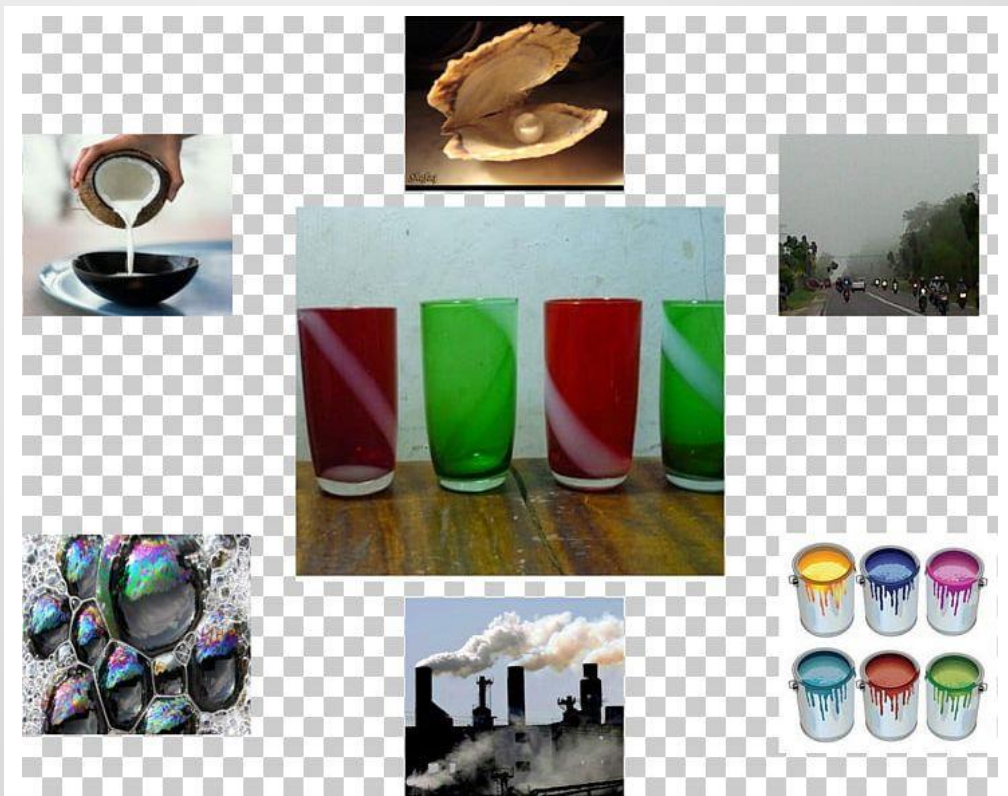


Биљана Горѓеска
Сања Костадиновиќ-Величковска

ХЕМИЈА НА КОЛОИДИ



Штип, 2020

Биљана Ѓорѓеска
Сања Костадиновиќ-Величковска

ХЕМИЈА НА КОЛОИДИ

Автори:

Проф. д-р Биљана Ѓорѓеска
Вонр. проф. д-р. Сања Костадиновиќ-Величковска

ХЕМИЈА НА КОЛОИДИ
(рецензиран учебник)

Рецензенти:

Проф. д-р. Бистра Ангеловска
Вонр. проф. д-р. Елена Дракалска

Лектор:

Ранко Младеноски

Уредник:

Сања Костадиновиќ-Величковска

Техничко уредување

Сања Костадиновиќ-Величковска

Издавач:

Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Објавено во е-библиотека:

<https://e-lib.ugd.edu.mk>

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека „Св. Климент Охридски“, Скопје

544.77(075.8)

ЃОРЃЕСКА, Биљана

Хемија на колоиди [Електронски извор]/

Биљана Ѓорѓеска, Сања

Костадиновиќ Величковска. – [2. изд.]. – Текст

во PDF формат, содржи

179, [1] стр.- Штип: Универзитет „Гоце Делчев“,

Факултет за медицински науки, 2020

Начин на пристап (URL): <https://e-lib.ugd.edu.mk/941>. - Наслов

превземен од екранот Текст во PDF формат,

содржи 179 стр., илустр. – Опис на изворот на ден 16.09.2020.- Биографски

податоци: стр. [180].- Библиографија: стр. 176-179.

ISBN 978-608-244-747-6

1. Костадиновиќ Величковска, Сања [автор]

а) Хемија на колоиди – Високошколски учебници COBISS.MK-ID 51948805

УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА МЕДИЦИНСКИ НАУКИ



Проф. д-р Биљана Ѓорѓеска
Вонр. проф. д-р. Сања Костадиновиќ-Величковска

ХЕМИЈА НА КОЛОИДИ

Штип, 2020

ПРЕДГОВОР

Во овој учебник по предметот Хемија на колоиди (второ издание – дополнето и изменето) се објаснети седум поглавја во кои подробно се дискутирани принципите и постапките за добивање на колоидни системи како и методите за анализа на овие системи.

По краткиот вовед за областа што ја проучува хемијата на колоиди, во **првото поглавје** од овој учебник се дефинираат колоидните системи, големината и градбата на нивните честички, како и начините за нивното добивање. Понатаму, првото поглавје од овој учебник ги проучува кинетичките појави на колоидните системи како што се Брауново движење, дифузија, осмоза, дијализа и седиментација. Во првото поглавје, исто така, опфатени се и оптичките својства на колоидните системи како што се прекршување и расејување на светлината и употребата на овие својства во фармацијата и медицината.

Мицеларните колоиди се објаснети во **второто поглавје** од овој учебник. Посебен акцент е ставен на структурата на мицелите, Крафтовата точка, заматувањето и солубилизацијата на мицеларни колоиди.

Во третото поглавје од овој учебник објаснети се површинските појави кај колоидните системи. Конкретно, објаснети се појавите на граничните површини течност – гас, течност – течност и цврста супстанција – течност. Во ова поглавје објаснет е и поимот „површински напон“ на колоидните системи, како и разливање и натопување.

Во четвртото поглавје, „Реологија и вискозност“, дефинирани се поимите реологија и вискозност и дефинирана е поделбата на колоидните системи на Њутнови и неЊутнови системи. Понатаму, реолошките особини на колоидните системи директно се објаснети на фармацевтски производи како што се креми, пени, лосиони и средства за одржување на лична хигиена. Посебен акцент е ставен на емулзии и микроемулзии, избор на соодветен емулгатор, HLB метод, сурфактанти и косурфактанти.

Во петтото поглавје објаснета е коагулацијата на колоидните системи. Поточно, во ова поглавје најпрвин се дефинирани и објаснети факторите од кои зависи стабилноста на еден колоиден систем, а потоа поединечно е разгледана и објаснета стабилноста на лиофилните и лиофобните колоидни системи. Последната тема во ова поглавје ги објаснува спонтаната и предизвиканата коагулација како можност за окрупнување и прочистување на колоидните системи.

Во шестото поглавје дефинирани се лиогеловите, односно начините на нивното образување со динамичка коагулација, како и бабрењето на ксерогелот. Издвојувањето на течната фаза од гелот, односно „стареењето“ на гелот познато под поимот синереза, е објаснето во последната лекција од ова поглавје.

Во последното, **седмо, поглавје** објаснета е структурата на геловите и мембраните. Објаснет е, исто така, и начинот на добивање на лиогел, како и процесот на гелирање на колоидните раствори и соли. При разгледување на структурата на мембраните, посебен акцент е ставен на неутрални и активни мембрани. Објаснети се структурата и својствата на т.н. „молекуларни“ мембрани како и нивната употреба во медицината и во фармацијата.

СОДРЖИНА

1. Вовед.....	1
2. Колоидни системи.....	3
2.1. Поделба на дисперзни повеќефазни системи.....	3
2.2. Дисперзност на колоидните раствори.....	4
2.3. Важни својства на колоидите.....	5
2.4. Образување на дисперзни системи.....	8
2.5. Прочистување и издвојување на колоидите.....	9
2.6. Кинетички појави кај колоидите.....	10
2.6.1. Брауново движење.....	10
2.6.2. Дифузија.....	11
2.6.3. Осмоза и осмотски притисок.....	12
2.6.4. Дијализа или хемодијализа.....	16
2.6.5. Седиментација.....	16
2.7. Оптички појави кај колоидните раствори.....	17
2.7.1. Прекршување на светлината кај колоидните раствори.....	18
2.7.2. Расејување на светлината кај колоидните раствори.....	18
2.7.2.1. Статичко расејување на светлината.....	20
2.7.2.2. Повеќекратно прекршување на светлината.....	21
2.7.2.3. Динамичко расејување на светлината.....	21
2.7.2.4. Употреба на динамичкото расејување на светлината.....	22
3. Мицеларни колоиди.....	27
3.1. Образување на мицели во водени раствори.....	28
3.1.1. Крафтова точка и точка на заматување на мицеларните колоиди....	29
3.1.2. Структурата на мицелата во водени раствори.....	29
3.1.3. Фактори кои влијаат врз критичната мицеларна концентрација (КМК) и врз големината на мицелата.....	30

3.1.4. Солубилизација кај мицеларните колоиди.....	31
3.1.5. Влијание на јонски и нејонски тензиди врз составот на сапуните и водени раствори на мицеларни колоиди.....	31
4. Површински појави.....	54
4.1. Појави на граничната површина течност/гас.....	55
4.2. Површински напон на течностите.....	55
4.3. Површински напон на растворите.....	57
4.3.1. Зависност на површинскиот напон од концентрацијата на растворот.....	58
4.3.2. Нерастворливи мономолекуларни филмови.....	62
4.4. Појави на граничните површини течност/течно.....	63
4.4.1. Влијание на растворените материји врз меѓуповршинскиот напон течност/течно.....	65
4.5. Работа на адхезија – разлевање.....	65
4.5.1. Разлевање.....	66
4.6. Појави на граничната површина цврсто/течно.....	66
4.6.1. Натопување.....	66
4.6.2. Капиларни појави.....	67
4.7. Адсорпција од растворот на граничната површина цврсто/течно....	68
4.7.1. Топлина на адсорпција (адсорбирачка топлина).....	70
4.7.2. Молекуларна адсорпција од растворите на површината цврсто/ течно.....	70
4.7.3. Адсорпција на макромолекули од раствор.....	71
4.7.4. Адсорпција и адсорпциона измена на јоните на граничната површина цврсто/течно.....	72
4.7.5. Јоноизменувачи.....	74
4.7.6. Површински напон на тензиди.....	75
5. Реологија и вискозност.....	83
5.1. Њутнов закон за вискозност.....	83
5.2. Класификација на реолошките системи.....	85

