Klasifikace disperzí
podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	DISPERZE			
		analytické	**koloidní**		**hrubé**
		homogenní	homogenní	heterogenní	heterogenní
plynné	**plynný**	směsi plynů	------		------
	kapalný	páry kapaliny ve vzduchu		aerosoly	déšť, mlha
	tuhý	páry tuhé látky ve vzduchu		aerosoly	prach, dým
kapalné	**plynný**	roztoky plynů v kapalinách		pěny	bubliny, pěny
	kapalný	roztoky, směsi kapalin	roztoky makromolekul, micelární koloidy	emulze	emulze
	tuhý	roztoky tuhých látek		lyosoly	suspenze
tuhé	**plynný**	pohlcené plyny		tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	kapalný	krystalizační voda		tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	tuhý	tuhé roztoky (směsné krystaly)		tuhé soly	tuhé směsi, např. eutektika

KOLOIDNÍ HETEROGENNÍ DISPERZE

systémy s disperzním podílem jako samostatnou fází, oddělenou od disperzního prostředí fázovým rozhraním.

Vznik z makrofází vyžaduje vynaložení práce ⇘
velká mezifázová energie ⇘
termodynamicky nerovnovážné

Bez stabilizace ⇘
snižování stupně disperzity ⇘
rozdělení na makrofáze – destrukce disperzní soustavy

Stabilita heterogenních koloidních disperzí -*schopnost bránit se průběhu procesů*

které vedou ke změně
- jejich struktury,
- stupně disperzity
- charakteru rozdělení částic podle rozměrů.

široké meze stability

prakticky úplná nestabilita
doba existence
sekundy či zlomky sekund

⇔

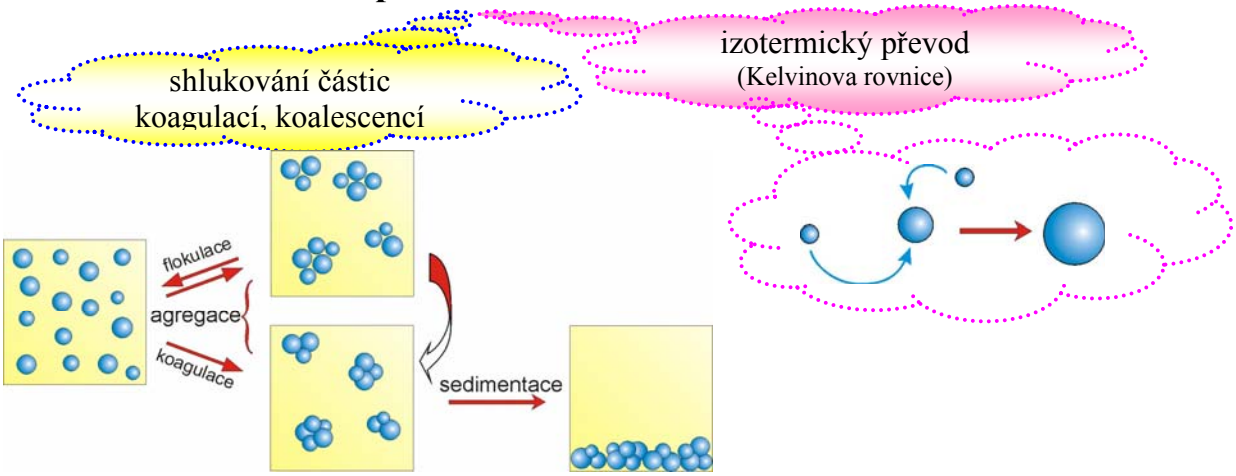
prakticky úplná stálost
(znatelné změny soustavy se projevují až po uplynutí velmi dlouhé doby)

stabilita heterogenních disperzních soustav

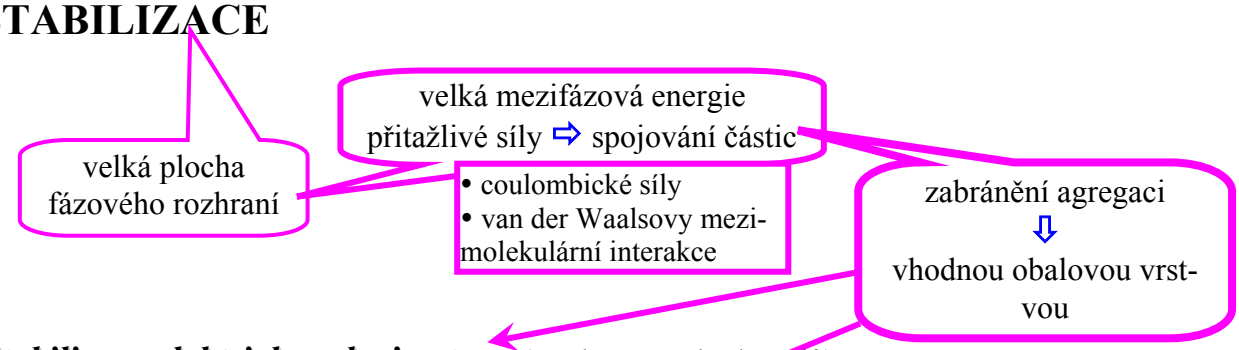
kinetická - stálost, s jakou systém zachovává **rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli**

agregátní - stálost, s jakou systém zachovává svůj **stupeň disperzity**

Zánik disperzních soustav



STABILIZACE



Stabilizace elektrickou dvojvrstvou (především u hydrosolů)

Přibližování dvou stejně nabitých povrchů - prostupování difuzních části jejich elektrických dvojvrstev, nové rozložení iontů a změna průběhu potenciálu a místní hustoty náboje.

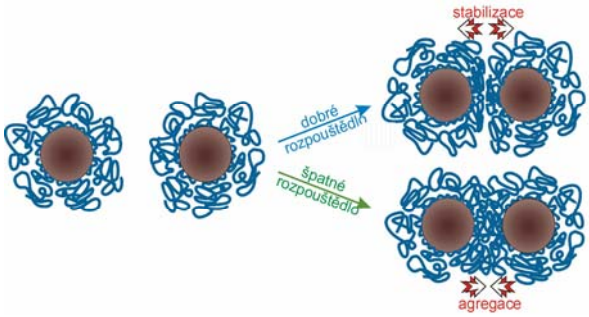
Při zužování mezery dochází k desorpci iontů, vzrůstá Gibbsova energie systému a to vede ke vzniku odpudivé síly mezi částicemi, které se vlivem tepelného pohybu od sebe opět vzdálí.

Stabilizace stérická - pokrytí povrchu částice dostatečně silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky. Podmínky:

- ♣ adsorpce na povrchu lyofobní částice
- ♣ rozpustnost v disperzním prostředí

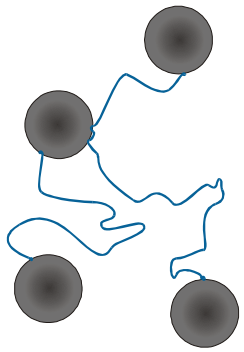
Silně adsorbované makromolekuly - stabilizační efekt závisí na kvalitě rozpouštědla:

- v ***dobrém rozpouštědle*** preferovány kontakty mezi ***segmenty a molekulami rozpouštědla***, adsorpční vrstvy makromolekul se brání vzájemnému pronikání. Současně vyvíjejí odpor proti stlačování, protože v dobrých rozpouštědlech se makromolekuly snaží expandovat. To brání dalšímu přibližování částic a tím i koagulaci. Toto působení je označováno jako ***stérická stabilizace***.
- ve ***špatném rozpouštědle*** preferovány kontakty mezi ***segmenty makromolekulárních řetězců***, adsorpční vrstvy se samovolně pronikají a částice se shlukují.



Stabilizační účinek se projevuje pouze za podmínek, kdy je disperzní prostředí pro polymer dobrým rozpouštědlem.

Slabě adsorbované a volné makromolekuly v roztoku



Dlouhá makromolekula se může současně adsorbovat na povrchu několika částic a tak je k sobě přitahovat

Při nízkých koncentracích polymeru senzibilizace systému ke koagulaci - ***můstková flokulace***.

