

# A!

Aalto-yliopisto  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

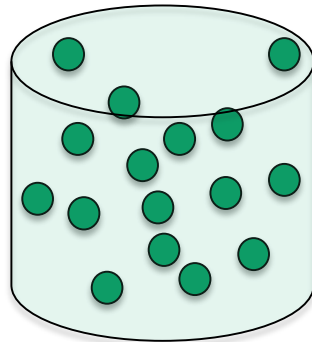
CHEM-C2230 Pintakemia

# L8 Pintavoimat, kolloidaalinen stabiliteetti ja partikkelikoko

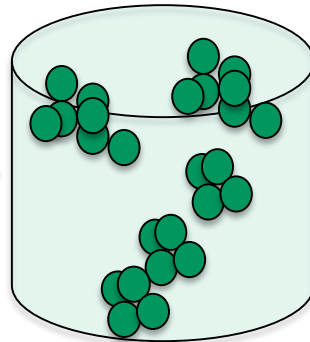
*Prof. Monika Österberg*

# On hyödyllistä ymmärtää ja pystyä kontrolloimaan pintojen välisiä vuorovaikutuksia

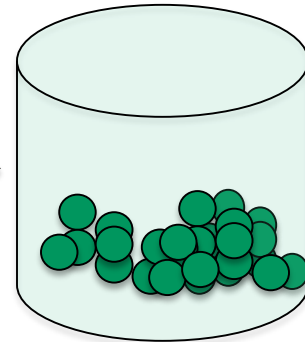
- Miksi nanopartikkelit aggregoituvat?
- Miten valmistetaan stabiili dispersio?
- Miksi suolapitoisuuden muutos voi johtaa flokkautumiseen?
- Miten voidaan vaikuttaa flokkien rakenteeseen?



Dispersio



Flokkautuminen



Sedimentaatio



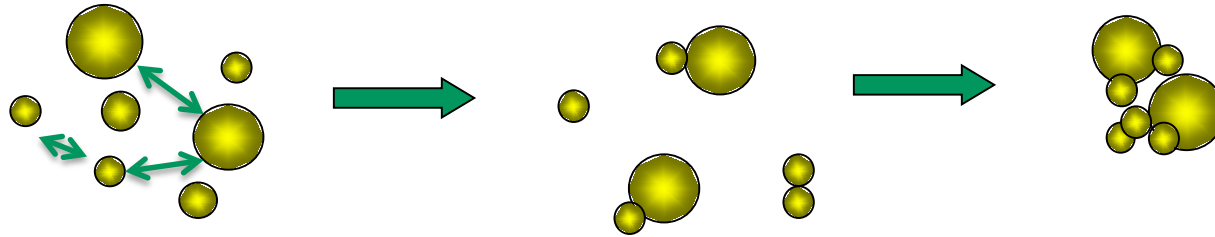
# Oppimistavoitteet

- Ymmärrät kolloidaalisen stabiliteetin käytännön vaikutukset ja tunnet tärkeimmät voimat, jotka vaikuttavat tähän
- Ymmärrät, miten suolakonsentraatio tai pH vaikuttavat partikkelidispersioon stabiliteettiin
- Osaat myös kertoa tärkeimpien voimien alkuperän

## Kirjallisuus:

Barnes & Gentle, Luku 9 (aika pinnallinen käsittely) + Israellachvili, Intermolecular & Surface forces, luvut 11,12 (13,14) (hyvin kirjoitettu kattava selitys, mutta menee paljon syvemmälle kuin mitä kurssilla vaaditaan.)

## Flokkulointi/koagulointi



## Mikä vaikuttaa flokkulointiin?

### Kuinka usein partikkelit törmäävät:

- Partikkelikoko
- Partikkelimuoto
- Sekoitus
- Sedimentaatio

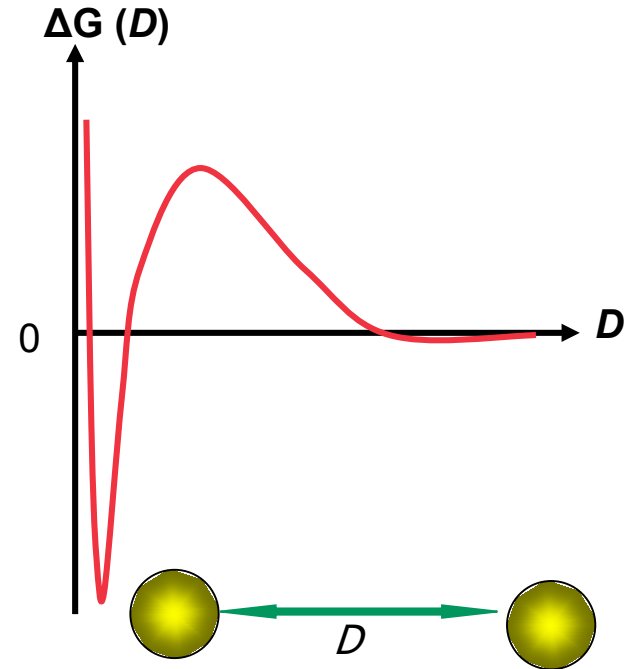
### Törmäystehoon vaikuttavat:

- Partikkeleiden välinen vuorovaikutus
- Tämän vuorovaikutuksen riippuvuus etäisyydestä

# Kolloidalinen stabiliteetti

## Pintavoimat / kolloidaaliset vuorovaikutukset:

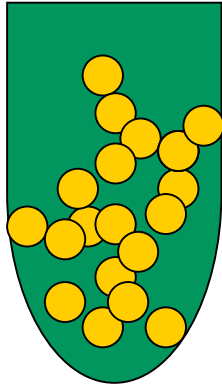
Miten partikkeleiden väliset vuorovaikutukset  $\Delta G(D)$  ovat riippuvaisia niiden välisestä etäisyydestä



# Flokkien lujuus ja rakenne

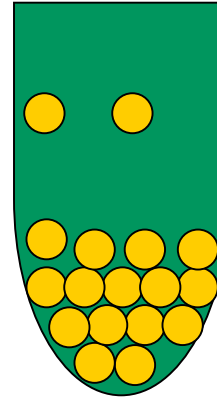
Kun kolloidaaliset partikkelit aggregoituvat, ne muodostavat flokkeja, jotka kasvaessaan riittävän suuriksi koaguloituvat. Flokkien lujuuteen ja rakenteeseen vaikuttavat kinetiikka ja partikkeleiden väliset vuorovaikutukset (pintavoimat).

