

Vedestä ja 1,2-dikloorietaanista muodostetun  
mikroemulsion polarisoiminen

Pro Gradu -tutkielma

TOMI IIVONEN

Epäorgaanisen kemian laboratorio  
Kemian laitos, Helsingin yliopisto

Maaliskuu 2013

Tiedekunta/Osasto ) Fakultet/Sektion ) Faculty <b>Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta</b>		Laitos ) Institution ) Department <b>Kemian laitos</b>
Tekijä ) Författare ) Author <b>Tomi Iivonen</b>		
Työn nimi ) Arbetets titel ) Title <b>Vedestä ja 1,2-dikloorietaanista muodostetun mikroemulsion polarisoiminen</b>		
Oppiaine ) Läroämne ) Subject <b>Epäorgaaninen kemia, fysikaalinen kemia</b>		
Työn laji ) Arbetets art ) Level <b>Pro Gradu -tutkielma</b>	Aika ) Datum ) Month and year <b>Maaliskuu 2013</b>	Sivumäärä ) Sidoantal ) Number of pages <b>58</b>
Tiivistelmä ) Referat ) Abstract <p>Mikroemulsioiden polarisoitavuutta ja polarisaation mittaamista on tutkittu varsin vähän. Ylipäättään mikroemulsioiden sähkökemialla käsitteleviä kirjallisuuslähteitä on olemassa vain kourallinen, joten aiheeseen liittyvää perustutkimusta tarvitaan.</p> <p>Tässä Pro Gradu -tutkielmassa käsitellään litiumkloridin vesiliuoksesta, kahtaisionisesta betaiinisulfonaattisurfaktantista ja 1,2-dikloorietaanista muodostetun o/w -mikroemulsion yleisiä ominaisuuksia ja polarisoitavuutta. Mikroemulsion polarisaatiokokeet suoritettiin potentiometrisen titrauksen avulla.</p> <p>Mikroemulsio polarisoitiin liuottamalla siihen joko hydrofiilisesta kationista ja oleofiilisestä anionista tai oleofiilisestä kationista ja hydrofiilisestä anionista koostuvaa suolaa. Mikroemulsion vesifaasin ja 1,2-dikloorietaanifaasin välille muodostuva potentiaaliero mitattiin faasiselektiivisten elektrodien avulla.</p> <p>Tutkielman tulosten perusteella voitiin osoittaa, että tutkitun mikroemulsiosysteemin 1,2-DCE -faasi voidaan varata sekä positiiviseksi että negatiiviseksi ja että varauksesta aiheutuva, eri faasien välille muodostuva potentiaaliero voidaan mitata. Lisäksi voitiin osoittaa, että mikroemulsiosysteemien polarisoitavuuden tutkimiseen kehitettyä menetelmää voidaan hyödyntää useiden eri mikroemulsiosysteemien sähkökemiallisten ominaisuuksien tutkimisessa.</p>		
Avainsanat ) Nyckelord ) Keywords <b>mikroemulsio, sähkökemialla</b>		
Säilytyspaikka ) Förvaringsställe ) Where deposited		
Muita tietoja ) Övriga uppgifter ) Additional information		

# Sisältö

<b>1 Johdanto</b> . . . . .	<b>1</b>
-----------------------------	----------

## Kirjallinen osa

<b>2 Mikroemulsiot</b> . . . . .	<b>2</b>
2.1 Yleisiä ominaisuuksia . . . . .	2
2.2 Kvalitatiiviset mallit . . . . .	5
2.3 Faasi-inversio . . . . .	6
<b>3 Mikroemulsioiden termodynamiikkaa</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>4 Surfaktanttiyksittäiskerroksen termodynamiikkaa</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>5 Sähköstaattiset ilmiöt neste-neste –rajapinnalla</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>6 Sähköinen kaksoiskerros neste-neste –rajapinnalla</b> . . . . .	<b>16</b>
<b>7 Zeta-potentiaali</b> . . . . .	<b>19</b>
7.1 Zeta-potentiaali mikroemulsiosysteemeissä . . . . .	21
<b>8 Mikroemulsiopisaroiden polarisoiminen</b> . . . . .	<b>21</b>

## Kokeellinen osa

<b>9 Mikroemulsion muodostamiskokeet</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>10 LiOH-systeemin faasi-inversiokokeet</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>11 LiCl-mikroemulsion koostumuksen selvittäminen</b> . . . . .	<b>29</b>
11.1 LiCl-mikroemulsionäytteen valmistaminen . . . . .	30
11.2 Karl Fischer –titraus . . . . .	30
11.3 Haihdutuskokeet . . . . .	31
<b>12 Mittausmenetelmät</b> . . . . .	<b>32</b>
12.1 Dynaaminen valonsironta . . . . .	33
12.2 Zeta-potentiaali . . . . .	35

12.3 Potentiometrinen titraus . . . . .	35
<b>13 Tulokset . . . . .</b>	<b>38</b>
13.1 Karl Fischer –titraukset . . . . .	38
13.2 Haihdutuskokeet . . . . .	39
13.3 Pisarakomittaukset . . . . .	40
13.4 Potentiometrinen titraus . . . . .	42
<b>14 Tulosten tarkastelu . . . . .</b>	<b>45</b>
14.1 LiCl-mikroemulsion koostumus . . . . .	45
14.2 Pisarakomittaukset . . . . .	45
14.3 Potentiometrinen titraus . . . . .	46
<b>15 Tulosten vertailu kirjallisuuslähteisiin . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>16 Johtopäätökset . . . . .</b>	<b>50</b>
<b>17 Aiheeseen liittyvät jatkokokeet . . . . .</b>	<b>51</b>
<b>18 Yhteenveto . . . . .</b>	<b>52</b>

# 1 Johdanto

Mikroemulsiosysteemien polarisoitavuutta on tutkittu varsin vähän. Ylipäätään mikroemulsiosysteemien sähkökemian liittyviä kirjallisuuslähteitä on olemassa vain kourallinen, mikä tekee aiheesta otollisen urauurtavan tutkimuksen kannalta. Toisaalta kirjallisuuslähteiden niukkuus tekee osaltaan aiheen tutkimisesta haastavaa, sillä vastaantuleviin ongelmiin ei välttämättä voida löytää ratkaisua aikaisemmin tehdyn tutkimuksen perusteella.

Tämän Pro Gradu -tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään mikroemulsiosysteemien yleisiä ominaisuuksia ja termodynamiikkaa, surfaktanttiyksittäiskerrostien termodynamiikkaa, sekä neste-neste -rajapinnalla tapahtuvia sähköstaattisia ilmiöitä. Kirjallisessa osassa käsitellään lisäksi makroskooppisen neste-neste -rajapinnan sähkökemian teorian ja menetelmien hyödyntämistä mikroemulsiosysteemien polarisoitavuuden tutkimisessa.

Tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin mikroemulsiosysteemien valmistamista litiumsuolojen vesiliuoksista, klooratuista orgaanisista liuottimista ja kahtaisionisista surfaktanteista. Muodostettujen mikroemulsiosysteemien ominaisuuksia tutkittiin määrittämällä niiden koostumus ja pisarakoko. Lisäksi tutkittiin kuinka hydrofiilisesta kationista ja oleofiilisestä anionista tai oleofiilisestä kationista ja hydrofiilisestä anionista koostuvan suolan lisääminen mikroemulsioon vaikuttaa neste-neste -rajapinnan yli muodostuvaan potentiaalieroon.

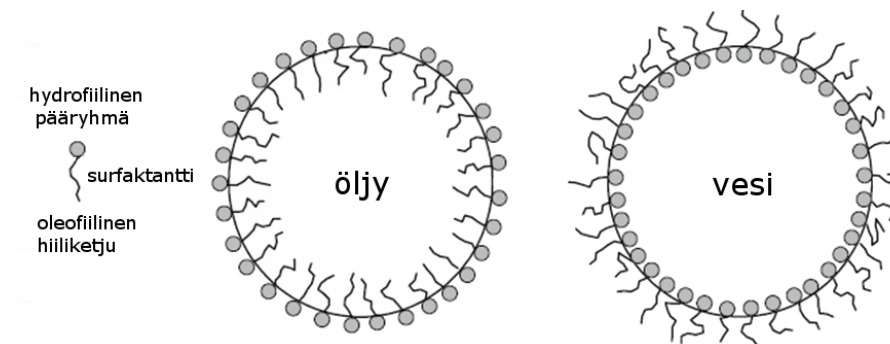
# Kirjallinen osa

## 2 Mikroemulsiot

### 2.1 Yleisiä ominaisuuksia

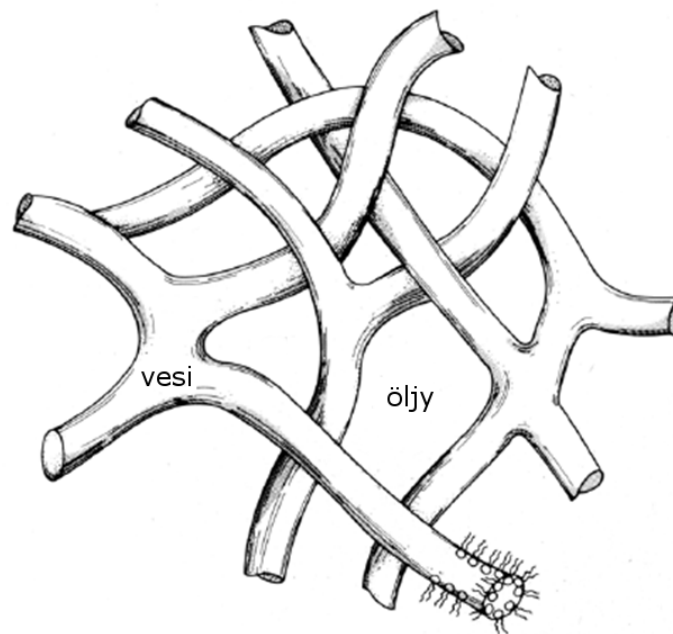
Mikroemulsiot ovat termodynaamisesti pysyviä, isotrooppisia kolloidisia seoksia [1]. Tyyppillinen mikroemulsio koostuu vähintään kolmesta komponentista, vedestä (w), öljystä (o) ja surfaktantista (s). Termiä öljy käytetään yläkäsitteenä veteen liukenemattomista poollittomista orgaanisista liuottimista. Surfaktantit ovat amfifilisiä molekyyliä tai ioneja, jotka järjestäytyvät kolloidisissa seoksissa vesi-öljy –rajapinnalle yksittäiskerrokseksi siten, että surfaktantin hydrofiilinen osa hakeutuu vesifaasiin ja oleofiilinen osa öljyfaasiin. Ilmiön seurauksena vesi-öljy –rajapinnan pintajännitys alenee. Pintajännityksen aleneminen johtaa systeemin komponenttien sopivien mooliosuuksien ja tiettyjen ulkoisten olosuhteiden vallitessa mikroemulsion muodostumiseen. Mikroemulsioiden muodostumista voidaan edesauttaa etenkin ionisten surfaktanttien tapauksessa kosurfaktanttien avulla [2]. Kosurfaktantit ovat lyhytketjuisia amiineja tai primaarisia alkoholeja, jotka järjestäytyvät surfaktanttien tavoin vesi-öljy –rajapinnalle alentaen yksittäiskerroksen pintaenergiaa stabiloiden näin mikroemulsiorakennetta.

Mikroemulsiot voidaan jakaa rakenteen perusteella kolmeen luokkaan. Eri rakenteet ovat jatkuvaan vesifaasiin hajautuneet öljypisarat (o/w), jatkuvaan öljyfaasiin hajautuneet vesipisarat (w/o) (kuva 1), sekä niin kutsuttu kaksoisjatkuva rakenne (kuva 2) [3].



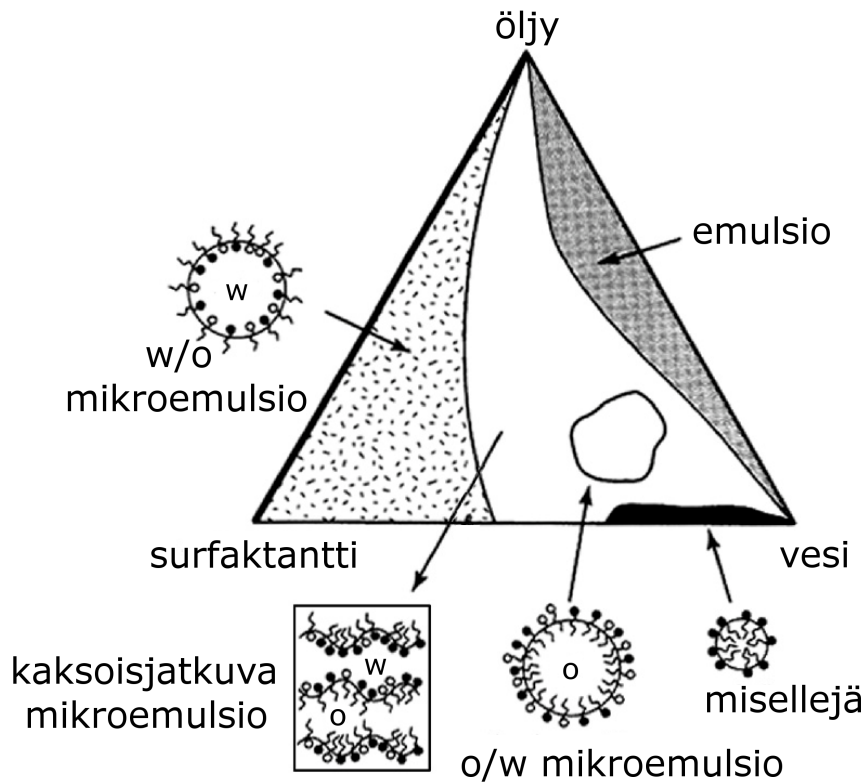
Kuva 1: o/w –mikroemulsiopisara (vasemmalla) ja w/o –mikroemulsiopisara (oikealla).

Kaksoisjatkuvalla mikroemulsiolla tarkoitetaan kolmiulotteista verkkomaista rakennetta, joka koostuu sekä w/o- että o/w -tyyppisistä alueista.



Kuva 2: Kaksoisjatkuvaa mikroemulsiota kuvaava malli [4].

Vedestä, öljystä ja surfaktanteista koostuvat seokset voivat muodostaa mikroemulsiosysteemien lisäksi emulsioita tai geelejä. Veteen tai öljyyn liuenneet surfaktantit voivat myös agglomeroitua keskenään miselleiksi, lamelleiksi tai nestekiteiksi. Tällaisten, kolmesta tai useammasta komponentista koostuvien systeemien käyttäytymistä voidaan kuvata faasidiagrammien avulla (kuva 3). Yleisesti käytetty malli on tertiaarinen faasidiagrammi, jonka akselit kuvaavat veden, öljyn ja surfaktantin mooliosuuksia [1]. Mikäli systeemi koostuu useammasta kuin kolmesta komponentista, voidaan faasidiagrammin akseleilla esittää myös kahden komponentin moolisuhde.



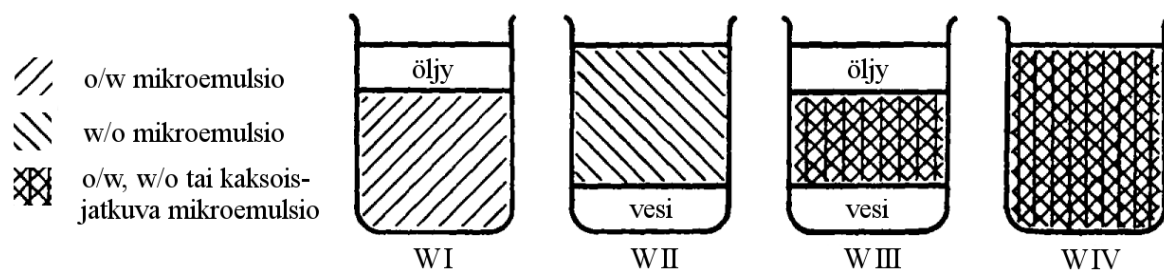
Kuva 3: Esimerkki vedestä, öljystä ja surfaktantista koostuvan systeemin faasidiagrammista [5].

Termin mikroemulsio esittivät ensimmäisenä Schulman ja Hoar vuonna 1959 [6]. Termodynaamisesti pysyvät ja läpinäkyvät, ionisella surfaktantilla ja lyhytketjuisella alkoholilla stabiloidut veden ja öljyn seokset olivat tosin jo tunnettuja aikaisemmin tehtyjen tutkimusten perusteella [3, 7]. Mikroemulsioiden ero verrattuna tavallisiin emulsioihin on se, että ne ovat läpinäkyviä ja että niiden viskositeetti on tavallisesti verrattavissa jatkuvan faasin viskositeettiin. Läpinäkyvyys on seurausta siitä, että mikroemulsiopisarot ovat liian pieniä sirottaakseen näkyvän aallonpituuden valoa. Kirjallisuuslähteissä mikroemulsiopisaroiden halkaisijaksi ilmoitetaan usein 10 – 100 nm. Mikroemulsiosysteemit voivat olla joko monodispersiivisiä tai polydispersiivisiä [8]. Kaksoisjatkuvissa mikroemulsioissa vedestä ja öljystä koostuvien alueiden koko samaa suuruusluokkaa, kuin o/w – ja w/o – mikroemulsioiden pisarakoko [9].



## 2.2 Kvalitatiiviset mallit

Varhaisen kvalitatiivisen mallin mikroemulsiosysteemeille esitti Winsor [3]. Mallin mukaan vedestä, öljystä, surfaktantista ja kosurfaktantista koostuvat mikroemulsiosysteemit voidaan jakaa neljään eri luokkaan, jotka on sittemmin nimetty Winsorin mukaan. Winsor I -tyypin systeemi, WI koostuu o/w -mikroemulsiosta, joka on termodynaamisessa tasapainossa öljyfaasin kanssa. WII koostuu w/o -mikroemulsiosta, joka on termodynaamisessa tasapainossa vesifaasin kanssa. WIII koostuu kaksoisjatkuvasta mikroemulsiosta, joka on termodynaamisessa tasapainossa sekä vesifaasin että öljyfaasin kanssa. Neljännellä luokalla, WIV:llä, tarkoitetaan systeemiä, jossa ei ole ylimääräfaaseja, vaan koko systeemi koostuu joko o/w -, tai w/o -mikroemulsiosta tai kaksoisjatkuvasta mikroemulsiosta. Kaaviokuva Winsorin mikroemulsiosysteemeistä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4: Mikroemulsiosysteemit Winsorin määritelmän mukaan [3].

Mikroemulsioiden rakennetta voidaan mallintaa myös niin kutsutun Bancroftin säännön avulla, jonka mukaan systeemin jatkuvan faasin muodostaa se neste, johon surfaktantin liukoisuus on suurempi [10]. Muita mikroemulsiosysteemien kuvaamiseen käytettäviä malleja ovat alun perin Griffinin luoma [11] ja Daviesin edelleen kehittämä [12] empirinen HLB-teoria, sekä Israelachvilin surfaktanttien geometrisiin dimensioihin perustuva pakkausmalli [13].