☹ obtíže při přípravě stéricky stabilizovaných disperzí

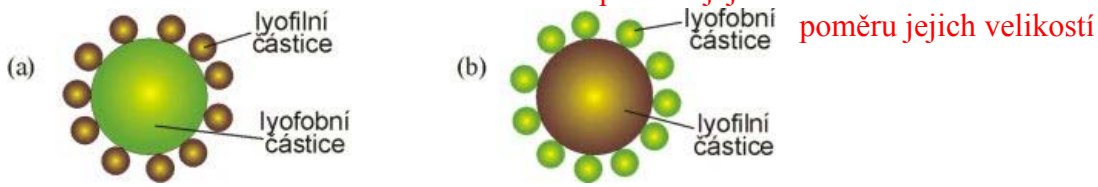
pozitivní aspekty:

☺ odstraňování koloidních částic, jinak neodstranitelných (čištění vody)
☺ likvidace odpadních vod z praní uhlí
☺ separace jemných podílů uranových rud
☺ zkypřování půdy.

Elektrostérická stabilizace

Při přidání **lyofilního koloidu** k **lyofobnímu solu** z nichž jeden nebo oba nesou elektrický náboj, mohou nastat různé případy podle

znaménka elektrického náboje obou systémů
poměru jejich množství
poměru jejich velikostí



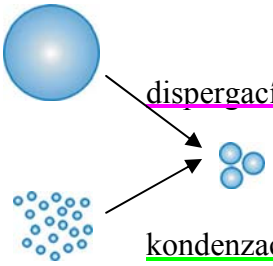
Stabilizace pevnými částicemi

Ke stabilizaci emulzí a pěn jsou často používány také pevné látky ve formě *jemných prášků*, částečně smáčených oběma fázemi, jejichž částice jsou schopny vytvořit kolem kapének nebo bublin dostatečně pevnou bariéru, která zabraňuje jejich splývání.

Příprava heterogenních koloidních disperzí

Podle velikosti částic leží mezi pravými roztoky a makroskopickými heterogenními soustavami.

z větších částic



mechanicky, ultrazvukem

elektricky: stejnosměrný oblouk; vysokofrekvenční metoda; katodické rozprašování

peptizace
čerstvé sraženiny, vzniklé koagulací lyofobních solů, tvořené ultramikroskopickými krystalky, které byly původně částicemi solu a jsou drženy adhezními silami lze v mnoha případech převést zpět na sol (ne rekrystalizované sraženiny)

z pravých roztoků

při přesycení roztoku

- změnou fyzikálně-chemických podmínek
  (teploty, tlaku, nebo změnou složení rozpouštědla)
  (látka určená k převedení do solu se rozpustí ve vhodném rozpouštědle a pak se roztok smísí s jinou kapalinou, v níž je uvedená látka nerozpustná).
- chemickou přeměnou rozpuštěné látky na jinou látku, v daném disperzním prostředí nerozpustnou.
  reakce srážecí, redukční, oxidační, hydrolytické, výměnné atd.
  koloidní systém - pouze za určitých koncentrací výchozích látek a jejich vzájemný poměru, teploty.

Při přípravě musí být přítomny látky schopné stabilizovat vzniklé částice nebo zpomalovat (popř. zastavovat) jejich růst.

LYOFOBNÍ SOLY

tuhý disperzní podíl (částice koloidních rozměrů nerozpustné v disp. prostředí) (micely)

kapalné disperzní prostředí

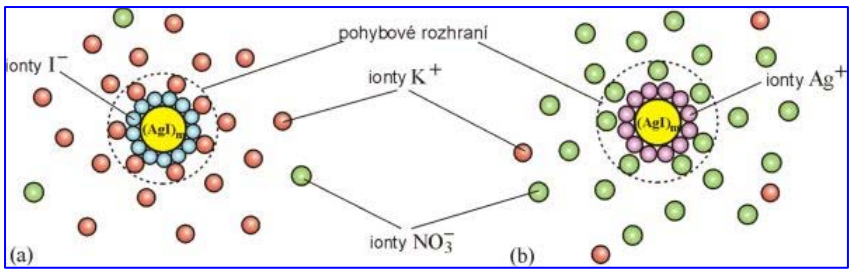
hydrosoly ***organosoly***

heterogenní, čiré, ale silně rozptylují světlo

Lyofobní micela - částice lyofobního solu, tvořená jádrem a stabilizující obalovou vrstvou

Hydrosoly – stabilizované elektrickou dvojvrstvou - dvojvrstva musí být natolik difúzní, aby při pohybu na částici lpěla vždy jen část vnější vrstvy. Micela se tak navenek jeví jako elektricky nabitá.

Všechny částice téže látky v témž disperzním prostředí - náboj stejného znaménka - při srážce dvou částic se uplatní proti adhezním silám odpudivé elektrostatické síly ⇒ částice se od sebe opět oddálí a ke koagulaci nedojde.



$AgNO_3 + KI = AgI + K^+ + NO_3^-$

Schéma micely hydrosolu AgI
(a) ve zředěném roztoku KI,
(b) ve zředěném roztoku $AgNO_3$

Difuzní koeficient - nepřímo úměrný rozměru částic

Sedimentace v gravitačním poli - většinou velmi pomalu;

záleží na
- rozměru částic
- rozdíl hustot disperzního podílu a disperzního prostředí

rychlost difúze a ***rychlost sedimentace*** srovnatelné ⇒ ustavuje se sedimentační rovnováha

Viskozita

zředěné lyosoly - většinou newtonské tekutiny, $\eta = \eta_0(1 + 2{,}5\,\varphi)$ - Einsteinova rovnice.

koncentrovanější lyosoly - vzájemné ovlivňování částic, růst viskozity.

koncentrované lyosoly: pseudoplasticita až plasticita, v některých případech naopak dilatance. I gelace za vzniku ireverzibilních gelů. Vznik gelu je snazší, jsou-li disperzní částice anizometrické

Elektrické vlastnosti

Částice lyosolů stabilizované elektrickou dvojvrstvou - náboj stejného znaménka
- vykazují elektrokinetické jevy.

EMULZE

- disperze kapaliny v kapalném disperzním prostředí -

Klasifikace emulzí

Podle ***polárnosti disperzního podílu a prostředí***

O/V *emulze přímé* (prvního druhu) disperzní prostředí **polárnější kapalina**

V/O *emulze obrácené* (druhého druhu) disperzní prostředí **nepolární kapalina**

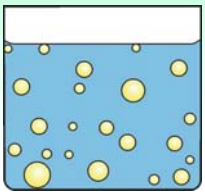
určení typu emulze

- ***měření elektrické vodivosti emulze*** (dána vodivostí jejího disperzního prostředí)
- podle schopnosti ***rozpouštět polární nebo nepolární barviva***
- podle schopnosti emulze ***mísit se s polárními nebo nepolárními rozpouštědly***
- na základě ***fluorescence olejové fáze***
- podle ***schopnosti emulze smáčet*** hydrofilní nebo hydrofobní povrch (kapka emulze O/V se rozplývá po papíře, neboť voda vzlíná jeho kapilárami; kapka emulze V/O zůstává beze změny)

Podle ***koncentrace disperzního podílu***

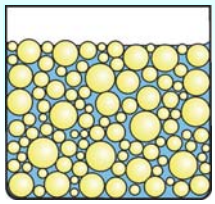
zředěné emulze

disperzní fáze max. 2 % celkového objemu; průměr kapiček je zpravidla řádově 10^{-7} m - blízký rozměru koloidních částic



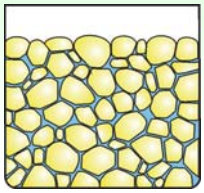
koncentrované emulze

s nedeformovanými sférickými kapkami, v monodisperzních systémech až 74 obj.%. Polydisperzní emulze i koncentrovanější



vysoce koncentrované (gelovité) emulze

kapky disperzního podílu - mnohostěny, oddělené tenkými filmy disperzního prostředí a emulgátoru koloidních rozměrů



