

Kemiteknologsektionen

# Plugghäfte KTKK105

Lite studiehjälp för kursen yt- och materialkemi.

Linus Ögren

Del 1 av 2 Yt- och kolloidkemi.



13

## 1. Sammanfattning

Detta studiehäfte kommer att sammanfatta kursen yt- och materialkemi på ett enkelt och grundläggande sätt utan "krusiduller". Varje moment i kursen har tilldelats en egen rubrik för att enkelt följa med de moment som går igenom av föreläsarna.

Första frågan som måste ställa sig är: Var är egentligen yt- och kolloidkemi?

- Ytkemi är läran om vad som händer i och intill en gränsyta mellan olika faser, det vill säga i fasskikt mellan t.ex. vätska/gasfas, vätska/fast eller gas/fast fas. Det är specifikt de fysikaliska processer som sker i gränsskiktet man syftar på när man säger ytkemi.

- Kolloidkemi är när man studerar finpartikulära system, d.v.s. där ett ämne är finfördelat (dispergerat) i ett annat. Här kan det handla om att man studerar faser med samma eller olika faser.



Figur 1 – Den vänstra bilden får symbolisera ytkemin dvs. vad som händer vid ytan mellan fast och gas medans den högra bilden illustrerar partiklar som samverkar innanför bollen d.v.s. kolloidkemin

## Innehåll

1. Sammanfattning .....	2
2. Dispersioner.....	4
3. Ytspänning .....	4
.....	4
.....	4
4. Tensider .....	5
.....	5
Miceller .....	6
5. Emulsioner.....	7
Emulsionspolymerisation .....	8
Mikroemulsioner .....	8
.....	8
.....	8
6. Suspensioner .....	9
7. Skum.....	9
.....	10
8. Vätning .....	11
9. Kapillärkrafter .....	12

## 2. Dispersioner

En dispersion är helt enkelt är när ett ämne är fördelat i ett annat och ämnena i fråga kan både vara i samma aggregationstillstånd eller olika.

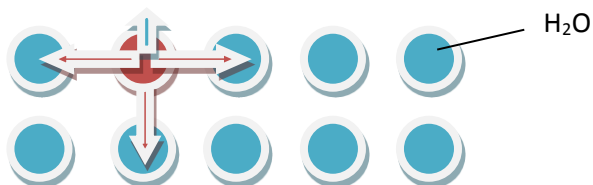
Tabell 1 - Tabellen visar dispersioner mellan olika agreggationstillstånd

↓Dispers / Kontinuerlig	Gas	Vätska	Fast
Gas	-	Skum <i>ölskum</i>	Fast skum <i>skumgummi</i>
Vätska	Aerosol <i>dimma</i>	Emulsion <i>mjölk</i>	Gel <i>gelatin</i>
Fast	Aerosol <i>rök</i>	Suspension <i>bläck</i>	Fast sol(komposit) <i>laminat</i>

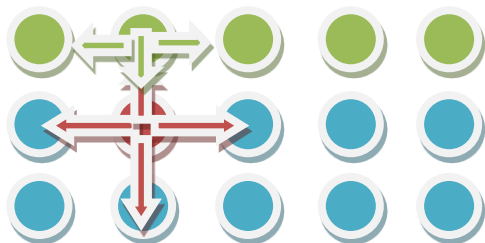
Anledningen till att det bara är ett streck för gas/gas – dispersion är för att det inte kan existera. Den kontinuerliga fasen är den fasen som partiklarna är löst i och den dispersa fasen är då partiklarna i fråga. Som exempel används dimma för en vätska/gas-dispersion där gas är den kontinuerliga fasen är luft och där en vätska motsvarar partiklarna i form av vattenpartiklar i luften.

## 3. Ytspänning

Ytspänning är summan av krafter som verkar på en yta från de molekyler som påverkar molekylerna i gränsskiktet. Ytspänning är den mellan vätska och gas, mellan vätska och vätska kallas det istället gränsskiktsspänning. Ytspänningen är riktad mot ytan i t.ex. i ett vattenglas, det är bland annat därför som vattenytan blir konkav i ett vattenglas tillsammans med att vattnet interagerar med glaset. För kvicksilver kommer istället fenomenet vara det omvända, det handlar då om att kvicksilver inte ”väter” glas men detta nämns det mer om i avsnittet om just vätning.

