

A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-2230 Pintakemia

L9 Polyelektrolyytit liuoksessa ja niiden adsorptio

Monika Österberg

Oppimistavoite

Luennon jälkeen:

- Osaat luetella mitkä asiat vaikuttavat polymeerivyyhdin ja erityisesti polyelektrolyttivyyhdin kokoon
- Tiedät mikä on polyelektrolyytti
- Ymmärrät miten polymeerin varaus ja suolapitoisuus liuoksessa vaikuttaa polyelektrolyytin adsorptioon

Tätä aihetta ei käsitellä kurssikirjassa. Lue esim: Wågberg “Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres – A review” NPPRJ 15(2000)586. DOI: 10.3183/NPPRJ-2000-15-05-p598-606

Miksi polyelektrolyytit tärkeitä?

Polyelektrolyyttejä käytetään hyvin paljon teollisuudessa:

- Vedenpuhdistus - flokkaus
- Paperinvalmistus – lujuus, retentio, formaatio
- Maaliteollisuus – reologian säätö
- ...

Myös tieteellisessä tutkimuksessa tärkeä:

- Pintakemian hallinta
- Polyelektrolyyttimonikerrosrakenteet
- Ohutkalvot
-

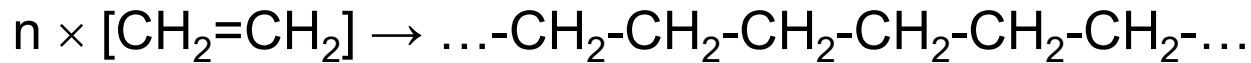
Polymeerit

Mitä muistatte aikaisemmista kursseista polymeereistä?

Nimeäminen, miten muodostuvat, käyttö?

Polymeerit

Polymeeri (poly ~ monta, mer ~osaa) koostuu monesta toistuvasta **monomeeriyksiköstä**, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla



monomeeri

monomeeriyksikkö

polymeeri

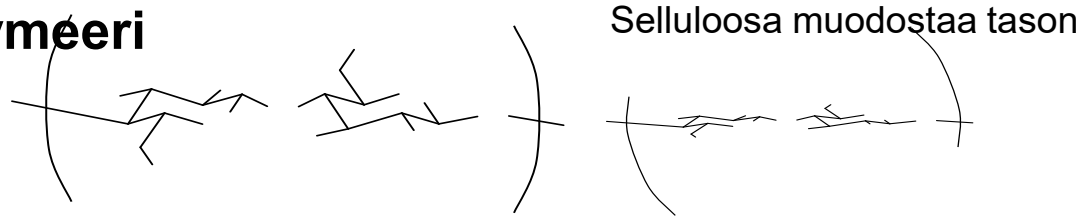
$$n \approx 10^3 - 10^6$$



Polymeerit

- **Lineaarinen homopolymeeri**

Selluloosa

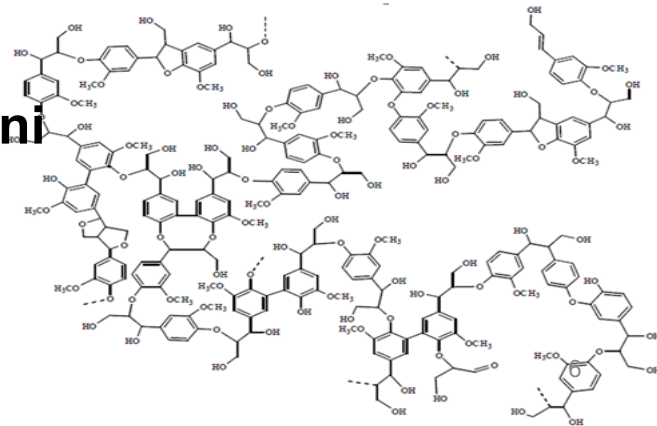


Polyeteeni, polystyreeni, ...

- **Haaroittuneet heteropolymeerit: hemiselluloosa**



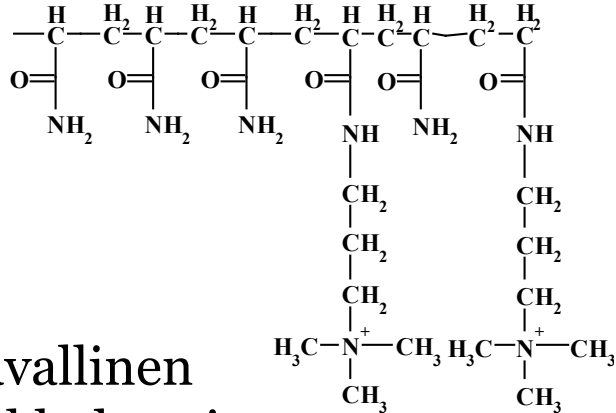
- **Ristisilloittuneet heteropolymeerit: ligniini**



Lisää esimerkkejä

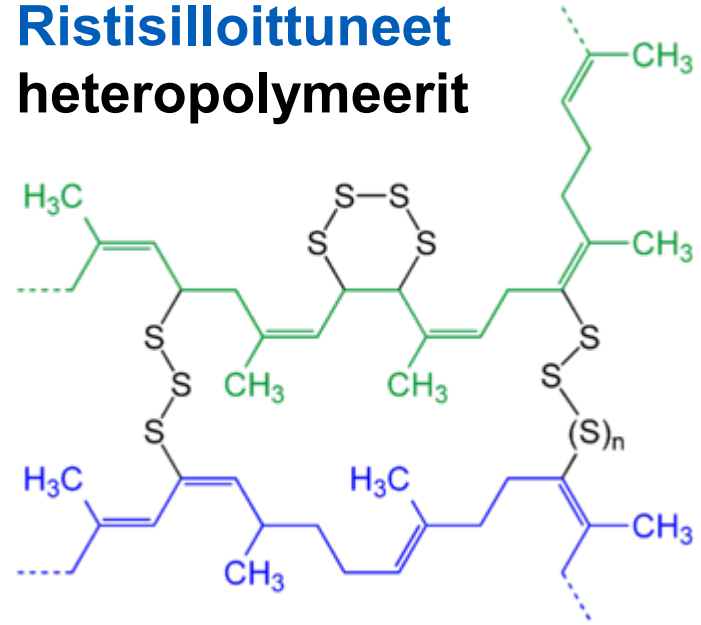
Haaroittuneet heteropolymeerit

Modifioitu (kationisoitu) polyakryyliamini, CPAM, aina kationinen



Tavallinen flokkulantti

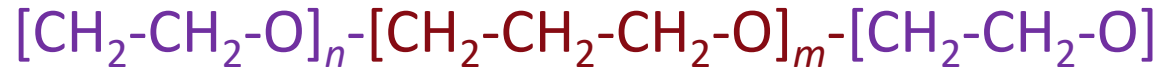
Ristisilloittuneet heteropolymeerit



Luonnonkumin vulkanointi

Polymeerit

Polyeteenioksidi-polypropeenioksidi (PEO-PPO): lineaarinen lohkopolymeeri



Mikä on polyelektrolyytti?