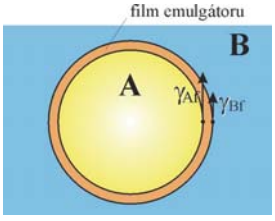
kritické emulze

emulze dvou omezeně mísitelných kapalin při teplotě blízké kritické teplotě rozpouštěcí, kdy je povrchové napětí na rozhraní fází velmi malé (10^{-5} N m^{-1}) a k dispergování jedné kapaliny druhou stačí je tepelný pohyb molekul.
(jen ve velmi úzkém teplotním intervalu, nestálé - kapičky kritické emulze se v soustavě neustále tvoří i zanikají)

Stabilizace emulzí

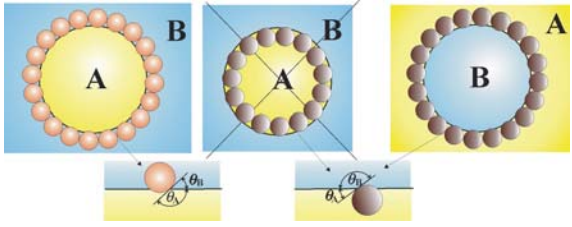
- ***elektrickou dvojvrstvou*** - u zředěných emulzí (srážky částic nejsou příliš časté).
- ***pomocí emulgátoru*** - má se hromadit se na rozhraní obou fází; má vytvářet na rozhraní soudržný, elastický obal, který nejeví adhezi k filmům okolo jiných kapiček

Asociativní (micelární) koloidy – látky schopné gelatinizace nebo asociace ve velké micely



Makromolekulární koloidy

Jemné nerozpustné prášky



Vlastnosti emulzí

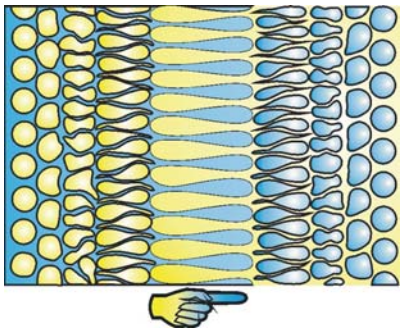
Barva a vzhled závisí na
- **koncentraci a velikosti částic disperzního podílu**
- **indexu lomu obou kapalných fází**
  - většinou kalné, koncentrovanější emulze jsou neprůhledné, při stejném indexu lomu průsvitné

Sedimentace disperzní fáze
- směrem **dolů** i (podle poměru hustot obou kapalin)
- směrem **vzhůru** (vzplývání)
- vysoce koncentrované nebo gelovité emulze **nesedimentují**

Viskozita
- zředěných emulzí – Einsteinova rovnice $\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5 \cdot \varphi)$
- koncentrovaných emulzí - η závisí
  - hlavně na **poměru objemů obou kapalných fází**
  - na viskozitě disperzního prostředí
  - na viskozitě emulgátoru.
  - nenewtonské chování

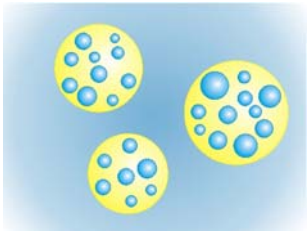
Obrácení (inverze) fází

- emulze daného typu přechází na emulzi druhého typu
- způsobeno
  - fyzikální změnou
  - chemickou reakcí
    - převádějí emulgátor na látku stabilizující opačný typ
    - mění se poměr rozpustností emulgátoru v obou fázích



Mnohočetné emulze

mohou vznikat při inverzi fází (např. kapky oleje emulze O/V obsahují drobné kapičky vody) - nerovnoměrné rozdělení emulgátoru v různých mikroskopických oblastech soustavy



PĚNY

disperze plynů, (nejčastěji vzduchu) v kapalném disperzním prostředí

jednotlivé bubliny odděleny přepážky ***koloidních rozměrů*** - které ovlivňují vlastnosti pěn

nízký stupeň disperzity

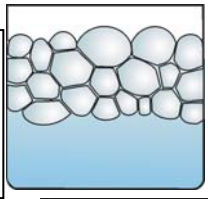
malá hustota disperzního podílu

samotné částice disperzní fáze zpravidla mnohem větší než u emulzí

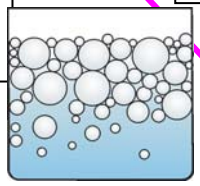
odlišnosti od ostatních disperzních soustav

Klasifikace pěn

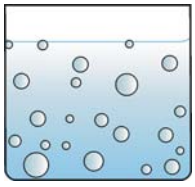
suché pěny
plynný podíl i více než 90 obj.%; bubliny mají tvar mnohostěnů, jejichž stěny jsou tvořeny tenkými filmy disperzního prostředí a tvoří spojitou strukturu



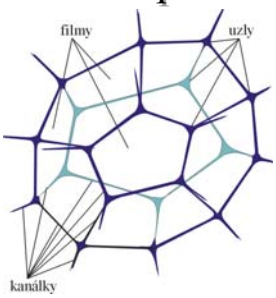
vlhké pěny
s bublinami kulovitého tvaru



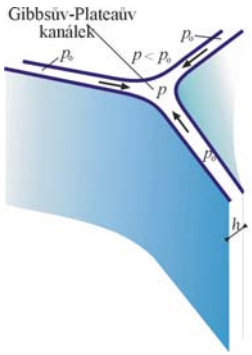
málo koncentrované soustavy
bubliny velmi vzdálené
krátká doba životnosti



Suchá pěna má strukturu plástve - plynem zaplněné polyedrické buňky oddělené tenkými filmy disperzního prostředí. Idealizovaný tvar buněk pětiúhelníkový dvanáctistěn (z prostorových důvodů spíše v reálné pěně 14)



Tři stěny buněk pěny (svírají úhel 120°) vytvářejí Gibbsovy-Plateauovy kanálky se složitým konkávním tvarem povrchu, vyplněné disperzním prostředím.



kapilární jevy:

pod zakřiveným povrchem je v kapalině tlak nižší o Δp (Laplaceův tlak) ⇒ odsávání kapaliny z plochých částí do vydutých a v důsledku toho vzniká ve filmu pěny ***tok kapaliny***, samovolné ztenčování přepážek.

Vrcholy sousedních polyedrů vytvářejí uzly, ve kterých se stýkají čtyři kanálky. Kanálky a uzly vytvářejí jedinou rozvětvenou soustavu, po které se může uskutečňovat přenos disperzního prostředí, zejména jeho stékání působením gravitační síly.

Stabilita pěn

Pěny jsou nestálé!!!

statické - zmenšují svůj objem, nejsou-li doplňovány přívodem disperzního podílu

dynamické - disperzní podíl kontinuálně doplňován stejnou rychlostí, jakou se pěna rozpadá

Zcela čisté kapaliny nepění, **roztoky tvoří pěnu různé stability**.

velký rozdíl mezi hustotou spojité fáze a rozptýleného plynu → bublinky plynu vlivem gravitace rychle sedimentují směrem vzhůru → na povrchu se vytváří vrstva koncentrované pěny → zde probíhají procesy, které vedou k rozkladu soustavy

stabilita pěn závisí
na ***pevnosti mezivrstviček disperzního prostředí***;
při ztenčení mezivrstvy přetéká disperzní prostředí do objemové fáze;
rychlost vytékání ovlivňována viskozitou disperzního prostředí

Pěnotvorná činidla - látky, které se ve zvýšené míře hromadí na fázovém rozhraní kapalina-plyn

- mýdla a detergenty, různé polymery, barviva, sacharidy - snadná přizpůsobivost povrchového napětí mechanickým vlivům,
- proteiny, které vytvářejí mechanicky pevné filmy a poskytují velmi stálé pěny,
- tuhé prášky, hromadící se na rozhraní kapalina/plyn,

Zánik pěn

Při mnoha technologických procesech je tvorba pěny často nežádoucí. Při destilaci, při míchání roztoků nebo při transportu kapalin, v mikrobiologických výrobách apod. se někdy vytvářejí vydatné pěny, které znesnadňují průběh procesu.

