

9. Metody otrzymywania układów koloidalnych

9.1. Wprowadzenie

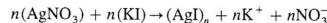
Układ koloidalny charakteryzuje się rozdrobnieniem w zakresie 1–100 nm jednej fazy w drugiej, stanowiącej ośrodek rozpraszający. Określony stan rozdrobnienia można otrzymać w procesie kondensacji cząsteczkowej lub atomowej (przejście od stanu molekularnego lub atomowego do stanu cząstek) oraz w procesie dyspersji (rozdrabniania) układów makroskopowych. Stąd w otrzymywaniu układów koloidalnych (lub przeprowadzaniu materii w stan rozdrobnienia koloidalnego) wyróżniamy dwie zasadnicze metody: a) metodę kondensacyjną i b) metodę dyspersyjną.

9.2. Metoda kondensacyjna

W metodzie kondensacyjnej wykorzystuje się reakcje chemiczne i procesy fizyczne. W reakcji chemicznej cząstki są utworzone przez wiązanie metaliczne, jonowe lub kowalencyjne, a w procesach fizycznych dzięki siłom międzycząsteczkowym (patrz rozdz. 4).

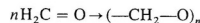
Przykładem metody kondensacji może być reakcja redukcji roztworów soli metali szlachetnych, w której otrzymuje się hydrozole tych metali. Reduktorami mogą być: nadtlenek wodoru, aldehyd mrówkowy, hydrazyna, sole żelazowe i in. Metodą reakcji redukcji chemicznej otrzymano hydrozole złota, srebra, platyny. Wydzielone w reakcji atomy danego metalu łączą się w skupiska (klastery) atomów o wymiarach koloidalnych. Hydrozole metali (Pt, Ag, Au), sole trudno rozpuszczalne (BaSO_4 , AgI , AgCl) itd. są typowymi przykładami *koloidu fazowego*.

Reakcje utleniania także mogą prowadzić do kondensacji koloidalnej, np. w wyniku utleniania tiosiarczanu sodu kwasem siarkowym lub utleniania siarkowodoru dwutlenkiem siarki można otrzymać hydrozol siarki. W reakcji jonowej wymiany między jonami azotanu srebra i jodku potasu powstają cząstki koloidu hydrozolu jodku srebra



n cząsteczek AgI tworzy rdzeń cząstki koloidalnej, a wraz z warstwą zaadsorbowanych jonów cząstkę koloidalną (patrz rozdz. 8 rys. 8.1). W reakcji chemicznej amoniaku z chlorowodorem powstaje chlorek amonu, który tworzy dymy w powietrzu. Jest to tzw. aerol.

Monomery w reakcji chemicznej polimeryzacji tworzą cząsteczki chemiczne, której wymiary, w zależności od stopnia polimeryzacji, mogą osiągnąć wymiar charakterystyczny dla rozdrobnienia koloidalnego. Jest to zarazem przykład otrzymywania *cząsteczkowego układu koloidalnego*. Przykładem takiej reakcji może być np. polimeryzacja cząsteczek aldehydu mrówkowego prowadząca do powstania polioksymetyleny



Rozdrobnienie koloidalne można uzyskać również w procesie asocjacji cząsteczek amfipatycznych zwanych także amifilowymi w rozpuszczalniku w agregaty składające się z 20–80 i więcej monomerów po przekroczeniu c.m.c. (*krytycznego stężenia micelizacji*) (patrz rys. 15.1). Cząsteczki w agregatach asocjacyjnych zachowują nadal swoje indywidualne właściwości chemiczne. Agregaty asocjacyjne stabilizowane są siłami międzycząsteczkowymi fizycznymi. W ten sposób otrzymujemy *koloidy asocjacyjne*.

