

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**  
Fizikai Kémia Tanszék

Vincze Attila

**Szilárd mikrorészecskék aggregációja  
folyadék-gőz határfelületen**

Ph.D. értekezés tézisei

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán egyetemi docens  
Konzulens: Dr. Kertész János egyetemi tanár

2002

# 1. A téma jelentősége, tudományos előzmények, a munka célkitűzése

A kétdimenziós aggregáció során szilárd mikrorészecskék vagy összefüggő részecskerendszerek valamilyen kölcsönhatás eredményeképpen, két különböző fázis határrétegében reverzibilisen vagy irreverzibilisen összetapadnak. A jelenség modellül szolgálhat általános növekedési problémáknak, fázisátmeneteknek, részecske asszociátumok képződésének, felületek termodinamikájának valamint fraktál mintázatok kialakulásának. Gyakorlati felhasználás terén meg kell említeni a vékonyréteg technológiát és a határrétegbeli részecskék nedvesedési tulajdonságának jellemzését.

A szilárd mikrorészecskék határfelületi aggregációjának vizsgálata mindig a kutatások előterében állt. Számos nehézséggel kellett szembenézni az aggregációs struktúra kvantitatív jellemzési lehetőségeinek hiányosságai miatt. Ezen tudományterület fejlődését nagymértékben segítette az a felismerés, hogy a határfelületi aggregátumok szerkezete leírható a B. B. Mandelbrot által bevezetett fraktál geometriával. A fraktál geometria nem csupán a struktúrát jellemzi, hanem alkalmazásával a klaszterképződés mechanizmusára is következtethetünk.

A határfelületi aggregációs jelenségek vizsgálatának egyik leghatékonyabb és legszeleesebb körben elterjedt módszere a számítógépes modellezés. A szimulációk a nagy gépidő és háttértárigény elkerülése végett többnyire Monte-Carlo módszereken alapulnak, mely modellekben az egyes klasztereket valamilyen kiválasztási szabály szerint rendelik egymáshoz, összekapcsolódásuk előtt adott algoritmust követve beállítják egymáshoz viszonyított helyzetüket, majd ezután egy klaszterként kezelik őket. Ez esetben viszont elveszítjük az aggregáció dinamikai és kinetikai elemzésének lehetőségét, nem szerezhetünk információkat az aggregáció folyamatáról. A határfelületi aggregáció szimulációjának másik lehetséges módszere a molekuláris dinamika, amely során az aggregálódó részecskék mozgását dinamikai egyenletek írják le.

A munka fő célkitűzése, hogy új ismereteket szerezzünk határrétegbeli (2D) aggregációs jelenségek időbeli lefolyásáról és a keletkező aggregátumok szerkezetéről, valamint az egyedi részecskék tulajdonságainak ebben betöltött szerepéről. Ennek érdekében folyadék-gőz határrétegben levő gömb és pálcika alakú részecskék aggregációját tanulmányoztam különböző szubfázisokon. Élve a digitalizált képanalízis adta lehetőségekkel, saját fejlesztésű szoftverek segítségével jellemeztem a keletkező aggregátumok szerkezetét, a

folyamat kinetikáját és mechanizmusát. Munkám első részében az aggregátumok szerkezetének jellemzésére alkalmas módszereket összevettem, és megbízhatóságukat értékeltem. A valós kísérletek eredményeinek értelmezéséhez dinamikai megközelítéssel alapuló aggregációs modellt dolgoztam ki, amely alkalmas gömb alakú, valamint anizotropikus - pálcika alakú - részecskék kétdimenziós aggregációjának számítógépes tanulmányozására. A modellen alapuló szimuláció segítségével a vizsgált részecskék mozgása szemléletesen és valóságosan megjeleníthető, lehetőséget kínálva az aggregáció vizuális, strukturális, kinetikai és dinamikai analizisére. A fejlesztett modell segítségével intenzív számítógépes kísérleteket végeztem.