☞ ztenčení a protržení filmů - pěny jsou polydisperzní ⇒ poloměr a tím i tlak uvnitř jednotlivých bublin různý ⇒ napínání přepážek, případně jejich protržení

izotermický převod plynu z drobných buněk do buněk větších - (molekulární difuze, Ostwaldovo zrání) - přítomnost povrchově aktivní látky snižuje povrchové napětí a tudíž rozdíly v tlacích v různě velkých bublinách; adsorbované molekuly povrchově aktivní látky mohou také působit jako stérická zábrana pro difuzi molekul rozhraním

☞ vytékání disperzního prostředí z Gibbsových-Plateauových kanálků působením gravitace

vlhké pěny tak přecházejí na méně stabilní suché pěny, u kterých dochází k dalšímu vytékání kapaliny Gibbsovými-Plateauových kanálky (k tzv. *synerezi*) a dalšímu snižování stability. Ve vyšších vrstvách pěny se v Gibbsových-Plateauových kanálcích proti vytékání disperního prostředí uplatňuje kapilární tlak, takže může vzniknout hydrostaticky rovnovážný stav, charakteristický pro objemné pěny. Vysoce disperzní pěny s velkým poměrným objemem, mohou dokonce na počátku místo vytékání kapalinu naopak nasávat.

☞ vypařování disperzního prostředí z přepážek povrchové vrstvy, které jsou ve styku s vnějším prostředím; rychlost destrukce závisí na hodnotě tenze páry disperzního prostředí nad pěnou (na vlhkosti vzduchu)

AEROSOLY

disperze pevných nebo kapalných látek v plynném disperzním prostředí

Klasifikace aerosolů

Podle ***skupenství disperzního podílu***

- ***soustavy s kapalným disperzním podílem*** - *mlhy* s kapkami o rozměrech 10^{-8} až 10^{-5} m
- ***soustavy s tuhým disperzním podílem***
  - ***dýmy*** (systémy o vysokém stupni disperzity velikost částic 10^{-9} až 10^{-5} m)
  - ***prachy*** s částicemi většími než 10^{-5} m.

Tentýž aerosol však může současně obsahovat tuhé i kapalné částice (např. kouř).

Podle ***těkavosti disperzní fáze***

- ***netěkavé*** (většina dýmů a prachů a některé mlhy)
- ***těkavé*** (mlhy)

Význam aerosolů

Přírodní aerosoly - oblaka a mlhy - mají velký význam v *meteorologii* a *zemědělství*, neboť určují srážky a do značné míry podmiňují klima jednotlivých oblastí; déšť, sníh, bouře, duha jsou určovány přítomností aerosolů v atmosféře. Také v *biologii* mají aerosoly významnou funkci: rostlinný pyl, spóry bakterií a plísní se v přírodě přenášejí ve formě aerosolů. V některých případech jsou aerosoly záměrně připravovány, např. při zplyňování tuhých nebo kapalných paliv nebo při nanášení barev a laků, v zemědělství (rozprašování insekticidů, fungicidů a herbicidů), v lékařství a pod. Často však bývají aerosoly *nevítaným jevem.*

Stabilita aerosolů

Aerosoly - obvykle agregátně nestálé. I když mají při velké disperzitě dostačující sedimentační stabilitu, vždy v nich probíhá *koagulace*, která není příliš rychlá jen díky tomu, že koncentrace disperzních částic je většinou o několik řádů nižší než u lyosolů.

Nemůže se tvořit elektrická dvojvrstva (disperzní prostředí je plyn). Za určitých podmínek mohou být částice elektricky nabité. Jejich náboj není obvykle velký a není stejného znaménka u všech částic. Umělé nabití částic nábojem stejného znaménka sice zabraňuje jejich agregaci při srážkách, ale vlivem odpudivých elektrostatických sil se zvýší počet nárazů částic na stěny nádoby, kde se obvykle usazují.

Optické vlastnosti především rozptyl světla, se projevují zvlášť výrazně - velký rozdíl hustot a indexů lomu disperzního podílu a disperzního prostředí

- Systémy s částicemi menšími než vlnová délka světla jsou průhledné, jeví opalescenci, řídí se Rayleighovou rovnicí ($I \sim \lambda^{-4}$), ze strany se jeví modravé, v procházejícím světle červenavě žluté.
- Jsou-li přítomny i částice větší než střední volná dráha molekul plynu, nastávají odchylky od Rayleighovy rovnice a aerosol jeví zřetelný zákal a v silnějších vrstvách je zcela neprůhledný.
- Při použití infračerveného světla o dostatečně dlouhé vlnové délce, nastává opět jen rozptyl světla a aerosol může být pro takové záření průhledný.

Elektrické vlastnosti - náboj částic aerosolu do jisté míry náhodný, závisí na příčinách, které ho vyvolaly. Neplatí přímá závislost mezi disperzitou a velikostí náboje; náboj částice bývá tím větší, čím větší jsou její rozměry.

Náboj částic může vzniknout:

- Při tvorbě částice kondenzací na iontu jako zárodku, nebo dodatečnou adsorpcí iontů, které vznikají v atmosféře v důsledku ionizace plynů účinkem kosmických nebo ultrafialových paprsků.
- Při dispergování iontových krystalů nemusí být v každém úlomku vyvážen náboj kationtů stejným nábojem aniontů - vzniká elektricky nabitá částice.

➢Při rozstřikování kapaliny z trysky - malé kapičky vznikající mlhy mají elektrický náboj určitého znaménka, větší kapky náboj opačný; je-li rozstřikovač zapojen za zdroj stejnosměrného napětí, získávají všechny částice elektrický náboj stejného znaménka.

Výskyt nábojů na povrchu aerosolových částic podmiňuje řadu důležitých jevů probíhající ve velkých objemech aerosolu

(Ve velkých objemech atmosférického aerosolu se částice rozdělují podle rozměrů (částice o různém poloměru sedimentují nestejně rychle) a tedy i podle elektrického náboje. Tím se porušuje elektroneutralita oblaků a vznikají v nich silná elektrická pole. Spodní část oblaku získává obvykle záporný náboj, horní náboj kladný. Spád napětí v oblaku je průměrně 10000 V/m. Při značné polydisperzitě kapek oblaků a konvekčních prouděních vyvolaných větrem mohou v oblacích vzniknout i podstatně větší napětí, která jsou potom příčinou bouří.)

Chemická reaktivita

velká disperzita -– obrovská plocha fázového rozhraní ⟹ vysoká chemická reaktivita

může dojít až k **výbuchu**: exotermní reakce na rozhraní mezi částicemi a plynným disperzním prostředím mohou dosáhnout velikých rychlostí

na povrchu dispergovaných částicích adsorbováno velké množství kyslíku

tepelná vodivost aerosolu je malá (pomalý odvod reakčního tepla, který způsobí místní přehřátí)

⟹ mohou hořet i látky, které v kompaktní formě se vzduchem nehoří, např. mouka, cukr, síra, pyroforické kovy

Aerosoly bývají často *nevítaným jevem*. Metalurgické a chemické závody vypouštějí do vzduchu obrovská množství dýmu, který znečišťuje okolní prostředí a škodlivě působí na lidské zdraví. V přítomnosti vodní páry v ovzduší, která kondenzuje na povrchu pevných částic, se vytvářejí tzv. ***smogy***. Rovněž ve výrobě se tvoří aerosoly. Ve všech provozech, které zpracovávají práškovité materiály, zvyšuje vznikající prach opotřebení strojů a vytváří nehygienické pracovní podmínky a rovněž hrozí nebezpečí výbuchu. S dýmem a prachem se někdy ztrácejí cenné látky. **Protože přirozená koagulace ani sedimentace k odstranění aerosolů nestačí, je nutno je rozrušovat uměle.**

SOUSTAVY S TUHÝM DISPERZNÍM PROSTŘEDÍM

chovají se jako tuhé látky i když přítomnost částic disperzního podílu v tuhé látce obvykle značně mění její vlastnosti, zvláště mechanické a optické.