Wykorzystując różnicę rozpuszczalności substancji chemicznej w różnych rozpuszczalnikach, można otrzymać układ koloidalny, np. hydrozol siarki. Siarka dobrze rozpuszcza się w alkoholu. Wprowadzając kroplami nasycony alkoholowy roztwór siarki do wody, w której siarka trudno się rozpuszcza, otrzymujemy stan koloidalnego rozproszenia siarki w wodzie. Hydrozol powietrza można otrzymać dodając wody wodociągowej, w której jest rozpuszczone powietrze, do wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 2 mol/l. Rozpuszczalność powietrza w roztworze wodnym wodorotlenku sodu jest mniejsza niż powietrza w wodzie. Po wymieszaniu określonej ilości wody z wodnym roztworem wodorotlenku, powietrze wydzieli się w postaci pęcherzyków o wymiarach cząstek koloidalnych.

Opisane metody prowadzą najczęściej do powstania koloidów polidyspersyjnych. Metodę otrzymywania koloidów monodispersyjnych opisano w p. 17.3.

9.3. Metoda dyspersyjna

Metody dyspersyjne otrzymywania układów koloidalnych polegają na rozdrobnieniu dużych cząstek do wymiarów koloidalnych (1–100 nm). W procesie rozdrobnienia pierwotnie duże cząstki poddaje się skruszeniu, jeśli są to ciała stałe lub rozzeraniu, jeśli są to ciecze. Rozdrobnienie jest więc pracą przeciw siłom kohezji (patrz praca kohezji, rozdz. 4). Proces dyspergowania polega na rozproszeniu cząstek jednej substancji w ośrodku dyspersyjnym innej substancji. Aby uzyskać cząstki koloidalne z makroskopowego stanu ciała stałego poddaje się go mieleniu w tzw. młynach koloidowych. Proces rozdrobnienia w młynach koloidowych prowadzi do równowagowego rozkładu wielkości cząstek. Powstałe pojedyncze cząstki mogą ponownie ulec agregacji, której można zapobiec, dodając do substancji mielonej związków powierzchniowo czynnych adsorbujących się na powierzchni świeżo utworzonej cząstki. Zaadsorbowane cząsteczki związków powierzchniowo czynnych przeciwstawiają się siłom kohezji substancji rozdrobnionej. Dobór substancji powierzchniowo czynnych zależy od właściwości ośrodka dyspersyjnego. Jeżeli ośrodkiem dyspersyjnym jest ciecz organiczna, to mielenie należy przeprowadzić z dodatkiem wyższych kwasów organicznych.

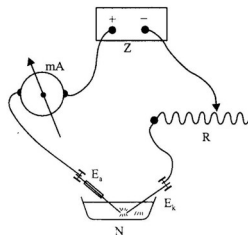
Efektywność procesu mielenia można zwiększyć, jeśli prowadzi się go na mokro w obecności cieczy i to najlepiej takiej, która będzie stanowić ośrodek dyspersyjny. Obecność cieczy powoduje powstawanie granicy faz ciało stałe/ciecz. Swobodna entalpia powierzchni ciała stałe/ciecz jest mniejsza, niż entalpia swobodna powierzchni ciała stałe/gaz (w suchym młynie koloidowym). Wynika to stąd, że cząsteczki cieczy ulegają adhezji na powierzchni ciała stałego, oddziałując z cząsteczkami (atomami) powierzchniowymi ciała rozdrabnianego i powodując obniżenie entalpii swobodnej powierzchni. W procesie przeprowadzonym w taki sposób obniża się znacznie nakład energetyczny procesu rozdrabniania.

W praktyce na skalę przemysłową stosuje się młyny kulowe, w których substancja kruszona umieszczona jest wraz z kulami stalowymi lub ceramicznymi. Rozdrobnienie uzyskuje się w wyniku działania intensywnych

nych naprężeń uderowych i ścinających. W młynach przepływowych dyspergowana substancja w obiegu zamkniętym łącznie z cieczą dyspersyjną wielokrotnie są poddawane procesowi rozdrobnienia. Rozdrabnianie w młynach koloidowych jest procesem mechanicznym. W wyniku mechanicznego rozdrabniania otrzymuje się gazozole. Silny strumień powietrza (pistolety natryskowe stosowane w lakiernictwie) przechodzi przez dyszę, porywając drobne kropelki. Do mechanicznych metod rozdrabniania zaliczyć można metodę ultradźwiękową. Ultradźwięki działają na zasadzie kawitacji, polegającej na zanikaniu i powstawaniu pustych przestrzeni, powodujących silne naprężenia rozciągające i ściskające, i w rezultacie rozdrabnianie.

