

Colloïdale dispersies opgevat als Supramoleculaire vloeistoffen

(A. Vrij, C. G. de Kruif en H. N. W. Lekkerkerker, Van 't Hoff laboratorium voor fysische en colloïdchemie, R.U. Utrecht)

De compressibiliteit van een verdund gas kan men volgens de ideale gaswet schrijven als:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{kT} \tag{1}$$

waarin k de constante van Boltzmann, T de absolute temperatuur en ρ de aantalconcentratie is. Een volkomen analoge uitdrukking is geldig voor een verdunde suspensie van colloïdale deeltjes. Het enige verschil is dat P dan moet staan voor osmotische druk. Uitdrukking (1) is dan een expressie van de wet van Van 't Hoff voor de osmotische druk. Dat 'ideale' gedrag verdwijnt bij toenemende concentratie. De osmotische druk wordt niet langer meer beschreven door de grenswet (1) maar volgt uit de zogenaamde viriaalontwikkeling voor P ;

$$P = kT (\rho + B\rho^2 + \dots) \tag{2a}$$

of

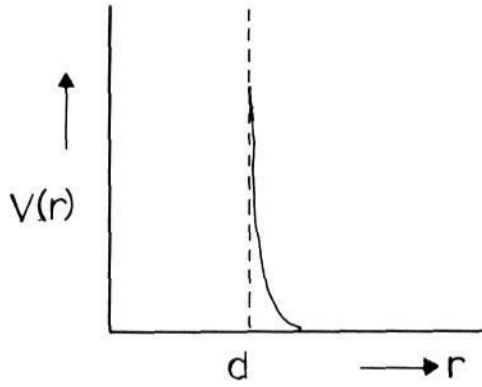
$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{kT(1 + 2B\rho + \dots)} \tag{2b}$$

De factor B is de tweede viriaalcoëfficiënt en beschrijft de wisselwerking tussen 2 moleculen of colloïdale deeltjes. Voor B geldt:

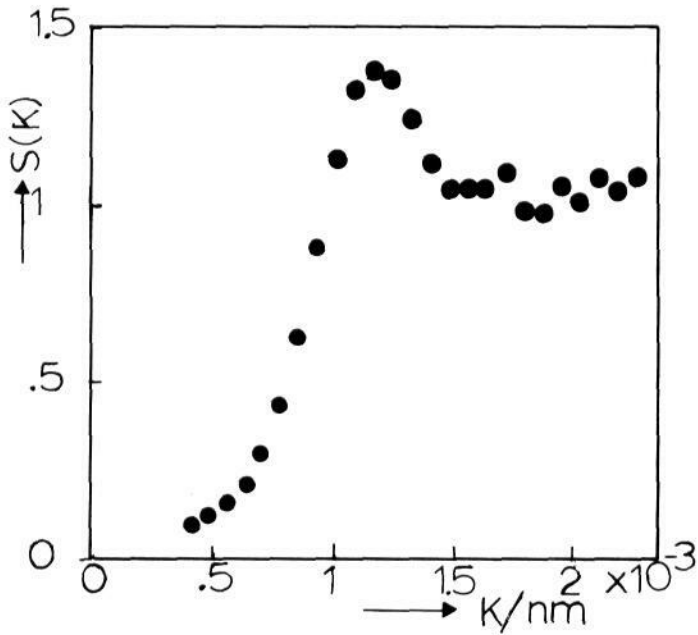
$$B = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{V(r)}{kT}}\right) r^2 dr \tag{3}$$

In deze formule is $V(r)$ de zogenaamde paarpotentiaal welke staat voor de arbeid die verricht moet worden om twee deeltjes uit het oneindige naar een onderlinge afstand r te brengen. Analooq zijn hogere viriaalcoëfficiënten te definiëren die meerdeeltjesinteracties beschrijven.

De wisselwerkingen hebben tot gevolg dat er in de suspensie een zekere statistische ordening van de colloïdale deeltjes gaat optreden. Bij een verdunde suspensie strekt die ordening zich slechts over een klein aantal (colloïdale) diameters uit maar wel des te verder naar mate de potentiaal $V(r)$ verder reikend is en ook naarmate de deeltjesconcentratie hoger wordt. Bij een $V(r)$ die alleen een repulsieve component bevat (zie figuur 1) treedt bij zeer hoge concentratie zelfs kristalvorming op: er ontstaan bolstapelingen die ordening vertonen over vele deeltjesdiameters. Zulke stapelingen zijn door ons waargenomen met monodisperse silicadeeltjes¹ (zie later).



Figuur 1 Sterk repulsieve interactiepotentiaal van twee colloïdale deeltjes. Het gestippelde limietgeval is de zogenaamde harde-bollenpotentiaal.



Figuur 2 Structuurfactor van een sterische gestabiliseerde silicadispersie (ESS2); concentratie is 0.37 gr/ml in cyclohexaan.

Een belangrijk verschil met een moleculair systeem is het dynamische gedrag van een colloïdale dispersie. In tegenstelling tot een verdicht gas, kan de beweging van een gedispergeerd deeltje die van een ander beïnvloeden zonder dat de deeltjes direct contact maken. Immers in dispersies wordt de kinetische energie van de colloïdale deeltjes overgedragen aan oplosmiddelmoleculen, die deze energie op hun beurt weer kunnen doorgeven aan andere colloïdale deeltjes.