Stabilita

velmi stabilní - tepelný pohyb i projevy termodynamické nestability značně omezeny vlastnostmi disperzního prostředí:

koagulace - jen v polotuhém stavu nebo v tavenině

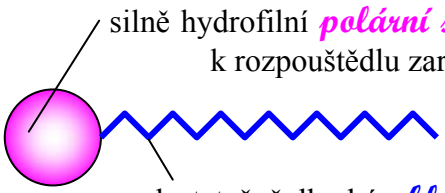
difuze drobnými trhlinkami a škvírami v krystalech při vyšších teplotách - destilace malých částic disperzní fáze do větších - snížení stupně disperzity systému

ASOCIATIVNÍ (MICELÁRNÍ) KOLOIDY

Koloidně disperzní částice - ***micely*** - vznik vratnou asociací z pravých roztoků některých nízkomolekulárních látek.

Struktura molekul asociujících povrchově aktivních látek

amfipatické (amfifilní) molekuly – obsahují

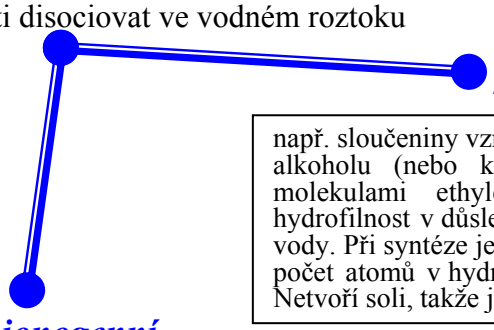


silně hydrofilní ***polární skupiny***, které svou velkou afinitou k rozpouštědlu zaručují značnou rozpustnost

dostatečně dlouhý ***uhlovodíkový řetězec***, který umožňuje asociaci za vzniku koloidní disperze

koloidní Povrchově Aktivní Látky - PAL schopné přecházet v roztocích z molekulární disperze do koloidní

Podle schopnosti disociovat ve vodném roztoku



neionogenní

např. sloučeniny vznikající při reakci jedné molekuly vysokomolekulárního alkoholu (nebo kyseliny, fenolu aj. – hydrofobní část) s několika molekulami ethylenoxidu. Oxyethylenový řetězec vykazuje jistou hydrofilnost v důsledku interakce esterového atomu kyslíku s molekulami vody. Při syntéze je možnost regulovat jejich hydrofilnost - lze měnit nejen počet atomů v hydrofobním řetězci, ale i počet oxyethylenových skupin. Netvoří soli, takže jsou dobře rozpustné i v tvrdé vodě.

ionogenní

aniontové

alkalické soli vyšších mastných kyselin (přirozená mýdla). Skupina COO^- je příčinou rozpustnosti ve vodě, uhlovodíkový řetězec představuje část nerozpustnou, která je příčinou asociace.

kationtové

při disociaci ve vodě tvoří povrchově aktivní kationty. (např. $C_{18}H_{37}NH_3Cl$)

amfoterní

náboj micely závisí na pH, rozpustnost PAL ve vodě klesá s délkou uhlovodíkového řetězce.

Současná přítomnost aniontových a kationtových PAL ve vodném roztoku obvykle není možná, neboť v takovém roztoku se z velkého kationtu a velkého aniontu vytváří velmi slabě disociující sůl o velké molární hmotnosti, která je prakticky nerozpustná.

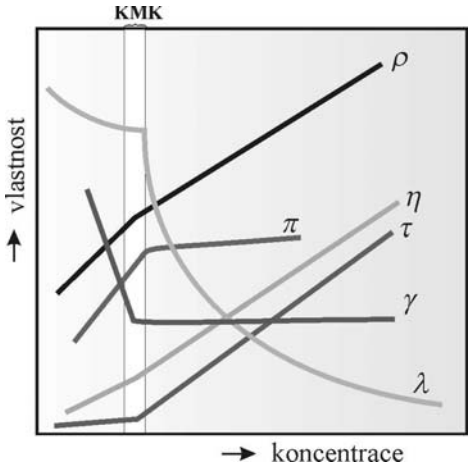
Stav povrchově aktivních látek v roztoku

Vznik a struktura micel

Ve velkých zředěních - pravé roztoky. Při určité koncentraci zlomy na křivkách koncentračních závislostí různých fyzikálně-chemických vlastností

kritická micelární koncentrace (KMK).

- nejvyšší možná koncentrace, při níž je PAL v roztoku převážně v molekulové (iontové) formě
- není vysoká, pro různé PAL kolísá v rozmezí 10^{-5} až 10^{-3} mol dm^{-3}.



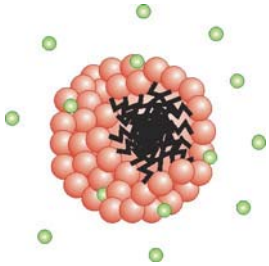
Nad KMK dochází k asociaci molekul rozpuštěné látky ve větší celky, ***koloidní micely***.

Vodné prostředí

agregáty molekul PAL:
uhlovodíkové řetězce uvnitř
hydrofilní části molekul na vnějším povrchu micely ⇒ minimální styk mezi molekulami vody a hydrofobní částí molekuly

Velikost a tvar micel závisí na ← koncentraci, teplotě, molekulární struktuře PAL, charakteru mezimolekulárních sil

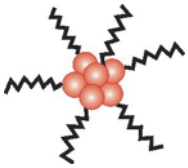
Zředěné vodné roztoky (nad KMK) - **malé *Hartleyovy micely*** - kulovité agregáty molekul PAL, uhlovodíkové řetězce jsou navzájem propleteny - tvoří jádro micely a polární skupiny směřují nven (do vody).



Poloměr agregátu ≅ délka molekuly PAL.

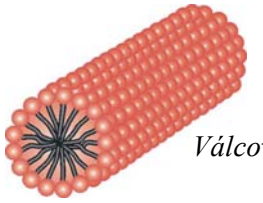
Asociační číslo (50 až 150) roste s délkou uhlovodíkového řetězce, klesá s velikostí plochy, kterou na povrchu micely zaujímá jedna polární skupina (závisí na velikosti polární skupiny a na odpudivých silách, kterými na sebe sousední povrchové skupiny působí).

Nevodné prostředí - ***obrácené micely*** - jádro tvoří polární skupiny, uhlovodíkové řetězce směřují ven do nepolárního prostředí



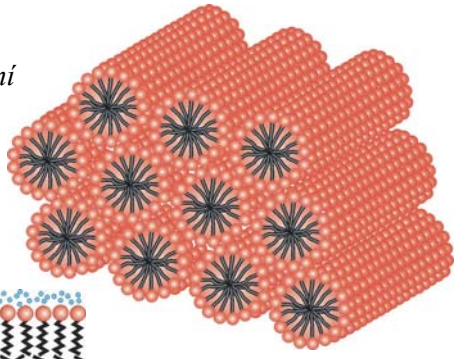
Asociační číslo < 10; silně polární jádro snadno solubilizuje vodu, není snadné připravit zcela bezvodé roztoky.

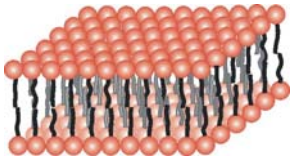
Koncentrovanější roztoky - dvojlom při toku ⇒ micely jiného tvaru než kulovité – ***hexagonální*** a ***laminární (McBainovy)*** micely, (kapalné krystaly) složené ze dvou vrstev PAL, které jsou k sobě obráceny uhlovodíkovými řetězci a ionogenní skupiny směřují ven (dvojrozměrný krystal). V důsledku tvorby laminárních micel a jejich charakteristického uspořádání mohou dostatečně koncentrované roztoky přecházet v gel.

