

# A!

Aalto-yliopisto  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Barnes & Gentle: luku 2

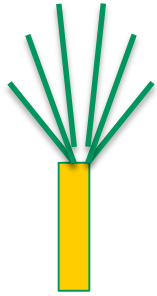
# L2 Pintajännitys ja kostutus

*Prof. Monika Österberg*

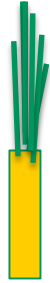
## Luennon jälkeen

- Ymmärrät, miksi vesi leviää poolisille pinnoille, mutta ei poolittomille
- Tunnet käsitteet: hydrofobinen/hydrofiilinen
- Osaat selittää käsitteet: pintajännitys, koheesio ja adheesio
- Tunnet muutamat menetelmät pintajännityksen mittaukseen
- Osaat kertoa käytännön esimerkkejä siitä, mihin veden pintajännitys ja kapillaaripaine johtavat

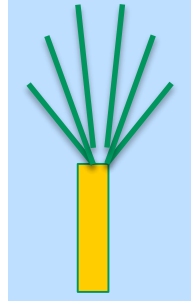
# Pintajännitys



kuiva



märkä



vedessä

**Pintajännitys pitää harjakset yhdessä**



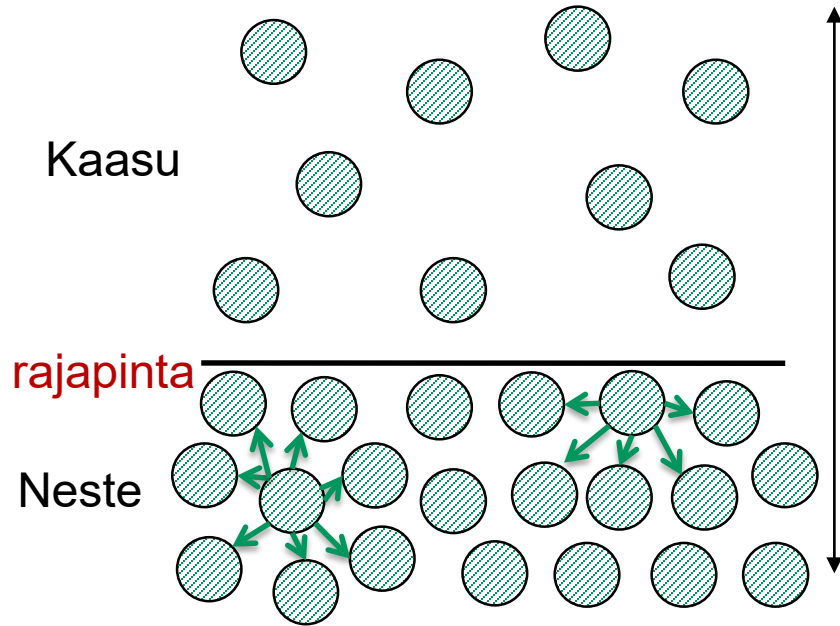
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water\\_drop\\_impact\\_on\\_a\\_water-surface.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water_drop_impact_on_a_water-surface.jpg)

**Vesipisarat pyöreitä,  
koska pyöreä muoto  
minimoi  
pintajännitystä**



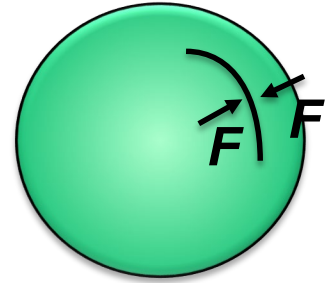
Science-at-home.org

# Voimia rajapinnalla - Pintajännitys



Pintajännitys,  $\gamma$  on voima etäisyys-yksikköä kohti joka kohdistuu kuvitteellista viiva kohti

$$\gamma = \frac{F}{\delta x}$$

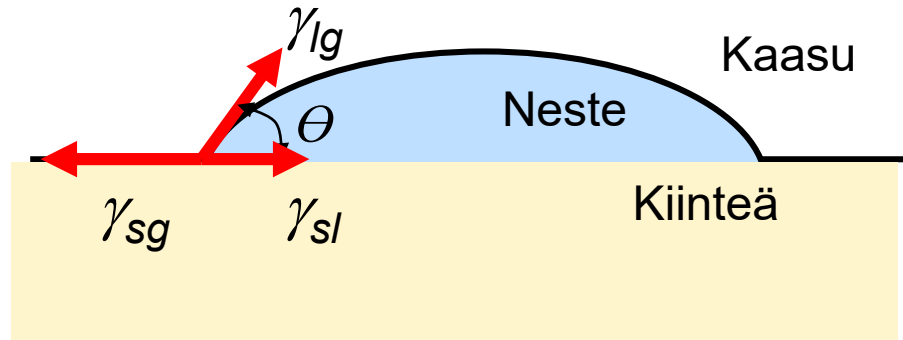


Pintajännityksen yleisimmin käytetyt yksiköt: N/m tai J/m<sup>2</sup>

# Kontaktikulma

Tarkastellaan nesteen leviämistä kiinteälle pinnalle

$\theta$  = kontaktikulma



Youngin yhtälö

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

Hydrofiilinen pinta =  $\theta$  (vesi)  $< 90^\circ$   
Hydrofobinen pinta =  $\theta$  (vesi)  $> 90^\circ$