HLB-malli, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*, perustuu amfifilisten surfaktanttien kategorisointiin niiden hydrofobisten ja hydrofiilisten ryhmien suhteellisten osuuksien perusteella. HLB-mallissa kullekin surfaktantille määritetään kokeellinen lukuarvo sen perusteella onko muodostuva emulsio w/o- vai o/w -tyyppinen. HLB-mallia voidaan käyttää sekä emulsioiden että mikroemulsioiden mallintamisessa.

Mikroemulsioiden tarkastelemiseen HLB-mallia paremmin soveltuvassa Israelachvilin mallissa surfaktantille annetaan niin kutsuttu pakkausparametri  $R$ , joka voidaan ilmaista yhtälön (1) avulla

$$R = \frac{V}{a \cdot l} \quad (1)$$

Yhtälössä (1)  $V$  on surfaktantin öljyfaasiin solvatoituneen hiiliketjun tilavuus,  $a$  hydrofiilisen ryhmän pinta-ala vesi-öljy -rajapinnalla ja  $l$  oleofilisen hiiliketjun pituus [13]. Yläraja o/w -mikroemulsion muodostumiselle on  $1/3$ . Arvot välillä  $1/2 - 1$  johtavat kaksisjatkuvaan rakenteeseen ja w/o -rakenteita muodostuu, kun pakkausparametrin arvo on suurempi kuin 1 [1, 13, 14].

## 2.3 Faasi-inversio

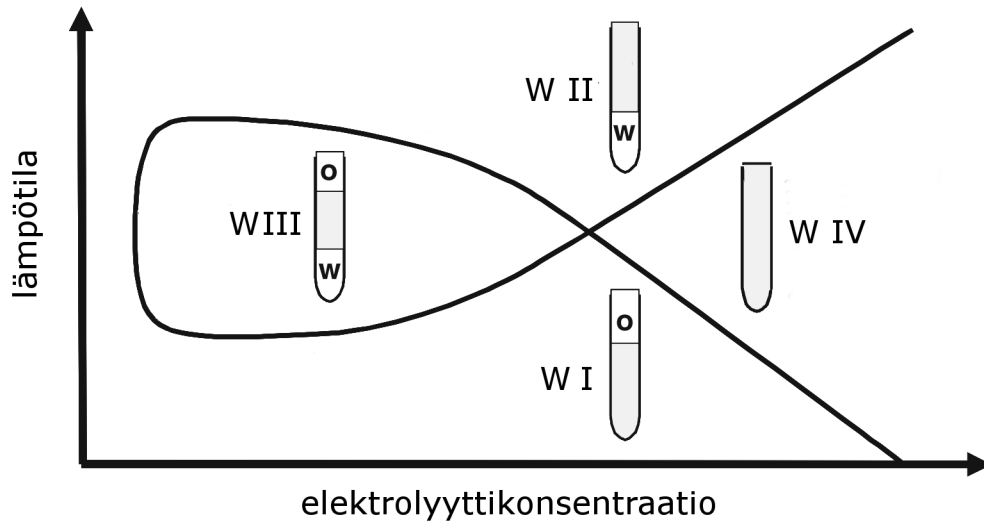
Mikroemulsion faasi-inversiolla tarkoitetaan prosessia, jossa systeemin jatkuva faasi muuntuu hajautuneeksi faasiksi ja hajautunut faasi vastaavasti jatkuvaksi faasiksi [3]. Faasi-inversioilmiöt perustuvat ulkoisen häiriön aiheuttamaan muutokseen surfaktantin liukoisuusominaisuuksissa ja edelleen mikroemulsion rakenteessa. Tyypillinen esimerkki faasi-inversioilmiöstä on o/w -mikroemulsion muuntuminen w/o -mikroemulsioksi. Yksinkertaisimmillaan faasi-inversio voidaan saada aikaan muuttamalla mikroemulsion muodostavien komponenttien moolisuhteita. Ionisten surfaktanttien tapauksessa epäorgaanisen suolan lisääminen systeemiin voi aiheuttaa inversion o/w -mikroemulsiosta w/o -mikroemulsioksi, mikäli veden ja öljyn tilavuudet seoksessa ovat likimain yhtä suuret. Lisäksi faasi-inversio on mahdollista saada aikaan muuttamalla systeemin lämpötilaa.

Lämpötilan vaikutusta neutraaleilla surfaktanteilla muodostettujen mikroemulsioiden rakenteeseen ovat tutkineet tarkemmin Shinoda *et al.* [15, 16]. Shinodan määritelmän mukaan faasi-inversiolämpötilalla tarkoitetaan sitä lämpötilaa, jossa muodostuva systeemi saa WIII -tyyppisen kaksoisjatkuvan rakenteen. Lämpötilan laskeminen faasi-inversiolämpötilasta johtaa edelleen WI -tyypin rakenteen spontaaniin muodostumiseen. Vastaavasti kun lämpötilaa kasvatetaan suuremmaksi kuin faasi-inversiolämpötila, muodostuu WII -tyyppinen rakenne. Neutraalien surfaktanttien tapauksessa mikroemulsioiden faasi-inversio o/w -mikroemulsiosta w/o -mikroemulsioksi tapahtuu täten kaksoisjatkuvan rakenteen kautta.

Ionisten surfaktanttien muodostamien mikroemulsioiden tapauksessa vesifaasin elektrolyyttikonsentraatio vaikuttaa oleellisesti systeemin rakenteeseen [3]. Elektrolyyttikonsentraatiota muuttamalla voidaan vaikuttaa surfaktanttien hydrofilisten pääryhmien dissoziaatioasteeseen ja täten surfaktantin vesiliukoisuuteen. Surfactantin liukoisuus veteen vaikuttaa edelleen siihen, onko muodostuva mikroemulsio rakenteeltaan WI - vai WII -tyyppinen [17, 18]. Elektrolyytteinä käytetään yleensä yhdenarvoisia epäorgaanisia 1:1 suoloja, joilla on yhteinen ioni surfaktantin kanssa.

Elektrolyyttikonsentraation vaikutusta yleisen ionisen surfaktantin, natriumdioktyylisulfosukkinaatin (NaDSS), avulla muodostettujen mikroemulsioiden faasi-inversioon ovat selvittäneet Aveyard *et al.* [19]. Elektrolyytin konsentraation muuttumisesta aiheutuva faasi-inversioilmiötä voidaan tutkia mittaamalla mikroemulsion konduktiivisuus, sillä o/w - mikroemulsiot johtavat sähköä paremmin kuin w/o -mikroemulsiot johtuen öljyjen pienistä dielektrivakioista.

Lämpötilan ja elektrolyyttikonsentraation muutosten vaikutusta mikroemulsiosysteemiin voidaan kuvata niin kutsutulla fish-diagrammilla [17]. Diagrammi voidaan muodostaa tutkimalla eri pitoisuuksia elektrolyyttiä sisältävän näytesarjan ominaisuuksia eri lämpötiloissa. Esimerkki sekä elektrolyyttikonsentraation että lämpötilan muutoksen aiheuttamista faasi-inversiosta on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Esimerkki mikroemulsiosysteemin fish-diagrammista.

### 3 Mikroemulsioiden termodynamiikkaa

Mikroemulsioiden muodostumista vedestä, öljystä ja surfaktanteista koostuvassa systeemissä voidaan tarkastella myös termodynamiikan avulla. Yksinkertainen lähestymistapa termodynaamiseen tarkasteluun on kuvata Gibbsin vapaan energian muutosta vedestä ja öljystä koostuvalle systeemille sen muodostaessa mikroemulsiorakenteita surfaktantin vaikutuksesta [20–22]. Systeemin Gibbsin vapaan energian muutos on tällöin yhtälön (2) mukainen

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S_{conf} \quad (2)$$

Yhtälössä (2)  $\Delta G$  on systeemin Gibbsin vapaan energian muutos,  $\gamma$  veden ja öljyn välinen pintajännitys mikroemulsiossa,  $\Delta A$  vesi-öljy –rajapinnan pinta-alan kokonaisuusmuutos ja  $T$  termodynaaminen lämpötila.  $\Delta S_{conf}$  on vesi- ja öljyfaasien sekoittumisesta aiheutuva konfiguraationaalisen entropian muutos systeemissä.

Mikroemulsion muodostuminen on spontaani prosessi, mikäli  $\Delta G < 0$ . Spontaanin prosessin ehdot määräytyvät yhtälön (2) termien suuruusluokkien perusteella. Vesi-öljy – rajapinnan pintajännitys  $\gamma$  on positiivinen suure, sillä negatiivinen pintajännitys johtaisi vesi- ja öljyfaasien sekoittumiseen molekyylitasolla. Tällöin systeemi ei olisi enää kolloidinen. Vesi-öljy –rajapinnan pinta-alan kokonaismuutos  $\Delta A$  sekä systeemin konfiguraationaalisen entropian muutos  $\Delta S_{conf}$  ovat molemmat positiivisia suureita mikroemulsiorakenteiden muodostuessa. Gibbsin energian muutos  $\Delta G$  on täten negatiivinen, mikäli surfaktantti kykenee laskemaan vesi-öljy –rajapinnan pintajännityksen  $\gamma$  riittävän pieneksi kumotakseen rajapintojen välisen kokonaispinta-alan positiivisen muutoksen.

Tyypillinen arvo pintajännitykselle toisiinsa sekoittumattomien vesi- ja öljyfaasien välillä on noin  $50 \text{ mN m}^{-1}$  [22]. Ionisten surfaktanttien avulla voidaan saavuttaa äärimmäisen alhainen pintajännitys, suuruusluokkaa  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ mN m}^{-1}$  [23–25]. Pintajännitystä voidaan laskea yhden surfaktantin avulla ainoastaan tiettyyn raja-arvoon asti, joka saavutetaan, kun systeemin koko vesi-öljy –rajapinta on saturoitunut surfaktantista [26]. Lisäämällä systeemiin kosurfaktanttia, voidaan systeemin pintajännitystä laskea entisestään [2]. Surfaktantin ja kosurfaktantin aiheuttamaa pintajännityksen muutosta vesi- ja öljyfaasien välillä voidaan kuvata yhtälön (3) avulla

$$d\gamma = - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \approx - \sum_i (\Gamma_i RT d \ln c_i) \quad (3)$$

missä  $\Gamma_i$  on komponentin  $i$  pintaylimäärä,  $\mu_i$   $i$ :n kemiallinen potentiaali ja  $c_i$   $i$ :n konsentraatio [20, 22]. Olettaen, että vesi-öljy –rajapinta on saturoitunut surfaktantista ja kosurfaktantista, pätee  $\Gamma_w = \Gamma_o = 0$ . Yhtälön (4) integroitu muoto, eli pintajännityksen lauseke surfaktantin ja kosurfaktantin konsentraation funktiona on tällöin

$$\gamma = \gamma^0 - RT \left[ \int_0^{cmc_s} \Gamma_s d \ln c_s - \int_0^{cmc_{ks}} \Gamma_{ks} d \ln c_{ks} \right] \quad (4)$$

Yhtälössä (4)  $\gamma^0$  on veden ja öljyn välinen pintajännitys ilman surfaktanttien vaikutusta ja  $cmc_i$  surfaktantin (s) tai kosurfaktantin (ks) kriittinen misellikonsentraatio. Pintayli-

määrän  $\Gamma_i$  arvioimiseen voidaan käyttää Langmuirin adsorptiomallia (5)

$$\Gamma_i = \Gamma_{i,max} \frac{K_i c_i}{1 + K_i c_i} \quad (5)$$

Yhtälössä (5)  $\Gamma_{i,max}$  on  $i$ :n maksimipintaylimäärä ja  $K_i$   $i$ :n adsorptionopeusvakio.

Gibbsin vapaan energian lausekkeessa (3) esiintyvän konfiguraationaalisen entropian muutossta voidaan arvioida yhtälön (6) avulla

$$\Delta S_{conf} = -k_B \left[ \ln \varphi + \left( \frac{1-\varphi}{\varphi} \right) \ln(1-\varphi) \right] \quad (6)$$

missä  $k_B$  on Boltzmannin vakio ja  $\varphi$  hajautuneen faasin tilavuusosuus systeemissä [20, 27]. Mallissa oletetaan, että kaikki surfaktantti on adsorboitunut vesi-öljy –rajapinnalle. Pienillä  $\varphi$ :n arvoilla yhtälöä (6) voidaan arvioida yhtälön (7) avulla

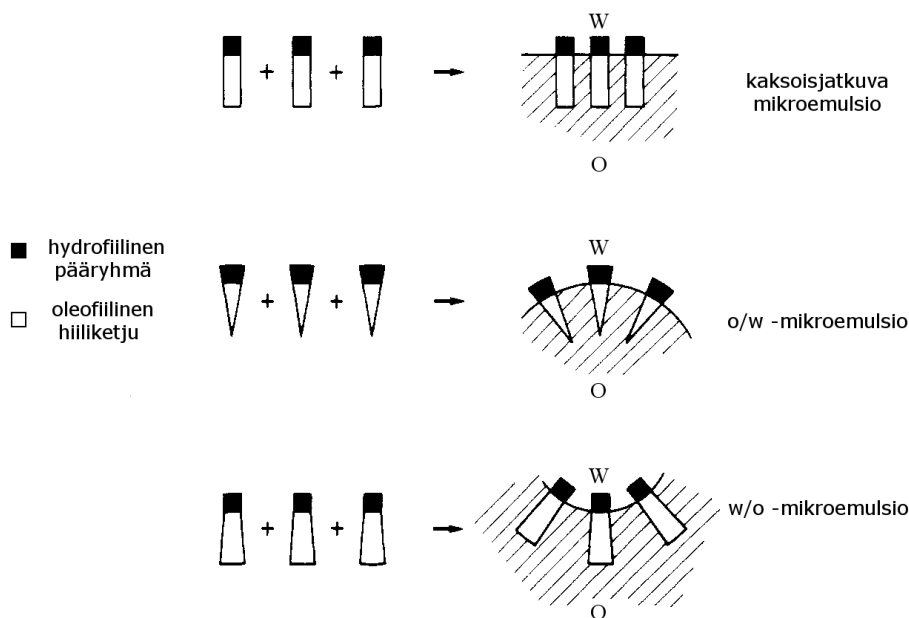
$$\Delta S_{conf} = -k_B (\ln \varphi - 1) \quad (7)$$

## 4 Surfaktanttiyksittäiskerroksen termodynamiikkaa

Mikroemulsioiden rakennetta ja faasikäyttäytymistä voidaan tarkastella edellä esitettyjen kvalitatiivisten ja yksinkertaisten termodynaamisten mallien lisäksi vesi-öljy –rajapinnalle surfaktanteista muodostuvan yksittäiskerroksen mekaanisten ominaisuuksien kautta [9, 28–30]. Surfaktanttiyksittäiskerrosten mekaanisten ominaisuuksien teoreettinen tarkastelu perustuu alunperin lipidikaksoiskerrosten ominaisuuksien mallintamiseen kehitettyihin yhtälöihin [31].

Surfaktanttiyksittäiskerroksen kaarevuus ja taipuvuus ovat riippuvaisia systeemin muodostavien komponenttien kemiallisesta luonteesta, komponenttien suhteellisista mooliosuuksista [29] ja vallitsevasta lämpötilasta [9]. Kaarevuus on määritelmän mukaan positiivinen suure öljyfaasin suuntaan ja negatiivinen vesifaasin suuntaan. Toisin sanoen

positiivinen kaarevuus johtaa w/o -mikroemulsioon ja negatiivinen kaarevuus o/w -mikroemulsioon. Keskikaarevuuden ollessa nolla vallitsevat rakenteet ovat kaksoisjatkuvia tai lamellaarisia [29]. Surfaktanttiyksittäiskerroksen kaarevuuden ja mikroemulsiosysteemin rakenteen välistä yhteyttä on havainnollistettu kuvassa 6.



Kuva 6: Yksinkertainen malli surfaktanttiyksittäiskerroksen kaarevuuden vaikutuksesta mikroemulsion rakenteeseen [29].

Kaarevuus- ja taipuisuustermit on määritelty differentiaaligeometrian teoriassa. Mikroemulsioiden tapauksessa luontaisella kaarevuudella  $H_0$  tarkoitetaan vesi-öljy -rajapinnalle muodostuvan surfaktanttiyksittäiskerroksen muotoa systeemissä, jossa vesi- ja öljyfaasien tilavuusosuudet ovat yhtä suuret [28]. Luontaista kaarevuutta vastaava tila on energetisesti edullisin. Muita kaarevuutta kuvaavia termejä ovat keskikaarevuus  $H$  ja Gaussin kaarevuus  $K$ . Pinnan keskikaarevuus on määritelty kaarevuustekijöiden keskiarvona (8)

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (8)$$

missä  $R_1$  ja  $R_2$  ovat pinnan kaarevuussäteet.

Gaussin kaarevuus  $K$  on määritelty kaarevuussäteiden käänteislukujen tulona (9)

$$K = \frac{1}{R_1} \cdot \frac{1}{R_2} \quad (9)$$

Kaarevuudelle ominainen pintaenergian tiheys  $g_c$  voidaan ilmaista yhtälön (10) mukaisesti

$$g_c = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (10)$$

missä  $\kappa$  on pinnan taivutusjäykkyys ja  $\bar{\kappa}$  satulapintatermi (*saddle splay modulus*) [28]. Kaarevuuden pintaenergian tiheydestä päästään vapaan energian muutoksen lausekkeeseen integroimalla energiatiheyden lauseke tarkasteltavan pinnan yli

$$\Delta G_c = \int_S dS [2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K] \quad (11)$$

Ideaalisesti pallomaisten pisaroiden tapauksessa yhtälö (10) voidaan järjestellä uudelleen yhtälöksi (12)

$$g_c = 2\kappa'(H - c_0)^2 - \bar{\kappa}(\Delta c)^2 \quad (12)$$

missä  $c_0$  on pallomaisen pisaran luontainen kaarevuus (13),  $\kappa'$  pallomaisen pisaran luontainen taipuisuus (14) ja  $\Delta c$  kaarevuuksien erotus.

$$c_0 = \frac{\kappa}{\kappa'} H_0 \quad (13)$$

$$\kappa' = \kappa + \frac{\bar{\kappa}}{2} \quad (14)$$



Pallomaisille muodoille pätee  $\Delta c = 0$  ja vastaavasti pallomaisten pisaroiden vapaan energian muutoksen lausekkeelle

$$\Delta G_c = 8\pi\kappa' (1 - Rc_0)^2 \quad (15)$$

missä  $R$  on pisaran säde [28].

de Gennes *et al.* [29] esittivät, että mikroemulsioiden tapauksessa pintajännitykset ovat niin matalia, että systeemin vapaan energian voidaan olettaa määräytyvän yksinomaan surfaktanttiyksittäiskerroksen kaarevuus- ja taipuvuustekijöiden sekä systeemin konfiguraationaalisen entropian muutoksen perusteella (16)

$$\Delta G_c = \int_S dS g_c - T \Delta S_{conf} \quad (16)$$

Samaan johtopäätökseen de Gennes'n *et al.* kanssa päätyivät Wennerström *et al.*, jotka rakensivat yhtälöön (16) pohjaavan mallin kuvaamaan neutraaleilla surfaktanteilla stabiloitujen mikroemulsioiden ominaisuuksia [28]. Vastaavanlaisen tarkastelun ionisella surfaktantilla muodostetulla mikroemulsiosysteemille ovat tehneet Kellay *et al.* [32].

