

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ
ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ**

T.E.T.Y. 471

*Γ. Πετεκίδης
Ηράκλειο, 2005*

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή,
2. Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων,
Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις
Δυνάμεις van der Waals
Δυναμικό DLVO
3. Επίδραση πολυμερών στην σταθερότητα κολλοειδών συστημάτων
4. Ισορροπία Φάσεων
5. Κίνηση Brown – Υδροδυναμική
6. Δυναμική κολλοειδών – Σκέδαση Φωτός
7. Ρεολογία κολλοειδών

8. *Θέματα για παρουσιάσεις*

Τελική Εξέταση: 100%

Παρουσιάσεις-Εργασίες: Bonus

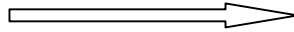
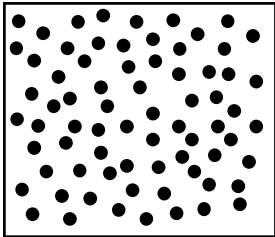
Βιβλιογραφία

- R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford, University Press, New York, 2001
- W.B. Russel, D.A. Saville, W.R.Schowalter, Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, 1989
- Κ. Παναγιώτου, Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κολλοειδή Συστήματα, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1998.
- D. F. Evans, H. Wennerström, The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet, 2nd Edition, John Willey and Sons, New York, 1999.
- R. M. Fitch, “Polymer Colloids, A comprehensive introduction”, Academic Press, London, 1997

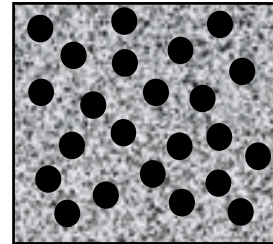
Κατηγορίες Υλικών

Ατομικά Συστήματα

Μεσοσκοπικά



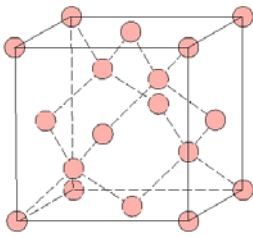
x1000



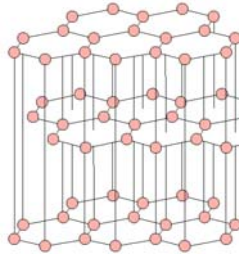
Ατομικά Συστήματα

Μέταλλα, Κεραμικά, Ημιαγωγοί

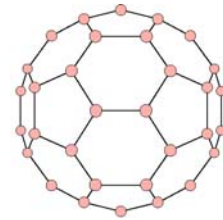
Περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές της ίδιας ουσίας (Πολυμορφισμός)



●^c
Διαμάντι



Γραφίτης

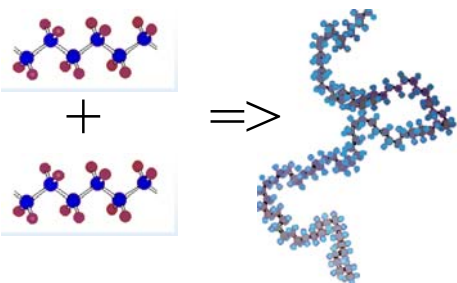


Φουλερένιο

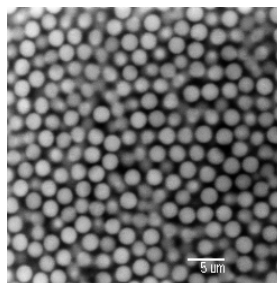
Μεσοσκοπικά Συστήματα

Πολυμερή, Κολλοειδή, Τασιενεργά, Βιολικά

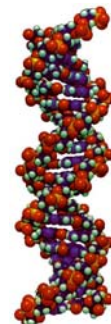
Προκύπτουν από την οργάνωση σε μεσοσκοπικό (1-1000nm) επίπεδο των ατόμων / μορίων που αποτελούν τα ατομικά συστήματα.



Πολυμερη



Κολλοειδή



DNA

Σύγκριση Υλικών

Χαρακτηριστικά, Ιδιότητες

Σκληρά

Μέταλλα, ανόργανα,
κεραμικά, γυαλιά

Οι παραμορφώσεις στερεών
συνδέονται με την διάταση των
μόνιμων δεσμών (covalent bonds)

Δεν παρουσιάζουν
ιξωδοελαστική
συμπεριφορά
Αντέχουν σε πολύ μικρές
διατάσεις ($\epsilon \sim 0.1\%$)

Καταστροφική θραύση
σε μικρές διατάσεις

Δεν ρέουν

Μέτρα ελαστικότητας
 $G, B \sim 10^{11} \text{ Pa}$

Χαλαρά, (Μαλακά)

Πολυμερή, Κολλοειδή,
Γαλακτώματα, Αφροί,
Τασιενεργά, Υγροί Κρύσταλλοι

Οι συνολικές παραμορφώσεις δεν
παραμορφώνουν μόνιμους
δεσμούς.

