



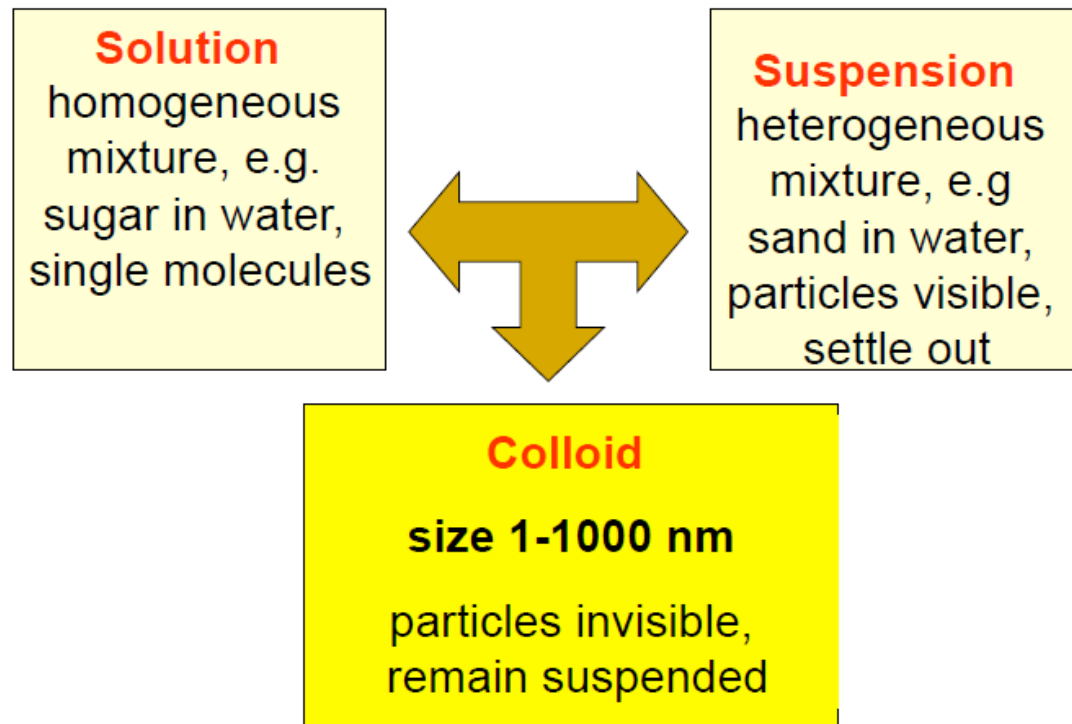
Κολλοειδή

COLLOIDS. In a paper entitled "Liquid Diffusion applied to Analysis" published in 1861 in the *Philosophical Transactions*, Thomas Graham (*q.v.*) described the results of an investigation carried out with very simple means. Aqueous solutions were placed in a cylindrical vessel the bottom of which was formed by a piece of animal membrane, like pig's bladder, or by the recently invented parchment paper, and the membrane immersed in water. The amount of dissolved substance which diffused into the outer water was determined from time to time. Graham found that the numerous substances examined fell into two classes: those which diffused in appreciable amounts and those which hardly passed through the membrane in perceptible quantities. The former were without exception substances known to crystallize from their solutions, like various salts or sugar, while the latter, among which were albumin, gum arabic or gelatin, had never been known as crystals. Graham accordingly called the first class *crystalloids* and the second class *colloids* (from *colla*, glue).

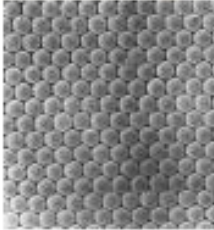


Κολλοειδή

Κολλοειδές: τα κολλοειδή είναι συστήματα διασποράς με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 1nm και 0.5μm. Βρίσκονται δηλαδή ανάμεσα στα ομογενή (μοριακά) διαλύματα και τα ετερογενή συστήματα διασποράς (αιωρήματα).



Κολλοειδή και κολλοειδείς διασπορές

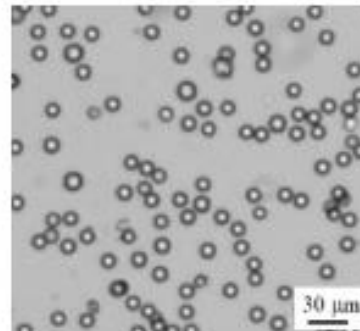
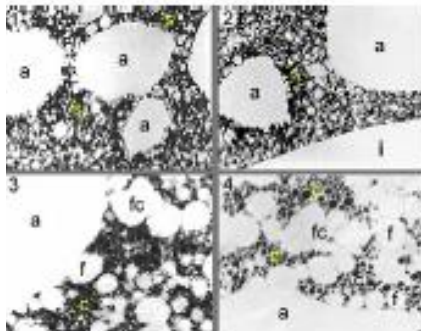


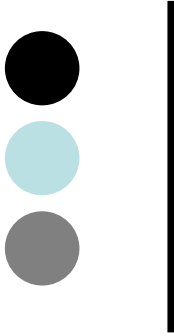
■ Colloid

- Any particle (solid, liquid, or gas) that has a linear dimension between 10^{-9} m and 10^{-6} m is considered a colloid
- Colloids can be macromolecules (e.g. proteins) or (sub-) microscopic particles such as polystyrene beads, oil droplets, etc.
- Materials in such a state of subdivision (high surface-to-volume ratio) exhibit substantial surface/interfacial phenomena

■ Colloidal systems (or colloidal dispersions)

- Microscopically heterogeneous systems characterized with the dispersion of one phase (“dispersed phase”) into another (“continuous phase”)





Κολλοειδή - ταξινόμηση

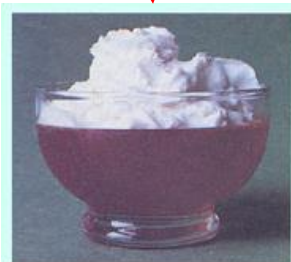
- In terms of *particle type* or molecular structure:
 - Particles, i.e., rigid bodies (gold sols, polymer latex, clays)
 - Macromolecules (proteins); The conformation of the molecule reflects the quality of the solvent
 - Molecular assemblies (micelles, micro-emulsions)
- In terms of the *physical state* of the dispersed and continuous phase (medium) :
 - Solid-liquid, liquid-gas, etc.

Ταξινόμηση Κολλοειδών



Clouds

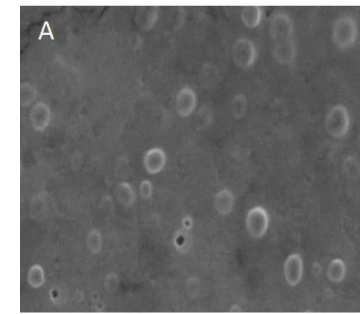
Εσωτερική φάση ή Διασπειρόμενη φάση	Εξωτερική φάση ή Μέσο διασποράς	Τεχνική ονομασία κολλοειδούς	Παράδειγμα
Υγρό	Αέριο	Υγρό λύμα	Ομίχλη
Στερεό	Αέριο	Στερεό λύμα	Καπνός
Αέριο	Υγρό	Αφρός	Πυροσβεστικός αφρός
Υγρό	Υγρό	Γαλάκτωμα	Γάλα, μαγιονέζα
Στερεό	Υγρό	Λύμα	Μπογιά, μελάνη
Αέριο	Στερεό	Στερεός αφρός	Μονωτικός αφρός
Υγρό	Στερεό	Στερεό γαλάκτωμα	Υλικό ασφαλτόστρωσης
Στερεό	Στερεό	Στερεή διασπορά	Χρυσός σε γυαλί



Gel & Foam

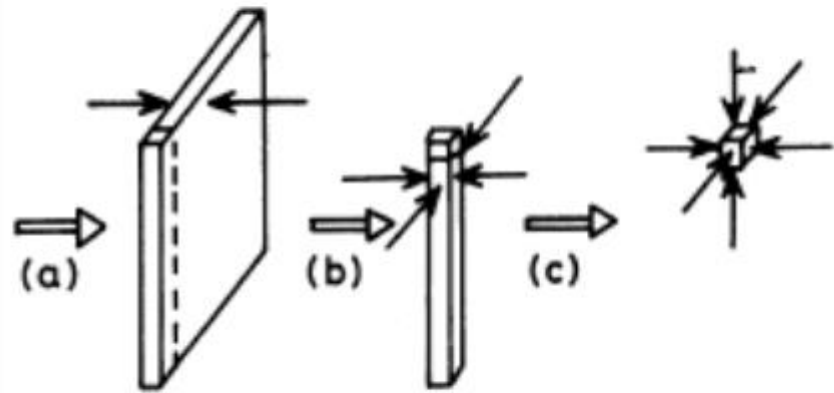
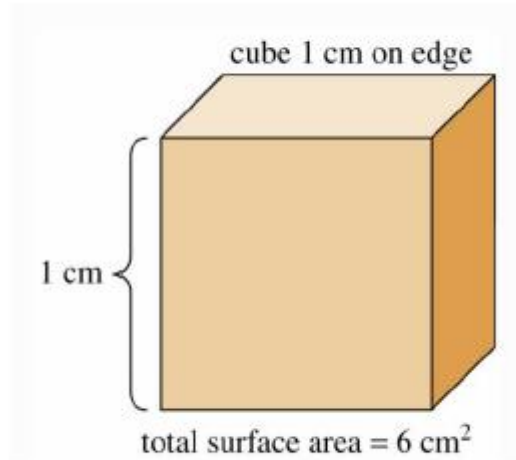


Milk

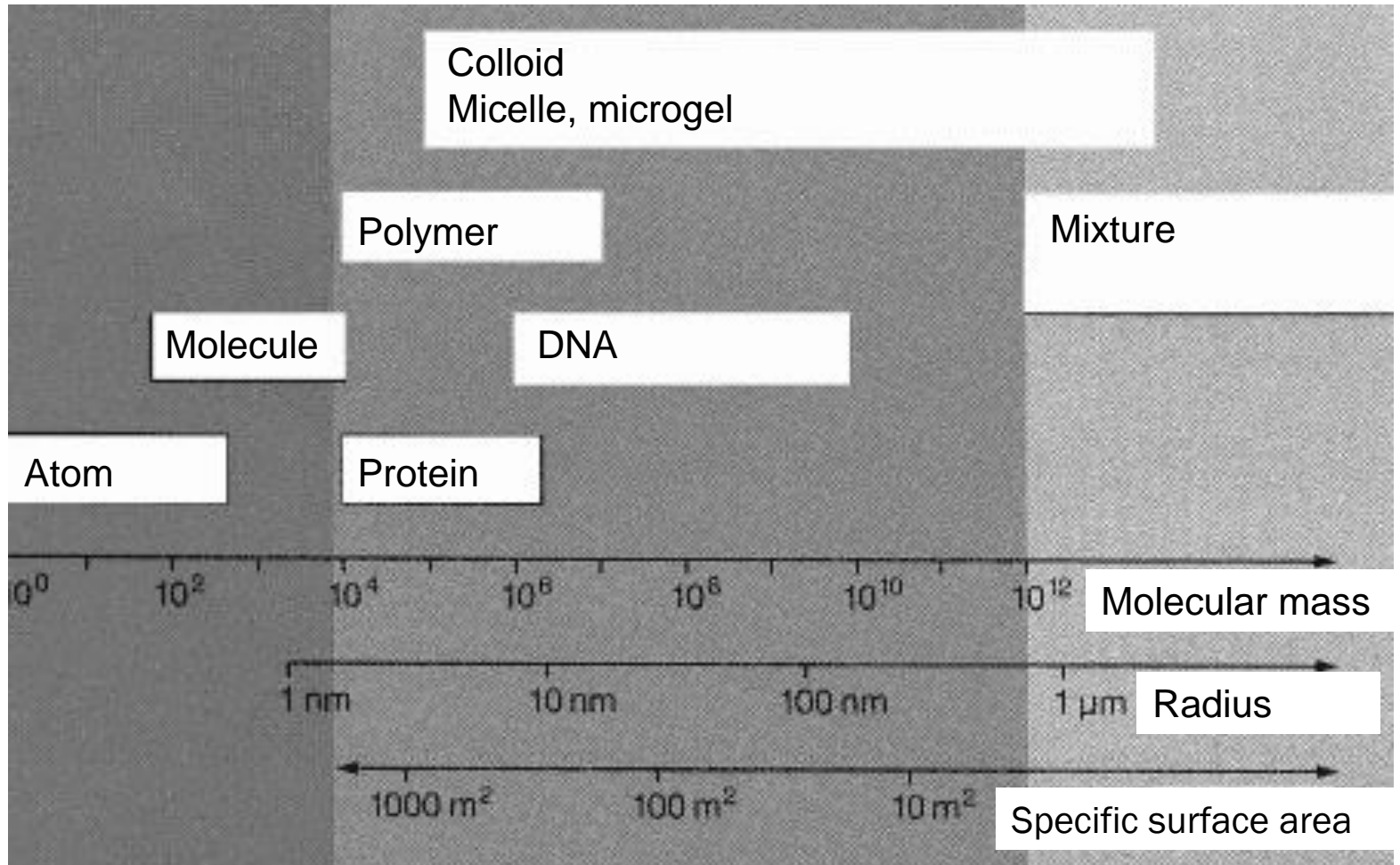


10μm

Surface Effect



Κολλοειδή - ταξινόμηση

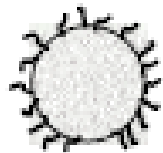


Κολλοειδείς διασπορές (στερεά σωματίδια σε υγρό)