E.g.:



**Nopea koagulointi,  
voimakas adheesio**

**Huokoinen hauras  
rakenne,  
vedenpoisto nopea**



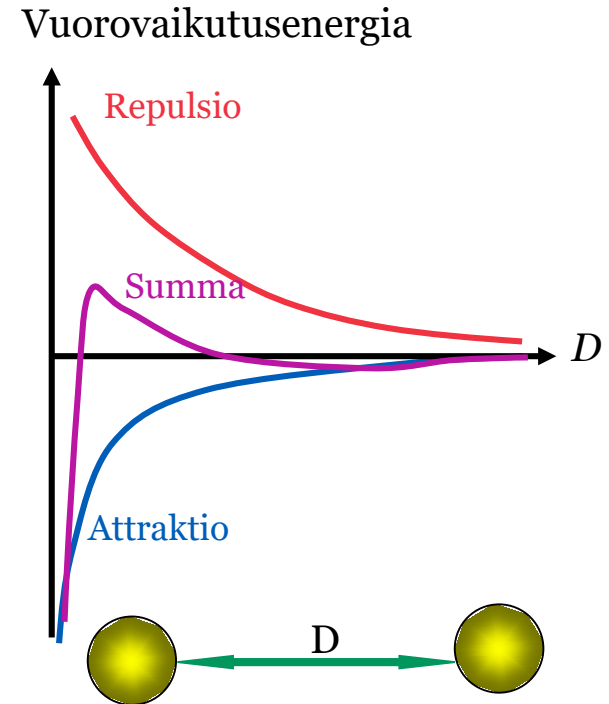
**Hidas  
koagulointi,  
heikko adheesio**

**Heikko, mutta  
tiivimpi  
flokkirakenne**

Sovelluksia: Keraamit, paperinvalmistus,...

# Attraktiiviset ja repulsiiviset voimat

- Kokonaisenergia on vuorovaikutusten summa, voivat olla repulsiivisia ja attraktiivisia
- Kokonaisenergiakäyrällä (energia etäisyyden funktiona) voi olla minimi- ja maksimikohtia
- Jos halutaan stabiili kolloidalinen dispersio, pitääkö energian silloin olla positiivinen vai negatiivinen?



# Pintavoimat

Kolloidaalisen stabiliteetin DLVO-teoria

*DLVO* = Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeck

Kahden pinnan välinen vuorovaikutus on **van der Waals -voimien** ja **sähköstaattisten kaksoiskerrosvoimien** summa

$$F_{tot} = F_{vdW} + F_{DL}$$

$W$  = Vuorovaikutusenergia ( $\Delta G$ )

$F$  = Vuorovaikutusvoima

Force ( $F(D)$ ) =  $d W(D)/dD$



# Van der Waals -voimat

# Molekyylien väliset Van der Waals-voimat

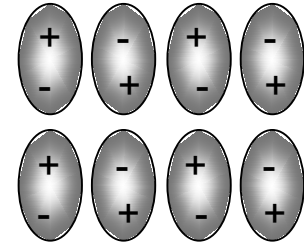
Mistä johtuu? Kiinteiden tai indusoitujen dipolien välinen attraktio

Tärkeät molekyyliominaisuudet: dipolimomentti, polarisoituvuus

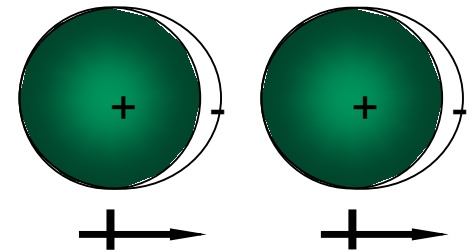
Etäisyysriippuvuus:

$$\text{Vuorovaikutusenergia } W = -\frac{\beta}{D^6} \quad \text{Voima } F = -\frac{6\beta}{D^7}$$

Molekyyliominaisuudet (dipolimomentti ja polaroituvuus) on sisällytetty  $\beta$ :aan,  $D$  = etäisyys



kiinteät dipolit



indusoidut dipolit

# Milloin vdW-voimat ovat läsnä?

[premo.aalto.fi/  
pintakemia](https://premo.aalto.fi/pintakemia)

# Molekyylien väliset Van der Waals-voimat

Nimi	Minkä välillä	Molekyyliminaisuudet
Keesom-voima	Vapaasti liikkuvat kiinteät dipolit	Dipolimomentti
Debye-voima	Indusoitu / kiinteä dipoli	Dipolimomentti ja polaroituvuus
London- tai Dispersiovoima	Indusoidut dipolit	Polaroituvuus

**Kaikki ovat etäisyydestä riippuvaisia saman kaavan mukaan:**

$$\text{Vuorovaikutusenergia } w = -\frac{\beta}{D^6} \quad \text{Voima } F = -\frac{6\beta}{D^7}$$

Molekyyliminaisuudet on sisällytetty  $\beta$ :aan.

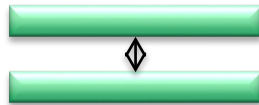
# *Pintojen väliset van der Waals -voimat*

# Pintojen väliset van der Waals -voimat

Hamaker-vakioon ( $A_H$ ) on sisällytetty pintojen ja väliaineen ominaisuudet

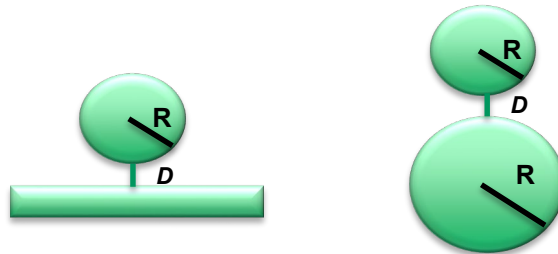
Hamaker-vakion avulla vdW-vuorovaikutusenergia voidaan kirjoittaa:

$$W = -\frac{A_H}{12\pi D^2}$$



$D$  = pintojen välinen etäisyys

$$W = -\frac{A_H R}{6D}$$



$$W = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$$

vdW-vuorovaikutusenergia riippuu kemiasta (Hamaker-vakio) ja systeemin geometriasta

# Lifshitz-teoria

surface or particle	medium	surface or particle
1	2	3
$\epsilon_1, n_1$	$\epsilon_2, n_2$	$\epsilon_3, n_3$

**Kappale 1 vuorovaikuttaa kappaleen 3 kanssa väliaineen 2 yli.**

Huomioi väliaineen. Ei käsittele atomi-atomi-vuorovaikutuksia vaan kuvaa kappaleet yhtenäisinä kappaleina, joilla on tietyt ominaisuudet.

# Hamaker-vakio Lifshitz-teorian mukaan:

$$A_H = \frac{3kT}{4} \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \left( \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + \varepsilon_2} \right) + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)(n_3^2 - n_2^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_2^2)}\sqrt{(n_3^2 + n_2^2)}(\sqrt{(n_1^2 + n_2^2)} + \sqrt{(n_3^2 + n_2^2)})}$$

$k$  = Boltzmannin vakio

$\nu$  = UV absorptiotaajuus

$T$  = lämpötila

$\varepsilon$  = materiaalin dielektrisyysvakio

$h$  = Planckin vakio

$n$  = materiaalin taitekerroin



**Jos Hamaker-vakio on negatiivinen, onko vdW-voima repulsiivinen vai attraktiivinen?**

[premo.aalto.fi/  
pintakemia](https://premo.aalto.fi/pintakemia)

# Lifshitz-kaavaa tarkastamalla päädytään seuraaviin johtopäätöksiin van der Waals -vuorovaikutuksista

**Aina attraktiiviset vakuuissa.**

**Aina attraktiiviset identtisten kappaleiden välillä.**

**Voivat olla repulsiiviset eri aineiden välillä.**

# Miksi vdW ovat aina attraktiivisia identtisten kappaleiden välillä?

[premo.aalto.fi/  
pintakemia](https://premo.aalto.fi/pintakemia)

# Esimerkkejä Hamaker-vakion arvoista eri systeemeissä

Hamaker constants/ $10^{-20}$ J

Material (M)	M air M	M water air	M water M
Pentane	3,75	0,153	0,363
Hexane	4,07	- 0,0037	0,360
Dodecan	5,04	- 0,344	0,502
Quartz, crystal	8,83	- 1,83	1,70
Calcite	7,20	- 2,26	2,23
Polystyren	6,58	- 1,06	0,950
Polytetrafluor- ethylene	3,80	0,128	0,333
Water	3,70		
Cellulose	8,4		0,8

vdW-  
vuorovaikutus-  
energia kahden  
tason välillä

$$W = -\frac{A_H}{12\pi D^2}$$

Onko vdW-attraktio  
suurempi vedessä vai  
ilmassa?