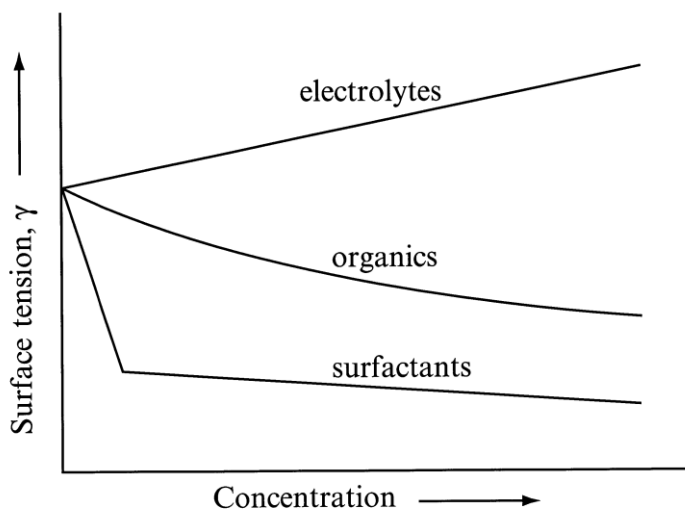


Figur 2 –De blåa cirklarna symboliserar vattenmolekyler som har stark växelverkan(representeras av röda pilar) med varandra medans växelverkan mot omringande luft är svaga(representeras av den blåa pilen). Detta ger en hög ytspänning.



Figur 3 –De blåa cirklarna symboliserar vattenmolekyler , de gröna symboliserar t.ex. ett oljeskikt. Nu har inte längre vattnet växelverkan med omgivande luft, ytspänningen sjunker därför.

Ämne:	Vatten	Etanol	Kloroform	n-hexan	n-oktan	n-dodekan	n-hexadekan	dietylen	Kvicksilver
Ytspänning: g: [mN/m]	72	22	27	18	22	25	27	17	480



Figur 4 – Hur ytspänning påverkas av tillsatser.

En "surfactant" som nämns i figur 4 kan också kallas för tensid.

## 4. Tensider

Innan vi diskuterar tensider behöver man förstå hydrofilitet samt hydrofobitet.

Ett hydrofilt ämne är ett ämne som interagerar kraftigt med vatten och lätt blandar sig i vatten.

Hydrofilitet bygger på hur "likt" ett ämne är vatten, ju mer likt desto lättare löser sig något i vatten.

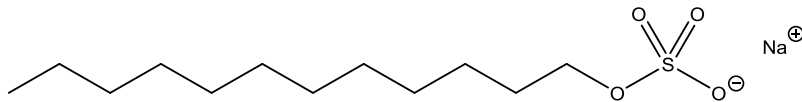
Olja till exempel är relativt olikt vatten och det är därför som de kan lägga sig i skikt i samspel med varandra. Detta betyder dock inte att olja inte är lösligt i vatten, allt har en löslighet i vatten även om det inte är mycket. Även det som har mycket bra löslighet i vatten kommer tillslut att nå jämvikt där de inte kan lösas längre.



Figur 5 – Den vänstra bilden visar ett salt löst i vatten och den högra illustrerar då mer salt inte kan lösa sig längre, då kommer salt att falla ut.

En tensid är ett ämne som kan påverka ytspänningen hos en vätska. Vad som karakteriserar en tensid är att den har en hydrofil ände och en hydrofob ände, den är så kallad amfifil.

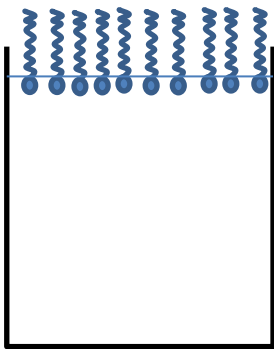
Ett exempel på en tensid är natriumdodecylsulfat (SDS):



Liknande strukturer förenklas ofta i förklarande bilder och likaså i denna rapport:



En tensid kommer att lägga sig med sin hydrofila ände in mot vattnet i en lösning och sin hydrofoba mot luften, detta påverkar gränssytan och vatten är inte längre en del av gränssytan och ytspänningen kommer därför att sjunka.



