

Metody studia koloidních soustav

Prozatímní učební text 2006

Autor: **Libor Kvítek**

Katedra fyzikální chemie PŘF UP Olomouc

Obsah

1.	Základní vlastnosti koloidních soustav	2
1.1	Historický vývoj koloidní chemie	2
1.2	Definice koloidní soustavy	3
1.3	Charakteristické vlastnosti koloidů	4
1.4	Klasifikace koloidních soustav	5
1.5	Příprava a čištění koloidů	6
2.	Průměrná velikost koloidních částic a její distribuce	8
2.1	Možnosti vyjádření distribuční křivky velikosti koloidních částic	8
2.1.1	Normální (Gaussova) distribuční funkce	8
2.1.2	Lognormální distribuční funkce	9
2.1.3	Multimodální distribuční funkce	9
2.2	Možnosti vyjádření průměrné velikosti koloidních částic	9
3.	Metody stanovení velikosti koloidních částic	12
3.1	Molekulárně kinetické vlastnosti při studiu velikosti koloidních částic	12
3.1.1	Difúze a velikost koloidních částic	12
3.1.2	Osmotický tlak a velikost koloidních částic	13
3.1.3	Sedimentační analýza koloidních soustav	13
4.	Optické vlastnosti ve studiu vlastností koloidních soustav	17
4.1	Statický rozptyl světla	17
4.2	Dynamický rozptyl světla	18
5.	Elektrické vlastnosti koloidů – zeta potenciál	20
6.	Povrchová energie v koloidních systémech	22
6.1	Definice povrchové energie a kapilární jevy	22
6.2	Metody měření povrchové energie	23
6.2.1	Statické metody měření povrchové energie	23
6.2.2	Semistatické metody měření povrchové energie	25
6.2.3	Dynamické metody měření povrchové energie	26
6.2.4	Měření povrchové energie tuhých látek	26
6.3	Povrchová energie a adsorpce na fázovém rozhraní	27
6.4	Organické povrchově aktivní látky	28
6.4.1	Tvorba micel	30
7.	A na závěr přehled doporučené literatury	32

1. Základní vlastnosti koloidních soustav

1.1 Historický vývoj koloidní chemie

Koloidní soustavy představují takové systémy, v nichž je jedna látka - **disperzní fáze** - velmi jemně rozptýlena (avšak až na výjimky ne molekulárně) v jiné látce - **disperzním prostředí**. Takový systém se již nechová jako pravý roztok, ale rovněž se svými vlastnostmi odlišuje od hrubých disperzí, kde velikost rozptýlených částic dosahuje obvykle rozměrů pozorovatelných pouhým okem (či okem vyzbrojeným optickým mikroskopem).

Ačkoliv historie vědeckého studia koloidních soustav je poměrně krátká, využívá lidstvo a koneckonců sama příroda koloidy od pradávna (vlastně od vzniku Vesmíru). Díky silám, které vládou v této oblasti vznikly z vesmírného prachu první hvězdy, díky jejich unikátním vlastnostem vznikaly první civilizace na úrodných naplaveninách v ústí řek (koagulace částecek půdy vlivem slané vody), díky nim známe nejen první umělecké výtvořiny pravěkého člověka (vytvořené koloidní disperzí oxidů železa), ale i první písemné záznamy dochované na hliněných tabulkách vyrobených opět na základě pradávňích koloidních technologií. Koneckonců mraky a s nimi spojený životadárný déšť, který se snaží na naše hlavy už od pradávna, existují pouze díky koloidním systémům, či lépe řečeno, chovají se jako koloidní soustavy. Ovšem i uvědomělá lidská činnost a každodenní potřeby člověka jsou spojeny pevně s koloidními soustavami a technologiemi. Mléko a výrobky z něj (máslo, sýry, jogurt), koneckonců i chléb náš vezdejší, vznikaly a byly vyráběny opět za přispění koloidů. Ale to jsou jen zlomky příkladů praktických aplikací koloidů v životě člověka, které sahají od jeho domovů (cihly, pórobeton, barvy), přes jeho práci (inkoust, kterým si zapisujete své poznámky), až po jeho zábavu (třeba popíjení pěnivého moku v začouzené hospůdce) - prostě hned je jasné, že se prostě v životě bez koloidů neobejdeme - a to do slova i do písmene, protože sám život je na koloidech postaven - proteinová polévka někde v prvohorním jezírku byl první „živý“ koloid, dnes se tímto titulem můžeme pyšnit třeba my, lidé.

Vědecký výzkum koloidů z pohledu jejich praktického použití však historicky dlouho pokulhával a výrazný impuls dostal až ve druhé polovině 20. století s rozvojem makromolekulárních technologií a ještě o pár desítek let později s nástupem technologií s přídomkem nano. Sice již alchymisté ve středověku dokázali připravovat koloidní zlato a skláři jej využívat k barvení skla, ale nikdo z nich nedokázal zodpovědět základní otázku - o jaký systém se tu vlastně jedná. První opravdu vědecké studie z oblasti koloidů se objevují až v polovině 19. století, kdy Selmi (v roce 1845) publikoval první systematickou studii o vzniku a chování koloidních systémů síry a halogenidů stříbra. Tyto systémy, odlišující se od pravých roztoků silným rozptylem světla nazval Selmi pseudoroztoky. První systematickou studii koloidního zlata provedl v letech 1856-57 Michael Faraday, výtečný experimentátor (některé z jeho tehdy připravených koloidů jsou dodnes vystaveny v muzeu Královské vědecké společnosti v Londýně), který na základě této studie definoval základní ideje nově vznikající vědecké disciplíny spadající do oblasti fyzikální chemie, tedy světa na pomezí chemie a fyziky. Ovšem název koloid pro označení těchto soustav použil poprvé až v roce 1861 další význačný přírodovědec té doby - Thomas Graham ve své studii difúze roztoku klišu přes mebránu. Ovšem rozvoj této nové fyzikálně chemické disciplíny byl ve srovnání s jinými, v té době bouřlivě se rozvíjejícími přírodovědnými obory, velmi pomalý, což je mimo jiné dáno jak extrémní obtížností přípravy dobře charakterizovaných koloidních soustav s reprodukovatelnými vlastnostmi, tak i omezenými možnostmi tehdejších technologií pozorování velmi malých částic látky (rozměru menšího než jeden mikrometr). Tyto prvopočáteční obtíže jsou dnes již překonány díky ohromnému rozvoji experimentálních

metod a zejména přístrojové techniky nastoupivší ve druhé polovině 20. století. Z těchto moderních přístrojových technik přinášejících pokrok do oblasti studia koloidů lze jmenovat elektronovou mikroskopii, metody založené na rozptylu světla (zejména dynamický rozptyl světla), ale i NMR i optickou spektroskopii či rozvinuté reologické metody. Ruku v ruce s tímto rozvojem rostly možnosti teoretického popisu základní existence i chování koloidních soustav, související s rozvojem matematických metod popisu reálných soustav např. za pomoci statistické termodynamiky či průnik do hloubky pochopení chování hmoty na základě popisu vzájemných interakcí mezi jednotlivými atomy a molekulami za využití metod kvantové chemie.

1.2 Definice koloidní soustavy

Koloidní soustavy se vyznačují vysokým stupněm disperzity, tj. velkým stupněm rozptýlení částic disperzní fáze v disperzním prostředí. Na rozdíl od pravých roztoků jsou však tyto částice větší než molekuly, takže vykazují vlastnosti samostatné fáze (takto se ovšem mohou chovat i obrovské jednotlivé molekuly - makromolekuly). **Koloidní soustava** je tedy na rozdíl od pravého roztoku systém **heterogenní**, což dokazuje např. rozptyl světla koloidními soustavami. Vzhledem k velikosti částic jsou navíc koloidy oproti pravým roztokům **termodynamicky nestálé** (což ovšem neplatí zcela obecně) - koloidně rozptýlená látka se postupně ze systému vylučuje díky spojování částic - **koagulaci** - a jejich následné sedimentaci. Mírou rozptýlení jakékoliv disperzní soustavy je buď přímo lineární rozměr rozptýlené částice **a**, respektive jeho převrácená hodnota **D = 1/a**, nazývaný **stupeň disperzity**. Za koloidy považujeme obvykle disperzní soustavy s velikostí částic přibližně v rozmezí od 1 nm do 1 μm.

pravé roztoky	koloidy (mikroheterogenní systémy)	hrubé disperze
---------------	---------------------------------------	----------------

0 10^{-9} rozměr částice v m 10^{-6}

Dolní hranice velikosti částic koloidní soustavy se již blíží typické velikosti molekuly běžných chemických sloučenin a souvisí rovněž s praktickou rozlišovací schopností elektronového mikroskopu, horní hranice je pak dána rozlišovací schopností optického mikroskopu. Pro koloidní soustavy je charakteristický jejich vysoký specifický povrch (souhrnná plocha povrchu jednotkového množství částic - viz Obr. 1), který je mimo jiné odpovědný za specifické chování koloidů, zejména jejich vysokou katalytickou aktivitu, ale rovněž i již zmíněnou termodynamickou nestálost. Tato nestálost souvisí s navýšením celkové energie koloidní soustavy o ohromný příspěvek povrchové energie, který je u makroskopických heterogenních soustav podstatně méně významný a u homogenních soustav (roztoků) neexistuje vůbec. Při koagulaci tak dochází ke zmenšení celkového povrchu a tedy i energie koloidní soustavy - soustava tak spěje do rovnovážného stavu. Ovšem tato termodynamická nestálost ještě nemusí nutně znamenat rychlý zánik koloidní soustavy po jejím vytvoření. Důležitou roli v tomto ději hraje kinetika koagulace částic, tedy **kinetická stálost** koloidní soustavy, daná vzájemným vyvážením přitažlivých a odpudivých sil mezi jednotlivými koloidními částicemi. Přitažlivé síly jsou obvykle dány slabými van der Waalsovými interakcemi, odpudivé jsou pak převážně elektrostatického charakteru.

1.3 Charakteristické vlastnosti koloidů

Specifické vlastnosti koloidů se odrážejí v jejich reálném chování, značně v mnoha směrech odlišném od ostatních typů soustav. V této části se dotkneme jen nejvýznamnějších vlastností koloidů, které jsou mnohdy pozorovatelné i v praxi bez použití speciálních experimentálních technik.

1. Všechny koloidní soustavy rozptylují světlo. Velmi efektní demonstraci tohoto rozptylu světla představuje **Tyndallův jev**, kdy se paprsek světla pozoruje bočně při průchodu koloidním prostředím. Vlivem rozptylu se paprsek zviditelní ve formě jasně zářícího kužele s vrcholem na straně vstupu světla do systému (Tyndallův kužel). Na obdobném principu je založen první přístroj, který umožnil alespoň nepřímé pozorování částic - **ultramikroskop**, který objevil v roce 1903 Zsigmondy. Nutno podotknout, že se zmenšováním částic rozptyl světla klesá, takže Tyndallův kužel je v soustavách s velmi malými částicemi (v jednotkách nm) prakticky nepozorovatelný.
2. Difuze koloidních částic probíhá velmi pomalu (velké částice=velký odpor prostředí).
3. Koloidní soustavy mají velmi malý osmotický tlak (důsledek malého počtu částic při poměrně vysoké hodnotě hmotnostního zlomku).
4. Koloidní soustavy mohou být dialyzovány, protože koloidní částice neprochází díky své velikosti polopropustnými membránami, které jsou ale průchozí pro malé molekuly či ionty.
5. Koloidní systémy jsou agregátně nestálé. Již malý podnět způsobí vyloučení disperzní fáze ze systému (koagulace). Přitom čím je koloidní soustava koncentrovanější, tím je nestálější. Mezi podněty vyvolávající koagulaci lze uvést teplotu, míchání či jiný mechanický podnět, ultrazvuk, přídavek elektrolytů.
6. Mnohé koloidní soustavy vykazují elektroforetickou pohyblivost, přičemž při těchto jevech neplatí Faradayovy zákony.