Ionisilla surfaktanteilla muodostettujen mikroemulsioiden tapauksessa surfaktanttiyksittäiskerroksen ominaisuuksien mallintamisessa on otettava huomioon mekaanisten ominaisuuksien lisäksi sähköstaattiset ilmiöt [33–36]. Surfaktanttien ionisten ryhmien lisäksi surfaktanttiyksittäiskerroksen sähköstatiikkaan vaikuttavat systeemin elektrolyyttikonentraatio [34, 36] sekä Kralchevskyn *et al.* mukaan myös yksittäiskerroksen läheisyydessä esiintyvät dipoliset osalajit [33]. Sekä Kralchevskyn *et al.* [33], Wennerströmin ja Jönssonin [36], Ninhamin ja Fogdenin [35] että Wennerströmin ja Olssonin [34] malleissa sähköstaattisia vuorovaikutuksia kuvataan Poisson-Boltzmann -mallin avulla.

## 5 Sähköstaattiset ilmiöt neste-neste –rajapinnalla

Faasirajan erottamien vesi- ja öljyfaasien välille muodostuu aina potentiaaliero johtuen kahdesta toisistaan riippumattomasta ilmiöstä. Ensimmäinen tekijä, pintapotentiaali  $\chi$  on seurausta poolisten molekyylien järjestymisestä faasirajalla. Toinen tekijä, ulkopotentiaali  $\psi$  on peräisin ionien epätasaisesta jakautumisesta faasien välillä. Pintapotentiaalin ja ulkopotentiaalin summaa kutsutaan galvanipotentiaaliksi (17)

$$\phi = \chi + \psi \quad (17)$$

Galvanipotentiaaliero vesi-öljy –rajapinnan yli määräytyy vakioämpötilassa ja vakiopaineessa olevan systeemin tasapainoehdosta [37]. Tasapainoehdon nojalla komponentin  $i$  sähkökemiallinen potentiaali  $\bar{\mu}_i$  molemmissa faaseissa on yhtä suuri (18)

$$\bar{\mu}_i^w = \bar{\mu}_i^o \quad (18)$$

Sähkökemiallisen potentiaalin lauseke faasissa  $\alpha$  sijaitsevalle komponentille  $i$  on

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (19)$$

missä  $\mu_i^\alpha$  on komponentin  $i$  kemiallinen potentiaali faasissa  $\alpha$ ,  $z_i$   $i$ :n varaus,  $F$  Faradayn vakio ja  $\phi^\alpha$  faasin  $\alpha$  galvanipotentiaali. Kirjoittamalla yhtälö (18) auki, saadaan

$$\mu_i^w + z_i F \phi^w = \mu_i^o + z_i F \phi^o \quad (20)$$

Yläindeksit  $w$  ja  $o$  viittaavat vesi- ja öljyfaaseihin. Rajapinnan yli muodostuvalle galvanipotentiaalierolle saadaan lauseke

$$\Delta_o^w \phi = \frac{1}{z_i F} (\mu_i^o - \mu_i^w) \quad (21)$$

missä  $\Delta_o^w \phi = \phi^w - \phi^o$ .

Sijoittamalla yhtälöön (21) komponentin  $i$  kemiallisen potentiaalin lauseke (22)

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (22)$$

saadaan yhteydeksi galvanipotentiaalin ja ionijakauman välille

$$\Delta_o^w \phi = \frac{1}{z_i F} (\mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w}) + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i^o}{a_i^w} \right) \quad (23)$$

Yhtälössä (23)  $\mu_i^{0,\alpha}$  kuvaa komponentin  $i$  standardia kemiallista potentiaalia faasissa  $\alpha$  ja  $a_i^\alpha$  komponentin  $i$  aktiivisuutta faasissa  $\alpha$ . Erotus  $\mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w}$  vastaa standardia Gibbsin energiaa ionin  $i$  siirtämiselle öljyfaasista vesifaasiin,  $\Delta G_i^{o \rightarrow w, 0}$ . Merkitsemällä

$$\mu_i^{0,o} - \mu_i^{0,w} = \Delta_o^w \phi_i^0 = -\frac{1}{z_i F} \Delta G_i^{0, o \rightarrow w} \quad (24)$$

missä  $\Delta_o^w \phi_i^0$  kuvaa standardia ioninsiirtopotentiaalia vesifaasista öljyfaasiin, yhtälö (23) voidaan kirjoittaa edelleen muotoon

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i^o}{a_i^w} \right) = \Delta_o^w \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{\gamma_i^o c_i^o}{\gamma_i^w c_i^w} \right) \quad (25)$$

Termit  $\gamma_i^\alpha$  ja  $c_i^\alpha$  vastaavat ionin  $i$  aktiivisuuskertoimia ja molaarisia konsentraatioita vesi- ja öljyfaaseissa. Yhtälö (25) tunnetaan Nernstin-Donnanin yhtälönä. Nernstin-Donnanin yhtälön avulla voidaan myös tarkastella ionin  $i$  jakautumista vesi- ja öljyfaasien välillä. Ratkaisemalla  $i$ :n aktiivisuuksien suhde eri faaseissa saadaan

$$\frac{a_i^o}{a_i^w} = \exp \left[ \frac{z_i F}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^0) \right] \quad (26)$$

Mikäli vesi- ja öljyfaaseilla on yksi yhteinen ioni, potentiaaliero faasirajan yli määräytyy kyseisen ionen jakautumisen perusteella. Kontrolloimalla kyseisen ionin pitoisuutta systeemissä voidaan täten vaikuttaa vesi-öljy -rajapinnan yli muodostuvaan potentiaaliin.

Neste-neste –rajapintaa kutsutaan polarisoituvaksi tai polarisoitumattomaksi riippuen siitä, kuinka elektrolyyttien jakautuminen eri faasien välille vaikuttaa rajapinnan yli muodostuvaan potentiaalieroon [38]. Systeemi, joka koostuu hydrofiilisesta 1:1 –elektrolyytistä vesifaasissa ja oleofiilisesta 1:1 –elektrolyytistä öljyfaasissa, on polarisoituva. Tällöin vesi- ja öljyfaasien välille voidaan muodostaa suuri potentiaaliero ilman, että faasirajan yli tapahtuu ioninsiirtoa. Polarisoituva systeemi voidaan saada aikaan käyttämällä vesifaasin elektrolyyttinä litiumkloridia ja öljyfaasin elektrolyyttinä bis(trifenyylifosfiini)iminiumtetrakis(pentafluorofenyyli)boraattia (BATPBF) [39]. Koska hydrofiiliset ionit eivät jakaudu öljyfaasiin eivätkä oleofiiliset ionit vesifaasiin, polarisoituvan neste-neste –rajapinnan yli muodostuva potentiaaliero määräytyy yhtälön (25) vakiotermin perusteella.

Polarisoitumaton neste-neste –rajapinta voidaan muodostaa käyttämällä elektrolyyttejä, joilla on yhteinen ioni vesi- ja öljyfaaseissa. Tällöin pienikin muutos vesi- ja öljyfaasien välisessä potentiaalierossa saa aikaan yhteisen ionin siirtymisen rajapinnan yli, mikä voidaan havaita sähkövirtana. Esimerkkinä polarisoituvasta neste-neste –rajapinnasta on systeemi, joka koostuu tetrabutyyliammoniumkloridista (TBACl) vesifaasissa ja tetrabutyyliammoniumtetrakis(pentafluorofenyyli)boraatista (TBATPBF) öljyfaasissa. Polarisoitumattoman systeemin neste-neste –rajapinnan yli muodostuva potentiaaliero noudattaa yhtälöä (25)  $TBA^+$ -ionin toimiessa potentiaalilin määräävänä ionina.

## 6 Sähköinen kaksoiskerros neste-neste –rajapinnalla

Neste-neste –rajapinnalle muodostuvalla sähköisellä kaksoiskerroksella tarkoitetaan kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen faasirajalle muodostuvaa kapasitiivista aluetta. Sähköisen kaksoiskerroksen muodostumisen syynä on ionien epätasainen jakautuminen eri faasien välillä. Mikäli systeemin elektrolyyttien affiniteetit eri faaseihin eivät ole yhtä suuret, keräytyy toisen faasin pinnalle ylimäärä varauksia. Lokaalin elektroneutraalisuusehdon nojalla faasirajan toiselle puolelle muodostuu vastakkaismerkkinen pintavaraus. Pintavaraukset vaikuttavat edelleen rajapinnan ympäristön varausjakaumaan luoden kaksi rajapinnalta alkavaa, etäisyyden funktiona heikkenevää sähkökenttää [38].

Neste-neste –rajapinnalle muodostuvan sähköisen kaksoiskerroksen ominaisuuksien kuvaamiseen on kehitetty erilaisia kvantitatiivisia malleja. Varhaisen teorian aiheesta esittivät Verwey ja Niessen, joiden mallissa faasirajan ympäristö kuvataan kahtena diffuusina kaksoiskerroksena [40]. Verwey-Niessen –malli käsitteli kaksoiskerroksia mukaillen Gouy-Chapman -teoriaa [41,42] olettaen systeemin ionit pistemäisiksi varauksiksi ja liuottimien permittiivisyydet vakioksi myös rajapinnan läheisyydessä. Mallissa oletettiin myös, että faasirajan eri puolille muodostuvat kaksoiskerrokset eivät vuorovaikuta keskenään ja että rajapinnalle adsorboituneet ionit olivat kosketuksessa toistensa kanssa. Mallin matemaattinen ratkaisu perustui Gouy-Chapman –mallin tavoin Poisson-Boltzmann –yhtälöön.

Myöhemmin Stern ehdotti korjausta Gouy-Chapman –malliin esittämällä, että rajapinnan ja rajapinnalle adsorboituneiden ionien väliin muodostuu järjestyneistä liuotinmolekyyleistä koostuva yksittäiskerros [43]. Gavach *et al.* yhdistivät Sternin lisäyksen Verwey-Niessen –malliin ehdottamalla, että neste-neste –rajapinta koostuu järjestäytyneiden liuotinmolekyylien muodostamasta kahdesta sisäkerroksesta [44]. Gavachin *et al.* mallia nimitetään muokatuksi Verwey-Niessen –malliksi (*Modified Verwey-Niessen –model*). MVN-mallissa neste-neste –rajapinta sijaitsee määritelmän mukaisesti vakiopaksumuksisen sisäkerroksen keskellä.

Neste-neste –rajapinnan molemmille puolille muodostuville, etäisyyden funktiona heikeneville potentiaalitentille saadaan lausekkeet

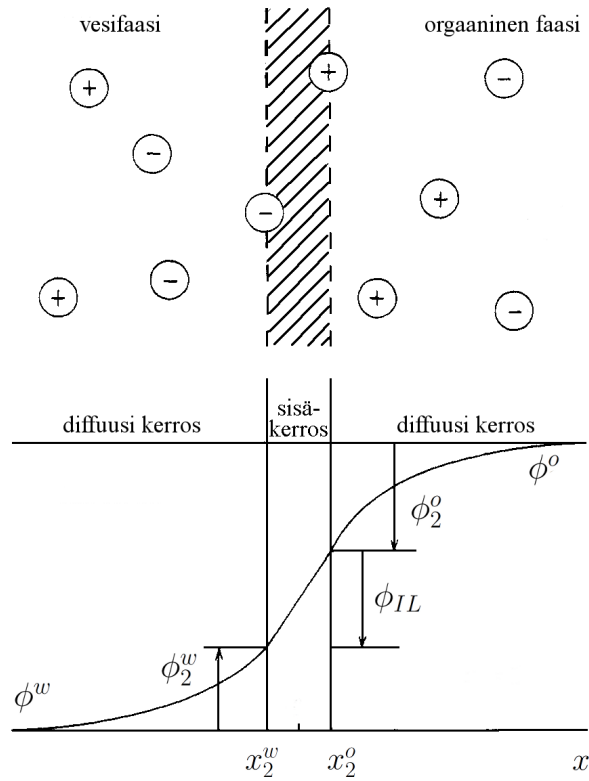
$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{-\infty < x \leq x_2^w} = \pm \left\{ \frac{2RT}{\varepsilon^w} \sum \bar{c}_i^w [\exp(-Z_i f \phi) - 1] \right\}^{1/2} \quad (27)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_2^o \leq x < +\infty} = \pm \left\{ \frac{2RT}{\varepsilon^o} \sum \bar{c}_i^o [\exp(-Z_i f (\bar{\phi}^o - \phi)) - 1] \right\}^{1/2} \quad (28)$$

$x_2^w$  ja  $x_2^o$  kuvaavat diffuusien kaksoiskerrostien ulkoreunojen etäisyyksiä faasirajasta ja samalla adsorboitumattomien ionien pienimpiä lähestymisetäisyyksiä faasirajalle.  $\varepsilon^w$  ja  $\varepsilon^o$  ovat veden ja öljyn dielektrivakiot sekä  $\bar{c}_i^w$  ja  $\bar{c}_i^o$  ionin  $i$  bulkkikonsentraatiot vesi- ja öljy-

faaseissa.  $\bar{\phi}^o$  on öljyfaasin galvanipotentiaali ja  $f = F/RT$  [44].

Neste-neste –rajapinnalle muodostuvaa sähköistä kaksoiskerrosta on havainnollistettu kuvassa 7.



Kuva 7: MVN-mallin mukainen esitys sähköisestä kaksoiskerroksesta neste-neste – rajapinnalla [38].  $\phi_{IL}$  kuvaa potentiaalia sisäkerroksen yli ja  $\phi_2^w$  sekä  $\phi_2^o$  kuvaavat vastaavasti potentiaalieroja diffuusien kerrosten yli.

Kuvan 7 systeemissä potentiaaliero vesifaasin ja orgaanisen faasin välillä koostuu summasta (29)

$$\Delta_o^w \phi = \phi_{IL} + \phi_2^o - \phi_2^w \quad (29)$$

Systeemissä, jossa kussakin faasissa esiintyy pelkästään yksi elektrolyytti,  $R^+X^-$ , potentiaalienttien lausekkeet (27) ja (28) yksinkertaistuvat yhtälöiksi (30) ja (31)

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{-\infty < x \leq x_2^w} = \pm \left(\frac{8RT\bar{c}_{RX}^w}{\varepsilon^w}\right)^{1/2} \sinh \frac{f\phi}{2} \quad (30)$$

ja

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x_2^o \leq x < +\infty} = \pm \left(\frac{8RT\bar{c}_{RX}^n}{\varepsilon^n}\right)^{1/2} \sinh \frac{f(\bar{\phi}^o - \phi)}{2} \quad (31)$$

Edellä esitetyt teoriat on kehitetty tasomaisten neste-neste –rajpintojen ominaisuuksien mallintamiseen, mutta samat fysikaaliset ilmiöt tapahtuvat luonnollisesti myös kaarevilla pinnoilla. Sähköisen kaksoiskerroksen käyttäytymistä mikroemulsio- ja misellisysteemeissä ovat yrittäneet mallintaa Ninham *et al.* [45]. Sähköstaattiset ilmiöt mikroemulsiosysteemeissä ovat hyvin monimutkaisia, eikä niitä täydellisesti selittävää mallia ole kehitetty.

## 7 Zeta-potentiaali

Sähköisen kaksoiskerroksen teoriaa neste-neste –rajpinnalla hyödynnetään kolloidikemiassa emulsiopisaroiden ominaisuuksien tutkimisessa. Yleinen tutkimusmenetelmä on emulsiopisaran sähkökineettisen potentiaalin mittaaminen. Sähkökineettisellä potentiaalilla eli zeta-potentiaalilla tarkoitetaan emulsiopisaran liukumatason ja bulkkifaasin välistä potentiaaliero. Liukumatasolla tarkoitetaan emulsiopisaran pinnalta alkavaa, tietyn suuruisen säteen rajaamaa aluetta. Liukumatason sisällä sijaitsevat liuotinmolekyylit ja ionit liikkuvat emulsiopisaran mukana pintavarauksen aiheuttaman coulombisen voiman seurauksesta.

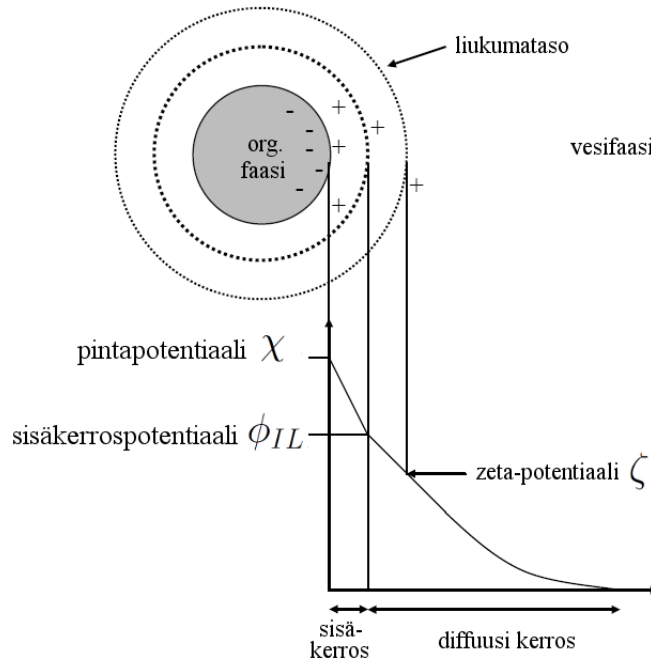
Zeta-potentiaalin  $\zeta$  ja mitattavissa olevan suureen, emulsiopisaran elektroforeettisen liikkuvuuden  $U$  välinen yhteys voidaan ilmaista Henryn yhtälön avulla (32)

$$\zeta = \frac{\eta U}{\varepsilon^0 \varepsilon^\alpha} \frac{1}{f(\kappa a)} \quad (32)$$

Yhtälössä (32)  $\eta$  on jatkuvan faasin viskositeetti,  $\varepsilon^0$  tyhjiön permittiivisyys,  $\varepsilon^\alpha$  jatkuvan faasin dielektrivakio ja  $\kappa a$  Henry-kerroin, jonka arvo riippuu emulsiopisaran säteestä  $a$ .

$\kappa$  on Debye-Hückel -parametri. Henry-kertoimen arvot voidaan esittää sarjakehitelmänä ja niitä on taulukoitu sekä 1:1-elektrolyytille että 2:1-elektrolyytille [46].

Kaaviokuva zeta-potentiaali-ilmiöstä on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8: Kaaviokuva emulsiopisaran zeta-potentiaali -ilmiöstä.