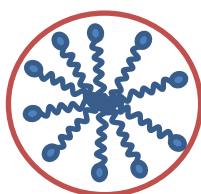
Figur 6 - Illustrerar hur tensider placerar sig för att sänka ytspänningen för vatten

Det finns olika typer av tensider. Det finns anjoniska, katjoniska, nonjoniska och zwitterjoniska tensider. De första tre behöver knappast någon förklaring mer än att det är själva laddningen på huvudgruppen som avser om den är non-, kat-, eller non-jonisk. Vanligt är det med estrar i ändan då de är biologiskt nedbrytbara. Den zwitterjoniska är de tensider där summan av laddningarna är noll, en positiv och en negativ sådan. Den är dock fortfarande polär. Ett exempel på zwitterjoniska tensider används är i barnschampo.

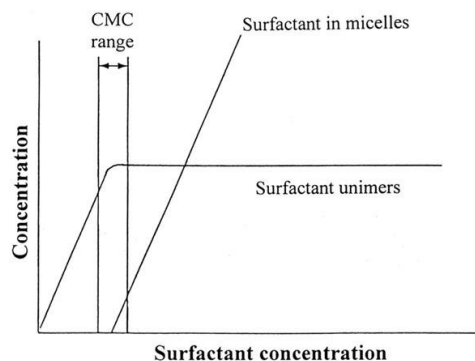
## Miceller

En micell är en ansamling tensider som "klumpar" ihop sig, ofta i sfäriskt mönster. Detta sker då fasytorna är mättade och det inte får plats mer tensider, denna punkt när det börjar bli mättat och de första micellerna bildas kallas CMC (Critical Micell Concentration).

I en vattenlösning kommer micellerna att samlas med den hydrofila änden utåt och de hydrofila ändarna kommer att interagera med varandra i mitten, för en hydrofob lösning kommer det istället vara tvärtom.



Figur 7 – en micell i vattenlösning



Figur 8 – grafisk förklaring av micellbildningen vid CMC.

En micell bildas som sagt då lösningens alla ytor är mättade med tensider och när en micell finns fungerar de som en reservoar av tensider, så fort det saknas på ett ställe eller om man plötsligt skulle sänka ner en plastbit i vätskan kan det tas tensider från micellerna för att interagera med den blottade ytan. Observera att micellerna i sig inte påverkar ytspänningen men att tensiderna i micellerna kan göra det (från gammal tentafråga).

För blandade tensidsystem kommer ofta ytorna mättas enklare och blandmicellerna som bildas blir bättre packade, dessa system har ofta lägre CMC än enskilda komponenter. Detta innebär att redan vid lägre koncentration av tensider kommer miceller att bildas vilket leder till att färre tensider behövs. Detta är fördelaktigt till exempel i schampotillverkning eller dylikt då mindre tensider används vilket leder till mindre irritation på ögon och hud.

## 5. Emulsioner

Det är först nu vi kommer in på kolloid-delen av denna kurs. Ett allmänt samlingsnamn för emulsioner, emulsionspolymerisationer och suspensioner är dispersioner.

En emulsion är då en vätska är finfördelad (dispergerad) i en annan vätska. Både den kontinuerliga fasen och den dispersa fasen är alltså en vätska. Man skriver en emulsion som:

Dispers fas / Kontinuerlig fas, så om till exempel en olja är löst i vatten så skrivs det O / W.

Ofta betecknas alla organiska föreningar och sånt som inte har bra löslighet i vatten som olja (O). Så att mjölk som är en emulsion betecknas O / W, det vill säga fett löst i vatten.

Det finns också så kallade dubbelemulsion. Dessa kan vara vatten löst i olja som är löst i vatten (W / O / W) men kan så klart också vara olja löst i vatten som är löst i olja. Detta kan vara en praktiskt applikation om man till exempel vill skydda en medicin från att brytas ner innan den når ner i magsäcken.