# Leviämiskerroin ( $S = \text{spreading coefficient}$ )

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}$$

$S > 0$ : neste kostuttaa pinnan kokonaan, kontaktikulmaa ei voida mitata

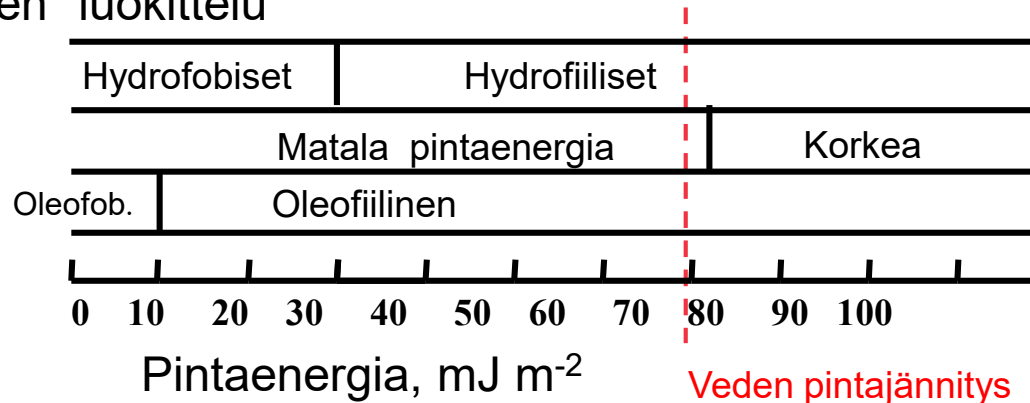
$S < 0$ : neste muodostaa äärellisen kontaktikulman pinnassa

Esim:

1) Elohopea/lasi:  $\gamma_{ls} \approx \gamma_{lg} \gg \gamma_{sg}$ ;  $\cos \theta \approx -1$ ,  $\theta \approx 180^\circ$

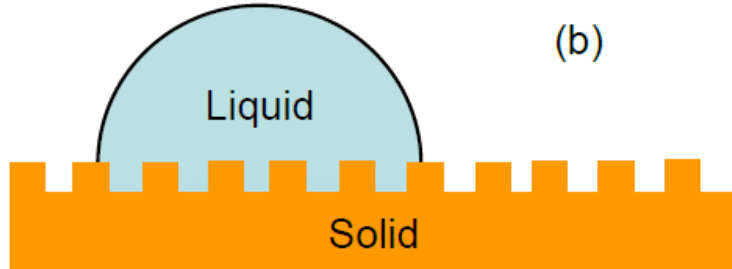
2) Vesi/polyeteeni:  $\gamma_{ls} > \gamma_{sg} < \gamma_{lg}$  ;  $\cos \theta \approx 0$ ,  $\theta \approx 100\text{--}110^\circ$

Pintojen "luokittelu"



**Leviääkö elohopea lasille?**  
**Leviääkö vesi polyeteenipinnalle?**

# Pinnan karheus vaikuttaa kontaktikulmaan



$r$  = karheuskerroin  
 $r = 1$  ideaalinen sileä pinta  
 $r > 1$

Laske kontaktikulma kun  $r = 1,2$   
jos a)  $\theta = 45^\circ$  tai b)  $\theta = 95^\circ$

## Wenzel yhtälö

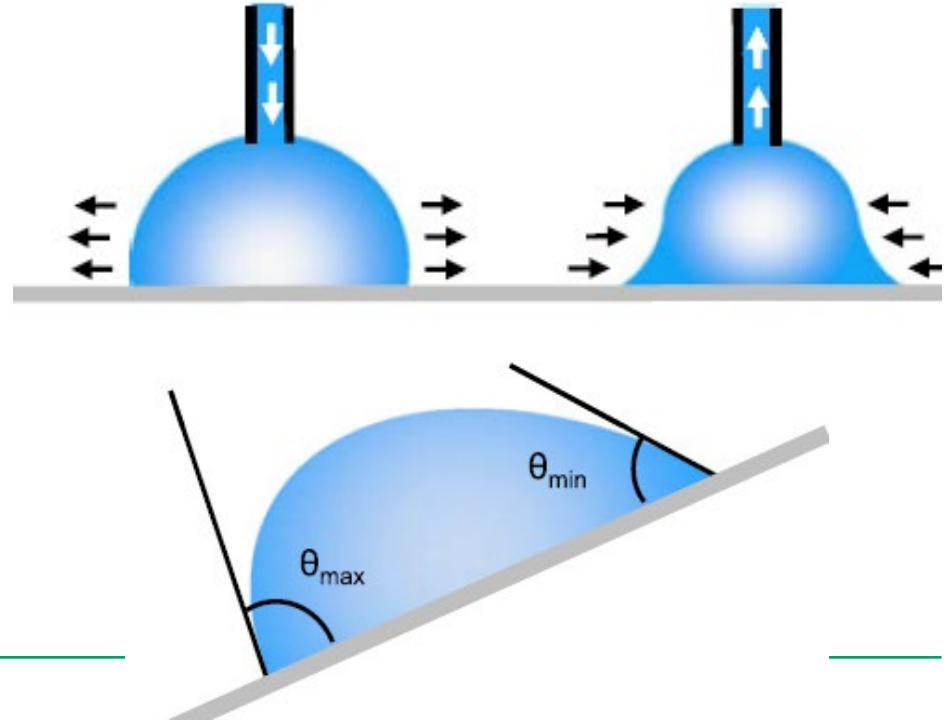
$$\cos(\theta') = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos(\theta)$$

Minkä johtopäätöksen voit vetää siitä miten kontaktikulma muuttuu karheuden funktiona hydrofobiselle tai hydrofiiliselle pinnalle?