Kokeellisesti määritettävissä olevan zeta-potentiaalin avulla voidaan laskea emulsiopisaran pintavaraustiheys  $\sigma$

$$\sigma = \frac{2\varepsilon^r \varepsilon^0 \kappa k_B T}{e} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2k_B T}\right) \left[ 1 + \frac{2}{\kappa a \cosh^2(e\zeta/4k_B T)} + \frac{8 \ln\{\cosh(e\zeta/4k_B T)\}}{(\kappa a)^2 \sinh^2(e\zeta/2k_B T)} \right]^{1/2} \quad (33)$$



Yhtälössä (33)  $e$  on alkeisvaraus ja  $\epsilon^0$  tyhjiön permittiivisyys. Pienillä zeta-potentiaalin arvoilla, jolloin Debye-Hückel –approksimaatio on voimassa, yhtälö (33) saa muodon

$$\sigma = \epsilon^r \epsilon^0 \kappa \zeta \left( 1 + \frac{1}{\kappa a} \right) \quad (34)$$

missä  $\epsilon^r$  on jatkuvan faasin dielektrivakio [47, 48].

## 7.1 Zeta-potentiaali mikroemulsiosysteemeissä

Zeta-potentiaalin mittaamista mikroemulsiosysteemiessä on käsitelty kirjallisuudessa varsin vähän, sillä aihe on osoittautunut kokeellisesti haastavaksi. w/o –mikroemulsioiden tutkiminen on ongelmallista jatkuvan faasin alhaisen permittiivisyyden vuoksi. Kaksoisjatkuvien mikroemulsioiden tutkimisen tekee hankalaksi vuorostaan säännöllisen rakenteen puuttuminen. o/w –mikroemulsioiden tapauksessa zeta-potentiaalin mittaaminen on mahdollista ja menetelmää on hyödynnetty sekä ionisilla että neutraaleilla surfaktanteilla stabiloitujen systeemien rakenteiden tutkimisessa [48–52].

## 8 Mikroemulsiopisaroiden polarisoiminen

Neste-neste –rajapinnan yli muodostuvaa potentiaaliero voidaan tutkia myös kolloidisisissa systeemeissä. Emulsiopisaroiden ja jatkuvan faasin välille muodostuva potentiaaliero määräytyy makroskooppisen neste-neste –rajapinnan tavoin sen perusteella, kuinka potentiaalिन määräävä ioni jakautuu eri faasien välillä. Emulsiopisaroiden tapauksessa tulee huomioida lisäksi faasirajalle adsorboituvien surfaktanttien muodostaman yksittäiskerroksen vaikutus rajapinnan yli tapahtuvaan ioninsiirtoon.

Siano *et al.* ovat tutkineet neutraaleilla surfaktanteilla stabiloitujen o/w –mikroemulsioiden polarisoitavuutta menetelmällä, jossa systeemiin lisätään tietty määrä ionista surfaktanttia [53, 54]. Shapovalov teki huomautuksen koskien Sianon *et al.* työtä esittäen, että neutraalien surfaktanttien korvautuminen ionisilla surfaktanteilla ei vaikuta ainoastaan raja-

pinnan yli muodostuvaan potentiaalieroon, vaan mitä ilmeisimmin myös emulsiopisaroiden rakenteeseen [55]. Shapovalovin oma menetelmä mikroemulsioiden polarisoimiseen perustui ei-pinta-aktiivisten, potentiaalin määrävien suolojen lisäämiseen neutraalilla surfaktantilla muodostettuun mikroemulsiosysteemiin.

Shapovalovin malli o/w -mikroemulsiosysteemin polarisoitavuuden tutkimiseen perustui Nernstin-Donnanin yhtälön (25) lisäksi elektroneutraalisuusehtoon vesi- ja öljyfaaseissa (35) sekä ainetase-ehtoon (36)

$$\sum_i z_i c_i^w = 0, \quad \sum_i z_i c_i^o = 0 \quad (35)$$

$$V_w c_i^w + V_o c_i^o = n_i \quad (36)$$

Yhtälössä (36)  $V_w$  ja  $V_o$  ovat vesi- ja öljyfaasien tilavuudet ja  $n_i$  potentiaalin määrävän ionin  $i$  ainemäärä systeemissä. Mallissa oletetaan, että systeemi koostuu pallomaisista, r-säteisistä mikroemulsiopisarosta jatkuvassa faasissa. Potentiaalin määrävien ionien jakautuessa vesi- ja öljyfaasien välille mikroemulsiopisarot varautuvat, mikä johtaa edelleen faasirajan yli ulottuvan potentiaalieron muodostumiseen. Systeemissä, jossa öljypisaroiden tilavuusosuus on  $\alpha$ , pätee ainetase-ehto

$$\alpha c_i^o + (1 - \alpha) c_i^w = c_i \quad (37)$$

missä  $c_i$  on potentiaalin määrävän ionin  $i$  kokonaiskonsentraatio systeemissä.

Shapovalov *et al.* esittivät myös, että faasirajan yli muodostuva potentiaaliero voidaan lausua mikroemulsiopisaran pintavaruksen  $q$  ja pinnan kapasitanssin  $C$  osamääränä (38)

$$\phi^w - \phi^o = \frac{q}{C} = \frac{4/3 \pi r^3 F \sum_i z_i c_i^o}{4 \pi \epsilon^0 \epsilon^w r} \quad (38)$$

Yhtälöistä (35–37) voidaan muodostaa yhtälöryhmä, joka voidaan ratkaista numeerisesti rajapinnan yli muodostuvan potentiaalieron suhteen.

Shapovalov *et al.* esittivät myös huomion potentiaalin määräävien ionien konsentraation vaikutuksesta niiden jakautumiskertoimiin mikroemulsiosysteemissä. Pienillä konsentraatioilla ionin  $i$  jakautumiskerros  $K_i$  noudattaa yhtälöä (39)

$$K_i = \exp(-\Delta G_i^{0,o \rightarrow w} / RT) \quad (39)$$

missä  $\Delta G_i^{0,o \rightarrow w} = z_i \Delta \phi_i^0 F$  on ionin  $i$  standardinen siirtoenergia vesi- ja öljyfaasien välillä. Pienellä konsentraatiolla tarkoitetaan sellaista potentiaalin määräävän suolan pitoisuuden arvoa, jolla  $\Delta \phi_o^w$  on nolla. Tällöin yhtälö (39) on sama kuin yhtälö (26).

Yhtälöiden (25) ja (38) nojalla faasirajan yli muodostuva potentiaaliero kasvaa potentiaalin määräävien ionien konsentraation kasvaessa. Faasirajan yli muodostuva potentiaaliero  $\Delta \phi_o^w$  vaikuttaa edelleen myös ionien jakautumiskertoimeen siten, että vahvemmin hydrofobisten ionien jakautumiskertoimen arvo pienenee ja heikommin hydrofobisten ionien jakautumiskertoimen arvo kasvaa [55]. Ilmiötä voidaan kuvata yhtälön (40) avulla

$$K_i = \exp(-z_i (\Delta \phi_i^0 + \phi) F / RT) \quad (40)$$

Elektrolyyttikonsentraation saavuttaessa määrätyn raja-arvon, potentiaalin määräävän suolan kationin ja anionin jakautumiskertoimet saavat molemmat yhtä suuren, vakioisen arvon, jota voidaan kuvata yhtälön (41) avulla

$$K = \exp(-(\Delta \phi_k^0 - \Delta \phi_a^0) F / 2RT) \quad (41)$$

Yhtälössä (41)  $\Delta \phi_k^0$  ja  $\Delta \phi_a^0$  ovat potentiaalin määräävän ionin kationin (k) ja anionin (a) siirtopotentiaalit. Elektrolyyttikonsentraation raja-arvon ylittymisen tapauksessa potentiaalin määräävät ionit liikkuvat faasirajan yli ainoastaan yhdessä vastaionin kanssa.

Shapovalov ja Il'ichev:n tutkima mikroemulsiosysteemi koostui vedestä, heksadekaanista, n-pentanolista ja Tween 60 –surfaktantista (polysorbaatti 60) [56]. Tutkimuksen potentiaalin määräävinä suoloina käytettiin natriumtetrafenyyliboraattia (NaTPB), tetrafenyylifosfoniumkloridia (TPPCl) ja dodekyylitrimetyyliammoniumbromidia (DTAB). Kokeiden varsinaisena tarkoituksena oli selvittää kuinka eri potentiaalin määräävät suolat vaikuttavat 1-naftolin fotodissosiaatioreaktion kinetiikkaan mikroemulsiosysteemissä. Shapovalov ja Il'ichev eivät kuitenkaan täsmentäneet, kuinka polarisaatiokokeiden mittaukset oli suoritettu.

Johans *et al.* ovat sittemmin osoittaneet, että vedestä, natriumdiheksyyliulfosukkinatista (NaDHSS) ja 1,2-dikloorietaanista (DCE) muodostettu isotrooppinen mikroemulsio voidaan polarisoida potentiaalin määräävien suolojen avulla [57]. Johansin *et al.* kokeissa mikroemulsio polarisoitiin käyttämällä kahta eri potentiaalin määräävää suolaa, tetrabutyyliammoniumkloridia (TBACl) sekä litiumtetrakis(pentafluorofenyyli)boraattia (LiTPBF). Mikroemulsiopisaroiden ja jatkuvan faasin välille muodostuvan potentiaalieron mittaaminen oli toteutettu faasiselektiivisten referenssielektrodien avulla.

## Kokeellinen osa

Tutkielman kokeellinen osa tehtiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun fyysikaalisen kemian ja sähkökemian laboratoriossa maaliskuun 2012 ja elokuun 2012 välisenä aikana. Tutkimuksen kohteena olivat litiumsuolojen vesiliuosten, kloorattujen orgaanisten liuottimien ja ionisten surfaktanttien muodostamien mikroemulsiosysteemien ominaisuudet. Kokeellisen jakson päämääränä oli saada muodostettua klooratusta orgaanisesta liuottimesta mikroemulsiosysteemi ja tutkia kyseisen systeemin neste-neste –rajapinnalla tapahtuvia sähkökemiallisia ilmiöitä kuten pintavarauksen muodostumista ja mikroemulsiopisaroiden polarisoitavuutta potentiaalin määräävien suolojen avulla.

### 9 Mikroemulsion muodostamiskokeet

Mikroemulsion valmistaminen klooratusta orgaanisesta liuottimesta ei ole täysin suoraviivaista, sillä surfaktanttien liukoisuus kloorattuun liuottimeen on usein liian suuri [58, 59]. Tällöin surfaktantti ei järjestäydy vesi-öljy –rajapinnalle yksittäiskerrokseksi alentaen systeemin pintajännitystä. Ionisten surfaktanttien vesiliukoisuutta voidaan pienentää kasvattamalla vesifaasin elektrolyyttikonsentraatiota [19], mutta öljyliukoisuuteen vaikuttavat ensisijaisesti oleofilisen hiiliketjun pituus ja rakenne [60]. Mikroemulsiosysteemien muodostaminen klooratusta liuottimesta vaatii täten kokeita useilla eri surfaktanteilla.

Mikroemulsio haluttiin valmistaa joko 1,2-dikloorietaanista (DCE) tai 1,2-diklooribentseenistä (DCB), sillä molempien liuottimien tunnetaan soveltuvan neste-neste –rajapinnalla tehtäviin sähkökemiallisiin mittauksiin [38, 61]. Mikroemulsion vesifaasin elektrolyytinä käytettiin litiumsuoloja, sillä litiumioni on hyvin hydrofiilinen, eikä täten jakaudu öljyfaasiin [62]. Surfaktanteina käytettiin pääasiassa kahtaisionisia betaiinisulfonaatteja. Mikroemulsioiden muodostamisessa ei haluttu käyttää kosurfaktantteja, sillä ylimääräisten komponenttien lisääminen vaikeuttaa systeemin mallintamista.

Aikaisemman tutkimusten perusteella tiedettiin, että natriumdiheksyyliulfosukkinaatti (NaDHSS) muodostaa DCE:n ja veden kanssa W IV –luokan mikroemulsion [57]. Kokeellisen jakson alkuvaiheessa tutkittiin, voidaanko DCE:sta tai DCB:sta muodostaa mikro-

emulsio käyttämällä kahtaisionisia surfaktantteja. DCB ja DCE ovat likimain yhtä poollisia liuottimia, joten niiden arveltiin käyttäytyvän keskenään samankaltaisesti surfaktanttien vesiliuosten kanssa. DCB:n etuna verrattuna DCE:in on alhaisempi höyrynpaine. Mikroemulsion muodostumisen kannalta oleellisia vakioita tutkituille liuottimille on listattu taulukossa 1.

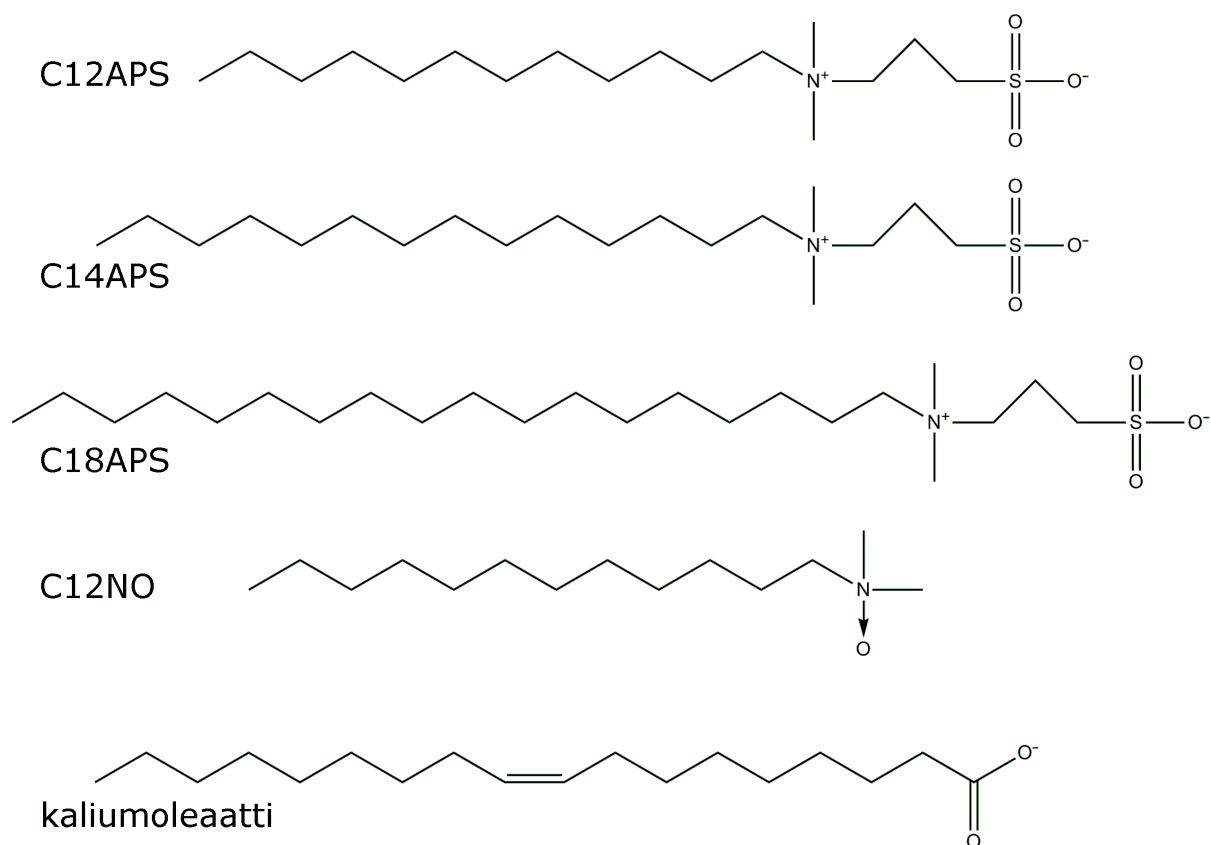
Taulukko 1: Mikroemulsiokokeiden muodostamiskokeissa käytettyjen liuottimien fysikaalisia vakioita lämpötilassa 20 °C [63].

liuotin	dielektrivakio	höyrynpaine (mm Hg)
vesi	80,1	17,5
DCE	10,4	87,0
DCB	10,1	1,2

Mikroemulsion muodostamiskokeissa käytetyt kahtaisioniset surfaktantit ja niistä käytettävät lyhenteet on listattu taulukossa 2. Lyhenteessä C## tarkoittaa hiiliketjun pituutta. APS tarkoittaa dimetyyliammoniumpropaanisulfonaattia. Kahtaisionisten surfaktanttien lisäksi mikroemulsion muodostamiskokeisiin käytettiin N,N-dimetyylidokekyyliamiinia ja kaliumoleaattia. Surfaktanttien rakennekaavat on esitetty kuvassa 9. Käytettyjen surfaktanttien puhtausaste oli vähintään 97,0 % (Sigma-Aldrich).

Taulukko 2: Tutkimuksessa käytetyt surfaktantit.

surfaktantti	lyhenne
N-dodekyyli-N,N-dimetyyli-3-ammonio-1-propaanisulfonaatti	C12APS
3-(N,N-dimetyylimyristyyliammonio)propaanisulfonaatti	C14APS
3-(N,N-dimetyylioktadekyyliammonio)propaanisulfonaatti	C18APS
N,N-dimetyylidodekyyliamiini N-oksidi	C12NO
kaliumoleaatti	–



Kuva 9: Kokeellisen jakson aikana tutkittujen surfaktanttien rakennekaavat.

Alustavat mikroemulsioiden muodostamiskokeet suoritettiin liuottamalla surfaktanttia tiettyyn tilavuuteen litiumkloridin ( $\geq 98,0\%$ , Fluka) tai litiumhydroksidin ( $98,0\%$ , Sigma Aldrich) vesiliuosta. Litiumsuolojen vesiliuokset valmistettiin mQ-veteen. Surfactanttiliuokseen lisättiin yhtä suuri tilavuus joko DCE:a (anhydrous  $99,8\%$ , Sigma-Aldrich) tai DCB:a (anhydrous  $99\%$ , Sigma-Aldrich), minkä jälkeen näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla. Kokeiden muuttujia olivat sekä litiumsuolojen vesiliuoksen että surfaktantin konsentraatio.

Muodostamiskokeiden perusteella todettiin, että DCB:stä ei voida muodostaa mikroemulsiota tutkituilla surfaktanteilla. Muodostuneet seokset olivat poikkeuksetta valkoisia läpinäkymättömiä emulsioita tai viskooseja geelejä. DCE:lla tehtyjen kokeiden perusteella todettiin, että C14APS –surfactantin avulla voidaan muodostaa kaksi erilaista mikroemulsiosysteemiä. Kun vesifaasina käytettiin  $0,1\text{ M}$  litiumkloridin vesiliuosta, muodos-

tui W I –luokan kaksifaasirakenne (LiCl-systeemi). Litiumhydroksidin 1 M vesiliuoksella muodostui vuorostaan W III –tyypin rakenne (LiOH-systeemi). Muut tutkitut surfaktantit eivät muodostaneet pysyviä mikroemulsiorakenteita DCE:n kanssa.

LiOH- ja LiCl-systeemien muodostamiseen käytettyjen reagenssien määrät on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3: LiCl- ja LiOH -systeemien koostumukset.

mikroemulsio	tyyppi	$V_{aq}$ (ml)	$V_{DCE}$ (ml)	$m(\text{C14APS})$ (mg)
LiCl	W I	1,0	1,0	400 mg
LiOH	W III	1,0	1,0	400 mg

Eri faasien tilavuussuhteet LiCl-systeemissä olivat likimain 2:1 (mikroemulsio : DCE) ja LiOH-systeemissä likimain 2:2:1 (aq : mikroemulsio : DCE).