5.2.1. Нењутновски системи кај кои реолошките особини не зависат од времето.....	86
5.2.2. Нењутновски системи чии реолошки карактеристики зависат од времето. Тиксотропно протекување.....	88
5.3. Реолошки мерења.....	92
5.4. Значење на реологијата во фармацијата.....	94
5.4.1. Експериментален пример – Формулационите истражувања за дермокозметички емулзии кои наоѓаат примена во хидратација на кожата.....	99
5.4.2. Определување на реолошки параметри, мерење на вискозност, амплитуден тест и тест на фреквенција на козметички креми.....	125
5.4.3. Примена на емулзии и микроемулзии во фармацијата.....	139
5.4.2.1. Физички особини на емулзиите.....	141
5.4.2.2. Стабилност на емулзии.....	142
5.4.2.3. Карактеристики и избор на емулгатор, HLB метод.....	147
5.4.2.4. Формирање на емулзиите.....	149
5.4.2.5. Одредување на стабилноста на емулзиите.....	154
5.4.2.6. Раслојување на емулзии.....	155
5.4.3. Микроемулзии.....	156
5.4.3.1. Карактеристики на микроемулзии.....	157
5.4.3.2. Подготовка на микроемулзии.....	158
5.4.3.3. Сурфактанти и косурфактанти.....	159
6. Коагулација на колоиди.....	162
6.1. Фактори што влијаат врз стабилноста на колоидните системи.....	162
6.1.1. Стабилност на лиофилни колоиди.....	162
6.1.2. Стабилност на лиофобни колоиди.....	162
6.2. Спонтана и предизвикана коагулација.....	162
7. Лиогелови.....	165
7.1. Гелирање на колоидни раствори и на соли.....	165

7.2. Образување на гел со динамичка коагулација.....	166
7.3. Бабрење на ксерогел.....	167
7.4. Издвојување на течната фаза од гелот – синереза.....	170
8. Гелови и мембрани.....	171
8.1. Структура на геловите.....	171
8.2. Структура на мембрани.....	174
9. Библиографија.....	176

Хемија на колоиди

1. Вовед

Историјатот на хемијата на колоиди започнал во 1861 година кога англискиот научник Томас Грејам (Thomas Graham) го вовел изразот *колоид* од грчкиот збор „kolla“ што во превод значи лепило или туткал. Затоа со право Грејам се смета за основоположник на новата област во хемијата наречена хемија на колоиди. Тој бил посебно заинтересиран за дифузијата и забележал дека различни супстанции имаат различна брзина на дифузија. На пример, молекулите на натриум хлорид NaCl, хлороводородна киселина HCl, магнезиум сулфат MgSO₄ или сахарозата се многу подвижни, додека молекулите на желатин и албумин дифундираат (односно се придвижуваат) многу бавно. Така, доколку се приготви 3 % гел од желатин и одозгора се прелие со раствор на бакар сулфат, ќе забележиме дека молекулите на бакар сулфат многу брзо се придвижуваат, односно дифундираат во желатинот.

Грејам, исто така, го проучувал и процесот на сепарација на молекулите со помош на мембраните и тој, всушност, ја дал основата за една многу важна постапка позната како *дијализа*.

Во зависност од способноста на молекулите на материјата да дифундираат брзо или бавно, тој ја класифицирал материјата на: **кристалоиди** и **колоиди**. Оваа поделба ја направил врз основа на фактот дека неорганските соли како натриум хлорид, магнезиум сулфат или калиум сулфат дифундираат бргу и лесно *кристализираат*, додека оние соединенија кои тешко дифундираат низ полупропустливи мембрани најчесто не кристализираат, бидејќи се *аморфни*.

Сепак, со понатамошниот развој на науката и инструментите се дошло до сознанието дека ова поделба не е издржана поради тоа што постојат колоидни раствори на белковини кои при точно определени услови може да искристализираат. Исто така, постојат и одредени кристални структури кои покажуваат колоидни својства. Во оваа област најмногу истражувале Оствалд (Ostwald) и Вајмарн (Weimarn) и дошле до заклучок дека не постои посебен дел од материја со колоидна структура, бидејќи колоидните својства на материјата не зависат од кристалноста или од аморфноста, туку зависат од **големините на честичките** од кои се изградени. Вајмарн уште попрецизно дефинирал дека не постои материја која има колоидна структура, туку **дека колоидноста е состојба на материјата**. Тоа значи дека секоја материја може да се доведе во колоидна состојба.

Во денешно време сосема е јасно дека колоидните својства на материјата зависат од големината на посебните единки. Нивниото потекло, структура, односно хемиска класификација и својствата значително се разликуваат. Па така, денес под поимот „колоид“ се подразбира состојба на материјата во однос на големината на честичките, но во специфични услови не се исклучува и можност за постоење на материја која според својата природа е колоидна.

Доколку колоидните системи барем во една своја димензија имаат нанометарска големина, тогаш станува збор за *наносистеми*.

Хемија на колоиди

Понатамошниот развој на науката и технологијата поттикнал нов начин на дефинирање на хемијата на колоидите и тоа како *физичка хемија на макромолекулите, површинско активни материји, дисперзии и други системи* чишто елементи барем во една димензија се во подрачје **од 1 до 100 nm**. Во понова литература, опсегот на колоидните честички се зголемува (**од 1 до 1000 nm**).

Хемија на колоиди

2. Колоидни системи

Многу ретко предмет на проучување на хемијата на колоидите е чистата материја. Колоидната хемија најчесто проучува повеќекомпонентни системи кои во себе содржат повеќе *компоненти* и/или *фази*.

При проучување на еден колоиден систем, неопходно е да направиме разлика меѓу **компоненти** и **фази**. *Компонентите* се одделни супстанции во еден колоиден раствор, додека *фазите* зависат од нивната агрегатна состојба. На пример, доколку чаша со вода во која има парчиња лед ја разгледуваме како колоиден систем, тогаш станува збор за еднокомпонентен систем (бидејќи и ледот е вода), но *двофазен*. Едната фаза е течната вода, а втората фаза е ледот. Раствор на шеќер во вода е, исто така, двокомпонентен систем, бидејќи двете компоненти се сахарозата и водата, но овој систем е еднофазен, бидејќи молекулите на сахарозата се целосно растворени во водата и она што се забележува е само една течна фаза. Доколку постојат една или две компонентни во еден колоиден систем кои се целосно растворени и формираат само една фаза станува збор за **хомогени раствори**. Доколку двокомпонентни или, пак, повеќекомпонентни системи образуваат две или повеќе фази во еден колоиден систем, тогаш велиме дека станува збор за **хетерогени раствори**. Овие колоидни раствори уште се наречени и дисперзни системи или дисперзоиди.

2.1. Поделба на дисперзни повеќефазни системи

За да можеме да го разбереме поимот *дисперзен систем*, потребно е да правиме разлика помеѓу *дисперзиона фаза* и *дисперзна средина*. Дисперзиона фаза/и претставува/ат една или повеќе компонента/и кои се дисперзирани во друга компонента која е во вишок. Дисперзните системи може да се поделат во три групи според:

- 1) големината на честичките на дисперзираната фаза;
- 2) агрегатната состојба на поединечните фази;
- 3) обликот на честичките.

Во зависност од тоа колку се големи честичките на дисперзната фаза разликуваме три типа на дисперзни системи и тоа:

а) вистински раствори – во кои честичките на дисперзираната фаза се помали од 1 nm;

б) колоидни раствори – во кои честичките на дисперзираната фаза се од 1 – 100 nm;

в) груби дисперзни системи – во кои честичките на дисперзираната фаза се поголеми од 100 nm.

Хемија на колоиди

Доколку се врши класификација според бројот на атомите, постојат:

- а) **високодисперзни** системи ($< 10^3$ атоми);
- б) **колоиднодисперзни** системи ($10^3 < 10^9$ атоми);
- в) **грубодисперзни** системи ($> 10^9$ атоми).

Доколку дисперзните системи содржат честички кои се со еднаков дијаметар, станува збор за *монодисперзен систем*. Доколку, пак, честичките во дисперзниот систем имаат различен дијаметар, станува збор за *полидисперзен систем*. Во полидисперзните системи не се сите честички застапени со еднаков удел, туку некои се застапени со поголем удел, а некои со помал. Од монодисперзноста или полидисперзноста, односно од бројот и од големината на честичките, зависат и својствата на дисперзните системи и тоа е една од најважните карактеристики на системите што ги проучува хемијата на колоидите.

2.2. Дисперзност на колоидните раствори

Под изразот **дисперзен систем** или **дисперзија** се подразбира таков систем кој содржи една фаза (хомогена или хетерогена) распределена во некаков медиум (цврст, течен или гасовит) така што честичките од компонентата што се распределува се раздвоени меѓусебно со медиум **кон кој немаат афинитет**. Значи, дисперзните системи се составени од најмалку две фази и тоа од дисперзирана фаза (честички од компонента што се распределува) и дисперзна средина (континуирана фаза). Кај колоидните раствори честичките од дисперзираната компонента се доволно големи (најчесто > 10 nm) така што имаат точно дефинирани гранични површини и претставуваат посебна фаза па ваквиот систем уште се вика **хетероген** или **дисконтинуиран**. Кај овие системи може да дојде до нагло нарушување, прекинување или нагла промена на некое физичко или хемиско својство (на пример, густина). Поради тоа дисперзните повеќефазни системи може да се поделат според три критериуми и тоа:

- според големината на дисперзираните честички;
- според агрегатната состојба на одделна фаза;
- според обликот на честичката.

