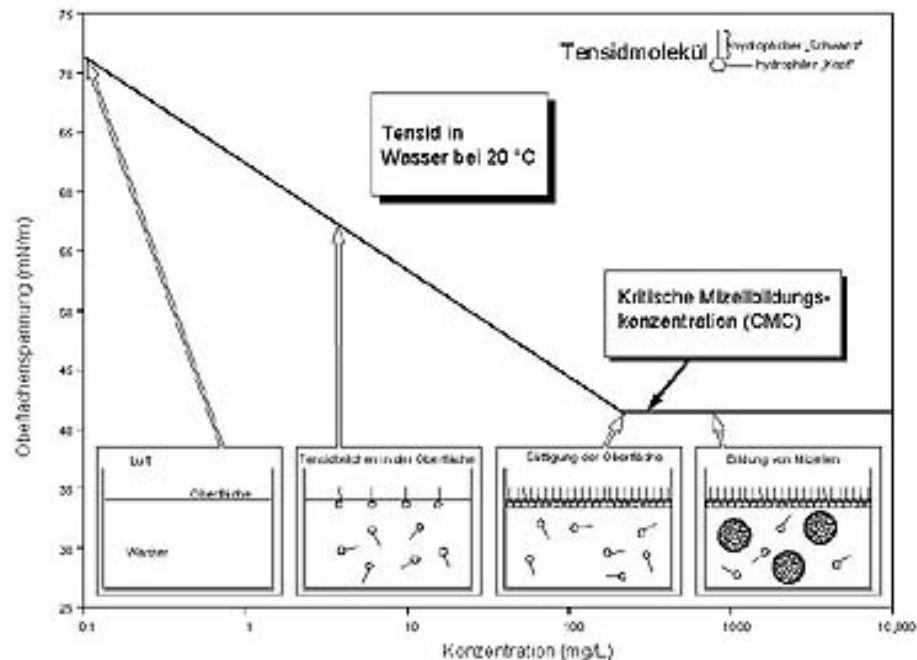


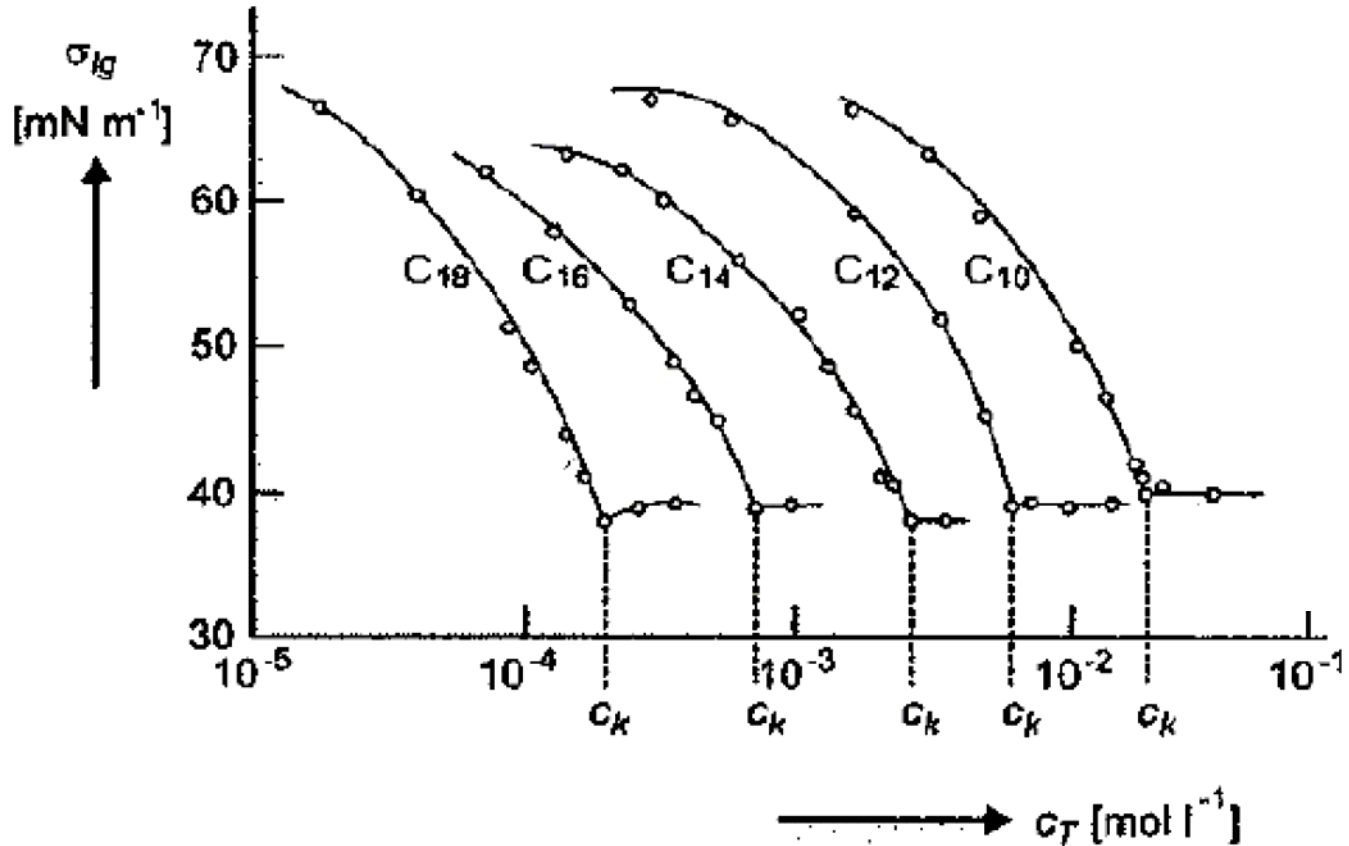
Öffnet man unter Wasser eine enghalsige, mit Öl gefüllte Flasche, so tritt das Öl trotz der geringeren Dichte nicht aus. Die Vergrößerung der Oberfläche zwischen den beiden Phasen erfordert mehr Energie, als mittels Schwerkraft zur Verfügung gestellt werden kann. Zwischen Wasser und Öl besteht offensichtlich eine große Grenzflächenspannung. Die Ursache dafür sind die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen. Wird durch Zugabe einer Seifenlösung (rechts) die Grenzflächenspannung der wässrigen Phase verringert, steigt das Öl spontan zur Oberfläche.



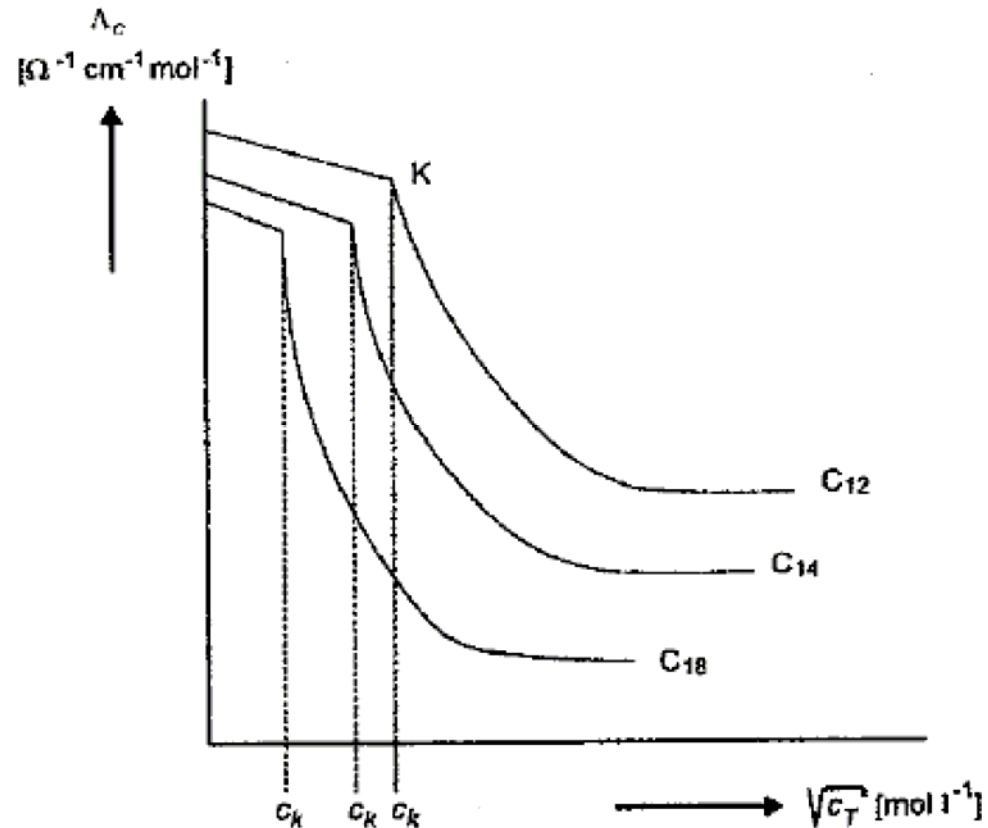
Bei einer geringen Konzentration an Tensidanionen reichern sich diese an der Wasseroberfläche an. Bei zunehmender Konzentration wird diese Grenzfläche vollständig mit einer Schicht von Seifenanionen bedeckt.

