

magyar kémikusok lapja

51. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

Adszorpció és stabilitás organikus biner elegyekben

DÉKÁNY IMRE*

Bevezetés

A nagy diszperzitásfokú szilícium-dioxid részecskéket (aeroszilek) tartalmazó diszperziók reológiai vizsgálatával számos közlemény foglalkozik [1–4]. A nemvizes rendszerekben a szilikaszuszpenziók reológiai viselkedésének tanulmányozásánál végzett vizsgálatok jelentős része elsősorban a közeg befolyását elemzi a részecskék közötti adhézió vonatkozásában. A vizsgálatok eredményeiből valóban kiderül, hogy az elegyek, vagy oldatok összetétele alapvetően meghatározza a folyásgörbék lefutását, de a részecske felületén lévő adszorpciós rétegstabilizáló, vagy destabilizáló szerepére a szerzők csak a polimerek adszorpciójánál utalnak [4]. Biner elegyek adszorpciójának befolyásoló szerepéről, a réteg összetételének meghatározásáról és ezen rétegtösztetel részecske–részecske kölcsönhatást befolyásoló szerepéről nagyon kevés szakirodalmi utalás található.

Vizsgálatainkban a szerves biner elegyekben (benzolban és *n*-heptánban valamint metanolban és benzolban) viszonylag jól diszpergálható hidrofóbizált aeroszil R-972 (Degussa termék) híg szuszpenzióit vizsgáltuk alacsony nyírássebesség-gradiens tartományban ($\gamma = 0,3 - 300 \text{ s}^{-1}$). Ez a mérési metodika lehetővé teszi, hogy az aggregált–flokulált szerkezetben a nyírás hatására bekövetkező kismértékű változásokat is érzékenyen regisztráljuk. Az adszorpciós mérések az aeroszil szuszpenziók esetében egyszerűen elvégezhetők, és a többletizotermák az adszorpciós réteg összetételének meghatározása érdekében analizálhatók. Így munkánk célja az, hogy a szuszpenziók reológiai paramétereinek és az adszorpcióra jellemző mennyiségek (a réteg térfogata és vastagsága) birtokában megvizsgáljuk a kapcsolat létét és jellegét az adszorpció, a stabilitás és a reológiai sajátosságok között.

A stabilitásra vonatkozó vonzási potenciálfüggvények számítását azzal pontosítottuk, hogy optikai diszperzió mérésével meghatároztuk a teljes elegysorban a Hamaker-állandókat és külön számítottuk ezen értékeket az adszorpciós rétegben. A távolságok számításánál azt is figyelembe vettük, hogy a lioszférák vastagsága változik az elegy összetételével.

* JATE Kolloidkémiai Tanszék, Szeged

A szuszpenziók reológiai tulajdonságaira vonatkozó összefüggések

A Bingham-féle folyáshatár és a szeparációs energia meghatározása pseudo-plasztikus folyásgörbéknél

A szuszpenziók reológiai tulajdonságait a részecske/részecske és a részecske/diszperzióközeg kölcsönhatás határozza meg. Newtoni folyású diszperziók reológiai viselkedését híg rendszerekben az Einstein-egyenlettel [5] írhatjuk le:

$$\eta = \eta_0(1 + C\Phi), \quad (1)$$

ahol η és η_0 a szuszpenzió és a szuszpenziós közeg viszkozitását, Φ a szilárd részecskék térfogattörtjét, C a geometriai betöltöttséget (tértöltést) jelenti.

Einstein az (1) összefüggés levezetésével a részecskék jelenléte miatt a viszkózus energia növekedésével számolt. Couette-folyás esetén a térfogategységre számított teljes energiaszétaszóródás:

$$E_E = \tau\gamma = \eta_0\gamma^2(1 + C\Phi), \quad (2)$$

ahol γ a nyírássebesség-gradiens és τ a nyírófeszültség.

A töményebb szuszpenziók viszkozitására levezetett egyenletek mindegyikénél a szerzők törekvése az volt, hogy kis szuszpenziókonzentrációnál függvény alakja az Einstein-egyenletbe menjen át. A szuszpenziók viszkozitása nemlineáris növekedésének leírására számos szerző vállalkozott [6–10].

Firth jól használható összefüggést vezet le a pseudo-plasztikus, illetve Ostwald-féle folyásgörbékre és a Bingham-féle folyáshatár, illetve a szeparációs energia közötti összefüggésre [11, 12]. A folyási viselkedést azon elképzelés segítségével magyarázza, hogy a kis nyírásnál a nyírómező hatására bekövetkező ütközések száma összehasonlítható a Brown-mozgás miatti ütközések számával, míg nagy nyírásnál a Brown-mozgás elhanyagolható. Az instabil diszperziók pseudo-plasztikus folyásgörbéinél található Bingham-féle folyáshatárt a van der Waals-erők tartományába eső kölcsönhatásokkal és más egyéb disszipációs mechanizmusokkal értelmezzük a diszpergált részecskék között [13, 15].

Ha egy ütközési-doublettben két részecske szétválasztásához E_{SEP} energia szükséges, és γ nyírás esetén $n_D(\gamma)$ doublett esik szét a nyírásúterben, akkor az energiafelhasználás a következő:

$$E_D = n_D(\gamma)E_{SEP}. \quad (3)$$

Az Einstein-féle egyenletet felhasználva kapjuk:

$$\begin{aligned} E &= \gamma\tau = \gamma^2\eta_{app} = E_E + E_D = \\ &= \gamma^2\eta(1 + C\Phi) + n_D(\gamma)E_{SEP}, \end{aligned} \quad (4)$$

ahol η_{app} a látszólagos viszkozitás. A folyásgörbe ekkor leírható a

$$\tau = \gamma^2\eta(1 + C\Phi) + n_D(\gamma)E_{SEP}/\gamma \quad (5)$$

egyenlettel.

Hasonló kifejezéshez jutott pszeudo-plasztikus rendszerek vizsgálatánál *Goodeve* [16] és *Gillespie* [17]:

$$\tau_B = \frac{3\Phi^2}{2\pi^2r^3}E_{SEP}, \quad (6)$$

ahol τ_B az ún. Bingham-féle folyáshatár, amely a folyásgörbe lineáris szakaszának extrapolációjával meghatározható.

A τ_B és Φ^2 közötti lineáris kapcsolatot *Michaels* és *Bolger* [13] kísérleti adatai is megerősítik.