Колоидните раствори се најмногу проучувани колоидни системи. Дисперзираната фаза може да се состои од јони или молекули или агрегати. Кај овој тип на колоидни системи средството за дисперзија и дисперзираната фаза може да бидат во сите агрегатни состојби. Во табела 2.1. наведени се колоидни раствори во кои дисперзираната фаза и дисперзната средина се во трите агрегатни состојби.

Хемија на колоиди

Табела 2.1. Колоидни раствори во кои дисперзираната фаза и дисперзната средина се во сите три агрегатни состојби.

Дисперзна фаза	Дисперзна средина	Пример
Гас	Гас	Невозможен (хомогена средина)
	Течност	Пена
	Цврста супстанција	Воздух во минерали
Течност	Гас	Магла
	Течност	Млеко
	Цврста супстанција	Цврста супстанција во вода
Цврста супстанција	Гас	Чад
	Течност	Железо (III) хидроксид во вода
	Цврста супстанција	Колоидно злато во стакло

Колоидните системи се застапени насекаде околу нас. Пената од пивото, млекото, маглата, детергентите, геловите, крвта, урината, боите, козметичките производи претставуваат типични колоидни системи.

Зошто млекото има бела боја?

Млекото претставува емулзија од типот масло-во-вода. Тоа значи дека маслените капки се дисперзирана фаза и тие се распрснати низ водата што во овој случај е дисперзна средина. Млекото е бело поради бројните масни капки дисперзирани низ водата, кои се емулгирани со помош на природен хидроколоид (казеин) кој ги држи маслените капки распрснати во водата без можност за нивно меѓусебно слепување и агрегација. Расејувањето на светлината поради маслените капки резултира со матно-бела боја.

2.3. Важни својства на колоидите

Вкупната површина на честичките од дисперзираната фаза е **голема**. Затоа колоидните честички имаат голема способност за *адсорпција*, односно *прилепување* на една компонента за површината на друга компонента. Ова својство се применува во индустријата и технологијата и тоа за апликативни цели:

1. активен јаглен во заштитните маски за адсорпција на отровни гасови;

Хемија на колоиди

2. во прехранбената и фармацевтската индустрија и слично за отстранување на непосакуваните бои, мириси итн.

Заедничка особина на колоидните системи е да *градат честички со точно дефинирана големина* кои меѓусебно се разликуваат според:

- структурата;
- хемската природа;
- способноста да образуваат честички со сложен облик.

Исто така, колоидните раствори:

- се невидливи со обичен микроскоп;
- покажуваат Брауново движење;
- дифундираат многу бавно;
- поминуваат низ најобична и најситна филтерна хартија, но не и низ мембрани;
- не подлежат на дијализа освен најситните честички.

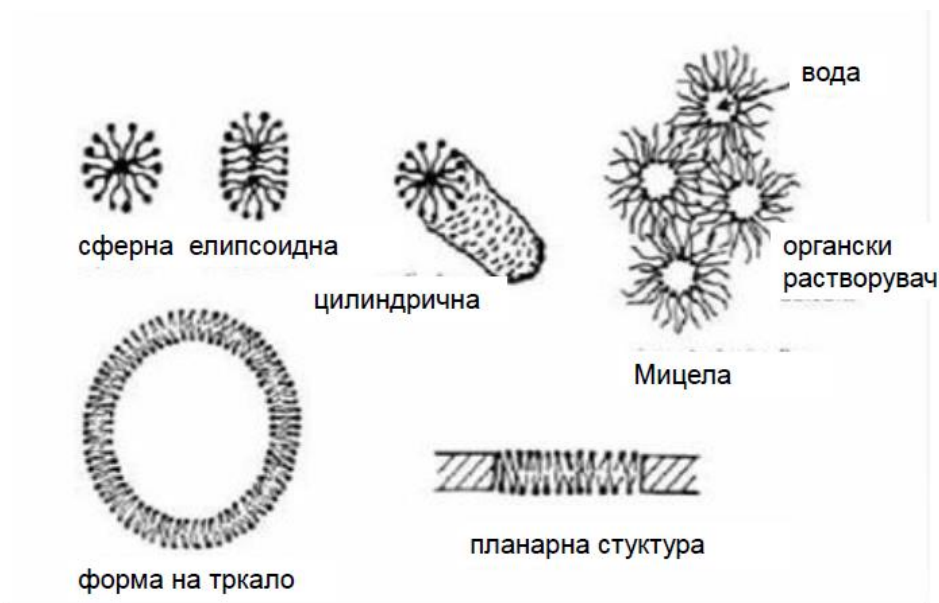
За разлика од нив, за грубодисперзните системи заеднички се следните карактеристики:

- содржат честички со пречник поголем од 100 nm или број на атоми поголем од 10^9 ;
- видливи се со обичен микроскоп;
- **не** покажуваат Брауново движење,
- **не** дифундираат ниту дијализираат;
- седиментираат под дејство на земјината тежа или центрифугална сила;
- не поминуваат низ обична филтерна хартија;
- вообичаено се повеќефазни хетерогени системи;
- главно се лиофобни и полидисперзни.

Дисперзните системи се делат и според **обликот** на дисперзираните честички и тоа на:

- **корпускуларно-дисперзни системи** кои содржат честички со приближно сферен облик;
- **ламинарно-дисперзни системи** кои содржат честички со ламеларен облик и тенки листови;
- **фибриларно-дисперзни системи** кои содржат честички во облик на стапчиња и влакна. Овие раствори најчесто се матни, но може да бидат и просирни.

На сликата подолу се прикажани неколку форми на честички кај корпускуларни, ламинарни и фибрилни колоидни системи.



Слика 2.1. Можни форми на колоидни честички

Според степенот на солватација (односно *афинитетот* на дисперзираната фаза во дисперзната средина), колоидните системи се делат на:

Лиофобни - овие честички најчесто имаат мал афинитет и не се доволно солватирани, нестабилни се и лесно се групираат и таложат. Кај овие колоидни системи најчесто настанува дисперзирање во средство во кое не се раствораат, бидејќи имаат поларни функционални групи (-ОН, -COOH, -NH₂).

Лиофилни - овие честички најчесто имаат голем афинитет, честичките се солватирани, стабилни, не се групираат и не се таложат, настануваат со спонтано растворање и имаат неразгранети јаглеродородни синџири кои може да бидат заситени или незаситени.

Доколку како растворувач се употребува вода, колоидните системи може да бидат *хидрофобни* (нерастворливи во вода) и *хидрофилни* (растворливи во вода). Доколку се употреби некој органиски растворувач, тие може да бидат *органофобни* и *органофилни*. Доколку како растворувач се употреби масло или маст, тие може да бидат *липофобни* и *липофилни*.

Според *внатрешната градба на колоидните честички*, колоидните системи се делат на дисперзоиди, мицеларни колоиди, макромолекуларни колоиди и макромолекуларни асоцијати.

Дисперзоидите претставуваат агрегати на мали молекули со кристална структура, меѓусебно поврзани со Вандервалсови сили. Ваквите колоиди не се раствораат едноставно, бидејќи за овие колоиди не постои погоден растворувач во кој растворената супстанција спонтано би образувала колоидни честички. Овие колоидни системи имаат липофобен карактер и најчесто се наелектризирани и нестабилни.

Хемија на колоиди

Може да се приготват со посебни методи како, на пример, механичко мелење, ултразвучна вибрација или кристализација од раствор.

Дисперзоидите може да се поделат во две групи и тоа: *суспензоиди* и *емулзоиди*. Кај суспензоидите дисперзната фаза е во цврста состојба, додека кај емулзоидите е течна. Цврстите суспензоиди најчесто се агрегати од мали молекули кои имаат кристална структура. Суспензоидите може да настанат со ситнење на органски макромолекули во **нерастворувач**.

Мицеларните колоиди се цврсти или течни органски супстанции со специфична хемиска структура кои во погоден растворувач, најчесто вода, може спонтано да се растворот до колоидни честички наречени *мицели*. Мицелите меѓу себе се поврзани со *Вандервалсови сили* и образуваат молекуларни асоцијати. Ваквите раствори се многу стабилни, честичките се најчесто наелектризирани, солватирани и најчесто се *лиофилни колоиди*. Типичен пример за мицеларните колоиди се површинско-активните супстанции (ПАМ).

За разлика од нив, **молекуларните колоиди** се колоидни системи кај кои 10^3 до 10^9 атоми меѓусебно се поврзани со *примарни ковалентни врски* и на тој начин градат една голема макромолекула. Типични примери за макромолекуларни колоиди се протеините, полисахаридите и синтетичките полимери.

За разлика од макромолекуларните колоиди, **макромолекуларните асоцијации** настануваат со поврзување на повеќе макромолекули со странични врски најчесто *Вандервалсови* и *водородни врски*. Во оваа група спаѓаат некои белковини и биолоиди. Заедничка особина на овие колоидни системи им е можноста за бабрење и вмрежување, односно способноста за формирање на гел.

2.4. Образување на дисперзни системи

Во зависност од обликот на почетниот материјал, разликуваме два основни начини за образување дисперзија. Доколку почетниот материјал е некој грубодисперзен систем, тој се преведува во форма на фина дисперзија со посебни методи на дисперзирање, односно интензивно ситнење. Доколку како почетен материјал имаме раствор во кој дисперзната фаза има мала молекуларна маса, колоидна дисперзија може да се добие со помош на кристализација, односно со агрегација на помали честички во поголеми.

Постојат повеќе методи на дисперзирање во зависност од енергијата што треба да се вложи и тоа: механичко дисперзирање, дисперзирање со ултразвучни бранови, дисперзирање со електрична струја и хемиско дисперзирање или пептизација.