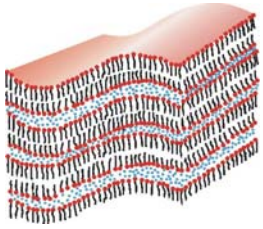


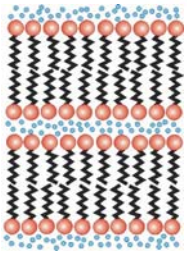
Válcovité micely

Hexagonální kapalné krystaly









McBainovy laminární micely ve vodě

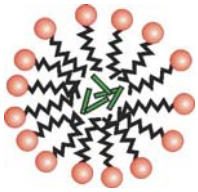
molekula PAL,

voda

Solubilizace

- tvorba termodynamicky stabilního izotropního roztoku látky, která je v daném rozpouštědla nerozpustná nebo slabě rozpustná

Mechanismus solubilizace

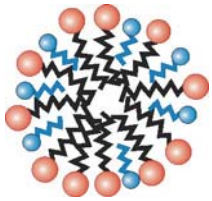


- Nepolární látky se rozpouštějí v jádru micely

  molekula nepolární látky

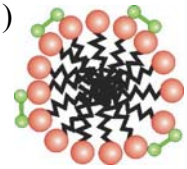
  molekulaPAL (protiionty nejsou nakresleny)

- Polárně-nepolární látky se začleňují do micely

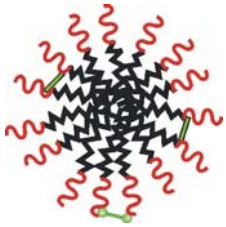


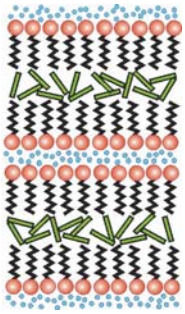
(ko-surfaktanty, např. nižší alkoholy): uhlovodíkové řetězce směřují dovnitř micel a polární skupiny do vodné fáze, molekula polárně-nepolární látky , PAL

● Solubilizace polárních látek (⊸)
probíhá na povrchu micely
nebo v těsné blízkosti povrchu



● U neionogenních PAL (∿∿∿), které obsahují např. poly-oxyethylenové skupiny, se molekuly solubilizátu polárnější povahy (⊸) rozmisťují v okrajových částech micel mezi zohýbanými oxyethylenovými řetězci a tvoří patrně vodíkovou vazbu s etherovým atomem kyslíku,
molekuly nepolární povahy (—) blíže jádru micely



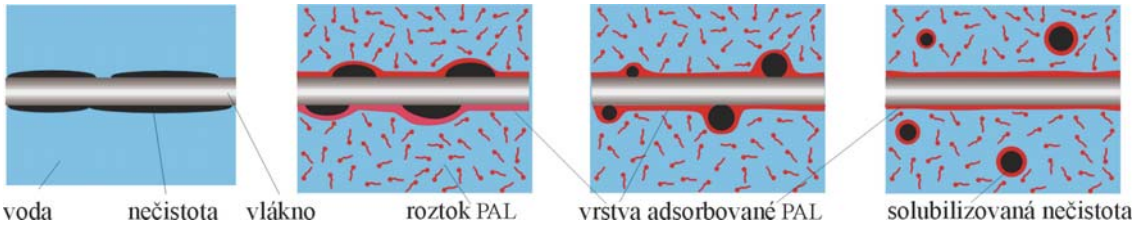


● V laminárních micelách vstupuje organická látka do micely, rozmisťuje se mezi uhlovodíkovými konci molekul a tím se vrstvy molekulových řetězců od sebe oddalují.

Při solubilizaci roste hmotnost micel PAL nejen v důsledku molekul solubilizátu zabudovaných do micely, ale také proto, že solubilizací se zvětší objem hydrofobního jádra a musí se tedy zvětšit i počet molekul PAL tvořících micelu.

Využití solubilizace

Detergence - praní znečištěných povrchů působením PAL. Vhodný detergent musí být schopen difundovat do čištěné hmoty (např. do textilních vláken), dobře smáčet její povrch, převést nečistoty do objemové fáze a solubilizovat je.



Micelární katalýza Orientování a koncentrování molekul solubilizovaných v micelách může vést k podstatné změně kinetiky chemické interakce solubilizovaných molekul mezi sebou i jejich interakcí s látkami rozpuštěnými v disperzním prostředí.

Emulzní polymerace nenasycených uhlovodíků při syntéze latexů. Polymerace probíhá v micelách, obsahujících solubilizovaný uhlovodík.

Solubilizace nachází uplatnění i ve ***farmaceutickém*** a ***kosmetickém průmyslu***, při ***výrobě herbicidů***, ***insekticidů***, ***fungicidů*** atd.

Obrácená solubilizace

koloidní rozpouštění vody v oleji v přítomnosti PAL micelami s hydrofilním jádrem a hydrofobním povrchem. Významné v potravinářském průmyslu.

KOLOIDNÍ ROZTOKY VYSOKOMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK

Pravé roztoky, termodynamicky stálé. Částice se neskládají jako lyofobní micely z množství malých molekul, nýbrž jsou to ***jednotlivé molekuly velkých rozměrů***, tedy útvary vázané chemickými valenčními silami.

Vysokomolekulární látky

- tvořeny velkými molekulami (*makromolekulami*) o molární hmotnosti alespoň 10 až 15 kg/mol jsou označovány jako *vysokomolekulární*. Rozměry makromolekul jsou ve srovnání s běžnými molekulami značné:

délka

molekula ethanu	lineární molekuly kaučuku a celulózy
několik desetin nm	400 až 800 nm

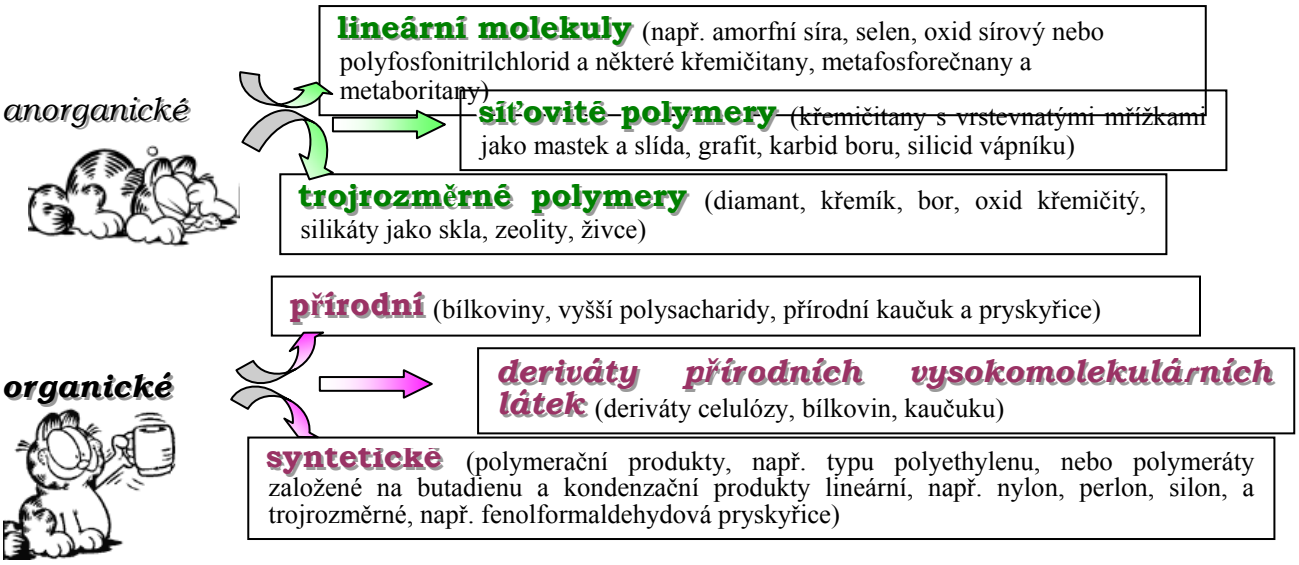
Velká molární hmotnost ⇒ vysokomolekulární látky jsou netěkavé a nelze je destilovat. Většina z nich při zvyšování teploty postupně měkne a nemá určitou teplotu tání. Rozkládají se při teplotě nižší než bod varu.