Beim Lösen weiterer Tenside liegen dann auch Tensidanionen im Innern der Lösung vor. Der hydrophobe Teils des Tensidanions versucht dabei, sich der Wechselwirkung mit dem Wasser möglichst zu entziehen und es kommt zur Ausbildung von Mizellen. Die Mizellen sind Teilchenverbände unterschiedlicher Form, die sich aus 50 bis 1000 Tensidanionen bilden. Innerhalb der Mizelle ordnen sich die Tensidanionen so an, dass die hydrophoben Gruppen in das Innere der Mizelle weisen und durch Van-der-Waals-Kräfte stabilisiert werden. Die hydrophilen Gruppen sind den Wassermolekülen in der Lösung zugewandt.

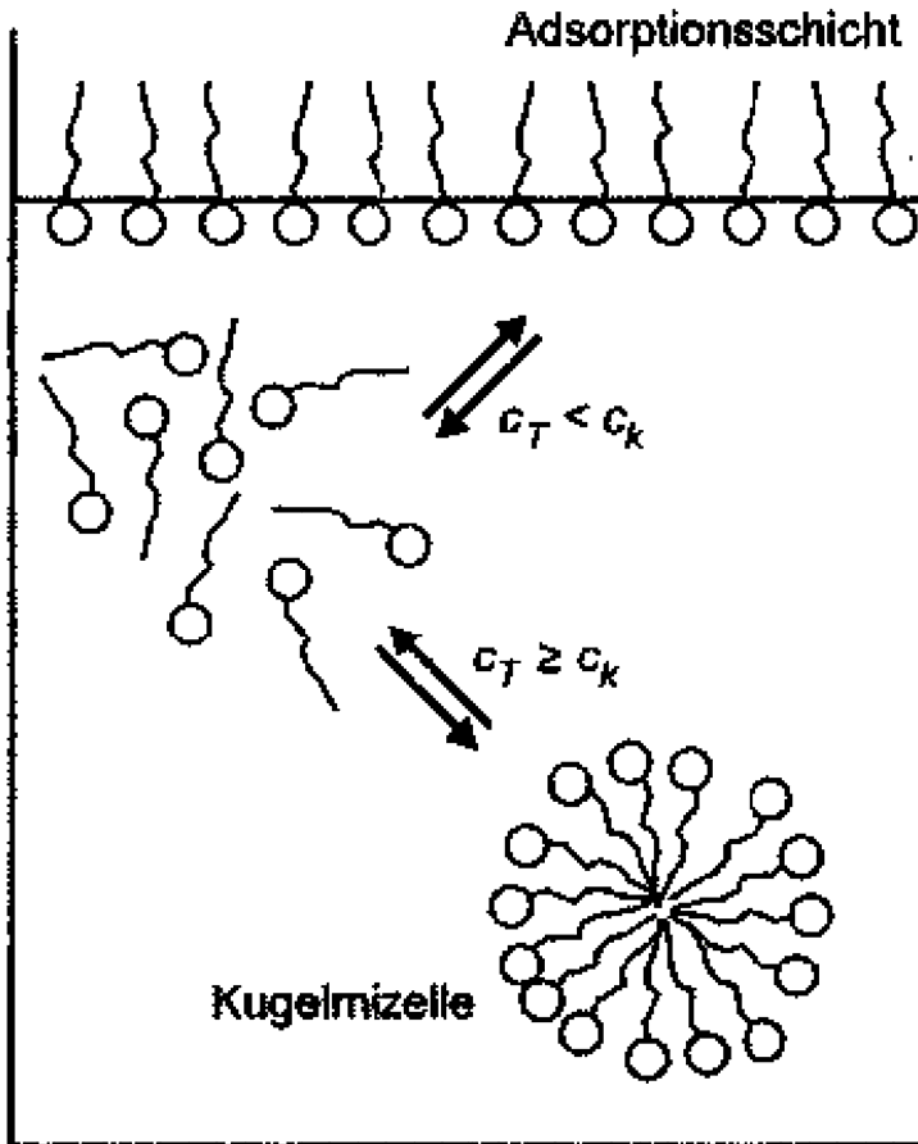




Verlauf der Oberflächenspannung σ_{lg} von Tensidlösungen, z. B. von Na-Alkylsulfaten in Wasser, in Abhängigkeit von der Kettenlänge (C₁₀ - C₁₈).



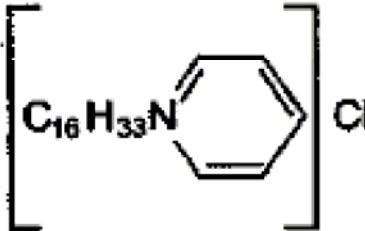
Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c in Abhängigkeit von $c_T^{1/2}$ für ionische Tensidlösungen, z. B. Na-Alkylsulfate, mit unterschiedlicher Kettenlänge (C_{12} , C_{14} , C_{18}). Knickpunkte: kritische Mizellbildungskonzentration c_K .



Bildung von Adsorptionsschichten und Mizellen in den verschiedenen Bereichen der σ_{lg}/c_T -Kurve. Der Abfall der Oberflächenspannung σ_{lg} ist identisch mit Bildung von Adsorptionsschichten. Nach Erreichen des Knickpunktes entspricht der horizontale Verlauf der σ_{lg} -Werte der Bildung von Mizellen.