Παραδείγματα κολλοειδών σωματιδίων

Σωματίδια με μέγεθος ~ 1-1000 nm

Σφαιρικά



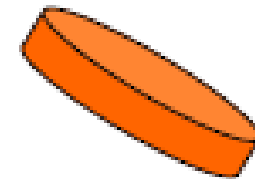
Πολυμερικά (Latex, PS, PMMA)
Πυριτικά (Silica)
Μεταλλικά (Χρυσός, TiO_2)

Ραβδωτά,
Ινώδη



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

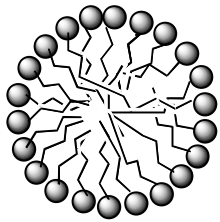
Δίσκοι,
Φυλλόμορφα



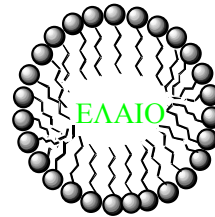
Σωματίδια Πηλού
(Clay particles),
Άργιλοι, Καολινίτης,
Μπετονίτης

Κολλοειδή συστήματα

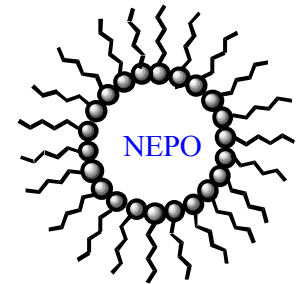
Υπερμοριακά συγκροτήματα (molecular assemblies)



μικύλλιο

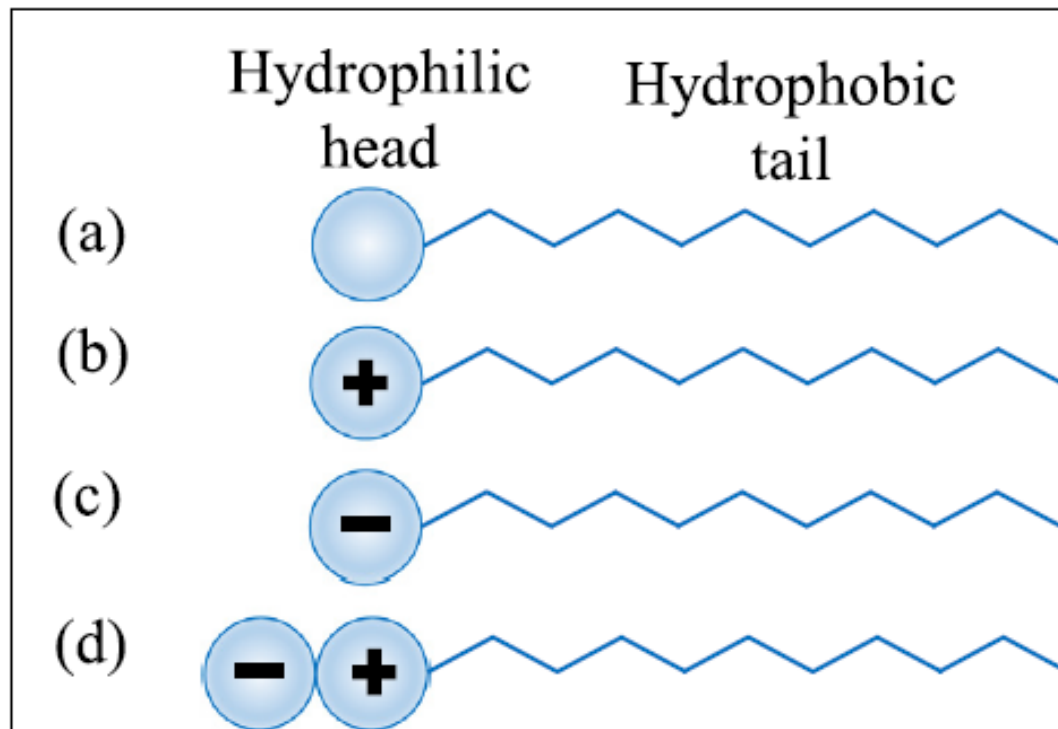
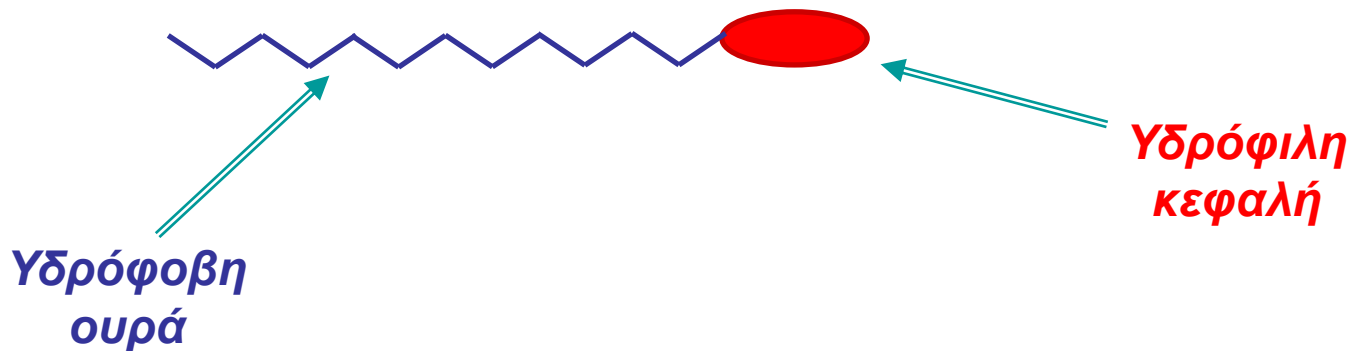


γαλάκτωμα



ανάστροφο γαλάκτωμα

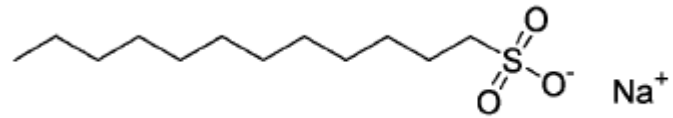
Επιφανειοδραστικές ενώσεις (surfactants)



Τυπικά παραδείγματα επιφανειοδραστικών ενώσεων

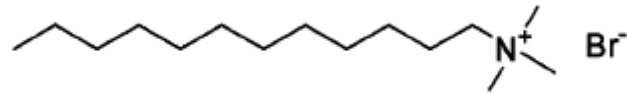
Φορτίο κεφαλής

Αρνητικό

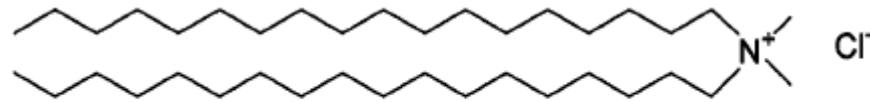


SDS

Θετικό

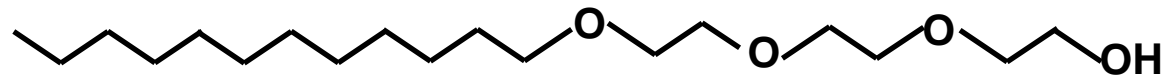


DTAB



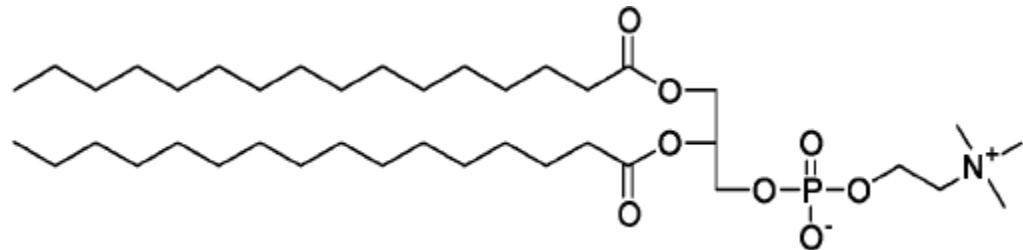
DODAC

Ουδέτερο



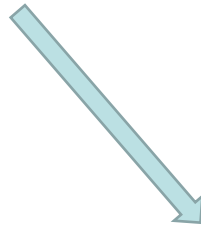
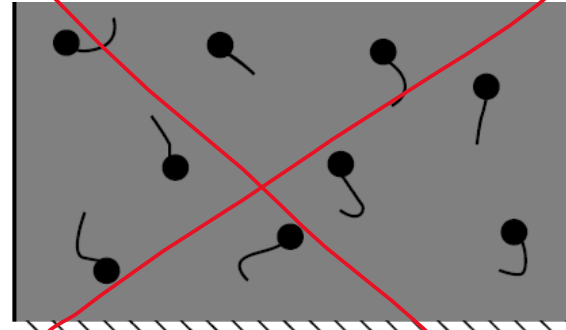
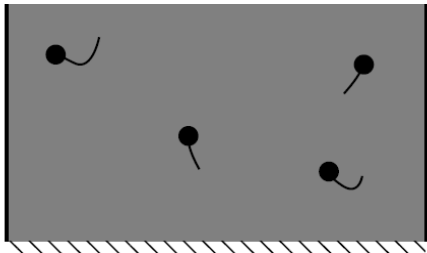
C12E4