Dělení makromolekul

podle ***tvaru*** (možné různé přechodné typy):

- ***Lineární polymery*** - řetězce, které se tepelným pohybem (rotací kolem valenčních spojů) zkrucují v chomáčovité útvary. Charakteristická je anizotropie vlastností.
- ***Větvené polymery*** - více řetězců spojeno v rozvětvenou strukturu. Vzroste-li značně počet větvicích míst, makromolekula se stává typickým trojrozměrným útvarem
- ***Globulární (korpuskulární) makromolekuly***. Působením příčných (chemických i fyzikálních) vazeb trojrozměrné makromolekuly konečných rozměrů. Díky velké hustotě vazeb téměř nedeformovatelné.
- ***Nekonečné síťovité struktury***. Překročí-li stupeň rozvětvení určitou mez, vzniká obvykle trojrozměrná struktura chemických vazeb, která prostupuje celý vzorek polymeru. Je-li síť poměrně řídká, je struktura snadno deformovatelná, ve styku s vhodnou kapalinou ochotně botná. Při hustším zesíťování vzniká tuhá, nedeformovatelná, botnání neschopná hmota.

Podle ***chemické povahy***



Koloidní roztoky mohou tvořit pouze lineární polymery a z trojrozměrných ty, které mají molekuly omezených rozměrů (globulární).

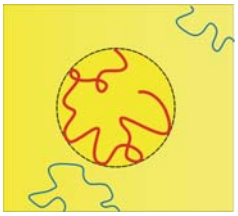
O tom, v kterém rozpouštědle se vysokomolekulární sloučenina rozpouští, rozhoduje ***polarita***: sloučeniny se silně polárními skupinami se rozpouštějí ve vodě nebo ve vodných roztocích elektrolytů, nepolární sloučeniny se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.

Trojrozměrné síťovité molekuly bez prostorového omezení nemohou samovolným rozpouštěním přejít na samostatné disperzní částice koloidních rozměrů; mohou být nanejvýš proniknuty kapalinou při zachování spojitosti struktury.

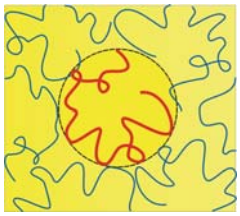
Vysokomolekulární neelektrolyty

V roztoku ve formě ***makromolekulárních klubek*** - neuspořádaných útvarů, vytvořených v důsledku *intramolekulární rotace* (otáčivost členů uhlíkového řetězce kolem spojnic se sousedními uhlíky), měnící svůj tvar vlivem tepelného pohybu jednotlivých částí (segmentů) nebo působením vnějších sil (např. střižného napětí vyvolaného rychlostním gradientem v tekoucím roztoku).

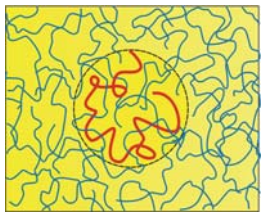
Zředěné roztoky - každé makromolekulární klubko je obklopeno jen molekulami rozpouštědla (makromolekuly od sebe dostatečně vzdálené).



Nepříliš koncentrované roztoky
- vznikají jen krátkodobé asociace, rozbíjejí se tepelným pohybem a vytvářejí se opět na jiných místech



Koncentrované roztoky - mnoho článků řetězce přichází do styku s články jiných vysokomolekulárních řetězců přítomných v roztoku, řetězce propleteny, vlivem mezimolekulárních sil asociace mezi molekulami polymeru. Asociace jsou jen krátkodobé, rozbíjejí se tepelným pohybem a vytvářejí se opět na jiných místech. Koncentrovanější roztoky představují spojitou, i když velmi volnou a řídkou strukturu z jednotlivých molekulárních řetězců, která nemá pevné styčné body; spoje zanikají a obnovují se. Tím představují tyto systémy přechod ke gelům.



Tepelný pohyb a otáčivost jednotlivých článků jsou do značné míry ovlivněny prostorovými zábranami, jež mohou být způsobeny přítomností objemných substituentů. Dále záleží na interakci segmentů řetězce s rozpouštědlem.

Podle **afinity** k dané vysokomolekulární látce jsou

rozpouštědla

dobrá
makromolekula snaží vystavit působení rozpouštědla co nejvíce svých částí; střední vzdálenost konců a tedy i objem klubka se zvětšuje, proniká do něj další rozpouštědlo - klubko botná

špatná
klubko je více svinuté, protože dochází spíše k vytváření fyzikálních vazeb mezi jednotlivými řetězci makromolekuly než k jejich interakci s molekulami rozpouštědla

indiferentní (theta)
řetězec se chová, jako by byl složen z článků zanedbatelného objemu a se zanedbatelným vzájemným silovým působením, které si při náhodném setkání navzájem nepřekážejí, ani spolu neinteragují

Takového chování se dosáhne jen za určitých podmínek; kvalita rozpouštědla se mění s teplotou - theta podmínky pro danou dvojici polymer-rozpouštědlo existují při jediné teplotě - tzv. theta-teplotě. Při vyšších teplotách se klubko rozvine, pod touto teplotou klubko svůj objem zmenšuje.

Vysokomolekulární elektrolyty – (polyelektrolyty)

obsahují ionogenní skupiny a jsou schopné vytvářet v roztoku ionty - nesou elektrický náboj, který (na rozdíl od micel lyofobních solů) vznikl **disociací**.

podle povahy skupin schopných disociace

polyelektrolyty s kyselými skupinami
např. $–COO^-$, $–OSO_3^-$

polyelektrolyty bazické,
jen se zásaditými skupinami,
např. $–NH_3^+$ (jsou málo četné)

skupiny
silně kyselé → disociují prakticky úplně
slabě kyselé
& disociovány pouze do určitého stupně
slabě zásadité

- dvě stejné skupiny v jedné molekule mohou mít **různou hodnotu disociační konstanty**, má-li jejich nejbližší okolí v řetězci různou chemickou strukturu (např. náleží-li ke dvěma různým zbytkům v molekule bílkoviny);
- nejsou-li dvě skupiny v téže molekule dostatečně vzdáleny, mohou navzájem ovlivňovat velikost svých disociačních konstant.

amfoterní polyelektrolyty,
v postranních řetězcích obsahují jak zásadité, tak kyselé skupiny (např. bílkoviny)

při *vysokých* pH disociovány jen kyselé skupiny; slabě zásadité aminoskupiny nedisociují a makromolekula je nabita záporně:

$$(NH_2)_x\ R\ (COOH)_y + y\ OH^- = (NH_2)_x\ R\ (COO^-)_y + y\ H_2O$$

při *středních* hodnotách pH disociují částečně obě skupiny a tak vznikají *obojetné ionty (amfiionty)* s kladně i záporně nabitými skupinami

při *nízkých* pH disociují jen zásadité skupiny a náboj makromolekuly je tedy kladný;

$$(NH_2)_x\ R\ (COOH)_y + x\ H_3O^+ = (NH_3)_x^+\ R\ (COOH)_y + x\ H_2O$$

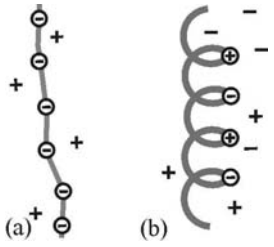
v *izoelektrickém bodě* je počet kladných i záporných skupin stejný, takže celkový náboj makromolekuly je nulový:

$$(NH_3)_m^+\ R\ (COO^-)_m$$

Tvar lineárních polyelektrolytů v roztoku

(a) Makromolekula se souhlasnými náboji ve zředěném roztoku bez nízkomolekulárního elektrolytu

(b) Složením spirál do kompaktních útvarů, vznikají trojrozměrné ***globulární proteiny.*** Nejvhodnější podmínky pro svinutí makromolekuly do tvaru spirály jsou v okolí izoelektrického bodu.