Firth és *Hunter* flokkulált kolloid szuszpenziókra kidolgozták az elasztikus flokkulum modellt [18–23]. E modellnél az alapfolyáségség egy elasztikus flokkulum, amely a nyírt rendszerben fellépő rotációs és kölcsönös ütközések közben elviseli a nyújtást és összenyomást. A modell kiválóan alkalmas a kolloid- és folyadék-tulajdonságok közötti összefüggés leírására koagulált szöloknál, a modell kezelhetősége nehézkes [24].

Biner elegyek adszorpciója a folyadékfázisban diszpergált részecskék felületén

Ha a szilárd részecskéket folyadékban diszpergáljuk, felületükön a szilárd–folyadék határfelületi kölcsönhatások miatt adszorpciós réteg, ún. lioszféra képződik. Az adszorpciós réteg anyagtartalma a szilárd részecske adszorpciós kapacitása, amely biner elegyben az ún. adszorpciós többletizoterma ismeretében meghatározható [25–26]. Az adszorpció következtében ugyanis a folyadékelegy kiindulási x_1^0 összetétele x_1 egyensúlyi koncentrációra változik. Ez az $x_1^0 - x_1 = \Delta x_1$ változás egyszerű analitikai módszerekkel meghatározható. A koncentráció-változásból számítható adszorpciós többlet $n_1^{\sigma(n)} = n^0(x_1^0 - x_1)$ és a határfelületi réteg anyagtartalma között az *Otwald-de-Izaguirre* egyenlet teremt összefüggést [26]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1) = f(x_1), \quad (7)$$

ahol n^0 a folyadékelegy összes mennyisége a diszperz rendszerben, $n_1^s + n_2^s = n^s$ az adszorpciós réteg anyagtartalma, $x_1^s = n_1^s/n^s$ a határfelületi réteg összetétele. Az adszorpciós többletizoterma $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ ismeretében az ún. egyedi izotermák a következő egyenletekkel adhatók meg [25, 26]:

$$n_1^s = \frac{r^* n_1^{\sigma(n)} + n_{1,0}^s x_1}{x_1 + r^* x_2}, \quad (8)$$

$$n_1^s = \frac{n_{1,0}^s x_2 - n_1^{\sigma(n)}}{x_1 + r^* x_2}, \quad (9)$$

ahol $n_{1,0}^s$ a tiszta 1. komponensre vonatkozó adszorpciós kapacitás, $r^* = V_{m,2}/V_{m,1}$ a komponensek móltérfogatának hányadosa. Az adszorpciós kapacitás ($n_{1,0}^s$) U-alakú többletizotermák esetén az *Everett-Schay*-féle linearizált függvényből határozható meg [27]. Az adszorpciós kapacitás ismeretében viszont a réteg térfogata a $V^s = n_{1,0}^s V_{m,1}$ összefüggésből adódik. Az adszorpciós réteg térfogati törtje pedig a következő:

$$\Phi_1^s = \frac{n_1^s}{n_{1,0}^s} = \frac{r^* n_1^{\sigma(n)} V_{m,1}}{V^s(x_1 + r^* x_2)} \quad (10)$$

egyenlet szerint számítható a többletizoterma-adatakból.

A szilárd–folyadék határfelületi nedvesedés szabadentalpiája és az adszorpciós réteg vastagsága

A szilárd–folyadék határfelületek adszorpciós szabadentalpiája az $n_1^{\sigma(n)} = f(x_1)$ izoterma ismeretében a Gibbs-egyenlet alapján számítható [25]:

$$\Delta_{21}G = - \int (n_1^{\sigma(n)} / x_2 a_1) da_1. \quad (11)$$

A fenti egyenletben $a_1 = f_1 x_1$ az 1. komponens aktivitása, amely folyadék–gőz egyensúlyi adatok ismeretében a *Redlich–Kister* egyenletek segítségével számítható [34].

A különböző adszorpciós többletizoterma-típusok (U és S alakú függvények) természetesen különböző $\Delta_{21}G = f(x_1)$ szabadentalpia-függvényeket szolgáltatnak, amelyek lefutása jellemző az *S/L* határfelületi nedvesedés energiaminimumára, amely diszperz rendszer stabilitására is jellemző adat.

A diszperz rendszerekre vonatkozó stabilitás-számításoknál lényeges a stabilizáló adszorpciós réteg vastagságának ismerete. Ha a részecskék fajlagos felületét (a^s) ismerjük, akkor a réteg vastagsága $t^s = V^s/a^s$, amely a (10) egyenletből számítható:

$$t^s = n_1^{\sigma(n)}(V_{m,1}/a^s x_1)[\Phi_1/(\Phi_1^s - \Phi_1)], \quad (12)$$

ahol Φ_1^s az adszorpciós réteg, Φ_1 pedig a folyadékfázis térfogati törtje az adszorpciós egyensúlyban. A fenti egyenlet szerint számított t^s rétegvastagság közel állandó, de nemideális folyadékelegyeknél jelentősen változhat a folyadékfázis összetételével [33–35].

Az immerziós nedvesedés entalpiája biner elegyekben

Az immerziós nedvesedési hő, mint a szilárd–folyadék kölcsönhatásra jellemző termodinamikai adat az *Everett*-féle adszorpciós rétegmódel szerint [33–35] a rendszeralkotó komponensek entalpiáinak ismeretében egyszerűen megadható.

Amikor az $n_1^0 + n_2^0$ mennyiségű folyadékelegybe be-
merül a szilárd adszorbens, az adszorpciós erők követ-
keztében $n_s = n_1^s + n_2^s$ anyagtartalmú adszorpciós réteg
képződik a felületen.

A nedvesedési entalpiaváltozás *Everett* szerint [31] a
következő összefüggéssel adható meg:

$$\Delta_w H_t = H_e - H_i = (n_1 - n_1^0)h_1 + (n_2 - n_2^0)h_2 + n_1^s h_1^s + n_2^s h_2^s + H^{se}(x_1^s) + H^e(x_1) - H^e(x_1^0). \quad (13)$$

A (13) egyenlet feltételezi azt, hogy a nedvesedés kö-
vetkeztében a szilárd adszorbens entalpiája nem válto-
zik meg. Bevezetve a móltörtet és az $n^0(x_1^0 - x_1) = n^s(x_1^s - x_1)$ anyagmérleget, a (13) egyenlet a következő
formában írható fel [31]:

$$\Delta_w H_t = n^s x_1^s (h_1^s - h_1) + n^s x_2^s (h_2^s - h_2) + H^{se}(x_1^s) + \Delta H^e(x_1), \quad (14)$$

ahol $\Delta H^e = H^e(x_1) - H^e(x_1^0)$, a tömbfázis elegyedési
entalpiaváltozása. Adott folyadékelegy esetében $\Delta x_1 = x_1^0 - x_1$ ismeretében $\Delta H^e(x_1)$ függvény a szakirodalom-
ban található elegyítési entalpiafüggvényből számítható.
Ha kizárólag az adszorpciós réteg vonatkozó entalpia-
változásra van szükségünk, akkor $\Delta H^e = f(x_1)$ függ-
vénnyel korrigálni kell $\Delta_w H_t = f(x_1)$ függvényt.