Polyelektrolyytit

Polymeeri, joka sisältää ionisoituvia (anionisia tai kationisia) ryhmiä

Polyhappo

- **Tärkeimmät happoryhmät:**
 - Karboksylaatti $-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$
esim. ligniini, hemiselluloosa, polyakryylihappo
 - Sulfonaatti, $-\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow -\text{OSO}_3^- + \text{H}^+$
esim. polyalumiinisulfaatti

Polyemäs

- **Tärkeimmät emäksiset ryhmät:**
 - **Amiinit:**
 - primääri: $\text{RNH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$
 - sekundääri: $\text{R}_2\text{NH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}_2\text{NH}_3^+$
 - Tertiääri: R_3NH
 - kvaternääri: $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

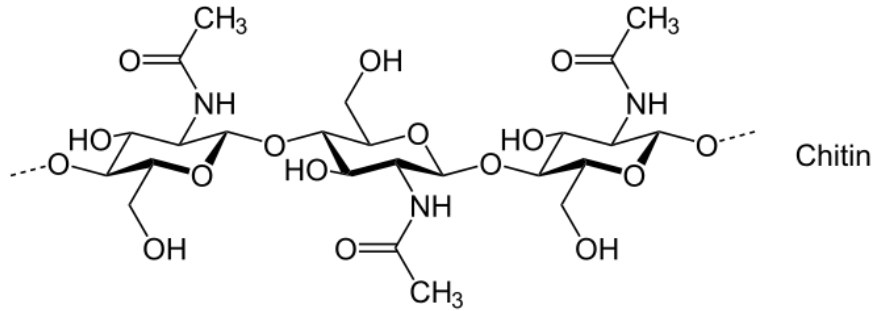
Amfolyytit

- Polyelektrolyytit, jotka sisältävät sekä happo- että emäsryhmiä: proteiinit
- Voivat olla joko negatiivisesti tai positiivisesti varautuneita, pH:sta riippuen

Polyelektrolyytin sähköisiä ominaisuuksia kuvaavia parametrejä

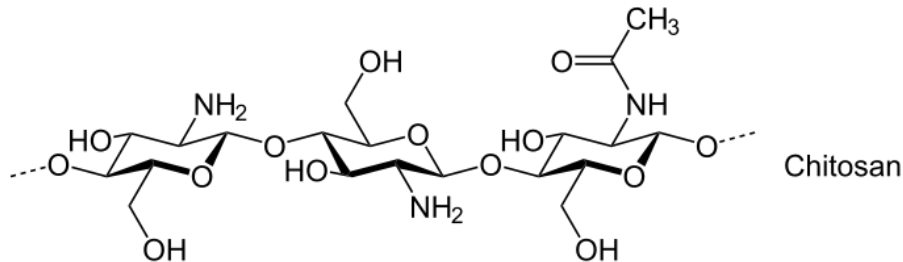
- Substituutioaste (**degree of substitution**), DS = se osamäärä homopolymeerin monomeeriyksiköistä, johon on liittynyt modifioitu ryhmä, esim. ionisoituva ryhmä
 - $DS = \frac{\text{modifioitujen monomeeriyksiköiden lukumäärä}}{\text{polymeroitumisaste}}$
- $DS = 0\text{--}100\%$, Kationisten synteettisten polymeerien DS vaihtelee käyttötarkoituksesta riippuen
- Varaustiheys (charge density): mmol/g tai mekv/g
- Varautumisaste (degree of dissociation), α = se osamäärä dissosioituvista ryhmistä, joka on todella dissosioitunut (riippuu pH:sta)

Esimerkki: kitosaani

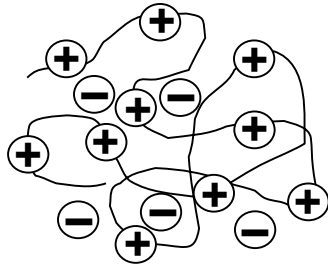


DS, α , ...

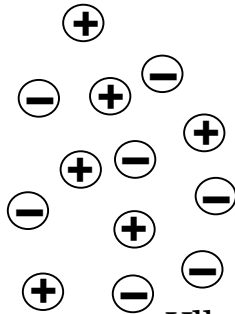
↓
Chitin-Deacetylase



Polyelektrolyyttien turpoaminen: Donnan-tasapaino



Turvonnut
polyelektrolyytti



Ulkoinen liuos

Liuksessa on

- 1) Turvonneet polyelektrolyttivyyhdit, joiden sisällä on pieniä, vapaasti liikkuvia anioneja ja kationeja.
- 2) Pieniä, vapaasti liikkuvia anioneja ja kationeja sisältävä, polyelektrolyyttejä ympäröivä liuos

Kaikki ionit polyelektrolyyttimolekyylisiin kemiallisesti sitoutuneita ryhmiä lukuun ottamatta liikkuvat vapaasti vyyhdin ja ympäröivän liuoksen välillä.

Ionien jakauma määräytyy massataseesta ja neutraalisuusehdosta (Donnan-tasapaino)

Sekä vyyhti että ympäröivä liuos ovat sähköstaattisesti neutraaleja. Tästä syystä vastaionien konsentraatio vyyhdissä on korkeampi kuin niiden vapaasti liikkuvien ionien konsentraatio, joiden varauksen merkki on sama kuin polyelektrolyytin.

Donnan-tasapaino jatk.

- Polymeeri turpoaa vedellä kunnes ionien kemialliset potentiaalit vyyhdissä ja ympäröivässä liuoksessa ovat yhtä suuret. Tasapainossa, ionille jolla on valenssi z

$$[X]_{\text{vyyhti}} = \lambda^z [X]_{\text{liuos}} \quad \lambda = \text{jakautumiskerroin, } z = \text{ionin valenssi}$$

- Ionivahvuuden kasvaessa konsentraatierot vyyhdin ja ympäröivän liuoksen välillä laskevat. Vyyhdin turpoaminen siis laskee ionivahvuuden kasvaessa, eli λ :n arvo riippuu ionivahvuudesta.
- Ionivahvuus lasketaan kaavasta

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{O,i} \quad \rightarrow \text{Ionit, joiden valenssi (z:n arvo) on korkea, pienentävät tehokkaasti vyyhdin kokoa}$$

Polyelektrolyttiliuokset

Miten polymeerinvaraustiheys vaikuttaa polyelektrolyttivyyhdin kokoon?

Miten suolakonsentraatio liuoksessa vaikuttaa polyelektrolyttivyyhdin kokoon?

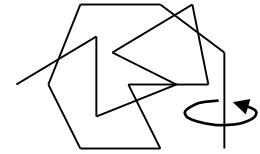
Polyelektrolyyttiliuokset

- Polyelektrolyytit yleensä liukenevat hyvin veteen
- Polyelektrolyytin vastaionit vapautuvat molekyylista, mutta liikkuvat polyelektrolyytin aiheuttamassa voimakkaassa sähkökentässä. Tästä syystä
 - ⇒ vastaionien konsentraatio polymeerin läheisyydessä on korkea
 - ⇒ polyelektrolyyttivyyhdin halkaisija liuoksessa laskee elektrolyyttikonsentraation kasvaessa
 - ⇒ polyelektrolyytin halkaisija liuoksessa kasvaa molekyylin varaustiheyden kasvaessa –tämä johtuu osmoottisesta paineesta
 - ⇒ Polyelektrolyytin ominaisuudet ovat erittäin korkeassa ionivahvuudessa neutraalin polymeerin kaltaisia

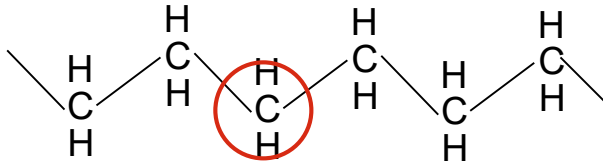
Polymeerit liuoksessa

Polymeeri muodostaa satunnaisen vyyhdin (random coil)

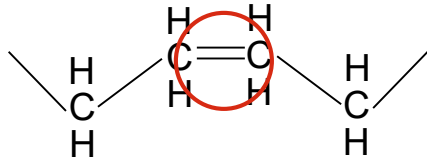
Konformatio määräytyy siitä, miten vapaasti monomeerit pyörivät niiden välisten sidosten ympäri



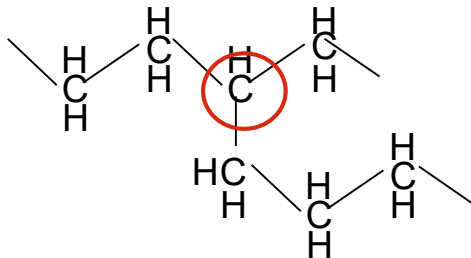
Konformaation vaikuttavia tekijöitä:



Sidoskulmat
(bonding angles)



Rotaatorajoitukset
(rotational restrictions)

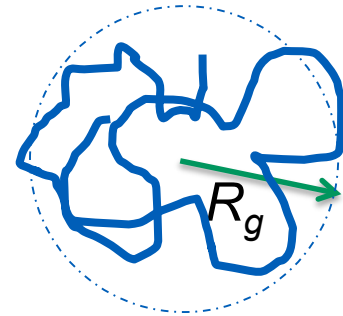
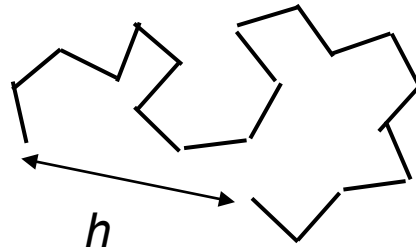


Haaroittunut
(branching)

Polymeerivyyhdin koko

Yleisesti käytetään kolme mitta:

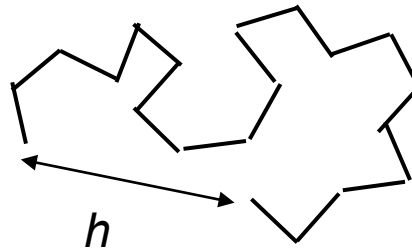
- **Polymeroitumisaste r** = keskimääräinen monomeerien määrä ketjussa
(degree of polymerisation)
 $rM \rightarrow M_r$
- h = keskimääräinen molekyylien päätepisteiden välinen etäisyys
(sopiva lineaarisille polymeereille) (mean end-to-end distance)
- R_g = **gyraatiosäde** = molekyyli-segmenttien keskimääräinen etäisyys
molekyylin painopisteestä (radius of gyration)



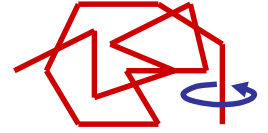
Polymeerivyyhdin koko

- Riippuu polymeroitumisasteesta, varaustiheydestä (DS), dissosioitumisasteesta (α) ja suolapitoisuudesta
- Repulsio polymeerisegmenttien välillä: ketju jäykistyy sauvamaiseksi ja $h \propto r$ (korkea varaustiheys, pieni suolapitoisuus, hyvin laimea polyelektrolyyttiliuos)
- Neutraalin polymeerin h :n arvoon voidaan vaikuttaa muuttamalla liuotinta. Polyelektrolyyttille ionivahvuus ja dissosioitumisaste (pH) ovat tärkeitä.

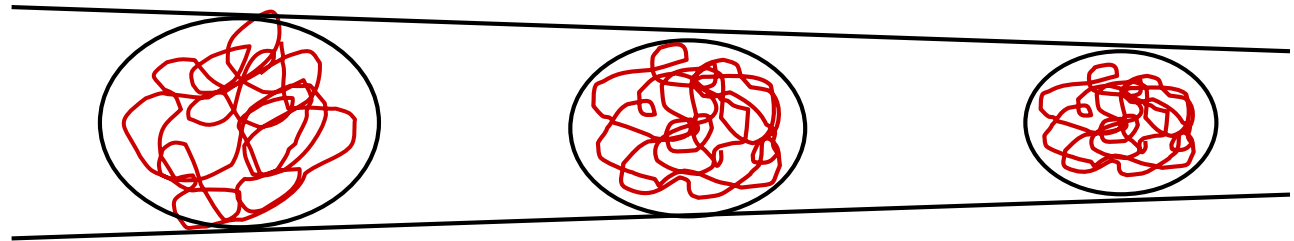
r = polymeroitumisaste



Liuottimen vaikutus polymeerivyyhdin kokoon



- Satunnaisvyyhdin kokoon vaikuttaa myös liuotin
 - Hyvässä liuottimessa polymeerivyyhti on löyhempi ja ottaa konformaation joka suosii polymeeri-liuotin kontakteja,
 - Huonossa liuottimessa vyyhti on tiukempi
 - Näiden välillä on niin kutsuttu θ -liuotin, jossa polymeeri käyttäytyy kuin ideaali polymeeri.



Hyvä liuotin:

Theta liuotin:

huono liuotin:

Molekyylien konformaatioon vaikuttavia tekijöitä

- Polymeerin liikkuvuuden rajoituksia luonnehditaan usein suureen C_r avulla (**expansion factor tai characteristic ratio**)

$$C_r = \langle R^2 \rangle / Nl_m^2$$

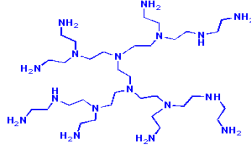
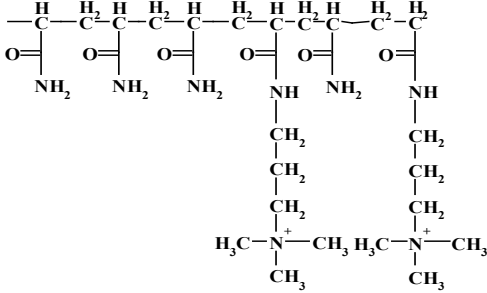
N monomeerien välisten sidosten määrä ja l_m monomeerin keskimääräinen pituus ketjussa

- Vapaasti liikkuvan polymeerin C_r :n arvo on 1. Jos $\theta = (109,5^\circ)$
Todellisten polymeerien $C_r = 4-20$

Polymeeri	Liutotin	C_r , 25 °C
Polyetylenioksidi	K_2SO_4 :n vesiliuos	3,9
Polystyreeni	Sykloheksaani	10,2
Polyetyleeni	1-dodekanoli	6,7
CMC		14,2
Amyloosi		2,5–11,7

- C_r :n arvo kasvaa
 - Polymeerisegmenttien välisen repulsion kasvaessa (esim. polyelektrolyyttien C_r :n arvo laskee elektrolyyttipitoisuuden kasvaessa)
 - Polymeerin liukoisuuden kasvaessa (C_r on hyvässä liuottimessa suurempi kuin huonossa)

Kationisten polymeerien hydrodynaamiset säteet vesiliuoksessa

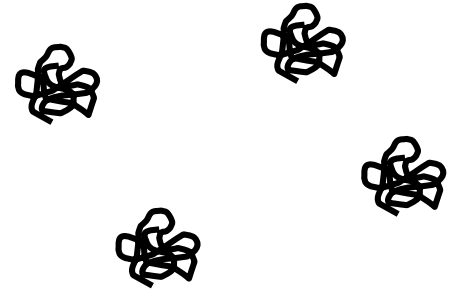
Polymeeri	Molekyyllipaino (milj.)	Säde nm	Rakenne
Polyetyleeni-imiini	0.025 0.6	28 90	
Kationinen polyakryyliamidi			
DS 20%	0.75 1.4 2.4	280 420 560	
DS 59%	0.79 1.9 3,4	300 500 700	
DS 80%	0.88 1.85 3.5 4.2	320 480 720 800	

Varauksen ja molekyyllipainon kasvaessa hydrodynaamiset säteet kasvavat

Polymeeriliuosten teoria

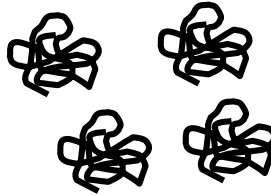
Teoriassa jaotellaan polymeeriliuoksia kolmeen konsentraatioväliin:

I. Keskimääräinen molekyylien välinen etäisyys $\gg R_g$,
- "kolloidiliuos"



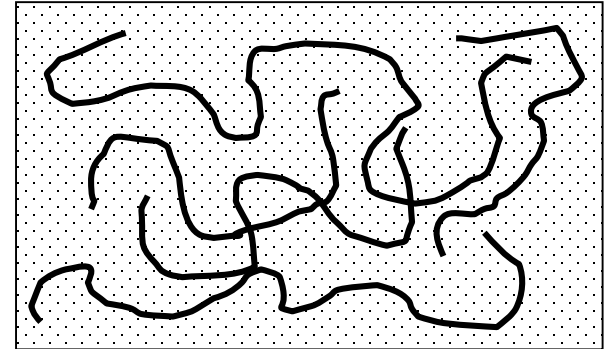
II Etäisyys $\approx R_g$.