När man talar om emulsioner är marangonieffekten viktig att nämna. För en blandning av två vätskor med olika ytspänning som inte är väl homogeniserade kommer en så kallad marangonieffekt att uppvisa sig. Ta ett vin som exempel, där är etanol dispergerat i vatten. Om man rör glaset i en cirkulär rörelse kommer en "ring" av vätska att dröja kvar när man slutat rörelsen och vätskenivån återgått till sitt ursprungstillstånd. I denna ring är etanolhalten högre än i resterande vin, eftersom det är mer etanol kommer ytspänningen att vara lägre. Den högre ytspänningen i själva vinet kommer att "dra" ner vätskan i vinet igen och så kallade tårar uppvisas från ringen på glaset ner mot vätskan. Marangonieffekten innebär alltså att fluider i områden med låg ytspänning kommer att flöda mot områden med högre ytspänning.

Det finns en skröna om att ett bra vin har ett efterdröjsam "ring" runt glaset men faktum är att hur påtaglig marangonieffekten är nästan bara har att göra med vilken alkoholhalt ett vin har.



Figur 8 – Bilden visar så kallade tårar i ett vin.

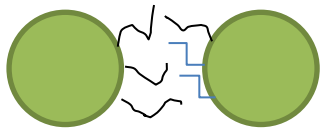
Detta har också med vätning att göra. Eftersom etanolen i vinet dunstar allt eftersom så kommer vätskan att väta glaset sämre och således bilda droppar som kan röra sig nedåt mot vinet.

## Emulsionspolymerisation

En emulsionspolymerisation är en radikalpolymerisation som ofta startas av en emulsion som innefattar vatten, någon monomer (olja) och tensider.

Den vanligaste typen av emulsionspolymerisation är då en monomer i form av olja dispergeras tillsammans med tensider i vatten som kontinuerlig fas. Man kan också använda vattenlösliga polymerer som stabilisatorer. En tensid är en bra emulgator då de i regel är relativt små och därför snabba jämfört med polymerer. En polymer är därför långsammare men kommer istället att vara stabil på grund av dess begränsade dynamik.

Ytaktiva polymerer kommer att låsa in tillsammans och stabilisera lösningen tillsammans med tensider. För stor tillsats av tensider dock så kommer det ge upphov till att polymererna repellerar varandra istället.



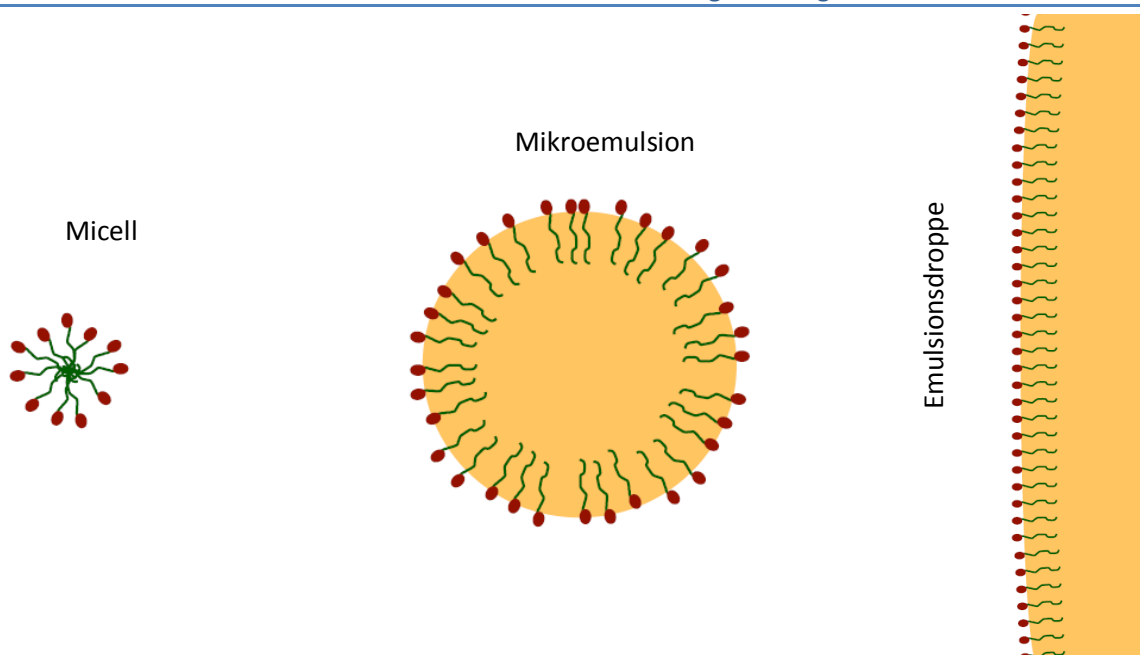
Figur 9 - visar hur ytaktiva polymerer går samman och stabiliserar en lösning.