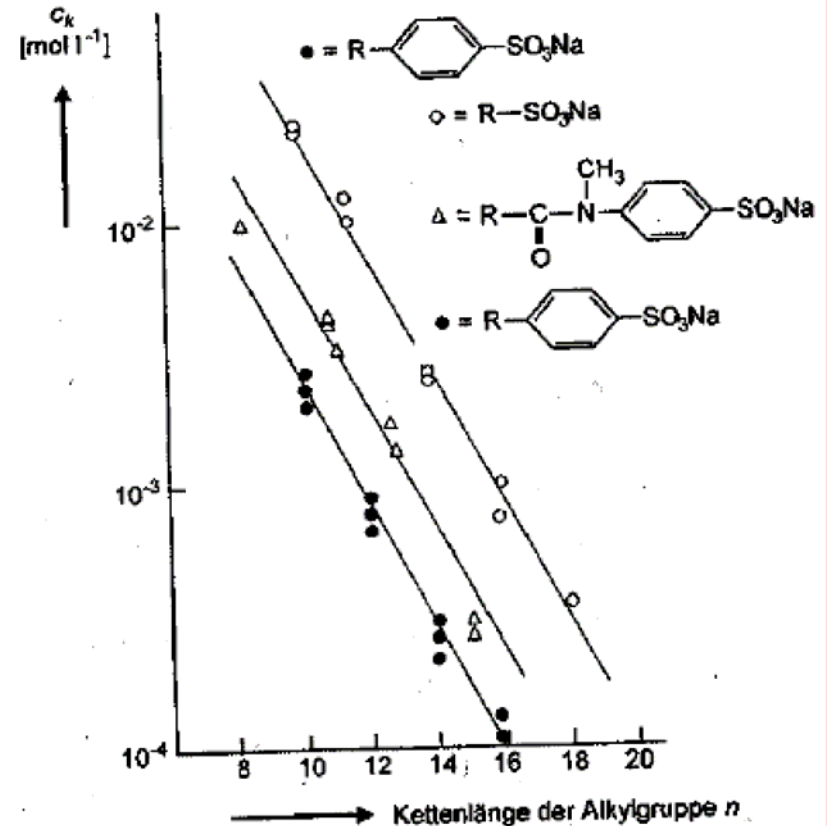


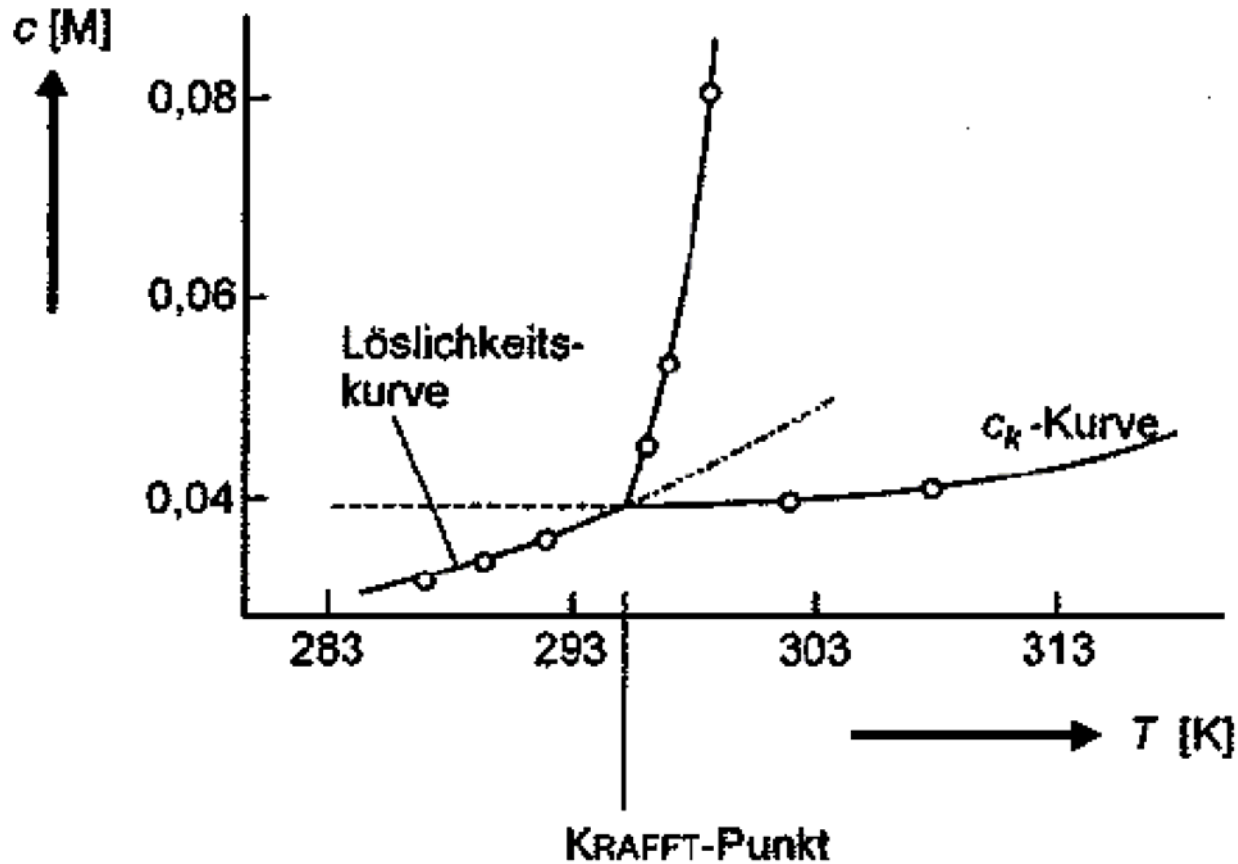
Mittlere Aggregationszahlen

Nomenklatur	Chemische Formel	Z_A
Na-Laurat	$C_{11}H_{23}COONa$	≈ 70
Na-Dodecylsulfat	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	≈ 80
Hexadecylpyridiniumchlorid		≈ 80
Alkylphenylpolyglycolether	$RC_6H_4(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$	≈ 10
Alkylhexaglycolether	$C_8H_{17}(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$	≈ 30
	$C_{10}H_{21}(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$	≈ 70
	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$	≈ 400
	$C_{14}H_{29}(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$	≈ 3100
	$C_{18}H_{33}(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_2OH$	≈ 10500

Kritische Mizellenkonzentration ist abhängig von:

- Art des Dispersionsmittels (Wasser, Benzol, Glycerin etc.)
- chemischer Aufbau der hydrophilen Kopfgruppe und der hydrophoben Gruppe (Kettenlänge)
- sterische Eigenschaft der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette (verzweigtkettig, unverzweigtkettig)
- Wertigkeit und Art der Gegenionen in der Kopfgruppe von ionischen Tensiden
- Wertigkeit und Art des zugesetzten Grundlektrolyten und dessen Ionenstärke