GELY

- systémy tvořené trojrozměrnou sítí, vytvářející souvislou strukturu, která prostupuje celým disperzním prostředím. Spojité je nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl

Xerogel = lyogel zbavený disperzního prostředí

Rozdělení gelů podle chování ve vysušeném stavu

Gely reverzibilní při vysoušení zmenšují svůj objem a dávají kompaktní xerogely. Jsou schopny přecházet opět do původního stavu přijímáním disperzního prostředí, tj. ***botnáním***. Tyto vlastnosti vykazují makromolekulární gely

Gely ireverzibilní - ve vysušeném stavu přibližně stejný objem jako původní lyogel, avšak jsou porézní. Při styku s disperzním prostředím jsou sice schopné určité množství kapaliny sorbovat, ale do původního stavu se tím nevracejí. Přeměna ireverzibilního gelu na xerogel je nevratná. Vznikají gelatinizací lyofobních solů

REVERZIBILNÍ GELY

vznik

gelatinizací roztoků vysokomolekulárních látek

botnáním xerogelů

Gelatinizace roztoků vysokomolekulárních látek

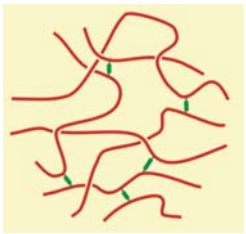
- spojováním molekulárních řetězců v souvislou strukturu se vytváří a postupně zpevňuje prostorová síť

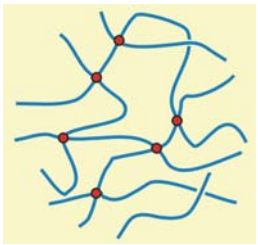
styčné body (***uzly***)
místa, kde se při gelatinizaci spojují řetězce

- chemické povahy
- fyzikální povahy

Spoje chemické povahy

Chemické vazby mezi makromolekulami polymerů se vytvářejí buď při kondenzační nebo při adiční polymeraci. Struktura gelů s chemickými vazbami je velmi pevná. Zpět na roztok by je bylo možno převést jedině odbouráním chemických vazeb - výsledný produkt by se však lišil od výchozího polymeru, neboť nelze očekávat, že by se zrušily pouze ty vazby, které vznikly při gelatinizaci.

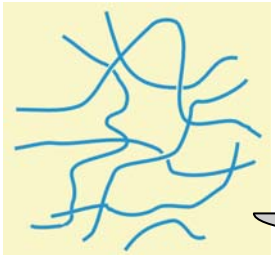




Spoje fyzikální povahy

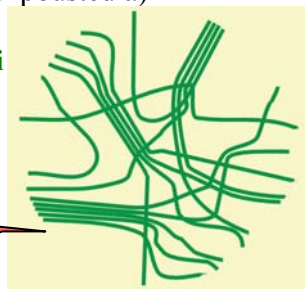
Počátek gelatinizace - asociace mezi jednotlivými řetězci, vyvolaná snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědlu (např. snížením teploty nebo přídavkem špatného rozpouštědla)

gel s amorfními styčnými body



spojitý přechod

gel s krystalickými styčnými body

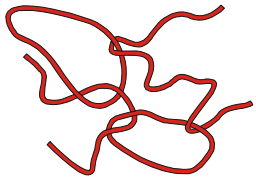


Uzlové oblasti fyzikálně síťovaných gelů se liší strukturou, velikostí, a hlavně pevností a dobou trvání - hlavní vliv na vlastnosti vzniklých gelů.

- gely s pevnými spoji se chovají obdobně jako gely s kovalentními vazbami,
- sítě gelů se slabými uzly se vlivem větších napětí rozpadají, soustava se chová jako velmi viskózní kapalina. Je-li systém ponechán v klidu, přechází samovolně zpět na gel.

Geometrické síťování

- krátkodobé mechanické propletení řetězců v důsledku tepelného pohybu.



Botnání xerogelů

☞ pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla vysokomolekulární látkou (***xerogelem***), která při tom *zvětšuje svou hmotnost a nabývá na objemu*. Vzniká ***lyogel***, v němž pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí.

☞ samovolný děj, který spěje k rovnovážnému stavu a může k němu docházet **pouze u gelů reverzibilních**.

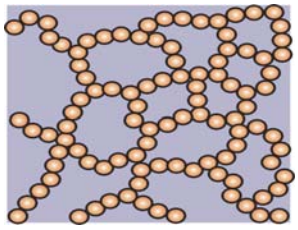
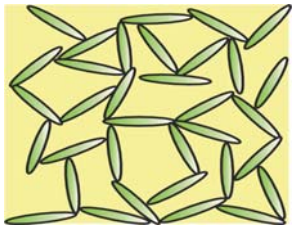
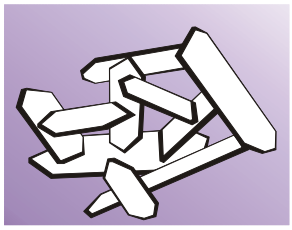
Omezené botnání ◀ Botnání xerogelu v přebytku kapaliny se zastaví ve stadiu lyogelu (v rovnovážném stavu již není pohlcována další kapalina)

Neomezené botnání ◀ Botnání se nezastaví ve stavu lyogelu, za přítomnosti dostatečného množství rozpouštědla zanikají po dosažení určitého stupně nabotnání styčné body a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku

IREVERZIBILNÍ GELY

vznik: *gelatinizací lyofobních solů*, obvykle při snížení agregátní stálosti soustavy.

Při odstranění stabilizujícího faktoru se částice navzájem spojují ve větší agregáty - nastává koagulace. Není-li odstranění ochranné vrstvy soustavy úplné, ztrácejí stabilitu jen některé části povrchu částic a v důsledku toho se částice vzájemně spojují jen těmito místy a vzniká prostorová síť, v jejíž mezerách je uzavřeno disperzní prostředí.

Aby proběhla gelatinizace, je třeba

↳ zbavit micely částečně stabilizačního faktoru (např. přídavkem elektrolytu)

↳ provádět zásah tak, aby částice nekoagulovaly, ale vyvářely síťovitou strukturu

Vlastnosti gelů

Mechanické vlastnosti

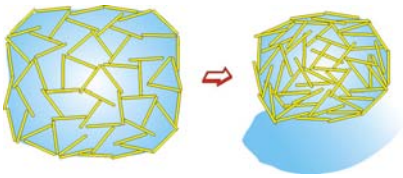
○ ***elasticita*** - gely s kovalentními spoji s malým počtem vazeb v jednotce objemu – elastické. Čím více vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je vzniklá prostorová síť.

○ ***tixotropie*** – u gelů s velmi slabými spoji - gel může být více nebo méně prudkým protřepáním převést opět na sol - mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. Necháme-li ztekucený sol stát v klidu, vazby se pomalu obnovují a dochází k nové gelatinizaci.

Elektrická vodivost a difuzivita

gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu. ačkoliv při gelatinizaci prudce vzrůstá viskozita soustavy.
Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovím disperzního podílu téměř stejně rychle jako v solu. Díky síťovité struktuře není difuzivita nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi.

Liesegangovy obrazce: - barevné pásy nerozpustných sloučenin vznikající při difuzi nízkomolekulárních látek do gelu, který již obsahuje nějakou nízkomolekulární látku. Srážecí reakce probíhá jen v určitých zónách soustavy, které se střídají se zónami, v nichž se sraženina netvoří (v důsledku různých rychlostí kationtů a aniontů) - např. barevné proužky v achátech v době, kdy se tvořily z gelu kyseliny křemičité, příčně pruhované svaly. (viz skripta obr. 11-18)

Stárnutí gelů

Čerstvé gely (*reverzibilní i ireverzibilní*) nejsou v termodynamické rovnováze, probíhá řada samovolných jevů - *stárnutí*, roste počet styčných bodů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje a s ní celý gel. Část původně přítomné kapaliny, pro kterou již v gelu není místo, je vytlačována a odmísí se od gelu - ***synereze***. Je podporována zvýšením teploty a u mnohých gelů přídavkem elektrolytů.