## Mikroemulsioner

Trots sitt namn så syftar vanligtvis mikroemulsioner till partiklar av storleksordningen nanometer.

Skillnad mellan mikroemulsion och emulsion:

Mikroemulsion	Emulsion
Olja, vatten och tensid	Olja, vatten och tensid
Termodynamiskt stabil	Fasseparerar
Enfassystem	Tvåfassystem
Spontanformation	Kräver homogenisering

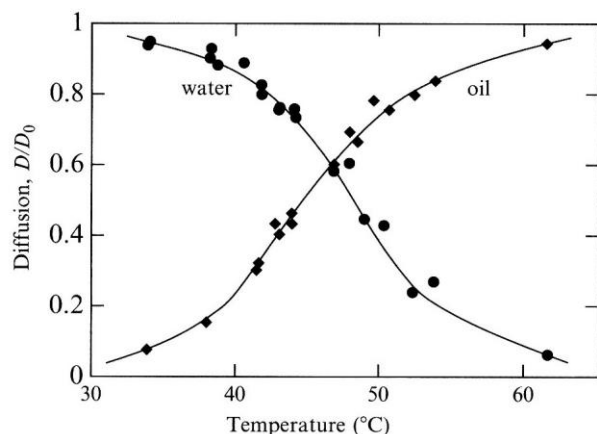


Figur 10 - bilden illustrerar skillnaden i storlek mellan micell, mikroemulsion och emulsionsdroppa



En mikroemulsion är tack vare sin storlek snabbare rent dynamiskt än en emulsionsdroppe som är större. En mikroemulsion har ungefär lika affinitet för de två faserna till skillnad från en "vanlig" emulsion som har högre löslighet i den kontinuerliga fasen. Vid en mikroemulsion förekommer oerhört välordnad packning i gränssytan samt ofta i samband med en hjälptensid (t.ex. en alkohol med 4-6 kolatomer). Denna hjälptensid skapar inga egna miceller men är ytaktiv ändå.

Mikroemulsioner är som nämnt innan stabila och kommer inte att falla ut spontant som en emulsion. Detta är fördelaktigt om någonting ska lagras länge.



$$D = \frac{hT}{6\pi\mu r}$$

Ovanstående ekvation innebär att mindre partiklar kommer att diffusera snabbare än stora eftersom radien är omvänt proportionell mot diffusiviteten

Figur 11 - bilden visar hur diffusiviteten beror av temperaturen för mikroemulsioner

När är mikroemulsioner av praktisk relevans? – De kan lösa både polära och opolära substanser, tar sig tack vare sin storlek genom många porösa material och har i stort sett obegränsad lagringsstabilitet. Används inom livsmedel, kosmetika, oljeutvinning mm.

## 6. Suspensioner

En suspension är en dispersion av fast fas i en vätska. Exempel på detta är målarfärg eller tandkräm med partiklar i sig. Storleksordningen på partiklarna i en suspension ligger ofta någonstans mellan mikrometer och nanometer.

Suspensioner är oftast termodynamiskt instabila och det som krävs för att hålla dem någorlunda stabila är att de repulsiva krafterna mellan partiklarna måste upphäva de attraherande van der Waals-krafterna. Om detta inte är fallet kommer partiklarna att klumpa ihop sig. Det är främst elektrostatiska krafter som skapar repulsionen. Om två partiklar kommer för nära varandra kommer andelen motjoner öka, detta leder till att omgivande vätska kommer att diffundera mellan partiklarna och föra dem längre från varandra.