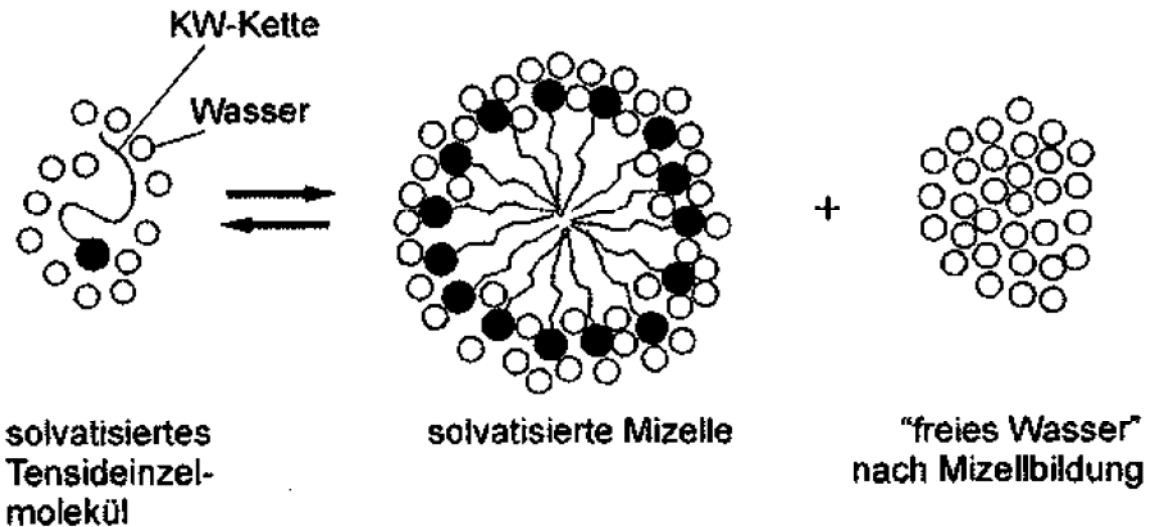




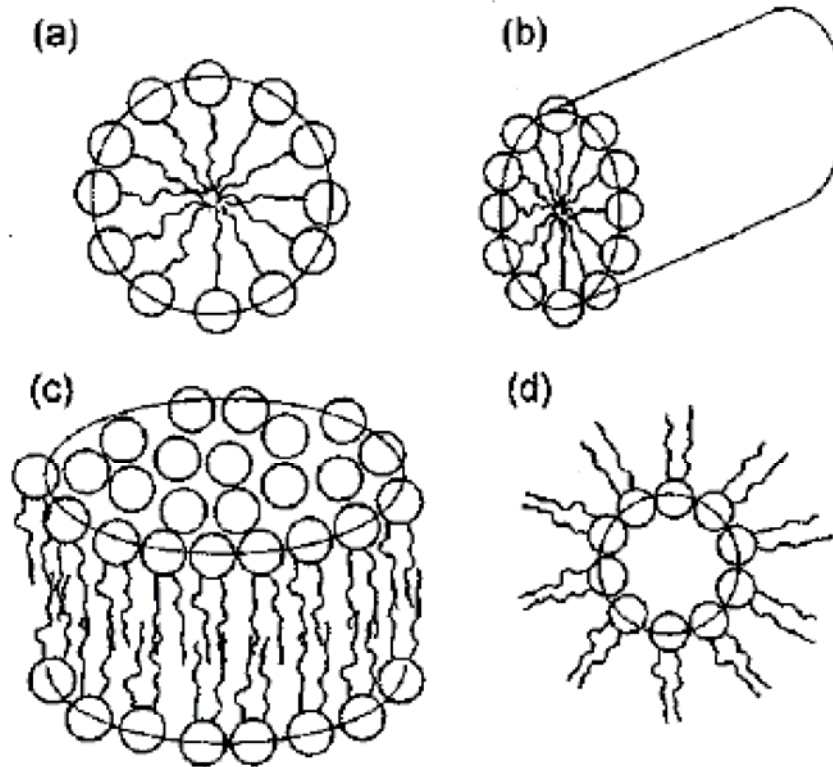
Zustandsdiagramm des binären Systems Tensid-Wasser in der Nähe des sogenannten Krafft-Punktes.

Ziel: Berechnung der Freien Standardmizellbildungsenthalpie ΔG_M bzw. der Mizellbildungskonzentration.

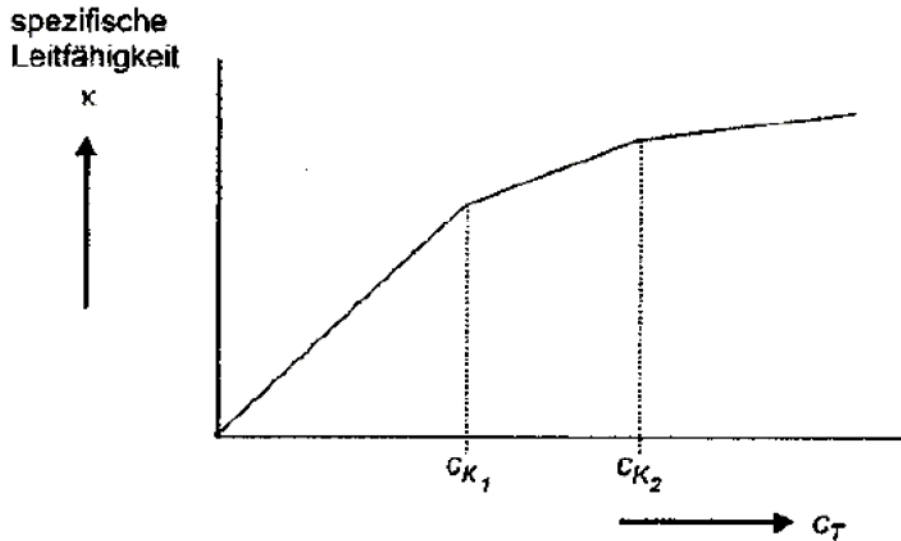
Assoziationsmodell: Mizellbildung stellt ein Assoziations- bzw. Aggregationsprozess dar (Assoziationsgleichgewicht mit Assoziationskonstante K_A).



Phasenseparationsmodell: Mizellen stellen eine neue Phasen (Mikrophasen) dar. Mikrophase steht im Gleichgewicht mit der wässrigen Tensidlösung. Chemische Potentiale der Tensidmoleküle in der wässrigen Phase (μ_w) und in der Mizellphase (μ_M) gleich.



Mizellstrukturen von Mizellkolloiden: (a) Kugelmizelle im fluiden Zustand, (b) Stäbchenmizelle im fluiden Zustand, (c) Diskenmizelle im fluiden Zustand, (d) inverse Kugelmizelle im fluiden Zustand.



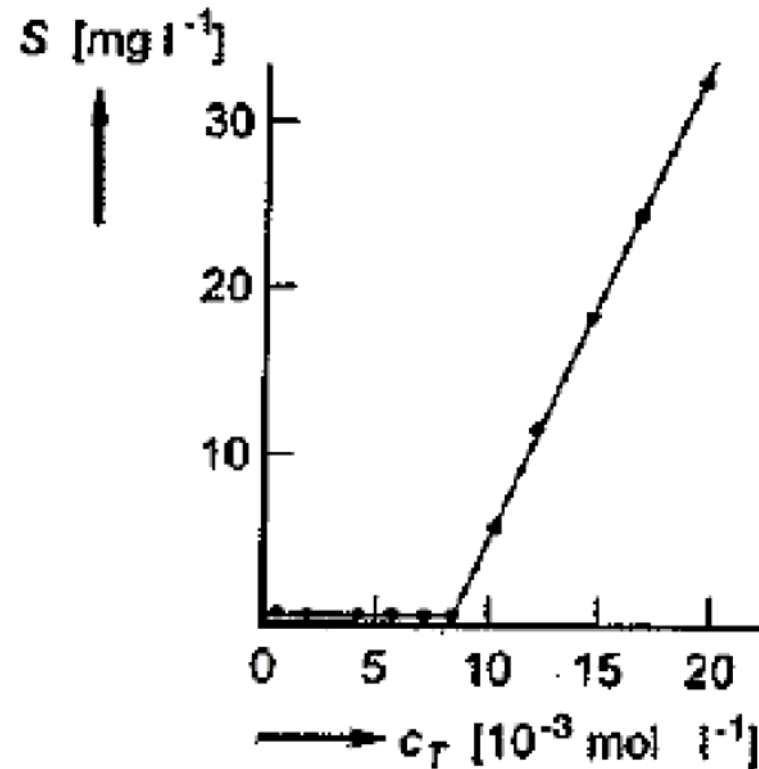
Nachweis Übergang Kugelmizelle \Leftrightarrow Stäbchenmizelle durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit κ . c_T – Tensidkonzentration; c_{K1} , c_{K2} – Mizellbildungskonzentrationen.

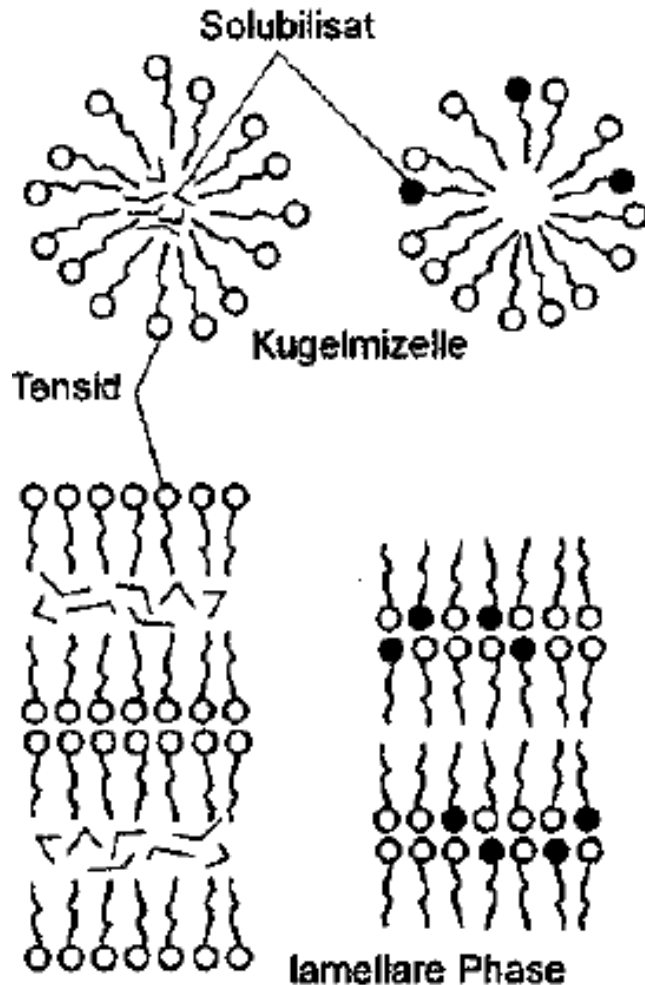
Einflussfaktoren auf die Mizellenstruktur

- Geometrie und Art von hydrophoben und hydrophilen Molekülanteilen des Tensids
- Ionenstärke bei zugesetzten Elektrolyten
- Natur der Lösungsmedien
- Zusätze wie Cotenside oder Kohlenwasserstoffe
- Temperatur

Solubilisierung: Fähigkeit der mizellaren Tensidlösungen, Substanzen, die in dem benutzten Dispersionsmittel (meist Wasser) unlöslich sind, in Lösung zu bringen (Solubilisation).