Pro popis vlastností koloidních soustav mají základní význam tyto vlastnosti, jejichž možnostmi měření se budeme v rámci tohoto předmětu zabývat:

1. **Velikost částic** disperzní fáze (resp. stupeň disperzity) a její **distribuce**. U monodisperzních systémů (jednotná velikost částic) postačuje pouhé zjištění velikosti částic, u polydisperzních nestačí obvykle údaj o průměrné velikosti částic, ale je nutno definovat polydisperzitu soustavy dalším údajem, nejlépe **distribuční křivkou**.
2. **Specifický povrch** částic, resp. stav povrchu - **povrchová energie**, související se schopností adsorbovat jiné částice (molekuly, ionty).
3. **Elektrický náboj** částic, kdy existence elektricky nabitého fázového rozhraní ovlivňuje výrazně vlastnosti a chování koloidních soustav. Velikost tohoto náboje je kvantifikována veličinou nazývanou **elektrokinetický** nebo rovněž **zeta potenciál**.

Koloidní soustavy vykazují mnohdy překvapivé chování, dané, jak již bylo řečeno, velkým povrchem částic a tudíž velkou frakcí molekul ne zcela pevně vázaných v částici a tedy nesoucích vyšší energii oproti molekulám uvnitř fáze (v objemu částice). Při změně disperzity soustavy tak dochází současně ke změně fyzikálně chemických vlastností soustavy, přičemž obvykle tyto vlastnosti závisí na stupni disperzity nelineárně. Tak se při změně stupně disperzity mění současně i rozptyl světla, absorpce světla, vodivost, katalytická aktivita a další vlastnosti koloidních soustav.

1.4 Klasifikace koloidních soustav

Pro klasifikaci bohatých možností existence koloidních soustav (jejich rozčlenění do skupin podle podobných vlastností) lze zvolit různá kritéria. Nejběžněji používanými jsou skupenský stav disperzní fáze a disperzního prostředí za normálních podmínek a rovněž tak významnou vlastnost pro klasifikaci koloidů představují vzájemné interakce mezi disperzní fází a disperzním prostředím.

Podle skupenského stavu se koloidy dělí do osmi skupin uspořádaných v následující tabulce.

Tabulka 1. Dělení koloidních soustav podle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí.

disperzní fáze/ disperzní prostředí	plynná disp. fáze	kapalná disp. fáze	pevná disp. fáze
plynné disperzní prostředí	neexistuje koloid	aerosoly mlha, dýmy*	aerosoly prach, dýmy*
kapalná disperzní prostředí	pěny	emulze	(lyo)soly, koloidní roztoky
pevné disperzní prostředí	tuhé pěny	tuhé emulze	tuhé soly, slitiny

* jako dýmy se označují koloidy s kapalnou i tuhou disperzní fází v plynném disperzním prostředí

Rovněž častý způsob třídění koloidů podle vzájemných interakcí mezi disperzním prostředím a částicemi disperzní fáze je založeno na charakteristických vlastnostech fázového rozhraní, vznikajícího na povrchu částic a s ním související vratnosti či nevratnosti přechodu mezi koloidní soustavou a dvěma oddělenými samostatnými fázemi. nejčastěji je tento systém třídění používán pro soustavy s kapalným disperzním prostředím, kde existence fázového rozhraní a jeho vlastnosti ovlivňují chování koloidů nejvíce.

Podle vzájemných interakcí tak rozlišujeme koloidy **vratné** nebo též **lyofilní**, kdy vzniká velmi neostré fázové rozhraní mezi koloidní částicí a disperzním prostředím (tvorba solvatačních obalů). Obvykle se jedná o tzv. **molekulární koloidy** - tedy pravé roztoky makromolekulárních látek, které vznikají samovolně a jsou tedy obvykle termodynamicky stálé (úvodní tvrzení o termodynamické nestálosti koloidů skutečně není zcela obecné). Mnohdy jsou proto tyto koloidní soustavy oprávněně nazývány jako koloidní roztoky.

V případě, že mezi koloidní částicí a disperzním prostředím existuje ostře ohraničené fázové rozhraní, mluvíme o **nevratných (lyofobních či fázových) koloidech**. Na jejich vytvoření je tedy třeba vynaložit jistou porci energie (vytvoření příslušného fázového rozhraní), jsou tedy v energeticky bohatším stavu, než odpovídá rovnovážnému uspořádání soustavy (dvě makrofáze oddělené plošně menším fázovým rozhraním). Pro dlouhodobou existenci takovýchto koloidů (přes termodynamickou nestálost vykazují kinetickou stálost) je třeba je

stabilizovat (ochránit před koagulací) - buď elektrickým nábojem (vzájemné odpuzování částic) nebo ochrannou vrstvou lyofilního koloidu (stabilizátoru či ochranného koloidu).

Specifickou skupinu koloidních soustav z hlediska interakcí mezi disperzní fází a disperzním prostředím představují tzv. **asociativní koloidy** - koloidy, v nichž koloidní částice vzniká asociací malých organických molekul bifilního charakteru - **povrchově aktivních látek** (PAL). Koloidní částice se v tomto případě nazývá **micela**, která podle koncentrace povrchově aktivní látky mění svůj tvar od sférických micel přes elipticky deformované micely až po tzv. páskové micely (vrstvy PAL).

1.5 Příprava a čištění koloidů

Metody přípravy koloidních soustav závisí na vlastnostech vznikajícího systému, zejména z hlediska vzájemné interakce mezi disperzní fází a disperzním prostředím - tedy je-li připravován lyofilní či lyofobní koloid.

V případě **lyofilního koloidu** je příprava snadná, neboť takový koloid vzniká samovolně pouhým smícháním obou složek obdobně jako když připravujeme pravý roztok. I v tomto případě lze urychlit vznik koloidního roztoku mícháním, při přípravě pravých roztoků používané zvýšení teploty však může vést k opačnému efektu, kdy může dojít u teplotlivých látek (např. bílkoviny) ke koagulaci, ale např. u koloidních roztoků škrobu, želatiny, klišu a podobných přírodních makromolekulárních látek, stejně jako u mnoha syntetických polymerních látek zvýšení teploty urychluje vznik koloidního roztoku.

U **lyofobních koloidů** je jejich příprava podstatně komplikovanější, neboť na jejich vznik je nutné vynaložit dodatečnou práci (na vytvoření nového fázového rozhraní). Principiálně lze při přípravě těchto koloidů postupovat dvěma základními cestami. Jedna cesta vychází z pravých roztoků směrem zvětšování částic (obvykle chemickou cestou) disperzní fáze až na koloidní rozměry - tento směr zahrnuje tzv. **kondenzační metody** přípravy koloidů.

U kondenzačních metod se tedy vychází z jednofázových (homogenních) soustav, tedy z roztoků případně plynných směsí. Nejjednodušším způsobem iniciace tvorby koloidu z takovéto homogenní soustavy je snížení rozpustnosti (resp. mísitelnosti) změnou podmínek - obvykle snížením teploty, změnou prostředí (přídavek jiného rozpouštědla), u plynů třeba i změnou tlaku. Ovšem daleko častěji používaným způsobem přípravy koloidů touto cestou je využití vhodné chemické reakce, kterou vzniká z původní rozpuštěné látky látka podstatně méně rozpustná - k tomu se využívají především srážecí reakce (např. příprava AgI), hydrolýza roztoků solí (hydroxid železitý), oxidační reakce (pro přípravu koloidů nekovových prvků, např. síry) či redukční reakce (pro přípravu koloidů kovových prvků, např. zlata) a v neposlední řadě polymerizační reakce (příprava koloidů makromolekulárních látek).

Druhá cesta vychází naopak z hrubých disperzí směrem zmenšování částic disperzní fáze (obvykle mechanickým působením, tedy fyzikální cestou) - **dispergační metody** přípravy koloidů. Dispergační metody využívají hlavně mechanické procesy jako je mletí, míchání (tvorba emulzí), ultrazvuk, elektrický výboj nebo i vysoce energeticky fokusovaný světelný paprsek laseru (laserová ablace). Pověštinou nejsou tyto metody schopny poskytovat dostatečně malé částice (pod 100 nm), ale jsou obvykle vhodné pro přípravu i větších množství koloidů v průmyslové praxi. Vzhledem k nestálosti vznikajícího koloidu je třeba do systému přidávat stabilizátory (ochranné koloidy), které nejen že stabilizují vznikající koloid, ale i usnadňují mechanické rozměňování výchozího materiálu. Jako stabilizátory se používají povrchově aktivní látky a zejména látky polymerního charakteru (želatina, polyethylenglykol apod.), které díky silné adsorpci vytváří na povrchu vznikající částice ochrannou vrstvu, která hraje úlohu ochranné bariéry proti zpětnému shlukování částic díky svému elektrickému náboji (ionické PAL, disociující funkční skupiny polymerů) a díky sterickému bránění vzájemného prolnutí ochranné vrstvy dvou setkávších se částic (termodynamicky nevýhodný

proces z hlediska poklesu celkové entropie soustavy). Protože bariéra proti koagulaci daná elektrostatickým odpuzováním nabitých částic je díky Coulombovu zákonu poměrně vysoká, stačí mnohdy pro stabilizaci zejména velmi malých koloidních částic adsorpce vhodných iontů z roztoku na povrchu částice (nejčastěji H_3O^+ a OH^- ionty, oplývající silnými adsorpčními schopnostmi). V praxi je využití tvorby elektrostatické bariéry proti koagulaci pomocí malých anorganických iontů poměrně časté, využívány jsou zejména fosforečnanové či polyfosforečnanové ionty, silně se adsorbující zejména na površích částic disperzní fáze anorganické povahy.

Existují ovšem situace, kdy naopak elektrolyty snižují stabilitu koloidů - vysolování koloidů, zejména lyofilních (např. koloidní roztoky bílkovin), ale podobně lze destabilizovat i lyofobní koloidy, protože zvýšená iontová síla způsobená přidáním elektrolytu komprimuje elektrickou dvojvrstvu na rozhraní koloidní částice - disperzní prostředí a tím snižují jejich efektivní náboj, odpovědný za kinetickou stabilitu příslušné koloidní soustavy. V takových případech je třeba vzniklý koloid zbavit nadbytku elektrolytů. Za tímto účelem jsou používány metody založené na omezeném průchodu různě velkých částic polopropustnými membránami - **dialýza** resp. **elektrodialýza** nebo **ultrafiltrace**. Dialýza spočívá v samovolném přechodu elektrolytu z koloidní soustavy do čistého rozpouštědla přes semipermeabilní membránu (díky osmotickému tlaku), která je nepropustná pro vlastní koloidní částice. Urychlí-li se přechod elektrolytu přes membránu elektrickým polem, mluvíme o elektrodialýze.

Při ultrafiltraci se obdobně jako při filtraci oddělují částice disperzní fáze od disperzního prostředí i molekulárně rozpuštěných látek obdobně jako při filtraci, pouze filtrační materiál má výrazně menší póry, aby došlo k zachycení i velmi malých částic disperzní fáze (běžně se vyrábějí materiály s velikostí pórů okolo 200 nm). Ovšem takovýto filtrační materiál klade průchodu kapaliny velký odpor a proto se filtrace urychluje buď pod tlakem nebo jednodušeji přetlakem - diskový filtr je nasazený na plastovou injekční stříkačku, kterou se filtrovaný koloid protlačuje přes membránu.

2. Průměrná velikost koloidních částic a její distribuce

Jak již bylo řečeno, u tzv. **monodisperzní koloidní soustavy** postačuje pro vyjádření velikosti jejich částic jediný údaj o rozměru koloidních částic. Ovšem ryze monodisperzní koloidní soustava snad v praxi vůbec neexistuje, takže jsme nuceni pracovat se soustavami více či méně **polydisperzními**. U takových soustav však jediný údaj o velikosti přítomných koloidních částic, i když se jedná o průměrnou hodnotu, je naprosto nedostačující, protože neobsahuje informaci o polydisperzitě, tedy o rozdělení koloidních částic v soustavě podle jejich velikosti. Nejúplnější údaj o takovém rozdělení poskytuje **distribuční křivka velikosti částic**, ovšem je zde nutno podotknout, že navíc, vzhledem k různým používaným metodám stanovení jak průměrné velikosti částic koloidní soustavy, stejně jako jejich velikostní distribuce, není průměr jako průměr a distribuční křivka jako distribuční křivka.