**Αμφοτεριονικό
(zwitterionic)**

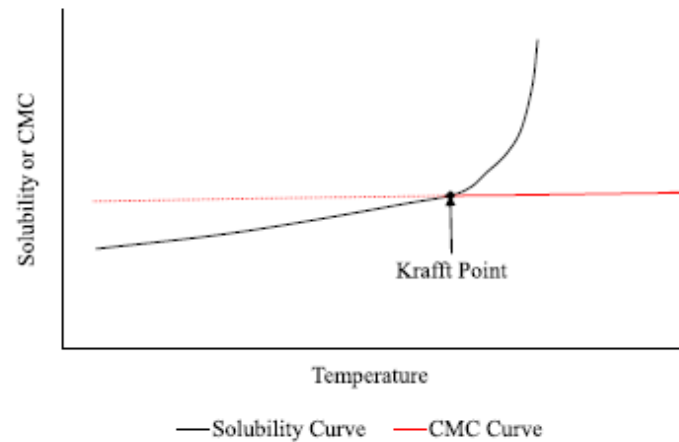


DMPC

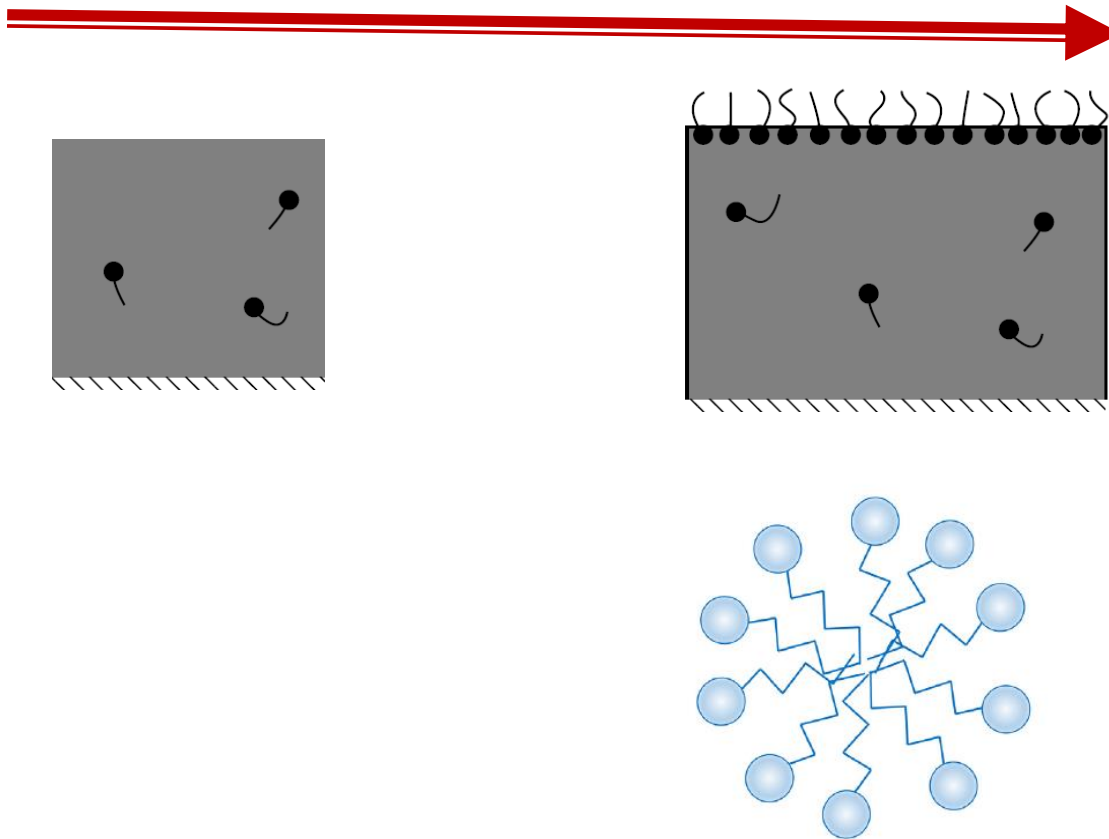
Θερμοκρασία krafft



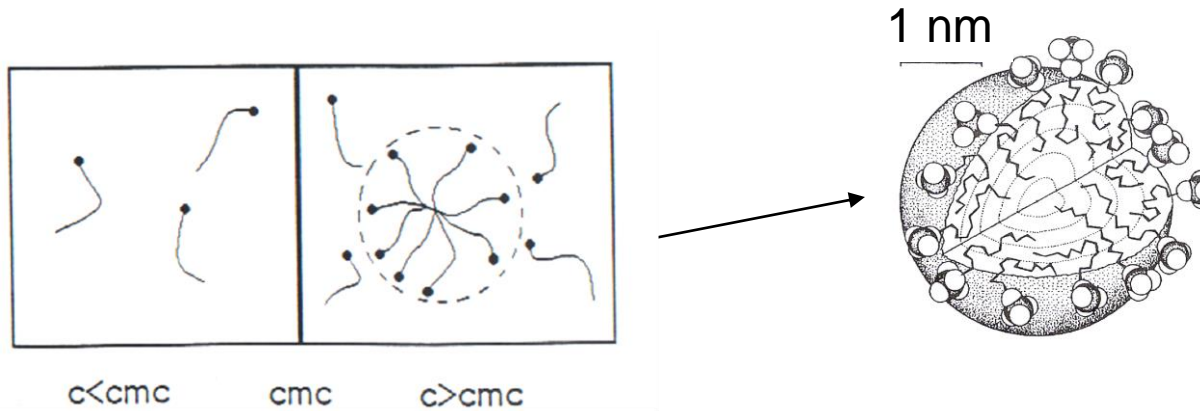
Περιορισμένη διαλυτότητα



Σχηματισμός μικυλλίων σε υδατικό διάλυμα



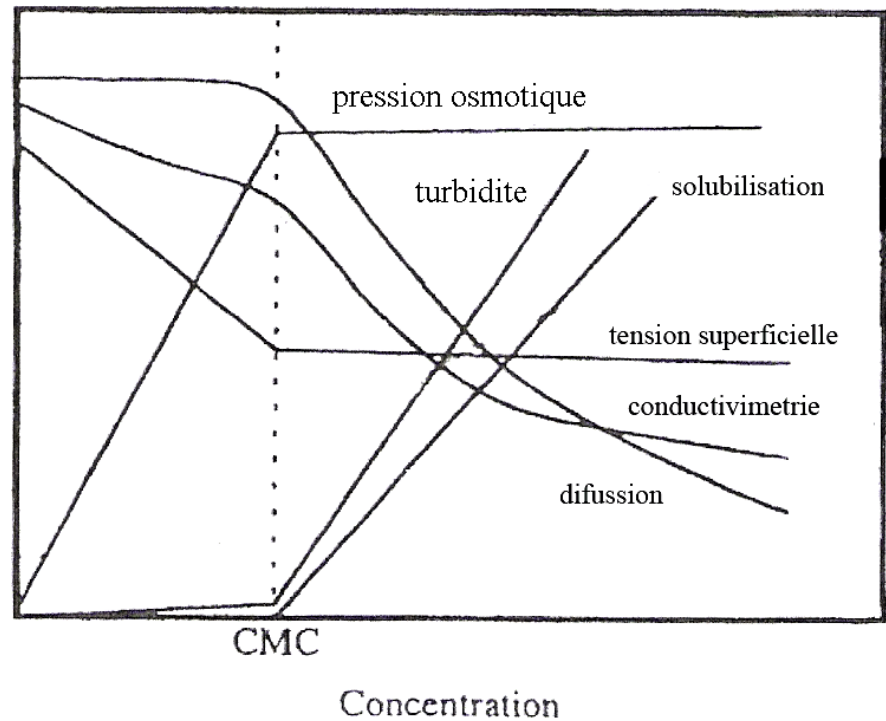
Σχηματισμός μικυλλίων σε υδατικό διάλυμα



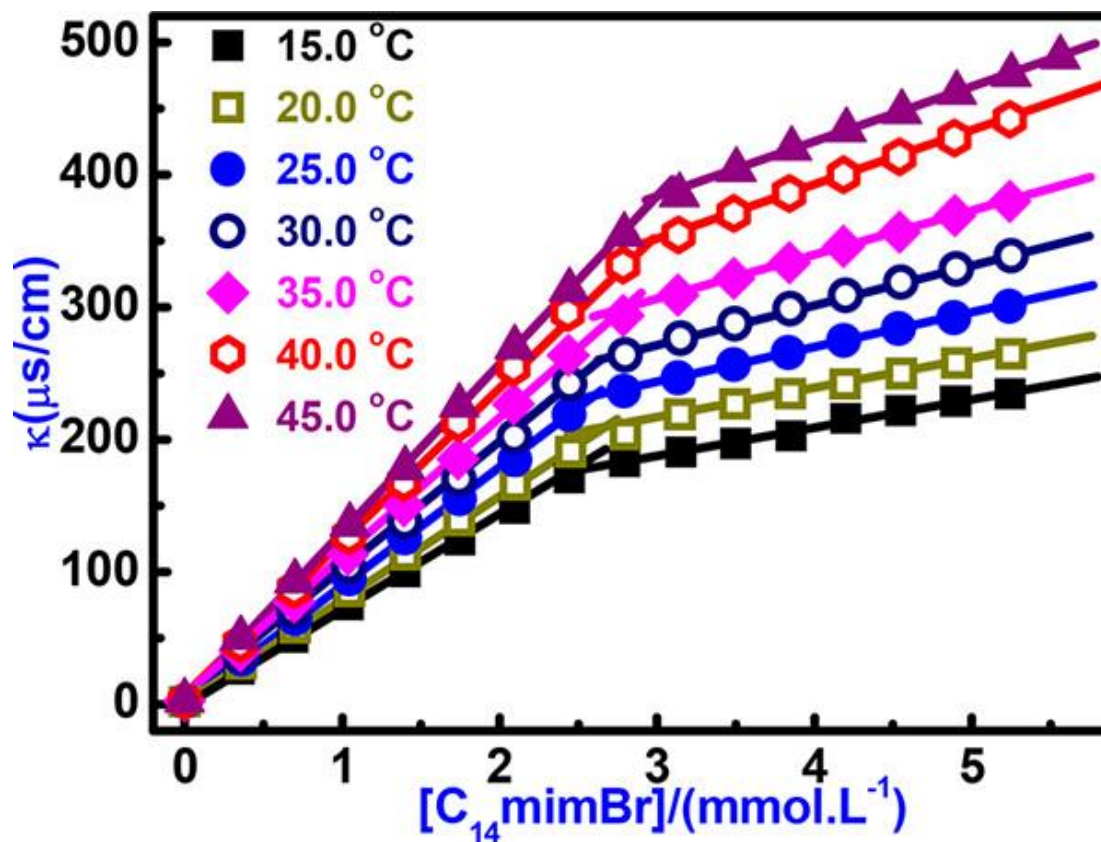
**Κρίσιμη συγκέντρωση
μικυλλοποίησης (CMC)**

Αριθμός συσσωμάτωσης

$$N = \frac{c_s - c_{mc}}{[M]}$$



Προσδιορισμός CMC- αγωγιμομετρία



1-Tetradecyl-3-methylimidazolium bromide

Προσδιορισμός CMC- Επιφανειακή τάση

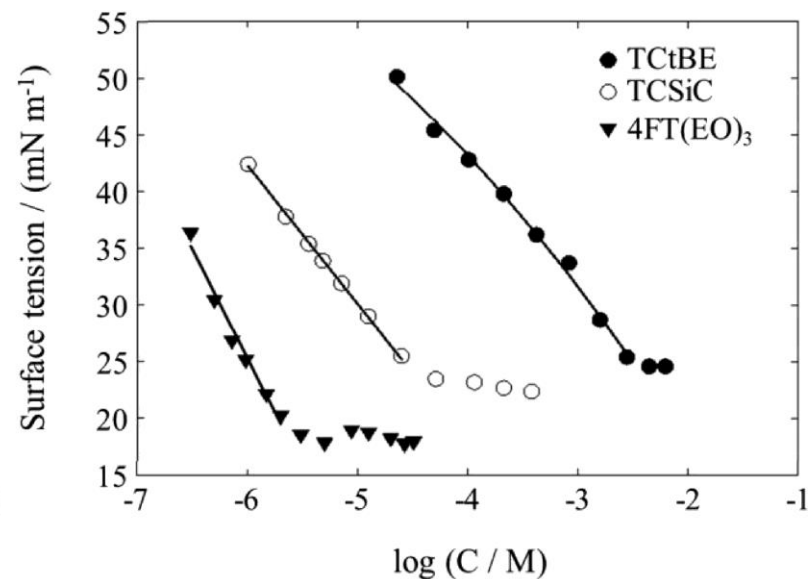
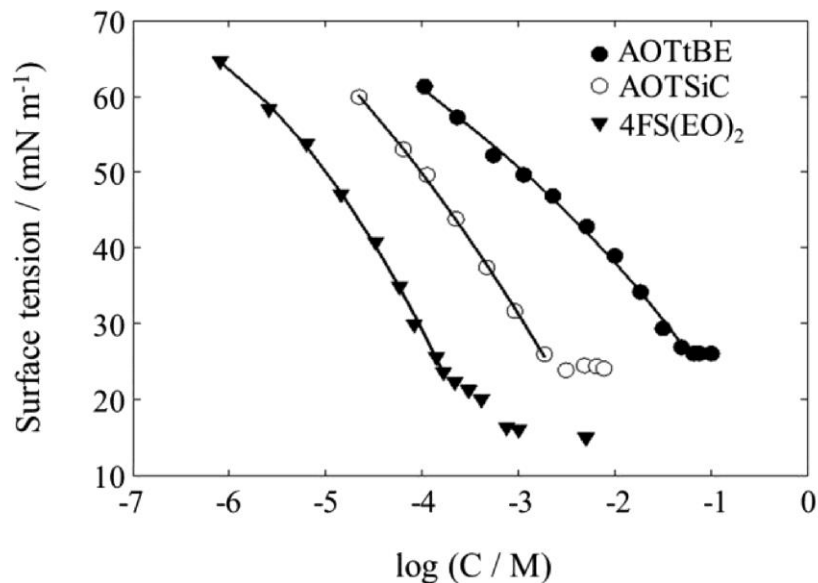
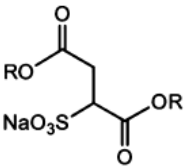
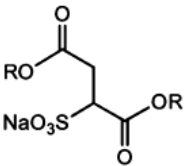
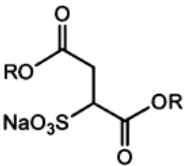
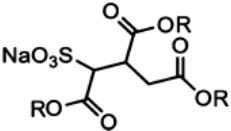
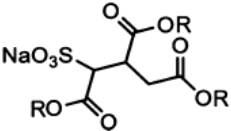
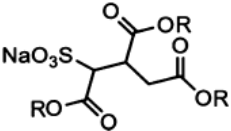


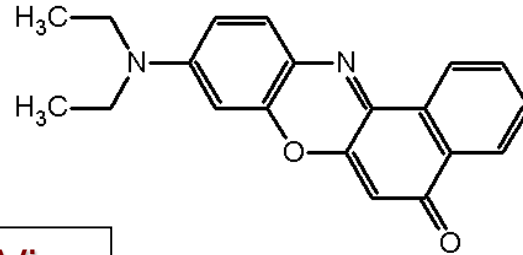
Table 1. Structure of the Surfactants Used in This Study