Bevezetve az x_1^s felületi móltörtet helyett a térfogati
törtet (Φ_1^s, Φ_2^s) a (14) egyenlet a tiszta komponensek-
ben mért nedvesedési hő ($\Delta_w H_1^0$ és $\Delta_w H_2^0$) ismeretében egyszerűen megadható [31]:

$$\Delta_w H_t - \Delta H^e = \Phi_1^s \Delta_w H_1^0 + \Phi_2^s \Delta_w H_2^0 + H^{se}(x_1^s). \quad (15)$$

A Hamaker-állandók és a vonzási potenciálfüggvény számítása

Gregory [36], valamint *Tabor* és *Winterton* [37] a
részecskék közötti vonzási potenciálfüggvény ún. Hama-
ker-állandóját a statikus dielektromos állandóból vezette
le. Ha a klasszikus elektrodinamikában a Maxwell-
relációt alkalmazzuk, ui. $\epsilon = n^2$, akkor a Lorenz-
Lorenz-egyenlet a következő módon írható fel [38]:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (16)$$

ahol α az átlagos polarizálhatóság, N a térfogategység-
ben lévő molekulák száma, ϵ a dielektromos állandó és
 n a törésmutató. Bevezetve a polarizálhatóság frekven-
ciafüggését és figyelembe véve azt, hogy $\omega = 2\pi\nu$, ahol
 ν az elektromágneses rezgés frekvenciája. *Gregory* a kö-
vetkező összefüggést adta meg [36]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{e^2 N_A}{3\pi m_e} \frac{s}{\nu_k^2 - \nu^2}. \quad (17)$$

A fenti összefüggés lényegében a törésmutató hullám-
számfüggését mutatja, amely az adott közegre nézve az
optikai diszperzió mérését jelenti. A (17) egyenletben M

a közeg móltömege, ρ a sűrűsége, e az elektron tölté-
se, m_e a tömege, s a diszperziót okozó elektronok szá-
ma, ν_k a karakterisztikus diszperziós frekvencia, N_A az
Avogadro-szám. A látható fény hullámszám tartományá-
ban a (17) egyenlet $(n^2 + 2/n^2 - 1)$ vs. ν^2 reprezen-
tációja egyenest ad, amelyből s és ν_k meghatározható.
A Hamaker-állandó (A) *Gregory* [36], valamint *Tabor* és
Winterton [37] szerinti számítása a következő egyenlet
szerint történik:

$$A = \frac{27}{64} h \nu_k \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right)^2, \quad (18)$$

ahol h a Planck-állandó.

A részecskék közötti vonzási potenciál a Hamaker-
állandók segítségével leírható *Visser* és *Hamaker* átfogó
munkája alapján [39, 40], akik a London-féle kölcsön-
hatások számítását fejlesztették tovább makroszkópikus
gömbalakú részecskék között. *Vold* [40] a számítások-
nál figyelembe vette, hogy a részecskéket t^s vastagsá-
gú lioszféra veszi körül. Adszorpciós réteggel rendelke-
ző kolloid részecskék közötti van der Waals vonzási erők
számítását *Vincent* és munkatársai fejlesztették tovább
[41, 42], és V_A vonzási potenciálra a következő egyen-
lettel számoltak:

$$V_A = -\frac{1}{12} \left[H_{I_s}(A_{I_s}^{1/2} - A_m^{1/2})^2 H_P(A_P^{1/2} - A_{I_s}^{1/2})^2 + 2H_{Pl_s}(A_P^{1/2} - A_{I_s}^{1/2})(A_m^{1/2} - A_{I_s}^{1/2}) \right] \quad (19)$$

A_{I_s} és H_{I_s} a lioszféra, A_P és H_P a részecskére vo-
natkozó Hamaker-állandó és $H(x, y)$ távolságfüggvény.
 H_{Pl_s} a részecske – folyadék határfelületre vonatkozó tá-
volságfüggvény, míg A_m a közeg Hamaker-állandója.
Mi ebben a munkánkban a (19) egyenletet abban az
értelemben korrigáltuk, hogy az A_{I_s} Hamaker-állandót
az x_1^s összetételű adszorpciós rétegre adtuk meg és a
 $H(x, y)$ függvényekben nem állandó — és feltételeztük
— t^s rétegvastagsággal számoltunk, hanem az adszorpció
többletízotermákból származó, (12) egyenlet szerin-
ti — az egyensúlyi összetétel függvényében változó — t^s
értékeket használtuk fel. A fenti (19) egyenlet segítségé-
vel adott h részecsketávolságnál a teljes elegyösszetétel-
tartományban kiszámítható a V_A vonzási potenciál, illet-
ve adott összetételnél, vagy tiszta folyadékban a vonzási
potenciálfüggvény $V = f(h)$ értéke.

Kísérleti anyagok és módszerek

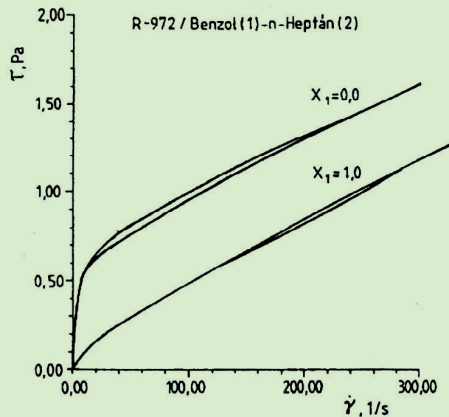
A reológiai mérésekhez alkalmazott diszperziós közeg
molekulaszűrővel víztelenített benzolból, n -heptánból
és metanolból készült elegyosorozat volt. Szuszpendált
anyagként aeroszil R-972 hidrofobizált SiO_2 -t használt-
unk. A diszpergált minta fajlagos felülete $200 \text{ m}^2/\text{g}$,
az átlagos részecskeátmérő 10 nm . Felhasználás előtt
az aeroszilt $60 \text{ }^\circ\text{C}$ -on vákuum-száritószekrényben ki-
szárítottuk és ott tároltuk. A vizsgálatokhoz alkalmas
szuszpenzió-koncentráció $0,2 \text{ g aeroszil}/10 \text{ cm}^3$ elegy.