2.1 Možnosti vyjádření distribuční křivky velikosti koloidních částic

Distribuční křivka velikosti částic koloidní soustavy kvantifikuje zastoupení (množství) částic v dané velikostní třídě, popisuje tedy kolik částic N_i v soustavě svou velikostí patří do rozmezí $d_i + \Delta d$. V praxi se reálná distribuce velikosti částic vyjadřuje experimentálně zjištěným grafickým průběhem závislosti N_i na hodnotě d_i , přičemž šířka intervalu velikostní třídy Δd je obvykle závislá na použité metodě měření distribuce velikosti částic. Záznamem je pak histogram distribuční funkce, resp. jeho obálka - distribuční křivka. Jejich grafické vyjádření je možné ve dvojí formě - **diferenciální**, tedy vyjádření skutečného či relativního počtu částic v dané velikostní třídě či **integrální (kumulativní)**, tedy vyjádření kumulativní hodnoty celkového počtu částic v soustavě menších nebo rovných aktuální hodnotě rozměru částice d_i (viz **Obr. 2**). Ne všechny experimentální metody však umožňují přímé určení reálné distribuční křivky - tu lze určit např. z elektronové mikroskopie, někdy i ze sedimentačních měření, ale nikdy např. z rozptylu světla. Proto se u nepřímých metod nahrazuje reálná distribuční křivka teoretickým modelem, který nejlépe vystihuje chování studované soustavy. Dokonce i u metod, které umožňují určení skutečné distribuce je tato nahrazována pro účely dalšího zpracování modelovými teoretickými distribučními funkcemi.

2.1.1 Normální (Gaussova) distribuční funkce

Normální distribuční funkce odpovídá symetrickému rozdělení velikosti částic okolo průměrné hodnoty, odpovídající maximu na příslušné distribuční křivce (viz **Obr. 3 a**). Její matematická formulace odpovídá rovnici (1):

$$f_G(d) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d - \bar{d}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (1)$$

kde $f_G(d)$ je diferenciální distribuční funkce

\bar{d} je aritmetický průměr velikosti částic

σ je jeho std. odchylka

Pro toto rozdělení platí, že 68,2% částic má velikost v rozmezí $d \pm \sigma$ a méně než 0,3% částic leží za rozmezím $d \pm 3\sigma$ (viz **Obr. 2 b** a **c**). Gaussovo rozdělení je ovšem rozdělením symetrickým, což v případě koagulace částic není příliš vhodný tvar rozdělení, neboť díky koagulaci je v soustavě významně vyšší počet částic o rozměrech až několikanásobku nejpravděpodobnější hodnoty.

2.1.2 Lognormální distribuční funkce

Posledně zmíněnou nevýhodu normálního Gaussova rozdělení kompenzuje pravděpodobně v praxi nejpoužívanější aproximace reálné distribuce - asymetrická **lognormální distribuční funkce** (viz **Obr. 3a**). Ta je vlastně logaritmickou transformací normální distribuční funkce, jak je zřejmé z jejího matematického tvaru pro diferenciální rozdělovací funkci:

$$f_G(\ln d) = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln \bar{d}_g}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right] \quad (2)$$

kde $f_G(\ln d)$ je diferenciální distribuční funkce

\bar{d}_g je geometrický průměr velikosti částic
 σ_g je jeho std. odchylka

V souřadnicích kdy je osa x logaritmická, odpovídá toto rozdělení tvarově normální distribuční funkci (viz Obr. 3 b)).

2.1.3 Multimodální distribuční funkce

Předchozí dva typy teoretických distribučních funkcí jsou nejpoužívanějšími v případě tzv. **unimodálního** rozdělení velikosti částic koloidní soustavy - rozdělení s jediným maximem. V praxi se ovšem velmi často vyskytují případy soustav, kde se vyskytuje několik odlišných frakcí částic s výrazně rozdílnými průměrnými velikostmi, tedy na diferenciální distribuční křivce existuje několik maxim průměrných velikostí částic - **multimodální (polymodální)** rozdělení. Analytický popis takovýchto distribučních křivek je již poměrně složitý, zde se omezíme pouze na konstatování, že tvar odpovídá překryvu několika unimodálních distribučních funkcí, podobně jako se překrývají např. absorpční pásy ve spektrofotometrii či píky v chromatografii (viz **Obr. 4**).

Na závěr je nutno poznamenat, že v praxi se obvykle polydisperzita koloidní soustavy obvykle neuvádí kompletním vyjádřením distribuční funkce ať už v grafické nebo matematické podobě, ale údaj o zjištěné průměrné velikosti částic se obvykle doplňuje údajem o **pološířce píku** příslušného vyjádření distribuční funkce. Toto absolutní vyjádření ne vždy názorně zobrazuje skutečnou polydisperzitu systému, proto se pro její vyjádření používá veličina **stupně polydisperzity**, pohybující se v rozmezí hodnot 0 až 1 (0 pro monodisperzní systém). Bohužel vyjádření této veličiny není dosud plně sjednoceno, takže jsou používány způsoby vyjádření dané poměry různým způsobem vážených průměrných velikostí částic, či poměru std. odchylky a příslušné průměrné velikosti. Proto při interpretaci hodnoty polydisperzity je nutné, aby autor detailně definoval použitý systém vyjádření této veličiny.

2.2 Možnosti vyjádření průměrné velikosti koloidních částic

V předchozím oddíle byly diskutovány problémy spojené s vyjádřením reálné distribuce velikosti částic polydisperzního systému vhodnou rozdělovací (distribuční) funkcí. Vyřešením této otázky ovšem problémy spojené s popisem velikosti částic polydisperzní koloidní soustavy nekončí. Ve většině případů je totiž k jejímu popisu požadována jediná - průměrná hodnota velikosti částic, ovšem její význam a i vlastní číselná hodnota, stejně jako v případě určení velikostní distribuce, je významně ovlivněna vlastní metodou jejího určení. Celý

problém totiž spočívá v tom, že každá metoda jiným způsobem „váží“ jednotlivé částice, lišící se svou velikostí. Ideálním případem je situace, kdy každá částice, nezávisle na své velikosti, je zahrnuta do výpočtu průměrné hodnoty stejnou vahou. Takovému průměru pak říkáme číselně vážený průměr velikosti částic, matematicky vyjádřený následujícím vztahem:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i d_i}{N} = \sum f_i d_i \quad (3)$$

kde f_i představuje frakci částic o velikosti d_i

Tento číselný průměr je totožný s aritmetickým průměrem velikosti všech částic v soustavě a tudíž i jeho std. odchylka σ je definována příslušným výrazem pro aritmetický průměr:

$$\sigma = \left[\frac{\sum n_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} = \left[\sum f_i (d_i - \bar{d})^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Takovouto hodnotu průměrné velikosti částic poskytují metody, umožňující přímé pozorování částic - tedy metody mikroskopické. V případě koloidů se jedná např. o elektronovou mikroskopii a mikroskopii atomárních sil (AFM).

Nepřímé metody studia průměrné velikosti částic (obvykle efektivnější než mikroskopické z hlediska ekonomické a časové náročnosti) ovšem poskytují jiný obraz o průměrné velikosti částic. Hlavní příčinou této skutečnosti je, že při nepřímých měřeních je sledována závislost vybrané vlastnosti systému ne na lineárním rozměru částic, ale na jeho mocnině (ploše, objemu, hmotnosti).

Tak například při měřeních velikosti částic z adsorpce plynů je studován přímo povrch částic, který je v ideálním případě úměrný druhé mocnině lineárního rozměru částic a tudíž i výsledná průměrná velikost částic je vážena podle této druhé mocniny a obvykle se nazývá jako plošně vážený (či jednoduše plošný) průměr velikosti částic koloidní soustavy:

$$\bar{d}_s = (\bar{d}^2)^{1/2} = \left(\frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i} \right)^{1/2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (5)$$

V případě sedimentačních měření jsou částice váženy podle svého objemu, tedy třetí mocniny lineární velikosti částice, získáváme objemově (či též hmotnostně) vážený průměr velikosti částic koloidní soustavy:

$$\bar{d}_v = (\bar{d}^3)^{1/3} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (6)$$

Nejvyšší mocninu vážení poskytuje měření velikosti částic založených na studiu rozptylu světla koloidními soustavami. V tomto případě je rozptýlená intenzita světla úměrná druhé mocnině objemu částice a odtud vyplývá vážený průměr úměrný této mocnině:

$$\bar{d}_z = (\bar{d}^5)^{1/5} = \left(\frac{\sum n_i d_i^5}{\sum n_i} \right)^{1/5} = \frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^5} \quad (7)$$

Nutno poznamenat, že pouze pro monodisperzní soustavy poskytují tyto různě vážené průměrné velikosti částic totožné hodnoty. Existuje sice jednoduché pravidlo, že vyšší mocnina vážení rozměru částic zvýrazňuje v hodnotě průměru větší částice, ovšem tento posun průměru směrem k větším částicím je výrazně a nelineárně závislý na rozdílu velikosti částic v systému (tedy na jeho polydisperzitě) a proto nelze jednotlivé průměry mezi sebou přesně přepočítávat. Existují pouze aproximativní metody odhadu jednoho průměru z jiného a proto se obvykle experimentální výsledky uvádí vždy v použité metodou váženém průměru. Jak je vidět, aproximací používaných při vyjadřování průměrné velikosti částic polydisperzní soustavy přibývá a na závěr této kapitoly přibývá ještě jedna, principiálně nejzávažnější, související s nemožností popisu exaktního tvaru částic nepřímými metodami měření velikosti částic. Všechny nepřímé metody totiž umožňují u nesymetrických částic získat výsledky popisující maximálně dva ze tří rozměrů této částice, protože pro každou metodu existuje jakási preferovaná orientace částice, z níž zbývající třetí rozměr nelze určit (např. při pohybu částice viskózním prostředím se částice orientuje nejmenším průřezem ve směru pohybu). V mnoha případech je navíc přesný teoretický popis chování nesymetrické částice v dané situaci prakticky nemožný, takže reálný tvar a rozměry částice jsou ve výsledku aproximovány průměrem ideální kulové částice, která by se za podmínek experimentu chovala přesně tak, jako reálná částice. V této chvíli je zřejmá nespolehlivost závěrů o rozměrech koloidních částic, získaných pouze nepřímými metodami. Proto je v praxi nutné provést vždy alespoň orientační přímé (mikroskopické) pozorování, které potvrdí závěry získané nepřímými metodami.

Na závěr této kapitoly jen krátká zmínka o specifické koloidních roztoků polymerů. U polymerů není až tak rozhodující informací fyzická velikost koloidní částice, protože ta je závislá výrazně na fyzikálních podmínkách (typ rozpouštědla, teplota apod.). Podstatně užitečnější informaci v případě takového koloidu, zejména z praktického hlediska polymerního chemika, je důležitá informace o počtu monomerních jednotek, zapojených do molekuly polymeru. Tento údaj představuje hodnota jeho molekulové hmotnosti, takže v případě koloidních roztoků polymerů jsou převážně určovány jejich průměrné molekulové hmotnosti a ne fyzická velikost koloidních částic.

3. Metody stanovení velikosti koloidních částic

Stanovení velikosti částic koloidní soustavy resp. její velikostní distribuce představuje základní problém popisu vlastností koloidní soustavy. Principiální omezení určení této vlastnosti popisovala již předchozí kapitola, nyní se budeme věnovat konkrétním postupům určování této charakteristiky koloidů, přičemž pohovoříme jak o přímých metodách, tedy o mikroskopických metodách, tak i o metodách nepřímých, z nichž bude pozornost věnována pouze těm nejpoužívanějším, založeným jak na molekulárně kinetických, reologických a optických vlastnostech koloidů.

3.1 Molekulárně kinetické vlastnosti při studiu velikosti koloidních částic

Molekulárně kinetické vlastnosti koloidů jsou spojeny s existencí tzv. **Brownova pohybu**, tedy chaotického pohybu koloidních částic vyvolaného náhodnými nárazy molekul disperzního prostředí (ty se pohybují tepelnými pohyby). Intenzita Brownova pohybu koloidních částic závisí jednak na jejich velikosti (nad 5 μm již prakticky není pozorovatelný), jednak na hustotě resp. molekulové hmotnosti disperzní fáze (např. kovové částice vykazují při stejných rozměrech výrazně méně intenzivní Brownův pohyb).