# Karheuden vaikutus kontaktilumaan

**Kontaktikulmahystereesi** – etenevän ja vetäytyvän nesteen kontaktikulma on eri (Eng: *advancing and receding contact angle*)

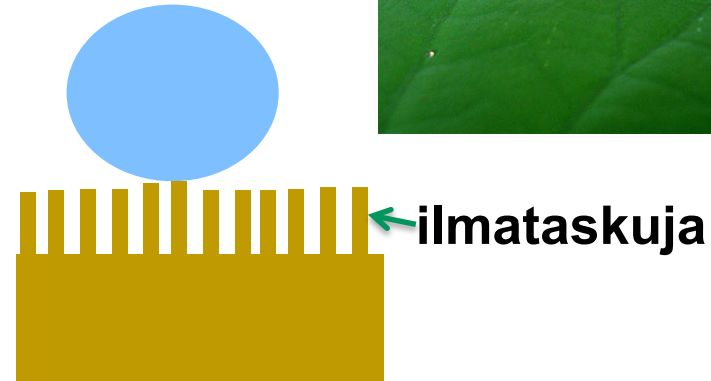
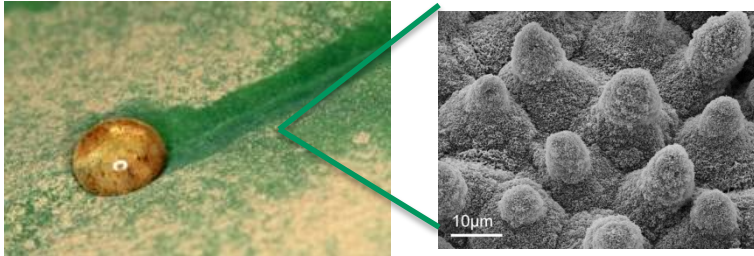
Kun neste “nousee mäkeä” mitataan näennäisesti pienempi kontaktikulma ( $\theta_r$ ) kun sen “laskiessa mäkeä” ( $\theta_a$ ). Nesteen edetessä yli pinnan mitataan usein  $\theta_a$ , kun se vetäytyy mitataan  $\theta_r$ .





# Karheuden vaikutus kontaktikulmaan: Superhydrofobiset pinnat

Superhydrofobiset pinnat,  $\theta > 150^\circ$

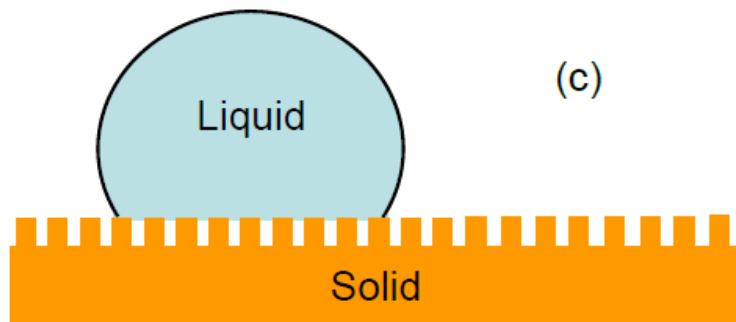


Täysin sileällä pinalla  
korkein havaittu  $\theta \sim 120^\circ$

[https://www.youtube.com/  
watch?v=7nD7gr1Nlf4](https://www.youtube.com/watch?v=7nD7gr1Nlf4)

# Superhydrofobiset pinnat

Karheuden vaikutus kontaktikulmaan



$f$  = kostuva pinta-ala  
 $f-1$  = pinta-ala kosketuksessa ilman kanssa

## Cassie-Baxter

Veden kontaktikulma ilman kanssa

$$\cos(\theta') = f \cos \theta + (1-f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1$$

# Miksi kostutus (pintajännitys) on tärkeää?

- Likaantumisen esto
- Antibakteerisuus
- Hiestyksen tai huurutuksen esto
- Nesteen nousu kapillaarissa



# Superhydrofiilisten pintojen haasteet

Superhydrofiilinen pinta:  $\theta = 0^\circ$

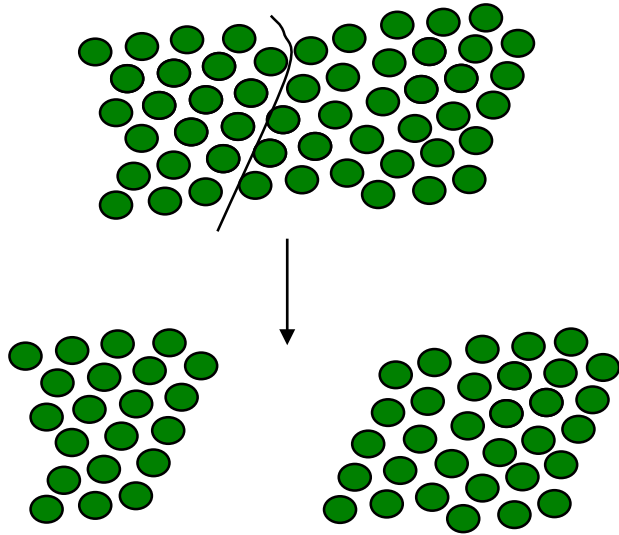
Useiden metallien, mineraalien ja luonnonpolymeerien pitäisi olla superhydrofiilisiä, mutta usein niillä mitataan korkeampia kontaktikulmia (15–50°)

Miksi?