A diszperzió viszkózus sajátságait HAAKE Rotovisco
RV-20, CV-100 mérőrendszerrel vizsgáltuk ME-30 mé-
rófejjel, PG-242 programadó segítségével, $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$

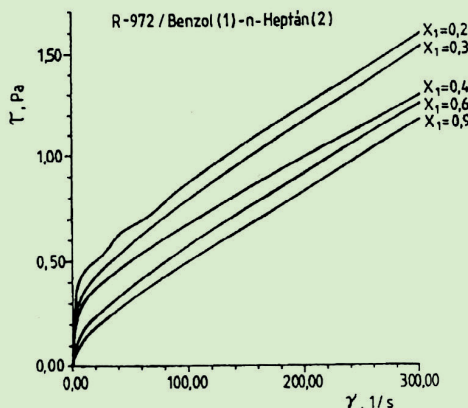
konstans hőmérsékleten termosztálva. Az elegyadszorpció méréseket ugyanezen rendszerben végeztük és a (7) egyenlet szerint kiszámítottuk az $n_1^\sigma = f(x_1)$ adszorpció többletízotermákat [30].

A nedvesedési entalpiákat LKB 2107 típusú izoterm szorpció kaloriméterrel mértük a folyadékokban és az elegyekben $25 \pm 0,01$ °C hőmérsékleten. A mérésekből a $\Delta_w H - f(x_1)$ immerziós nedvesedési entalpiaizotermákat adtuk meg [30, 33–35].

A Hamaker-állandók meghatározása céljából a tiszta komponensek és az elegyek törésmutatójának hullámhosszfüggését optikai goniométerrel mértük prizma alakú küvetében, vonalas Cd-Hg spektrálművet alkalmazva. A minimális deviáció szögéből a törésmutatót kiszámítottuk 9 különböző hullámhossznál.



1a. ábra. Az aeroszil szuszpenziók folyásgörbéi a tiszta elegykomponensekben



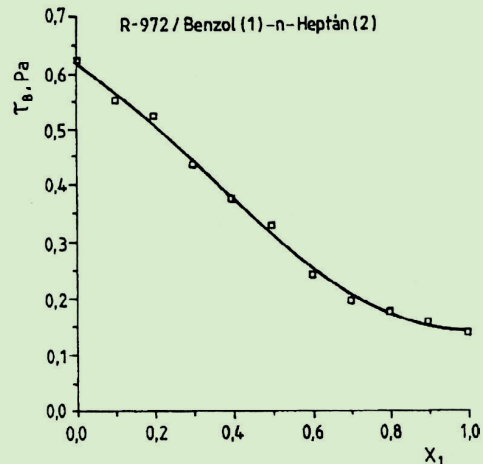
1b. ábra. Az aeroszil szuszpenziók folyásgörbéi különböző összetételű elegyekben

Eredmények és értékelésük

Először vizsgáljuk meg, hogy különböző összetételű benzol(1)–n-heptán(2) elegyek esetén a teljes elegyedési sorban milyen eredményeket kapunk az R-972 hidrofób aeroszil diszperzió reológiai vizsgálatánál. Az 1a. ábrán a tiszta elegykomponensekben készített 2 g/100 cm³ koncentrációjú diszperzió folyásgörbéit mutatjuk be. Az

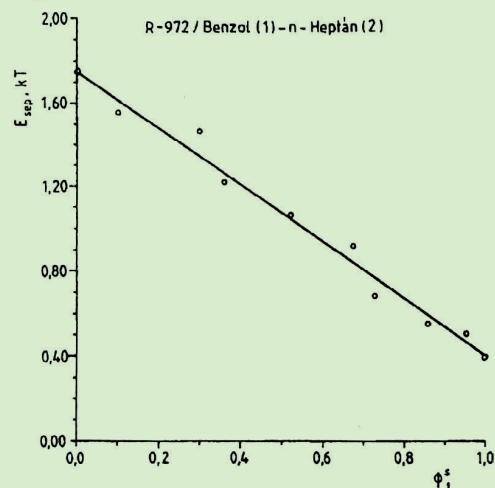
ábrából kitűnik, hogy a „felszálló” és „leszálló” folyásgörbe nem esik egybe, hisztérezis-hurkot alkot, gyenge tixotrópia mutatkozik. A teljes elegy sorozatban az aeroszil szuszpenziók a folyásgörbék sorozatát adják, amelyek közül a jellegzeteseket az 1b. ábrán mutatjuk be. A teljes elegyedési sorban nem-newtoni viselkedést tapasztalunk, a nyírófeszültség nem lineárisan növekszik a sebességgrádienssel. Igen kis nyírásebesség esetén látványos rugalmas feszültség mutatkozik, ennél nagyobb értékeknél pszeudoplasztikus a viselkedés.

A Bingham-féle összefüggést, $\tau = \tau_B + \eta_{pl}\dot{\gamma}$ felhasználva kiszámíthatjuk a folyásgörbékéből az η_{pl} plastikus viszkozitást és a τ_B Bingham-féle folyáshatárt [43].



2. ábra. Az aeroszil szuszpenziók Bingham-féle folyáshatára a teljes elegyedési sorozatban

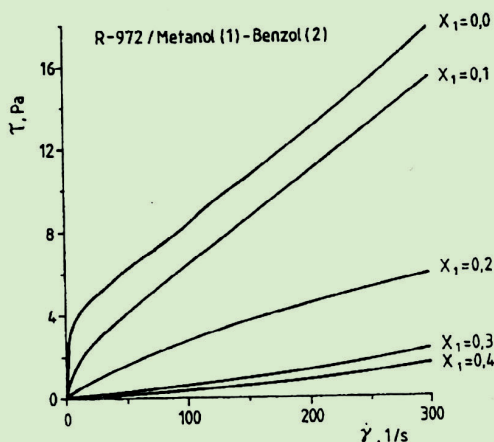
A 2. ábra a τ_B folyáshatár változását mutatja a benzol móltörtjének növekedése függvényében. Mivel a folyáshatár a részecskék közötti kölcsönhatásra jellemző érték (1. a (6) egyenletet), megállapítható, hogy az elegyek összetétele jelentősen befolyásolja a szilikarészecskék aggregációját és a benzol mennyiségének növekedésével csökken az aggregátumok mérete, azaz a részecskék közötti adhézió kisebb lesz, ami a stabilitás növekedését jelenti.