3.1.1 Difúze a velikost koloidních částic

Brownův pohyb je u koloidů hnací silou difúze, tedy snahy koloidních částic přecházet z míst o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací koloidních částic. Jev difúze v koloidních soustavách podléhá stejným zákonitostem jako difúze v pravých roztocích, platí zde tedy i zákon formulovaný v roce 1855 Fickem a po něm nazvaný jako **I. Fickův zákon difúze**:

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

podle nějž je tok hmoty plochou S v čase dn/dt lineárně závislý na gradientu koncentrace dc/dx , přičemž koeficient úměrnosti D je nazýván jako **difúzní koeficient**. Difúzní koeficient závisí podle Einsteinovy rovnice přímo úměrně na teplotě T a nepřímo úměrně na dynamické viskozitě prostředí η a poloměru difundující částice r . Na základě této rovnice lze tedy určovat rozměr koloidní částice (resp. při znalosti její hustoty ρ molární hmotnost polymeru) z naměřené hodnoty difúzního koeficientu, přičemž pro kulovou částici platí:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad \text{resp.} \quad M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \quad (9)$$

Při měření difúzního koeficientu je základním problémem měření koncentračního profilu (rozdělení koncentrací) po difúzi, protože experiment probíhá tak, že se na počátku uvede do styku čisté rozpouštědlo s roztokem za vzniku dobře definovaného rozhraní a s průběhem difúze se toto rozhraní rozmývá. Rozdělení koncentrací lze u barevných látek měřit spektrofotometricky, u nebarevných lze použít např. měření indexu lomu.

3.1.2 Osmotický tlak a velikost koloidních částic

Osmotický tlak π opět jako difúze závisí na rozdílu koncentrací v různých částech soustavy oddělených polopropustnou membránou. V ideálně se chovajících soustavách (pravých i koloidních roztocích) je jeho velikost v závislosti na koncentraci částic c v soustavě popsána van't Hoffovou rovnicí:

$$\pi = cRT \quad \text{resp.} \quad \pi = v k_B T \quad \text{pro koloidy} \quad (10)$$

kde v představuje počet částic v jednotce objemu soustavy a k_B je Boltzmannova konstanta. Protože osmotický tlak je tzv. koligativní vlastností (jeho velikost závisí na koncentraci částic, ne jejich povaze), je osmotický tlak při stejné hmotnostní koncentraci podstatně nižší u koloidních soustav než u pravých roztoků. Pravý roztok o koncentraci 0,1M obsahuje asi $6 \cdot 10^{25}$ částic a vykazuje tak osmotický tlak $2,4 \cdot 10^5$ Pa, pak koloidní roztok o stejné molární koncentraci, ale s podstatně většími částicemi může vykazovat osmotický tlak řádově jednotek Pa. To, společně s experimentálními obtížemi měření tak malých osmotických tlaků dokonce vedlo Grahama v 18. století k mylnému závěru o neexistenci osmotického tlaku u koloidů.

Pro dva koloidní systémy lišící se při stejné hmotnostní koncentraci počtem částic v jednotce objemu v a tedy i jejich velikostí (poloměrem r) lze poměr jejich osmotických tlaků π vyjádřit:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (11)$$

Osmotický tlak je tedy nepřímo úměrný 3 mocnině rozměru částice - z tohoto důvodu tedy velmi rychle klesá s rostoucí velikostí koloidní částice, což představuje již výše zmíněný experimentální problém přesného měření velmi malých osmotických tlaků. Obvykleji se ovšem, podobně jako již dříve zmíněná metoda měření difúzních koeficientů používá pro stanovení molekulové hmotnosti makromolekul (použitelné až do 500.000 daltonů).

Protože se reálné roztoky makromolekulárních látek chovají poněkud odlišně, než předepisuje van't Hoffova rovnice (osmotický tlak je o něco vyšší, než by odpovídalo teorii), je nutné při přesných měřeních provádět extrapolaci hodnot osmotického tlaku naměřených při různých koncentracích na nulovou koncentraci (viz **Obr. 5**) podle vztahu:

$$\pi = cRT/M + bc^2 \quad (12)$$

Získaná hodnota molární hmotnosti polymeru M je zprůměrována přes počet částic, protože osmotický tlak závisí na počtu částic.

3.1.3 Sedimentační analýza koloidních soustav

Na rozdíl od pravých roztoků jsou částice disperzní fáze v koloidních soustavách ve svém pohybu významně ovlivněny působením gravitační síly (to ovšem neplatí pro nejmenší částice o velikosti v řádu jednotek až desítek nm). Pod vlivem gravitace se koloidní částice v soustavě výškově rozdělí tak, že největší částice jsou koncentrovány v blízkosti dna nádoby - tyto částice **sedimentují**. Pokud k takovému rozdělení koloidní soustavy nedochází a částice jsou stále rovnoměrně rozptýleny v celém jejím objemu, říkáme o takové soustavě, že je

sedimentačně (kineticky) stálá. Hrubé disperze jsou sedimentačně nestálé, kdežto vysoce disperzní soustavy (pravé roztoky) jsou naopak sedimentačně stálé, protože sedimentace je u nich vyvážena tepelným pohybem molekul. Koloidní systémy pak tvoří přechod mezi oběma typy, ty s nejmenšími částicemi se z hlediska sedimentačního chování podobají pravým roztokům, ty s největšími částicemi naopak hrubým disperzím. U velmi malých částic disperzní fáze může totiž Brownův pohyb (difúze) účinně působit proti snaze částic sedimentovat, u velkých částic se Brownův pohyb, jak již bylo řečeno v úvodu této kapitoly, prakticky neuplatňuje. Rozbor problému sedimentačních měření si proto rozdělíme na případ, kdy se při ustavení sedimentační rovnováhy Brownův pohyb prakticky neuplatňuje a na případ, kdy je jeho vliv naopak významný.

a) Sedimentace velkých částic neovlivněná Brownovým pohybem

Zpravidla se jedná o částice o rozměrech větších než 1 μm , tedy o částice hrubě disperzních soustav (v závislosti na hustotě materiálu disperzní fáze a na vlastnostech disperzního prostředí může být uvedený velikostní limit podstatně menší, ale i podstatně vyšší). V tomto případě musíme při ustavování sedimentační rovnováhy (prakticky ustavení rovnovážné rychlosti sedimentace) brát v úvahu pouze tři síly - gravitační F_g , vztlakovou F_{vztl} a viskozitní odpor prostředí proti pohybu částice F_η (viz Obr. 6). Matematicky lze tuto rovnováhu pospat rovnováhou těchto sil podle vztahu:

$$F_g = F_\eta + F_{vztl} \quad (13)$$

$$F_\eta = F_g - F_{vztl} \quad (14)$$

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_p)g \quad (15)$$

$$v = [2r^2g(\rho - \rho_p)]/9\eta \quad (16)$$

kde η je dynamická viskozita disperzního prostředí o hustotě ρ_p , r poloměr disperzní částice o hustotě ρ a g gravitační konstanta.

Studium disociační rovnováhy v tomto případě přechází na studium rovnovážné sedimentační rychlosti v částic disperzní fáze. Tuto lze vyjádřit ze změny hmotnosti sedimentu v čase dP/dt (P je tíhová síla sedimentu) na konstantní ploše S , měření pomocí sedimentačních vah:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(\rho - \rho_p)}{\rho} g \frac{dn}{dt} \quad (17)$$

resp. po integraci:

$$\frac{P}{t} = \frac{(\rho - \rho_p)}{\rho} g c V S \quad (18)$$

Pro úplnou sedimentaci částic o poloměru r z hladiny o výšce H je třeba čas t_r , pro který platí:

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\eta H}{2r^2(\rho - \rho_p)g} \quad (19)$$

Za tuto dobu t_r tedy vysedimentují všechny částice o rozměru r , proto je pro tyto částice dosaženo maximální vysedimentované množství P_{max} . Pro libovolnou kratší dobu je pak

poměr aktuálně vysedimentovaného množství a tohoto maximálního množství totožný s příslušným poměrem sedimentačních časů:

$$\frac{P(t)}{P_{\max}} = \frac{t}{t_r} \Rightarrow \frac{d(P/P_{\max})}{dt} = \frac{1}{t_r} \quad (20)$$

Vztah (19) naznačuje přímou možnost určení rozměru r sedimentujících částic z měření jejich sedimentační výšky H :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_p)g} \frac{H}{t_r}} \quad (21)$$

V polydisperzních soustavách je celá situace výrazně komplikována odlišnou sedimentační rychlostí různě velkých částic disperzní fáze a získání analytického řešení celého problému je podstatně komplikovanější.

b) Sedimentace ovlivněná Brownovým pohybem - sedimentačně difúzní rovnováha

Oproti předchozímu případu do rovnováhy působících sil musíme započítat vliv difúzního toku j_{dif} , namířeného proti sedimentací vznikajícímu koncentračnímu gradientu ve směru vertikální osy z . Výsledkem pak je ustanovení rovnováhy mezi rychlostí difúze a rychlostí sedimentace (difúzní tok j_{sed}):

$$j_{\text{dif}} = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{dn}{dz} \quad (22)$$

$$j_{\text{sed}} = -\frac{4/3\pi r^3(\rho - \rho_p)g}{6\pi\eta r} n = vn \quad (23)$$

kde veličina n představuje koncentraci částic na m^3 disperzní soustavy. Protože v rovnováze bude platit $j_{\text{dif}} = j_{\text{sed}}$. Výsledný vztah, použitelný pro zjištění velikosti koloidních částic z parametrů ustavující se sedimentačně difúzní rovnováhy, lze pak získat z této podmínky:

$$-D \frac{dn}{dz} = vn \quad (24)$$

po integraci a úpravě:

$$n = n_o \exp\left[-\frac{vz}{D}\right] = n_o \exp\left[-\frac{4/3\pi r^3(\rho - \rho_p)gh}{kt}\right] \quad (25)$$

resp. po zjednodušení:

$$\ln \frac{c_o}{c_h} = \frac{m' gh}{kT} \quad (26)$$

získáme vztah, definující rozdělení koncentrace částic podle výšky h (hypsometrický zákon). Průměrný pokles koncentrace koloidních částic na polovinu v závislosti na jejich vertikální poloze podle vztahu (25) činí pro latexovou částici o rozměru 370 nm pouhou desetinu mm, ale pro koloidní částici zlata o rozměru 1 nm již celých 3,5 m. Z tohoto pohledu je jasná výrazná sedimentační stálost tak malých částic a jejich sedimentace by trvala řadu let. Proto je jasné, že sedimentační analýza koloidních soustav může být realizovatelná jen v soustavách s dostatečně velkými částicemi (přibližně nad 100 nm). Koloidní soustavy s menšími částicemi nelze tímto způsobem efektivně analyzovat a je nutné řádově zvýšit síly působící na koloidní částice - nejlépe v odstředivém poli ultracentrifugy.

c) Sedimentace v odstředivém poli ultracentrifugy

V odstředivém poli ultracentrifugy je poměrně malá gravitační síla nahrazena až o několik řádů vyšší silou odstředivou. Rovnováha nastávající za této situace je dána vyrovnáním hlavních působících sil - síly odstředivé $F_{\text{odstř}}$ a viskozitní odporové síly F_{visk} :

$$F_{\text{odstř}} = m'\omega^2 x \quad (27)$$

$$F_{\text{visk}} = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt} \quad (28)$$

Po integraci diferenciální rovnice popisující rovnováhu zmíněných sil získáme závislost polohy koloidní částice o zdánlivé hmotnosti m' (pro kulovou částici $m' = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_p)g$) popsané hodnotou x_t (kolmá vzdálenost částice od osy otáčení) na jejím rozměru r a rychlosti otáčení rotoru odstředivky ω po čas t :

$$6\pi\eta r \frac{dx}{dt} = m'\omega^2 x \quad (29)$$

$$\int_{x_o}^{x_t} \frac{dx}{x} = \frac{m'\omega^2}{6\pi\eta r} \int_0^t dt \quad (30)$$

$$\ln \frac{x_t}{x_o} = \frac{m'\omega^2 t}{6\pi\eta r} \quad (31)$$

Výsledná rovnice je přímo použitelná pro výpočet poloměru sedimentující částice:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(\rho - \rho_p)\omega^2 t}} \ln \frac{x_t}{x_o} \quad (32)$$

Sledování průběhu sedimentace v odstředivce se provádí obvykle optickými metodami (absorpce světla, či jiného vhodného záření). Na rozdíl od gravitační metody sedimentace je ultracentrifuga použitelná i pro studium částic pod 100 nm (až k několika málo desítkám nm).

4. Optické vlastnosti ve studiu vlastností koloidních soustav

Optické vlastnosti koloidních soustav jsou silně závislé zejména na fyzikálních vlastnostech koloidních částic - zejména jejich velikosti, elektrické vodivosti a vlastní absorpci světla látkou tvořící disperzní fázi. Zjevů spojených s interakcí světla s koloidními soustavami poskytují nejvíce informací rozptyl a absorpce světla, proto se dále budeme zabývat pouze těmito jevy.