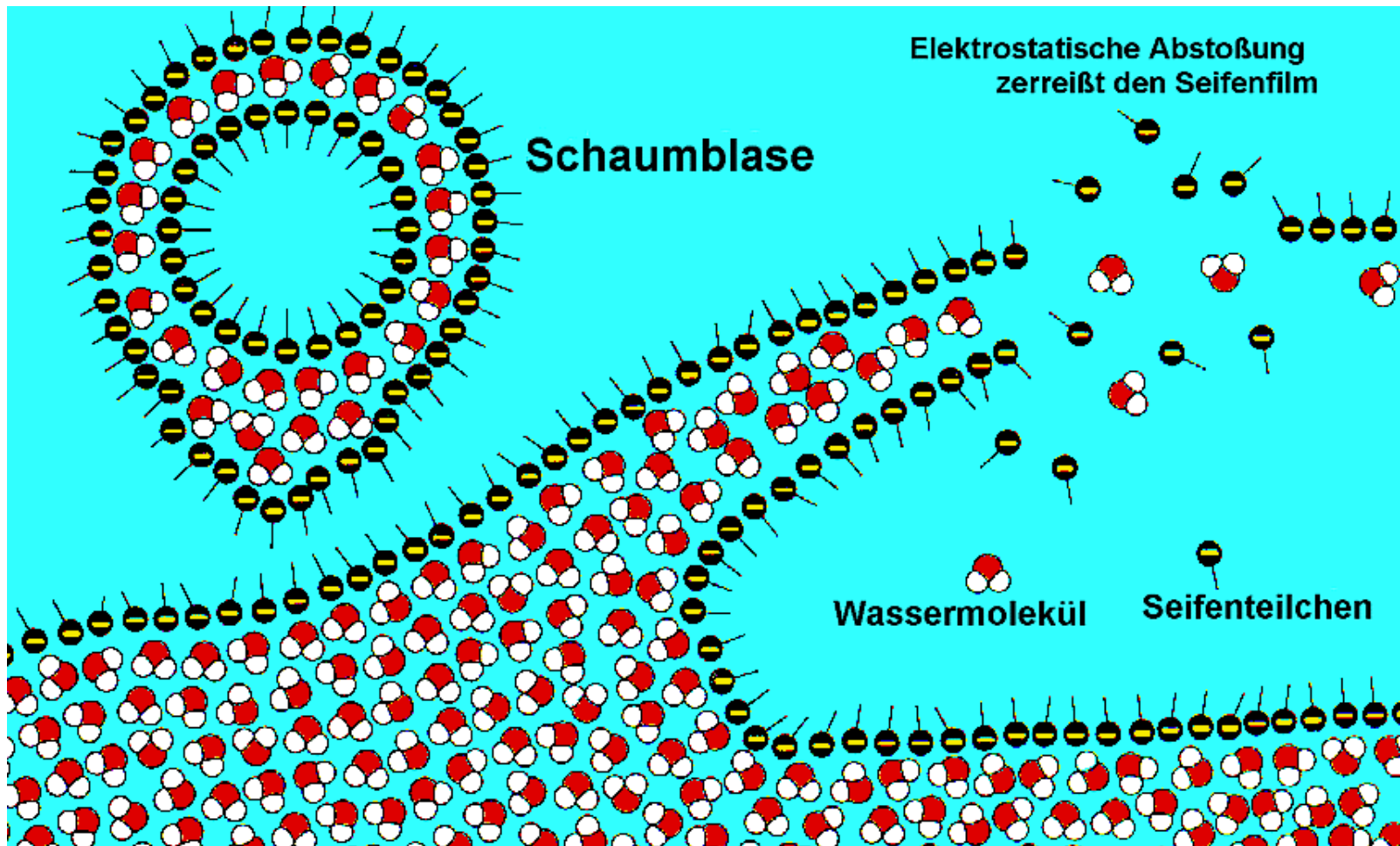
Gelöste Farbstoffmenge S bei Mizellbildung: Solubilisierung eines Farbstoffes, z.B. Orange OT, in wässrigen Lösungen von Na-Dodecylsulfat. Die Solubilisierung setzt erst nach Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k ein.





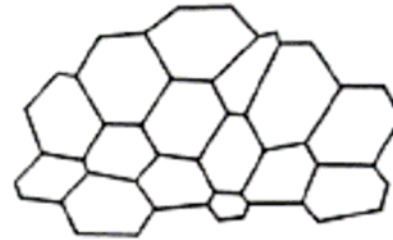
- Solubilisierter Fremdstoffe werden in Kugel- oder Stäbchenmizelle eingebaut.
- Begrenzte Aufnahmekapazität der Mizellen.
- Solubilisation vom chemischen Aufbau des Tensids, vom Dispersionsmedium (Elektrolytgehalt, pH-Wert etc.) sowie vom chemischen Aufbau und dem Ladungsaufbau der Fremdschubstanz abhängig.
- Solubilisation nicht an Kugel- und Stäbchenmizellen gebunden. Auch lamellare oder hexagonale Flüssigkristalle sind fähig, Fremdstoffe in die Lamellen oder Stäbcheneinheiten einzubauen und Solubilisate zu bilden.
- Einbau der Fremdmoleküle verändert Mikrostruktur und Dimension der Mizellen. Solubilisation wirkt sich auf die mizellaren Strukturen aus, verändert die c_k -Werte des Tensids.

Das Schaumbildungsvermögen von Tensiden in wässriger Lösung beruht auf der Ausbildung von Lamellen und Blasen.
Der Gasvolumenanteil ist i. d. R. sehr viel größer als der Flüssigkeitsanteil, dennoch kann der Flüssigkeitsanteil als die kontinuierliche Phase angesehen werden.