Механичко дисперзирање

Со обично мелење во мелници со топки и валјаци се добиваат дисперзии кои содржат честички со пречник преку $10\ \mu\text{m}$. Поради големината на честичките, овие дисперзии се нестабилни и бргу се издвојуваат, бидејќи се таложат под дејство на

Хемија на колоиди

гравитационата сила. Пофините дисперзии се добиваат со многу поинтензивно мелење во мелници наречени **колоидни мелници**. Материјата од која сакаме да добиеме колоиден систем најпрво треба да се иситни во обични мелници (на пример со топки или валјаци) па потоа да се суспендира во **течен индиферентен медиум** и дури тогаш да се меле во колоидни мелници. Во колоидните мелници релативно грубата дисперзија поминува низ многу ситна површина помеѓу ротор и статор. Роторот се врти со брзина од 10.000 до 20.000 мин⁻¹. Колоидните мелници најчесто се наречени хомогенизатори. На ваков начин се хомогенизира млекото и млечни производи, сокови, сосови, скроб, квасец, масни киселини, пигменти и емулзии за безалкохолни пијалаци. Големината на добиените честички се движи во опсег од 0,1 до 10 μm .

Дисперзирање со ултразвучни бранови

Фреквенциите на звучните бранови се движат во опсег од 16.000 до 20.000 осцилации во секунда (Hz). Ултразвучните вибрации (над оние во слушното подрачје) се поголеми од 20.000 осцилации во секунда (Hz). Ултразвучните бранови со висока фреквенција имаат голема енергија и предизвикуваат многу високи осцилации на притисок. Со ултразвучни бранови може лесно да се распрснат маслата, живата, металните оксиди, боите, различните талози, таблетите, хемикалиите и белковините.

Во некои случаи потребно е да се зголеми пречникот на колоидната честичка. Во ваков случај се пристапува кон *агрегација*.

Постојат три начини на агрегација на колоидните честички и тоа:

1. кондензација;
2. агрегација со хемиски реакции;
3. агрегација со намалување на растворливоста.

Кондензацијата е една од најупотребуваните методи за агрегација на колоидните честички. Најчесто се кондензираат атомите или малите молекули од вистинските раствори чијшто пречник е помал од 1 nm. Најчесто овој процес се одвива спонтано кај лиофобните колоиди. При агрегација со хемиски реакции најчесто се употребуваат реакциите на редукција, оксидација, хидролиза и кристализација. Агрегација со **намалување на растворливоста** се изведува најчесто со додавање на *нерастворувач* или промена на температурата што ќе доведе до слепување на честичките во поголеми агрегати.

2.5. Прочистување и издвојување на колоидите

Прочистувањето на колоидните системи најчесто е неопходно поради присуство на споредни продукти од хемиски реакции или поради присуство на мали јони кои може да интерферираат. За прочистување и издвојување на колоидните раствори се користат следните методи:

1. Дијализа или електродијализа (дијализа со електрична струја);

Хемија на колоиди

2. Гел филтрација;
3. Ултрафилтрација.

Доколку се употреби методот на дијализа или електродијализа, малите молекули, атомите или јоните ќе поминат низ семипермеабилната (односно полупропустлива) мембрана, додека поголемите колоидни честички не ќе може да поминат. Оваа постапка ќе се одвива спонтано сè додека не се изедначат концентрациите на молекулите, атомите или јоните од двете страни на мембраната. Кога ќе се постигне рамнотежна состојба, растворувачот во кој поминале молекулите, атомите или јоните се отстранува и повторно се додава ново количество на чист растворувач сè додека не се прочисти целосно дадениот колоиден систем.

Доколку дијализата се одвива спонтано, процесот ќе биде многу бавен и ќе треба премногу време за да може колоидниот раствор да се прочисти. Затоа, дијализата се забрзува со помош на електрична струја и оваа постапка е наречена **електродијализа**.

2.6. Кинетички појави кај колоидите

Кинетичките појави кај колоидните системи може да бидат предизвикани поради топлинското движење на молекулите на растворената супстанција или да бидат предизвикани од надворешни влијанија.

Кинетичките појави кои настануваат како резултат на топлинското движење на молекулите се:

1. Брауново движење;
2. Дифузија;
3. Осмоза и осмотски притисок;
4. Седиментација.

Кинетичките појави кои настануваат како резултат на надворешни влијанија се:

1. Коагулација (таложее);
2. Електрокинетички појави;
3. Вискозен отпор;
4. Реолошки особини.

2.6.1. Брауново движење

Движењето на честичките во колоиден раствор за прв пат го проучил шкотскиот ботаничар Роберт Браун (Robert Brown). Тој извел експеримент на тој начин што суспендирал честички полен во вода и ги набљудувал под микроскоп. Она што забележал под микроскоп бил фактот дека честичките постојано и хаотично се движеле. При тоа хаотично движење тие се судирале едни со други и со молекулите

Хемија на колоиди

на водата и поради тоа нивната патека била искршена линија без одреден правец и насока.

Поедноставен начин за набљудување на Брауновото движење може да се изведе со помош на честички од обоени смоли, нерастворливи во вода. Кога таквите честички ќе се суспендираат во вода, тогаш тие почнуваат хаотично да се движат и нивното движење никогаш не престанува. Со зголемување на температурата, интензитетот на движењето се зголемува. На пример, ако во специјално направена коцка, исполнета со воздух, се внесе чад од цигара, под микроскоп може да се набљудува Брауновото движење на честичките од чадот на цигарата.

Објаснувањето на Брауновото движење може да се даде само врз основа на молекуларно-кинетичката теорија на супстанцијата. Воздухот (поточно неговите компоненти) се состои од молекули кои се наоѓаат во непрекинато движење. Притоа, тие молекули удираат во честичките на чадот од цигарата (брауновите честички) кои можат да се сметаат за многу поголеми од оние на воздухот. Овие експерименти најчесто се изведуваат во водени раствори или во други органски растворувачи кои имаат мала вискозност.

2.6.2. Дифузија

Дифузијата претставува спонтано поминување на честичките од средина со поголема концентрација кон средина со помала концентрација. Процесот на дифузија престанува кога концентрацијата на растворената супстанција во сите делови на растворот ќе се изедначи. Дифузијата е типична за колоидни раствори во кои густината на растворувачот е мала и допирната површина помеѓу двете фази е голема. Колоидните честички се мали и не може да се исталожат во растворот под дејство на гравитацијата. Доколку се зголеми температурата на растворот, кинетичката енергија на честичките се зголемува, тие побрзо се движат и процесот на дифузијата се одвива побрзо. Бидејќи овој процес се случува спонтано, не е потребно дополнителна енергија за да се изврши, па затоа спаѓа во групата на *пасивни* процеси на транспорт на материјата. Кај гасовите дифузијата се одвива со најголема брзина, кај течностите со помала, додека кај тврдите тела со многу мала брзина и е речиси незабележлива.

За да се одвива процесот на дифузија неопходен е концентрациски градиент кој, всушност, претставува разлика во концентрациите (во единица должина) на растворената супстанција во даден раствор. Овој концентрациски градиент го искористил германскиот физичар Фик и го применил во својот прв закон.

Според **Првиот Фиков закон**, флуксот на супстанцијата што дифундира зависи од концентрацискиот градиент, односно маса која преку дифузија ќе помине низ некоја површина во единица време.

$$J = -Ddc/dx \text{ каде што:}$$

J е флуксот на супстанцијата што дифундира, D е коефициент на дифузија и има единици m^2/s (D е пропорционален со температурата, вискозитетот, а зависи од

Хемија на колоиди

природата на супстанцијата); за биолошки супстанции има вредност од 10-11 m²/s, dc/dx е концентрациски градиент.

Вториот Фиков закон објаснува како дифузијата предизвикува промени во концентрацијата со текот на времето:

$$(dc/dt) = D(d^2c/dx^2)$$

Подолу ќе наведеме неколку примери за дифузија кај живите организми:

- Кислородот дифундира од алвеолите во белите дробови во крвта и од крвта до клетките што содржат помала концентрација на кислород;
- Јаглерод диоксидот дифундира од клетките во крвта. Во белите дробови, гасот дифундира во воздухот на алвеолите за да биде издишан;
- Молекулите на храна дифундираат од тенкото црево во крвта и од крвта во клетките на телото;
- Јаглерод диоксидот од воздухот навлегува во лисјата на растенијата и дифундира во клетките во процесот на фотосинтеза.

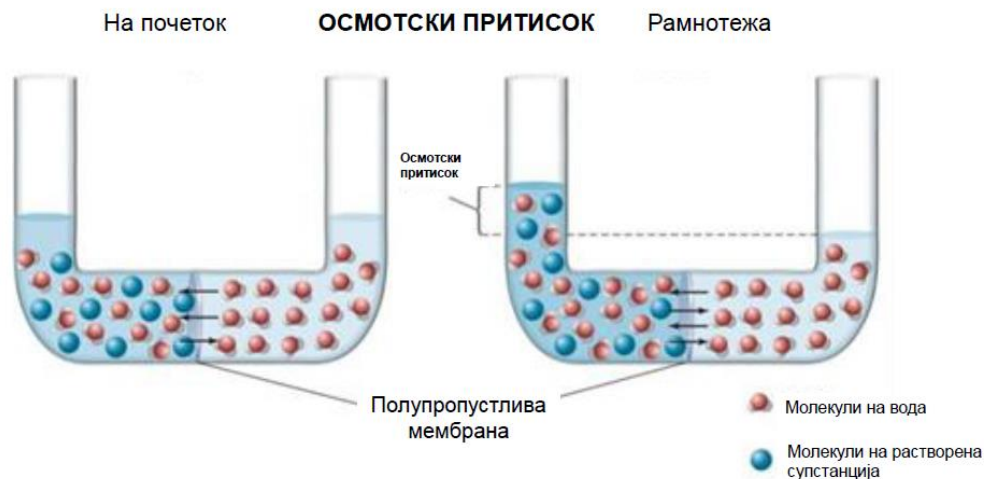
Дифузијата што се одвива без постоење на каква било преграда меѓу супстанциите што дифундираат се нарекува *слободна дифузија*. Доколку, пак, се одвива индиректно, преку некоја порозна преграда, се нарекува *неслободна дифузија* или *ефузија*, додека дифузија на растворувачот е, всушност, *осмоза*.