Παρουσιάζουν μη γραμμική
ιξωδοελαστική απόκριση
Αντέχουν σε μεγάλες
διατάσεις ($\epsilon \sim 100\%$)

Χαλάρωση: Ανάκτηση
δομικής ισορροπίας μετα
απο την απομάκρυνση της
παραμόρφωσης.

Η ροή επιφέρει δομικές
αλλαγές

Μέτρα ελαστικότητας
 $G \ll B$
 $G = 400 \text{ Pa}$
(για δομική μονάδα 5nm)

Μερικά ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΑΛΑΡΗΣ ΥΛΗΣ Καταναλωτικά Προϊόντα

Τρόφιμα, Γαλακτοκομικά



Προϊόντα προσωπικής φροντίδας



Επιστρώματα



Πλαστικά



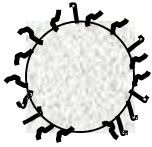
Ελαστικά



ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

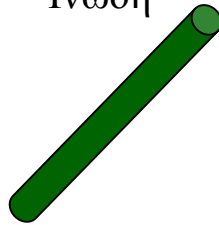
Σωματίδια με μέγεθος $\sim 1-1000$ nm

Σφαιρικά



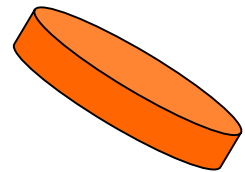
Πολυμερικά (Latex, PS, PMMA)
Πυριτικά (Silica)
Μεταλλικά (Χρυσός, TiO_2)

Ραβδωτά,
Ινώδη



Ίνες αμιάντου,
Ράβδοι βοεμίτη
(AlOOH)
(Boehmite rods)

Δίσκοι,
Φυλλόμορφα



Σωματίδια Πηλού
(Clay particles),
Άργιλοι, Καολινίτης,
Μπετονίτης

Σταθεροποίηση κολλοειδών σε αιωρήματα

Δυνάμεις αλληλεπίδρασης:

- A) Ηλεκτροστατικές (ιοντικές)
- B) Van der Waals
- Γ) Στερικές
- Δ) Δεσμοί Υδρογόνου

- (i) Υδρόφοβες-Υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις
- (ii) Υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις
- (iii) Δυνάμεις αποκλεισμού (depletion forces)

Εφαρμογές – Παραδείγματα:

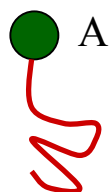
**Ομίχλη, καπνός (Aerosols)
Χρώματα, Γάλα, Μελάνι, Αίμα, Πηλοί
Εξόρυξη πετρελαίου**

ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΑ

Οι τασιενεργές ουσίες (surfactants) αποτελούνται

απο αμφίφιλες ενώσεις οι οποίες έχουν ένα

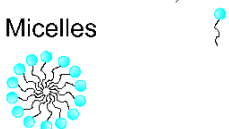
υδρόφιλο (A) και ένα υδρόφοβο (B) μέρος. Τα μόρια αυτά σε νερό σχηματίζουν μικύλια διαφόρων σχημάτων (σφαιρικά, ραβδωτά ή φυλλοειδή) ανάλογα με το σχήμα και τις αλληλεπιδράσεις τους



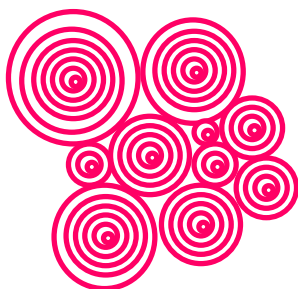
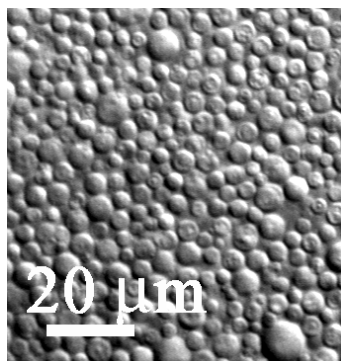
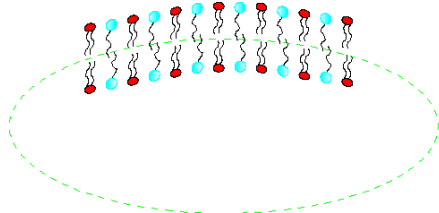
Didodecyldimethylammonium Bromide
(DDAB : cationic)
Bilayers



Polyethylglycol tert-octylphenyl ether
(Triton X-100 : nonionic)
Micelles



Mix
Vesicles



Μειώνουν την επιφανειακή τάση ανάμεσα σε δύο μη αναμείξιμα υγρά. Αποτρέπουν την συσσωμάτωση και σταθεροποιούν τα σταγονίδια σε μίγματα μη αναμείξιμων υγρών

Εφαρμογές – Παραδείγματα:
Απορρυπαντικά, σαπούνια, σε φάρμακα, καλλυντικά. Πολυμερισμός σε γαλάκτωμα, Ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων

Πολλαπλά σφαιρικά κυστίδια που προέκυψαν απο διάτμηση φυλλωειδών δομών (onion phase)