4.1 Statický rozptyl světla

Čistý rozptyl světla nastává za podmínky, že vlnová délka světla λ je podstatně větší, než koloidní částice v soustavě (o poloměru r), tedy platí-li podmínka $\lambda \gg r$. Je-li tomu naopak, dochází přednostně k odrazu světla a pak pozorujeme zákal (hrubě disperzní soustavy).

Klasickou teorii statického rozptylu světla za uvedené podmínky $\lambda \gg r$ vypracoval Rayleigh. Podle této teorie na základě představy částice jako oscilujícího dipólu, vyzařujícího pohlcenou světelnou energii do všech stran beze změny vlnové délky (rozptyl světla), závisí rozptýlená intenzita světla I_Θ jak na elektrických vlastnostech rozptylující částice (polarizovatelnost α), tak na vlnové délce světla a rovněž na pozorovací vzdálenosti R a pozorovacím úhlu θ :

$$\frac{I_\Theta}{I_o} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) \quad (33)$$

Úhlová závislost intenzity rozptýleného světla není okolo částice kulově symetrická, ale díky závislosti na $\cos^2\theta$ má sigmoidní tvar (viz **Obr. 7**). V soustavě N vzájemně se neovlivňujících částic, kdy nedochází k interferenci rozptýleného záření lze celkovou intenzitu rozptýleného světla R_Θ v daném směru popsat jen mírně pozměněným vztahem:

$$R_\Theta = \frac{I_\Theta R^2}{I_o} = \frac{8\pi^4 N}{\lambda^4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) \quad (33)$$

Protože polarizovatelnost částice α je závislá na jejím objemu V a na jejím indexu lomu n podle vztahu:

$$\alpha = 3\epsilon_o \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) V \quad (34)$$

Lze pro intenzitu rozptýleného světla R_Θ v daném úhlu pozorování psát vztah, který podle této klasické teorie ukazuje, že intenzita rozptýleného světla je nepřímo úměrná čtvrté mocninoře vlnové délky světla a šesté mocninoře velikosti rozptylujících částic:

$$R_\Theta = \frac{8\pi^4 N r^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) \quad (35)$$

I když rovnice (35) deklaruje jasnou závislost R_θ na rozměru rozptylujících částic, získáváme reálně oscilující funkci, z níž lze pouze zjistit, že pro dané měření vyhovuje podmínce několik rozměrů částic. Proto je nutné takové měření provádět buď při více pozorovacích úhlech nebo při více vlnových délkách světla. V praxi se ovšem metoda měření statického rozptylu světla pro komplikovaný výpočet rozměru rozptylujících částic neujala, ale je využívána pro určení molekulové hmotnosti makromolekulárních látek, protože pro tuto veličinu získáváme ze statického rozptylu světla poměrně jednoduchou rovnici:

$$R_\theta = KcM \quad (36)$$

kde c je koncentrace částic v soustavě a K představuje konstantu rozptylu (ta je určena vlastnostmi měřícího zařízení a vlnové délky světla). Uvedený vztah (36) platí pouze pro ideálně se chovající soustavy, pro reálně se situace komplikuje a rozptýlená intenzita závisí na koncentraci částic komplikovaněji (vyjádřeno pro rozptylový úhel 90°):

$$K'c/R_{90} = 1/M + 2B'c \quad (37)$$

kde veličina B' představuje druhý viriální koeficient soustavy (korekce na její neideální chování). Celé měření se v reálu provádí pro různé rozptylové úhly a pro různé koncentrace, přičemž výsledná hodnota molekulové hmotnosti se určuje z extrapolace na nulové hodnoty obou proměnných (Zimmova metoda).

Pro částice nespĺňující podmínku $\lambda \gg r$, ale srovnatelným velikostí s vlnovou délkou použitého světla byla vytvořena nadstavbová teorie (Debye), která ukazuje, že rozptylová křivka již není zrcadlově symetrická (viz Obr. 8) a že původní Rayleighovy rovnice stačí upravit vynásobením vhodným korekčním faktorem. Pro ještě větší částice vytvořil novou teorii Mie, který ukázal, že závislost rozptýlené intenzity na úhlu pozorování je již značně nelineární (viz Obr. 9) a není prakticky použitelná pro výpočet rozměru rozptylující částice. Navíc závislost na vlnové délce použitého světla rovněž neodpovídá Rayleighovy teorii a příslušná mocnina je menší než 4.

Další komplikace přináší elektrická vodivost částic disperzního prostředí, kdy dochází vlivem existence povrchového plasmonu (kolektivní oscilace vodivostních elektronů ve fázi s elmg. vlněním - světlem) k masivní absorpci světla při určitých vlnových délkách, což opět narušuje výše uvedené vztahy mezi rozptýlenou intenzitou světla a dalšími parametry soustavy.

4.2 Dynamický rozptyl světla

Při obecném rozptylu světla je světlo, rozptýlené od různých částic, v náhodné fázi, takže nedochází k jeho interferenci. Při použití laseru je světlo koherentní a po jeho interakci s částicemi k interferenci dochází. Protože se malé částice v kapalině pohybují díky Brownovu pohybu, mění se vzdálenost, kterou musí urazit rozptýlené světlo k detektoru. Rozptýlené vlnění může interferovat v závislosti na vzdálenosti mezi částicí a detektorem. Výsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného záření okolo průměrné hodnoty intenzity. Z fluktuací intenzity se získá korelační funkce, která představuje vztah mezi průměrem intenzity v čase $(t + \tau)$ a v čase t . Při velkém τ (zpoždění) jsou $I(t)$ a $I(t+\tau)$ na sobě nezávislé, zatímco při velmi krátkém zpoždění na sobě závislé jsou. V případě kulovitých částic stejných velikostí lze korelační funkci vyjádřit v jednoduchém exponenciálním tvaru:

$$g(\tau) = \exp(-\tau/\tau_c) \quad (38)$$

kde parametr τ_c je úměrný difúznímu koeficientu D částic:

$$\tau_c = 1/2DQ^2 \quad (39)$$

kde Q je vlnový vektor.

Vynesením $\ln g(\tau)$ proti τ se získá τ_c . Hydrodynamický poloměr částic R je, za použití Stokes-Einsteinovy rovnice pro difúzní koeficient ($D = kT/6\pi\eta a$), dán vztahem:

$$R = (kT/6\pi\eta)Q^2\tau_c \quad (40)$$

V praxi se měří τ_c při různých úhlech rozptylu (různých hodnotách Q) a vynáší se $1/\tau_c$ proti Q^2 , čímž se získává D a odtud R .

Metoda dynamického rozptylu světla (DLS), nazývaná rovněž jako foton korelační spektroskopie (PCS) je v současné době široce používána pro stanovení velikosti koloidních částic. Obvykle jsou výsledky v přiměřeně dobré shodě s výsledky elektronového mikroskopu. Určité nesrovnalosti ve výsledcích mohou být přisouzeny buď rozdílu mezi hydrodynamickým poloměrem (který může zahrnovat solvatační obal či naadsorbovanou vrstvu na povrchu částic) a skutečným poloměrem nebo změnám ve velikosti částice vznikajícím při přípravě vzorku pro elektronový mikroskop (vysoušení) či změnám pocházejícím od ozařování elektrony. V případě polydisperzních systémů se musí vzít do úvahy pohyb částic rozdílných velikostí a korelační funkce má poté složitější formu.

Získaná průměrná velikost koloidních částic je vážena podle páté mocniny (tzv. Z-average), takže velké částice jsou v této hodnotě velmi nadhodnoceny a dokonce se může u některých přístrojů stát, že frakce malých částic se úplně ztratí ve velké intenzitě záření rozptýleného na větších částicích. Rozsah metody je oproti sedimentačním metodám výrazně jiný - dolní mez se dnes pohybuje okolo 0,5 nm a maximální pak okolo 3 μm (větší částice již nepodléhají Brownovu pohybu).

5. Elektrické vlastnosti koloidů – zeta potenciál

Přítomnost částic disperzní fáze a široce rozvinutého fázového rozhraní v disperzních soustavách podmiňuje zvláštní ráz jejich elektrických vlastností a především vznik tzv. elektrokinetických jevů. Podobně jako malý jednoduchý ion kolem sebe vytváří iontovou atmosféru protiiontů, tak se i kolem nabitě koloidní částice seskupují malé ionty opačného znaménka, takže na povrchu této částice vznikají dvě nabitě vrstvy, tzv. **elektrická dvojrstva**.

První představy o struktuře elektrické dvojrstvy přinesl H. Helmholtz. Představoval si ji jako dvě k sobě přiléhající rovnoběžné desky nabitěho kondenzátoru. Jedna deska je tvořena ionty fixovanými na povrchu pevné fáze. Ionty určují potenciál této vrstvy. Druhá deska je tvořena opačně nabitými ionty, které pochází z kapalného disperzního prostředí. Problémem této teorie je fakt, že Helmholtzův model dvojrstvy předpokládal její nehybnost. To není ale možné vzhledem k tepelnému pohybu molekul disperzního prostředí.

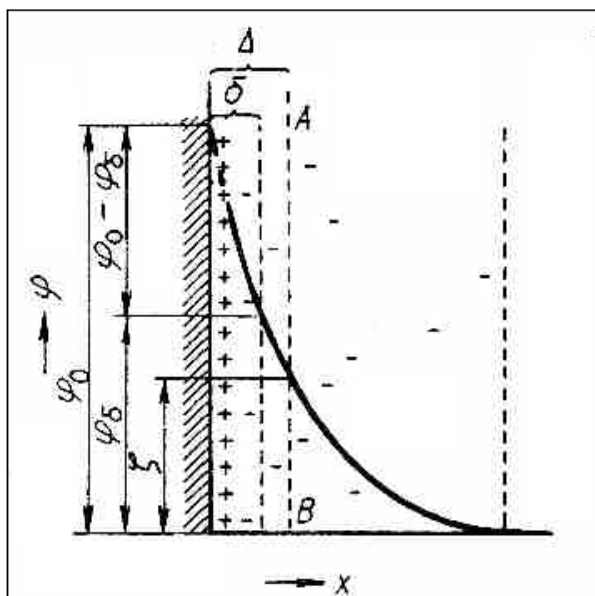
Helmholtzova teorie byla překonána teorií difúzní dvojrstvy, kterou nezávisle na sobě vypracovali Gouy (1910) a Chapman (1913). Vážným nedostatkem jejich teorie je fakt, že se na ionty vytvářející dvojrstvu pohlíželi pouze jako na bodové náboje. To pak vedlo k výpočtu nesmyslně velkých koncentrací nábojů v blízkosti fázového rozhraní. Korekci provedl v roce 1924 Stern, který zavedl pojem tloušťka adsorbované vrstvy δ (popř. d), která odpovídá přibližně hodnotě iontových poloměrů.

V elektrické dvojrstvě tak lze vymezit dvě základní části. Kompaktní část bližší k povrchu, kde působí adsorpční síly, a vzdálenější difúzní část, kde lze tyto adsorpční síly zanedbat. Vzhledem k povrchovému náboji koloidních částic existuje potenciálový rozdíl mezi jejich povrchem a roztokem. Lze rozlišit dva druhy potenciálových rozdílů. Prvním z nich je elektrochemický potenciál, jehož hodnota je dána celkovým potenciálovým rozdílem mezi povrchem částice a objemem kapaliny. Je odpovědný za jevy spojené s vedením elektrického proudu a za membránové potenciály. Druhým potenciálem je **elektrokinetický potenciál** (**ζ potenciál, zeta potenciál**), jímž se rozumí potenciálový rozdíl mezi objemem kapaliny a tenkou vrstvou protiiontů poutanou k povrchu částice, tedy na rozhraní mezi kompaktní a difúzní částí elektrické dvojrstvy. Podle Sterna je první vrstva, a s ní i několik vrstev protiiontů, přitahována k povrchu jak elektrostatickými, tak adsorpčními silami. Část protiiontů tedy zůstává v blízkosti povrchu, ve vzdálenosti řádově 1 až 2 molekulových průměrů, což lze popsat modelem deskového kondenzátoru. V této adsorpční vrstvě dochází k prudkému poklesu elektrického potenciálu. Zbylé protiionty, nutné ke kompenzaci náboje iontů určujících potenciál, vytváří v důsledku tepelného pohybu difúzní část elektrické dvojrstvy. Ze schématu Sternova difúzního modelu elektrické dvojrstvy (viz **Obr. 10**) je zřejmé, že celkový potenciálový rozdíl se skládá z poklesu potenciálu φ_δ difúzní části dvojrstvy a z rozdílu potenciálů ($\varphi_0 - \varphi_\delta$) mezi vrstvami, jež se pokládají za desky modelového kondenzátoru. Po přidávku elektrolytu do systému se bude difúzní vrstva stlačovat a stále více protiiontů se ocitne v adsorpční vrstvě. Zeta potenciál se bude snižovat, až dosáhne téměř nulové hodnoty. Při ředění systému se difúzní vrstva naopak rozšiřuje a zeta potenciál vzrůstá.