-Voimakkaat vuorovaikutukset



III Etäisyydet $< R_g$,

-Polymeeriketjut muodostavat liuotuksessa turvonneen verkoston.



Flory–Huggins-teorian lähtökohdat

Teorian avulla lasketaan polymeerin ja liuotinmolekyylien sekoittumista eli missä määrin polymeeri turpoaa liuottimella. Konsentroidu polymeeriliuos on stabiili, jos prosessin



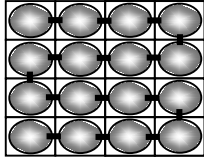
Flory–Huggins-teoriassa oletetaan, että tähän energiaan vaikuttaa kaksi tekijää:

- ”Ideaalinen” sekoitusentropia ΔS^M
- Segmenttien ja liuottimen väliset vuorovaikutukset, joita kuvaa sekoitusentalpia ΔH^M

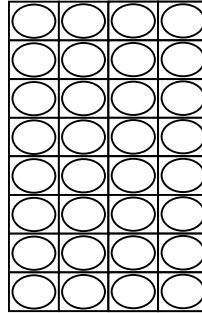
$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M < 0$$

Sekoitusentropia

B



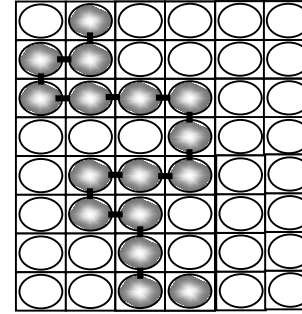
A



A

+

B



- Polymeerimolekyylien ja liuotinmolekyylien liikkumistila on suurempi liuoksessa kuin puhtaissa aineissa.
- Tästä syystä liuos on tilastollisesti todennäköisempi tila kuin tila, jolla liuotin- ja polymeerimolekyylit ovat erikseen.
- Liuoksen muodostaminen johtaa sekoitusentropian *entropian* kasvuun. Jos mikään muu ei vaikuta liukenemisprosessiin, polymeeri liukenee täysin liuottimeen.

Sekoittumisentapia

Tilavuusosuudet polymeeriliuoksessa ovat:

$$\phi_A = \frac{N_A V_A}{N_A V_A + N_B V_B} \quad \phi_B = \frac{N_B V_B}{N_A V_A + N_B V_B}$$

V_A = liuotinmolekyylin tilavuus

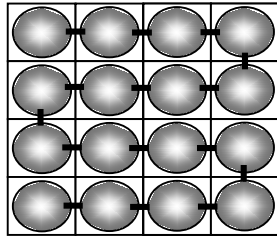
V_B = polymeerimolekyylin tilavuus

N_A = liuotinmolekyylien lukumäärä

N_B = polymeerimolekyylien lukumäärä

- Oletetaan että liuosmolekyylin ja polymeerisegmenttien tilavuudet ovat yhtä suuret $V_B = rV_A$

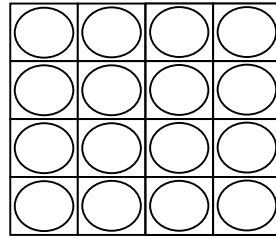
Sekoittumisentapia



Segmenttien välinen
vuorovaikutus

$$\varepsilon_{BB}$$

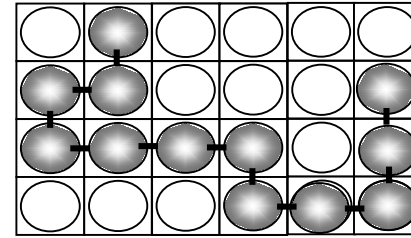
+



Molekyylien välinen
vuorovaikutus

$$\varepsilon_{AA}$$

→



Segmentin ja liuotinmole-
kyylin välinen vuorovaikutus

$$\varepsilon_{AB}$$

AB-kontaktin muodostumiseen A-A ja B-B liittyy vuorovaikutusenergia

$$\Delta\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}\varepsilon_{AA} - \frac{1}{2}\varepsilon_{BB}$$

- Oletetaan liuotinmolekyylin lähimpien naapuri-molekyylien määrä on z eli polymeerimolekyylillä on $\approx zr$ naapuria
- Näistä naapureista koostuu osamäärä ϕ_A liuotinmolekyyleistä ja osamäärä ϕ_B polymeerin segmenteistä

AB-kontaktien määrä liuoksessa on siis $N_B zr \phi_A = N_A z \phi_B$ ja sekoittumisentapia saadaan yhtälöstä

$$\Delta H^M = N_A z \phi_B \Delta\varepsilon_{AB} = N_B zr \phi_A \Delta\varepsilon_{AB}$$

Floryn ja Hugginsin vuorovaikutusparametri, chi-parametri

Määritellään dimensioton parametri $\chi = \frac{z\Delta\varepsilon_{AB}}{kT}$

joka kutsutaan Floryn ja Hugginsin vuorovaikutusparametriksi tai χ - (chi) parametriksi (Flory-Huggins interaction parameter, chi parameter)

$\chi = 1$ kun $z\Delta\varepsilon_{AB} = kT$, eli se suhteuttaa vuorovaikutusenergiaa termiseen energiaan.

χ -parametria voidaan laskea polymeerin liukoisuudesta tai liuottimen aktiviteetista (höyrynpaineesta) liuoksessa. Vastaavasti voidaan polymeerin liukoisuutta arvioida jos sen χ -parametri liuotimessa tunnetaan.

- jos $\chi < 1/2$ sekoittuu polymeeri täysin liuottimen kanssa
- Lämpötila jossa $\chi = 1/2$ on ns. θ -lämpötila (theta temperature). Tämä lämpötila erottaa tilanteen jossa meillä on kaksi liuosta tai yksi liuos (faasi)

Polymeerien liuokoisuus

Vuorovaikutusparametri= χ

Solvency	χ -parameter	Linear expansion coefficient
good	$0 < \chi < 0.5$	> 1
theta	0.5	1
poor	> 0.5	< 1

Tärkeimmät asiat

Neutraalin polymeerivyyhdiin kokoon vaikuttaa:

- Molekyylipaino
- Ketjun jäykkyys ja haaroittuneisuus
- Liuotin

Polyelektrolyytin vyyhtikokoon vaikuttaa näiden lisäksi:

- Varaus, dissosioitumisaste (pH)
- Suolapitoisuus

Polymeerin liukoisuutta kuvaava Flory–Huggins-teoria:

Entropia kasvaa kun polymeeri liukenee

Sekoittumisentalpia määrittää liukeneeko polymeeri

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M < 0$$

$$\chi = \frac{z\Delta\varepsilon_{AB}}{kT}$$

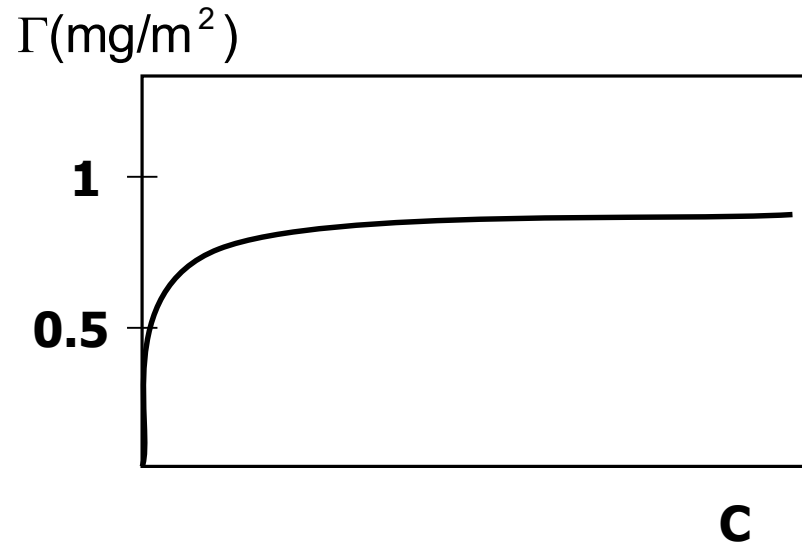
A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Polyelektrolyyttien adsorptio

Monika Österberg

Polyelektrolyyttiadsorptio



- Muistatteko kemisorption ja fysisorption ero?
- Adsorptiota kuvataan *adsorptioisotermin* avulla
- Adsorptio riippuu polymeerisegmenttien kokonaisadsorptioenergiasta, ΔG

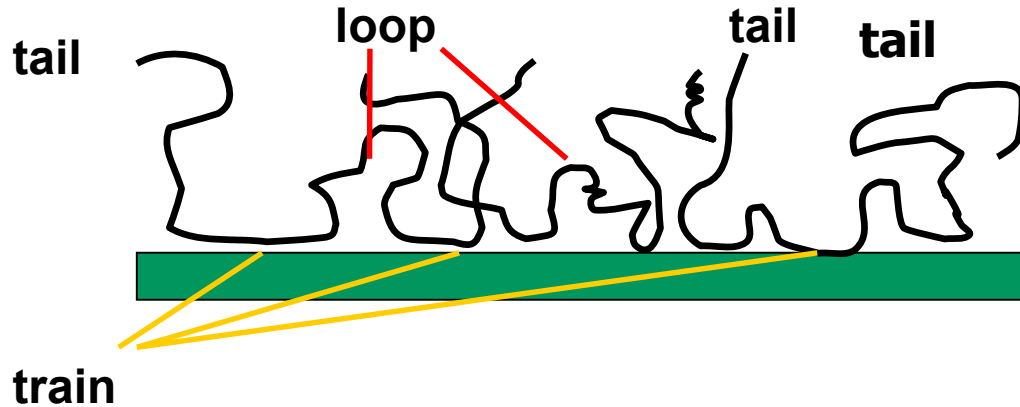
- Adsorptioon vaikuttavia tekijöitä:
 - Polymeerin molekyylipaino
 - Liukoisuus
 - Vuorovaikutukset

Kemisorptio – muodostuu kovalenttinen sidos, vain yksi monomolekulaarinen kerros

Fysisorptio – heikommat vuorovaikutukset kuin kemisorptiossa, monikerrosadsorptiossa 2.-x kerrokset adsorboituvat fysisorptiolla

- Adsorptio riippuu polymeerisegmenttien kokonaisadsorptioenergiasta
- Polymeerin molekyylipaino, sekä polymeerin vuorovaikutus pinnan ja liuottimen välillä vaikuttaa adsorboituneen määrään.
- Yleensä korkeampi adsorboitunut määrä mitä korkeampi molekyylipaino
- θ -liuotimessa korkeampi adsorptio kuin hyvässä liuotimessa

Adsorboituneen polymeerin konformaatio



Liuoksessa polymeeri liikkuu vapaasti, mutta kun polymeeri adsorboituu pinnalle konformaation vapausasteet vähenevät. **Polymeerin entropia laskee.**

— Jos pinnan peittoaste on matala, ketjut ottavat aika litteän konformaation (matalin energia) —

Scheutjens-Fleer teoria (hilamalli)

Flory-Hugginsin teorian laajennus adsorptioon

Lasketaan vapaan energian muutos, ΔG prosessille:

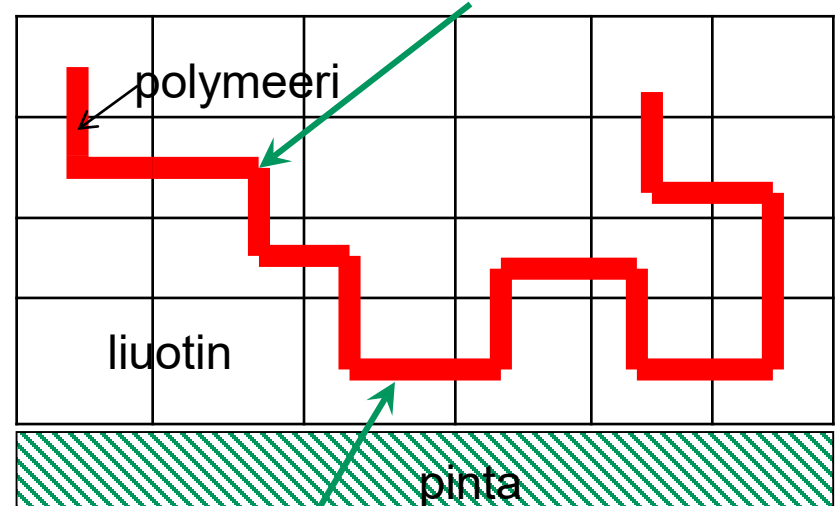
polymeeri liuoksessa \Rightarrow adsorboitunut polymeeri

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

↑ ↑ ↑
Vapaa Entalpia- Entropia-
energia muutos muutos

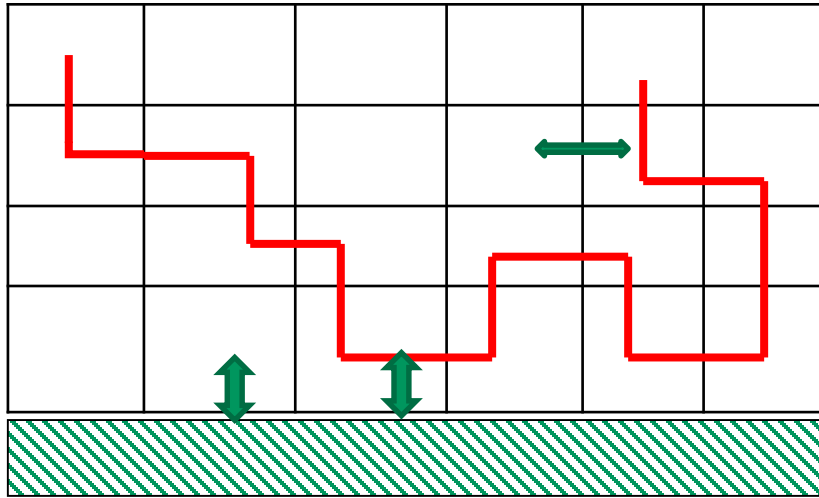
$\Delta G < 0$ jotta adsorptio tapahtuu

Segmentti/liuotin
vuorovaikutusparametri χ



Segmentti/pinta
vuorovaikutus parametri χ_s

Mikä vaikuttaa entalpiaan, ΔH ?



- Polymeerisegmenttien ja pinnan väliset vuorovaikutukset
- Vuorovaikutukset liuottimen ja pinnan välillä
- Polymeerisegmenttien ja liuottimen väliset vuorovaikutukset

Tämän perusteella voitko antaa esimerkkejä liuotin-, pinta- tai polymeeriominaisuuksista jotka edistävät adsorptiota?

Mikä vaikuttaa entropiatermiin, ΔS ?