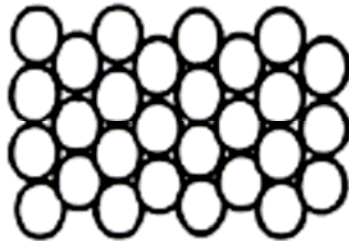




Kugelschaum



Polyederschaum



Wabenschaum

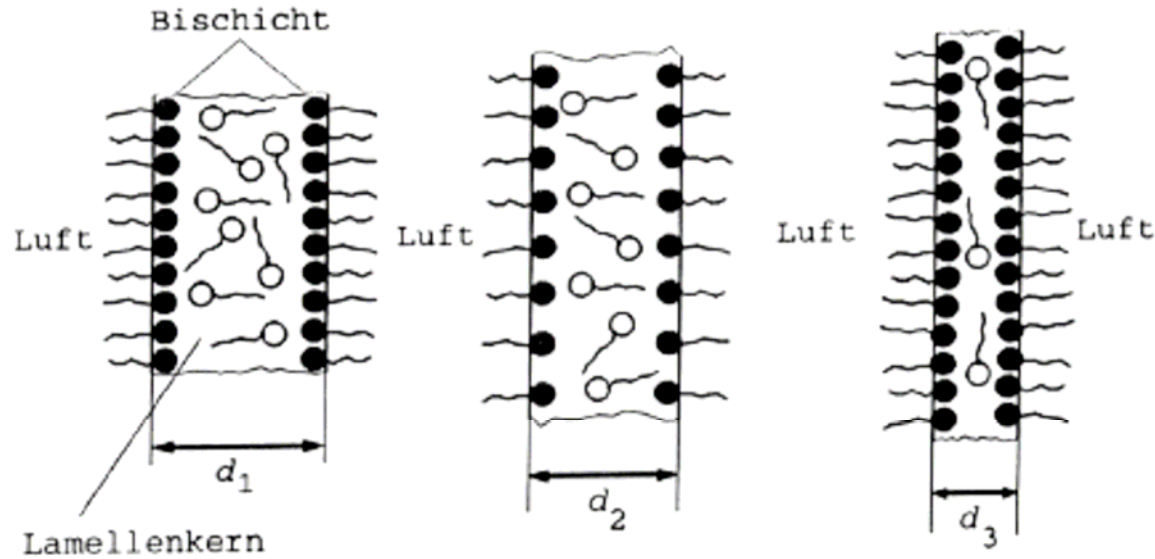


trockener Polyederschaum

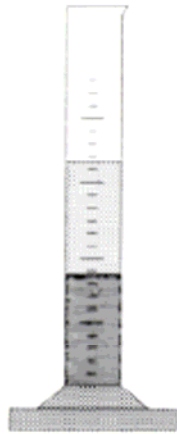
Kugel- und Wabenschaum unterscheiden sich vom **Polyederschaum** deutlich in ihrem Flüssigvolumenanteil. Im Polyederschaum ist dieser Anteil zu einem großen Teil durch Abfließen der Flüssigkeit im Schwerfeld nach unten herabgesetzt worden (drainage). Im Polyederschaum ist die Drainage soweit fortgeschritten das die Grenzflächenkräfte die Kugelform deformieren.

„Wichtige“ Vertreter dieser Schaummorphologien:

- Sektschaum als Kugelschaum
- Bierschaum als Polyederschaum



- Messung der **Dicke der Schaumlamelle**. Diese ist eine Funktion der Anziehungs- und Abstoßungskräfte
- Untersuchungen zur **zeitlichen Veränderung der Schaumlamellendicke** durch Drainage und Verdampfung/Transport über die Gasphase (Bunte Schaumlamellen bei relativ dickem Lamellenkern, Veränderung der Interferenzfarben, Bildung eines schwarzen Films bei sehr kleinen Lamellendicken)
- Untersuchung der **Leitfähigkeit der Schaumlamelle**



transparent

(Makro-)Emulsion

z. B.: Wasser + Öl

Tröpfchenförmige Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, nicht mit dieser mischbaren Flüssigkeit. Thermodynamisch instabil.

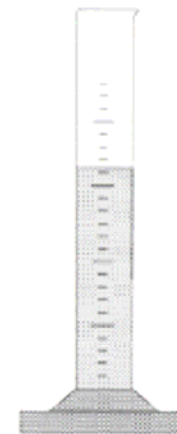


trüb

Geschützte (Makro-)Emulsion

z. B.: Wasser + Öl + Tensid

Durch Zugabe eines oberflächenaktiven Stoffes (Tensid) ist die Stabilität dieser geschützten Emulsion wesentlich größer. ($1 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$; polydispers)

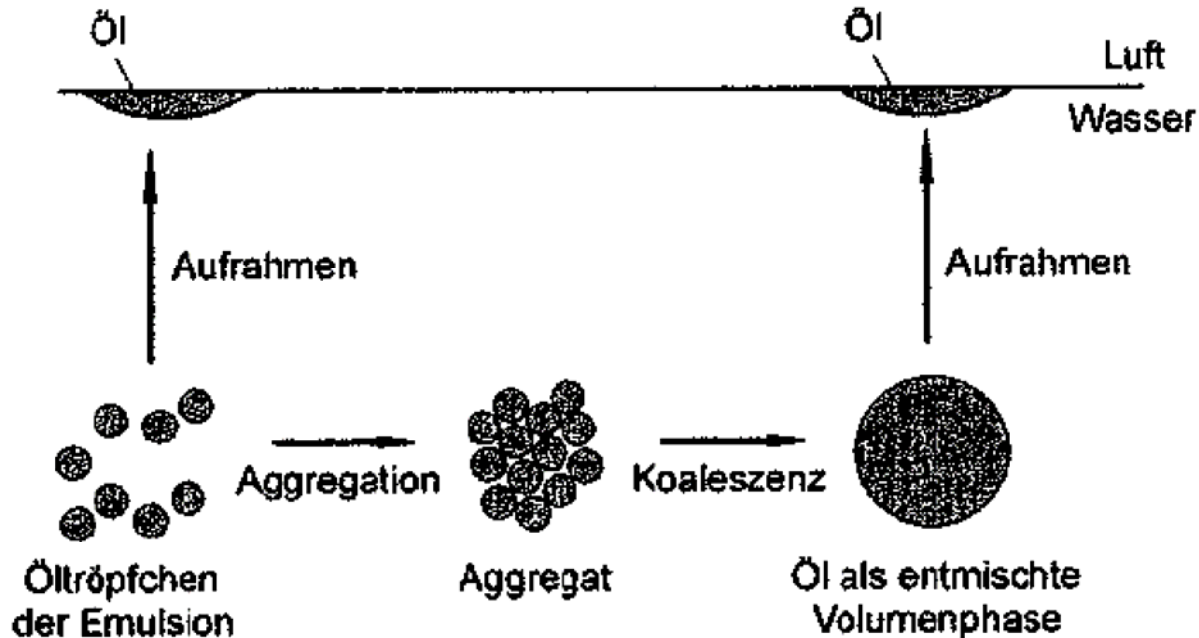


transparent

Mikroemulsion

z. B.: Wasser + Öl + Tensid + Cotensid

Durch Zugabe eines Tensids und eines Cotensids entsteht eine völlig transparente, thermodynamisch stabile Emulsion. Die Tröpfchen der Mikroemulsion sind wesentlich kleiner ($5 \text{ nm} < d_p < 200 \text{ nm}$).

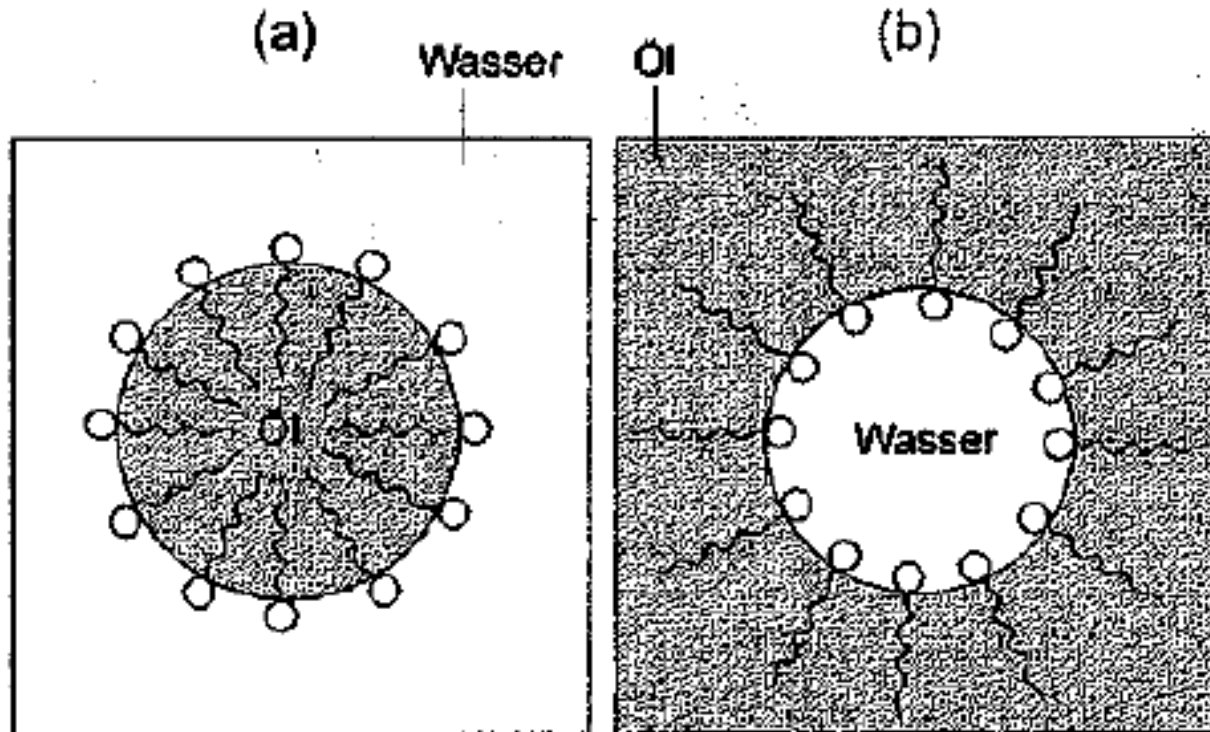


Sinkgeschwindigkeit:

$$u = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{9\eta}$$

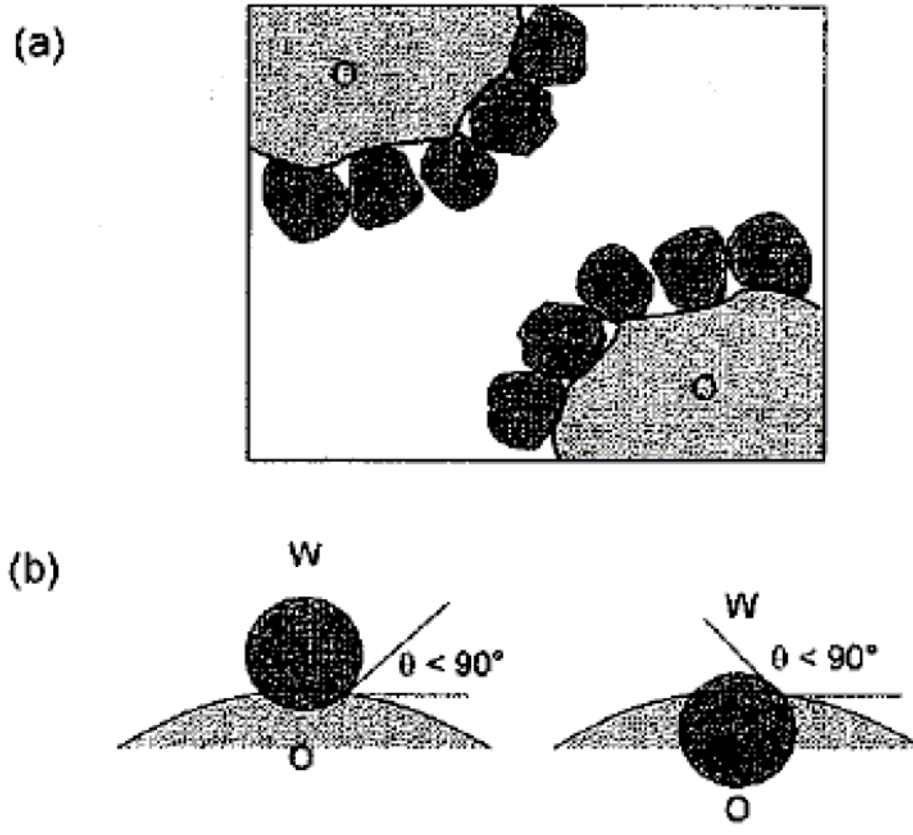
Stabilität der (ungeschützten) Makroemulsion:

Kleine Sinkgeschwindigkeiten → kleine Radien, kleine Dichteunterschiede, hohe Viskosität

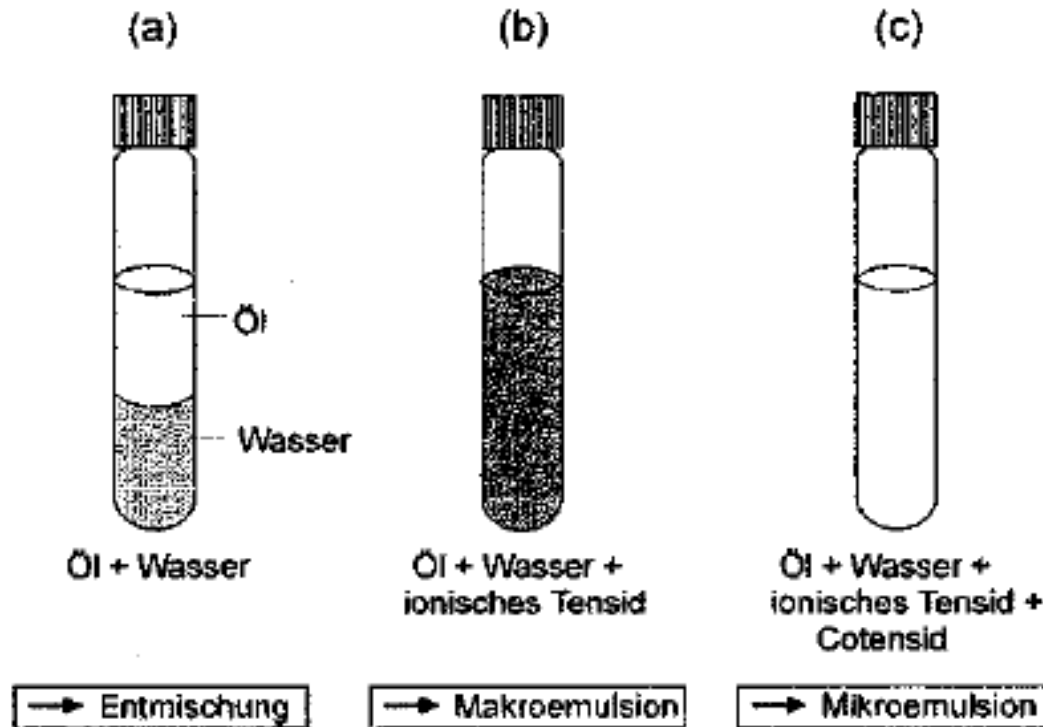


Makroemulsionen, die durch Adsorptionsschichten von Tensiden an der Grenzfläche des Öl- bzw. Wassertröpfchens stabilisiert, sind. (a) O/W-Emulsion (b) W/O-Emulsion.

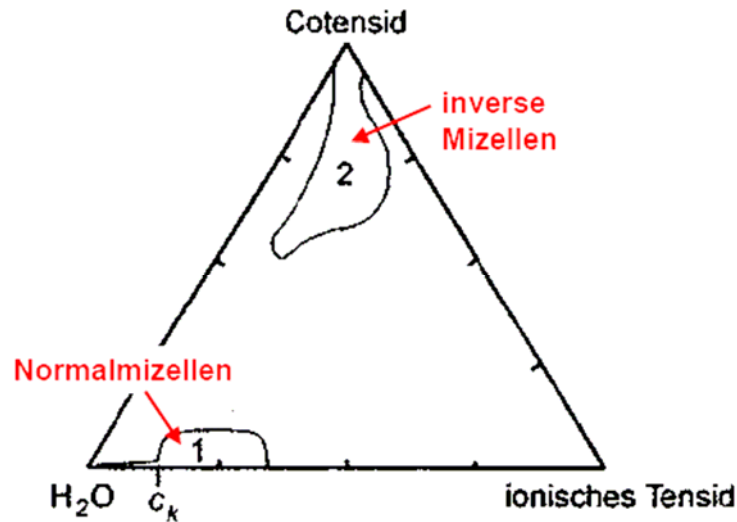
Stabilisierung durch Ausbildung einer **elektrochemischen Doppelschicht** in der Grenzschicht bzw. aus **sterischen Gründen**.