Esimerkkejä: pii, selluloosa

# Koheesio ja adheesio

# Aineita koossa pitävät voimat ja pintaenergia



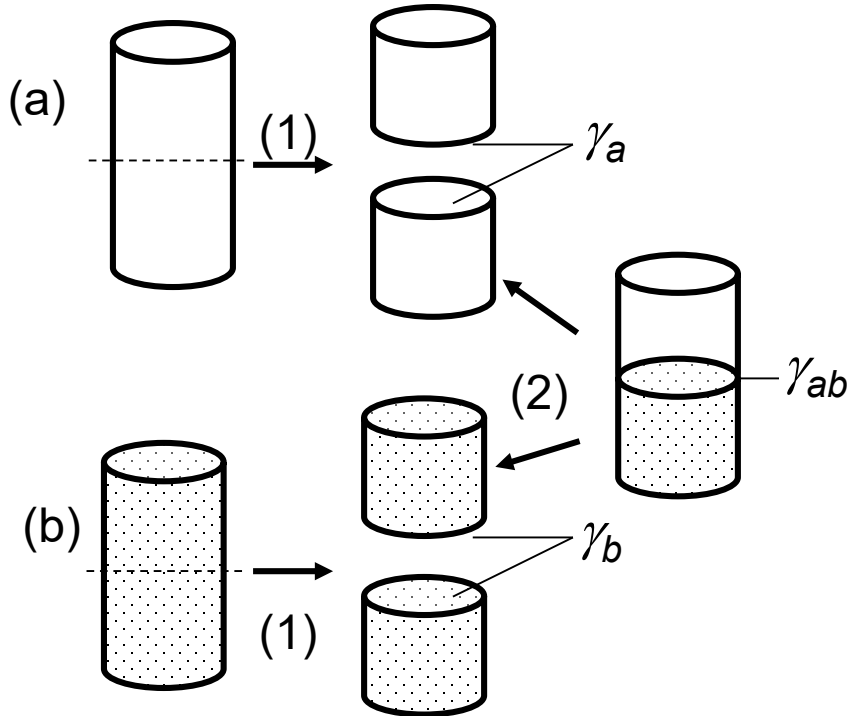
**Pintaenergia ~ pintajännitys**

- Ainetta pitävät koossa molekyylien väliset voimat
- Aineen halkaisemiseen kuluu energiaa näiden voimien voittamiseksi
- Tämä energia pintayksikköä kohti on pintajännitys,  $\gamma$

Pintaenergian yleisimmin käytetyt yksiköt:

$$1 \frac{\text{mN}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \text{ (vanhentunut yksikkö)}$$

# Koheesio ja Adheesio



## (1) Koheesio (koheesiotyö)

$$W_a = 2\gamma_a, W_b = 2\gamma_b$$

- työ pintayksikköä kohden, joka vaaditaan puhtaan aineen halkaisemiseksi

## (2) Adheesio (adheesiotyö)

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab}$$

- työ pintayksikköä kohden, joka vaaditaan kahden erilaisen aineen erottamiseksi

Mikä on adheesio polyeteenin ja veden välillä, jos veden kontaktikulma polyeteenillä on 105 astetta?

$$W_{ab} = W_{ls} = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

Yhdistetään Youngin yhtälön kanssa

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad \rightarrow$$

$$w_{ls} = \gamma_{lg} + \cancel{\gamma_{sl}} + \gamma_{lg} \cos \theta - \cancel{\gamma_{sl}}$$

$$w_{ls} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) = 72.75 \times (1 + \cos(105)) \approx 55 \text{ mNm}^{-1}$$

**Vrt. Veden koheesiotyö (145,5 mN/m) vs. adheesio veden ja polyeteenin välillä (55 mN/m).**



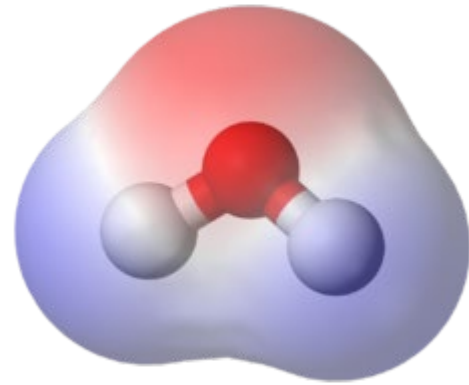
# Poolisuus

= Varausjakauman epätasaisuus

Elektronitiheyden jakautumista molekyylissä niin, että siihen syntyy negatiivisesti ja positiivisesti varautuneet päät.

Mitä poolisempi molekyyli on, sitä suurempi on päiden varausero.

Pooliton aine: symmetrinen

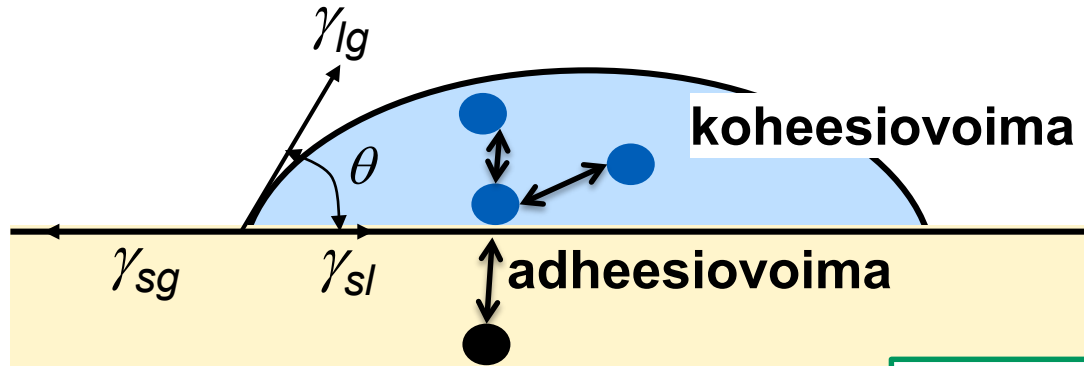


## Vesimolekyyli

Anna esimerkkejä muista poolisista aineista.