3. ábra. A szeparációs energia változása a határfelületi rétegben lévő benzol mennyiségével

Ha a szeparációs energiát az adszorpciós mérésekből számítható Φ_1^a határfelületi rétegösszetétel függvényében adjuk meg (l. a (10) egyenletet) a 3. ábrából kitűnik, hogy a folyáshatár nagyságát az adszorpciós rétegben felhalmozódott benzol mennyisége határozza meg azzal, hogy feldúsulása az adszorpciós rétegben csökkenti a rések közötti vonzást.

A metanol(1)–benzol(2) elegyekben a teljes elegyedési sorban különböző koncentrációjú R-972 hidrofób aeroszil diszperziókat vizsgáltunk, melyek közül a 8 g/100 cm³ töménységűt választottuk ki részletes elemzésre.

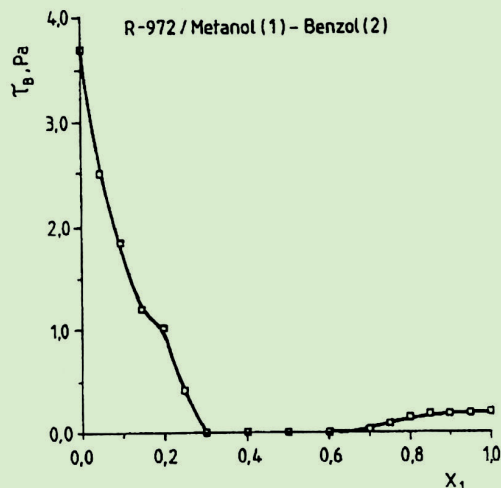


4. ábra. Az R-972 aeroszil diszperziók jellegzetes folyásgörbéi különböző metanol(1)–benzol(2) elegyekben

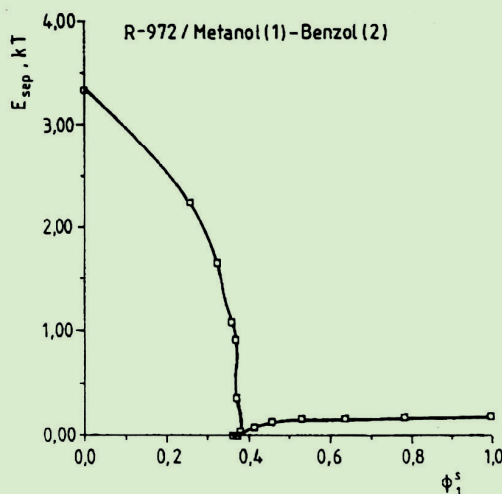
A 4. ábrán az aeroszil diszperziók folyásgörbéit vizsgálva kitűnik, hogy tiszta benzolban legnagyobb a plasztikus viszkozitás és a Bingham-féle folyáshatár értéke, és a metanol mennyiségének növekedése ezen jellemzők csökkenését okozza. Az 5. ábráról láthatjuk, hogy a Bingham-féle folyáshatár a teljes elegyedési sorban minimumgörbe szerint változik és már kis mennyiségű metanol is jelentősen csökkenti a τ_B folyáshatárt. Az $x_1 = 0,3 - 0,6$ móltörttartományban nem észlelhető az adott szuszpenziótöménységnél folyáshatár, tehát newtoni viselkedést tapasztalunk, ami a szilárd részecskék közötti kölcsönhatások minimumára utal.

Miután eredményeink szerint a részecske/részecske kölcsönhatásokat illetően az adszorpciós réteg összetétele döntő szerepet játszik, Φ_1^a függvényében is vizsgáljuk meg a τ_B Bingham-féle folyáshatár változását. A 6. ábráról kitűnik, hogy a Φ_1^a , azaz a metanol mennyiségének adszorpciós rétegbeli változásával a B folyáshatár rohamosan csökken a $\Phi_1^a = 0 - 0,37$ tartományban, majd zérussá válik. Megállapítható, hogy a további benzolkiszorítás (azaz metanol-feldúsulás) kis mértékű folyáshatár-növekedést eredményez. Így a részecskék szétválasztásához szükséges E_{SEP} szeparációs energia egy közbülső összetétel-tartományban zérusra csökken. Az ábra kifejezi, hogy a metanol határrétegbeli mennyiségének változása hogyan befolyásolja a két részecske szeparációjához szükséges energiát.

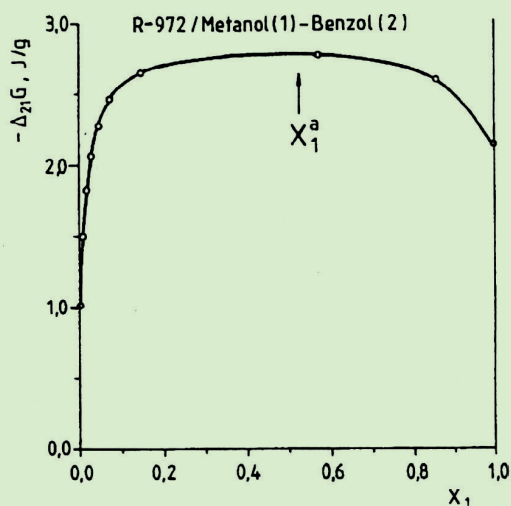
Az adszorpciós többletízotermákból a (11) egyenlet alapján $\Delta_{21}G$ adszorpciós nedvesítési folyamatot kísérő



5. ábra. A hidrofób aeroszil diszperziók Bingham-féle folyáshatára a teljes elegyedési sorozatban