Elektrický náboj dvojrstvy charakterizuje a zároveň ovlivňuje stabilitu koloidních systémů. Zeta potenciál (ζ), který odpovídá náboji difúzní části dvojrstvy, je právě mírou tohoto náboje, přičemž název elektrokinetický potenciál získal díky existenci tzv. elektrokinetických jevů, tedy kinetických dějů způsobených vlivem elektrického pole na koloidní soustavu. Existují čtyři základní typy elektrokinetických jevů - **elektroforéza**, elektroosmóza,

sedimentační potenciál a potenciál proudění. Všechny tyto jevy jsou současně využitelné pro určení hodnoty elektrokinetického potenciálu, nejčastěji se používá elektroforetických měření.

Obr. 10: Sternův model elektrické dvojvrstvy s příslušným průběhem potenciálu



Elektroforéza je jevem, při kterém dochází k pohybu částic disperzní fáze v elektrickém poli. Elektroforetická rychlost v s jakou se částice disperzní fáze v elektrickém poli pohybují se u většiny anorganických solí pohybuje mezi 2 a $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Samotný pohyb dispergovaných částic je pozorovatelný i přímo v ultramikroskopu. Pro výpočet elektroforetické rychlosti odvodili P. Debye a E. Hückel rovnici platící pro ideální kulovité částice s poloměrem r , které se pohybují v elektrickém poli intenzity E/L (kde E je napětí vložené na květu o délce L):

$$v = \frac{2D\zeta E}{3\eta L} \quad (41)$$

kde D představuje dielektrickou konstantu a η viskozitu disperzního prostředí. Tato rovnice tedy umožňuje zjištění zeta potenciálu koloidních částic z měření jejich elektrické pohyblivosti.

6. Povrchová energie v koloidních systémech

V koloidních systémech existují minimálně dvě rozdílné fáze, oddělené fázovým rozhraním, jehož vlastnosti výrazně ovlivňují chování celé soustavy. Proto nedílnou součástí koloidní chemie je rovněž nauka o vlastnostech povrchů látek – povrchová chemie. Proč hrají povrchy různých fází u mikroheterogenních soustav tak důležitou roli? Je třeba si uvědomit, že v případě rozptýlení jedné fáze v objemu druhé ve formě velmi malých částic, narůstá výrazně poměr molekul v povrchových vrstvách ku molekulám v objemu dané fáze výrazně ve prospěch těchto tzv. povrchových molekul. Vzhledem k interakcím těchto molekul s molekulami sousedící fáze je zřejmé, že „povrchové“ molekuly budou mít odlišné vlastnosti od molekul „objemových“. Tyto odlišnosti se pak projevují ve specifickém chování samotných mikroheterogenních systémů, jejichž význam strmě narůstá s průnikem vědy do niterního významu živého světa ale i s pokračujícím rozvojem technologií výroby základních potřeb člověka – potravin, oděvů, energie, stavebních a konstrukčních materiálů.

6.1 Definice povrchové energie a kapilární jevy

Z termodynamiky víme, že stabilní (rovnovážný) stav je určen minimem některé z termodynamických stavových veličin, určujících energii studované soustavy. Z hlediska studia fázových rozhraní je výhodné využití veličiny Helmholtzovy energie A , neboť procesy spojené se změnou velikosti plochy fázového rozhraní jsou procesy obdobnými konání objemové práce systémem. Základním kritériem stability fázového rozhraní pak bude při $T = \text{konst.}$ růst A s růstem plochy fázového rozhraní S (A je v rovnováze minimální):

$$dA/dS > 0 \quad (42)$$

Z praktického hlediska se ukazuje výhodné zavést veličinu vyjadřující hodnotu energie připadající na jednotku plochy fázového rozhraní – **povrchovou energii σ** [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$]:

$$\sigma = dA/dS \quad (43)$$

s jejíž pomocí lze určit celkovou energii spojenou s tvorbou fázového rozhraní. Povrchová energie je tedy veličina, vyjadřující množství práce nutné na vratné izotermické vytvoření jednotkové plochy povrchu fázového rozhraní.

Zakřivení plochy fázového rozhraní, typické pro velmi malé částice disperzní fáze, způsobuje podstatné změny termodynamických vlastností soustavy a způsobuje tzv. kapilární jevy. Podle **Laplaceovy (Youngovy)** rovnice je tzv. kapilární tlak (rozdíl vnitřních tlaků mezi látkou uzavřenou zakřiveným a rovinným fázovým rozhraním Δp) nepřímo úměrný poloměru zakřivení povrchu r , roste tedy se stupněm disperzity :

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (44)$$

Pro nekulový tvar povrchu (popsaný dvěma poloměry zakřivení) $r_1, r_2 = f(dz/dx)^2$ (viz **Obr. 11**) má Laplaceova rovnice pozměněný tvar:

$$p_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (45)$$

Veličina p_σ se nazývá kapilární tlak a v závislosti na znaménku zakřivení zvětšuje či zmenšuje vnitřní tlak (vnitřní tlak odpovídá síle vtahování povrchových molekul dovnitř objemu vlastní fáze, záporný poloměr zakřivení – konvexní meniskus \rightarrow snížení tlaku):

$$p_T = p_T^0 \pm |p_\sigma| \quad (46)$$

kde p_T^0 značí vnitřní tlak pro rovinné rozhraní. Tato změna vnitřního tlaku kapaliny uzavřené zakřiveným povrchem je pak hnací silou existence tzv. **kapilárních jevů** – **kapilární elevace** (snížení tlaku v kapalině pod zakřiveným povrchem s $-r$ oproti rovinnému rozhraní) a **kapilární deprese** (zvýšení tlaku v kapalině pod zakřiveným povrchem s $+r$ oproti rovinnému rozhraní), případně **kapilární kondenzace** (v pórech velmi malých rozměrů má smáčejší kapalina konvexní povrch a tudíž i nižší tlak, při kterém dochází ke kondenzaci jejích par). Pro koloidní soustavy má existence kapilárního tlaku další důsledek, související se zvýšenou rozpustností látek rozptýlených v podobě velmi malých částic – rekrystalizace koloidů (sraženin) za zániku malých částic a růstu částic větších (tzv. Ostwaldovo zrání).

6.2 Metody měření povrchové energie

Povrchovou energii, resp. povrchové napětí, lze snadno měřit u pohyblivých fázových rozhraní kapalina - plyn resp. kapalina – tuhá látka. Pro tyto případy je k dispozici řada metod, které lze rozdělit z hlediska dosažení stavu rovnováhy při měření na statické, semistatické a dynamické.

6.2.1 Statické metody měření povrchové energie

Při těchto metodách je dosaženo při měření rovnovážného stavu, získáváme tedy rovnovážné (termodynamicky definované) hodnoty povrchové energie. Do této skupiny patří metoda kapilární elevace, metoda sedící či visící kapky (bubliny), metoda vyvažování destičky a metoda rotující kapky. Všechny zde uváděné metody jsou velmi citlivé na mechanické rušení, proto je při přesných měřeních důležité odizolování měřicí soustavy od okolí, zejména mechanických podmětů (speciální odpružené stoly s hmotnou základnou).

Metoda kapilární elevace (deprese)

Pod zakřiveným povrchem kapaliny v kapiláře dochází při elevaci k vzestupu její hladiny nad okolní rovinnou hladinu (při depresi k poklesu) – viz **Obr. 12**. V rovnováze dojde k vyrovnání kapilárního tlaku p_σ s tlakem hydrostatickým, daným výškou sloupce kapaliny v kapiláře (u přesných měření je nutno provést korekci na hustotu plynné fáze ρ^g):

$$\begin{aligned} h(\rho^l - \rho^g)g &= p_\sigma \\ h(\rho^l - \rho^g)g &= 2\sigma/r_0 \end{aligned}$$

V případě, že kapalina dokonale nesmáčí povrch kapiláry (o vnitřním poloměru r_0), není meniskus hladiny v kapiláře přesně polokulovitý a je třeba provést korekci na odklon síly spojené s povrchovým napětím od vertikály, ve které působí hydrostatický tlak (viz **Obr. 13**) – tuto korekci spojujeme s kontaktním úhlem ν (úhel smáčení), resp. jeho kosinem:

$$\sigma = \frac{h(\rho^l - \rho^g)gr_0}{2 \cos \nu}$$

Tato metoda je spíše využívána pro demonstrační účely než pro přesná měření (nelze ji snadno automatizovat).

Metoda studia tvaru kapky (bubliny) v gravitačním poli

Protože v gravitačním poli není tvar kapky nikdy kulově symetrický, je třeba v těchto případech řešit obecnou Laplaceovu rovnici, popisují tvar kapky dvěma poloměry:

$$p_{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Oba poloměry jsou definovány diferenciální funkcí závislosti zakřivení na výšce kapky (podle souřadnice z):

$$r_1 = \frac{\left[1 + (dz/dx)^2 \right]^{3/2}}{d^2z/dx^2} \qquad r_2 = \frac{\left[1 + (dz/dx)^2 \right]^{1/2}}{dz/dx}$$

Protože se jedná o diferenciální rovnice vyšších řádů, nejsou řešitelné analyticky a je nutno použít numerické metody podporované počítačem. S rozvojem digitální zobrazovací techniky a počítačů se tyto, tzv. **goniometrické metody**, staly nejpoužívanějšími metodami pro přesné měření povrchové energie, resp. povrchového napětí, ve variantách sedící i visící kapky (viz **Obr. 14**). Běžně je lze využít pro měření povrchového napětí kapalin v rozsahu 0,01 až 2000 mN·m⁻¹ s přesností až ±0,05 mN·m⁻¹. Výhodou je i snadná temperace zařízení i na vyšší teploty, takže je používána např. pro měření povrchového napětí tavenin polymerů.

Wilhelmyho metoda vyvažování destičky

Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti destičky (velmi tenké ve srovnání s její šířkou) způsobené kapalinou vztlínající po povrchu destičky díky jejímu smáčení po doteku s hladinou kapaliny (viz **Obr. 15**). Povrchové napětí se jednoduše určí ze změny hodnoty hmotnosti destičky dané dodatečnou silou F, nutnou na opětné vyvážení přesných vah (nutné váhy s přesností 10⁻⁶ g). Mimo potřeby přesných vah je problémem této metody určení přesného bodu dotyku dolní hrany destičky z inertního materiálu s vysokou povrchovou energií (Pt, sklo) s hladinou kapaliny. Metoda je použitelná v rozsahu povrchových napětí od 1 do 1000 mN·m⁻¹ s dosažitelnou přesností až ±0,01 mN·m⁻¹.

Metoda rotující kapky

Tato metoda je vhodná obzvláště pro měření mezifázového napětí dvou nemísitelných kapalin. Kapka kapaliny je vpravena do válce naplněného druhou kapalinou a válec je uveden do rotace o takové rychlosti, aby se kapka druhé kapaliny roztáhla do válečku, jehož poloměr r je mnohonásobně menší než jeho délka d (viz **Obr. 16**). Při konstantní rychlosti otáčení dojde k ustavení rovnováhy, přičemž poloměr roztažené kapky je v této rovnováze úměrný mezifázové energii kapalin podle vztahu:

$$\sigma = \frac{\omega^2 (\rho_1 - \rho_2) r^3}{4}$$

Metoda je vhodná pro měření mezifázových napětí v rozsahu od 10⁻⁴ až 500 mN·m⁻¹.

6.2.2 Semistatické metody měření povrchové energie

Při těchto metodách pracujeme za podmínek blížících se rovnovážným, takže získané hodnoty povrchové energie, resp. povrchového napětí, jsou velmi blízké (prakticky totožné) hodnotám rovnovážným. Z nejběžněji používaných metod jsou to metoda nejvyššího tlaku bubliny, metoda odtrhávání prstence a stalagmometrická metoda. Při všech těchto metodách se určují podmínky, za jakých soustava vypadává ze stacionárního stavu (blízkého rovnovážnému).