Minkälaisissa systeemeissä  
voi esiintyä repulsiivisia  
vdW-voimia?

# Vuorovaikutusenergian ja -voiman välinen yhteys

$$\text{Force } (F(D)) = dW(D)/dD$$

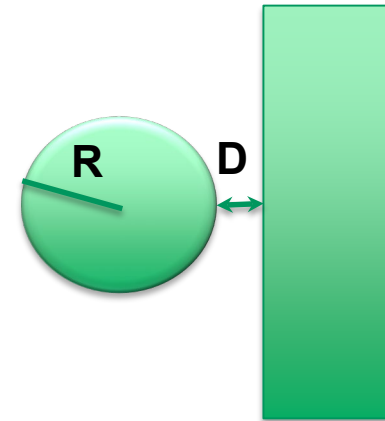
$$W = -\frac{A_H R}{6D}$$

The force

$$F(D) = dW(D)/dD = \frac{A_H R}{12D^2}$$

Pallon ja tason välillä

Pallon säde =  $R$ , pallon ja tason etäisyys =  $D$



# Sinun pitäisi osata:

**van der Waals -voimat ovat aina läsnä**

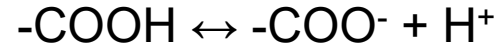
**Mistä vdW-voimat tulevat**

**Lifshitz-kaavan avulla ymmärtää milloin**

- vdW-voimat ovat attraktiiviset
- vdW-voimat ovat repulsiiviset
- Väliaineen vaikutus vdW-voimiin

# Varautuneet pinnat ja sähköinen kaksoiskerros

# Esimerkkejä varautuneista pinnoista



**Happoryhmien dissosiaatio**  
(Lateksi, cellulosa,...)



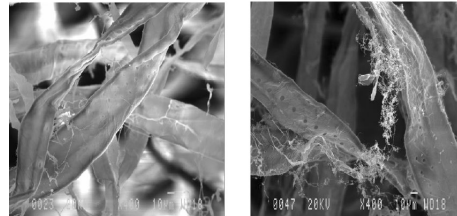
**Emäsryhmien protonointi**



**Pinta-aktiivisten aineiden  
adsorptio**



Bentoniitti



Selluloosakuitu

**Polyelektrolyyttien  
adsorptio**

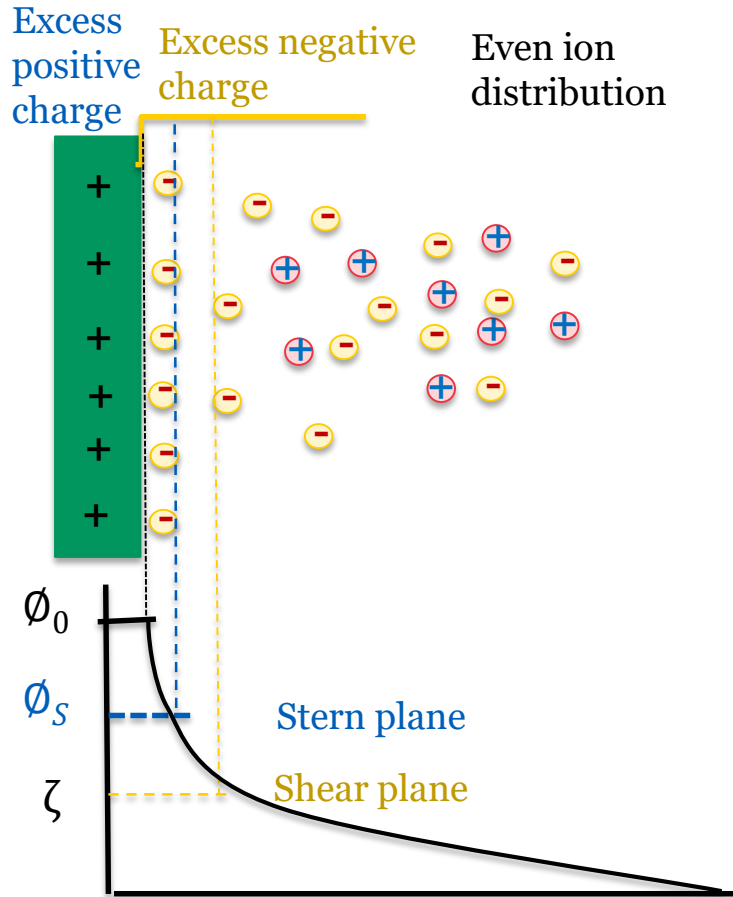


# Mihin pinnan varaus vaikuttaa?

- Mobiliteetti – liike sähkökentässä
- Zeta-potentiaali – Potentiaali lähellä partikkelin leikkaustasoa
- Partikkelidispersion stabiilisuus
- Varautuneiden aineiden adsorptio
- Vuorovaikutus pintojen ja partikkeleiden välillä

**Jotta ymmärrämme nämä asiat meidän pitää ymmärtää miten ionit ovat jakautuneet varautuneen pinnan lähellä!**

# Sähköinen kaksoiskerros



Kerroksen  
kokonaisvaraus:  
 $\sigma_o + \sigma_s + \sigma_d = 0$

Tiukasti sitoutuneet ionit –  
Stern kerros  
Diffuusikerros – liikkuvat ionit

Diffuusi kaksoiskerros

# Ionien jakauma diffuusikerroksessa

Oletetaan, että

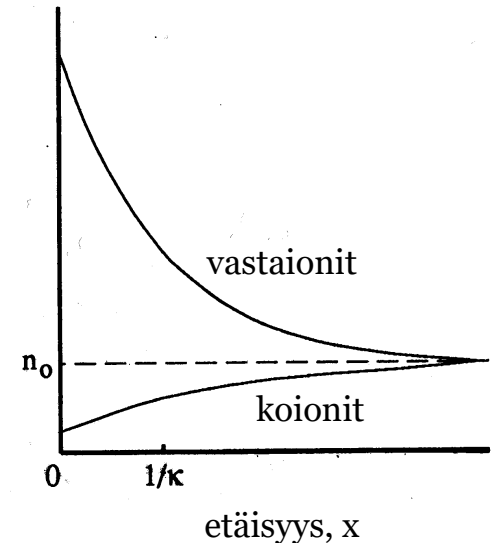
- (i) ionit liikkuvat vapaasti eivätkä vuorovaikuta keskenään.
- (ii) ioneihin vaikuttaa ainoastaan pinnan sähkökenttä  $\phi$ , jolloin niiden potentiaali:  $z\phi F$  per mooli.