Double Chain Surfactant	General Structure	R Group
AOTtBE		$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$
AOTSiC		$(\text{CH}_3)_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$
4FS(EO) ₂		$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

Triple Chain Surfactant

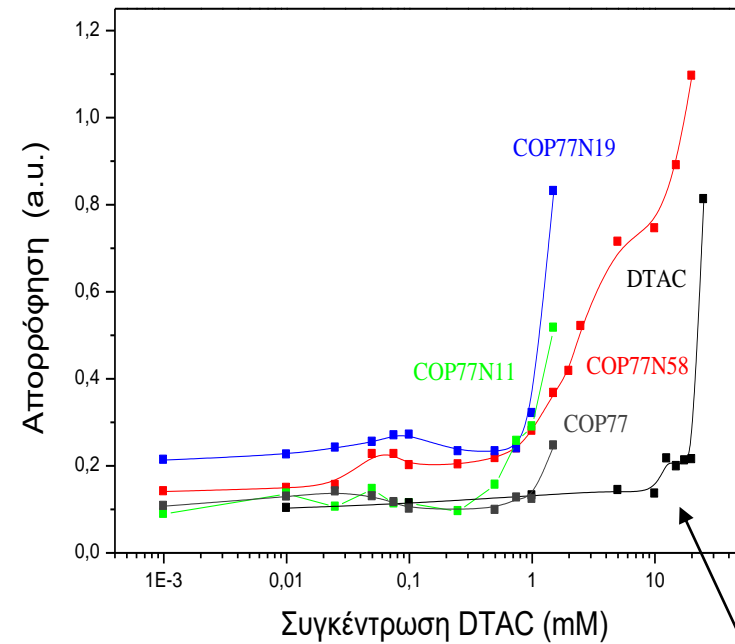
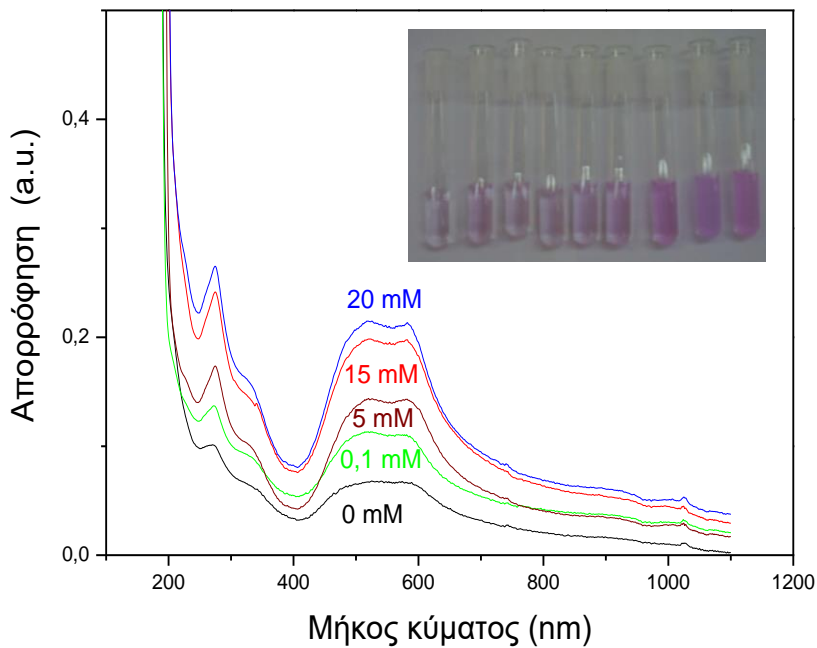
TCtBE		$(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$
TCSiC		$(\text{CH}_3)_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$
4FT(EO) ₃		$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$

Προσδιορισμός CMC- Διαλυτοποίηση έγχρωμων χρωστικών



Nile Red

Απορρόφηση UV-Vis



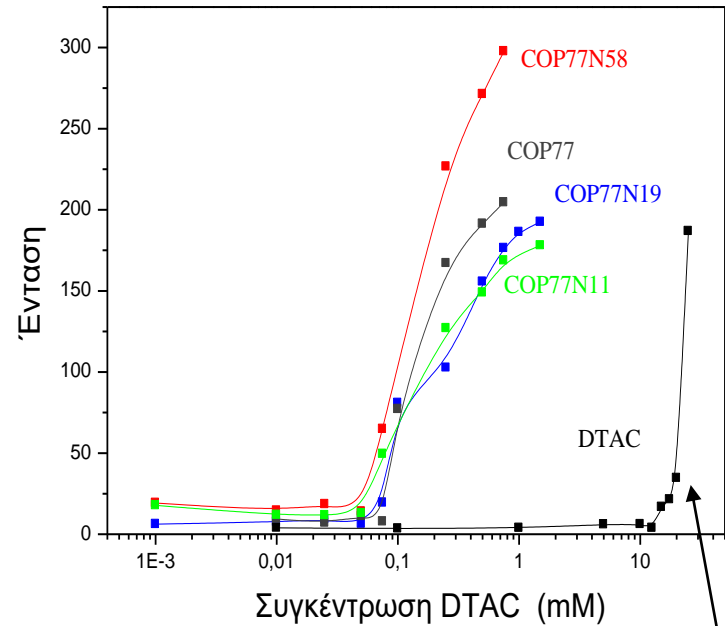
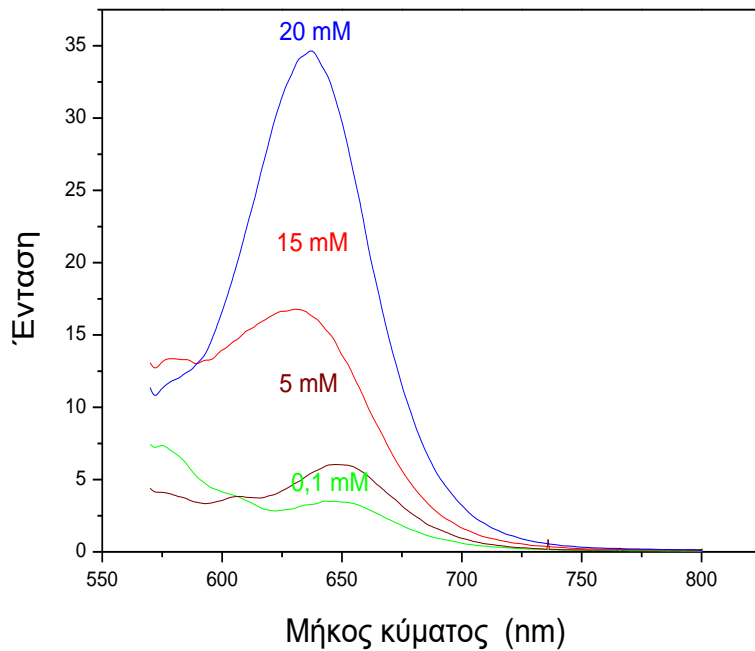
Υδατικά διαλύματα DTAC

cmc ~ 18 mM

Προσδιορισμός CMC- Διαλυτοποίηση φθορίζουσών χρωστικών

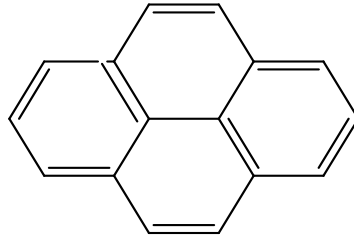
Ιχνηθέτηση με Nile Red

Εκπομπή

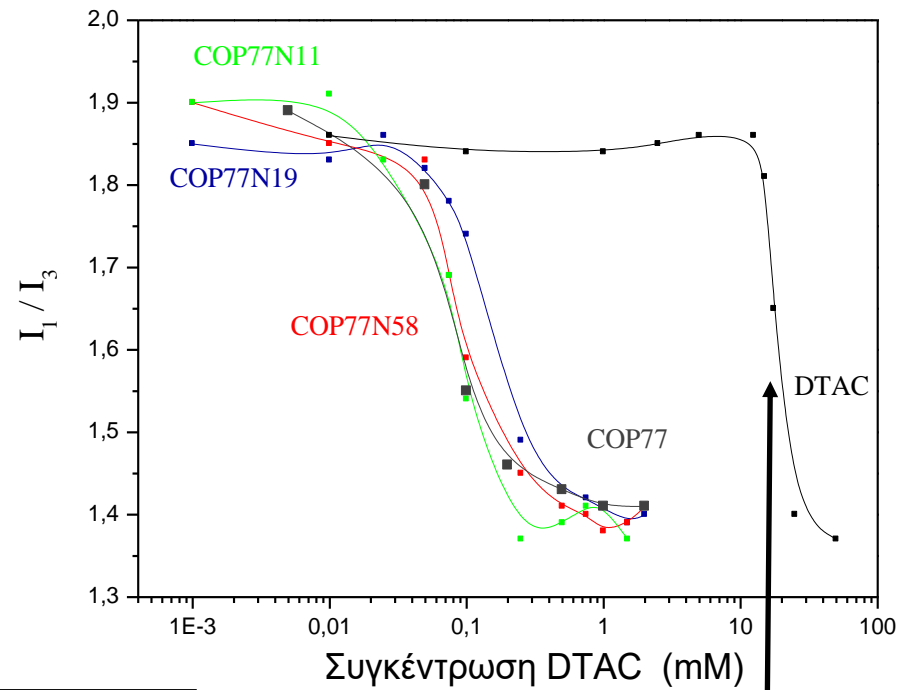
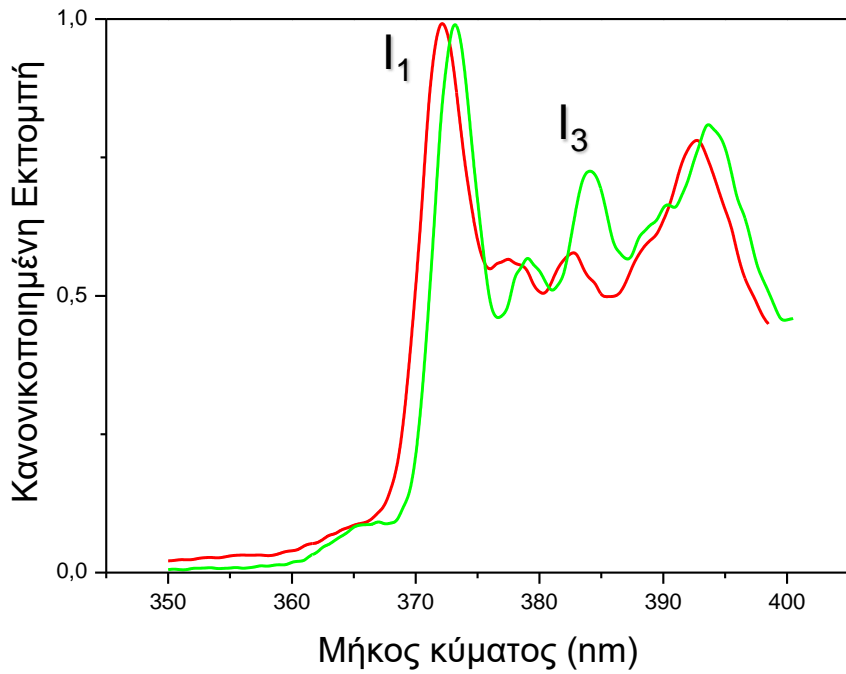


cmc ~ 18 mM

Ιχνηθέτηση με πυρένιο (Py)