Metoda nejvyššího tlaku bubliny

Při této metodě je rostoucím přetlakem vytlačována bublina plynu na ústí kapiláry ponořené ve studované kapalině. S růstem bubliny se zmenšuje poloměr zakřivení a roste tak kapilární tlak, který musí být překonáván přetlakem. V okamžiku dosažení maxima přetlaku má bublina tvar polokoule a tudíž i minimální poloměr zakřivení, rovný vnitřnímu poloměru kapiláry r_0 (viz Obr. 17). Aktuálně určený maximální tlak je pak roven kapilárnímu tlaku pro příslušné zakřivení povrchu:

$$p_{\max} = p_{\sigma} = 2\sigma/r_0$$

Metodu lze použít i pro měření mezifázových napětí kapalin (vytlačuje se jedna kapalina do druhé). Měřitelný rozsah povrchového napětí je 10-100 mN·m⁻¹ s dosažitelnou přesností až ±0,1 mN·m⁻¹.

deNoüyho metoda odtrhávání prstence

Jedná se o modifikaci Wilhelmyho metody vyvažování destičky, v tomto případě má měřicí tělísko tvar prstence o poloměru r_p (ze slitiny Pt-Ir), přičemž je měřena maximální síla nutná na odtržení prstence od hladiny měřené kapaliny (viz Obr. 18). Po ponoření prstence do kapaliny je tento pomalu z kapaliny vyzdvihován a díky kapilárním silám spolu s ním stoupá i sloupec kapaliny až do chvíle, kdy jeho hmotnost přesně odpovídá gravitační síle – to je max. síla F měřená na přených vahách. Odtud lze z rovnováhy mezi silou povrchového napětí a gravitační silou určit hodnotu povrchové energie:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r_p} \cdot k$$

Metoda vyžaduje pro přesné měření zavedení korekce k , určené experimentálně měřením se standardem. Rozsah měřených hodnot povrchových napětí je obdobný jako u Wilhelmyho metody, přesnost je poněkud nižší – od 1 do 1000 mN·m⁻¹ s přesností až ±0,05 mN·m⁻¹. Metoda odtrhávání prstence ovšem nevyžaduje tak přesné váhy jako Wilhelmyho metoda a není zde ani problém s přesnou pozicí měřícího tělíska vůči hladině kapaliny.

Stalagmometrická metoda

Stalagmetrie, jinak metoda vážení kapek, představuje velmi jednoduchou metodu měření povrchové energie na základě vykapávání měřené kapaliny z měrné kapiláry. Po odkápnutí několika kapek se učí jejich hmotnost a z ní hmotnost jediné kapky m , kterou kapilární síly právě udrží na ústí kapiláry o vnějším poloměru r_0 (viz Obr. 19). Z rovnováhy gravitační síly a síly povrchového napětí se snadno určí hodnota povrchového napětí, pro přesná měření je opět nutné zavést empirické korekce k (nepravidelnosti vznikající v okamžiku odtržení kapky od ústí kapiláry):

$$m \cdot g = 2\pi \cdot r_0 \cdot \gamma / k$$

Metoda je použitelná v rozsahu povrchových napětí 0,1 až 100 mN·m⁻¹ s dosažitelnou relativní přesností až ±0,5%.

6.2.3 Dynamické metody měření povrchové energie

Tyto metody umožňují studium nerovnovážných stavů ve vícefázových soustavách, které více odpovídají reálným technologickým procesům jako je mytí či praní nebo mazání pohybujících se součástí, provádění nátěrů apod. Základní úlohou těchto metod je spíše než měření povrchové energie či povrchového napětí určení smáčení tuhého povrchu kapalinou za dynamických podmínek – dynamický kontaktní (smáčecí) úhel, odtud zkratka DCA metody. V praxi jsou nejpoužívanější dynamické provedení goniometrických metod a dynamická Wilhelmyho metoda. Jisté specifikum představuje metoda oscilujícího paprsku, důležitá např. z hlediska nanášení nátěrových hmot stříkáním.

Důležitým výsledkem dynamického provedení měření je objevení se hystereze kontaktního úhlu (viz Obr. 20), kdy kontaktní úhel při vzestupu hladiny po tuhém povrchu (vzestupný, resp. advancing, kontaktní úhel) a zpětném poklesu (sestupný či receding kontaktní úhel) jsou odlišné. Tato hystereze je obvykle projevem chemické a fyzikální nehomogenity povrchu (studium čistoty povrchů, jejich drsnosti apod.), ovšem jednoznačné vztahy mezi hysterezí a stavem povrchu nebyly nalezeny a jsou stále předmětem studia v oblasti fyzikální chemie povrchů.

DCA – sedící či visící kapka

Dynamické provedení této metody spočívá v tom, že ve vzestupné fázi je kapalina dávkována do měřicího systému – kapka narůstá. V následném stadiu je kapka odsávána (zmenšuje se) a z hodnot obou kontaktních úhlů se pak usuzuje na stav studovaného povrchu či kapaliny.

DCA – dynamická Wilhelmyho metoda

V této úpravě klasické metody je destička zavěšena na vahách a proti ní se posouvá stolek s nádobkou s měřenou kapalinou – kapalina stoupá po povrchu destičky – měří se vzestupný (advancing) kontaktní úhel. Při obrácení děje se obrátí i meniskus kapaliny a kontaktní úhel se ustaví na hodnotě sestupného (receding) kontaktního úhlu (viz Obr. 21).

Metoda oscilujícího paprsku

Přes eliptický otvor je pod vysokým tlakem vytlačována kapalina v proudu ve tvaru daném štěrbinou. Kapilární síly ovšem mění tvar paprsku kapaliny na výhodnější z hlediska minimalizace povrchové energie (válcový s kruhovým průřezem) – ovšem vlivem setrvačných sil dochází ke vzniku oscilací s charakteristickou frekvencí – na povrchu paprsku kapaliny se objevuje vlna (viz Obr. 22), jejíž délka je závislá na hodnotě nerovnovážného povrchového napětí.

6.2.4 Měření povrchové energie tuhých látek

U tuhých látek nelze termodynamicky vratně měnit velikost povrchu díky nevyhnutelné plastické deformaci a vznikajícím poruchám krystalické mřížky. Proto nelze v tomto případě použít výše uvedené metody (pouze nepřímou pomocí studia smáčení povrchu tuhé látky sadou standardních kapalin) a je nutno použít specifické metody.

Metoda nulového tečení

Tato metoda je vhodná pro měření plastických pevných látek v blízkosti teploty tání (např. kovy). Na proužky o šířce d významně větší než je jejich tloušťka se zavěsí odstupňovaně sada závaží a delší dobu se proužky temperují. Pouze ten proužek, na němž je zavěšeno závaží, jehož tíha se rovná přesně povrchovému napětí $F_g = \gamma \cdot d$, zachová svou délku, ostatní se podle hmotnosti závaží buď zkracují či prodlužují (viz. **Obr. 23**).

Metoda štěpení

Tato metoda je naopak vhodná pro studium povrchové energie křehkých pevných látek, které se snadno štěpí, jako je např. slída. V látce se vytvoří trhlinka a měří se síla potřebná na její rozevření (viz **Obr. 24**).

Metoda rozpustnosti

Povrchovou energii tuhých látek lze rovněž odhadovat ze závislosti jejich rozpustnosti na velikosti krystalu podle Kelvinovy rovnice:

$$c(r) = c^o \exp\left[\frac{2\sigma V_m^s}{rRT}\right]$$

6.3 Povrchová energie a adsorpce na fázovém rozhraní

Změna koncentrace některých látek na fázovém rozhraní oproti objemu fáze se nazývá **adsorpce**. Adsorpce mění zejména povrchové napětí, ale např. u koloidních systémů mohou změny způsobené existencí adsorpčních vrstev (obzvláště nabitých adsorpčních vrstev) výrazně měnit chování celého systému. Vliv adsorpce na povrchovou energii popisuje kvantitativně **Gibbsova rovnice**:

$$d\sigma = -\Gamma \cdot d\mu \quad (46)$$

Zjednodušeně tato rovnice říká, že přebytek složky i v povrchové vrstvě (tedy její adsorpce, vyjádřená povrchovým přebytkem Γ) je směrnici poklesu povrchové energie při vzrůstu chemického potenciálu (tedy koncentrace) adsorbující se látky. Protože závislost chemického potenciálu na koncentraci v ideálně se chovajících soustavách vyjadřuje známý vztah

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \cdot \ln c_i \quad (47)$$

pak diferenciál chemického potenciálu adsorbující se složky bude

$$d\mu = RT \cdot d(\ln c) = RT \cdot dc/c \quad (48)$$

a po dosazení do Gibbsovy rovnice získáme závislost změny povrchové energie na koncentraci adsorbující se složky v roztoku

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (49)$$

a protože $\Gamma = (c^{(s)} - c) \cdot \delta$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c} \quad (50)$$

Z hlediska závislosti σ na c mohou nastat tři případy (viz **Obr. 25**):

1. $d\sigma/dc < 0$ pak se při adsorpci jedná o povrchově aktivní látku (PAL, tenzid), u které je adsorpce kladná. Povrchové napětí významně klesá, mnohdy až k $\frac{1}{4}$ původní hodnoty. Povrchově aktivní látky jsou nejčastěji organické molekuly difilní povahy (molekula má lyofobní i lyofilní část).
2. $d\sigma/dc > 0$ pak dochází k tzv. negativní adsorpci - elektrolyty se snaží z povrchové vrstvy uniknout (vliv solvatace) a tak jejich koncentrace v povrchové vrstvě klesá a tím i roste mírně povrchové napětí (změna σ ovšem pouze okolo 1-2%).
3. $d\sigma/dc = 0$ nedochází k adsorpci ani ke změně povrchové energie (např. sacharosa) - povrchově inaktivní látky (pod tento název se zařazuje i předchozí případ).

Zde je nutno upozornit, že aktivita či inaktivita není vlastností dané látky, ale celé soustavy a především závisí na povaze fázového rozhraní. Obvykle se projevuje jako povrchově aktivní ta látka, která má nižší povrchové napětí.- viz **Obr. 26**, demonstrující, že voda, která klasicky hraje úlohu rozpouštědla, jehož povrchová energie je snižována povrchově aktivními látkami (např. kys. máselná) může za určité situace být sama povrchově aktivní látkou (pro taveniny anorganických solí).

Povrchově aktivní látky (surfaktanty, tenzidy) tvoří širokou skupinu různorodých látek, jejichž jediným pojítkem je snížení povrchové energie na fázovém rozhraní vlivem jejich adsorpce v této části soustavy. Nejobvyklejší způsob dělení vychází ze základní chemické povahy těchto látek - dělíme je na anorganické, organické a organosilikátové PAL. Vzhledem k aplikačnímu významu se dále budeme podrobněji věnovat skupině organických PAL.

6.4 Organické povrchově aktivní látky

Organické PAL jsou charakteristické tím, že jejich molekula má difilní charakter. To znamená, že část molekuly je lyofilní a část lyofobní. Protože nejčastěji se tyto PAL používají v soustavách obsahujících vodu (procesy čištění a praní), lze říci že tyto molekuly obsahují hydrofilní část (polární funkční skupina, např. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) a hydrofobní část (uhlíkatý řetězec o vhodné délce), často nazývanou jako oleofilní část molekuly.

Protože i samotná skupina organických PAL je nesmírně široká, dělí se dále tyto látky podle vztahu k elektrolytické disociaci na **ionické** a **neionické** organické PAL. Ionické PAL se dále dělí podle povahy povrchově aktivního iontu na **anionické**, **kationické** a **amfionické** PAL. V praxi nejrozšířeni používanou skupinou organických PAL jsou dnes neionické PAL (cca 50% světové produkce PAL), dále v pořadí jsou anionické PAL (40% světové produkce), které byly ještě donedávna nejšířeni používanými PAL, kationické tenzidy jsou díky své ceně používány podstatně méně (cca 8%) a amfionické pak mají hlavní oblast použití v kosmetice (cca 2% celosvětové produkce PAL).

Anionické PAL

Tato skupina PAL je charakteristická tím, že v roztoku jejich molekuly disociují za vzniku objemného organického aniontu, který je nositelem povrchové aktivity. Kationtem je obvykle některý z alkalických kovů či amonný kation.