Ionit ovat eksponentiaalisesti jakautuneet kentässä (Boltzmannin laki)

$$c_i = c_{o,i} \exp\left(-\frac{z\phi F}{RT}\right)$$

$c_{o,i}$  = konsentraatio bulkissa jolloin  $\phi \rightarrow 0$  kun etäisyys,  $x \rightarrow \infty$

ionikonsentraatio

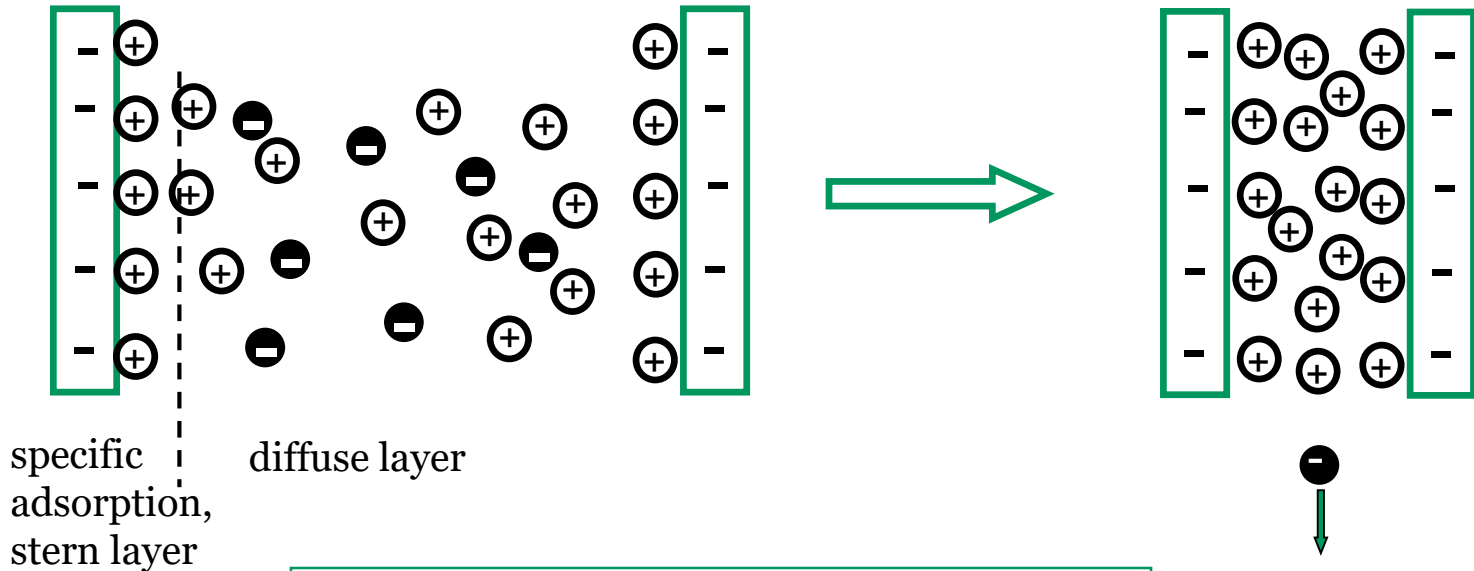


# Joitain konsepteja

- Stern kerros = kerros lujasti sitoutuneita ioneita pinnan läheisyydessä
- Diffuusikerros = kerros liikkuvia ioneita kauempana pinnasta
- Debye-pituus ( $1/\kappa$ ) = diffuusikerroksen paksuus
- Pintavaraus ( $\sigma$ ) = sähköinen varaus pinta-alayksikköä kohti
- Pintapotentialiaali ( $\Phi_0$ ) = pinnan sähköinen potentialiaali
- Zeta-potentialiaali ( $\zeta$ ) = sähköinen potentialiaali leikkauspinnassa liikkuvan partikkelin ja nesteen välillä

# Kaksoiskerrosvoima – (samanmerkkisten) varautuneiden pintojen välinen voima

surface potential,  $\Phi_0$



specific adsorption, stern layer

diffuse layer

Ylimäärä vastaioneita pintojen välillä,  
potentiaaliero verrattuna muuhun liuokseen  
→ osmoottinen paine → repulsio

# Diffuusikerroksen paksuus

Kun ionien sähköstaattinen energia on huomattavasti pienempi kuin niiden terminen energia. Eli:  $zF\phi_0 \ll RT$ , Sähköstaattinen potentiaali etäisyydellä  $x$  on:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2}{RT\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i z_i^2 c_{0,i}} = \sqrt{\frac{2F^2}{RT\epsilon_0\epsilon_r} I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{0,i} = \text{ionivahvuus}$$

Kun  $\kappa = 1/x$ ,  $\phi = \phi_0/e$ .

Jos  $|z_+| = |z_-| = z$  ( $c_{o,+} = c_{o,-} = c_o$ ) (symmetrinen elektrolyytti) niin

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r kT}{2e^2 I N_A}}$$

$\kappa^{-1}$  = Debye-pituus, eli diffuusikerroksen paksuus

Laske Debye pituus 0.0001M NaCl liuoksessa

[preemo.aalto.fi/  
pintakemia](http://preemo.aalto.fi/pintakemia)

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T}{2 e^2 I N_A}}$$

vacuum permitivity (epsilon zero)=	8,85E-12 J^-1C^2m^-1	
permitivity (epsilon r)	78,54	
Boltzmann constant, k	1,38E-23 JK-1	
T	298K	
e= elementary charge	1,60E-19 C	
CONC.	0,0001M	I=0,1 mol/m3
Avogadr constant, NA	6,02E+23 mol-1	

# Voidaan laskea Debye-pituus suolaliuoksissa

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2e^2 I N_A}}$$

$$1/\kappa = \left\{ \begin{array}{ll} = \frac{0.304}{\sqrt{[NaCl]}} \text{ nm} & \text{1:1 elektrolyytillle} \\ = \frac{0.176}{\sqrt{[CaCl_2]}} \text{ nm} & \text{2:1 tai 1:2 elektrolyytillle} \\ = \frac{0.152}{\sqrt{[MgSO_4]}} \text{ nm} & \text{2:2 elektrolyytillle} \end{array} \right.$$

$\kappa^{-1}$	M (NaCl)
30 nm	$10^{-4}$
10 nm	$10^{-3}$
3 nm	$10^{-2}$
1 nm	$10^{-1}$

Mieti, miten suola vaikuttaa diffuusikerroksen paksuuteen varautuneen partikkelin ympäri ja siten myös dispersion stabiliteettiin.