## 2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A valós aggregációs kísérletek kivitelezéséhez a következő anyagokat használtam:  $75 \pm 5 \mu m$  átmérőjű SUPELCO üveggyöngyök ( $\rho=2500 \frac{kg}{m^3}$ );  $35 \pm 5 \mu m$  vastagságú, 50-500  $\mu m$  hosszúságú, polidiszperz, pálcika alakú szénrészecskék ( $\rho=1240 \frac{kg}{m^3}$ ); desztillált víz; glicerin (87%, Reanal, A.R.) 1:2-es térfogat arányban hígított vizes oldata; NaDS (ionos tenzid) 0,06  $mól/dm^3$  koncentrációjú vizes oldata (Reanal, purum); Triton X-100 nemionos tenzid 2g/100ml koncentrációjú vizes oldata. A felhasznált folyadékok felületi feszültségét Wilhelmy-lemezes módszerrel, dinamikai viszkozitását pedig kapilláris viszkoziméterrel határoztam meg.

A kísérletekben használt üveggyöngyök nedvesíthetőségét szililezéssel módosítottam, amely során N,N-dimetil-trimetil-szilil-karbamát hexános oldatát használtam. Az ily módon felületkezelt üveggyöngyök hidrofobitását kontakt nedvesedési szöggel jellemeztem. Szénrészecskék nedvesíthetőségét süllyedésszerű módszerrel kiválasztott etanol vizes oldatának felületi feszültségével (kritikus felületi feszültség), míg elektromos tulajdonságát mikroelektroforézissel jellemeztem.

A monodiszperz üveggyöngyök aggregációjának követésére fekete-fehér CCD kamerát használtam. A polidiszperz, pálcika alakú szénrészecskék aggregációjának rögzítését síkágyas szkennel segítségével oldottam meg. A mintázatokról készített felvételek minőségét digitális képfeldolgozás módszereivel javítottam. Az aggregáció jellemző paramétereinek meghatározásához egy saját fejlesztésű számítógépes szoftvert használtam.

Az aggregációs modellt a Fizikai Kémia Tanszéken fejlesztett szimulációs program segítségével tanulmányoztam.

### 3. Új tudományos eredmények

1. Munkám során digitalizált képanalízisen alapuló számítógépes szoftvert fejlesztettem amely lehetőséget ad arra, hogy tetszőleges számú koordinációs héj alapján azonosítsuk az összefüggő objektumokat, és jellemző paramétereit (pl. girációs sugarát, részecske szám-sűrűségét, részecske számát, anizotrópiáját stb.) hatékonyan meghatározzuk.
2. Munkám során összehasonlítottam a fraktáldimenzió ( $D_f$ ) meghatározására alkalmas egyedi módszereket („box counting”, „korrelációs függvény”, „sand box” módszerek) egységes struktúrájú számítógéppel előállított, valamint heterogén struktúrájú valós mintázatokon. Az összehasonlítás eredményeképpen arra jutottam, hogy minél heterogénebb a mintázat - azaz eltérő fraktáljelleggel bíró részekkel rendelkezik -, annál jelentősebb az egyes  $D_f$  meghatározási módszerek által szolgáltatott értékek közötti különbség.
3. A fraktáldimenzió meghatározására alkalmas sorozat módszerek vizsgálata során összevettem a girációs sugáron („növekedési függvény”), valamint a geometriai közepem alapuló módszert, és azt találtam, hogy a geometriai közép módszerrel kisebb  $D_f$  értékeket kapunk. Ezen eredmények alapján megállapítottam, hogy a geometriai közepem alapuló módszer megbízhatóbban alkalmazható anizotróp klaszterekre. Kimutattam, hogy a „sand box” és a „korrelációs függvény” módszerekkel a  $D_f$  értékek pontosabban meghatározhatók, mint a „box-counting” módszerrel.
4. Munkám során molekuláris dinamikai megközelítésen alapuló számítógépes modellt fejlesztettem, amely alkalmas gömb, valamint - anizometrikus - pálcika alakú részecskék kétdimenziós aggregációjának tanulmányozására. Az általam fejlesztett modell újdonsága, hogy a részecskék között kis és nagy hatótávolságú részecske-részecske kölcsönhatások hatnak. A modell segítségével a kétdimenziós aggregáció szemléletesen és valósághűen megjeleníthető, lehetőséget kínálva az aggregáció strukturális, kinetikai és mechanizmusbeli analízisére. A szimulációs és a valós kísérleti eredmények összevetése alapján megállapítottam, hogy azok jó egyezést mutatnak, ami a kifejlesztett modell realitását mutatja.
5. A valós és számítógépes kísérletek alapján megállapítottam, hogy a határretegbeli aggregáció első szakasza - hasonlóan a háromdimenziós aggregációhoz - másodrendű kinetikát mutat, függetlenül a részecskék nedvesíthetőségétől. A különböző nedvesíthetőségű részecskék kinetikai görbéit összehasonlítva azt találtam, hogy gyenge nedvesedés esetén a függvények