2.6.3. Осмоза и осмотски притисок

Поимот осмоза доаѓа од грчкиот збор „osmos“ што значи отпор или притискање. Осмозата, всушност, претставува дифузија на молекулите на растворувачот низ полупропустлива мембрана од средина со поголема кон средина со помала концентрација со цел изедначување на концентрациите на растворувачот во двата раствори.

Осмозата настанува под дејство на осмотски притисок. На слика 2.2 се прикажани две цевки во кои има различна концентрација на растворената супстанција.

Хемија на колоиди



Слика 2.2. Осмотски притисок

Поради различниот притисок во двата дела на цевката ќе дојде до пренос на молекули на растворувачот од места со поголема концентрација кон места со помала концентрација. Тоа ќе доведе до зголемување на нивото на течноста за одредено ниво при што ќе се постигне *хидростатички притисок* кој ќе биде во рамнотежа со осмотскиот притисок и ќе прекине процесот на осмоза.

Осмотски притисок е, всушност, притисокот што го создаваат *честичките на растворената супстанција* врз ѕидовите на мембраната. Тој се должи на хаотичното движење на молекулите на растворената супстанција, додека честичките на растворувачот не учествуваат во создавањето на осмотскиот притисок. Оваа теорија ја докажал Вант-Хоф и според него осмотскиот притисок се дефинира како производ од универзалната гасна константа, температурата на растворот и односот меѓу количеството супстанција со волуменот на растворот.

$$PV = nRT \text{ каде што:}$$

P е притисокот, V е волуменот, n е количество супстанција, R е универзална гасна константа, а T е термодинамичка температура.

Во системите во коишто температурата е константна (биолошки системи), осмотскиот притисок е пропорционален со концентрацијата на честичките без оглед на тоа дали станува збор за јони или ненаелектризирани честички. Тоа е особено важно кога се пресметува осмотски притисок на раствори на соли коишто поради електролитната дисоцијација дисоцираат на два или на повеќе јони. Осмоларноста на растворот во тој случај се определува од концентрацијата на сите честички што се наоѓаат во растворот (јони, недисоцирани молекули). Треба да се земе предвид дека честичките на растворувачот не учествуваат во создавањето на осмотскиот притисок туку само оние честички на растворената супстанција за кои мембраната е *непропустлива*.

Хемија на колоиди

Доколку во некоја течност има растворено неколку супстанции, вкупниот осмотски притисок во течноста ќе биде даден со збирот на одделните осмотски притисоци од поединечните супстанции.

Дифузијата и осмозата како транспортни процеси настануваат во нерамнотежни термодинамички системи каде што молекулите се движат хаотично. Постојат три главни процеси на транспорт:

- Топлоспроводливост – каде што се пренесува енергија (топлина);
- Вискозност – кај течностите што се движат и при тоа слоевите предизвикуваат *триење*;
- Дифузија - се пренесува маса од една до друга точка во средината.

Заедничко за сите три процеси е тоа што за нивното одвивање потребно е да постои *градиент* во таа средина. Тоа значи дека одвивањето на транспортниот процес има цел да го доведе системот во рамнотежна состојба. Така, топлоспроводливоста се одвива поради градиентот на температурата, вискозноста поради градиентот на брзината на движење на слоевите, а дифузијата поради градиентот на концентрацијата.

Во медицината и во биологијата од особена важност се процесите кај кои се врши транспорт на маса поради разликата во концентрациите на средината. Во зависност од тоа дали при овие процеси се користи енергија имаме:

- пасивен транспорт – дифузија и осмоза;
- активен транспорт – пренос на молекули и јони поради електрохемиски градиент кој егзистира за сметка на енергијата на метаболичките процеси.

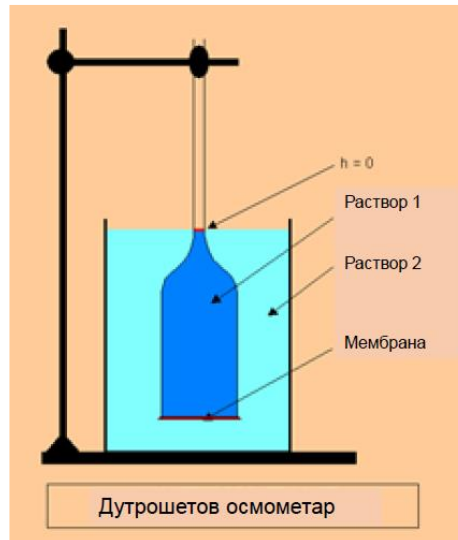
Доколку осмотскиот притисок е еднаков од двете страни на мембраната (т.е. доколку од двете страни на мембраната имаме раствори со идентична концентрација), тогаш таквите раствори ги нарекуваме *изотонични* раствори. Доколку концентрацијата на растворената супстанција надвор од клетката е поголема од таа во внатрешноста на клетката, таквиот раствор се нарекува *хипертоничен*. Во ваков случај, водата ќе преминува надвор од клетката што ќе доведе до нејзино сушење. Доколку, пак, концентрацијата на растворената супстанција надвор од клетката е помала одошто таа внатре, тогаш станува збор за *хипотоничен* раствор. Во ваква ситуација, водата ќе преминува од надвор кон внатрешноста во клетката и ќе имаме процес на *хемолиза* (набаврување) на клетките.

Уредите за мерење на осмотскиот притисок се наречени осмометри. Најчесто користени осмометри се Дутрошетовиот и Феферовиот осмометар.

Дутрошетовиот осмометар се состои од сад со вода во кој имаме потопено друг сад во форма на инка што завршува со мембрана. Во инкастиот сад се става раствор чиј осмотски притисок сакаме да го измереме. На почетокот, внатрешниот сад се поставува така што нивото на водата во садот и нивото на растворот во инката да

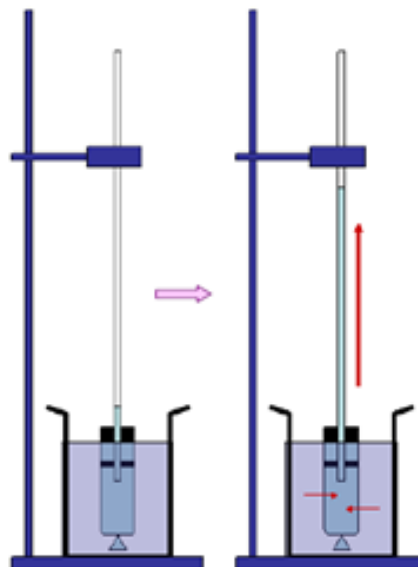
Хемија на колоиди

бидат на исто ниво. По извесно време, поради осмотските процеси доаѓа до издигнување на растворот до одредена висина. Вредностите на осмотскиот притисок ќе се отчитаат на приложената скала.



Слика 2.3. Дутрошетов осмометар

Феферовиот осмометар е специјален керамички сад чии ѕидови, поради сопствениот порозитет, имаат карактеристики слични со оние на семипермеабилната мембрана. Во порозниот сад се става течност чиј осмотски притисок треба да се определи. Потоа тој сад херметички се затвора и се потопува во поширок сад со дестилирана вода. Садот со течноста што се испитува е поврзан со манометар на којшто се отчитуваат вредностите на осмотскиот притисок.



Слика 2.4. Феферов осмометар

Хемија на колоиди

Еден од феномените кој се јавува во присуство на семипермеабилна мембрана е *донанска рамнотежа*. Тоа е појава при која мембраната е пропустлива за мали јони, меѓутоа не и за макројони како полиелектролити или наелектризираните честички кои може да бидат присутни во растворот. Полиелектролитите кои се наоѓаат само од едната страна на мембраната предизвикуваат придвижување на малите јони на другата страна од мембраната сè до постигнување на рамнотежа, т.е *донанска рамнотежа*. При оваа рамнотежна состојба имаме присуство на јони од двете страни на мембраната, меѓутоа *не со иста концентрација туку со ист јонски производ*. Со помош на овој феномен можеме да ја пресметаме основната дистрибуција на јони низ мембраната која е поларизирана заради присуството на макројоните од едната страна.

Пропустливоста на наелектризираните честички низ клеточната мембрана се вика **анимална осмоза** и таа зависи од повеќе фактори. Често процесот на дифузија може да се одвива во спротивна насока од концентрацискиот градиент што, пак, зависи од насочувањето на наелектризираните молекули. Од овие причини е воведен поимот електрохемиски градиент. Клетките како отворени термодинамички системи постојано разменуваат супстанции со средината што ги обиколува. Кога преминот низ мембраните се одвива во спротивност од осмотските закони настанува *анормална осмоза*, спротивна од нормалната осмоза. За нејзиното објаснување треба да се земе предвид поларизираноста на мембраната, видот на јоните и нивната валентност како и постоењето на двоен електричен слој по должината на нејзините ѕидови.

2.6.4. Дијализа или хемодијализа

Дијализата е процес при кој со помош на осмотските појави може да се „прочисти“ крвта кај пациентите со намалена бубрежна функција со помош на хемодијализатор. Во апаратот во кој има вградено филтри, доаѓа крвта збогатена со токсични материи, метаболити и протеини. Со оваа постапка се отстрануваат само токсините (мали молекули кои под дејство на концентрацискиот градиент ќе поминат низ филтерот) кои остануваат во дијализаторот, додека протеините кои се макромолекули нема да можат да преминат низ порите на филтерот и повторно ќе се вратат заедно со прочистената крв во човечкиот организам. Прочистувањето на крвта со дијализа е бавен процес. Неговата стапка се зголемува со зголемување на површината на мембраната низ која се врши размената.