Rozdrobnienia można także dokonać chemicznie, a ściślej fizykochemicznie w tzw. procesie peptyzacji, który polega na przechodzeniu osadu zwanego żelem w zol, czyli uzyskaniu ponownie rozdrobnienia koloidalnego. Mechanizm tego procesu polega na adsorpcji jonów elektrolitu na skoagulowanych cząstkach tworzących osad. Zaadsorbowane jony zwiększają elektrostatyczne odpychanie i w konsekwencji przywracają stan poprzedniego rozdrobnienia.

Koloidalny roztwór metali można uzyskać metodą dyspersyjno-kondensacyjną w łuku elektrycznym. Jest to metoda Brediga (rys. 9.1), polegająca na rozdrobnieniu metalu w łuku elektrycznym. W tym celu stosujemy dwie elektrody w postaci drutu z metalu, który chcemy rozdrobnić. Elektrody połączone do źródła napięcia i zanurzone w ośrodku dyspersyjnym zbliżamy na odległość pojawienia się łuku Volty. W łuku tym metal ulega parowaniu, a następnie kondensacji do wymiarów cząstek koloidalnych.



Rys. 9.1. Schemat elektryczny rozpraszania metali prądem stałym: Z – źródło prądu stałego, R – opornik regulujący wielkość napięcia elektrycznego, N – naczynie z wodą (ośrodkiem dyspersyjnym), E₊ – anoda, E₋ – katoda z metalu rozpraszanego, mA – miliamperomierz; prąd płynący w czasie elektro-rozpraszania powinien wynosić 20–50 mA.

Svedberg opracował metodę dyspersji metali za pomocą prądu zmiennego o częstotliwości 10^5 – 10^7 Hz. W metodzie Svedberga źródło prądu stałego zamieniamy na źródło prądu zmiennego. Metodą dyspersji metali w polu elektrycznym otrzymano organozole metali alkalicznych. Ośrodkiem dyspersyjnym muszą być ciecz nie reagująca z tymi metalami, np. alkan y ciekłe, etery starannie osuszone bez śladów wody. Tą metodą Svedberg otrzymał eterozole litu, sodu, potasu, rubidu i cezu.

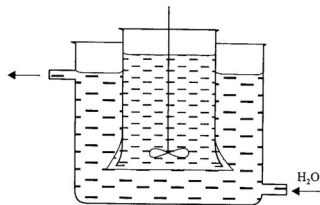
Powstawanie roztworu koloidalnego można ułatwić przez dodanie odpowiednich substancji do cieczy rozpraszającej. Jony obecne w cieczy rozpraszającej zaadsorbowane na rozdrobnionych cząstkach stabilizują roztwór koloidalny. W niektórych przypadkach układ koloidalny, aby był dostatecznie trwały, wymaga usunięcia zanieczyszczeń, którymi najczęściej są elektrolity.

9.4. Metody oczyszczania układów koloidalnych

Nadmiar lub niedomiar elektrolitu może być powodem obniżenia trwałości stanu koloidalnego. Na trwałość stanu koloidalnego wpływają różne domieszki i zanieczyszczenia pojawiające się w procesie preparowania. Duże stężenie elektrolitu w ośrodku dyspersyjnym powoduje ekranowanie ładunku elektrycznego, a tym samym zmniejszenie gęstości ładunku powierzchniowego cząstek koloidalnej. Maleje elektrostatyczne odpychanie między cząsteczkami i w rezultacie następuje łączenie się cząstek w większe skupiska, czyli agregaty. Usunięcie nadmiaru elektrolitu jest więc bardzo ważne w preparatyce układów koloidalnych. Niedomiar elektrolitu powoduje również obniżenie trwałości koloidu i dlatego proces usuwania elektrolitu musi być kontrolowany, aby uzyskać stan maksymalnej trwałości.

Oczyszczanie roztworów koloidalnych można przeprowadzić za pomocą wielu metod, takich jak *dializa*, *elektroliza*, *ultrafiltracja*, lub *wymiana jonowa na jonitach*.