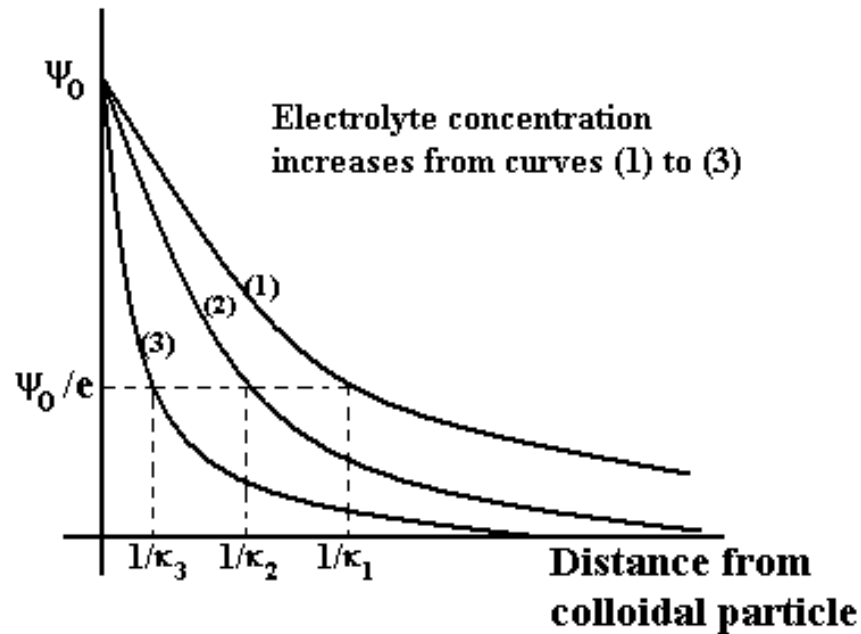


# Vedenpuhdistus



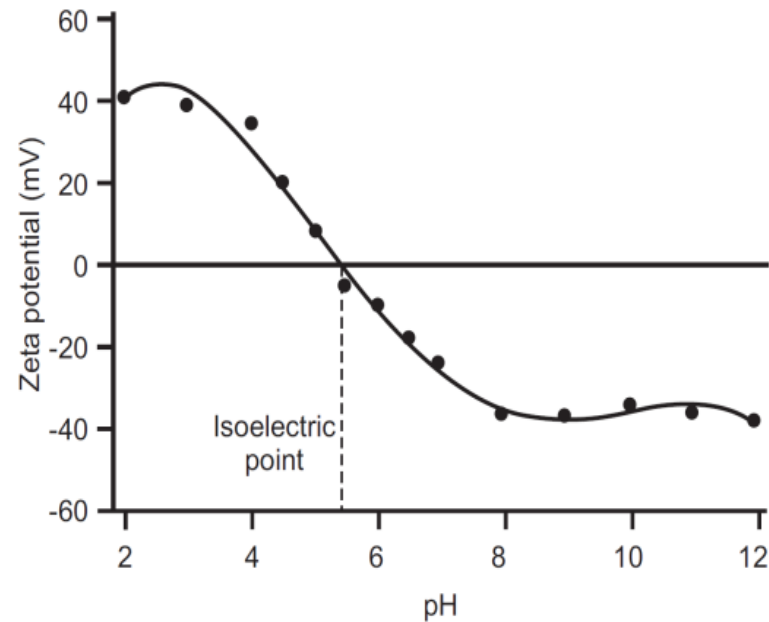
**Käytetään usein  
alumiinisuoloja (aluna)  
Miksi?**

## Electrical potential

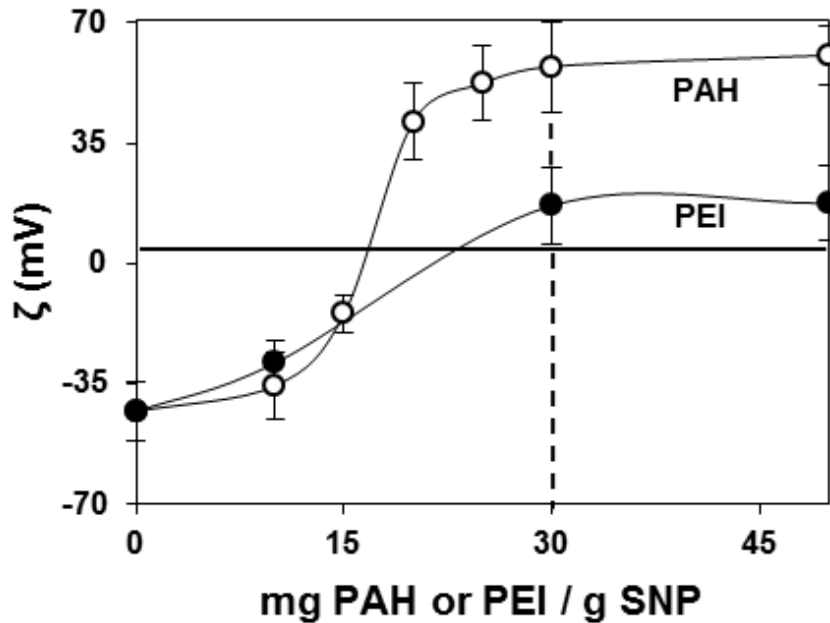


# Isoelektrinen piste

= pH, jolloin zeta-potentiaali on nolla



# Silikananopartikkeleiden muokkaus polyelektrolyytein

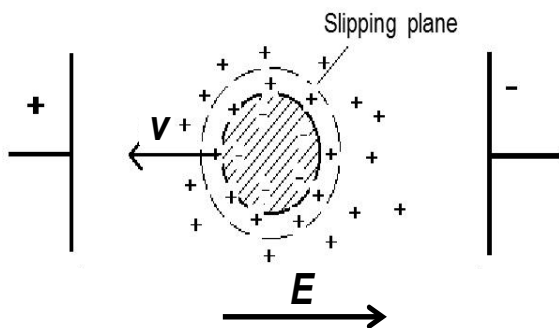


***SNP*** = Silica nanoparticles  
***PAH*** = Poly(allylamine hydrochloride)  
***PEI*** = Polyethylene imine

Nypelö et al, 2011

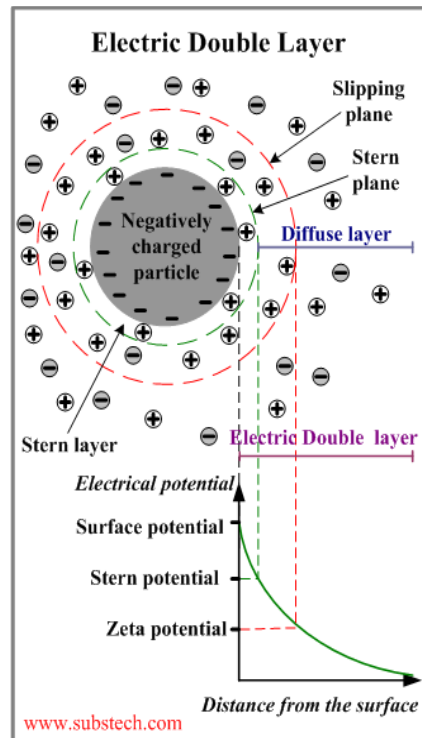
# Miten määritetään partikkeleiden varausta?