# Kontaktikulman ymmärtäminen

## Koheesio ja adheesivoimien tasapaino



**Veden kontaktikulma matala poolisilla pinnoilla. Eli vesi kostuttaa näitä pintoja. Miksi? Entä poolittomat pinnat?**

# Esimerkki: poolittomat pinnat

- Poolittomat pinnat vuorovaikuttavat muiden aineiden kanssa vain Lifshitz-van der Waals vuorovaikutusten välityksellä.
- Alifaattiset hiilivedyt:  $\gamma = \gamma^{LW}$  ( $\approx 20\text{--}27 \text{ mJ m}^{-2}$ ) ja  $\gamma^{AB} \approx 0$ .
- Vedelle (25 °C)  $\gamma^{LW} \approx 22 \text{ mJ m}^{-2}$  ja  $\gamma^{AB} \approx 51 \text{ mJ m}^{-2}$ .
- Adheesio veden ja hiilivedyn välillä on siten 40–55 mJ m<sup>-2</sup>.
- Youngin yhtälön mukaan kontaktikulma veden ja hiilivedyn välillä on 90–100°, eli vesi ei kostuta hiilivedyn (poolitonta) pintaa.

# Nesteiden pintajännitykset, 25 °C, mJ/m<sup>2</sup>

Neste	$\gamma$	$\gamma_I^{LW}$	$\gamma_I^{AB}$
Vesi	72.2	22.2	50.0
Etanoli/vesi 10-90	51.3	20.0	31.3
Etanoli/vesi 20/80	42.0	19.0	23.0
Etanoli/vesi 30/70	35.1	18.5	17.6
Etanoli/vesi 50/50	30.0	17.7	12.3
Etanoli/vesi 90/10	24.0	17.2	6.8
Glyseroli	64.4	37.0	25.4
Formamidi	58.2	39.5	18.7
Etyleeniglykoli	48.3	29.3	19.0
Dijodometaani	50.8	48.5	2.3
Trikresyylifosfaatti	40.9	39.2	1.7
$\alpha$ -bromonaftaleeni	44.6	44.6	0
Elohopea	484	200	284
Diklorometaani	28,6	26,5	2,1
Triklorometaani	27.5	25..9	1.6
Tetraklorometaani	27.0	26.7	0.3
1,2-dikloroetaani	33.3	30.8	1.5
1-klorobutaani	23.1	21.6	1.5
Nitrometaani	36.8	29.8	7.0
Nitroetaani	31.9	27.5	4.4
Nitropropaani	29.4	25.5	3.9
n-heksaani	18.4	18.4	0
n-heptaani	20.3	20.3	0
n-oktaani	21.3	21,3	0
n-dekaani	23.4	23.4	0
n-dodekaani	25.4	25.4	0

← Etanoli pienentää veden pintajännitystä



← Poolinen osa pintajännitystä = 0

# Pintajännityksen mittaaminen, osa I

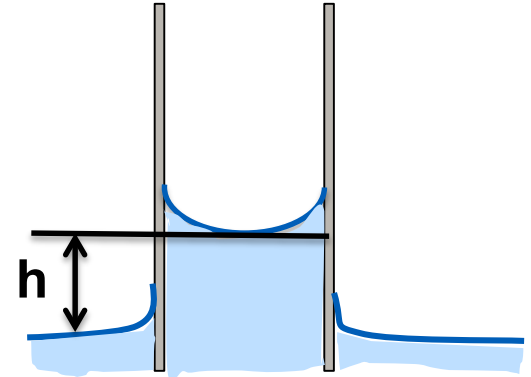
## *Nousu kapillaariputkessa*

- **Mitataan  $h$**

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

$$\gamma = \frac{\rho r g h}{2}$$

- **Käyttö: standardimittaukset**
- **Vaatus: puhtaat pinnat,  $\theta = 0^\circ$**