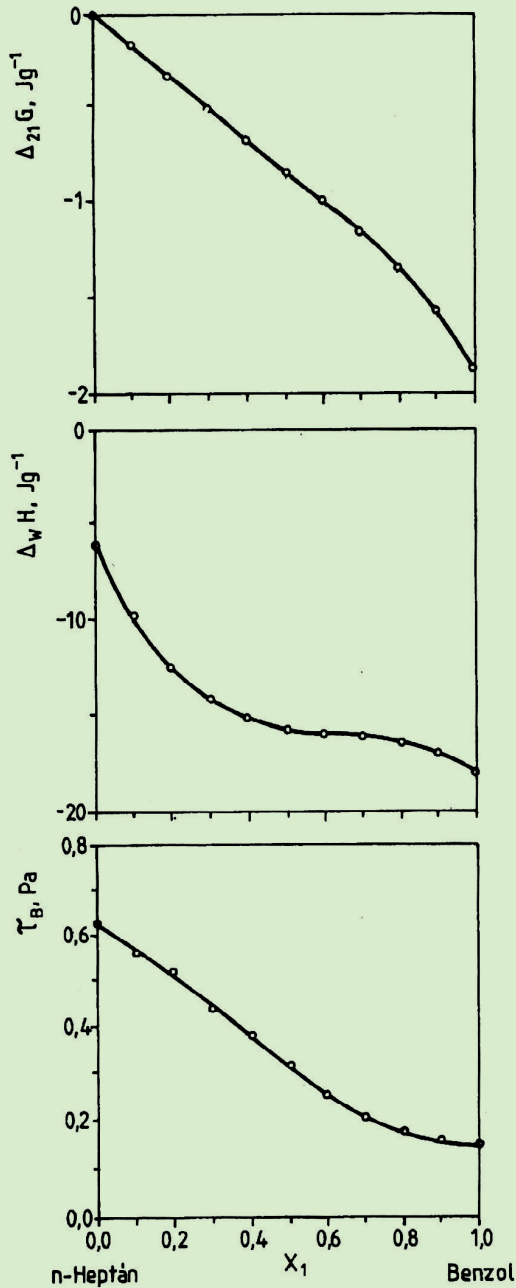


6. ábra. A szeparációs energia változása a határfelületi rétegben lévő metanol mennyiségével

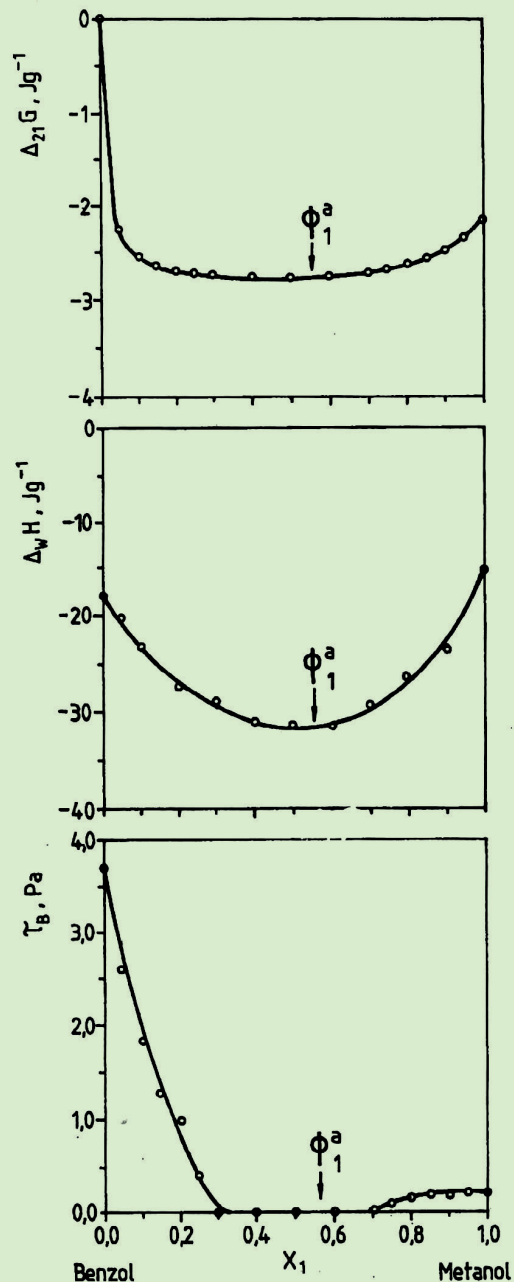


7. ábra. A többlet-szabadenergia változása a részecskék felületén metanol(1)–benzol(2) elegyekben (x_1^a : azeotrop összetétel)

többlet-szabadentalpia változást a 7. ábrán ábrázoltuk. A $\Delta_{21}G = f(x_1)$ függvény szélsőértéke az x_1^a azeotrop



8a. ábra. A reológiai tulajdonságok (τ_B) és a termodinamikai adatok ($\Delta_{21}G$ és Δ_wH) együttes változásának bemutatása benzol(1)–n-heptán(2) elegysorban



8b. ábra. A reológiai tulajdonságok (τ_B) és a termodinamikai adatok ($\Delta_{21}G$ és Δ_wH) együttes változásának bemutatása metanol(1)–benzol(2) elegysorban.

Az ábrán a Φ_1^a azeotrop összetétel környezete a $\Delta_{21}G$ és Δ_wH termodinamikai potenciálfüggvények minimumát és a maximális kolloid stabilitást jelenti.

összetételnél van. Az azeotropos összetétel után a szabadenergia kis mértékben csökken, ami τ_B csekély növekedését eredményezi.

A benzol–n-heptán elegypárnál a $\Delta_{21}G$ szabadentalpia függvény monoton csökken a benzol adszorpciójának növekedésével (8a. ábra). Ha a $\Delta_wH = f(x_1)$ nedvesedési entalpia-izotermákat összevetjük a szabadentalpia függvényekkel, akkor megállapíthatjuk, hogy a nedvesedési hő is növekszik a benzol feldúsulásával a benzol–n-heptán rendszernél és benzolban jelentékeny

a szilárd–folyadék kölcsönhatás energiája. Metanol–benzol elegysorban a nedvesedés tovább javul a metanol-adagolás miatt és $x_1 = 0,4-0,6$ tartományban közbülső minimuma van a metanol–benzol rendszerben (8b. ábra). Ha tehát a nedvesedésre vonatkozó termodinamikai adatokat összevetjük a reológiai mérésekkel (8. ábra), megállapítható a párhuzamosság az adszorpciós réteg szerkezetének, összetételének és a nedvesedésnek a döntő befolyása a szuszpenzió részecskéi közötti kölcsönhatásokra. Kiemelkedő a metanol–benzol rend-

szernél az $x_1 = 0,4 - 0,6$ összetétel-tartomány, ahol mindhárom függvény minimuma a rendszer legstabilabb állapotát jelenti.

Az optikai diszperziós mérések alapján a Hamaker-állandókat meghatároztuk mindkét elegy-sorban. A közege vonatkozó (A_m) és az adszorpciós rétegre ($A_{I,s}$) vonatkozó állandók értéke jelentősen eltér egymástól (9. ábra), így a $V_A = f(h)$ potenciálfüggvényt jelentékeny mértékben befolyásolják.