Polymeerin konsentraatio pinnalla nousee \Rightarrow polymeerin sekoitusentropia laskee

Paljon liuotinmolekyylejä vapautuu pinnalta ja polymeerivyyhdistä \Rightarrow Niiden entropia kasvaa

Systemin kokonaisentropia kasvaa \rightarrow yksi parametri joka edistää adsorptiota

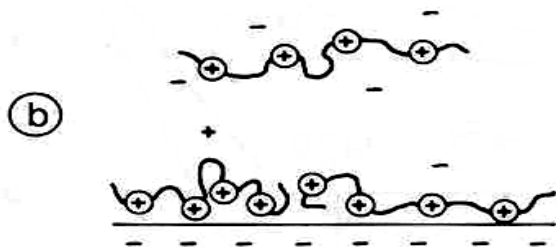
Ryhmätehtävä- polyelektrolyyttiadsorptio

Piirrä polymeerin konformaatio liuoksessa, polymeerin konformaatio pinnalla kun/jos se adsorboituu vesiliuoksesta jonka ionivahvuus on matala (sisältää vain vähän suolaa), sekä miten konformaatio muuttuu jos suolakonsentraatio on korkeampi (n 0.1 mM vs 10 mM NaCl)

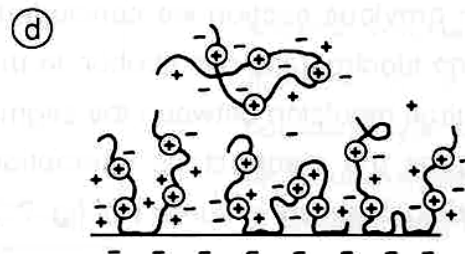
1. Korkeasti varautunut anioninen pinta ja korkeasti varautunut kationinen polyelektrolyytti
2. Anioninen pinta ja korkeasti varautunut anioninen polyelektrolyytti
3. Neutraali pinta ja kationinen polymeeri
4. Korkeasti varautunut anioninen pinta ja matalasti varautunut kationinen polyelektrolyytti
5. Jos elektrolyytti konsentraatio olisi 1 M, miten polyelektrolyytti käyttäytyisi?

1. Korkeasti varautunut anionen pinta ja korkeasti varautunut kationinen polyelektrolyytti

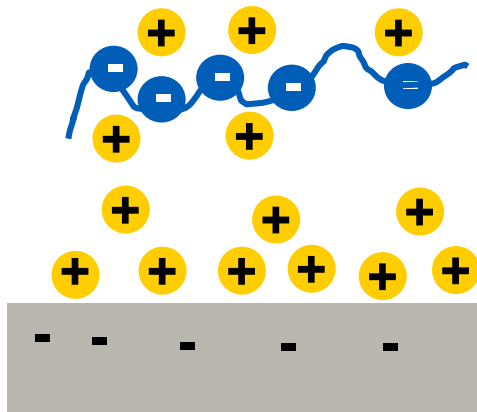
Matala suolapitoisuus



Korkeampi suolapitoisuus

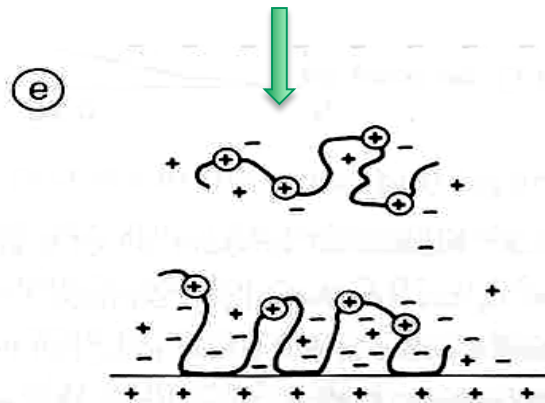


2. Anioninen pinta ja korkeasti varautunut anioninen polyelektrolyytti



Matalassa suolapitoisuudessa ei adsorptiota

Korkeampi suolapitoisuus.
Polymeeri adsorboituu löyhästi,
paljon silmukoita ja häntiä

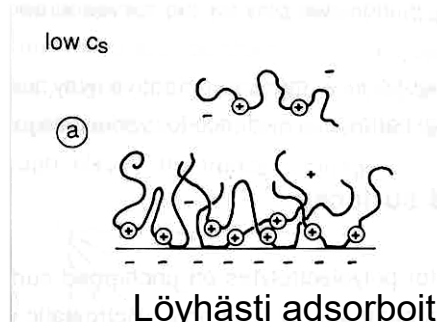


Huom. positiivisesti varautunut polyelektrolyytti pos. varautuneella pinnalla. Logiikka kuitenkin sama kuin tehtävässä

3. Neutraali pinta ja kationinen polymeeri

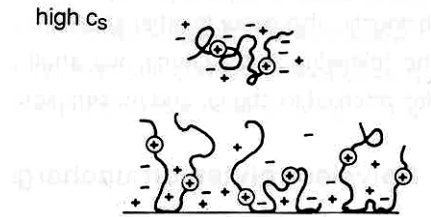
Pitää olla muutakin affiniteettiä. Hyvin heikko adsorptio matalassa suolapitoisuudessa, voi adsorboitua jonkun verran korkeammassa suolapitoisuudessa.

4. Korkeasti varautunut anioninen pinta ja matalasti varautunut kationinen polyelektrolyytti



Löyhästi adsorboitu polymeeri, paljon häntiä ja silmukoita sekä matalassa, että korkeassa suolakonsentraatiossa.

suola

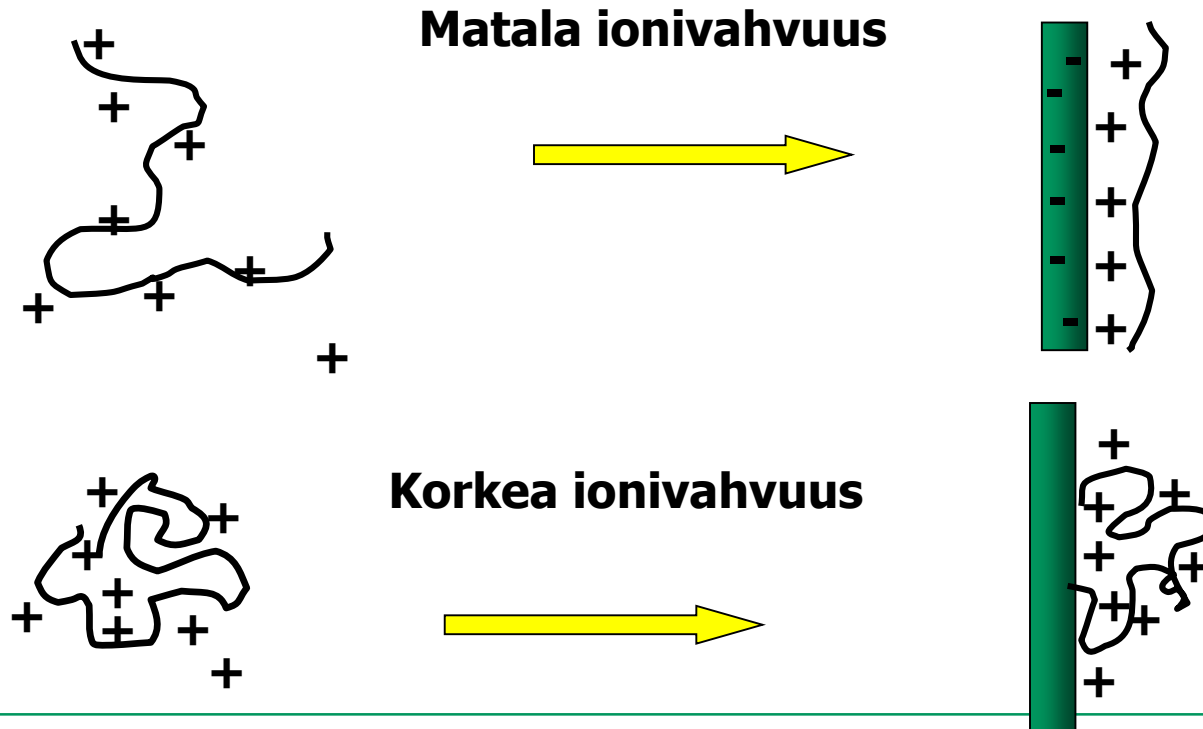


Jos liian korkea suolakonsentraatio adsorptio voi heikentyä

5. Jos elektrolyytti konsentraatio olisi 1 M, miten polyelektrolyytti käyttäytyisi?

Näin korkeassa suolakonsentraatiossa polyelektrolyytti käyttäytyisi kuin neutraali polymeeri. Pitää olla muita parametreja jotka edistävät adsorptiota.