# Pintajännityksen mittaaminen, osa II

## Pintavaaka

Nesteeseen upotettuun laattaan vaikuttava voima

$$F = P\gamma_{lg} \cos \theta - \rho Ahg$$

$P$  = laatan piiri

$A$  = laatan poikkileikkauksen pinta-ala

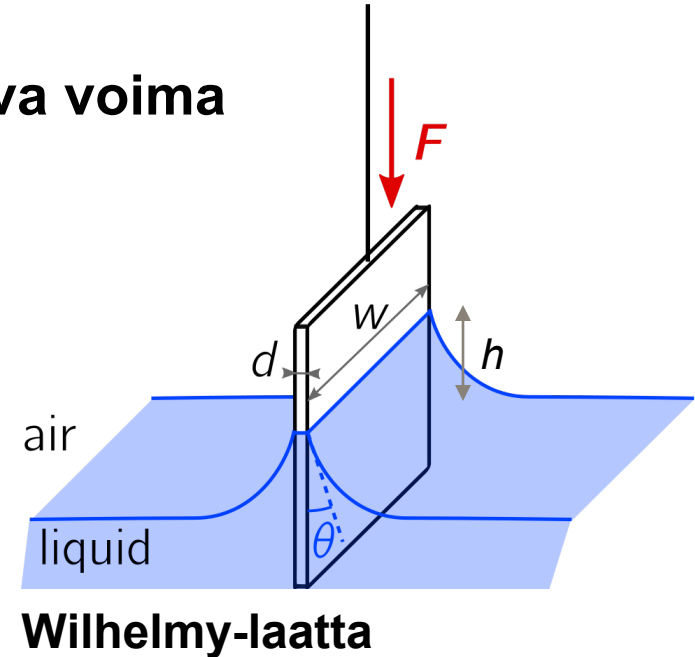
$\rho$  = nesteen tiheys

$\gamma$  = nesteen pintajännitys

$g$  = putoamiskiihtyvyyys

$P\gamma \cos \theta$  = pintajännityksestä johtuva voima

$\rho Ahg$  = laattaan vaikuttava noste



# Pintajännityksen mittaaminen, osa II

## *Pintavaaka*

Nesteeseen upotettuun laattaan vaikuttava voima

$$F = P\gamma_{lg} \cos \theta - \rho Ahg$$

$P$  = laatan piiri

$A$  = laatan poikkileikkauksen pinta-ala

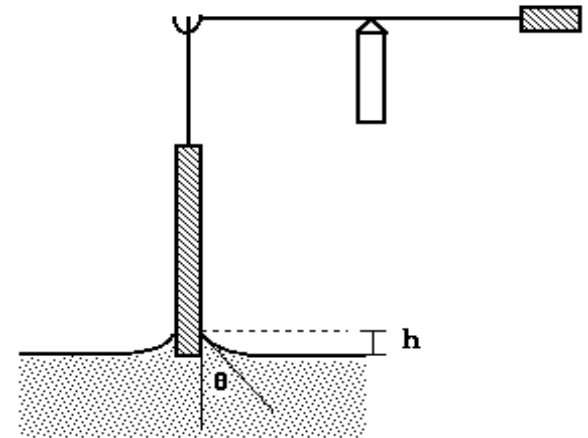
$\rho$  = nesteen tiheys

$\gamma$  = nesteen pintajännitys

$g$  = putoamiskiihtyvyyys

$P\gamma \cos \theta$  = pintajännityksestä johtuva voima

$\rho Ahg$  = laattaan vaikuttava noste



Wilhelmy-laatta

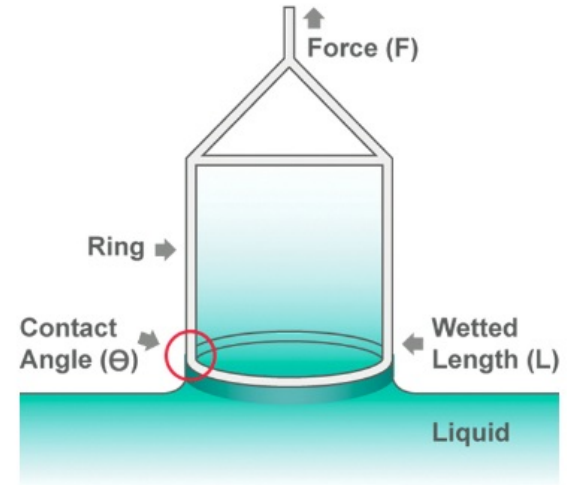
# Pintajännityksen mittaaminen, osa III

## Rengasvaaka

- Mitataan renkaan nostaman nesteen paino

$$\gamma = f(\text{paino})$$

- Käyttö: yksinkertainen, nestepinnat

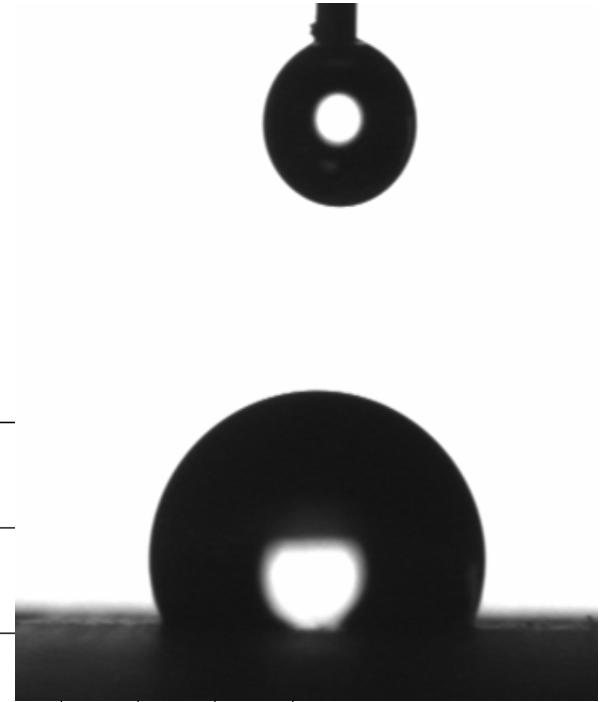
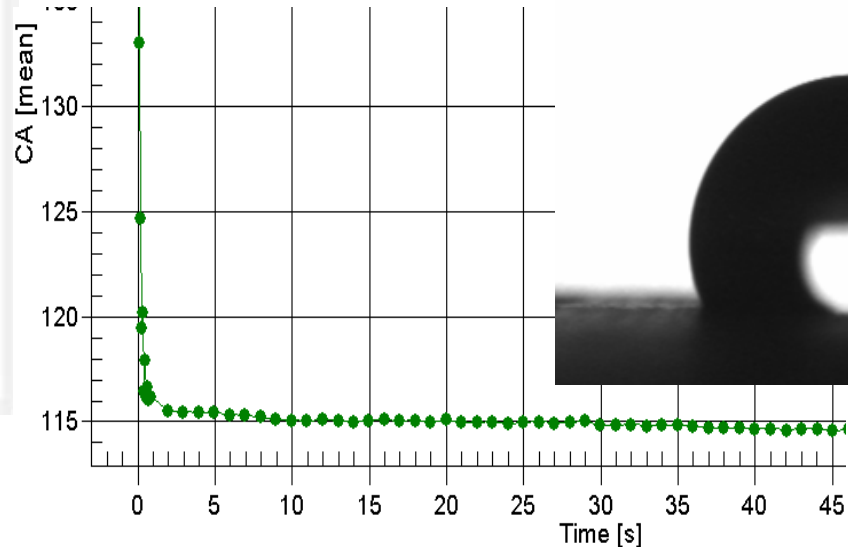