## Partikkelin liike sähkökentässä



$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad \text{Jos partikkelin säde } r \gg 1/\kappa$$

$$\zeta = \frac{3 \mu \eta}{2 \varepsilon} \quad \text{Jos } r < 1/\kappa$$



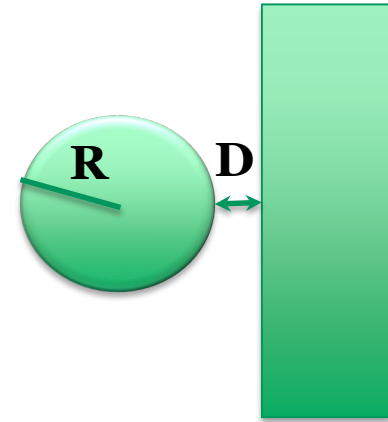
Zeta-potentiaali on kineettinen suure, ei suoraan sama kuin pintapotentialiaali

# DLVO-teoria

$$F_{tot} = F_{van\ der\ Waals} + F_{electrostatic} \quad (F = voima)$$

$$F_{vdW} = -A_H R / 12 D^2$$

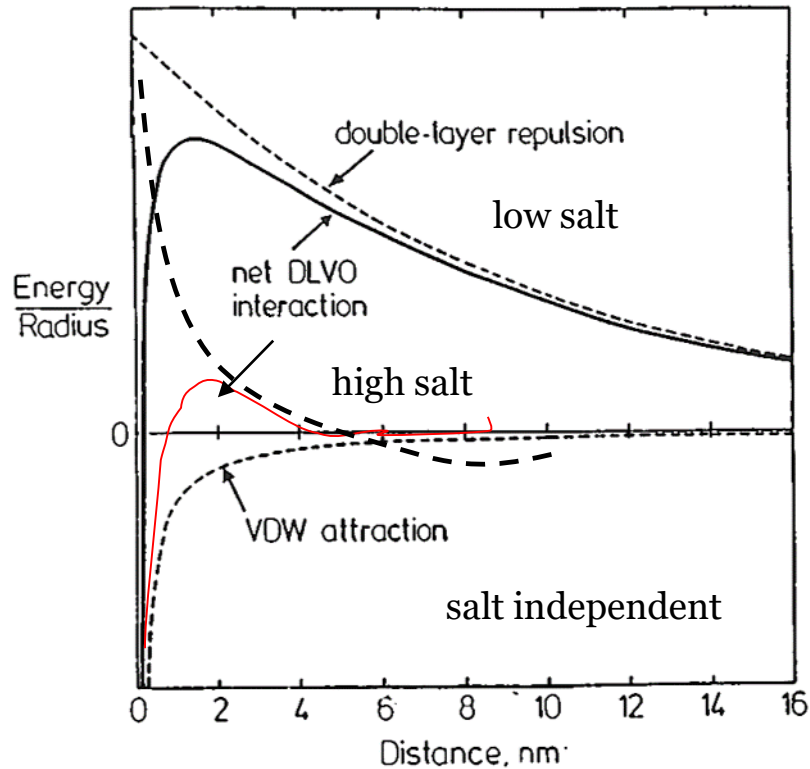
$$F_{DL} \approx 2\pi\epsilon_0\epsilon_r R\kappa\Phi^2 \exp(-\kappa D)$$



## DLVO-teoria ei selitä:

- Adsorboituneiden polymeerien aiheuttamat voimat (steerinen repulsio, sillottumisattraktio)
- Repulsiiviset hydraatiovoimat
- Hydrofobiset voimat
- Hydrodynaamiset voimat

# DLVO-teoria



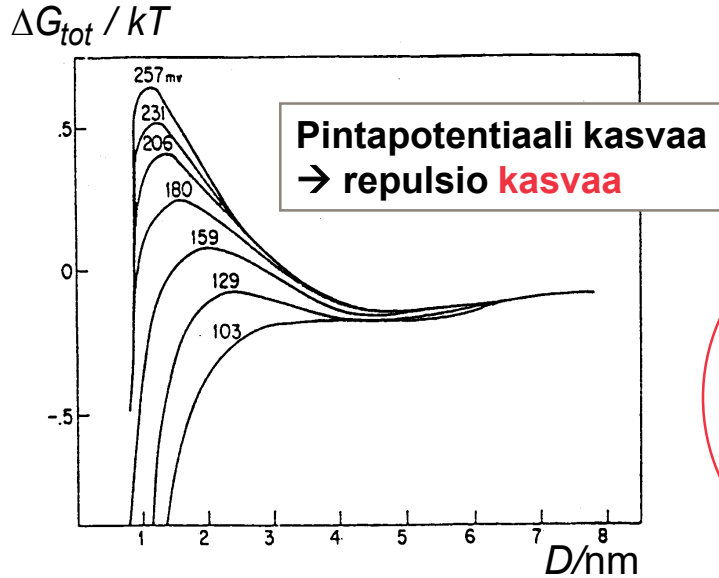
**Pitkillä etäisyyksillä  
kaksoiskerrosrepulsio  
dominoi**

**Pienillä etäisyyksillä van der  
Waals -attraktio**

**Korkeissa  
suolapitoisuuksissa  
diffuusikerros pienempi**

# Pintapotentiaalin ja materiaalin vaikutus

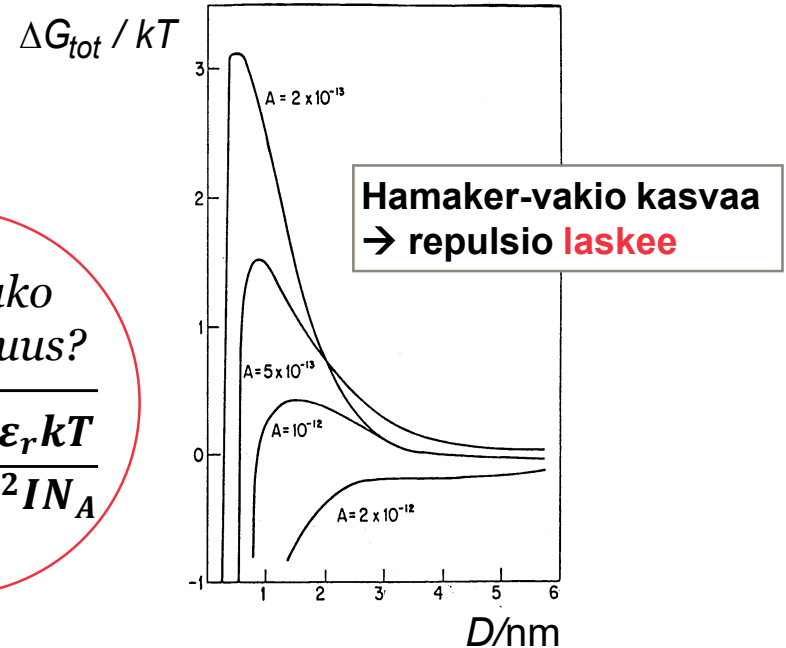
## Pintapotentiaalin vaikutus



Muuttuuko  
Debye-pituus?