2.6.5. Седиментација

Честичките во грубо-дисперзните системи не подлежат на Брауновото движење. Овие честички се доволно големи за да можат да се исталожат под дејство на земјината тежа (гравитација). За силата на седиментацијата на честичките на грубо-дисперзните системи кои имаат сферен облик важат равенките:

$$F_s = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

$$T_{тр} = 6 \pi \eta r \omega$$

Хемија на колоиди

каде што F_s е силата на седиментацијата, $F_{тр}$ сила на триење, r е радиусот на сферната честичка, ρ е густина, ρ_0 густината на медиумот, g земјино забрзување, ω брзина на седиментација и η вискозитет на медиумот.

За разлика од нив, честичките на колоидните раствори се доволно мали и за нив е карактеристично Брауновото движење. Тие не може да седиментираат под дејство на гравитацијата и затоа се таложат со помош на центрифугирање, односно со примена на центрифугална сила.

Седиментација со центрифугална сила

При седиментација под дејство на центрифуга врз честичките од колоидните раствори влијаат две сили и тоа: центрифугална сила и сила на фрикција (или триење) која е спротивна на центрифугалната сила. Центрифугалната сила е 10.000 пати поголема од силата на гравитацијата и таа може да ги исталожи дури и честичките со субмикронски димензии.

При седиментација под дејство на центрифугалната сила, за честички кои се крути и имаат сферен облик важи равенката:

$$\frac{4}{3} \pi r^2 (\rho - \rho_0) x \omega^2 = 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt}$$

каде што r е радиусот на сферната честичка, ρ е нејзината густина, ρ_0 густината на медиумот, x -растојанието на честичките од оската на вртењето, ω аголна брзина и η вискозитет на медиумот.

Седиментација со ултрацентрифугална сила

Понекогаш најситните колоидни честички не може да се исталожат ниту со центрифугална сила па заради тоа се употребуваат ултрацентрифуги. Теоријата на ултрацентрифуга за прв пат ја дал Сведберг (Svedberg) во 1923 година и на тој начин го засновал најточниот метод за мерење на молекуларна маса и карактеризација на макромолекулите. За такви цели се употребуваат аналитички ултрацентрифуги кои се многу посложени за разлика од препаративните центрифуги.

2.7. Оптички појави кај колоидните раствори

Оптичките методи спаѓаат во основните методи за испитување на колоидни раствори и соли, бидејќи оптичките појави што тие ги пројавуваат се во блиска зависност со големината, обликот и структурата на колоидните честички. Оптичките методи се едноставни, брзи и многу точни и имаат широка примена во колоидната хемија. За испитување на колоидите и нивните раствори и соли, може да се користат сите бранови должини на електромагнетно зрачење.

Хемија на колоиди

Кај колоидите, освен општи оптички особини (прекршување на светлината, апсорпција, оптичка ротација), се јавуваат и низа појави кои обичните течности и нискомолекуларните раствори не ги покажуваат, а тоа се: матност, опалесценција, дифракција, двојно прекршување, флуоресценција, деполаризација итн.

2.7.1. Прекршување на светлината кај колоидните раствори

Прекршување на светлината настанува кога зраците поминуваат низ две јасно разделени средини со различни оптички својства. Количникот на синусите на упадниот агол на зраците (α) и аголот на прекршување (β) за даден систем е константен, односно $\sin \alpha / \sin \beta = n$. Константата се нарекува **индекс на прекршување**:

$$n_{1/2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

каде што n_1 и n_2 се индексите на прекршување на светлината во два средини со различни оптички својства, додека c_1 и c_2 е брзина на светлината во двете средини.

Индексот на прекршување зависи од брзината на простирање на светлината во различни средини и секогаш се карактеризира со **специфично однесување на светлосниот зрак пред преминот на светлосниот зрак од еден медиум во друг**.

Различните брзини на простирање на светлината во различни средини **произлегуваат од разликата во способноста за поларизација на честичките од колоидните раствори**. Всушност, кога светлосниот зрак ќе налета на честичката, неговото електрично поле ќе предизвика **вибрација** на електроните, односно наизменично оддалечување и приближување кон позитивно наелектризираните јадра. На тој начин настанатиот дипол почнува да вибрира во согласност со промената на интензитетот на електричното поле на упадниот зрак и дава нови електромагнети зрачења со иста бранова должина како и упадниот зрак. Молекулите кои се двојно помали од должината на светлинскиот зрак се однесуваат како индивидуални точкести извори на електромагнетна радијација.

2.7.2. Расејување на светлината кај колоидните раствори

Расејувањето на светлината е форма на распространување во која *светлината е во форма на енергија која може лесно да се распространи ако дојде во контакт со некој објект или партикула која има цврста природа*.

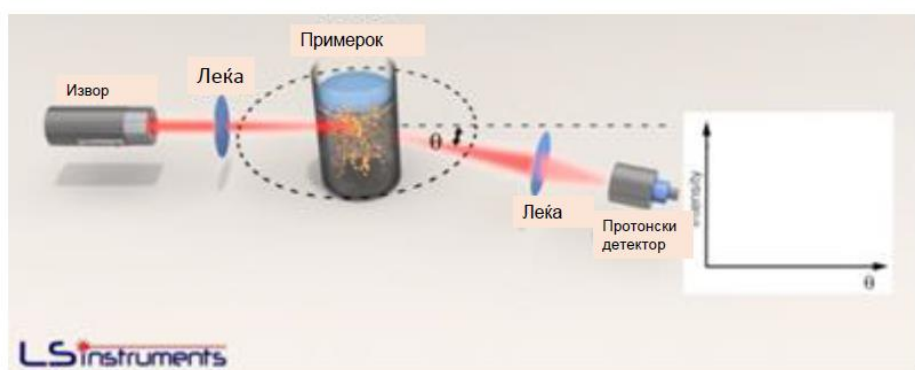
Расејувањето на светлината може да се гледа како прекршување на светлосен зрак од својата патека на движење. Процесот на девијација на светлината како резултат на нерамна површина од која се одбива, исто така, е познат како прекршување на светлината и отстапува од законот за рефлексија. Кога тоа расфрлање на светлината е спонтано, познато е како дифузно расејување на светлината.

Честичките стапуваат во интеракција со светлината која ги напаѓа и одбиваат дел од таа светлина од нејзината првобитна насока. Оваа светлина ја нарекуваме „расејана“. Овие оптички феномени се познати како **ефекти на светлинско**

Хемија на колоиди

расејување. Феноменот на расејување на светлината може да го искористиме ако сакаме во некое темно поле (при набљудување под микроскоп) да одредиме дали се присутни и најмали честички со пропуштање на хоризонтален сноп на светлина. Истиот феномен се јавува и во темна соба во која имаме само зрак на светлина и на него можеме да ги видиме честичките од прашина или честичките од чад.

Исто така, секој од нас го забележал овој феномен преку гледањето на заоѓањето на сонцето. Црвената боја на небото која се формира при зајдисонце не е ништо друго туку расејување на светлината како резултат на нејзиното судирање со честичките од прав што се присутни во воздухот.



Слика 2.5. Ласерско расејување на светлина

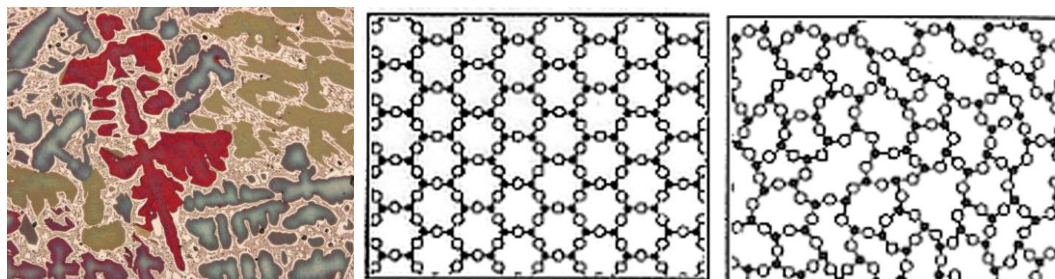
Интензитетот на расејаната светлина во кој било агол зависи од брановата должина на упадната светлина, големината и формата на расејаните честички, оптичките својства како и аголот на разгледување (слика 2.5).

Интеракциите на светлината со материјалот кој се испитува може да пренесат важни информации што се поврзани со структурата и динамиката на материјалот. Ако распрнатите центри се во движење, радијацијата ќе биде двојно расејана. Анализата на спектарот на расејаната светлина може да доведе до информации кои се однесуваат на движењето на центрите на расејаната светлина. Периодичноста или структурното повторување на расејаните молекули ќе предизвикаат пречки во спектарот на расејаната светлина. Така, при расејувањето **интензитетот на светлината се подразбира како функција на расејување и дава агол кој претставува информација за структурата, просторната конфигурација или морфологијата на расејаниот медиум.** Во однос на расејаната светлина во течностите и цврстите супстанции, разликуваме:

- *микроструктура* - расејувањето на центрите ги вклучува внатрешни површини на цврстите тела и во голема мера тоа се должи на густите флокуланти и на микроструктурните дефекти во цврстите материји како што се зрнца, житни зрна и микроскопски пори (слика 2.6.a);

Хемија на колоиди

- *кристална структура* - колку блиску се спакувани нивните атоми и молекули (слика 6б);
- *лизгава структура* - расејувањето на центрите вклучува и флокулации во густината или композицијата (слика 6в).



Микроструктура

Кристална структура

Лизгава структура

а)

б)

в)

Слика 2.6. Структура на материјали добиена со помош на расејување на светлината

Постојат два вида на расејување на светлината и тоа статичко и динамичко расејување. Секое од нив ќе биде подетално објаснето во текстот подолу.

2.7.2.1. Статичко расејување на светлината

Статичкото расејување на светлината е техника во физичката и колоидната хемија која го мери интензитетот на прекршената светлина за да се добие средната молекуларна маса на макромолекулите како што се, на пример, полимерите или протеините во еден колоиден раствор. При статичкото расејување на светлината, просечното време на интензитетот претставува функција од аголот на расејување.