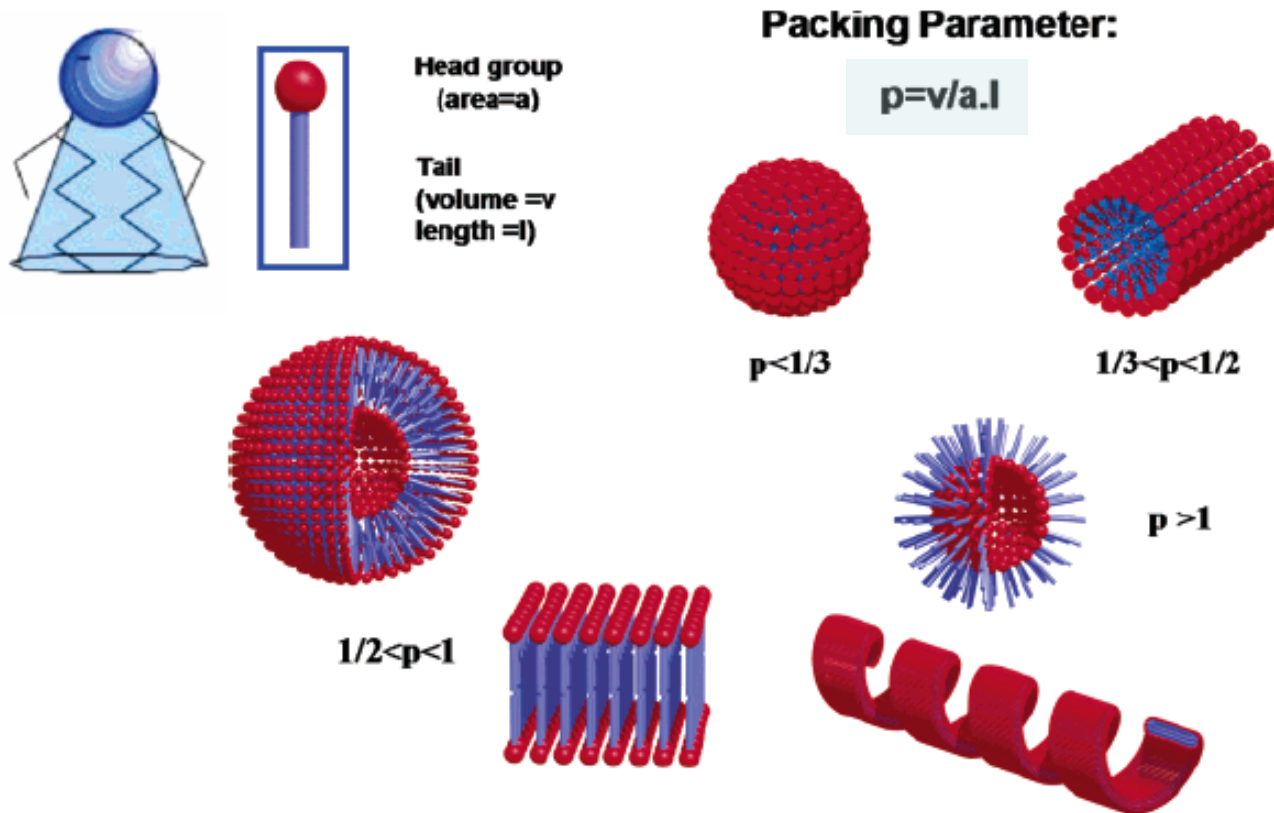
Ο λόγος I_1 / I_3 εξαρτάται από την πολικότητα του περιβάλλοντος



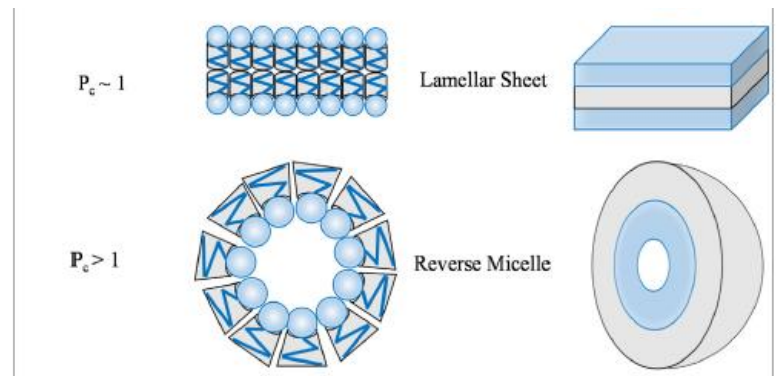
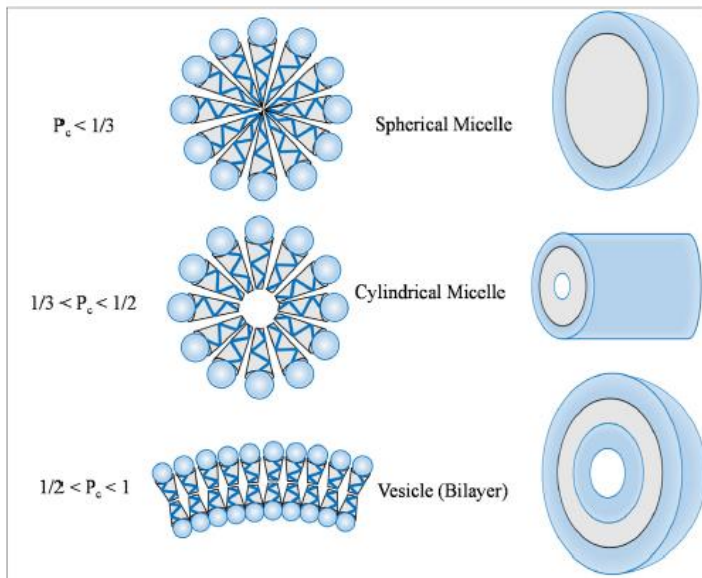
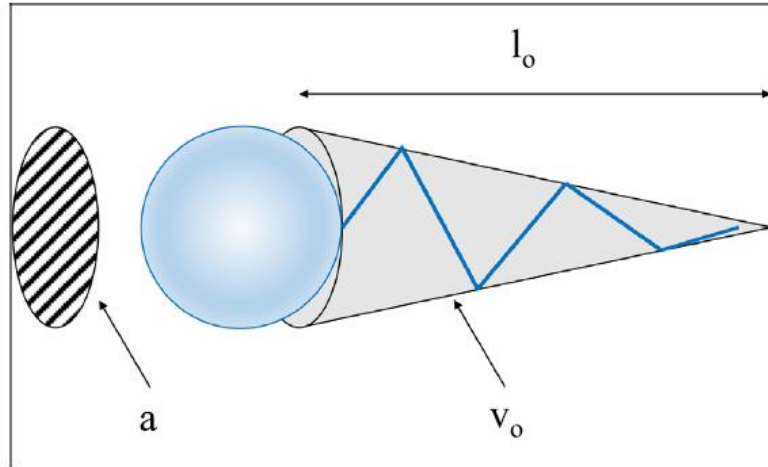
□ H_2O □ Υδατικό διάλυμα DTAC 20 mM

cmc ~ 18 mM

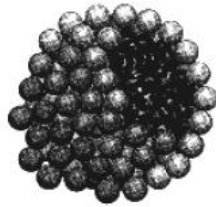
Οργάνωση επιφανειοδραστικών ενώσεων



$$P_c = \frac{v_o}{l_o a}$$



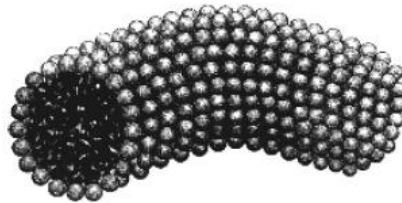
Παραδείγματα υπερμοριακής οργάνωσης επιφανειοδραστικών ενώσεων



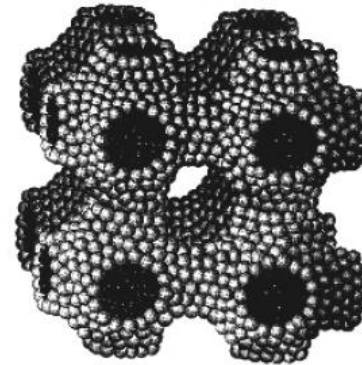
(a) Spherical micelle



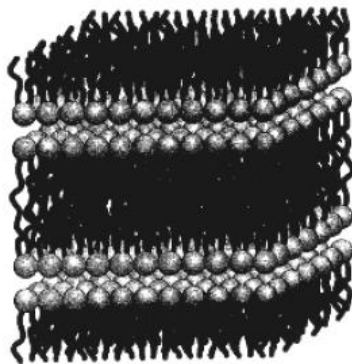
(d) Reversed micelle



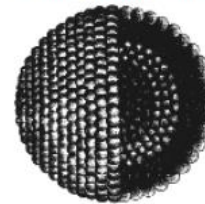
(b) Cylindrical micelle



(e) Bicontinuous structure



(c) Lamellar phase



(f) Vesicle

Η έννοια του ισοζυγίου υδροφιλικότητας-υδροφοβικότητας (Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB)

Πολική κεφαλή: ολιγοαιθυλενοξείδιο

$$HLB_{Griffin} = \frac{1}{5} \left(\frac{M_H}{M_T} * 100 \right)$$

$$HLB_{Davies} = 7 + \sum (\text{hydrophilic group numbers}) - \sum (\text{lipophilic group numbers})$$

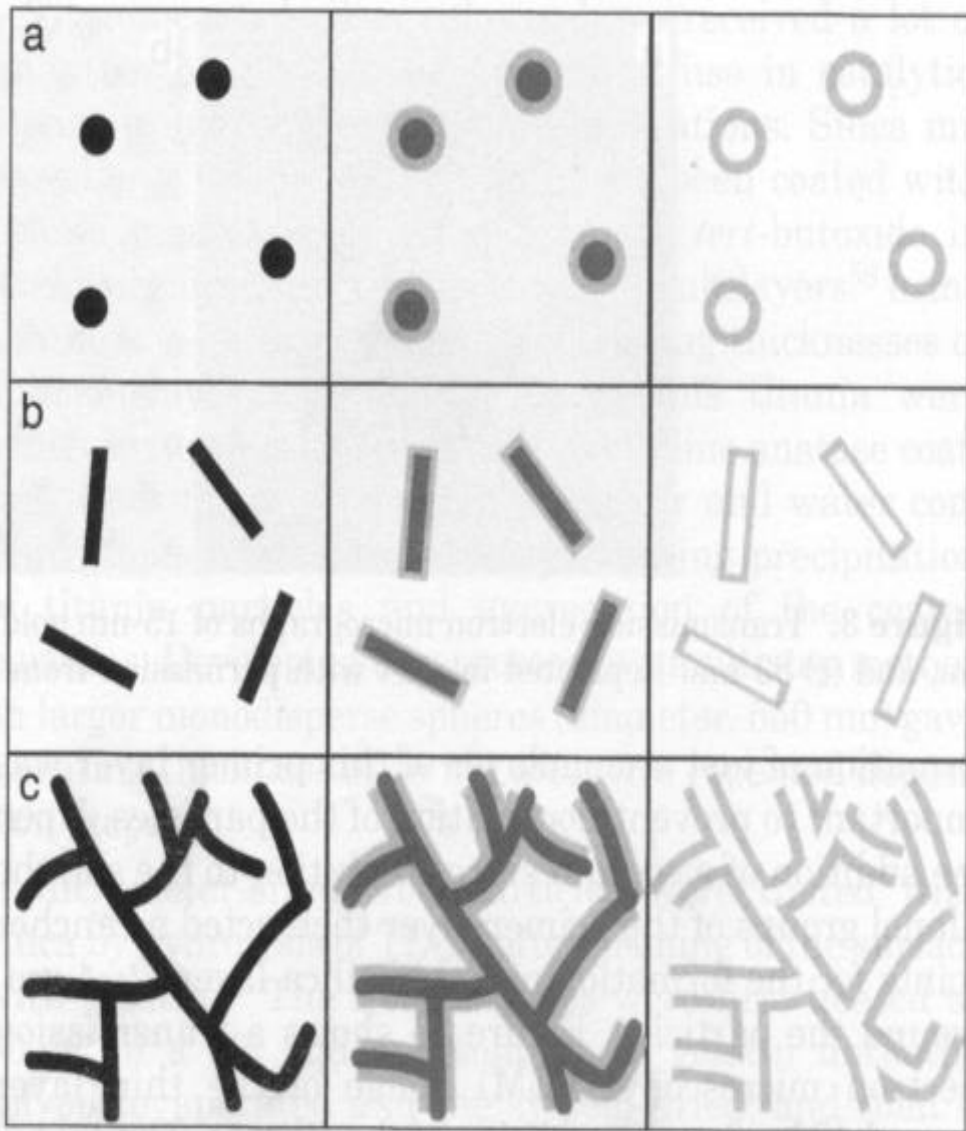
HLB number range	Application
3-6	w/o Emulsifier
7-9	Wetting agent
8-14	o/w Emulsifier
9-13	Detergent
10-13	Solubilizer
12-17	Dispersant

Group	HLB number
<i>Hydrophilic</i>	
-SO ₄ Na	35.7
-CO ₂ K	21.1
-CO ₂ Na	19.1
-N (tertiary amine)	9.4
Ester (sorbitan ring)	6.3
Ester (free)	2.4
-CO ₂ H	2.1
-OH (free)	1.9
-O-	1.3
-OH (sorbitan ring)	0.5
<i>Lipophilic</i>	
-CF ₃	-0.870
-CF ₂ -	-0.870
-CH ₃	-0.475
-CH ₂ -	-0.475
-CH-	-0.475
-CH-	-0.475
$HLB = 7 + \sum (\text{hydrophilic group numbers}) + \sum (\text{lipophilic group numbers})$	