meredekebbek, azaz a kinetikai konstans értéke nagyobb, amelynek oka a peremszög növekedésével növekedő kapilláris vonzás.

6. A kinetikai görbék analízise azt mutatja, hogy az aggregáció második szakaszában nagyobb, ill. növekszik a folyamat hajtóereje. Ennek oka a számítógépes kísérletek szerint az, hogy a klaszterek növekvő méretével növekszik a közöttük ható kapilláris vonzás, amelyet az ugyancsak növekedő hidrodinamikai ellenállás nem képes kompenzálni.
7. Kimutattam, hogy a kis hatótávolságú erőknek közvetett hatása van az aggregációs kinetikára, ami a klaszterek szerkezetének átrendeződésén keresztül jut érvényre. A számítógépes kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a vizsgált rendszerekben a kis hatótávolságú erők ilyen irányú hatása csak a nagyobb aggregátumok esetén válik relevánssá.
8. A valós és számítógépes kísérletek eredményeképpen összefüggést találtam az aggregáció hajtóereje és a rendszer polidiszperzitása között, nevezetesen azt, hogy az aggregáció hajtóerejének növekedése a polidiszperzitás csökkenését eredményezi. Ennek oka, hogy nagy hajtóerő (nagy kapilláris vonzás) esetén sok további növekedésre képes klaszter keletkezik, így a növekedés kiegyenlítettebbé válik, ami alacsonyabb polidiszperzitást eredményez.
9. A sorozat módszerrel meghatározott fraktáldimenzió értékek szénpálcikák és közepesen, ill. erősen hidrofób üveggyöngyök esetén szignifikáns különbséget nem mutattak, ami azt jelenti, hogy a primer részecskék alakja és polidiszperzitása (valamint nedvesíthetősége) nem befolyásolja a fraktálgeometriát. Ugyanezt támasztotta alá az egyedi módszerekkel meghatározott effektív fraktáldimenziók klasztermérettől való függése is. Ez egy újabb kísérleti bizonyítéka az univerzalitás elvének.