- a) *solí karboxylových kyselin=mýdla*, RCOO^-Me^+ tvoří nejdéle používanou skupinu PAL. Uhlíkatý řetězec má obvykle délku 8-20 uhlíků. Jedná se o PAL se středně vysokou povrchovou aktivitou, které špatně pracují v kyselém prostředí (potlačení disociace organické kyseliny) a v silně tvrdé vodě (vznikají nerozpustné vápenaté soli).

- b) *alkylarylsulfonany*, $RArSO_3^-Me^+$ představují nejvíce průmyslově využívanou skupinu anionických PAL. Díky své jednoduché výrobě jsou velmi levné a na rozdíl od mýdel mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí. Největší problém tak představuje jejich nízká biologická odbouratelnost.
- c) *alkylsulfáty*, $ROSO_3^-Me^+$ jsou vlastně estery kyseliny sírové. Díky tomu mají vysokou povrchovou aktivitu i v kyselém prostředí a na rozdíl od předchozí skupiny jsou i šetrnější vůči životnímu prostředí, ale jsou ovšem výrobně nákladnější. Do této skupiny patří jedina z nejznámějších PAL - dodecylsulfát sodný (SDS) se sumárním vzorcem $C_{12}H_{25}OSO_3Na$. Jinak obvyklá délka uhlovodíkového řetězce se v této skupině pohybuje od 10 do 18 uhlíků.
- d) *alkylsulfonany*, $RSO_3^-Me^+$ mají obdobně dobrou biologickou odbouratelnost, jsou ovšem ještě nákladnější na výrobu než alkylsulfáty.
- e) *fosfáty a estery kyseliny fosforečné* mají hlavní význam v pracích prostředcích, protože nejsou tak citlivé jako předchozí skupiny na tvrdou vodu (nevytváří nerozpustné vápenaté soli). Díky obsahu fosforu však jsou biologicky závadné - zvyšují eutrofizaci vod (růst sinic a řas) a proto se od jejich použití v pracích prostředcích ustupuje.

Kationické PAL

Obecně jak již bylo řečeno mají kationické PAL vysokou cenu a proto se používají na specifické účely jako např. inhibitory koroze, v dezinfekčních prostředcích, aviváže kondicionery v kosmetice.

- a) *alkylaminy*, RNH_2 tvoří skupinu PAL s nízkou povrchovou aktivitou navíc silně omezenou v alkalickém prostředí (nízká disociace aminoskupiny).
- b) *solí kvartérních amoniových zásad*, $(RNR_3')^+X^-$ tvoří nejpoužívanější skupinu těchto PAL, hlavní uhlovodíkový řetězec bývá délky 12 až 18 uhlíků, zbývající tři jsou buď methylové nebo ethylové skupiny. Jako anion se zde uplatňuje obvykle halogenidový anion. Nejznámější PAL této skupiny představuje cetyltrimethylammonium bromid (CTAB) se sumárním vzorcem $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$.
- c) *solí pyridiniových zásad*, $RC_5H_5N^+X^-$ resp. $(RCHR')C_5H_5N^+X^-$ obdobně jako předchozí skupina vykazují dostatečně vysokou povrchovou aktivitu i v alkalickém prostředí a navíc při vhodné délce uhlovodíkového řetězce mohou mít i baktericidní účinky.

Amfoterní PAL

Molekula těchto PAL obsahuje i bazickou i kyselou funkční skupinu, takže podle pH prostředí může být nabitá kladně či záporně. Typickým příkladem takových molekul a současně i povrchově aktivních látek jsou aminokyseliny, které se používají ve funkci PAL buď získané z přírodních materiálů nebo uměle syntetizované. Jako PAL tohoto typu účinkují i bílkoviny a z dalších přírodních molekul betainy. Vzhledem k jejich vysoké výrobní ceně jsou používány prakticky výhradně v kosmetice – šampony, tekutá mýdla, pěny do koupele.

Neionické PAL

Dnes nejrozšířenější skupina PAL je představována širokou škálou sloučenin, z nichž historicky nejstarší představují adiční produkty ethylenoxidu na různé organické molekuly (alifatické alkoholy, alkylfenoly, estery mastných kyselin či polymery).

- a) *oxyethylenáty vyšších (mastných) alkoholů*, $RO(CH_2CH_2O)_nH$ představují jedny z prvních neionických PAL používaných v praxi, jejichž problémem je vysoká cena a špatná biologická odbouratelnost.
- b) *oxyethylenáty esterů mastných kyselin*, $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$ mají podobné aplikační možnosti i nevýhody jako předchozí skupina.

- c) *oxyethylenáty alkylfenolů*, $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ se staly díky své ceně nejrozšířenějšími průmyslovými PAL, ovšem obdobně jako předchozí skupiny trpí špatnou biologickou odbouratelností. Označení (průmyslový název) těchto tenzidů je Triton, doplněné dalšími údaji (zejména molekulová hmotnost, počet oxyethylenových jednotek apod).
- d) *kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu* umožňují změnou poměru obou stavebních jednotek regulovat povrchovou aktivitu.
- e) *oxyethylenáty sorbitolových esterů s mastnými kyselinami* představují další velkou skupinu průmyslově využívaných tenzidů s vlastnostmi řízenými počtem oxyethylenových jednotek v molekule – mezi nejznámější PAL z této skupiny patří Tweeny.
- f) *alkypolyglykosidy, APG* představují nejprudčeji se rozvíjející skupinu PAL díky jejich příznivým povrchově aktivním i biologickým vlastnostem a v neposlední řadě i výrobní ceně, neboť jsou vyráběny z přírodního materiálu nepříliš složitými postupy. *přírodní molekuly – glyceridy, glykosidy, sacharidy* jsou často využívány i přes svou vyšší cenu díky svým vlastnostem hlavně v kosmetice.

6.4.1 Tvorba micel

Micely jsou typem lyofilních koloidně disperzních soustav, kde koloidní částice (micela) vzniká jako asociát molekul PAL. Ve vodě vznikají primárně kulové micely tak, že vlivem odpuzivých interakcí hydrofobní části molekuly PAL s molekulami vody dojde k jejich uschování do kompaktního jádra, chráněného před vodným prostředím hydrofilními funkčními skupinami (viz Obr. 27). Optimální poloměr kulové micely odpovídá obvykle délce uhlovodíkového řetězce a **asociační číslo** (počet molekul PAL v micelle) desítkám až několik málo stovkám molekul PAL.

Schopnost vytvářet micely mají jen některé PAL, které mají vhodně vyvážené vlastnosti mezi hydrofobní a hydrofilní částí molekuly – jedná se PAL s tzv. pracími účinky, např. soli mastných kyselin C_{12} až C_{20} , alkylsulfáty, alkylbenzensulfonáty, kvartérní amoniové soli. Rozpustnost těchto PAL není příliš vysoká (1 až 10 mM, u neionických i nižší). Vztah mezi hydrofobní a hydrofilní částí molekuly PAL vzhledem ke schopnosti vytvářet micely vyjadřuje tzv. hydrofilně-hydrofobní rovnováha (HLB), empiricky kvantifikovaná pomocí tzv. skupinových čísel B_i : $HLB = \sum B_i + 7$

Čím vyšší hodnoty HLB dosahuje, tím snadněji daná PAL tvoří micely. Vysoké hodnoty B_i dosahuje např. skupina $-OSO_3Na$ (38,7), nízkou pak karboxylová skupina $-COOH$ (2,1). Uhlovodíková část řetězce hodnotu HLB snižuje (každý uhlík o cca 0,475). SDS má tak HLB rovno 40, oleát sodný 20, ale samotná kyselina olejová pouze 1,0 a tudíž netvoří micely.

Micely vznikají v roztoku PAL až od určité koncentrace – **kritická micelární koncentrace** (CMC), přičemž samotný vznik micel je doprovázen výraznou změnou některých vlastností systému – povrchového napětí, vodivosti (u ionických tenzidů), viskozity, rozptylu světla atd. (viz Obr. 28). U běžných PAL jsou CMC i jejich závislosti na složení roztoku poměrně dobře prostudovány, např. SDS má hodnotu CMC při 25°C 8,1 mM a asociační číslo 80, CTAB pak má CMC při 30°C 15 mM a asociační číslo 50.

U ionických PAL závisí CMC rovněž na typu a koncentraci protiiontu c_i , jak vyjadřuje empirická rovnice

$$\log CMC = k_1 - k_2 \cdot \log c_i$$

Další přidavek PAL na CMC přechází rovněž do micel, v roztoku zůstává jen koncentrace volné PAL odpovídající CMC, nedochází tak ani např. k dalšímu poklesu povrchové energie.

Protože tvorba micel závisí na teplotě (rozpuštnost PAL je silně závislá na teplotě a micely mohou vznikat jedině tehdy, když je rozpuštnost vyšší než CMC), vznikají micely jen při teplotě vyšší než je tzv. Krafftův bod T_K (viz Obr. 29), tedy teplota, při níž je rozpuštnost PAL právě rovna CMC – u již zmíněného CTAB je např. Krafftův bod při cca 27°C. U neionických PAL existuje ještě další fázový přechod závislý na teplotě – tzv. „cloud point“ (bod zamlžení roztoku PAL), kdy při dostatečně vysoké teplotě naopak PAL začíná z roztoku vypadávat.

S rostoucí koncentrací PAL dochází ke změně geometrie micel, ty se protahují do tvaru elipsoidů až válců a nakonec přechází v plošné útvary, tzv. laminární (páskové) micely, tvořené dvěma vrstvami PAL orientovaných k sobě hydrofobní částí řetězce.

V prostředí o vlastnostech „oleje“ vznikají inverzní (obrácené) micely, jejichž vznik je založen na silné interakci mezi polárními skupinami – inverzní micely tak vznikají prakticky již od nejmenších koncentrací PAL v systému, neexistuje zde žádná CMC.

Útvary obdobného charakteru, ale složitější struktury tvoří

Solubilizace v micelách

Uhlovodíkové části molekul PAL v jádře micely vytvářejí prostředí obdobné kapalnému uhlovodíku – mají schopnost v sobě rozpouštět látky nerozpustné ve vodě. Např. oktan má rozpustnost ve vodě jen 0,0015 hm.%, ale v 10%ním roztoku oleátu sodného jeho rozpustnost vzrůstá až na 2 hm.% - tento efekt je nazýván **solubilizace**. Největší schopnost solubilizace mají anizotropické micely, které solubilizací přechází na kulové, ale většího průměru než je čistá micela. Na solubilizaci je založen i prací efekt PAL – ve vodě nerozpustné nečistoty (tuky apod.) se solubilizují v micelách a jsou odnášeny ze systému společně s pracím roztokem. Solubilizace v micelách mění významně kinetiku chemických reakcí solubilizovaných molekul mezi sebou – **micelární katalýza** (např. emulzní polymerace). Pomocí micel lze do vodného reakčního systému dodat zde nerozpustný nepolární reaktant a na povrchu micely se pak reaktanty setkávají a dochází k vlastní reakci (micely nejsou statický, ale dynamický útvar – neustále se vyměňují molekuly PAL v roztoku a v micelě – dynamická rovnováha).

PAL netvořící micely mohou podobně jako např. polymerní látky pronikat do micel a vytvářet tzv. **smíšené micely**, obdobně jako v případě solubilizace nepolárních látek.

7. A na závěr přehled doporučené literatury

Tímto končí zatím povídání o koloidních soustavách a metodách jejich studia. Tento text není zdaleka vyčerpávající ať již z hlediska zajímavých vlastností koloidních soustav, tak i z hlediska možností jejich studia. Pro zájemce o hlubší studium je k dispozici rozsáhlá literatura, bohužel veškerá moderní pouze ve světových jazycích, poslední vysokoškolská učebnice v českém jazyce vyšla v roce 1990.

E. D. Ščukin, A.V. Percov, E. A. Amelinová : Koloidní chemie, Academia 1990

P. C. Hiemenz : Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker 1986

S. S. Vojuckij : Kurs koloidní chemie, SNTL, Praha 1984

R. J. Hunter : Foundations of Colloid Science, Oxford, 2001

D. F. Evans, H. Wennerström : The Colloidal Domain, Wiley-VCH, New York 1994

M. Takeo : Disperse Systems, Wiley-VCH, Weinheim 1999

D. H. Everret : Basic principles of colloid science, RSC, London 1992