## 7. Skum

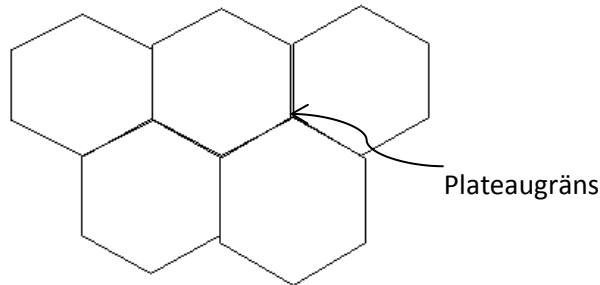
Ett skum är när en gas är dispergerad i en vätska. Skum är vanligt förekommande i till exempel öl men har ofta praktisk applikation vid till exempel släckning av bränder (inte för att skum i öl inte är en praktisk applikation). I detta fall behöver inte alltid den kontinuerliga fasen vara störst, det

dispergerade är ofta i överskott.

Terminologi:

Skumbildare – motsvarande emulgator för skum

Skumstabilisator – ytaktiva ämnen som stabiliserar skummet.



I bilden till vänster finns vätska bara i de svartmålade "kanalerna". Det som är vitt i bilden motsvarar gasen som är dispergerad i vätskan.

Figur 12 - Figuren visar ett skum med plateaugränsen utmarkerad

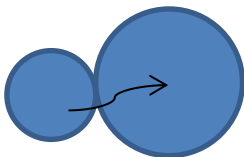
Plateaugränsen är en gräns mellan de "kanaler" av vätska som finns i skummet. Eftersom flera kanaler möter varandra kommer volymen av området mellan kanalerna (lamellerna) att vara större än de i själva lamellerna. Genom att använda allmänna gaslagen som resonemang inser man snart att trycket kommer att vara lägre i plateaugränsen än i lamellerna (mindre volym -> högre tryck). Detta kommer att leda till att en strömning kommer att ske från lamellerna till plateaugränserna i systemet.

Krafter som påverkar ett skum:

- gravitation (den gamla klassikern)
- tryckskillnad inom kontinuerlig fas (lameller och plateaugräns)
- tryckskillnad mellan bubblor (baserat på olika storlek)
- laddningsrepulsion vid gränssytor

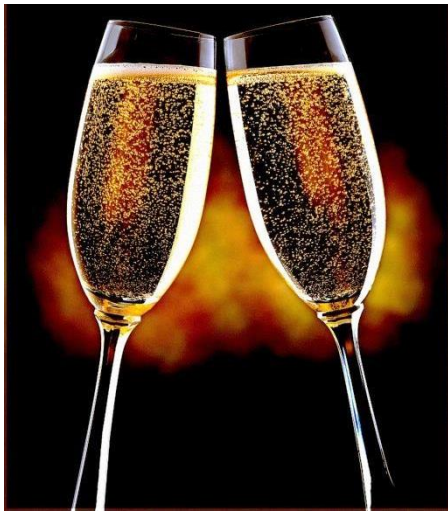
De tre första krafterna som nämns ovan kommer att destabilisera ett skum medan den sistnämnda istället kommer att stabilisera ett skum.

Vad innebär då tryckskillnad mellan bubblor? – En tryckskillnad mellan två bubblor kan uttryckas genom:  $\Delta P = 2\gamma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$



Figur 13 - Figuren visar hur tryckskillnad i bubblorna ger upphov till en masstransport mellan dem

Med samma resonemang som för lamellerna och plateaugränserna så kommer en bubbla med liten radie ha högre tryck än en bubbla med större radie. Detta kommer leda till en spontan tryckutjämning och stora bubblor kommer att bli större och mindre kommer att bli mindre. Ett exempel som detta är applicerbart på är champagne där dyrare drycker innehåller naturliga ytaktiva ämnen som bevarar bubblorna längre och uppehåller detta fysikaliska fenomen medan



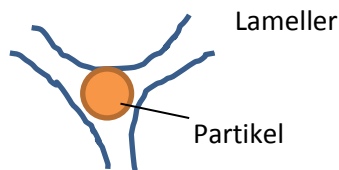
Figur 14 – Champagne



Kattpiss

billigare mousserande viner inte har dessa ytaktiva ämnen och förlorar sina bubblor mycket snabbare.