## 4. A disszertációhoz kapcsolódó publikációk

### Közlemények

- [1] R. Fata, A. Vincze, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: Two-dimensional aggregation of silanized microbeads: a kinetic study, Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry (Eds.: Z. Hórvölgyi, Zs. Németh and I. Pászli), Hungarian Chemical Society, Budapest, Hungary, 60-63 (1997)
- [2] A. Vincze, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: The structural analysis of two-dimensional aggregates composed of cylindrical microparticles, Proc. of 7<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry (Eds.: Z. Hórvölgyi, Zs. Németh and I. Pászli), Hungarian Chemical Society, Budapest, Hungary, 196-199 (1997)
- [3] A. Vincze, R. Fata, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi and J. Kertész: Comparison of aggregation of rod-like and spherical particles: A fractal analysis, J. Chem. Phys., 107(18), 7451-7458 (1997)
- [4] A. Vincze, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Particle size analysis by computer, Proc. of PORANAL 98, Eger, Hungary, 83 (1998)
- [5] Vincze A., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Két-dimenziós aggregátumok számítógépes analízise, Proc. of PORANAL 98, Eger, Hungary, 85-92 (1998)
- [6] A. Vincze, R. Fata, Gy. Parlagh, M. Zrínyi, J. Kertész, Z. Hórvölgyi: Kinetic and structural study of interfacial aggregation of microparticles at liquid-air interfaces, Periodica Mathematica Hungarica, 37 (1-3), 207-215 (1998)
- [7] Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregáció szimulációja két dimenzióban, Proc., Vegyészkonferencia '99 (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár, Románia, 24-27 (1999)
- [8] Vincze A., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Részecskék méretének és alakjának jellemzése számítógépes módszerekkel, Proc., Műszaki Kémiai Napok 2000 (Szerk.: Filka J.), KE Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém, Magyarország, 107-108 (2000)

- [9] Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregációs mechanizmusok és a méreteloszlás kapcsolata, Proc., Vegyészkonferencia 2000 (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság), Kolozsvár, Románia, 85-90 (2000)
- [10] A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: Aggregation kinetics in two-dimension: Real experiments and computer simulations, J. Chem. Phys., 114(1), 520-529 (2001)
- [11] A. Vincze, L. Demkó, M. Vörös, M. Zrínyi, M. N. Esmail and Z. Hórvölgyi: Two-dimensional aggregation of rod-like particles: a model investigation, J. Phys. Chem. B, 106, 2404-2414 (2002)

## Előadások

- [1] M. Fata, A. Vincze, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: Two-dimensional aggregation of silanized microbeads: a kinetic study, 7<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Eger, Hungary, Abstr. L61 (1996)
- [2] A. Vincze, J. Kertész, M. Zrínyi and Z. Hórvölgyi: The structural analysis of two-dimensional aggregates composed of cylindrical microparticles, 7<sup>th</sup> Conference on Colloid Chemistry, Eger, Hungary, Abstr. L26 (1996)
- [3] A. Vincze, R. Fata, Gy. Parlagh, M. Zrínyi, J. Kertész, Z. Hórvölgyi: Kinetic and structural study of interfacial aggregation of microparticles at liquid-air interfaces, Conference on Dimensions and Dynamics, Miskolc, Hungary (1998)
- [4] Vincze A., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Két dimenziós aggregátumok számítógépes analízise, PORANAL 98, Eger, Hungary, Proc. (1998)
- [5] A. Vincze, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Particle size analysis by computer, PORANAL 98, Eger, Hungary, Proc. (1998)
- [6] Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregáció szimulációja két dimenzióban, Műszaki Kémiai Napok '99, Veszprém, Magyarország, Proc. (1999)
- [7] A. Agod, A. Vincze, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Aggregáció szimulációja két dimenzióban, Vegyészkonferencia '99, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, Románia, Proc. (1999)

- [8] A. Vincze, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Részecskék méretének és alakjának jellemzése számítógépes módszerekkel, Műszaki Kémiai Napok 2000, Veszprém, Magyarország, Proc. (2000)
- [9] A. Vincze, A. Agod, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Interfacial aggregation of spherical microparticles: computer simulations and real experiments, 3<sup>th</sup> European Conference on Computational Chemistry, Budapest, Hungary, Abstr. O-17 (2000)
- [10] A. Vincze, L. Demkó, M. Vörös, J. Kertész, M. Zrínyi, Z. Hórvölgyi: Interfacial aggregation of rod-like particles: computer simulations and real experiments, 3<sup>th</sup> European Conference on Computational Chemistry, Budapest, Hungary, Abstr. P4-25 (2000)
- [11] Agod A., Vincze A., Kertész J., Zrínyi M., Hórvölgyi Z.: Aggregációs mechanizmusok és a méreteloszlás kapcsolata, Vegyészkonferencia 2000, Kolozsvár, Románia, Proc. (2000)