Ionivahvuuden vaikutus polyelektrolyytin konformaatioon



Polymeeriadsorptioon vaikuttavia parametrejä

Pinnan ominaisuudet

- Pintavaraus, pinta-ala, kemiallinen koostumus

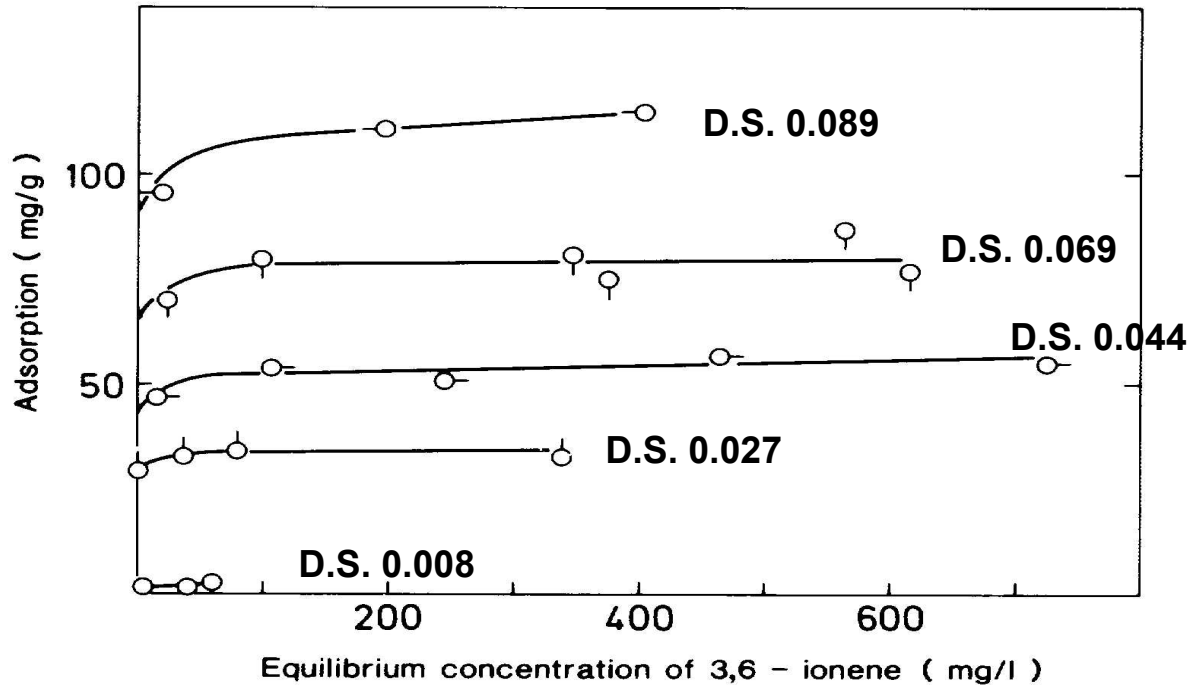
Polymeerin rakenne

- Liukoisuus, molekyylipaino, substituutioaste, rakenne (haaroittunut tai lineaarinen)

Liuottimen ominaisuudet

- pH, ionivahvuus, vuorovaikutus polymeerin kanssa

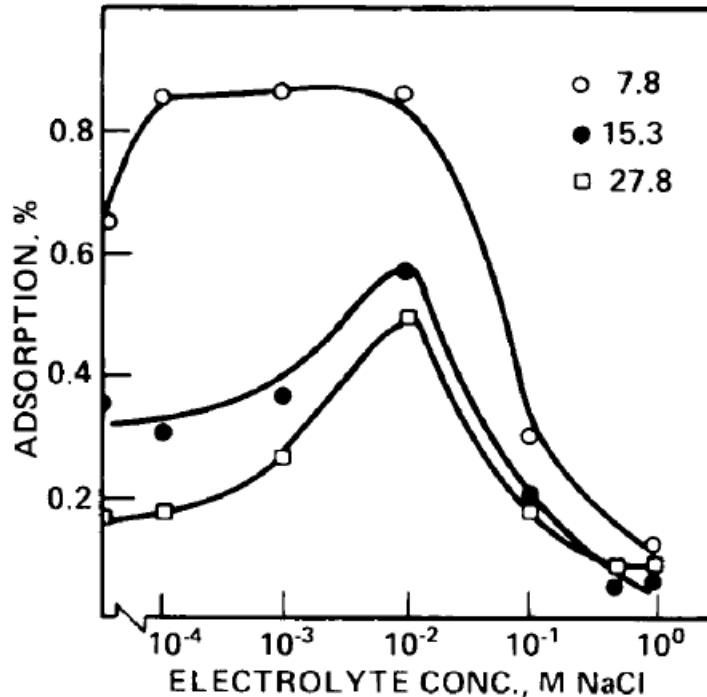
Kuidun varauksen vaikutus kationisen polyelektrolyytin (polybren) adsorptioon



Kuidun varaus
(DS arvo)

Polymeerin varauksen ja elektrolyyttikonsentraation vaikutus adsorptioon

Kationisen polyakryyliamiinin adsorptio selluloosaa kuituihin (massaan). $M_w \approx 1$ milj., pH 7 DS 7.8, 15.3, 27.8, NaCl



- Miten substituutioaste (DS) vaikuttaa adsorptioon?

- Miten elektrolyyttikonsentraatio vaikuttaa adsorptioon näissä systeemeissä?

Selitä sekä adsorption kasvu että pieneneminen

Heikko polyelektrolyytti – pH:n vaikutus adsorptioon

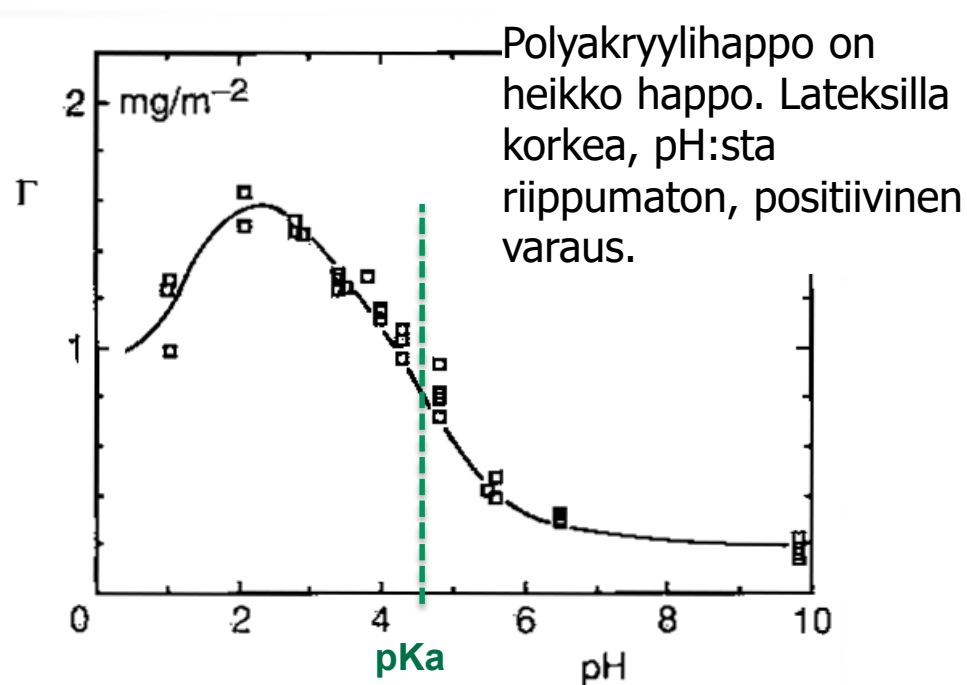
Heikko polyelektrolyytti: varaus pH-riippuvainen