Du Noüy -rengas

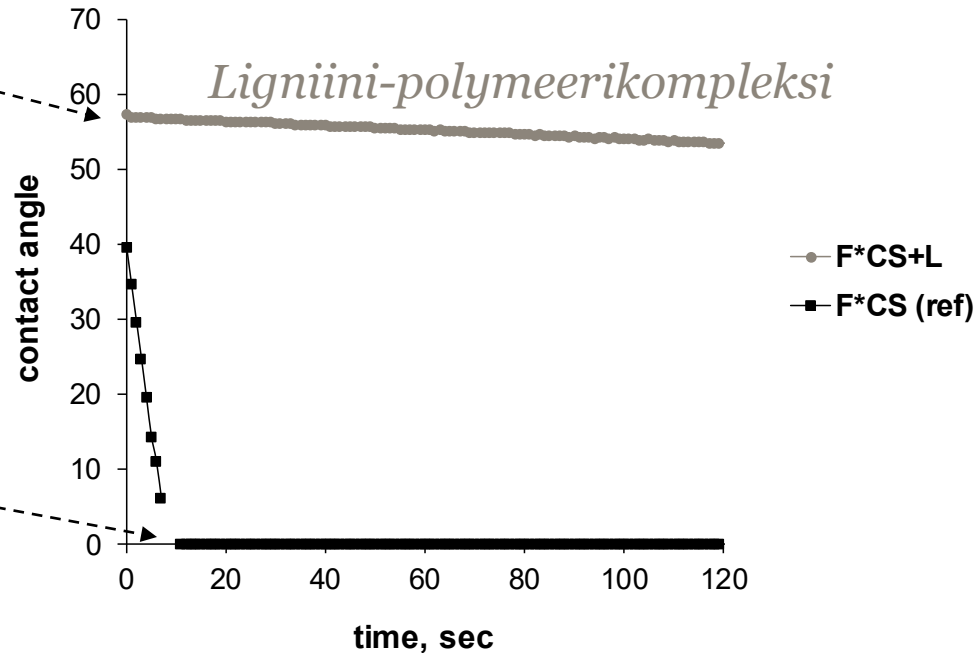
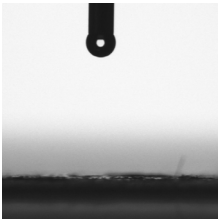
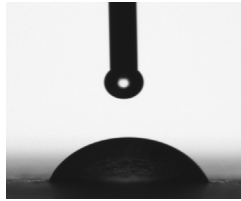


# Kontaktikulman mittaaminen

## Pisaran kuvaaminen videokameralla



# Ligniini/polymeerikompleksin vaikutus veden ja paperin väliseen kontaktikulmaan



# Muista:

**Kontaktikulma riippuu kemiasta ja rakenteesta (karheudesta).**

# Mieti:

***Kemia:*** Miten muutan kemiaa niin, että teen hydrofiilisesta pinnasta hydrofobisen? Anna käytännön esimerkkejä.

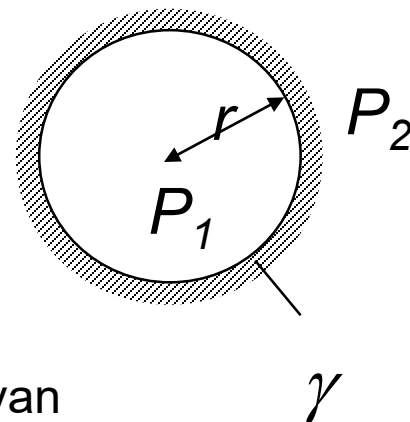
***Rakenne:*** Miten kontrolloidaan karheutta?

# Kapillaaripaine: kaasukupla nesteessä

Kuplan pintaenergia on  $U_\gamma = A\gamma = 4\pi r^2\gamma$

Pinta-ala pyrkii pienentymään, koska tällöin kuplan Gibbsin energia laskee. Kuplaa puristava voima on

$$-\frac{dU_\gamma}{dr} = -8\pi r\gamma$$



Kuplassa kasvaa paine kunnes ylipaine ( $P_1 - P_2 = \Delta P$ ) ja puristavan voiman aiheuttama paine ovat yhtä suuret ja vastakkaiset eli

$$\Delta P = -\frac{-8\pi r\gamma}{4\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Laplacen yhtälö}$$

Yleisesti, kaarevalle pinnalle jonka kaarevuussäteet ovat  $r_1, r_2$ :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

1. Minkälaista painetta tarvitaan työntämään 20 asteista vettä sintterin läpi jonka huokoiskoko (huokoisten poikkileikkaus) on 0.20  $\mu\text{m}$ ? Oleta 0 asteen kontaktikulmaa veden ja lasin välillä. Veden pintajännitys 20° C:ssa on 72.8 mN/m.

$$r = 0.1 \mu\text{m}, \gamma = 72.8 \text{ mN/m}, \theta = 0$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}}{0.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 1.456 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-2} = 14.4 \text{ atm}$$

(1 atm = 1.013x10<sup>5</sup> Nm<sup>-2</sup>)

Asetonin nousukorkeus kapillaariputkessa, jonka säde on 0,235 mm, on 2,56 cm. Asetonin tiheys mittaustilassa 20 ° C on 0,790 g cm<sup>-3</sup>. Mikä on asetonin pintajännitys?

Oletus:  $\Theta = 0^\circ$

$$\gamma = \frac{\rho r g h}{2} = \frac{0,790 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 0,235 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ m}}{2} = 0,0233 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2 \text{ m}} =$$

23,3 mN/m

# Kelvinin yhtälö

Nestepisarassa paine on suurempi kuin tasapintaisessa faasissa. Tästä syystä pisaran höyrynpaine ( $P^r$ ) kasvaa pisaran säteen laskiessa.