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2e^2 I N_A}}$$

## Materiaalin ominaisuuksien vaikutus



Kaksi laattaa,  $A_H = 2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ,  $\kappa = 10^7 \text{ cm}^{-1}$

Laatat,  $\phi_\delta = 103 \text{ mV}$ ,  $\kappa = 10^7 \text{ cm}^{-1}$



# Johtopäätöksiä edellisistä esimerkeistä

**Mitä korkeampi varaus, sitä voimakkaampi kaksoiskerrosrepulsio**

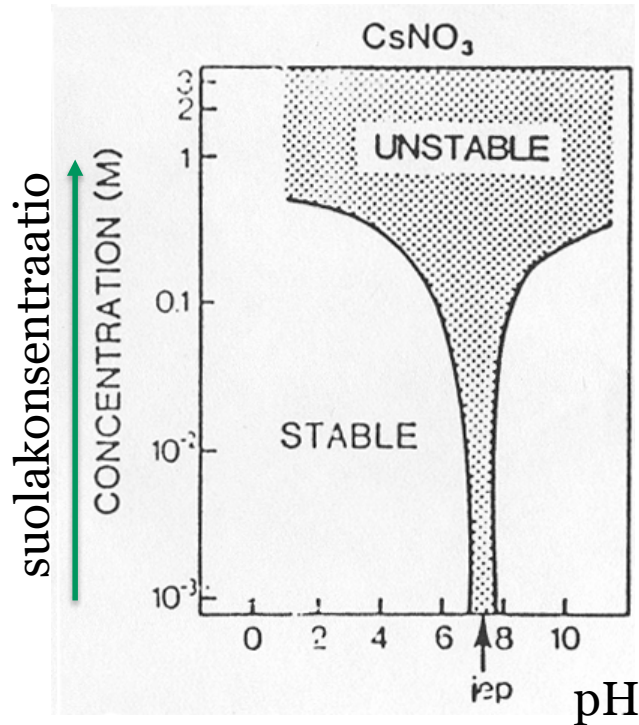
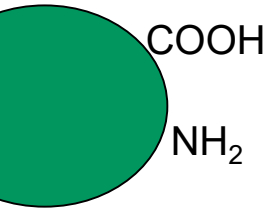
**Muuttuiko Debye-pituus, kun pintapotentialiaali kasvaa?**

Ei. Pintapotentialiaali ei ole Debye-pituuden kaavassa, eli voimakäyrän kulmakerroin pysyy samana, mutta repulsio on voimakkaampi mitä korkeampi varaus.

Voiman ulottuvuus muuttuu suolan funktiona.

Mitä suurempi Hamaker-vakio, sitä voimakkaampi vdW-attractio.

# DLVO-teorian kokeellinen validointi



- Miksi lateksi on stabiili korkeassa ja matalassa pH:ssa?
- Miksi lateksi koaguloituu, kun pH~7?
- Miksi lateksi koaguloituu korkeassa suolakonsentraatiossa?

# Suolan vaikutus stabiliteettiin: kriittinen koaguloitumiskonsentraatio

# Kriittinen koaguloitumiskonsentraatio, ccc

Pallomaiset partikkelit:

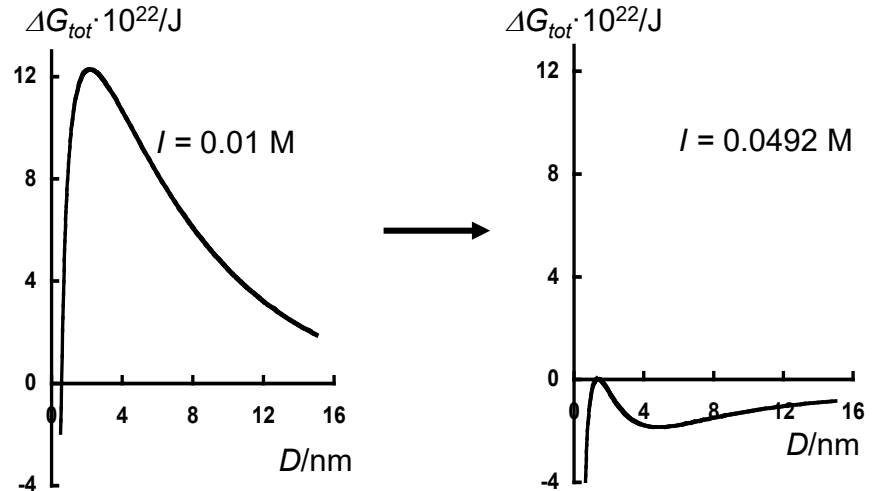
$$a_o = 0.5 \mu\text{m}, A_H = 3 \cdot 10^{-20} \text{ J}, \\ \phi_d = -35 \text{ mV}$$

**Kriittinen koaguloitumiskonsentraatio**  
= suolakonsentraatio missä  $\Delta G_{\text{tot}}$ :n  
maksimi pienenee nollaan (**ccc**)

Schultz–Hardy-sääntö:

$$c_c = k_1 \frac{\phi_d}{A_H z^2} \quad (\phi_d < 25 \text{ mV})$$

$$c_c = k_2 \frac{1}{A_H z^6} \quad (\phi_d > 100 \text{ mV})$$



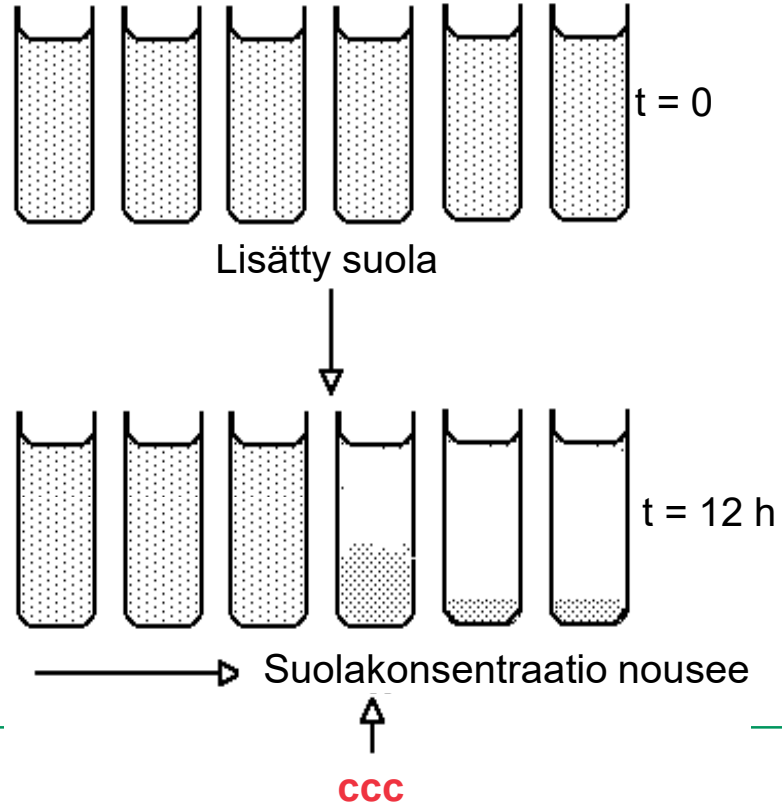
**Monivalenttinen vastaioni flokkaa  
tehokkaammin kuin monivalentti**  
**Vertaa  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  tai  $\text{Al}^{3+}$**