Τιμές HLB για διάφορες οργανικές ουσίες

Compound	HLB number
Acetophenone	14
Acid, lauric	16
Acid, linoleic	16
Acid, oleic	17
Acid, ricinoleic	16
Acid, stearic	17
Alcohol, cetyl	15
Alcohol, decyl	14
Alcohol, lauryl	14
Alcohol, tridecyl	14
Benzene	15
Carbon tetrachloride	16
Castor oil	14
Chlorinated paraffin	8
Cyclohexane	15
Kerosene	14
Lanolin, anhydrous	12
Mineral oil, aromatic	12
Mineral oil, paraffinic	10
Mineral spirits	14
Petrolatum	7-8
Pine oil	16
Propene, tetramer	14
Toluene	15
Wax, bee	9
Wax, candelilla	14-15
Wax, carnauba	12
Wax, microcrystalline	10
Wax, paraffin	10
Xylene	14

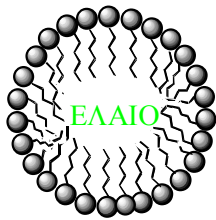
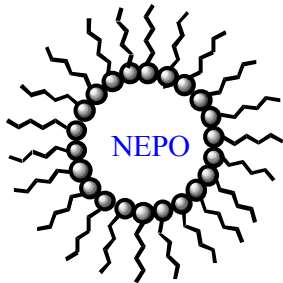
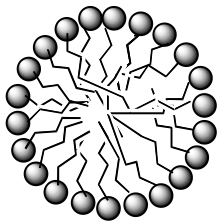
Χρήση εκμαγείων (templating methods) για την οργάνωση υλικών σε νανοφάσεις



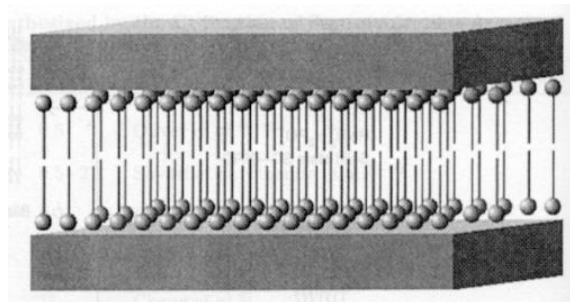
Caruso et al., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3272

Παραδείγματα εκμαγείων (templates)

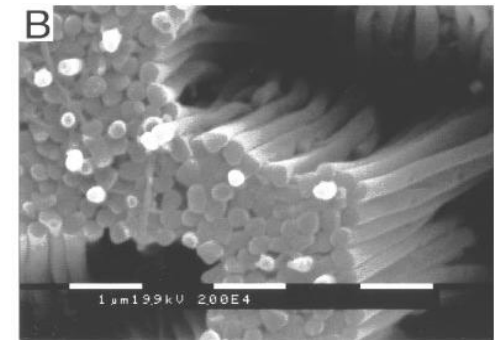
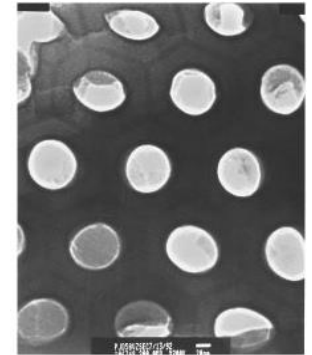
• μοριακές
οργανωμένες φάσεις



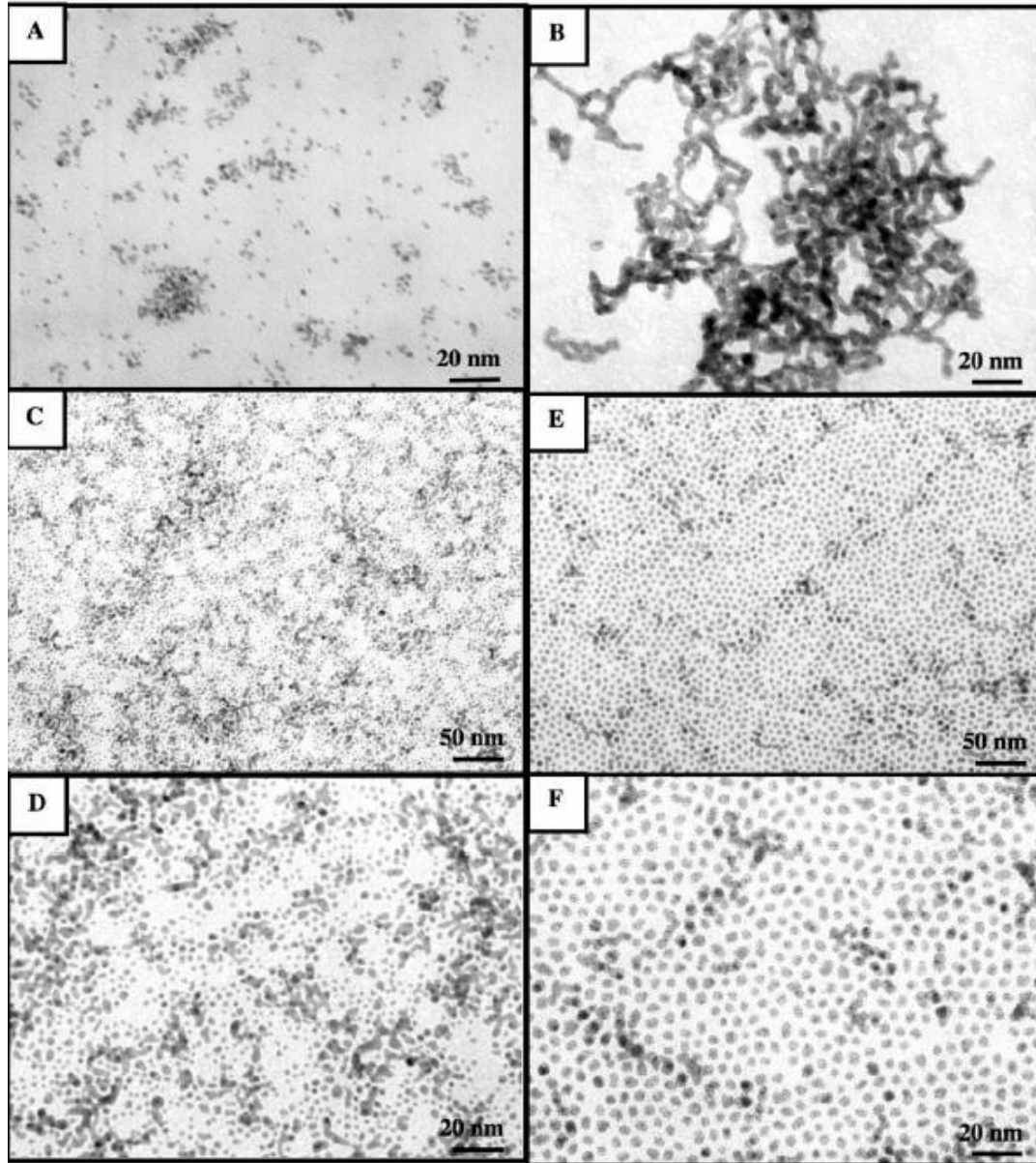
• υπερμοριακές
οργανωμένες φάσεις



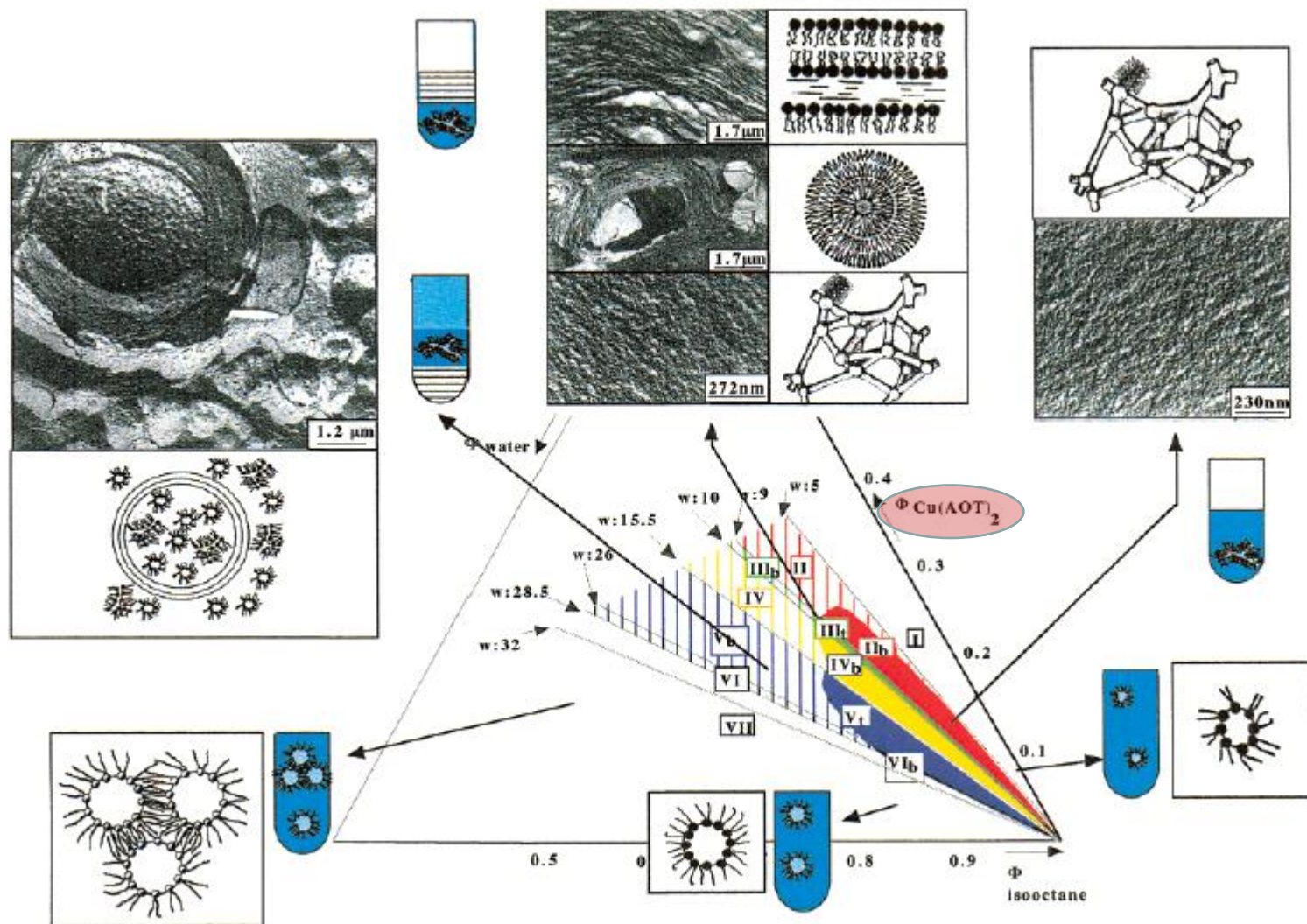
• νανοπορώδη υλικά



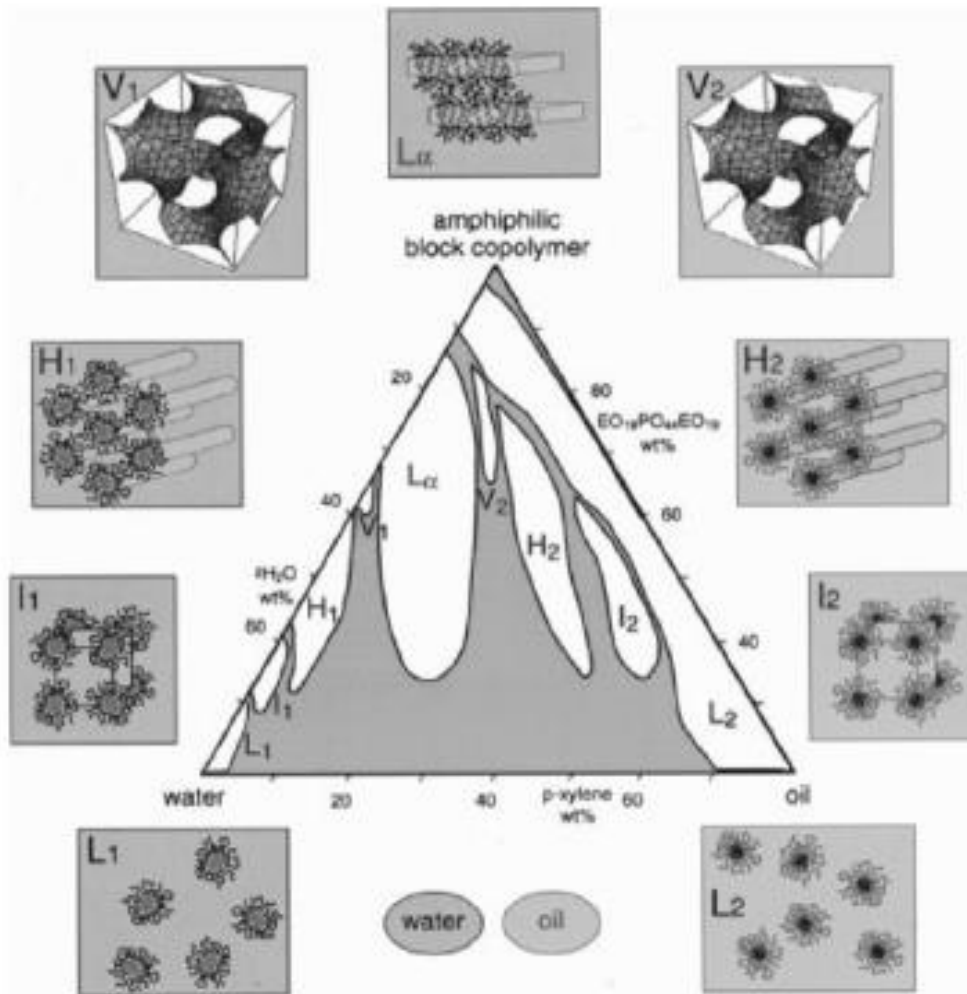
Σταθεροποίηση νανοδομών Pd από ανάστροφα μικύλλια