Статичкото расејување на светлината најчесто се користи за да се определи големината на суспензионите партикули во суб- μm и супра- μm рангови, користејќи посебни формули и начини на компјутерско моделирање.



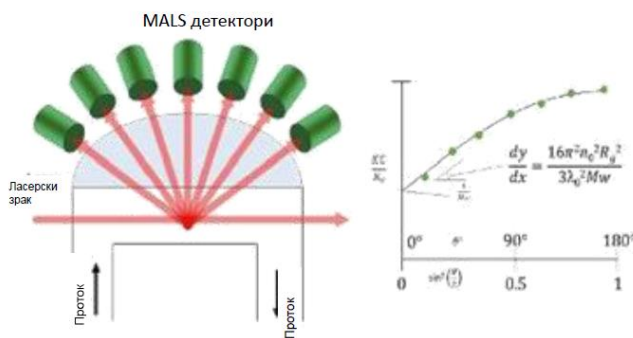
Слика 2.7. Статичко расејување на светлината со помош на ласер

За да се изведе експеримент со статичко расејување на светлината како монохроматска светлина со висок интензитет се користи ласер. Ласерскиот сноп се пропушта низ раствор кој ги содржи соодветните макромолекули чија големина треба

Хемија на колоиди

да се одреди. Најчесто се користат еден или повеќе детектори за да може да се одреди интензитетот на прекршената светлина од еден или повеќе агли. Аголната зависност мора да биде земена предвид за да се добијат точни мерења на моларните маси на две или повеќе макромолекули.

Посебни инструменти мерат и до седум, па дури и поголем број (мултиаголни ласери) агли со цел да се добијат поточни и поконкретни вредности за големината на честичките (слика 2.8).



Слика 2.8. Мултиаголен ласер

Во инструментот кој мери расејување на светлината од повеќе агли со повеќе детектори, сите детектори мора да реагираат и да даваат одговор на ист начин.

2.7.2.2. Повеќекратно прекршување на светлината

При анализирањето на статичкото расејување на светлината се претпоставува дека секој фотон **се прекршува само еднаш**. Пресметките кои се прават со помош на посебни формули и корелации се точни **само ако примерокот е доволно разреден** (со ниска концентрација) за им се овозможи на протоните да не бидат прекршени повеќе пати од страна на примерокот пред да бидат детектирани на детекторот. Точната детекција е проблем за оние инструменти кои не користат мултиаголни детектори.

Меѓутоа, веќе во неколку наврати и со неколку теории е докажано дека може да се супресира повеќекратното прекршување на светлината во експериментите со статичко расејување на светлината со крос-корелациски пристап. За оваа цел потребно е да се изолира одделно расејаната светлина поради сузбивање на несаканите ефекти од неа.

Поголем број од овие крос-корелациски пристапи денес се усовршени и сè повеќе се користат во изведувањето на експерименти од ваков тип на статичко прекршување на светлината.

2.7.2.3. Динамичко расејување на светлината

Динамичкото расејување на светлината, познато во литературата и како протонско-корелациска спектроскопија или квазиеластично расејување на светлината, е техника

Хемија на колоиди

во физиката која може да биде искористена за да се одреди дистрибуцијата по големина на мали партикули во суспензиите или полимерите во раствор. Динамичкото расејување на светлината е, исто така, искористено при одредување на составот на смеса од течности како што е концентриран полимерен раствор.

Динамичкото расејување на светлината обезбедува увид во **динамиката и својствата на меките материјали** преку мерење на поединечните расејувања што значи дека секој детектиран протон бил расејан од страна на примерокот само еднаш. Сепак, примената во многу системи од научно и индустриско значење е ограничена поради тоа што често се среќаваат повеќекратни расејувања при што фотоните се расфрлани повеќе пати од страна на примерокот пред да бидат детектирани од инструментот. Ова е од посебна важност при испитувања на големи честички или на честички со висок индекс на рефракција. Тогаш е важно да се работи со точно дефинирани техники и инструменти за да може да се добијат веродостојни резултати.

2.7.2.4. Употреба на динамичкото расејување на светлината

Динамичкото расејување на светлината се употребува при определување на големината на различни честички вклучувајќи ги протеините, полимерите, мицелите, јаглевидратите и нано-честичките. Доколку системот е монодисперзен, ни овозможува поточно да го одредиме дијаметарот, а со тоа и големината на честичките. Тоа мерење зависи од големината на дијаметарот на честичката, големината на надворешната површина и структура, концентрацијата на честичките и типот на јони кои се присутни во медиумот.

Софтверот на кој било комерцијален инструмент обично секогаш ја покажува големината на честичката во различни делови од растворот, бидејќи на различни делови можеме да имаме честички со различна големина и нема да може прецизно да се направи нивната категоризација.

На тој начин, во експериментите за испитување на стабилноста на колоидните раствори, исто така, може да се употреби динамичко расејување на светлината.

Рејово расејување на светлината. Тоа е нееластична распрснатост на светлината од страна на честички и молекули со помала бранова должина од упадната светлина. Ова расејување настанува во случаи кога светлината продира низ гасови, течности или цврсти фази. Интензитетот на Рејовото расејување зависи од големината на честичките. Овој тип на расејување е одговорно за синото небо во текот на денот и портокаловата боја за време на изгрејсонцето или зајдисонцето. По Рејовото расејување, материјалот останува како недопрен. Честичките може да бидат индивидуални атоми или молекули. Тоа може да се случи кога светлината патува преку транспарентни цврсти материјали или течности, но најмногу се забележува кај гасовите. Ова расејување е резултат на електрично поларизирање на честичките. Честичките тогаш стануваат радијациони диполи и зрачењето го гледаме како расејана светлина. Рејовото расејување е причина поради која небото е сино за време на денот и поради која се зацрвенува во текот на заоѓањето на сонцето.

Хемија на колоиди

Зошто небото е сино?

Пократките бранови должини се расејуваат посилно отколку подолгите бранови должини. Земајќи го предвид тоа и фактот дека сината боја има значително помала бранова должина отколку црвената, доаѓаме до заклучок дека сината боја во поголема мера ќе се расее. Рејовото расејување е добра апроксимација за начинот на кој светлината се расејува во рамките на различни медиуми и кои ни покажуваат дали и колку е важна големината на честичките во дадениот медиум.

Дел од зракот на светлината кој доаѓа од сонцето се растура под дејство на молекулите на воздухот и другите мали честички присутни во атмосферата. Тука Рејовото расејување првенствено се јавува преку интеракција на сончевата светлина со честичките и молекулите од воздухот. Ова прекршување е причина за светлината и бојата на небото. Поради присуството на кислородот во атмосферата, светлината апсорбира бранови должини кои се на работ на ултравиолетовиот регион на спектарот. Конечната боја на небото, која е светло-сина, всушност е мешавина од сите расејани бои, но во најголема мера од сината и зелената боја. Спротивно на тоа, гледајќи кон сонцето, боите кои не се расејани, оние со големи бранови должини (црвената и жолтата), се директно видливи и му даваат на сонцето, но и околу него, слаба жолтеникава нијанса. Гледано од вселената, небото е црно, а сонцето е жолто. Црвенилото на сончевата светлина се интензивира кога сонцето е во близина на хоризонтот, бидејќи тогаш волуменот на воздухот низ кој сончевата светлина треба да помине е значително поголем во однос на тоа кога сонцето е високо на небото. Во тој случај Рејовиот ефект е најизразен и доаѓа до исчезнување речиси на целата сина светлина околу тој дел од хоризонтот.

Расејаната сина светлина е поларизирана. Сликата од десната страна е направена низ поларизиран филтер кој ја отстранува светлината која е линеарно поларизирана во специфичната насока (слика 9).



Слика 2.9. Отстранување на линеарно поларизирана светлина со поларизиран филтер

Мие расејување. Тоа е просторен тип на расејување на светлината од страна на честички со сферен дијаметар. Интензитетот на расејување е униформен и не зависи од брановата должина, но посебно е чувствителен на честичките со мал дијаметар. *Мие расејувањето* се совпаѓа со Рејовото расејување во посебни случаи кога дијаметарот на честичките е помал од брановата должина на светлината во овие граници.

Хемија на колоиди

Оваа теорија на расејување на светлината е најмногу употребуваната теорија во метеоролошката оптика.

Овој тип на расејување има големо значење во секојдневниот живот и тоа за:

- Атмосферските науки;
- Детекција и скрининг на канцер;
- Матаматеријалите;
- Одредување на големината на честичките;
- Паразитологијата.

Тиндаловиот ефект е слична појава на *мие расејувањето* без ограничување на сферичната геометрија на честичките. Ова расејување на светлината посебно е важно за честичките во колоидните системи како суспензии и емулзии. Крајниот ефект се забележува во колоидниот раствор кој изгледа како тој самиот да е извор на светлината. Тиндаловиот ефект се однесува на расејување на светлината од страна на честичките во колоидните раствори како што се суспензиите и емулзиите. Овој ефект се користи за распознавање на различни типови на мешавини, односно за диференцијација на колоиди и суспензии. Светлинските зраци со кратки бранови должини се расејуваат подобро и поради тоа бојата на расејаната светлина има сина нијанса.

Како што спомнавме погоре, Тиндаловиот ефект е прекршување на светлината од страна на честичките од колоиди или честички во фини суспензии. Овој ефект е ист со Рејовиот во однос на тоа дека интензитетот на прекршената светлина зависи од четвртиот степен на фреквенцијата, па сината светлина ќе биде малку повеќе прекршена во однос на црвената. Тиндаловиот ефект дава индикација дека светлината со поголема бранова должина ќе биде подобро трансмитирана за разлика од светлината со помала бранова должина, бидејќи таа ќе биде рефлектирана во поголема мера поради расејувањето. Според тоа, електромагнетните бранови со голема бранова должина, како што се радиобрановите, се способни да поминат низ ѕидовите на објектите додека оние со мала бранова должина, како што е светлината, биваат одбиени и рефлектирани од страна на ѕидовите. Тиндаловиот ефект е видлив кога низ раствор чии големини на честичките се помеѓу 40 и 900 nm ќе се пропушти светлина. Тогаш ни се чини дека самиот систем е извор на зрачењето.