## 10 LiOH-systeemin faasi-inversiokokeet

Litiumhydroksidin vesiliuoksesta, C14APS:a ja DCE:sta muodostetun W III –mikroemulsion ominaisuuksia tutkittiin faasi-inversiokokeiden avulla. Faasi-inversiokokeiden suorittamisen tarkoituksena oli luoda systeemin käyttäytymistä kuvaava fish-diagrammi [17]. Koetta varten valmistettiin seitsemästä mikroemulsiosysteemistä koostuva näytesarja, jotka koostuivat 0,5 ml:sta litiumhydroksidin vesiliuosta, 0,5 ml:sta DCE:a ja 200 mg:sta C14APS-surfaktanttia. Eri näytteiden vesifaasien litiumhydroksidipitoisuudet on esitetty taulukossa 4. Kokeet suoritettiin vesihauteessa, jonka lämpötilaa säädeltiin lämmitysvastuksella. Tarkastellut lämpötilat olivat 10, 13, 16, 19, 25, 30, 35 ja 40 °C. Näytteiden annettiin seistä vesihauteessa tunnin ajan lämpötilan muuttamisen jälkeen tasapainotilan asettumiseksi.



Taulukko 4: Kolmesta faasista koostuvan LiOH-systeemin faasi-inversiokokeen näytteiden LiOH-konsentraatiot.

näyte	1	2	3	4	5	6	7
c(LiOH(aq)) (mol/l)	0	0,33	0,66	1	1,33	1,66	2

Kokeiden aikana todettiin, että tutkitulle systeemille ei voida saada aikaan faasi-inversiota tarkastellulla lämpötila-alueella. Alhaisissa lämpötiloissa kaikkien näytteiden keskifaasit olivat läpinäkymättömiä ja geelimäisiä. Kun lämpötilaa nostettiin, näytteiden 1–4 keskifaasit muuttuivat takaisin läpinäkyviksi, mutta niiden faasien tilavuussuhteissa ei havaittu muutosta. Näytteiden 5–7 keskifaasit eivät muuttuneet takaisin läpinäkyviksi edes 40 °C:n lämpötilassa. Faasi-inversioon liittyviä kokeita ei jatkettu LiCl-systeemillä, sillä kokeellisessa työssä haluttiin siirtyä sähkökemiallisten ilmiöiden tutkimiseen.

## 11 LiCl-mikroemulsioon koostumuksen selvittäminen

Ihanteellisessa tapauksessa epäorgaanisen suolan vesiliuos, surfaktantti ja öljy muodostavat WIV -luokan systeemin, jolloin systeemin koostumus tunnetaan sen komponenttien punnitustarkkuudella. Tarkasteltaessa muiden Winsor-luokkien mikroemulsioita on eri komponenttien osuus kussakin faasissa on määritettävä erikseen. LiCl-systeemin koostumusta tutkittiin Karl Fischer -titrauksen ja haihdutuskokeiden avulla. Karl Fischer -titrauksen avulla voitiin määrittää veden määrä mikroemulsiossa ja haihdutuskokeiden avulla vastaavasti surfaktantin osuus sekä mikroemulsiossa että DCE:sta koostuvassa ekssifaasissa. DCE:n pitoisuuden selvittämiseksi mikroemulsiossa ei tehty erillistä analyysia, vaan se määritettiin epäsuorasti kahden muun komponentin kvantitatiivisten analyysien tulosten perusteella.

## 11.1 LiCl-mikroemulsionäytteen valmistaminen

Tyypillinen LiCl-mikroemulsionäyte valmistettiin liuottamalla 4,0 g C14APS:a 10 ml:an 0,1 M litiumkloridin vesiliuosta ja lisäämällä saatuun liuokseen 10 ml DCE:a. DCE:n lisäämisen jälkeen seos sentrifugoitiin Thermo Scientific Labofuge 400R sentrifugissa kierrosnopeudella 3000 RPM. Sentrifugi oli termostoitu vakioämpötilaan 25 °C. Sentrifugoinnin jälkeen mikroemulsiofaasi pipetoitiin erilleen ylimäärästä DCE:a. Ylimäärästä DCE:a erilleen pipetoidun mikroemulsiofaasin todettiin pysyvän stabiilina kun sitä säilytettiin tiiviisti suljetussa astiassa.

## 11.2 Karl Fischer –titraus

Karl Fischer –titraus on näytteen vesipitoisuuden määrittämiseen käytettävä selektiivinen menetelmä. Titraus perustuu veden, jodin, rikkidioksidin ja emäksen (B) välisiin reaktioihin alkoholiliuoksessa (ROH). Tavallisesti alkoholina käytetään metanolia ja emäksenä imidatsolia. Titrauksen aikana tapahtuvaa nettoreaktiota voidaan kuvata yhtälöllä (42). Reaktiossa yksi mooli jodia pelkistyy jodidiksi ja yksi mooli rikkidioksidia hapettuu rikkioksidiksi yhtä moolia vettä kohden.

Rikkioksidin muodostama Lewisin happona addukti emäksen (B) kanssa



Emäksen ja rikkioksidin muodostama addukti muodostaa lopuksi suolan reagoidessaan alkoholin (ROH) kanssa (43)



Titrauksen päätepiste voidaan todeta potentiometrisesti ja veden määrä näytteessä määrittää titrausliuoksen kulutuksen perusteella.

Karl Fischer –titraukset suoritettiin Radiometer ABU91 Autoburette –automaattititraattorilla, jota ohjattiin Radiometer VIT90 Video Titrator –laitteistolla. Titrausliuokseksi käytettiin metanolipohjaista CombiTitrant 5 –liuosta (Merck), jonka kapasiteetti on 5,0 mg vettä yhtä millilitraa titrausliuosta kohden. Mikroemulsionäytteiden vesipitoisuuden määrittäminen suoritettiin injektoimalla analyysivaa’alla punnitut näytteet laitteiston mittauskennoon ja analysoimalla näytteet käyttämällä laitteiston volumetrinen titrausohjelmaa. Karl Fischer –titraukseen käytettyjen näytteiden massat olivat välillä 150 – 350 mg.

### 11.3 Haihdutuskokeet

LiCl-mikroemulsiosysteemin haihtumattomien komponenttien, litiumkloridin ja surfaktantin määrää sekä mikroemulsiofaasissa että DCE-eksessifaasissa tutkittiin haihdutuskokeiden avulla. Alustavien kokeiden perusteella tiedettiin, että surfaktantin liukoisuus veteen on suurempi kuin DCE:in. Surfactantin liukoisuusarvoista puhtaisiin liuottimiin ei voida kuitenkaan tehdä suoraa arviota surfaktantin jakautumisesta vesifaasin ja öljyfaasin välillä W I –mikroemulsiosysteemissä.

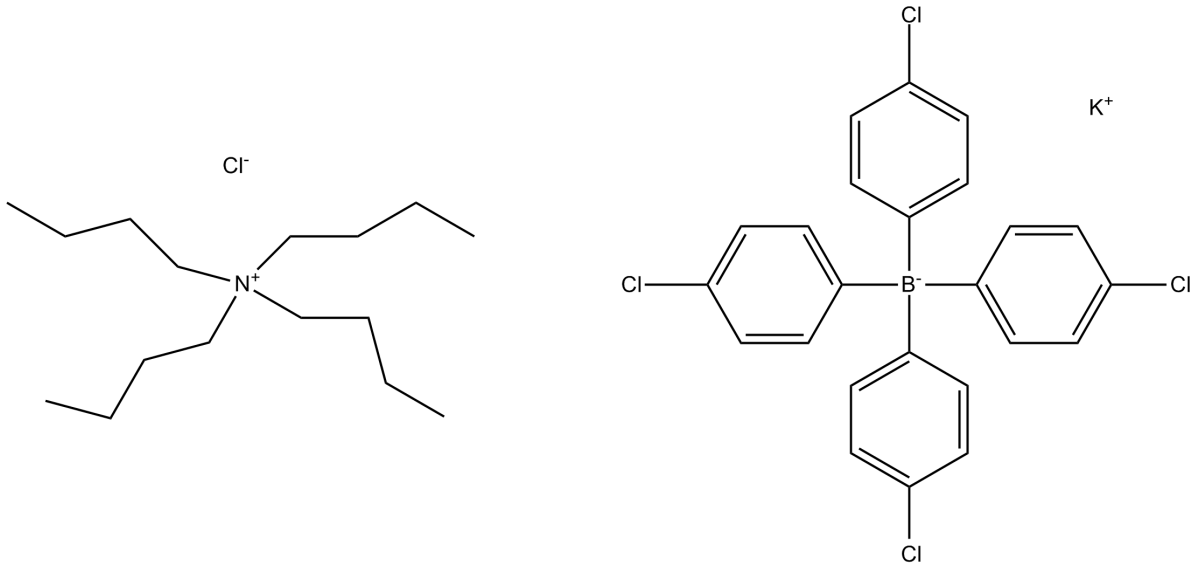
Haihdutuskokeet suoritettiin siirtämällä sarja LiCl-mikroemulsiosta ja LiCl-systeemin DCE-faasista otettuja näytteitä pieniin näyteastioihin. Näyteastiat oli punnittu analyysivaa’alla ennen kokeen aloittamista. Näytteet siirrettiin haihduttamista varten vakuumi-uuniin, joka oli asetettu lämpötilaan 60 °C. Vakuumi-uuni asetettiin aluksi 600 millibaarin paineeseen ja näytteiden annettiin seistä uunissa tunnin ajan. Tunnin jakson jälkeen uunin paine laskettiin arvoon 10 mbar yön ajaksi. Asteittaisella, eri painearvoissa suoritettavalla haihduttamisella pyrittiin estämään haihtuvien komponenttien roiskuminen näyteastioista.

Haihdutusjakson jälkeen näyteastiat punnittiin analyysivaa’alla. Haihtumattomien komponenttien määrä kussakin näytteessä määritettiin punnitustulosten erotuksena. Haihdutuskokeilla tutkittujen näytteiden massat vaihtelivat välillä 250 mg – 700 mg.

Litiumkloridin oletettiin esiintyvän yksinomaan vesifaasissa, sillä sekä litium- että kloridi-ionit ovat erittäin hydrofiilisiä [62]. Mikroemulsiofaasin haihdutusjäännöksen voitiin täten arvioida koostuvan sekä litiumkloridista että surfaktantista ja DCE-faasin haihdutusjäännöksen yksinomaan surfaktantista.

## 12 Mittausmenetelmät

LiCl-mikroemulsion ominaisuuksia tutkittiin sekä perinteisillä kolloidikemian menetelmillä että soveltamalla neste-neste –rajapinnan sähkökemian menetelmiä ja teoriaa. Kolloidikemialle tyypillisistä mittaustekniikoista mikroemulsion tutkimiseen hyödynnettiin dynaamista valonsirontaa (*Dynamic Light Scattering*, DLS) ja zeta-potentiaalimittausta. Sähkökemiallisista menetelmistä sovellettiin potentiometrasta titrausta. Valonsirontamittaus-ten tarkoituksena oli pyrkiä selvittämään LiCl-mikroemulsion pisarakokojakauma. Zeta-potentiaalimittauksen avulla pyrittiin tutkimaan potentiaalin määräävien suolojen aiheuttamaa pintavarausta mikroemulsiossa. Potentiometrisen titrauksen avulla tutkittiin potentiaalin määräävien suolojen vaikutusta DCE-pisaroiden ja vesifaasin välille muodostuvaan potentiaalieroon. Potentiaalin määräävinä suoloina käytettiin oleofiilisesta kationista ja hydrofiilisesta anionista koostuvaa tetrabutyyliammoniumkloridia (TBACl, Sigma-Aldrich,  $\geq 97,0\%$ ) sekä hydrofiilisesta kationista ja oleofiilisesta anionista koostuvaa kaliumtetrakis(4-kloorifenyli)boraattia (KTPBCl, Sigma-Aldrich, 98 %). TBACl:n ja KTPBCl:n rakennekaavat on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10: Tetrabutyyliammoniumkloridin ja kaliumtetrakis(4-kloorifenyyl)boraatin rakennekaavat.

## 12.1 Dynaaminen valonsironta

Dynaaminen valonsironta on menetelmä, joka perustuu tutkittavien partikkelien sirottaman valon intensiteetin mittaamiseen. Tutkittavista partikkeleista siroavan valon intensiteettikuvio muuttuu ajan funktiona Brownin liikkeen seurauksesta, jolloin vertailemalla peräkkäisinä ajanhetkinä mitattuja intensiteettikuvioita voidaan määrittää tarkasteltavien partikkelien diffuusionopeus.

Partikkelien diffuusionopeuden perusteella määriteltävissä oleva diffuusiokerroin kytkeytyy partikkelikokoon Stokes-Einstein -yhtälön (44) perusteella

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (44)$$

Yhtälössä (44)  $D$  on pallosymmetriseksi oletettavan partikkelin diffuusiokerroin,  $\eta$  jatkuvan faasin viskositeetti ja  $r$  pallosymmetriseksi oletettavan partikkelin Stokesin säde.

Yhtälön (44) mukaan partikkelin Stokesin säteeksi saadaan

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (45)$$

DLS-mittaukset suoritettiin Malvern Zetasizer Nano ZS -laitteistolla 12 mm:n lasikyveissä. Laitteiston näytekammio termostoitiin lämpötilaan 25 °C mittausten ajaksi. Mittaussarjassa määritettiin pisarakokojakauma mikroemulsionäytteille, jotka sisälsivät eri pitoisuuksia joko TBACl:a tai KTPBCl:a.

KTPBCl:n lisääminen LiCl-mikroemulsioon aiheutti systeemin muuttumisen geelimäiseksi. Geelimäisiin näytteisiin muodostui helposti ilmakuplia, joiden läsnäolo näytteissä tuotti mittausvirheitä. Näytteiden viskositeetin muuttuminen oli ongelmallista myös siksi, että mittausmenetelmä perustuu siihen, että kaikki tutkittavan systeemin parametrit tunnetaan.

Näytteiden viskositeetin kasvamista pyrittiin kompensoimaan laimentamalla mittaussarjan näytteet litiumkloridin 0,1 M vesiliuoksella suhteessa 1:1. Laimentamisen tarkoituksena oli saada tutkittavan systeemin viskositeetti vastaamaan laimean vesiliuoksen viskositeettia ja täten eliminoida näytteiden viskositeetin kasvamisesta aiheutunut virhelähde.

Mikroemulsionäytteiden viskositeettiin ja edelleen DLS-mittauksiin liittyvät ongelmat olisi voitu ratkaista mittaamalla tutkittavien näytteiden viskositeetti. Käytettävissä ollut Brookfield DV-III Ultra-reometri ei kuitenkaan soveltunut DCE:a sisältävän mikroemulsionäytteiden tutkimiseen, sillä DCE:n todettiin haihtuvan näytteistä mittausten aikana laitteiston mittausgeometrian lämpenemisen seurauksena.

## 12.2 Zeta-potentiaali

Zeta-potentiaalimittaukset suoritettiin Malvern Zetasizer Nano ZS –laitteistolla Universal Dip Cell –kennossa. Laitteiston näytekammio termostoitettiin lämpötilaan 25 °C mittauksen ajaksi. Mittaukset eivät johtaneet yhdenkään tutkitun näytteen tapauksessa yksikäsitteiseen tulokseen mikroemulsiopisaran zeta-potentiaaliarvosta. Alkujaan kirkkaat ja värittömät mikroemulsionäytteet tummuivat mittauksen aikana, minkä tulkittiin tarvoittavan näytteiden turmeltumista. Näytteiden tummumisen perusteella todettiin, että tutkitun mikroemulsion zeta-potentiaaliominaisuuksia ei voida määrittää käytettävissä olevalla laitteistolla.

## 12.3 Potentiometrinen titraus

Mikroemulsion polarisoitavuutta tutkittiin potentiometrisen titrauksen avulla. Mikroemulsion potentiometrinen perustui sekä Shapovalovin *et al.* alkuperäiseen teoriaan [55] ja kokeelliseen työhön [56] että Johansin *et al.* sittemmin edelleen kehittämään menetelmään [57].

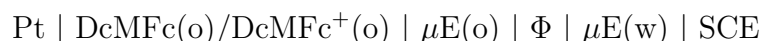
Neste-neste –rajoituksen yli muodostuvan potentiaalimittaaminen makroskooppisen systeemin tapauksessa on verrattain helppoa niin kutsutun nelielektrodikennon avulla [38]. Nelielektrodikennossa neste-neste –rajoituksen yli muodostuvaa potentiaalia mitaavat elektrodit sijoitetaan eri faaseihin [64]. Isotrooppisen mikroemulsion tapauksessa neste-neste –rajoitus muodostuu liikkeessä olevien pisaroiden ja jatkuvan faasin välille tai verkkomaisen kaksoisjatkuvan rakenteen faasien välille. Molempien rakenteiden tapauksessa yksittäisten faasialueiden koko on nanometriin suuruusluokkaa, joten potentiaalimittaukseen käytettäviä elektrodeja ei voida sijoittaa eri faaseihin.

Mikroemulsiosysteemien termodynaamiset ominaisuudet mahdollistavat kuitenkin faasirajan yli muodostuvan potentiaalieron mittaamisen. Termodynaamisessa tasapainossa olevan mikroemulsion vesifaasin ja öljyfaasin välille muodostuvaa potentiaaliero voidaan tarkastella sähkökemiallisen potentiaalimittauksen avulla. Tasapainoehdon nojalla systeemin muodostamien komponenttien tai osalajien sähkökemiallinen potentiaali on

riippumaton siitä, missä faasissa ne sijaitsevat. Tasapainoehdosta seuraa edelleen se, että kunkin ioniosaslajin aktiivisuus systeemissä on riippumaton siitä, missä faasissa se sijaitsee [57].

Johans *et al.* osoittivat, että vesi- ja öljyfaasien välille muodostuva potentiaaliero mikroemulsiossa voidaan mitata faasiselektiivisten elektrodien avulla [57]. Toisen elektrodista tulee olla ideaalisesti polarisoituva vesifaasin suhteen sekä ideaalisesti polarisoitumaton öljyfaasin suhteen ja vastaelektrodin vuorostaan ideaalisesti polarisoituva öljyfaasin suhteen sekä ideaalisesti polarisoitumaton vesifaasin suhteen. Tyypillinen vesifaasin suhteen ideaalisesti polarisoituva elektrodi on kalomelielektrodi. Öljyfaasin suhteen ideaalisesti polarisoitumattomana elektrodina voidaan käyttää dekametyyliferroseni/dekametyyliferrosenium –redoxparia ( $\text{DcMFC}/\text{DcMFC}^+$ ) [65] platinalangalla. Sekä  $\text{DcMFC}$  että  $\text{DcMFC}^+$  ovat molemmat oleofilisia, joten ne suosivat siirtymistä mikroemulsiosysteemin öljyfaasiin. Olettaen, että redox-molekyylit esiintyy yksinomaan mikroemulsion öljyfaasissa ja että tutkittava systeemi ei sisällä happea, voidaan  $\text{DcMFC}$ :n redox-reaktiota platinaelektrodilla käyttää öljyfaasin potentiaalin mittaamiseen.