Ha a vonzási potenciálokat az adott elegyekben lévő t^s rétegvastagsággal és $A_{I,s}$ és A_m Hamaker-állandókkal számítjuk, akkor benzol- n -heptán elegy-sorban 0,1 nm konstans részecske-részecske távolságnál a benzol nedvesítő hatása a vonzási potenciált csökkenti, teljes összhangban a termodinamikai megfontolásainkkal. A metanol-benzol elegypárnál az $x_1 = 0,4 - 0,6$ tartományban a vonzási potenciálfüggvényből is számítható a minimális vonzási effektus a részecskék között, ami teljesen megegyezik a szuszpenzió newtoni folyási tulajdonságainak megjelenésével és a termodinamikai potenciálfüggvények minimumával.

IRODALOM

- [1] Wang Meng, Jiao — Vidal, A. — Papierer, E. — Donnet, J. B.: Colloid Surfaces, 40, 279 (1989).
- [2] Lee, G. — Rupprecht, H.: J. Colloid Interface Sci., 105, 257 (1985).
- [3] Lee, G. — Murray, S. — Rupprecht, H.: Colloid Polymer Sci., 265, 535 (1987).
- [4] Heath, D. — Tadros, Th. F.: J. Colloid Interface Sci., 93, 320 (1983).
- [5] Einstein, A.: Ann. Physik, 19, 298 (1906); Ann. Physik, 34, 591 (1911).
- [6] Gouth, Simha: Kolloid Z., 74, 266 (1936).
- [7] Eilers, H.: Kolloid Z., 97, 913 (1941).
- [8] Rinkman, H. C.: J. Chem. Phys., 20, 571 (1952).
- [9] Mooney, M. J.: J. Colloid Sci., 6, 162 (1951).
- [10] Krieger, J. M.: Adv. Colloid Interface Sci., 9, 111 (1972).
- [11] Firth, B. A.: Ph. D. thesis, Sydney Univ., Sydney (1975).
- [12] Firth, B. A. — Neville, P. G. — Hunter, R. J.: J. Colloid Interface Sci., 49, 214 (1974).
- [13] Michaels, A. S. — Bolger, J. D.: Ind Eng. Chem. Fundls, 1, 153 (1962).
- [14] Hunter, R. J. — Nicol, S. K.: J. Colloid Interface Sci., 28, 251 (1968).
- [15] Friend, J. P. — Hunter, R. J.: J. Colloid Interface Sci., 37, 548 (1971).
- [16] Goodeve, G. F.: Trans. Faraday Soc., 35, 342 (1939).
- [17] Gillespie, T.: J. Colloid Sci., 15, 219 (1960).
- [18] Firth, B. A. — Hunter, R. J.: J. Colloid Interface Sci., 57, 248 (1976).
- [19] Firth, B. A.: J. Colloid Interface Sci., 57, 257 (1976).
- [20] Firth, B. A. — Hunter, R. J.: J. Colloid Interface Sci., 57, 266 (1976).
- [21] van de Ven — Hunter, R. J.: Rheol. Acta, 16, 534 (1977).
- [22] Hunter, R. J. — Frayne, J.: J. Colloid Interface Sci., 71, 30 (1979).
- [23] Hunter, R. J. — Frayne, J.: Colloid Interface Sci., 76, 107 (1980).
- [24] Hunter, R. J.: Adv. Colloid Interface Sci., 17, 197 (1982).
- [25] Schay G. — Nagy, L. G.: J. Colloid Interface Sci., 38, 302 (1972).
- [26] Kipling, J. J.: Adsorption from Solution on Non-Electrolytes, Academic Press, London, New York, 58 pp. (1965).
- [27] Schay, G.: Proc. Int. Symp. Surface Area Determination (Ed.: Everett D. H. — Ottewill R. H.), Butterworths, London, 273 pp. (1970).
- [28] Aerosil. Gruerdlangen Und Anwendungen, DEGUSSA (1967).
- [29] Tadros, Th. F.: Progress in Colloid and Polymer Sci., 79, 120 (1989).
- [30] Dékány I.: Farbe und Lack, 94, 103 (1988).
- [31] Everett, D. H.: Trans. Faraday Soc., 60 1803 (1964); 61, 2478 (1965).
- [32] Everett, D. H.: in Colloid Science, Vol. 3, p. 66. Chem. Soc., London (1979).
- [33] Dékány I. — Zsednai Á. — Nagy L. Gy. — László K.: Magy. Kém. Folyóirat 93, 400 (1987).
- [34] Dékány I. — Zsednai Á. — László K. — Nagy L. G.: Colloid and Surfaces 23, 42 (1987).
- [35] Dékány I. — Szántó F. — Nagy L. G.: J. Colloid Interface Sci., 109, 376 (1986).
- [36] Gregory, J.: Adv. Colloid Interface Sci., 2, 396 (1969).
- [37] Tabor, D. — Winterton, R. H. R.: Proc. R. Soc. LONDON, Ser. A, 312, 435 (1969).
- [38] Born, M. — Wolf, E.: Principles of Optics, 6th edn. (corrected), Pergamon, Oxford (1989).
- [39] Hamaker, H. C.: Physica, 4, 1058 (1937).
- [40] Vold, M. J.: J. Colloid Sci., 16, 1 (1961).
- [41] Osmond, D. W. J. — Vincent, B. — Waite F. A.: J. Colloid Interface Sci., 42, 262 (1973).
- [42] Vincent, B.: J. Colloid Interface Sci., 42, 270 (1973).

Az irodalomgyűjtés lezárva: 1996. január

ÖSSZEFOGLALÁS

Dékány Imre: Adszorpció és stabilitás organikus biner elegyekben

Hidrofóbizált aeroszil diszperziók reológiai tulajdonságait, nedvesedését és a közeg adszorpcióját tanulmányoztuk benzol- n -heptán és metanol-benzol elegyben és jellemeztük a diszpergált részecskék közötti kölcsönhatásokat. Meghatároztuk az adszorpciós többletizotermát is, hogy megállapíthassuk a biner elegyben diszpergált részecskék felületén az adszorpciós réteg összetételét. Összefüggést találtunk a szuszpenzió szerkezetképzésére jellemző reológiai paraméterek és az adszorpciós réteg összetétele között. Az adszorpciós és nedvesedési termodinamikai adatok birtokában a részecske-folyadék és a részecske-részecske kölcsönhatásokat tanulmányoztuk a hidrofób SiO_2 diszperziók stabilitásának egzakt leírására.