Deze doorgeef functie hangt natuurlijk weer af van de onderlinge afstand van de colloïdale deeltjes in de suspensie en dus van hun concentratie. Elk colloïdaal deeltje heeft zo een hydrodynamische invloedssfeer om zich heen. Men kan zich voorstellen dat er hydrodynamische interacties optreden als deze hydrodynamische invloedssferen van de colloïdale deeltjes elkaar overlappen. De wisselwerkingen die $V(r)$ beschrijven zijn het gevolg van specifieke deeltjes (oppervlakte)eigenschappen (in combinatie met het oplosmiddel). Dit kunnen zijn: elektrische lading, Van der Waals-London wisselwerkingen, zogenaamde sterische interacties, etcetera.

Deze wisselwerkingen komen – in tegenstelling tot de hydrodynamische wisselwerkingen – ook tot uiting in de statische eigenschappen van de dispersie. In het dynamische gedrag evenwel spelen beide wisselwerkingen een rol. Een van de belangwekkende aspecten van de colloïdchemie is, dat vooral de statische interacties, dus de $V(r)$, sterk gevarieerd kunnen worden. In polaire oplosmiddelen kan men de reikwijdte van de elektrische kracht eenvoudig variëren door de ionensterkte van de dispersie aan te passen. In apolaire oplosmiddelen dient men de colloïdale deeltjes 'sterisch' te stabiliseren. Dit geschiedt door ketenmoleculen chemisch of fysisch aan het deeltjesoppervlak te hechten. Oppervlaktebezetting, ketenlengte en oplosmiddelkwaliteit zijn dan de parameters die van invloed zijn op de reikwijdte van de statische invloedssfeer. Bij een stabiele dispersie zal de afstotende werking van ketens of elektrische lading de immer aanwezige vanderwaalsaanrekening tussen de deeltjes ruimschoots overtreffen.

In het Van 't Hoff-Laboratorium zijn we vooral geïnteresseerd in dispersies in apolair solvent. Dit hangt samen met het gebruik van lichtverstrooiingstechnieken, die voor colloïdale systemen met deeltjesafmetingen in de orde van grootte van de golflengte van zichtbaar licht. Voor kleinere deeltjes wordt kleine-hoek-röntgen- en neutronenverstrooiing toegepast. Kleine-hoekneutronenverstrooiingsexperimenten worden door ons verricht (in EEG-verband) aan het Instituut Laue Langevin in Grenoble. Een recent resultaat staat in figuur 2.

In een verstrooiingsexperiment wordt de verstrooide intensiteit (fotonen of neutronenflux) $I(K)$ gemeten als functie van de strooivector K die samenhangt met de strooihoek θ ($K = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$). Bij kleine-hoekverstrooiingsexperimenten is θ maximaal enkele graden.

De $I(K)$ is evenredig met de zogenaamde statische structuurfactor $S(K)$, die samenhangt met de radiële distributiefunctie $g(r)$, voor bolsymmetrische wisselwerkingen via

$$S(K) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 [g(r)-1] \frac{\sin Kr}{Kr} dr \quad (4)$$

De radiële distributiefunctie geeft aan wat de kansdichtheid is dat er zich een deeltje op afstand r van een ander deeltje in $r = 0$ bevindt. Naarmate de concentratie toeneemt zal $g(r)$ een zekere 'structuur' gaan vertonen, die aangeeft dat er ordening op-

treedt. De verstrooiing bij $K \rightarrow 0$ vertoont een relatie met osmotische metingen, weergegeven in vergelijking (2a,b). Er geldt namelijk

$$kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = S(K \rightarrow 0) \quad (5)$$

(Men kan $S(K)$ ook als een gegeneraliseerde osmotische compressibiliteit opvatten.)

Het is voor fundamenteel 'structuuronderzoek' van colloïdale wisselwerkingen van belang uit te gaan van goed gekarakteriseerde modelsystemen. Een van de door ons ontwikkelde systemen bestaat uit SiO_2 -deeltjes in niet-polair organisch oplosmiddel. De deeltjesstraal kan nu gekozen worden tussen 30 en 300 nm. De bereiding van de deeltjeskern is min of meer standaard; het aanhechten van ketens (ter stabilisering) aan het oppervlak is nog steeds in volle ontwikkeling. De experimentele resultaten, zoals lichtverstrooiing (vergelijking 5), laten zich over een groot concentratiegebied (tot 50 volume procent) uitstekend beschrijven door een 'harde bol' – met andere woorden een $V(r)$ die bij $r = \text{diameter}$ van de deeltjes ineens sterk stijgt (zie figuur 1). Als modeldeeltjes zijn de silicadeeltjes dan ook geslaagd te noemen (zie ook verderop). Thans wordt vooral aandacht besteed aan de hechting van verschillende typen ketens (lang of kort, chemi- of fysisorptie) aan het silicaoppervlak en aan de invloed van het oplosmiddel op de interacties (zie ook verderop).