Vedestä, surfaktantista ja DCE:sta muodostetusta mikroemulsiosta ja platinalangasta,  $\text{DcMFC}$ :sta ja kalomelielektrodista koostuvan sähkökemiallisen kennon kaavio on

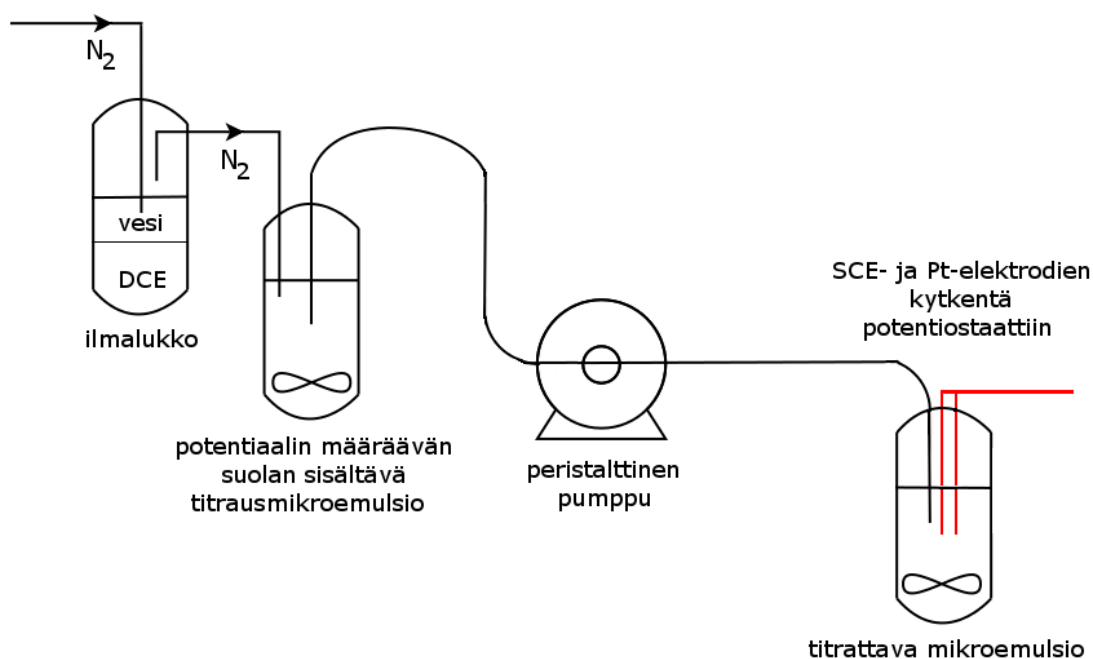


Kennokaaviossa Pt kuvaa platinaelektrodia,  $\text{DcMFC}(\text{o})/\text{DcMFC}^+(\text{o})$  redoxparia orgaanisessa faasissa,  $\mu\text{E}(\text{o})$  mikroemulsion orgaanista faasia,  $\Phi$  surfaktanttiyksittäiskerroksen erottamaa faasirajaa mikroemulsiossa,  $\mu\text{E}(\text{w})$  mikroemulsion vesifaasia ja SCE kalomelielektrodia (*Saturated Calomel Electrode*).

Mikroemulsioiden potentiometriset titraukset suoritettiin kokeita varten rakennetulla mitauslaitteistolla, joka eristettiin ilman hapesta laitteiston läpi virtaavan typpikaasun avulla. Laitteisto koostui ilmalukosta, astiasta titrausliuokselle, Ismatec IPN peristalttises-



ta pumpusta ja mittauskennosta. Mittauskenno sisälsi kalomeli- ja platinalankaelektrodien lisäksi magneettisekoittajan. Elektrodit oli kytketty joko Autolab PGSTAT12-potentiostaattiin tai National Instruments USB-6211 DAQ -datakerääjään. PGSTAT12-potentiostaattia ohjattiin GPES -ohjelmistolla ja National Instrumentsin datakerääjää MATLAB:lla kirjoitetulla ohjelmalla. Mittauslaitteistoa kuvaava kaavio on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11: Mikroemulsion polarisoimisen tutkimiseen käytetyn laitteiston kaaviokuva.

Tyypillisessä polarisaatiokokeessa kuuteen grammaan LiCl-mikroemulsiota lisättiin kymmenen milligrammaa DcMFC:a (Sigma-Aldrich, 97%), minkä jälkeen mikroemulsio siirrettiin tiiviisti suljettavassa näyteastiassa ultraäänihauteeseen. Ultraäänihaudekäsittelyn tarkoituksena oli nopeuttaa DcMFC:n liukenemistä mikroemulsioon. DcMFC:a sisältävä mikroemulsionäyte jaettiin kahteen kolmen gramman suuruiseen osaan, joista toiseen liuotettiin potentiaalimääräviä suoloja; joko 1,0 grammaa (3,6 mmol) TBACl:a tai 60 milligrammaa (0,12 mmol) KTPBCl:a. Suuremmat potentiaalimäärävien suolojen pitoisuudet kasvattivat mikroemulsionäytteiden viskositeettia, mikä vuorostaan vaikeutti mittausten suorittamista huomattavasti. Potentiaalimääräviä suoloja sisältävää mik-

roemulsiota käytettiin titrausliuksena ja potentiaalin määräävää suolaa sisältämätöntä mikroemulsiota analyyttinä. Titrauksen edetessä mittauskennon mikroemulsion potentiaalin määräävän suolan pitoisuus muuttui, mikä aiheutti mittausvasteen yhtälön (25) mukaisesti. Kaikki mikroemulsionäytteet kuplitettiin typpikaasulla ennen titrauksen aloittamista hapen poistamiseksi, sillä DcMFC pelkistää happikaasun nopeasti hapettuen DcMFC<sup>+</sup>-ioniksi [66]. Mikäli mittaussysteemi sisälsi happea, DcMFC:n neutraalin ja hapettuneen osalajin konsentraatioiden muuttuminen vaikutti mitattavaan potentiaaliin Nernstin yhtälön mukaisesti ja aiheutti täten virhelähteen mittaukseen. Hapettomassa systeemissä potentiaalin muutos aiheutuu yksinomaan potentiaalin määräävän suolan konsentraation kasvamisesta mittauskennossa.

## 13 Tulokset

### 13.1 Karl Fischer –titraukset

Karl Fischer –titrausten tulokset LiCl-mikroemulsion DCE-faasille ja mikroemulsiofaasille on esitetty taulukoissa 5 ja 6. V(CT5) tarkoittaa CombiTitrant 5–titrausliuksen kulu- tusta titrauksissa.

Taulukko 5: LiCl-mikroemulsiosysteemin DCE-faasin Karl Fischer –titrausten tulokset.

näyte	m(näyte) mg	V(CT5) ml	m(vesi) mg	veden m-%
1	358	0,1313	0,657	0,18
2	308	0,1172	0,586	0,19
3	154	0,0661	0,330	0,21
4	167	0,0640	0,320	0,19
5	235	0,0928	0,464	0,20
6	235	0,0940	0,470	0,20

Tutkittujen LiCl-mikroemulsion DCE-faasin näytteiden vesipitoisuuksien keskiarvo on 0,20 m-%.

Taulukko 6: LiCl-mikroemulsiosysteemin mikroemulsiofaasin Karl Fischer –titrausten tulokset.

näyte	m(näyte) mg	V(CT5) ml	m(vesi) mg	veden m-%
1	45	4,992	25	55,5
2	14	1,562	7,8	55,8
3	17	2,014	10	59,2
4	18	1,985	9,9	55,2
5	15	1,696	8,6	56,5
6	8,0	0,7134	3,6	44,6
7	22	2,187	10,9	49,7
8	15	1,476	7,4	49,2
9	8,0	0,6805	3,4	42,5

Tutkittujen LiCl-mikroemulsionäytteiden vesipitoisuuksien keskiarvo on 52 m-%.

## 13.2 Haihdutuskokeet

Haihdutuskokeiden tulokset LiCl-mikroemulsion DCE-faasille ja mikroemulsiofaasille on esitetty taulukoissa 7 ja 8.

Taulukko 7: LiCl-mikroemulsiosysteemin DCE-faasin haihdutuskokeiden tulokset.

näyte	m(näyte) mg	m(haihdutusjäännös) mg	C14APS:n m-%
1	0,6067	0,0035	0,6
2	0,6048	0,0004	0,1
3	0,4075	0,0023	0,6

Tutkittujen DCE-näytteiden surfaktantin määrän keskiarvo on 0,4 m-%.

Taulukko 8: LiCl-mikroemulsiosysteemin mikroemulsiofaasin haihdutuskokeiden tulokset.

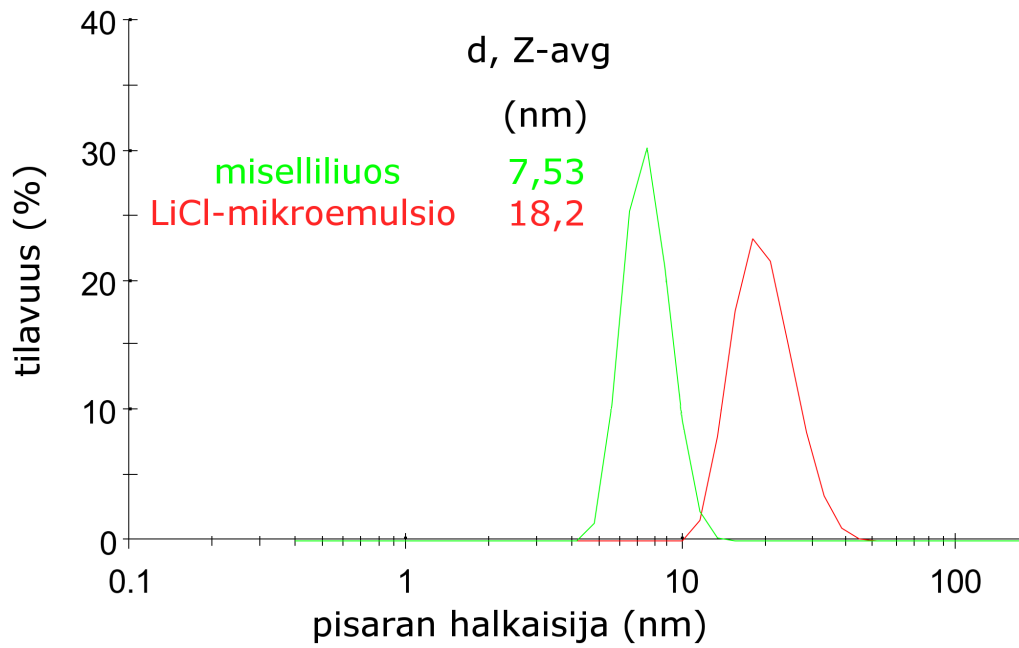
näyte	m(näyte) mg	m(haihdutusjäännös) mg	C14APS:n m-%
1A	0,7011	0,1862	26,6
1B	0,4462	0,1208	27,1
2A	0,6568	0,1717	26,1
2B	0,4136	0,1103	26,7
3A	0,2497	0,0642	25,7
3B	0,3636	0,1012	27,8

Näytteillä A ja B tarkoitetaan samasta mikroemulsiosta tehtyjä vertailukokeita. Tutkittujen näytteiden surfaktantin määrän keskiarvo on 26,7 m-%. DCE-faasin haihdutusjäännöksen olettiin koostuvan yksinomaan surfaktantista. Mikroemulsiofaasin tapauksessa haihdutusjäännös koostuu sekä surfaktantista että litiumkloridista. Litiumkloridin määrä LiCl-mikroemulsiossa on kuitenkin hyvin pieni, joten suurin osa haihdutusjäännöksestä on surfaktanttia.

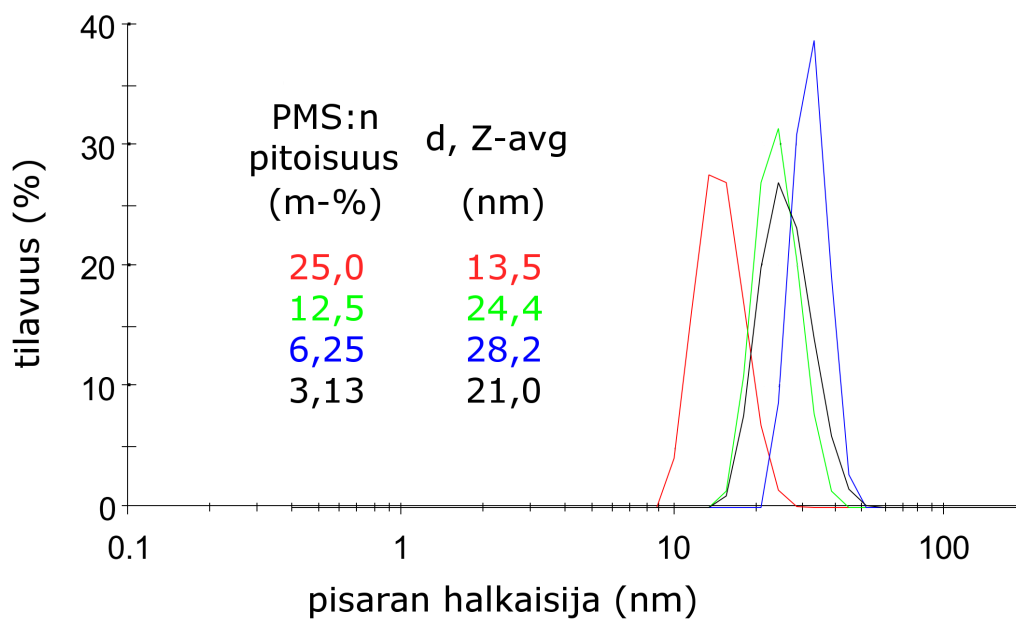
Karl Fischer -titrausten ja haihdutuskokeiden perusteella LiCl-mikroemulsion koostumukseksi määritettiin 52,0 m-% vesi, 26,7 m-% surfaktantti ja 21,3 m-% DCE. Litiumkloridin määrä LiCl-mikroemulsiossa on noin 1,0 m-%.

### 13.3 Pisarakomittaukset

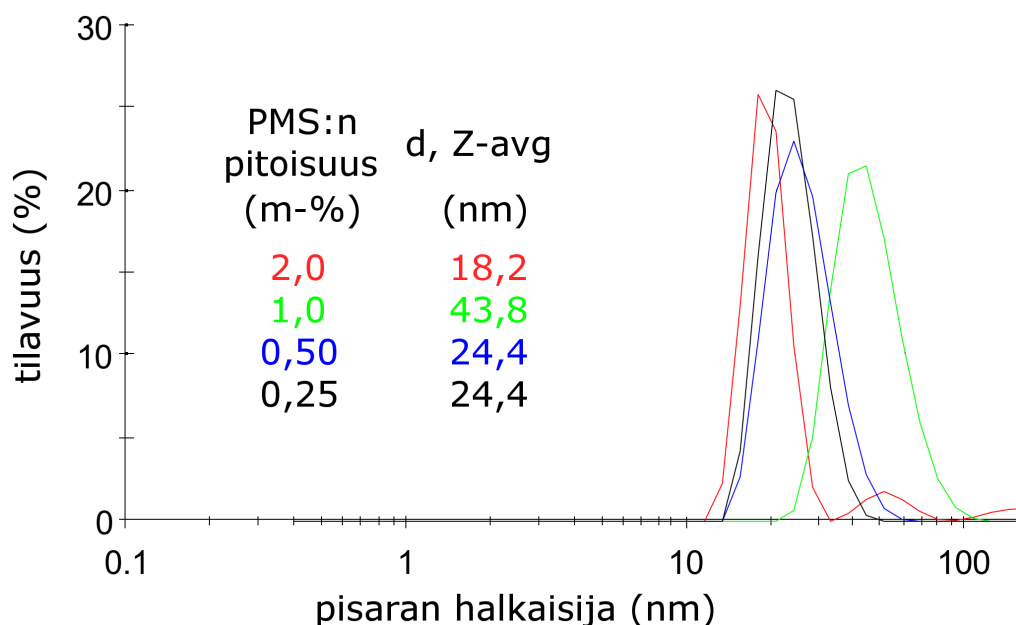
Dynaamisen valonsirontamenetelmän avulla suoritettujen LiCl-mikroemulsion pisarakomittausten perusteella määritetyt kokojakaumat on esitetty kuvien 12, 13 ja 14 kuvajissa. Mittauksilla tutkittiin lisäksi 0,1 M litiumkloridin vesiliuokseen tehdyn C14APS-surfaktanttiliuoksen misellirakenteiden kokoa (kuva 12). Surfaktanttiliuokselle suoritetuille kokomittauksilla haluttiin selvittää, kuinka C14APS-surfaktantista muodostuvan misellin tilavuus muuttuu sen täyttyessä DCE:sta.



Kuva 12: C14APS-miselliliuoksen ja LiCl-mikroemulsion tilavuusjakaumat.



Kuva 13: TBACl:a sisältävän LiCl-mikroemulsion tilavuusjakaumat.



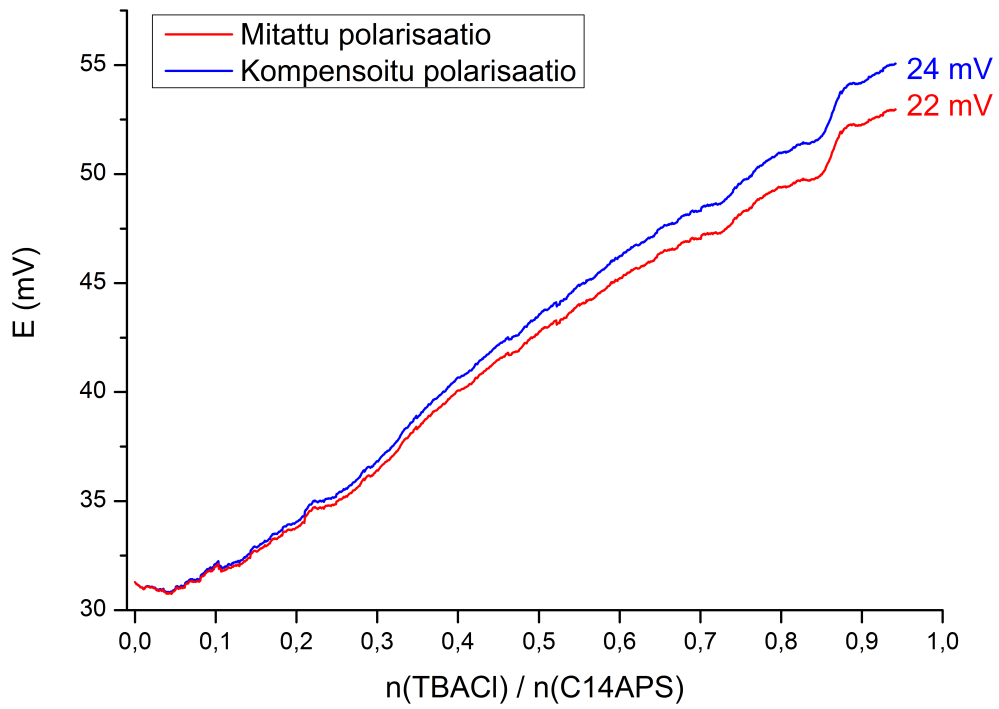
Kuva 14: KTPbCl:a sisältävän LiCl-mikroemulsion tilavuusjakaumat.