Kun polymeerin varaus nousee, affiniteetti vastakkaisesti varautuneeseen pintaan kasvaa, mutta myös segmentti-segmentti repulsio kasvaa (vrt Donnan efekti)

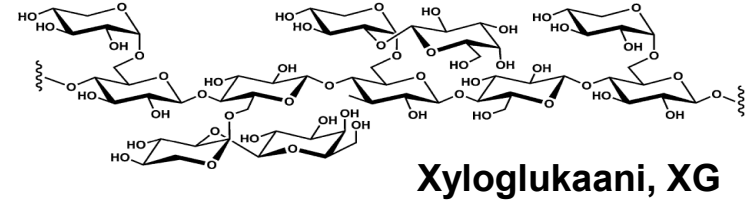


Adsorptiomaksimi ennen pKa arvoa

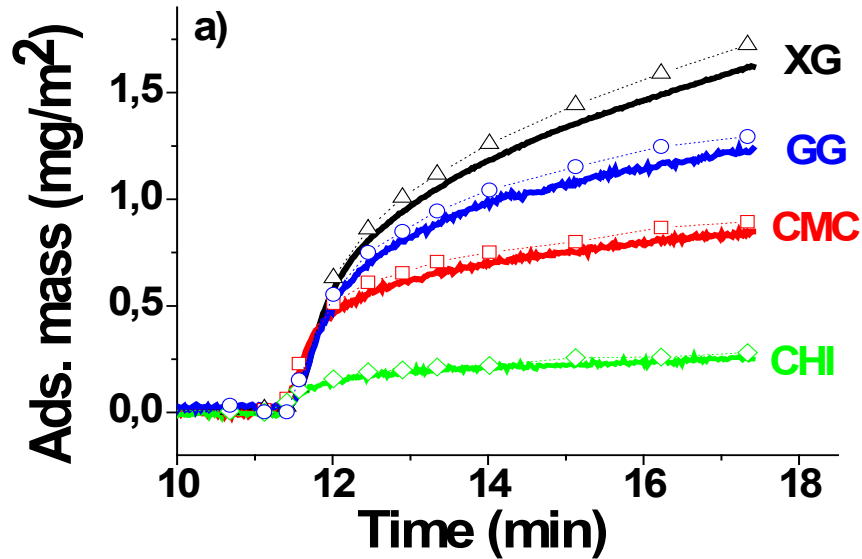
Polyakryylihapon adsorptio kationiselle lateksille pHn funktiona



Polysakkaridien adsorptio selluloosalle



pH 4.5, 10 mM NaCl



} neutraaleja

Karboksimetyyliselluloosa, CMC,
heikko polyhappo

Kitosaani, CHI, kationinen
matalassa pH:ssa

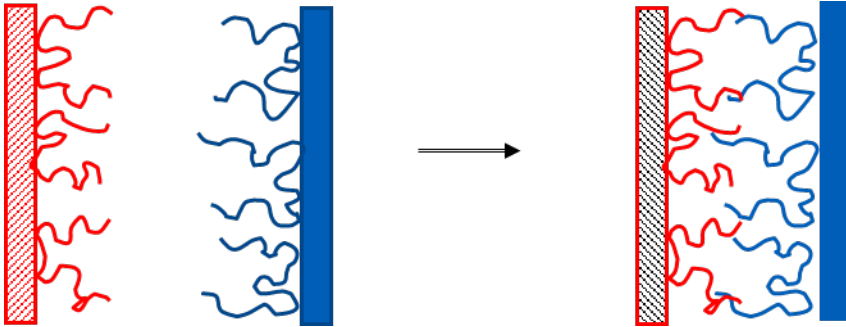
Myös muita vuorovaikutuksia kuin
elektrostaattiset (χ_s)

Yhteenvento varausten vaikutuksista polymeerien adsorptioon

	polymer	surface	Main factor(s)	Salt eff.
A	uncharged	charged	Competition between ions and segments	weak
B	charged	uncharged	Mutual repulsion between segments	positive
C	Same charge signs		Segment-segment and segment-surface repulsion (high χ_s)	positive
D	Opposite charge signs		Pure electrosorption ($\chi_s \leq 0$) Electrosorption enhanced by surface affinity ($\chi_s > 0$)	Negative + or -

Polymeerien vaikutus pintojen välisiin voimiin

Steerinen stabilointi

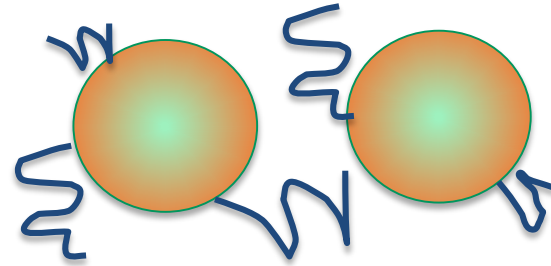


Polymeerillä vähemmän konformaatiovapautta -> steerinen repulsio

Vaatimukset:

- Korkea peittoaste
- Hyvä liuotin

Flokkulointi



Matala peittoaste
Attraktio polymeerin ja pinnan välillä

Voima riippuu polymeerin koosta, varauksesta ja peittoasteesta

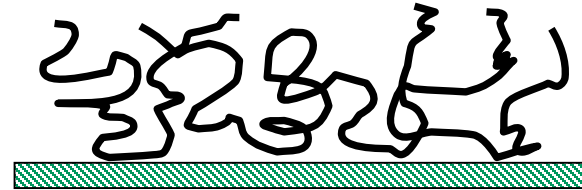
Yhteenveto



a) Polymeerit adsorboituvat litteässä konformaatioissa jos:

- Laimea polymeeriliuos
- Vuorovaikutus polymeerisegmenttien ja pinnan välillä voimakas

⇒ Ohut kerros, vahva sitoutuminen, matala adsorboitunut määrä



(b) Polymeerit muodostavat paljon silmukoita ja häntiä jos:

- Polymeerikonsentraatio korkea
- Molekyylipaino korkea
- Heikko vuorovaikutus polymeerisegmenttien ja pinnan välillä tai
- Liuottimen ja polymeerisegmenttien välillä vahva vuorovaikutus

⇒ Paksu kerros, korkea ads. määrä, paksuus $\approx R_g$

Mitä sinun pitäisi muistaa?

Tärkeimmät tekijät jotka vaikuttavat polymeerin adsorptioon

- Koko systeemin entropia
- Miten polymeerin, liuottimen ja pinnan ominaisuudet (ja niiden väliset vuorovaikutukset) vaikuttavat polymeerin adsorptioon (entalpamuutokset)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Mieti:

Miten pinnan morfologia vaikuttaa adsorptioon: karheus, huokoset, kuidut/nanopartikkelit tai litteät pinnat...

Polymeeriadsorption käytännön tärkeys?

Kirjallisuus

- **Surface chemistry of surfactants and polymers, Kronberg & Holmberg & Lindman**
 - Luvusta 9 sivut 179-180
- **Video Donnan-tasapainosta (biokemiaan liittyvä, mutta periaate sama)**
 - <https://www.youtube.com/watch?v=MhSfQio8mpo>