För att bevara ett skum kan man använda sig av en "partikel" som fastnar i plateaugränsen och därigenom hindrar strömningen från lamellerna och således bevaras skummet längre.



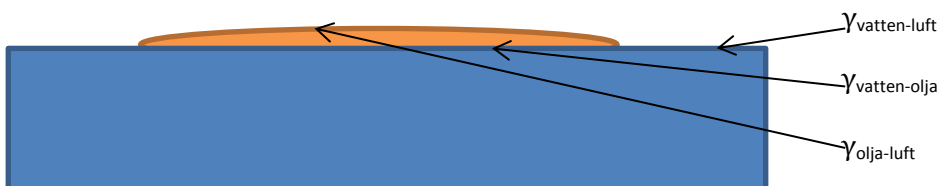
Figur 15 - En partikel blockerar strömningen till plateaugränsen

## 8. Vätning

Vätning är det fysikaliska fenomen som sker när en vätska sprider sig över en fast yta eller annan vätska. Fullständig vätning sker då en vätska sprider ut sig helt och hållet på en yta.

Kontaktvinkeln mellan en droppe och den anslutande ytan definierar en vätskas vätning. Total vätning är kontaktvinkeln  $0^\circ$  och vid ingen vätning alls så är vinkeln  $180^\circ$ .

Spontan vätning sker då  $\gamma_{\text{vatten-luft}} > \gamma_{\text{vatten-olja}} + \gamma_{\text{olja-luft}}$



Figur 16 - Figuren visar ytspänningar samt gränsskiktsspänningen i ett vatten/olja/luft-system

Extra viktigt är det att ta hänsyn till vätning när man till exempel ska göra en tuschpenna då färgen inte fastnar på en yta vid fel betingelser.

När man studerar ytspänning och gränsskiktsspänning är det relativt enkelt. Det går då att använda en tensiometer för vätska-vätska och vätska-luft-interaktion. Att mäta ytenergi (fast-luft) eller gränsskiktenergi (fast-vätska) är det däremot svårare. Då använder man sig istället av en så kallad zismanplot som kommer att ange ett materials kritiska ytspänning och vätning sker då:

$$\gamma_{\text{kritisk}} > \gamma_{\text{vätska + luft}}$$

Om vi nu studerar ekvationen ovanför figur 15 så kan vi se att vi kan framkalla vätning genom att sänka ytspänningen för vatten-olja och olja-luft. På samma sätt kan man tillsätta hydrofoberingsmedel för att motvärka vätning, detta används vid till exempel tillverkning av regnkläder.

Ett exempel på vätning är vatten i ett glasrör. Vatten kommer i en vattenbehållare att väta glaset på grund av kraftig interaktion mellan vatten och glas. Detta leder till att vattnet "kryper" uppåt i behållaren och man får ett konkavt utseende på vätskan. Kvicksilver å andra sidan kommer att få ett konvext utseende då det inte vätar glas över huvud taget.

## 9. Kapillärkrafter

När frågan om interaktion mellan vatten och glas diskuterades i slutet på föregående stycke lämnades ett viktigt fenomen åt fantasin, nämligen kapillärkrafter. Ett vatten/glas-system är ett exempel på ett system med hög kapillärkraft. Kapillärkraft är summan av de krafter som kan driva vätskor i kapillärer. Krafterna som verkar är adhesion d.v.s. vätskans kraft mot glaset och kohesion som är intermolekylär växelverkan i vätskan.

Det är bland annat kapillärkrafter som möjliggör att blad högt upp i ett träd kan få tillgång till vatten, det är ju ganska hög energi att överkomma. Smalare vätskepelare ger högre pelare.

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{atm}} - P = \frac{2\gamma}{R} \\ P_{\text{atm}} - P = \Delta\rho gh \end{array} \right\} \gamma = \frac{\Delta\rho gh}{2}$$