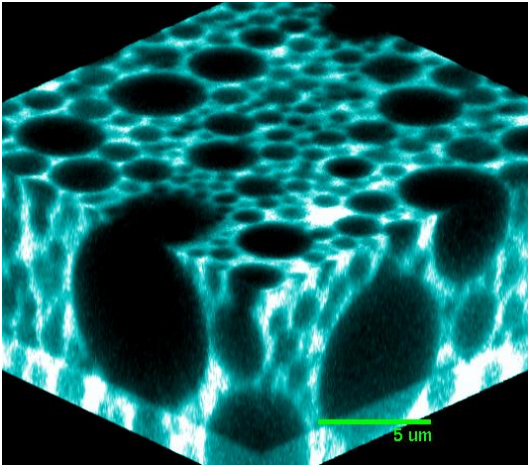
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ

Ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από ένα μη αναμείξιμο ή μερικώς αναμείξιμο υγρό διασπαρμένο σε ένα άλλο υπό μορφή σταγόνων (με μέγεθος 0.1 με 100 μ m). Η ανάμειξη μπορεί να γίνει με επιβολή μηχανικής διαταραχής ή υπέρηχων. Το σύστημα που προκύπτει δεν είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία. Τελικά με την πάροδο χρόνου θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.

Π.χ. : Λάδι σε νερό (O/W) ή νερό σε λάδι (W/O)

ή πολλαπλά γαλακτώματα (W/O/W)

Μείγματα δύο πολυμερών



Μικρογαλακτώματα είναι συστήματα σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Τα σταγονίδια της μιας ουσίας σταθεροποιούνται μέσα στο μέσο της άλλης με την προσθήκη τασιενεργών μορίων

Μείγματα δύο πολυμερών που σταθεροποιούνται με την προσθήκη συμπολυμερούς

Εφαρμογές – Παραδείγματα:
Καθαρισμός με την χρήση
απορρυπαντικών ή σαπουνιών,
Τρόφιμα: Μαγιονέζα, Μαργαρίνες
Καλλυντικά

ΚΟΙΝΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΧΑΛΑΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

A) Διαστάσεις ενδιάμεσες ανάμεσα σε ατομικά και μακροσκοπικά συστήματα (1-1000nm)

Πολλά χαρακτηριστικά των κolloειδών και πολυμερών οφείλονται όχι στην χημική δομή τους αλλά στο μέγεθος, σχήμα και την τοπολογία τους.

Χρονική κλίμακα (Δυναμική Κίνηση Brown)

Χρόνος, t , που χρειάζεται ένα σωματίο ακτίνας R για να διανύσει απόσταση ίση με την ακτίνα του

$$R^2 \propto Dt$$
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$



$$t \approx 1ms \dots 1s$$

$$(Atomic : t \approx 10^{-12} - 10^{-10} s)$$

Μηχανική απόκριση

$$G \propto \frac{k_B T}{R^3}$$

$$G \approx 1 - 1000 Pa$$

$$(Metals: G \approx 10^9 - 10^{12} Pa)$$

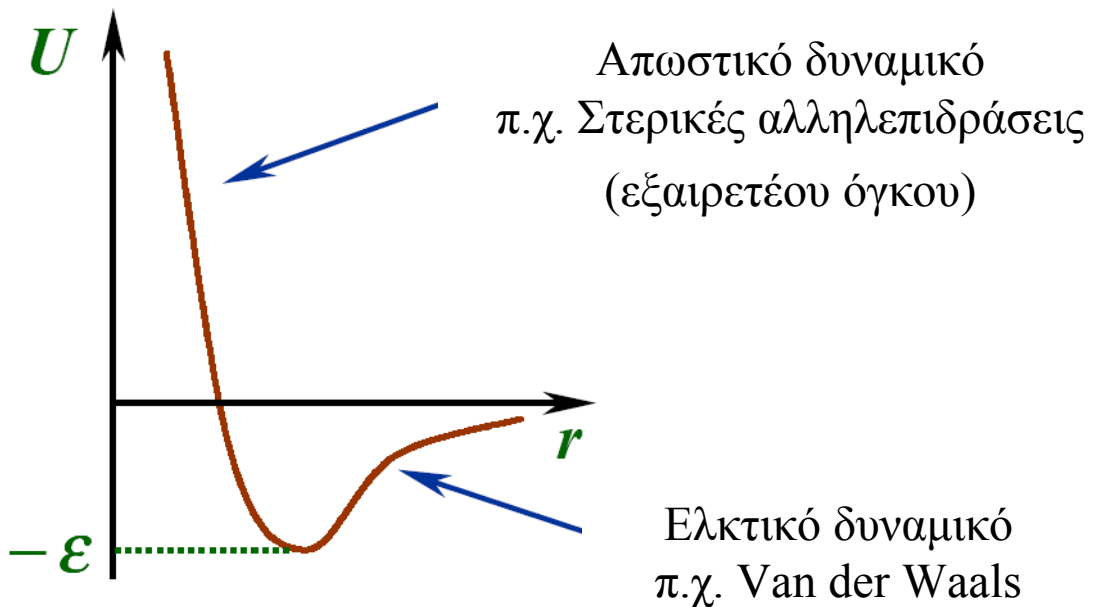
Χωρική κλίμακα

$d \approx \lambda$ (μήκος κύματος του φωτός) \Rightarrow μπορούμε να δούμε τα δομικά στοιχεία με μικροσκόπιο και να χρησιμοποιήσουμε σκέδαση φώτος (και ακτίνων X και νετρονίων)