### 13.4 Potentiometrinen titraus

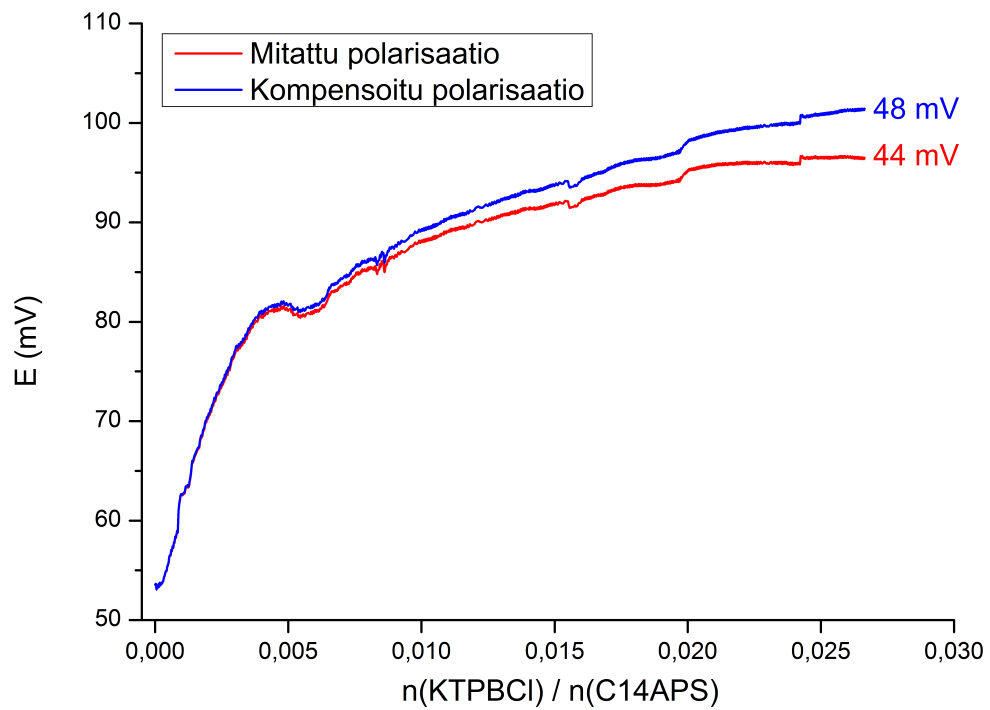
LiCl-mikroemulsion polarisoitavuuskokeiden tulokset on esitetty kuvien 15, 16, 17 ja 18 titrauskäyrissä. Titrauskäyrien x-akselina on käytetty potentiaalin määräävän suolan ainemäärän suhdetta mittauskennon sisältämän surfaktantin ainemäärään. Suhteen laskeamiseen käytettiin LiCl-mikroemulsiosysteemille tehtyjen haihdutuskokeiden tuloksia.

Osassa potentiometrisista titrauksista havaittiin mitattavan potentiaalin vaeltamisesta aiheutuva systemaattinen virhe. Potentiaalin vaeltaminen kompensoitiin mittausten jälkeen käyttämällä taulukkolaskentaohjelmalla luotua algoritmia. Kuvissa 15 ja 16 on esitetty tulokset sekä mitatulle potentiaalin muutokselle että jälkepäin kompensoidulle potentiaalin muutokselle.

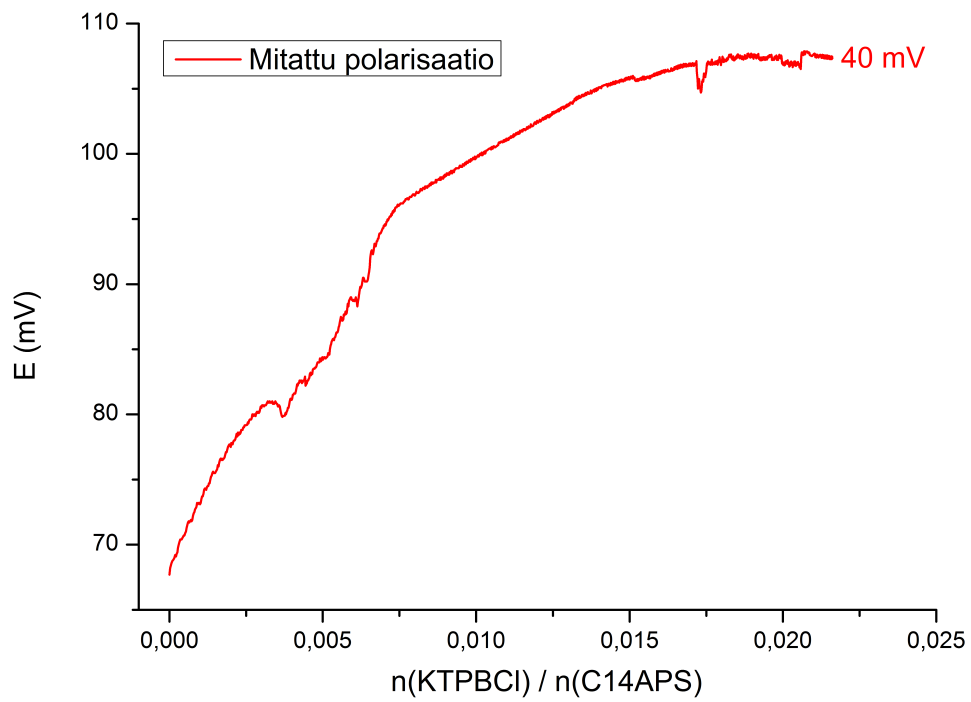
LiCl-mikroemulsion polarisoitavuutta tutkittiin myös kokeella, jossa mikroemulsionäyte polarisoitiin ensin KTPbCl:lla, minkä jälkeen sama KTPbCl:a sisältävä näyte titrattiin mikroemulsiolla, joka sisälsi TBACl:a (kuvien 17 ja 18 kuvaajat).



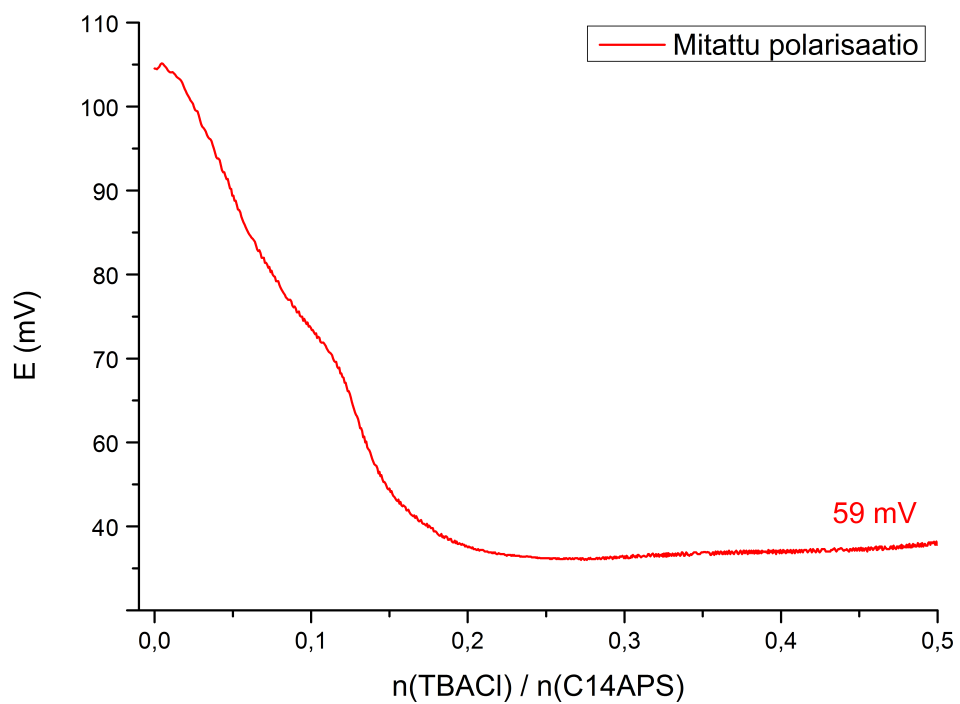
Kuva 15: LiCl-mikroemulsion titraus TBACl:lla.



Kuva 16: LiCl-mikroemulsion titraus KTPBCl:lla.



Kuva 17: LiCl-mikroemulsion titraus KTPbCl:lla.



Kuva 18: KTPbCl:a sisältävän LiCl-mikroemulsion titraus TBaCl:lla.



Kuvassa (15) havaittava potentiaalinen kasvaminen johtuu siitä, että kyseisen kokeessa elektrodikytkennät oli tehty toisin päin kuin kaikissa muissa kokeissa.

Titratessa KTPBCl:a sisältävää mikroemulsionäytettä TBACl:lla, mittauskennoon muodostui saostumaa. Saostuma oli todennäköisesti tetrabutyyliammoniumtetrakis(4-kloorifenyyli) boraattia (TBATPBCl). TBATPBCl:n tiedetään liukenevan DCE:in vähintään konsentraatioon 10 mM saakka, mutta yhdisteen rakenteen perusteella se on hyvin niukaliukoinen veteen.

## 14 Tulosten tarkastelu

Tulosten tarkastelu on jaettu kolmeen erilliseen osaan, joissa käsitellään LiCl-mikroemulsion koostumuksen määrittämiseksi tehtyjen kokeiden tuloksia, dynaamisen valonsironnan avulla tehtyjen pisarakommittausten tuloksia sekä polarisaatiokokeiden tuloksia.

### 14.1 LiCl-mikroemulsion koostumus

Karl Fischer –titrausten ja haihdutuskokeiden perusteella LiCl-mikroemulsion koostumus on likimain 52 m-% vettä, 27 m-% C14APS-surfaktanttia ja 21 m-% DCE:a. Veden ja DCE:n massaprosenttien suhde on varsin suuri, lähes 5:2. Tuloksen perusteella on ilmeistä, että LiCl-systeemin mikroemulsiofaasi koostuu jatkuvaan vesifaasiin hajautuneista DCE-pisaroista. o/w –rakenne on ilmeinen myös siksi, että alkuperäinen LiCl-systeemi on W I –luokan kaksifaasirakenne, jonka DCE:sta koostuvan eksessifaasin tilavuus on noin puolet mikroemulsiofaasin tilavuudesta. C14APS:a ei voida pitää erityisen hyvänä surfaktanttina mikroemulsion muodostamiseen DCE:sta, sillä DCE:n massaprosenttinen osuus LiCl-mikroemulsiossa on ainoastaan 21 m-%.

### 14.2 Pisarakommittaukset

Litiumkloridin 0,1 M vesiliuokseen tehtyyn C14APS-surfaktanttiliuoksen muodostuneiden misellien halkaisijaksi mitattiin 7,53 nm. Vastaavasti LiCl-mikroemulsion DCE:a si-

sältävien pisaroiden halkaisijan arvoksi saatiin 18,2 nm. Misellien halkaisijan kasvaminen DCE:n vaikutuksesta on ilmeinen tulos, sillä surfaktantin oleofiilisten hiiliketjujen muodostama misellin sisäosa on vähemmän poolinen ympäristö kuin vesifaasi. DCE:n kemiallinen potentiaali on alhaisempi misellin sisällä kuin vesifaasissa, mikä johtaa misellien täyttymiseen DCE:sta.

Potentiaalin määrääviä suoloja sisältäville LiCl-mikroemulsionäytteille tehtyjen pisarakokomittausten perusteella vaikuttaisi siltä, että sekä TBACl:n että KTPBCl:n pitoisuus näytteessä vaikuttaa mikroemulsiopisaran kokoon. Molempien mittaussarjojen tapauksessa keskimääräinen pisarakoko kasvaa näytteiden suolapitoisuuden pienentyessä. Mitattu tulos on päinvastainen kuin mitä voisi olettaa, sillä sekä TPBCl<sup>-</sup> että TBA<sup>+</sup>- ionit ovat luonteeltaan oleofiilisiä ja siirtyvät täten spontaanisti DCE-faasiin, minkä voisi olettaa kasvattavan mikroemulsiopisaran kokoa.

Pisarakoon muutos johtuu kuitenkin mitä todennäköisimmin siitä, että mikroemulsionäytteiden viskositeetti pienenee potentiaalin määräävän suolan pitoisuuden laskiessa. Viskositeetin pieneminen vaikuttaa dynaamisella valonsirontamenetelmällä määritettävään pisarakokoon, sillä yhtälön (3) nojalla pisaran koko on kääntäen verrannollinen jatkuvan faasin viskositeettiin. Dynaamisen valonsirontatulosten perusteella ei voida täten päätellä, kuinka suuri vaikutus potentiaalin määräävien suolojen konsentraatiolla mikroemulsionäytteessä on pisarakokoon. Potentiaalin määräävien suolojen vaikutusta pisarakokoon voitaisiin tutkia tarkemmin, mikäli mikroemulsionäytteiden viskositeetti tunnettaisiin tarkasti. Sopivaa laitteistoa mikroemulsionäytteiden viskositeetin mittaamiseen ei kuitenkaan ollut saatavilla.

### 14.3 Potentiometrinen titraus

Potentiometrinen titraus tulosten perusteella LiCl-mikroemulsion vesi- ja DCE-faasien välille muodostui 24 mV:n potentiaaliero (kuva 15), kun näytteeseen lisättiin TBACl:ta siten, että TBACl:n ja mikroemulsion sisältämän surfaktantin ainemäärien suhde muut-

tuu nolasta yhteen. TBACl:n määrä systeemissä on tällöin noin 14,3 m-%. Kuvan 15 kuvaajan perusteella potentiaalilin muutoksen ja TBACl:n pitoisuuden suhde on lineaarinen alueella, jolla mittaus suoritettiin. Potentiaalilin muutoksen lineaarisuuden perusteella voidaan arvioida, että kasvattamalla TBACl:n määrää titrausmikroemulsiossa voitaisiin saada aikaan suurempi potentiaaliero tutkitussa systeemissä. Kokeita suuremman TBACl-pitoisuuden LiCl-mikroemulsionäytteillä olisi suoritettu, mutta titrausemulsio muuttui liian viskoottiseksi mikäli se sisälsi enemmän kuin 25 m-% kyseistä suolaa. Näytteiden korkea viskositeetti oli ongelmallista titrauslaitteiston kannalta, sillä kokeissa käytetty peristalttinen pumppu ei kyennyt pumppaamaan viskoottista mikroemulsiota tasaisesti. Lisäksi liian viskoottiset mikroemulsionäytteet saattoivat tukkia titrauslaitteiston letkut, jolloin mittaus jouduttiin keskeyttämään.

KTPBCl:a sisältävien LiCl-mikroemulsionäytteiden tapauksessa vesi- ja DCE-faasien välille muodostui 48 mV:n potentiaaliero kuva (16), kun potentiaalilin määräävän suolan ja mikroemulsion sisältämän surfaktantin ainemäärien suhde muuttui nolasta arvoon 0,03. KTPBCl:n määrä systeemissä on tällöin noin 1 m-%. Kuvan 16 kuvaajan perusteella suurin potentiaalilin muutos havaitaan aivan titrauksen alkuvaiheessa, minkä muutosnopeus hidastuu huomattavasti. Syytä sille, miksi potentiaalilin muutos KTPBCl:a sisältävällä LiCl-mikroemulsiolla ei ollut lineaarinen kuten TBACl:n tapauksessa, ei kyetty selvittämään.

Vertailtaessa kahdella tutkitulla potentiaalilin määräävällä suolalla tehtyjen polarisaatiokokeiden tuloksia havaitaan, että KTPBCl:n vaikutus LiCl-mikroemulsion vesi- ja DCE-faasien välille muodostuvaan potentiaalieroon on kaksi kertaa suurempi kuin TBACl:n, vaikka TBACl:n ainemäärä mikroemulsiossa oli noin kolmekymmentä kertaa suurempi. Ilmeinen osasyynä tulokseen on ero  $TBA^{+}$ - ja  $TPBCl^{-}$ -ionien Gibbsin siirtoenergioissa veden ja DCE:n välillä.  $TBA^{+}$ -ionin siirtoenergiaksi on mitattu  $-21,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  [67].  $TPBCl^{-}$ -ionin siirtoenergian arvoa veden ja DCE:n välillä on vaikea määrittää kokeellisesti, minkä vuoksi sille ei löydy kirjallisuusarvoa.  $TPBCl^{-}$ -ionin siirtoenergian veden ja DCE:n välillä voidaan kuitenkin arvioida olevan samaa suuruusluokkaa kuin tetrakis(pentafluorofenyyl)boraatti-ionin ( $TPBF^{-}$ ) siirtoenergian, jonka arvoksi on mi-

tattu  $-68,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [39]. Ionin siirtoenergia vaikuttaa suoraan neste-neste -rajapinnan yli muodostuvaan potentiaalieroon yhtälön (25) mukaisesti, joten KTPbCl:lla aikaansaatu, TBaCl:a suurempi polarisaatio on odotettavissa oleva tulos. Ionien siirtoenergian lisäksi neste-neste -rajapinnan yli muodostuvaan potentiaalieroon vaikuttavat potentiaalilin määräävän ionin aktiivisuudet eri faaseissa.  $\text{TBA}^{+}$ - ja  $\text{TPbCl}^{-}$ -ionien jakautumista eri faasien välillä LiCl-mikroemulsiossa ei kuitenkaan mallinnettu tutkielman suorittamisen aikana.

Pelkästään yhdellä potentiaalilin määräävällä suolalla tehtyjen LiCl-mikroemulsion polarisaatiokokeiden tulokset olivat toistettavia kokeessa, jossa KTPbCl:a sisältävä mikroemulsionäyte titrattiin TBaCl:a sisältävällä mikroemulsiolla. Kaksiosaisen kokeen ensimmäisessä titrauksessa potentiaalilin muutos on positiivinen (+ 40 mV, kuva 17). Potentiaalilin muutos aiheutuu siitä, että mittauskennon mikroemulsion DCE-faasi täyttyy  $\text{TPbCl}^{-}$ -ioneista. Titrattaessa KTPbCl:a sisältävää mikroemulsiota TBaCl:a sisältävällä mikroemulsiolla potentiaalilin muutos on vastakkaismerkkinen (- 59 mV). Vastakkaismerkkinen potentiaalilin muutos aiheutuu  $\text{TBA}^{+}$ -ionien siirtymisestä mittauskennon mikroemulsion DCE-faasiin. Kahden kokeen potentiaalierojen erotuksen  $40 - 59 \text{ mV} = -19 \text{ mV}$  perusteella havaitaan, että TBaCl:n konsentraation kasvaminen systeemissä ei pelkästään kumoa KTPbCl:n aiheuttamaa muutosta potentiaalierossa, vaan lisäksi kasvattaa sitä vastakkaiseen suuntaan 19 mV:lla. Havaittu 19 mV:n suuruinen potentiaaliero on likimain yhtä suuri kuin pelkästään TBaCl:lla suoritettussa polarisaatiokokeessa, jossa vesi- ja DCE-faasien välille muodostui 24 mV:n potentiaaliero (kuva 15).