De theoretische resultaten van harde-bolwisselwerkingen (vertaald in de structuurfactor) zijn nu goed bekend, mede dankzij computersimulaties. Dat geldt ook voor polydisperse systemen dat wil zeggen deeltjes met een statistische verdeling in 'harde-bol'diameters. Hieraan werd door ons theoretisch onderzoek gedaan en simulaties in de groep van Frenkel ter vergelijking². Deze resultaten worden nu vergeleken met onder andere de kleine-hoekneutronenverstrooiing van silicadeeltjes met een diameterstandaarddeviatie van 10-20%. Theorieën en computersimulaties wijzen op een 'vloeistof-vast'overgang bij een 'harde-bol'volumefractie van ongeveer 50%. Dit fenomeen kunnen wij ook waarnemen aan silicadispersies. Verder onderzoek naar dit zeer interessante fenomeen vindt nu plaats onder andere naar de snelheid van de vorming van deze 'supramoleculaire' kristallen.

Lyofiele silicadispersies gedragen zich niet altijd als 'harde-bol'systemen. Waar zij dat wel doen in cyclohexaan doen zij dat bijvoorbeeld niet in toluen. Afkoelen van de dispersie beneden 10°C heeft fasenscheiding tot gevolg, wat wijst op aantrekkende krachten tussen de deeltjes. Dat blijkt ook al uit turbiditeit- en sedimentatie-experimenten boven 10°C . Het hele fenomeen doet denken aan de gas-vloeistofovergang. Dit gedrag is nog slechts summier bestudeerd. Wel bestaat de trend dat grotere verschillen in chemische bouw van de oppervlakteketens en oplosmiddelmoleculen eerder fasenscheiding veroorzaakt.

Het dynamische gedrag is wezenlijk complexer van aard dan het statische. Grootheden die gemeten worden zijn onder andere de collectieve diffusiecoëfficiënt en de zelfdiffusiecoëfficiënt, bij korte en bij lange tijden. (In het algemeen is een 'schaallengte-afhankelijke' diffusiecoëfficiënt te definiëren: $D(K)$.) Zo blijkt bijvoorbeeld de collectieve diffusiecoëfficiënt – die een maat is voor de collectieve mobiliteit van deeltjes die alle in dezelfde richting bewegen – nauwelijks concentratieafhankelijk te zijn over een groot concentratiegebied. De zelfdiffusiecoëfficiënt (of tracerdiffusiecoëfficiënt) daarentegen neemt zeer sterk af. Deze mobiliteit is die van een enkel deeltje dat zich moet 'wringen' door een zwerm van burens.

Wij konden deze diffusiecoëfficiënten beide bepalen door gebruik te maken van een nieuwe 'contrastvariatie'-techniek in de dynamische lichtverstrooiing³. Deze techniek van contrastvariatie is van dezelfde aard als de techniek van isotopensubstitutie die al lang bij de neutronendiffractie van vloeistoffen in gebruik is. Theorieën op dit gebied afkomstig van onder andere Batchelor, Felderhof en Mazur en Beenakker, konden zo getest worden.

Sinds kort wordt het onderzoek aan dynamische eigenschappen van dispersies door ons ook uitgebreid naar rheometrische technieken, gedeeltelijk tesamen met Mellema en Blom van de T.H. Twente. Dit heeft al eerste zeer interessante resultaten opgeleverd (aan onze modelsystemen) die voorheen nog niet mogelijk waren.

Colloïdale wisselwerkingen bij geconcentreerde dispersies vormen een interessant studieobject dat in de laatste jaren steeds meer belangstelling wekt bij vloeistof-theoretici en chemisch technologen. Ook voor praktische toepassingen is het van belang de wisselwerkingen kwantitatief te leren kennen. Colloïdale dispersies komen immers voor in vele praktische systemen. Men denke hierbij aan emulsies, latex-dispersies en metaaloxidedispersies voor toepassing in moderne technische keramiek. De samenstelling van zulke praktische systemen is vooralsnog te gecompliceerd om op een directe wijze voorspellingen over het gedrag te kunnen doen.

Experimenteel en theoretisch onderzoek naar modelsystemen kan hier een bijdrage geven om belangrijke kenmerken in het gedrag te verklaren⁴. In ons laboratorium hebben wij een drietal van zulke modelsystemen ter beschikking, te weten: silica-, latex- en micro-emulsiedeeltjes. Ook blijkt dat synthetische dispersies van goed gedefinieerde colloïdale deeltjes toepassing vinden bij het maken van nieuwe producten (bijvoorbeeld technische keramiek).

Referenties

1. C. G. de Kruif, P. W. Rouw, J. W. Jansen en A. Vrij, *J. de Physique*, 46, C3 (1985) 539.
2. D. Frenkel, R. J. Vos, C. G. de Kruif en A. Vrij, *J. Chem. Phys.*, (1986).
3. M. M. Kops-Werkhoven en H. M. Fijnaut, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 2242.
4. J. Kessels, Fundamenteel colloid-chemisch onderzoek als basis voor de praktijk, *Chemisch Weekblad*, dec. (1985) p. 467.