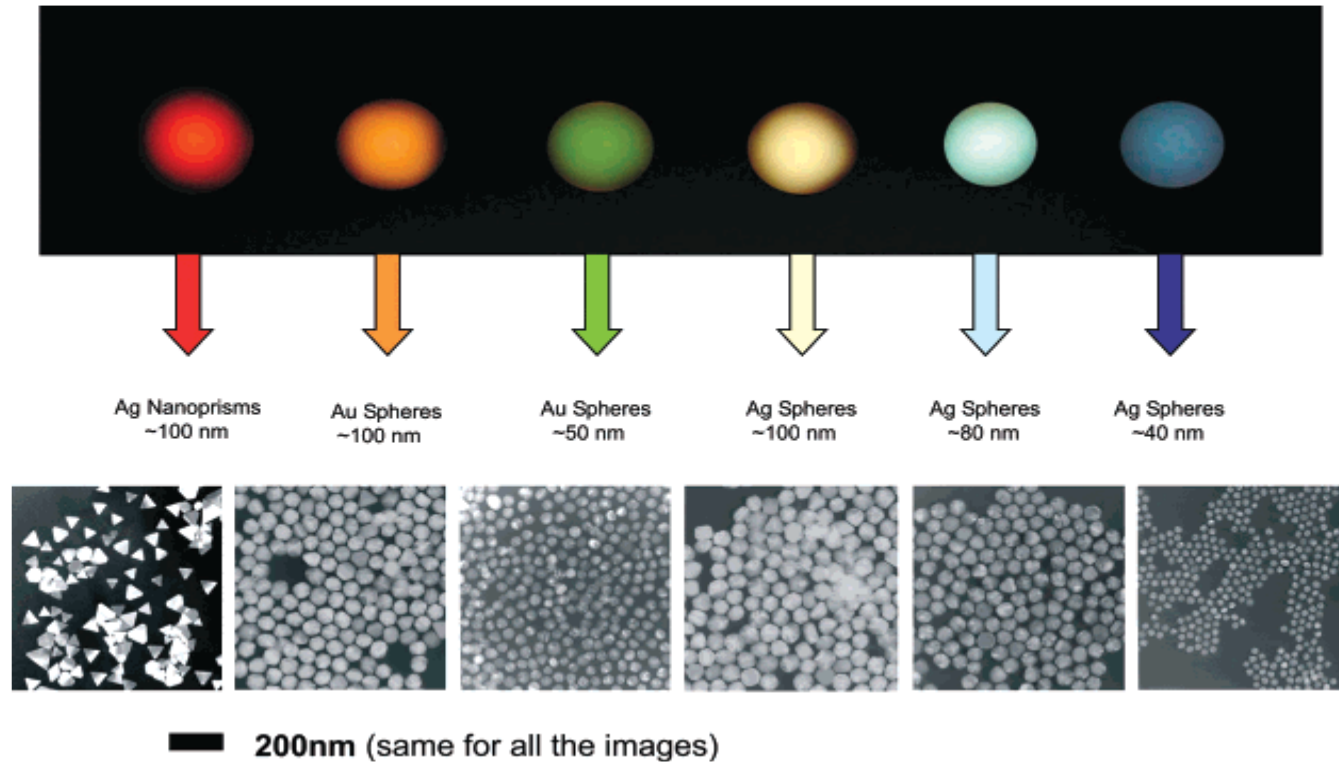
Υπερμοριακή οργάνωση σε τριμερή συστήματα



Υπερμοριακή οργάνωση σε συσταδικά πολυμερή

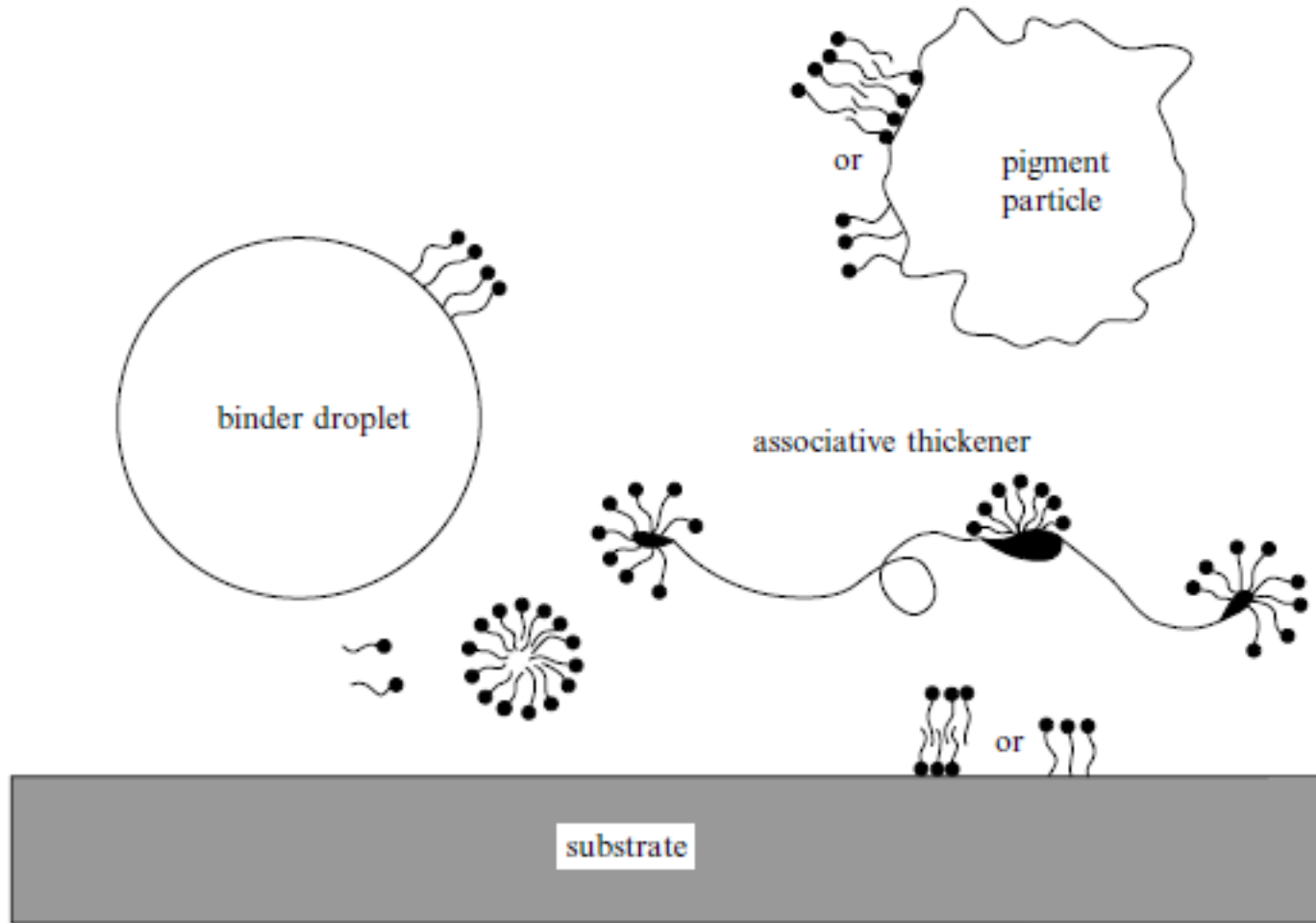


Έλεγχος του χρώματος από το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων

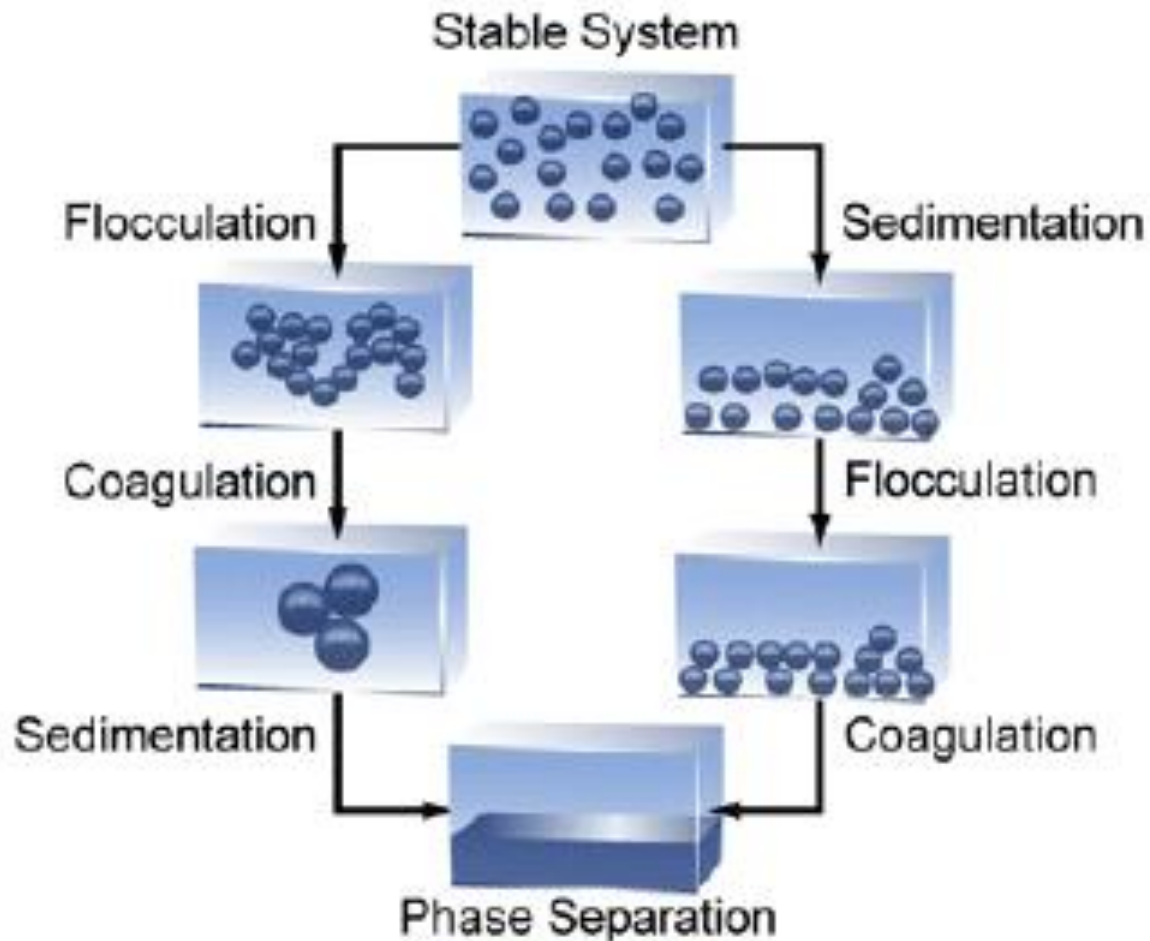


Mirkin et al., *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1547

Επιφανειοδραστικές ενώσεις – Προσρρόφηση σε επιφάνειες



Κολλοειδείς διασπορές - σταθερότητα





Κολλοειδείς διασπορές

Σταθεροποίηση κολλοειδών σε αιωρήματα

Δυνάμεις αλληλεπίδρασης:

A) Ηλεκτροστατικές (ιοντικές)