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

Δυναμικό αλληλεπίδρασης, U , ανάμεσα σε δύο σωματίδια (μονομερή αλυσίδας ή κολλοειδή)



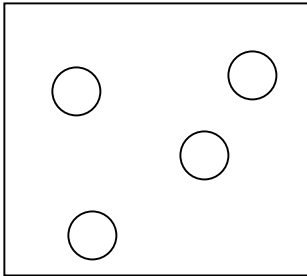
Οι Δυνάμεις αλληλεπίδρασης και η εξάρτησή τους από την θερμοκρασία και την συγκέντρωση καθορίζουν μαζί με την Εντροπία την κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος (κατάσταση ελάχιστης ενέργειας)

Εντροπία:

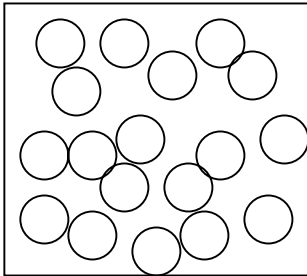
$$S \equiv k_B \ln \Delta\Gamma$$

$\Delta\Gamma$ ο συνολικός αριθμός των μικροκαταστάσεων που μπορεί να βρεθεί το σύστημα

(i) Αιωρήματα κολλοειδών



Στην αραιή περιοχή οι αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες (εκτός αν τα σωματίδια είναι φορτισμένα). Τα σωματίδια κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.

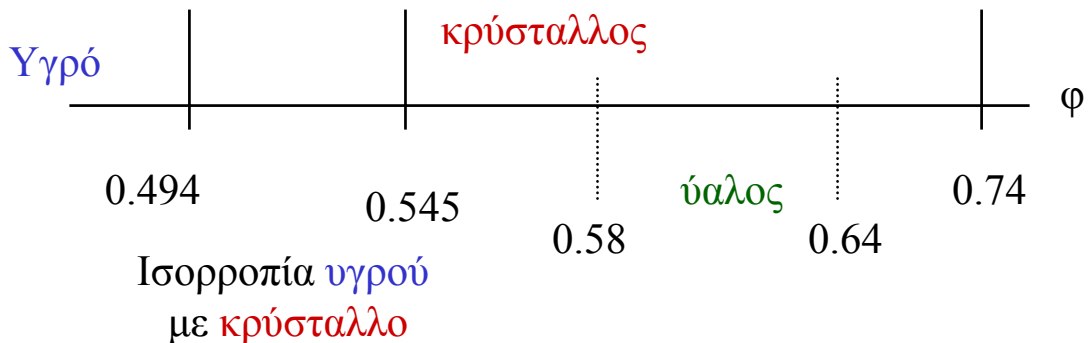


Στην πυκνή περιοχή οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές. Οι δομή και η δυναμική εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις και την συγκέντρωση.

Το απλούστερο σύστημα: Σκληρές Σφαίρες

Περιοχές συγκεντρώσεων

κλάσμα όγκου: $\phi = V_{\text{Κολλοειδών}} / V_{\text{συνολικό}}$



Διάφορες φάσεις σκληρών σφαιρών σε αιώρημα



Απο αριστερά προς τα δεξιά: Ύαλος (1,2)

Κρύσταλλος (3-5)

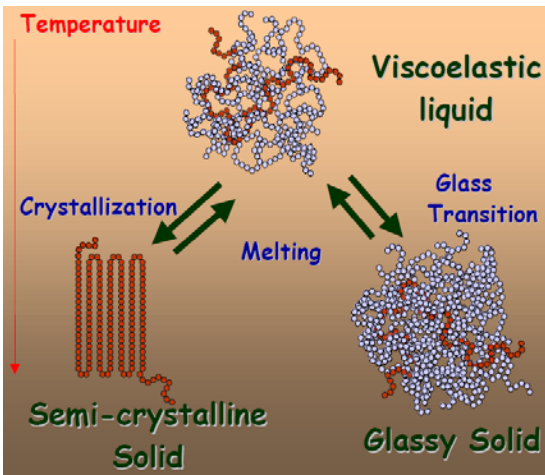
Ισορροπία Κρυστάλλου-Υγρού (6-8)

Υγρό (9)

(PMMA σωματίδια ($R=325\text{nm}$), $\phi=0.63-0.58$, $0.58-0.55$, $0.55-0.5$, 0.48)