## 15 Tulosten vertailu kirjallisuuslähteisiin

Yhteenveto LiCl-mikroemulsiolle tehdyistä pisarakommittauksista ja polarisaatiokokeista, sekä tulosten vertailu Shapovalovin *et al.* [56] ja Johansin *et al.* [57] kokeiden tuloksiin on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9: Tulosten vertailu kirjallisuuslähteisiin [56, 57].

	mikro- emulsion tyyppi	öljy	w/o- suhde (m-%)	pisarakoko (d nm)	PMS	$\frac{n(\text{PMS})}{n(\text{surfaktantti})}$	mitattu polarisaatio (mV)
tämä työ	o/w	DCE	2,5	18	TBACl KTPBCl	1,0 0,03	-24 48
Shapovalov <i>et al.</i>	o/w	heksa- dekaani	0,01*	14	NaTPB DTAB	-	-145
Johans <i>et al.</i>	w/o	DCE	0,8	-	TBACl LiTPBF	$\sim 1,0$ 0,1	-150 125

PMS = potentiaalilin määräävä suola

\* (V-m%)

LiCl-mikroemulsioon polarisaatiokokeiden tulosten nojalla tutkitun systeemin vesi-öljy – rajapinnan polarisoitavuus eroaa yhdellä dekadilla Shapovalovin *et al.* ja Johansin *et al.* tutkimien systeemien polarisoitavuudesta. Kokeiden tulokset eivät ole täysin verrattavissa Shapovalovin *et al.* tuloksiin, sillä he eivät kuvailleet käyttämäänsä mittausmenetelmiä tarkkuudella, joka tekisi heidän kokeistaan toistettavia.

Tulosten vertailu Johansin *et al.* systeemiin on helpompaa, sillä molempien mikroemulsioiden polarisaatiokokeet suoritettiin samalla menetelmällä ja laitteistolla. Johansin *et al.* mikroemulsionsysteemin parempi polarisoitavuus voidaan selittää ainakin osittain eri mikroemulsioiden koostumusten perusteella. Johansin *et al.* systeemi sisältää suuremman massaprosenttisen määrän DCE:a kuin LiCl-mikroemulsio, joten LiCl-mikroemulsioon voidaan liuottaa suhteessa pienempi määrä potentiaalimääräviä suoloja. Kaikkien tunnettujen polarisoitavien mikroemulsioiden tapauksessa vesi-öljy –rajapinnan yli muodostuva potentiaaliero kasvaa potentiaalimäärävän suolan pitoisuuden kasvaessa. Täten LiCl-mikroemulsioon huonompi polarisoitavuus on osaltaan odotettavissa oleva tulos.

## 16 Johtopäätökset

Tutkielman kokeellisen jakson aikana tehdyt kokeet osoittivat, että vedestä, C14APS-surfaktantista ja DCE:sta voidaan muodostaa W I –mikroemulsiosysteemi, mikäli vesifaasin elektrolyyttinä käytetään litiumkloridia ja W III –mikroemulsiosysteemi, mikäli vesifaasin elektrolyyttinä käytetään litiumhydroksidia.

Syytä sille, miksi vesifaasin emäksisyys vaikuttaa muodostuvaan faasirakenteeseen, ei kyetty selvittämään. C14APS:n ionisten ryhmien ei pitäisi reagoida hydroksidi-ionien kanssa, sillä tertiäärinen amiini ei osallistu protolyysireaktioihin ja sulfonihapporyhmä on vahva happo. Kolmifaasisysteemin muodostumisen voidaan kuitenkin arvella liittyvän C14APS:n ja hydroksidi-ionien välisiin vuorovaikutuksiin ja edelleen surfaktantin muodostamien misellirakenteiden ominaisuuksiin.

C14APS ei käyttäytynyt täysin odotetulla tavalla myöskään LiCl-mikroemulsiosysteemissä. Tyypillisesti mikroemulsiosysteemin eksessifaasien tilavuus pienenee kun surfaktanttikonentraatiota kasvatetaan. Ilmiö perustuu systeemin kykyyn solubilisoida enemmän eksessifaasien liuotinmolekyylejä johtuen joko surfaktantin muodostamien misellirakenteiden kasvamisesta tai uusien misellien muodostumisesta. LiCl-mikroemulsiosysteemissä eksessifaaseista ei kuitenkaan päästy eroon surfaktanttikonentraatiota kasvattamalla.

LiCl-mikroemulsioon polarisaatiokokeiden tärkeimmäksi tulokseksi jäi osoitus siitä, että Johansin *et al.* [57] kehittämä menetelmä soveltuu myös o/w -mikroemulsioiden polarisoitavuuden tutkimiseen. Menetelmä itsessään on yksinkertainen ja tehokas, mutta mitauslaitteiston luotettavuus ei ollut aina toivotulla tasolla. Lähes puolet tehdyistä mitauksista epäonnistui siksi, että laitteisto meni epäkuuntoon kokeiden aikana. Osa laitteistoa vaivanneista ongelmista johtui tosin käyttäjän tekemistä virheistä.

## 17 Aiheeseen liittyvät jatkokokeet

Ensisijainen jatkotutkimusten kohde on uusien, DCB:n ja DCE:n kanssa yhteensopivien surfaktanttien löytäminen. Mikroemulsioiden muodostamista klooratuista orgaanisista liuottimista on käsitelty kirjallisuudessa rajatusti, mutta tuloksia on kuitenkin riittävästi jatkotutkimusten pohjatiedoiksi [58, 59, 68–71].

Toiseksi vaihtoehdoksi jatkotutkimuksille voidaan esittää uusien potentiaalimäärittävien suolojen ominaisuuksien tutkiminen mikroemulsiosysteemeissä. Joko hydrofiilisesta kationista ja oleofiilisesta anionista tai oleofiilisesta kationista ja hydrofiilisesta anionista koostuvien suolojen määrä on varsin suuri, mutta niiden soveltuvuutta mikroemulsioiden polarisoimiseen ei ole tiettävästi tutkittu. Kattava lista potentiaalimäärittävistä suoloista on esitetty Sanchezin *et al.* katsausartikkelissa [72].

Kolmas vaihtoehto jatkotutkimusten kannalta on  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueenin (TFT) käyttäminen mikroemulsiosysteemien muodostamisessa. TFT on samankaltainen liuotin kuin

DCE sekä neste-neste –rajapinnalla tapahtuvien sähkökemiallisten ilmiöiden että elektrolyyttien liukoisuuden kannalta [73]. Alustavien kokeiden perusteella TFT:sta voidaan myös muodostaa W IV –tyypin mikroemulsio neutraalien surfaktanttien avulla ja se voidaan polarisoida käyttämällä potentiaalin määräävänä suolana LiTPBF:a.

## 18 Yhteenveto

Tutkielman kokeellisen jakson aikana tutkittiin mikroemulsion muodostamista kahdesta klooratusta orgaanisesta liuottimesta, 1,2-diklooribentseenistä (DCB) ja 1,2-dikloorietaanista (DCE). Lisäksi tutkittiin mikroemulsiosysteemien sähkökemiallisia ominaisuuksia, kuten zeta-potentiaalia ja polarisoitavuutta. Mikroemulsio haluttiin muodostaa DCB:sta tai DCE:sta, sillä molempia liuottimia voidaan tunnetusti käyttää neste-neste –rajapinnalla tapahtuvien sähkökemiallisten ilmiöiden tutkimisessa.

DCB:stä ei voitu muodostaa mikroemulsiota tutkimuksessa käytettyjen surfaktanttien avulla. DCE:sta voitiin sitä vastoin muodostaa kaksi eri mikroemulsiosysteemiä käyttämällä surfaktanttina 3-(N,N-dimetyylimyristyyliammonio)propanisulfonaattia (C14APS). DCE ja C14APS muodostivat kolmifaasisysteemin (Winsor III –luokan mikroemulsio), kun vesifaasina käytettiin 1 M litiumhydroksidiliuosta ja kaksifaasisysteemin (W I –luokan mikroemulsio), kun vesifaasina käytettiin 0,1 M litiumkloridiliuosta.

Kolmifaasimikroemulsion ominaisuuksia tutkittiin faasi-inversiokokeiden avulla. Faasi-inversiota ei saatu aikaiseksi tarkastellulla lämpötila-alueella ja elektrolyyttikonsentraatioilla. Kolmifaasimikroemulsiolle ei tehty jatkokokeita, sillä kaksifaasimikroemulsio vaikutti lupaavammalta systeemiltä polarisaatiokokeiden kannalta.

Kaksifaasimikroemulsion mikroemulsiofaasin (LiCl-mikroemulsio) määritettiin koostuvan 52 m-% vedestä, 27 m-% surfaktantista ja 21 m-% DCE:sta. Koostumus on tyypillinen o/w –mikroemulsiolle. LiCl-mikroemulsion mikroemulsion pisarakoko määritettiin dynaamisen valonsironnan avulla. Pisaroiden halkaisijan mitattiin olevan 18 nm, mikä on tyypillinen arvo mikroemulsiosysteemille.



LiCl-mikroemulsion zeta-potentiaalimittaukset eivät onnistuneet käytettävissä olleella laitteistolla. Potentiometrisen titrauksen avulla suoritettujen polarisaatiokokeiden perusteella LiCl-mikroemulsion vesi- ja DCE-faasien välille muodostui 24 mV:n potentiaaliero kun systeemiin oli lisätty 14,3 m-% tetrabutyyliammoniumkloridia (TBACl) ja 48 mV:n potentiaaliero kun systeemiin oli lisätty 1 m-% kaliumtetrakis(4-kloorifenyyl) boraattia (KTPBCl).

## Viitteet

- [1] Sjöblom, J., Lindberg, R., and Friberg, S. E. *Adv. Coll. Interface Sci.* **65**, 125 – 287 (1996).
- [2] Wormuth, K. R. and Kaler, E. W. *J. Phys. Chem.* **91**(3), 611–617 (1987).
- [3] Winsor, P. A. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376–398 (1948).
- [4] Chen, S. J., Evans, D. F., Ninham, B. W., Mitchell, D. J., Blum, F. D., and Pickup, S. *J. Phys. Chem* **90**(5), 842–847 (1986).
- [5] Rane, S. S. and Anderson, B. D. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**(6), 638 – 656 (2008).
- [6] Schulman, J. H., Stoeckenius, W., and Prince, L. M. *J. Phys. Chem.* **63**(10), 1677–1680 (1959).
- [7] Hoar, T. and Schulman, J. H. *Nature* **152**(3847), 102–103 (1943).
- [8] Borkovec, M., Eicke, H.-F., and Ricka, J. *J. Coll. Interface Sci.* **131**(2), 366 – 381 (1989).
- [9] Strey, R. *Colloid. Polym. Sci.* **272**, 1005–1019 (1994).
- [10] Bancroft, W. D. *J. Phys. Chem.* **17**, 501–519 (1912).
- [11] Griffin, W. C. J. *Cosmetics Chem.* **1**, 311–326 (1949).
- [12] Davies, J. T. *Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity* , 426–438 (1957).
- [13] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., and Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1525–1568 (1976).
- [14] Mitchell, D. J. and Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 601–629 (1981).
- [15] Shinoda, K. and Arai, H. *J. Phys. Chem.* **68**, 3485–3490 (1964).
- [16] Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **34**(2), 278 – 282 (1970).

- [17] Kahlweit, M., Strey, R., Firman, P., Haase, D., Jen, J., and Schomaecker, R. *Langmuir* **4**(3), 499–511 (1988).
- [18] Kahlweit, M., Strey, R., Schomaecker, R., and Haase, D. *Langmuir* **5**(2), 305–315 (1989).
- [19] Aveyard, R., Binks, B. P., Clark, S., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82**, 125–142 (1986).
- [20] Eastoe, J. *Surfactant Chemistry*. University of Bristol, (2003).
- [21] Fanun, M. *Microemulsions Properties and Applications*. CRC Press, (2008).
- [22] Hunter, R. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, (1993).
- [23] Kunieda, H. and Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **75**(2), 601 – 606 (1980).
- [24] Chen, S. J., Evans, D. F., and Ninham, B. W. *J. Phys. Chem.* **88**(8), 1631–1634 (1984).
- [25] Kahlweit, M., Strey, R., and Busse, G. *J. Phys. Chem.* **94**(10), 3881–3894 (1990).
- [26] Langevin, D. *Micelles and microemulsions*, volume 415 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, (1993).
- [27] Overbeek, J. T. G. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **65**, 7–19 (1978).
- [28] Wennerström, H., Balogh, J., and Olsson, U. *Colloids Surf. A* **291**, 69 – 77 (2006).
- [29] de Gennes, P. G. and Taupin, C. *J. Phys. Chem.* **86**, 2294–2304 (1982).
- [30] Olsson, U. and Wennerström, H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **49**, 113 – 146 (1994).
- [31] Helfrich, W. *Z. Naturforsch. C* **28**, 693 – 703 (1973).
- [32] Kellay, H., Binks, B., Hendrikx, Y., Lee, L., and Meunier, J. *Adv. Coll. Interface Sci.* **49**, 85 – 112 (1994).
- [33] Kralchevsky, P., Gurkov, T., and Nagayama, K. *J. Colloid Interface Sci.* **180**(2), 619 – 622 (1996).

- [34] Carlsson, I., Fogden, A., and Wennerström, H. *Langmuir* **15**(19), 6150–6155 (1999).
- [35] Fogden, A. and Ninham, B. W. *Langmuir* **7**(3), 590–595 (1991).
- [36] Jönsson, B. and Wennerstrom, H. *J. Colloid Interface Sci.* **80**(2), 482 – 496 (1981).
- [37] Hung, L. Q. *J. Electroanal. Chem.* **115**(2), 159 – 174 (1980).
- [38] Samec, Z. *Chem. Rev.* **88**(4), 617–632 (1988).
- [39] Olaya, A. J., Méndez, M. A., Cortes-Salazar, F., and Girault, H. H. *J. Electroanal. Chem.* **644**(1), 60 – 66 (2010).
- [40] Verwey, E. and Niessen, K. *Phil. Mag.* **28**, 435 (1939).
- [41] Gouy, G. *R. Acad. Sci.* **149**, 654 (1910).
- [42] Chapman, D. *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [43] Stern, O. *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
- [44] Gavach, C., Seta, P., and D’epenoux, B. *J. Electroanal. Chem.* **83**(2), 225 – 235 (1977).
- [45] Mitchell, D. J. and Ninham, B. W. *J. Phys. Chem.* **87**(16), 2996–2998 (1983).
- [46] Yoshihara, K., Momozawa, N., Watanabe, T., Kamogawa, K., Sakai, H., and Abe, M. *Colloids Surf. A* **109**, 235 – 243 (1996).
- [47] Ohshima, H., Healy, T. W., and White, L. R. *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 17 – 26 (1982).
- [48] Abe, M., Kuwabara, A., Yoshihara, K., Ogino, K., Kim, M. J., Kondo, T., and Ohshima, H. *J. Phys. Chem.* **98**(11), 2991–2998 (1994).
- [49] Yoshihara, K., Ohshima, H., Momozawa, N., Sakai, H., and Abe, M. *Langmuir* **11**(8), 2979–2984 (1995).
- [50] Yoshihara, K., Momozawa, N., Watanabe, T., Kamogawa, K., Sakai, H., and Abe, M. *Colloids Surf. A* **109**, 235 – 243 (1996).

- [51] Yoshihara, K., Ohshima, H., Momozawa, N., Sakai, H., Nishiyama, K., and Abe, M. *Colloid Polym. Sci.* **274**, 685–695 (1996).
- [52] Yoshihara, K., Momozawa, N., Sakai, H., and Abe, M. *J. Colloid Interface Sci.* **191**(1), 48 – 57 (1997).
- [53] Siano, D., Myer, P., and Bock, J. *J. Colloid Interface Sci.* **117**(2), 534 – 543 (1987).
- [54] Siano, D., Myer, P., and Bock, J. *J. Colloid Interface Sci.* **117**(2), 544 – 549 (1987).
- [55] Shapovalov, V. L. *Russ. Chem. B.* **41**, 1756–1761 (1992).
- [56] Il'ichev, Y. V. and Shapovalov, V. L. *Russ. Chem. B.* **41**, 1762–1767 (1992).
- [57] Vierros, S., Iivonen, T., and Johans, C. *Electrochem. Commun.* **20**, 33 – 35 (2012).
- [58] Baran, J. R., Pope, G. A., Wade, W. H., and Weerasooriya, V. *Environ. Sci. Technol.* **30**(7), 2143–2147 (1996).
- [59] Arenas, E., Baran, J. R., Pope, G. A., Wade, W. H., and Weerasooriya, V. *Langmuir* **12**(2), 588–590 (1996).
- [60] Shinoda, K. and Kunieda, H. *J. Coll. Interface Sci.* **42**(2), 381 – 387 (1973).
- [61] Hundhammer, B., Müller, C., Solomon, T., Alemu, H., and Hassen, H. *J. Electroanal. Chem.* **319**(1–2), 125 – 135 (1991).
- [62] Sabela, A., Mareček, V., Samec, Z., and Fuoco, R. *Electrochim. Act.* **37**(2), 231 – 235 (1992).
- [63] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93 edition.
- [64] Samec, Z. *Pure Appl. Chem.* **73**(12), 2147 – 2180 (2004).
- [65] Noviandri, I., Brown, K. N., Fleming, D. S., Gulyas, P. T., Lay, P. A., Masters, A. F., and Phillips, L. *J. Phys. Chem. B.* **103**(32), 6713–6722 (1999).
- [66] Su, B., Nia, R., Li, F., Hojeij, M., Prudent, M., Corminboeuf, C., Samec, Z., and Girault, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**(25), 4675–4678 (2008).

- [67] T. Wandlowski, T., Marecek, V., and Samec, Z. *Electrochim. Act.* **35**, 1173–1175 (1990).
- [68] Baran, J. R., Pope, G. A., Wade, W. H., Weerasooriya, V., and Yapa, A. *Environ. Sci. Technol.* **28**(7), 1361–1366 (1994).
- [69] Shiau, B.-J., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., and Vu, D. Q. *Environ. Sci. Technol.* **30**(1), 97–103 (1996).
- [70] Jr., J. R. B., Pope, G. A., Wade, W. H., Weerasooriya, V., and Yapa, A. *J. Colloid Interface Sci.* **168**(1), 67 – 72 (1994).
- [71] Shiau, B.-J., Sabatini, D. A., and Harwell, J. H. *Ground Water* **32**(4), 561–569 (1994).
- [72] Sanchez, L. J. V., Ovejero, J. M., Fernandez, R. A., and Dassie, S. A. *Int. J. Electrochem.* **2012**, 1 – 34 (2012).
- [73] Olaya, A. J., Ge, P., and Girault, H. H. *Electrochem. Commun.* **19**(0), 101 – 104 (2012).