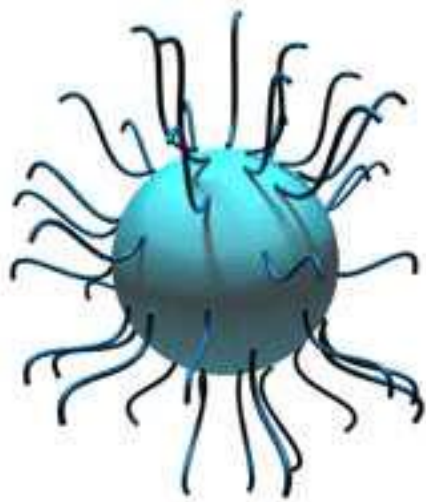
B) Van der Waals

Γ) Στερεοχημικές

Δ) Δεσμοί Υδρογόνου

●
●
●

Σταθεροποίηση κολλοειδών διασπορών



Steric stabilization

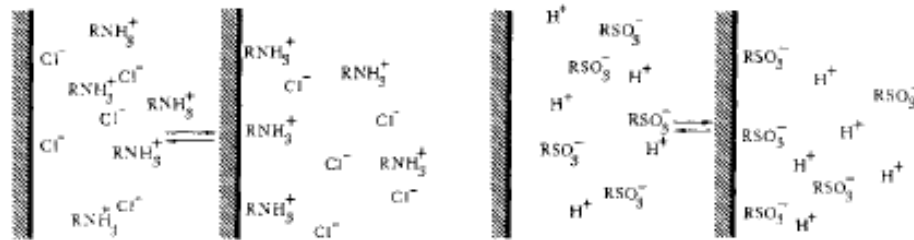


Electrostatic stabilization

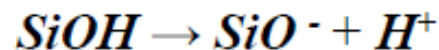
Charged Surfaces

- In water most surfaces are electrically charged, due a number of different mechanisms:

- Adsorption of an ionic surfactant from solution



- Surface ionisation, due to surface acid-base reactions, e.g. silica in a pH range



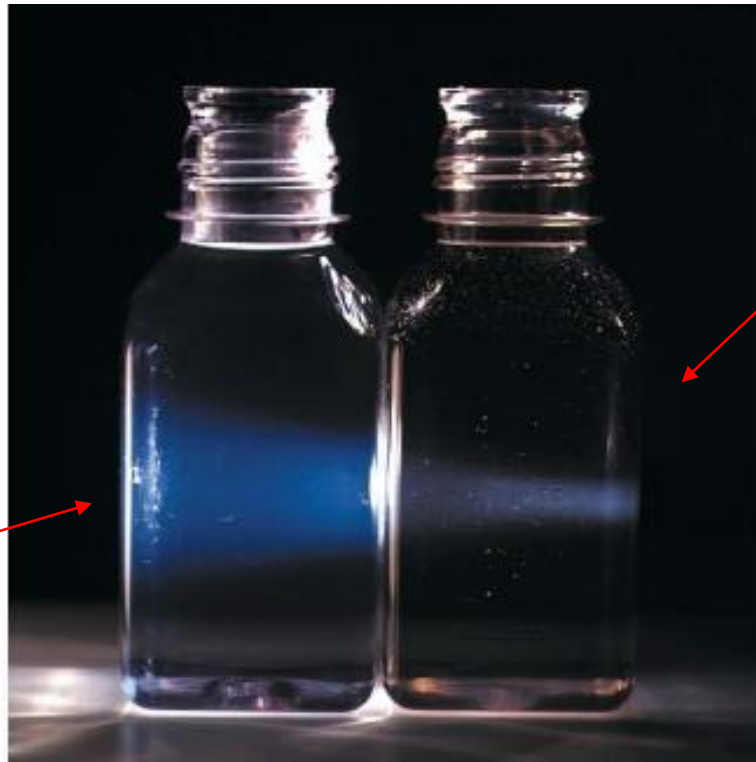
At neutral pH most oxides have negatively charged surfaces.

- Differential solubility of cation and anion in an insoluble salt



Κολλοειδείς διασπορές

Σκέδαση φωτός

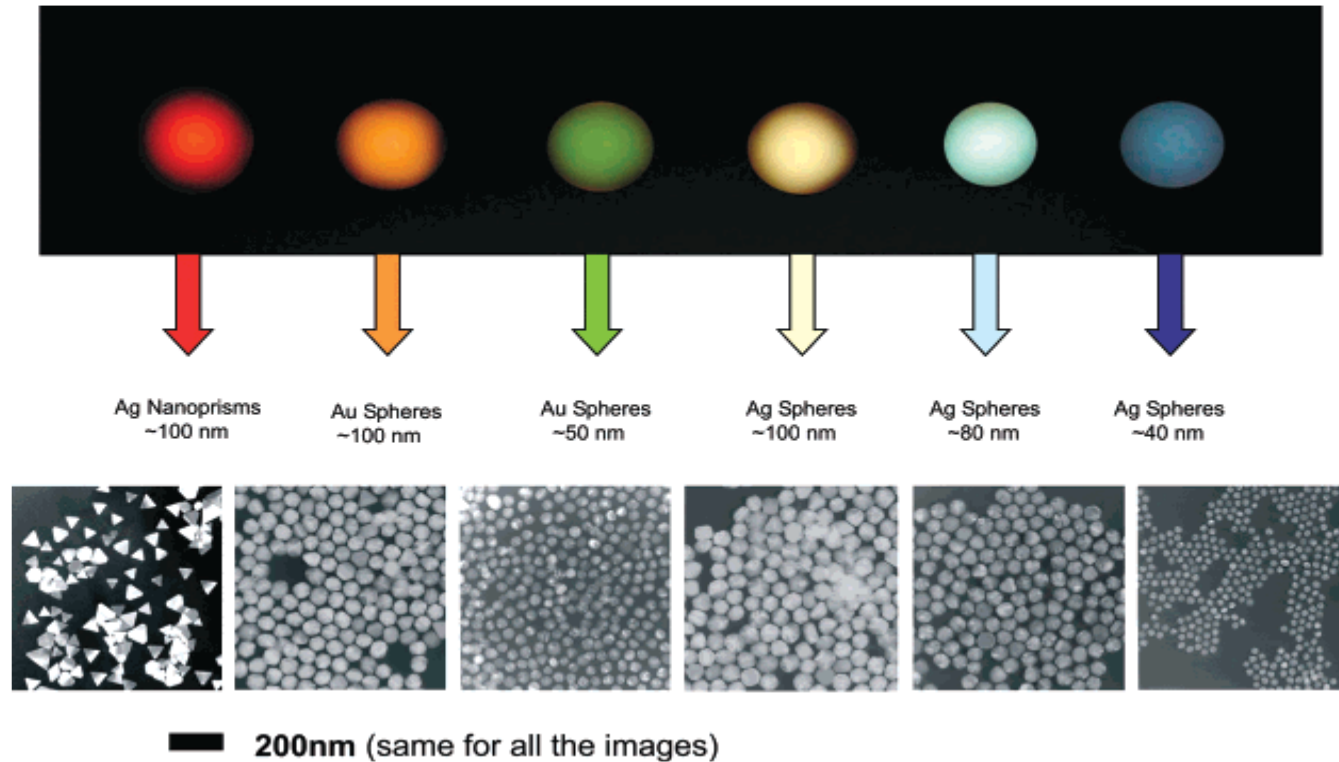


Κολλοειδής
διασπορά

Μοριακό διάλυμα ουσίας



Έλεγχος του χρώματος από το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων

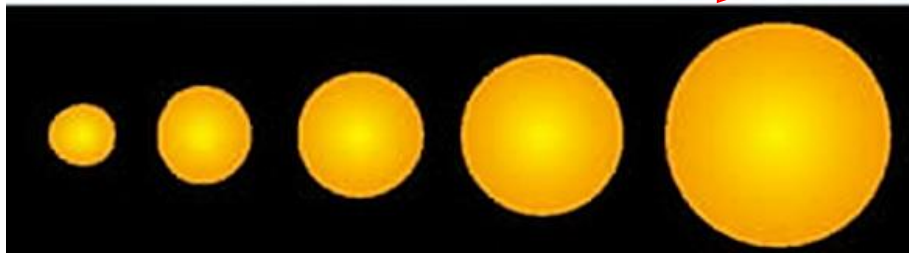


Mirkin et al., *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1547

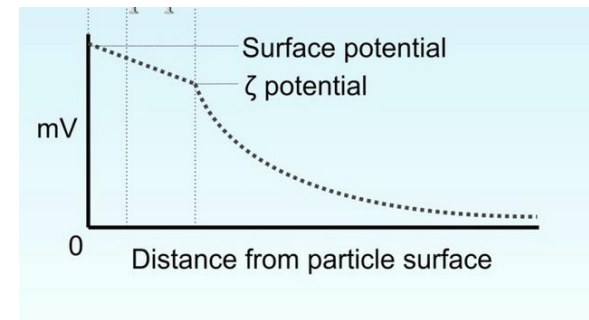
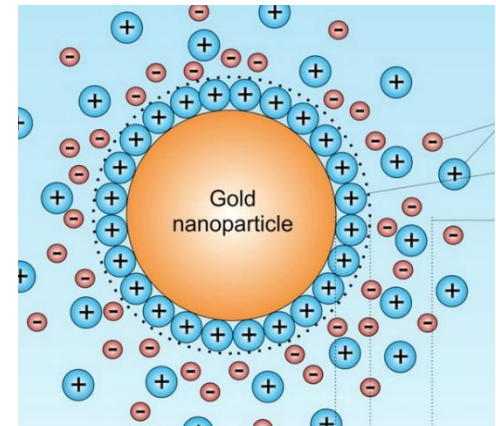


Κολλοειδείς διασπορές

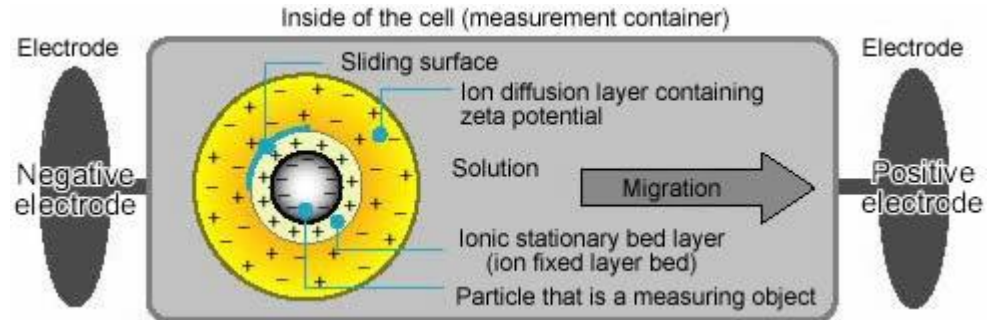
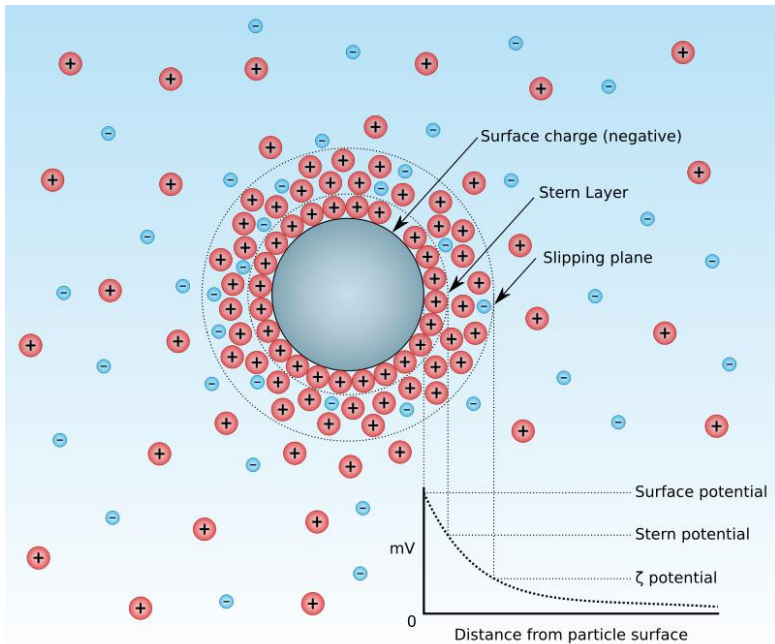
**Χρώμα διασπορών
κολλοειδούς χρυσού**



**Ηλεκτροστατική
σταθεροποίηση
νανοσωματιδίων χρυσού**



Κολλοειδή – δυναμικό ζ



Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
from 0 to ± 5 ,	Rapid coagulation or flocculation
from ± 10 to ± 30	Incipient instability
from ± 30 to ± 40	Moderate stability
from ± 40 to ± 60	Good stability
more than ± 61	Excellent stability