Tasapainotilassa höyryn kemiallinen potentiaali on  $\mu^r = \mu^0 + RT \ln P^r$  ( $\mu^0 =$  potentiaali alkutilassa)

Olkoon tasaisen pinnan höyrynpaine  $P$  kun  $r \rightarrow \infty$  jolloin höyryn kemiallinen potentiaali on  $\mu = \mu^0 + RT \ln P$

$$\Delta\mu = \mu^r - \mu = RT \ln \frac{P^r}{P}$$

Toisaalta  $\mu^r - \mu = V_m(P^r - P) = V_m\Delta P$  ( $V_m =$  nesteen moolitilavuus,  $V/n$ )

Laplacen yhtälön mukaan  $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$  joten

$$RT \ln \frac{P^r}{P} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

**Kelvinin yhtälö**

$M =$  nesteen molekyylipaino  
 $\rho =$  nesteen tiheys

# Kelvinin yhtälö jatk.

Vesipisaran höyrynpaine huoneenlämmössä	$r$ nm	$P_r/P$	$\Delta P$ kPa
	1000	1.001	146
	100	1.011	1460
	10	1.115	14600

## Mieti mitä käytännön seurauksia tällä on?

- Pienessä pisarassa erittäin korkea paine  
→ *Pienet pisarat häviävät (höyrystyvät tai yhdistyvät isompiin)*
- Isot pisarat kasvavat
- Kyllästetyt liuokset, kiehumiskivien käyttö



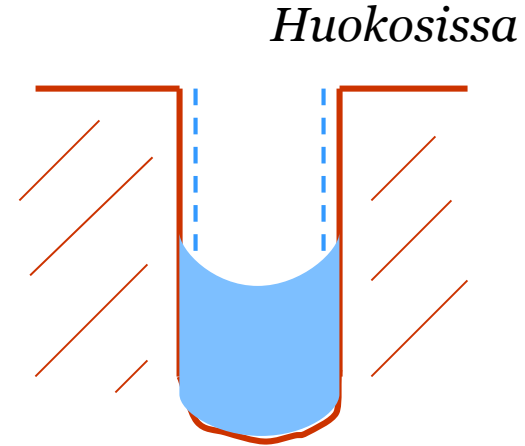
# Kapillaarikondensaatio

Huukoisessa materiaalissa voi tapahtua kondensoitumista alhaisemmissa paineissa kuin  $p^*$  (puhtaan adsorbaatin kylläisen höyryn paine, eli paine, jossa höyry muuttuu nesteeksi)

➔ **kapillaarikondensoituminen**

$$\text{Kelvin yhtälö: } RT \ln \frac{P^r}{P} = \frac{2\gamma V_m}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

$M$  = nesteen molekyylipaino,  $\rho$  = nesteen tiheys,  $\gamma$  = nesteen pintajännitys,  $r$  = huokosen säde



# Yhteenveto

## Tärkeät yhtälöt

Youngin yhtälö:

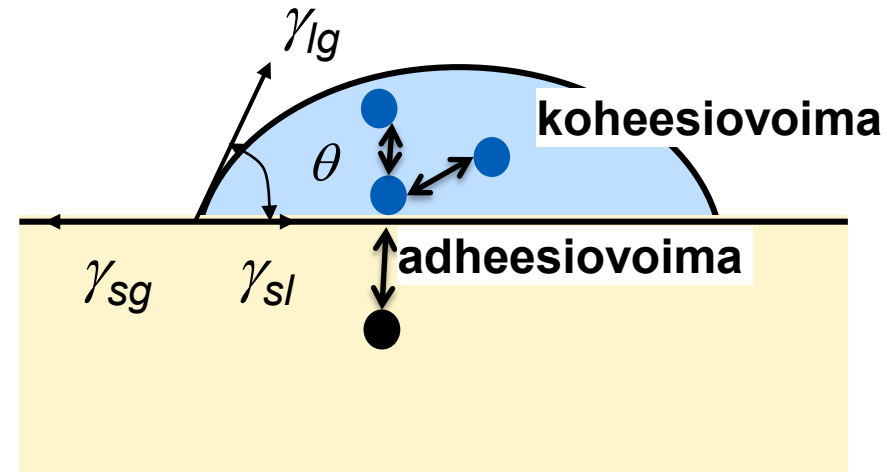
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

Laplacen yhtälö:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Kelvinin yhtälö:

$$RT \ln \frac{P^r}{P} = \frac{2\gamma V_m}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$



Miten karheus, pinnan ja nesteen ominaisuudet vaikuttavat?

# Osaatko selittää käsitteet?

- **Pintajännitys**
- **Koheesiotyö**
- **Adheesiotyö**

# Lisämateriaalia

**Hyödyllisiä ja selkeitä videoita pintajännityksestä ja superhydrofobisuudesta:**

<https://www.khanacademy.org/partner-content/mit-k12/mit-k12-physics/v/bouncing-droplets-superhydrophobic-and-superhydrophilic-surfaces>

<https://www.khanacademy.org/science/physics/fluids/fluid-dynamics/v/surface-tension-and-adhesion>

**Jos superhydrofiiliset pinnat kiinnostavat:**

Drelich et al Soft Matter, 2011, 7, 9804,

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/SM/c1sm05849e#!divAbstract>

**Selluloosapohjaiset superhydrofobiset pinnat:**

Song&Rojas, Nordic Pulp Pap J, 28(2), 2013, 216.

<http://www.nppri.se.libproxy.aalto.fi/html/main.asp?i=167&h=1&b=1&m=743>