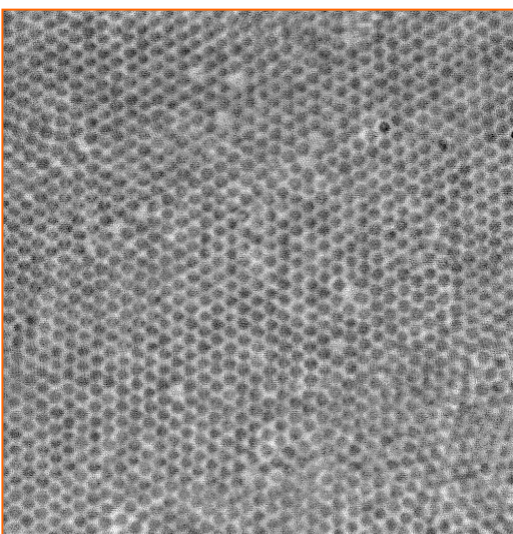
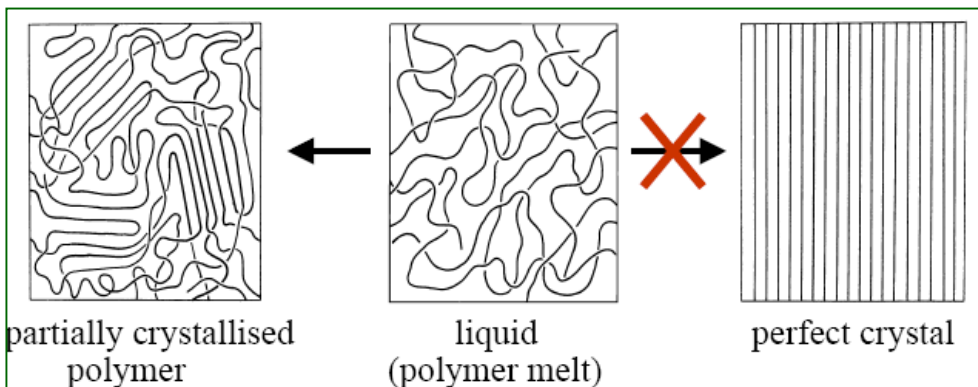
ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ

ΣΤΕΡΕΑ: ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ, ΑΜΟΡΦΑ



Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (ή/και χαμηλές θερμοκρασίες) και τήγματα τα συστήματα πολυμερών και κολλοειδών μπορεί να βρεθούν σε κρυσταλλική κατάσταση (θερμοδυναμική ισορροπία) ή σε άμορφη κατάσταση υάλων (glasses) ή πηκτωμάτων (gels) (που συνήθως είναι μετασταθείς καταστάσεις).

Τα πολυμερικά συστήματα κάτω από την θερμοκρασία τήξης δίνουν συνήθως ημικρυσταλλικά στερεά όπου κρυσταλλικές περιοχές βρίσκονται σε ισορροπία με άμορφες.



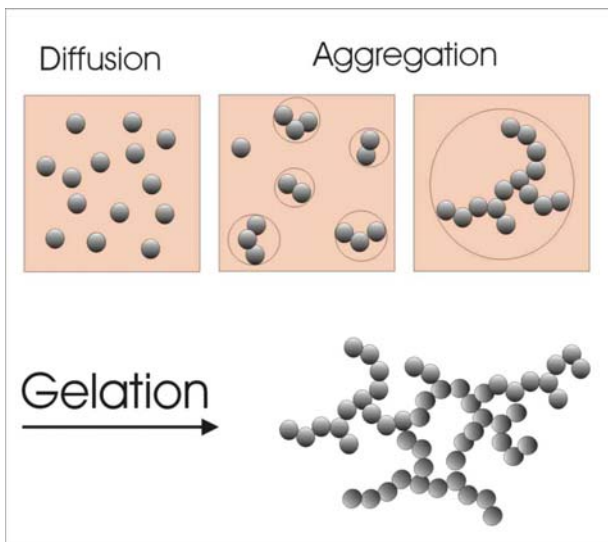
Κολλοειδη αιωρήματα σκληρών σφαιρών κρυσταλλώνονται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50% (κατ' όγκο) σε FCC

Κοινές καταστάσεις

ΜΕΤΑΣΤΑΘΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ: ΥΑΛΟΙ, ΠΗΚΤΩΜΑΤΑ

Μετασταθείς καταστάσεις σε μεγάλες συγκεντρώσεις ή χαμηλές (συνήθως) θερμοκρασίες όπου το σύστημα παγιδεύεται. Πυκτώματα (gels) έχουμε παρουσία ελκτικών αλληλεπιδράσεων.