[Magy. Kém. Lapja, 51, 357 (1996)]

SUMMARY

I. Dékány: Adsorption and Stability on Organic Binary Liquid Mixtures

The rheological properties and the adsorption and wetting of dispersion medium was investigated on hydrophobic silica particles in metanol-benzene and benzene- n -heptane mixtures. The interparticle interaction was also investigated. Adsorption excess isotherms were determined to calculate the composition of the adsorption layer on the surface of solid particle. A connection could be established a connection between the rheological parameters and the composition of the adsorbed layer. By knowing the thermodynamic data of adsorption and wetting the particle-liquid and interparticle interaction were calculated to describe the stability of hydrophobic SiO_2 dispersions.

Kolloidkémiai iskolák

Az előző oldalakon szereplő dolgozat legfontosabb mondanivalója az organikus közegű kolloid diszperz rendszerek stabilitásához kapcsolódik. A cikkben magyarul összefoglalt eredmények a két nagy hazai kolloidkémiai iskola irányának és szemléletének összekapcsolása révén születhettek meg.

Már az 1930-as években ismert volt az Ostwald–Buzágh-féle kontinuitási elv, amely szerint a részecske stabilitását a közeghez való folytonos illeszkedése határozza meg. A közeg ugyanis csak abban az esetben tud harmonikusan illeszkedni a részecskékhez, illetve a részecskék a közeghez, ha az eltérő polaritású szilárd részecskék (általában szerves kolloid részecskék, pl. oxidok) felületét módosítjuk. A szerves folyadék polarítására optimált felületi funkcionálizálást kell tehát megvalósítani. A határfelületi adszorpció mennyiségi és termodinamikai sajátságaira irányuló szisztematikus kísérleti munka eredményei alapján meg lehetett határozni azokat a termodinamikai állapotfüggvényeket, amelyekkel lehetőség nyílt az organikus közegű diszperz rendszerek stabilitásának kvantitatív leírására. Az eredmények alapján számítani tudták a részecskék közt ható kölcsönhatások potenciál-függvényeit, amelyek lényegében a részecskék között működő adhéziós erőket jellemzik. A számításoknál figyelembe vették az adszorpciós réteg vastagságának elegyösszetétel-függését. Az elegyösszetétel változtatásával meghatározhatóvá vált az optimális polaritás, amely lehetővé tette a rendszer maximális stabilitását, megakadályozva a részecskék koagulációját. A részecskék szeparációs energiájának számításához vizsgálták a kolloid diszperziók reológiai tulajdonságait és az ún. pszeudoplasztikus folyásgörbékből meghatározták a Bingham-féle folyáshatárt.

Dékány Imre és munkatársai már a 70-es években szoros kutatási együttműködést valósítottak meg a BME Fizikai Kémia Tanszékén a Schay Géza és Nagy Lajos György nevéhez kötődő adszorpciós iskolával. A szilárd/folyadék határfelületi adszorpció alapvető összefüggéseinek felhasználásával különböző polaritású komponensekből álló kétkomponensű elegyekben (pl. benzol-heptán) elegyadszorpciós többletízterméket határoztak meg. Ezekből számították az adszorpciós kapacitást, az adszorpciós réteg térfogatát, a határfelületi réteg összetételét. Az adszorpciós izotermák ismeretében a Gibbs-egyenlet alapján számítani

tudták az adszorpcióra vonatkozó határfelületi nedvesedés szabadentalpiáját a vizsgált elegyek esetén. Ugyanezen elegysorokban mikrokaloriméterrel megmérték az immerziós nedvesedési entalpiákat. A nedvesedési hő birtokában szintén termodinamikai állapotfüggvényekkel jellemezni tudták az optimális stabilitásra vonatkozó folyadékösszetétel-tartományt. Ez kétkomponensű elegyek esetén az adszorpciós azeotróppont környezetében van. Ennek alapján megállapíthatták, hogy a maximális kolloidstabilitás biner elegyekben az entalpia- és szabadentalpia-függvények szélsőértékeinél található. A polarizálhatóság ismeretében számított Hamaker-állandók értékeiből és az ezek alapján meghatározható vonzási potenciálok szerint az azeotróp összetétel-tartományban a legkisebb a részecskék közötti adhézió tekintettel a minimális vonzási potenciál értékekre.

A megfelelő polaritású oldószerkomponensek kiválasztásával az adszorpciós, valamint termodinamikai adatok ismeretében tehát lehetséges a szerves folyadékokban diszpergált és funkcionálizált felületű kolloid részecskék stabilitásának szabályozása (vagy adott közeg esetén a stabilitáshoz szükséges funkcionálizálás „megtervezése”).

Dékány Imre, László Krisztina



Dékány Imre 1970-ben került a József Attila/Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékére, amelyet 1989-től ő irányított. 2009-ben megalapította a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékot, melynek 2011-ig vezetője volt. 2007 óta az MTA rendes tagja.

Tudományos munkásságát a határfelületi termodinamika, a diszperz rendszerek stabilitása, a 90-es évek elejétől az anyagtudomány és a nanoszerkezetű anyagok kutatása

területén is a hazai és a nemzetközi elismertség jellemezte. A szilárd-folyadék határfelületek és a nanodiszperz rendszerek kutatásával kapcsolatos eredményeit tartja a legfontosabbnak. Alapkutatási eredményei a polgári és a katonai védelem, valamint a gyógyszeripar területén is hasznosíthatók, amiről szabadalmi tanúsokodnak. Jelenleg a MOL Nyrt. megbízásával kutatásokat irányít a kőolaj EOR-módszerekkel való kitermelése céljából.

2010-től egyetemi tanárnak nevezték ki Szegeden az ÁOK Orvosi Vegytan Tanszékére is, ahol az MTA–SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportot vezette.

A JATE tudományos rektorhelyetteseként szervezte az egyetem doktori képzésének akkreditációját, majd az SZTE tudományos rektorhelyetteseként koordinálta az egyetem innovációs munkáját is, és megszervezte az SZTE Innovációs Igazgatóságát. Az IUPAC kolloidkémiai bizottságának két évig a titkára volt. 2016 óta az SZTE két karának emeritus professzora.

Munkáját számos díjjal ismerték el, kiemelnénk a Széchenyi-díjat, a Magyar Érdemrend Középkeresztje polgári tagozata és a Mestertanár kitüntetését. 2021-ben Jedlik Ányos-díjat kapott és elnyerte a Szegedért Alapítvány Fődíját.

Dékány Imre, Nagy Lajos György és László Krisztina Szegeden, Szántó Ferenc kolloidkémikus emléktáblájának avatásán (1995)