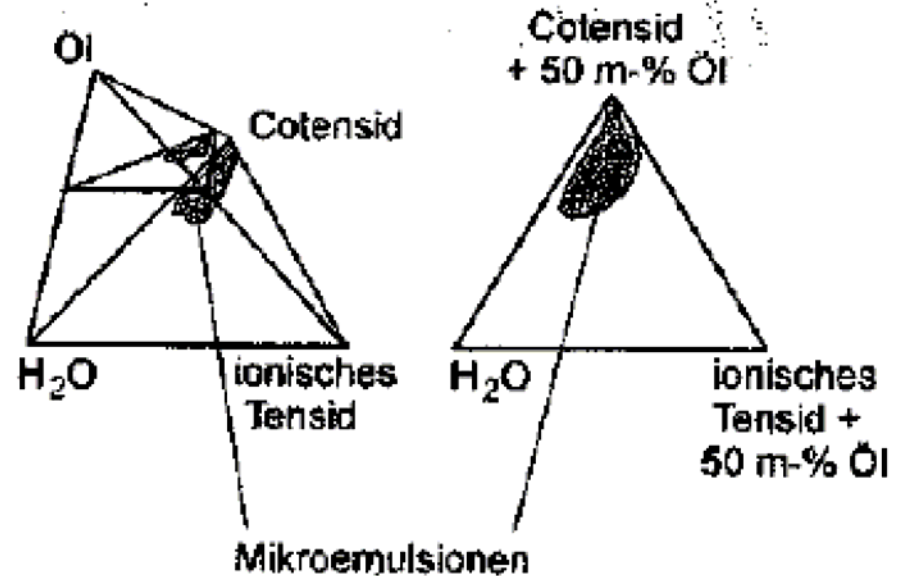
(a) Prinzip der Stabilisierung von Emulsionströpfchen (O) durch feinverteilte Feststoffpartikel. (b) Verminderung der Benetzbarkeit von Feststoffpartikeln an der Öl/Wasser-Grenzphase bei Kontaktwinkeln $\theta < 90^\circ$ und $\theta > 90^\circ$.



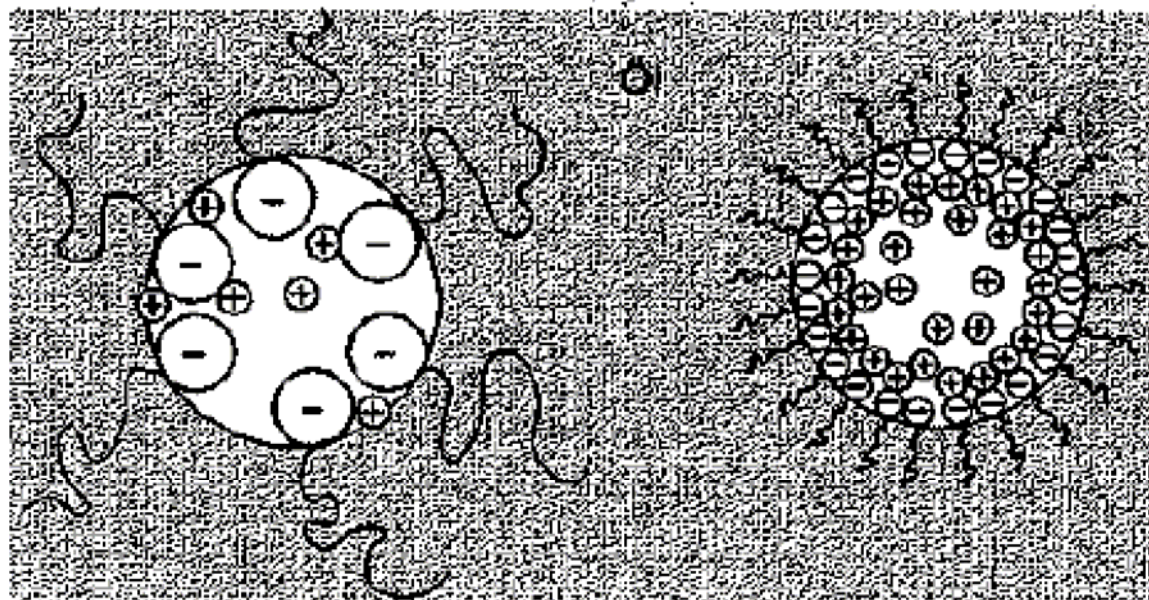
Bildung von Mikroemulsionen aus einem binären Öl/Wasser-System. (a) Öl- und Wasserphase im entmischten Zustand. (b) Zugabe eines ionischen Tensids, Schütteln, Bildung einer opaleszierenden Makroemulsion. (c) Zusatz eines Cotensids (meist Alkohole mittlerer Kettenlänge, z. B. n-Pentanol): Bildung einer **transparenten** und **thermodynamisch** stabilen Mikroemulsion.



Konzentrationsgebiete der **Normalmizellen** (Gebiet 1) und der **gequollenen inversen Mizellen** (Gebiet 2) im ternären System Wasser/ionisches Tensid/Cotensid



Schematische Darstellung der Zustandsdiagramme bei der Bildung von Mikroemulsionen aus gequollenen inversen Mizellen durch Zugabe von Öl (z. B. Xylen) zum ternären System Wasser/ionisches Tensid/Cotensid (Tensid, z. B. Na-Dodecylsulfat, Cotensid, z. B. n-Pentanol).



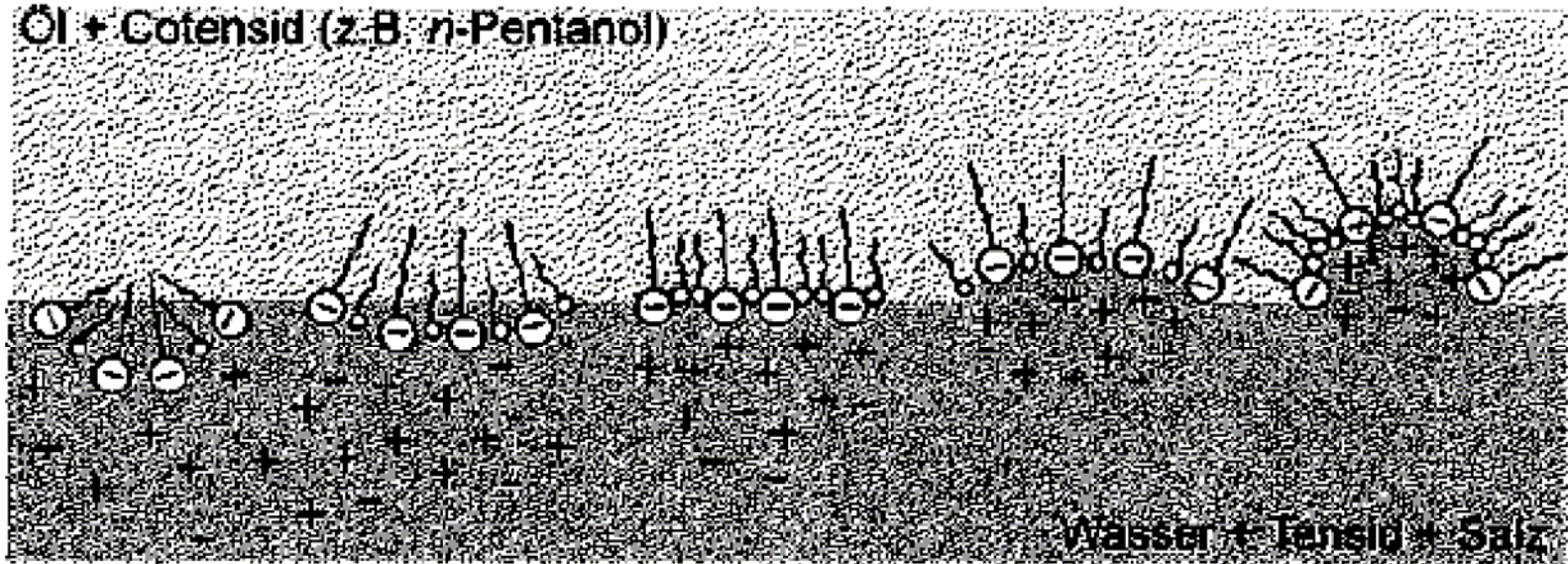
gequollene Mizelle

$$r \approx 0,7 \text{ nm}$$

tropfenförmige Mikroemulsion

$$r \approx 5 - 30 \text{ nm}$$

Tröpfchenmodell (a) gequollene Mizelle, (b) Mikroemulsion. Wassertropfen in kontinuierlicher Ölphase mit anionaktiven Tensiden. Radien der wässrigen Mikroemulsionstropfen: 5 bis 30 nm.



Konzentration des Salzes oder des Cotensids oder Temperatur

- Wasserenthärtung
- Tensidadsorption an verschmutzten Faseroberflächen
- Schmutzablösung durch Umnetzung, Solubilisierung und Mischphasenbildung
- Abtransport des Solubilisats
- Adsorption von Vergrauungsinhibitoren
- Bleichwirkung an verschmutzten Textilfasern
- Adsorption von optischen Aufhellern