(α) Σφαιρικά κολλοειδη με ελκτικό δυναμικό



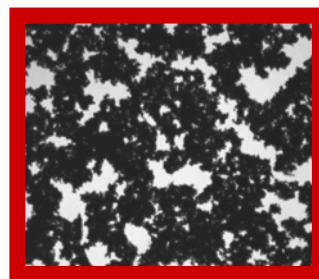
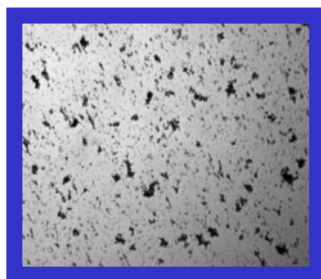
Τα σωματίδια δημιουργούν αρχικά συσσωματώματα (clusters) και στην συνέχεια δίκτυα με στερεή δομή

Τελικά το σύστημα είναι ένα αδύναμο στερεό (με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας)

Π.χ. Παρασκευή γιαουρτιού και τυριών απο την συσσωμάτωση και πύκτωση κολλοειδών σωματίων κασεΐνης (casein particles)

ΥΓΡΟ

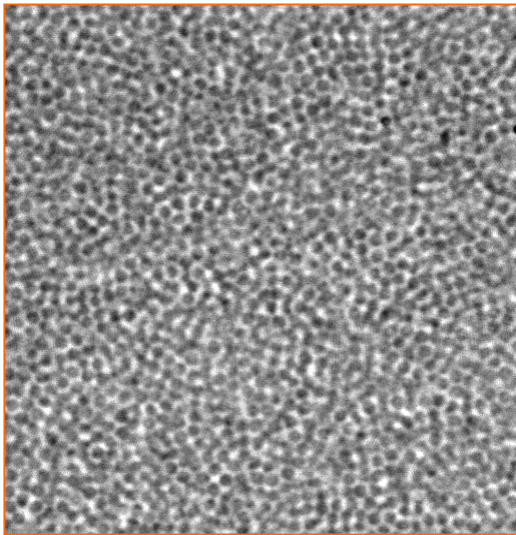
ΣΤΕΡΕΟ



Εικόνα απο ομοεστιακό μικροσκόπιο (confocal microscopy) ελκτικών σωματιδίων αιθάλης σε νερό.

Κοινές καταστάσεις ΜΕΤΑΣΤΑΘΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ: ΥΑΛΟΙ, ΠΗΚΤΩΜΑΤΑ

(β) Σφαιρικά κολλοειδή με απωστικό δυναμικό ή δυναμικό σκληρής σφαίρας



Ύαλος σε αιώρημα κολλοειδών (PMMA) σε κατ' όγκο συγκέντρωση 60%.

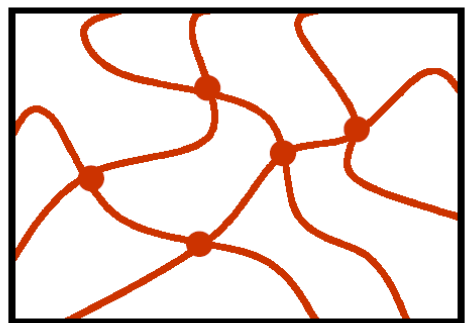
Το σύστημα έχει παγιδευτεί σε μετασταθή ισορροπία εξαιτίας της πολύ αργής και δύσκολης κίνησης των σφαιρών σε τόσο μεγάλες συγκεντρώσεις. Έτσι δεν μπορεί να κρυσταλλωθεί στην κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας (FCC)

(β) Πολυμερικά πηκτώματα (polymer gel)

•Χημικής προέλευσης

Με μόνιμους δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων (chemical gel). Φουσκώνουν σε καλό διαλύτη ή με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά δεν διαλύονται ξανά από την στιγμή που δημιουργηθούν.

Πχ. Ελαστικά (rubber)



•Φυσικής προέλευσης

Με μη μόνιμους δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων (physical gel) (δεσμοί υδρογόνου, van der Waals κλπ.) δημιουργούνται και επαναδιαλύονται αντιστρέψιμα με την αλλαγή της θερμοκρασίας και συγκέντρωσης. πχ. ζελατίνη

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Μερικές πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως για στην μελέτη της χαλαρής ύλης :

- *Οπτική Μικροσκοπία*
- *Τεχνικές Σκέδασης*
(*Φώς Λείζερ, Ακτίνες Χ, Νετρόνια*)

• *Ρεολογία*

- Φασματοσκοπικές μέθοδοι
- *Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)*
(*Nuclear Magnetic Resonance*)
 - *Φασματοσκοπία Raman και Υπερύθρου*
 - *Διηλεκτρική Φασματοσκοπία*
 - *Φασματοσκοπία Ορατού και Υπεριώδους*

- *Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)*
(*Differential Scanning Calorimetry*)

- Επιφανειακές τεχνικές
- *Μικροσκοπία Ατομικής Σάρωσης (AFM)*
(*Atomic Force Microscope*)

Προσομειώσεις με Υπολογιστή

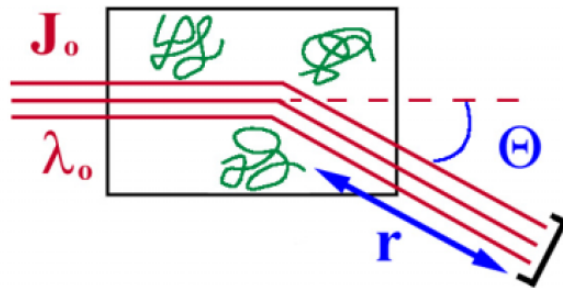
ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΛΕΙΖΕΡ

Μήκος κύματος : $\lambda_0 \sim 380 \text{ nm}$ (Υώδες) – 720 nm (κόκκινο)

Διάνυσμα σκέδασης : $q=(4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ ($5 \times 10^4 - 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)

n : δείκτης διάθλασης

θ : γωνία σκέδασης



Η ελαστική σκέδαση προέρχεται από χωρικές διακυμάνσεις του δείκτη διάθλασης

Οι διακυμάνσεις αυτές συνδέονται με τις διακυμάνσεις στην πυκνότητα, συγκέντρωση κλπ.

Στατική σκέδαση φωτός: Εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ από το q . Παίρνουμε πληροφορίες για το σχήμα, μέγεθος, μοριακό βάρος των σκεδαστών (μακρομόριο, κολλοειδές κλπ). Επίσης για την δομή και τις αλληλεπιδράσεις σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Δυναμική σκέδαση φωτός: Συναρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης $I(t)$. Από τις χρονικές διακυμάνσεις της $I(t)$ παίρνουμε πληροφορίες για την διάχυση των σκεδαστών στο διάλυμα (δυναμική της κίνησης Brown)

Σκέδαση Ακτίνων X και Νετρονίων

q : Πολύ μικρότερο απο του φωτός ($\lambda \sim 0.1\text{nm}$)

Άρα μπορούμε να μελετήσουμε πολύ μικρότερες δομές

SAXS : q : $2 \times 10^6 - 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$

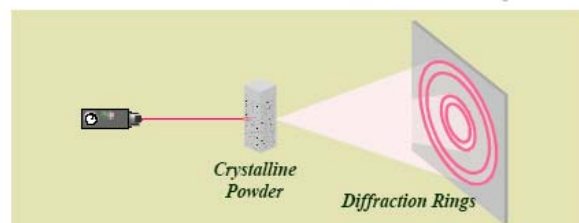
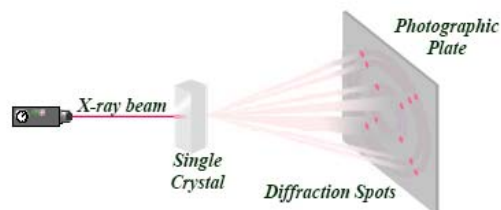
Σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες ($< \sim 5^\circ$)

SANS : q : $7 \times 10^5 - 9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$

(Σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες)

WANS : q : $1 \times 10^8 - 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$

(Σκέδαση νετρονίων σε μεγάλες γωνίες)



Οι ακτίνες X σκεδάζονται απο τα ηλεκτρόνια του υλικού.

Άρα παρατηρούμε διακυμάνσεις της ηλεκτρονικής πυκνότητας

SAXS : Πληροφορίες για την διαμόρφωση και μεγεθος πολυμερών

WAXS : Δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των πολυμερών
(νόμος του Bragg)

Τα νετρόνια σκεδάζονται απο τον πυρήνα των ατόμων.

Το ^1H έχει πολυ διαφορετική ενεργό διατομή σκέδασης (πιθανότητα να σκεδάσει ένα νετρόνιο) απο ότι το ^2H (δευτέριο)

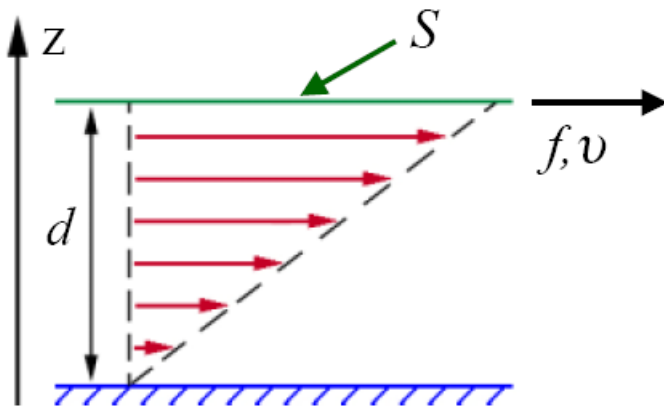
Μπορούμε να αυξομειώσουμε την σκέδαση απο ένα σύστημα δύο συστατικών με επιλεκτική δευτερίωση του ενός ή του άλλου.

Η σκέδαση νετρονίων απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλης πηγής δέσμης νετρονίων
(πχ. πυρηνικός αντιδραστήρας)

Δίνει πληροφορίες για την διαμόρφωση πολυμερικών αλυσίδων
και τις δομές σε πυκνά διαλύματα.