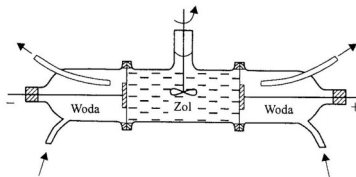
Podstawą dializy jest wybiórce wymywanie zanieczyszczeń, np. elektrolitów lub małych cząsteczek. W tym celu stosuje się przeponę półprzepuszczalną, przez którą przechodzą małe jony, natomiast cząstki koloidalne o znacznie większej średnicy nie przechodzą przez pory błony. Zasadę działania dializatora przedstawiono na rys. 9.2.



Rys. 9.2. Dializator przepływowy²⁸⁾

Jony znajdujące się w roztworze koloidalnym w wyniku dyfuzji przechodzą przez błonę dla nich przepuszczalną do przestrzeni z czystą wodą odnawianą w przepływie ciągłym. Podgrzewanie i mieszanie przyspiesza proces wymiany. Proces oczyszczania z nadmiaru elektrolitów można przyspieszyć w polu elektrycznym w wyniku tzw. elektrodializy. Na rys. 9.3 przedstawiono elektrodializator.

W elektrodializatorze wyróżniamy trzy przestrzenie: dwie przestrzenie elektrodowe rozdzielone błonami półprzepuszczalnymi i przestrzeń, w której umieszczamy koloidalny roztwór dializowany. Przestrzenie elektrodowe są wypełnione przepływającą wodą, do której dyfundują jony elektrolitu, których szybkość jest zwiększona wędrówką jonów w polu elektrycznym. Elektrodializa skraca czas oczyszczania roztworów koloidalnych kilkunastokrotnie.



Rys. 9.3. Schemat elektrodializy

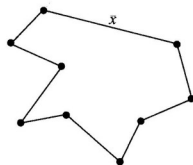
Ultrafiltracja polega na sączeniu przez filtr o porach mniejszych niż cząstki koloidalne. Podczas sączenia ośrodek dyspersyjny przechodzi przez filtr (o określonych porach) usuwając tym samym zanieczyszczenia. Ultrafiltrację należy prowadzić, zwracając uwagę na to, aby roztwór koloidalny nie był zbyt stężony, gdyż może wystąpić flokulacja i wytrącanie się fazy rozproszonej.

Często stosowaną i bardzo skuteczną okazała się metoda jonitowa umożliwiająca wymianę przeciwnionów w warstwie dyfuzyjnej. Roztwór elektrolitu przepuszcza się przez kolumnę z odpowiednim jonitem i uzyskuje bardzo czysty układ koloidalny.

10. Właściwości kinetyczne układów koloidalnych

10.1. Ruchy Browna

Cząstki koloidalne w ośrodku dyspersyjnym znajdują się w ciągłym chaotycznym ruchu postępowym (translacyjnym), obrotowym i oscylacyjnym. Ruchy cząstek koloidalnych rozproszonych w wodzie po raz pierwszy zaobserwował Brown w roku 1827, stąd też ruchy te nazwano *ruchami Browna*. Ruchy Browna w aerozolach po raz pierwszy zaobserwował polski uczony Ł. Badoszewski w 1881 roku. Ruchy cząstek koloidalnych są wynikiem zderzeń cząstek z wieloma cząsteczkami ośrodka dyspersyjnego.



Rys. 10.1. Przesunięcia cząstki koloidalnej w ruchu Browna

Jeżeli ich wypadkowy moment pędu jest różny od zera, to cząstka doznaje przesunięcia. Teorię zjawiska ruchów Browna opracowali niezależnie od siebie A. Einstein (1905) i B. Smoluchowski (1906). Ruchy Browna opisano kwadratem średniego przesunięcia cząstki w jednakowych odstępach czasu. Wielkość tego przesunięcia wyraża wzór wyprowadzony niezależnie przez Einsteina i Smoluchowskiego

$$\bar{x}^2 = \frac{RT}{N_A} \frac{t}{3\pi\eta r} \quad (10.1)$$