# Kriittisen koaguloitumispisteen kokeellinen määrittäminen

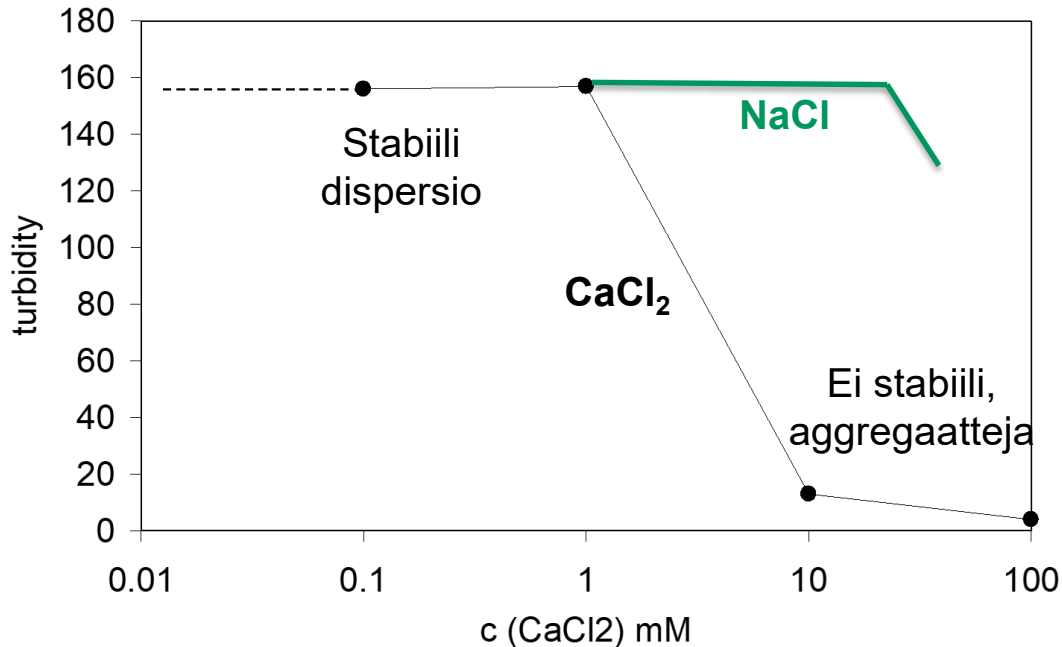
## Turbiditeettimittaus



5, 50 and 500 NTU  
(Nephelometric turbidity units)



# CaCl<sub>2</sub> vaikutus pihkadispersion stabiliteettiin



**Miksi pihkadispersio on stabiili matalassa suolakonsentraatiossa?**

**Miksi dispersio aggregoituu korkeassa suolapitoisuudessa?**

**Miksi CaCl<sub>2</sub> destabiloi dispersion tehokkaammin kuin NaCl?**

# On myös olemassa pintavoimia joita DLVO-teoria ei selitä

Tämän kurssin aikana puhutaan vain adsorboituneista polymeereistä johtuvista voimista.

Seuraava luento L9

# Partikkelikokomääritys

- **Valonsironta – laboratoriotyö 3**
- **Rayleigh-sironta:**
  - kun partikkelikoko  $\ll$  valon aallonpituus
  - vahvasti riippuvainen partikkelikoosta
- **Erilaiset mikroskooppiset menetelmät**



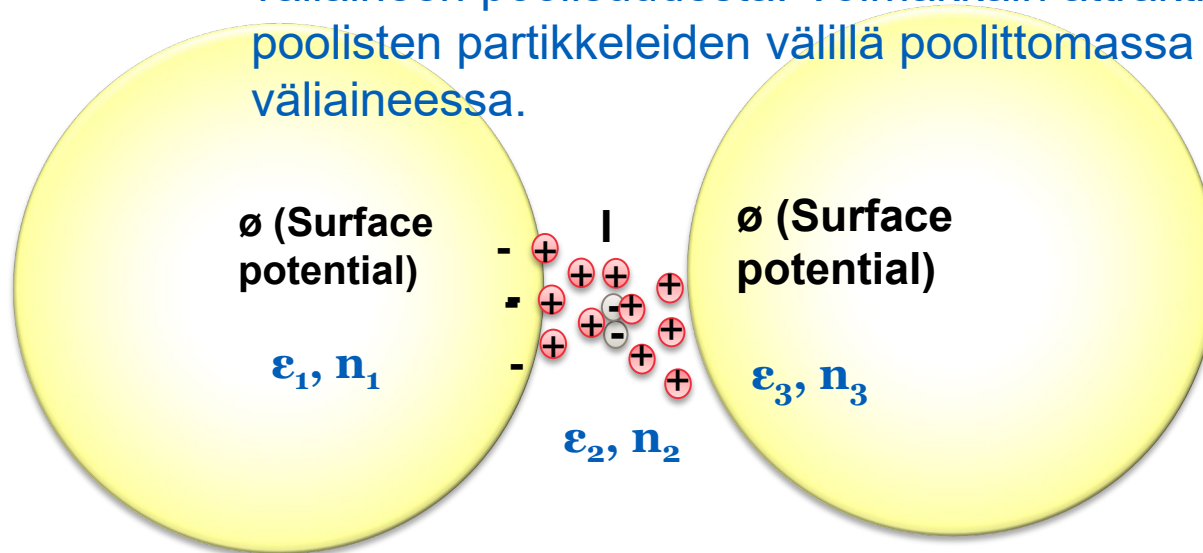
# Yhteenveto

**Partikkelien väliset vuorovaikutukset vaikuttavat dispersioiden stabilisuuteen, partikkeleiden flokkaukseen, sekä materiaalien rakenteeseen monessa teollisessa prosessissa: keraamien tai paperin valmistus, vedenpuhdistus, siistaus...**

**Tehkää itsellenne käsitekartta van der Waals ja kaksoiskerrosvoimista**

# DLVO-teoria ja pintavoimat:

**vdW-voimat:** Riippuu partikkeleiden/pintojen ja väliaineen poolisuudesta. Voimakkain attraktio poolisten partikkeleiden välillä poolittomassa väliaineessa.



**Sähköstaattinen kaksoiskerrosvoima:** Riippuu partikkeleiden varauksesta/potentiaalista ja väliaineen ionikonsentraatiosta (ja poolisuudesta)

# Kirjallisuus

- **Interfacial Science: An Introduction, Barnes & Gentle**
  - Luku 9
- **Foundations of Colloid Science, Hunter**
  - Sähköinen kaksoiskerros 1.6.1 (s. 34), Koagulaation elektrolyytin lisäyksellä 1.6.4, CCC 1.6.5
- **Surface chemistry of surfactants and polymers, Kronberg & Holmberg & Lindman**
  - Luvusta 3 sivut 65-68