Ρεολογία

Μακροσκοπική μηχανική απόκριση υλικού σε εξωτερικές παραμορφώσεις ή διατάσεις



Διατμητική τάση (σ)
(shear stress) :

Δύναμη/επιφάνεια
($\text{Nm}^{-2} = \text{Pa}$)

Διάταση (γ) (strain): Η
σχετική αλλαγή του
μήκους, S/d , (αδιάστατο)

Σχέση τάσης-παραμόρφωσης

Νευτωνικό υγρό :

$$\sigma = \eta (d\gamma/dt)$$

η : Ιξώδες (viscosity) σε $\text{Pa s} = 10 \text{ P}$ (poise)

Ελαστικό στερεό

(νόμος του Hook):

$$\sigma = G \gamma$$

G : μέτρο διάτμησης (shear modulus) σε Pa

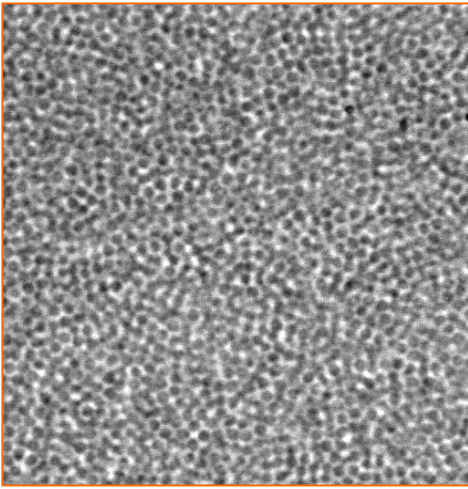
Ιξωδοελαστικά , Μη νευτωνικά υγρά :

• Το ιξώδες εξαρτάται απο τον ρυθμό παραμόρφωσης.
(ρεοπηκτικά, θιξοτροπικά ρευστά)

• Ελαστικά για μικρές διατάσεις ή τάσεις και πλαστικά για μεγαλύτερες
(ρευστά Bingham : $\sigma = \eta (d\gamma/dt) + \sigma_0$)

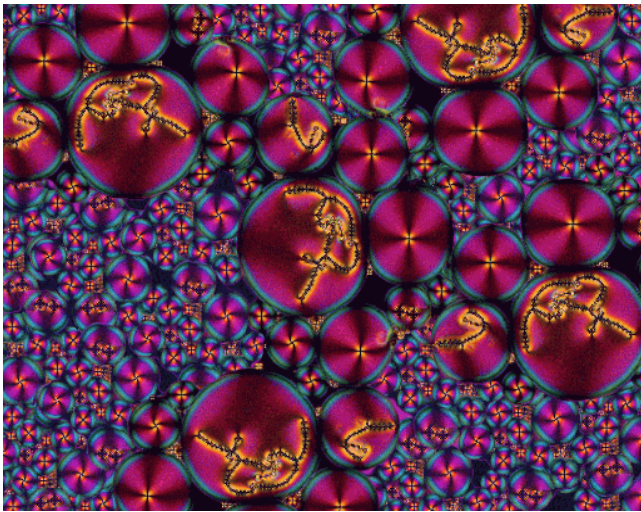
Οπτική Μικροσκοπία

Μπορούμε να δούμε σωματίδια ή δομές με $R > 500\text{nm}$



Υπάρχουν τεχνικές που αυξάνουν την οπτική αντίθεση μεταξύ διαφορετικών δομικών στοιχείων
Πχ. Differential interference microscopy (DIC), ή μικροσκοπία με διασταυρωμένους πολωτές (crossed polarisers) (διχρωϊσμος, διπλοθλαστικότητα)

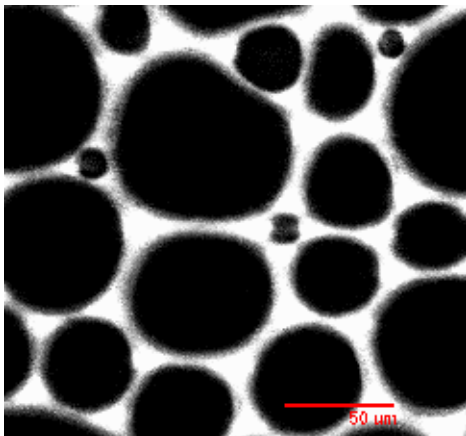
(a) Ύαλος κολλοειδών ($\phi=60\%$)



(b) Κολάζ εικόνων πολλαπλού γαλακτώματος υγρών κρυστάλλων και σταγονιδίων νερού.
Το δείγμα τοποθετήθηκε ανάμεσα σε διασταυρωμένους πολωτές

Οπτική Μικροσκοπία με ομοεστιακό μικροσκόπιο φθορισμού (Fluorescence Confocal Microscopy)

Χρησιμοποιούνται χρωμοφόρες που διεγείρονται με Λέιζερ κατάλληλου μήκους κύματος και παρατηρούμε, με την χρήση οπτικών οπών, μόνο την εικόνα απο το επίπεδο όπου εστιάζει ο φακός.
Έτσι παίρνουμε πολύ καθαρότερες εικόνες.



(c) Αφρός ξυρίσματος σε ομοεστιακό μικροσκόπιο φθορισμού