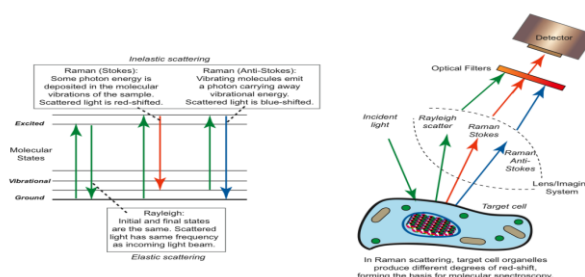
Сината боја на очите е, исто така, како резултат на Тиндаловиот ефект кој се јавува при прекршување на светлината поради недостиг на меланин кој претставува пигмент кој врши апсорпција на светлината во зеницата.

Брилуиновото расејување (Brillouin) настанува како резултат на интеракции на фотоните со акустични фотони во цврсти материјали. Расејувањето е нееластично и круто. Светлосниот бран може да биде растурен поради амплитудата на акустичен фотон, на ист начин на кој x-зраците се расфрлани на кристалната рамнина во цврстиот материјал. Брилуиновото расејување се случува кога светлината во

Хемија на колоиди

медиумот (воздух, вода или кристал) интерферира со густината при што ја менува нејзината енергија (фреквенција) и патеката. Варијациите на густината може да се должат на акустичните модели како што се фотоните, на магнетните модели како што се магнетните или на температурниот градиент. Механизмот на настанување е резултат на интеракции на фотоните со акустични фотони во цврсти материји. Расејувањето е нееластично и круто. Ова расејување се мери со инструмент наречен Фабри-Перот интерферометар.

Рамановото расејување е поинаква форма на нееластично расејување на светлината. Кога фотоните се расејуваат од некој атом или молекула, најголем број од нив еластично се расфлани така што имаат иста енергија (фреквенција и бранова должина) како и инцидентниот фотон. Една мала фракција од расејаните фотони (околу 1 во 10 милиони) биваат расејани со екцитација па имаат различна енергија од почетната. Рамановото расејување во гасовите настанува преку промени на енергијата на молекулата за време на трансмисијата (премин од едно во друго енергетско ниво).



Слика 2.10. Раманово расејување на светлината

Рамановото расејување на светлината може да биде објаснето на два начини:

- Материјата апсорбира енергија и емитираниот фотон кој има помала енергија отколку апсорбираниот фотон. (Стоукс–Раман расејување);
- Материјата губи енергија па емитираниот фотон има повисока енергија отколку апсорбираниот фотон. (Анти-Стоукс–Раман расејување).

Разликата во енергиите помеѓу апсорбираниот и емитираниот фотон кореспондираат со разликите во енергиите помеѓу двете резонантни структури и е независна од енергијата на фотонот. Спектарот на расејаните фотони е познат како Раманов спектар.

Употреба на Рамановото расејување

Рамановата спектроскопија функционира врз база на Рамановото расејување на светлината и служи за анализа на хемиските супстанции. Спектарот на Рамановата расејана светлина зависи од хемиските супстанции присутни во смесата што овозможува спектарот да биде искористен за идентификација на материјата. Рамановата спектроскопија се користи за анализа на широк спектар на материјали, вклучувајќи гасови, течности и цврсти материји. Висококомплексните материјали, како

Хемија на колоиди

што се биолошките организми, ткивата и лековите, исто така, се анализираат со помош на Рамановата спектроскопија.

За цврстите материјали, Рамановото расејување се користи како алатка за да се изврши детекција на високофреквентни фотони и магнетни ексцитации. Рамановата спектроскопија може да се користи за да се утврди **силата и должината на хемиските врски кај молекулите.**

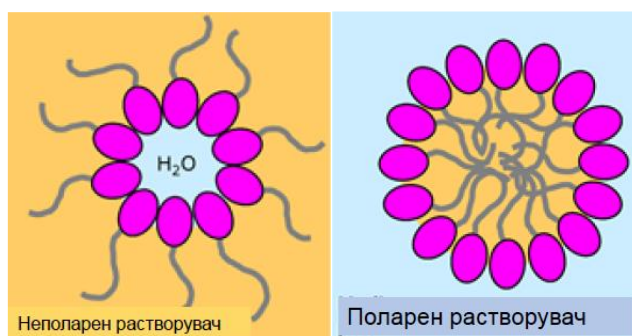
3. Мицеларни колоиди

Мицеларните колоиди настануваат со **спонтано** растворање на органските соединенија *чии молекули имаат специфична структура* поради која покажуваат голема тенденција кон **асоцијација**, односно **здружување** и меѓусебно поврзување во поголеми агрегати наречени **мицели**.

Молекулите на мицеларните колоиди имаат специфична структура која им овозможува таканаречен **двоен карактер** во однос на афинитетот кон растворувачот. Таквите молекули содржат и **поларни и неполарни** групи. На тој начин, молекулите на мицеларните колоиди во еден дел се **лиофилни**, а во еден дел се **лиофобни**. Тоа значи дека во еден дел мицелата има афинитет кон растворувачот, а во другиот дел нема афинитет кон него. Доколку како растворувач се користи вода, **поларните групи** претставуваат **лиофилни групи**, додека присутните **јаглеводородни групи** претставуваат **лиофобни групи**. Доколку како растворувач се користи масло, тогаш групите се инверзни, односно **јаглеводородните се лиофилни**, додека **поларните се лиофобни групи**.

Според тоа, молекулите на мицеларните колоиди покажуваат **двофилност** или **дифилност** и во различни растворувачи покажуваат тенденција на **спонтано нагомилување** на граничните површини на фазите или, пак, формираат агрегати од повеќе молекули наречени **мицели**.

Двојната структура на мицелите може шематски да се прикаже (**поларно-глава**, **неполарно-опашка**) како на сликите подолу. На сликата лево растворувачот е неполарен, додека на сликата десно растворувачот е поларен.



Слика 3.1. Двојна структура на мицели

Уделот на поларните и неполарните групи може да биде различен и да влијае врз различните својства на мицеларните колоиди.

Мицеларните раствори според својата природа може да бидат:

1. **Јонски (катјонски или анјонски);**
2. **Нејонски;**
3. **Амфолитички.**

Хемија на колоиди

Мицеларните колоидни раствори, поради **двојната природа** на мицелата, покажуваат извонредна **површинска активност** и затоа се наречени и **површинско активни материи или (ПАМ-ови)**. Исто така, познати се под името и како **сурфактанти** (*surface active*), *амфифилни материи или тензиди*. Најпознати претставници од оваа група се сапуните и детергентите.

Примери за катјонски површински активни материи се **К-лаурат** $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COO}^- \text{K}^+$ и **Na-додецилсулфат** (Na-лаурилсулфат) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SO}_4\text{Na}^+$, додека пример за анијонски површински активни материи е **хексадецил-триметиламониум бромид** $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

3.1. Образување на мицели во водени раствори

Кога се присутни во *многу ниски концентрации*, молекуларните асоцијати образуваат *вистински раствори* на тој начин што во растворувачот се наоѓаат во вид на **мономери**. При *зголемени концентрации*, молекулите на мономерите се групираат и градат **полимерни асоцијати**.

Во водените раствори, поларните групи на ПАМ-ови се врзуваат со молекулите на водата со помош на *водородни врски* и на тој начин солватизирани се одржуваат во растворот.

Спротивно на тоа, силните **кохезиони сили** на молекулите на водата се стремат кон *истиснување на неполарните делови* од молекулите на ПАМ-ови кон кои немаат афинитет. Ова тенденција на истиснување на хидрофобните делови на молекулата од вода се нарекува **хидрофобен ефект**. Хидрофобниот ефект предизвикува различни појави. Една од нив е истиснување на молекулата на ПАМ од внатрешноста на растворот на граничната површина на фазите (на пример, вода-воздух или вода-масло) па така поларниот дел од молекулата останува во вода, додека неполарниот е истиснат од растворот (во воздухот или во маслото).

Втора последица од оваа појава е формирањето на агрегати на повеќе молекули. Во многу разблажени раствори овие агрегати обично се *димери*, не се стабилни и молекулите лесно се раздвојуваат на мономери. При повисоки концентрации на ПАМ-ови во растворот започнуваат да се формираат термодинамички стабилни **мицели**. Молекулите на ПАМ-овите се ориентирани така што поларните групи се свртени накај водата, додека неполарните се втиснати во внатрешноста на мицелата. Хидрофобните делови на мицелата меѓусебно се држат со т.н. **дисперзиони сили**. Овие сили се посилни доколку се подолги $-\text{CH}_2-$ синцирите.

Сепак, во мицелите помеѓу молекулите на ПАМ-овите дејствуваат и други сили кои се спротивни на силите кои доведуваат до образување на мицелите, односно тежат да ја разрушат мицелата. Овие сили потекнуваат од **хидрофилните делови** на молекулата. Поради тоа, мицелите се динамични, термодинамички нестабилни единки кои се во постојано хаотично или **Брауново движење**. Во текот на тоа движење тие се судираат, се спојуваат и повторно се раздвојуваат и поради тоа со текот на времето доаѓа до **промена на големината на мицелите**. При понатамошно додавање на

Хемија на колоиди

ПАМ-ови, големините на мицелите не се менуваат, бидејќи во растворот се формираат нови мицели.

Мицелите во водените раствори на ПАМ-ови се формираат дури и при многу ниски концентрации, **но подрачјето во кое се формираат мицелите е многу тесно** и поради тоа релативно лесно може да се определи точната концентрација при која дошло до образување на мицелите. Оваа карактеристична концентрација при која настанува формирање на мицели се нарекува **критична мицеларна концентрација (КМК)**. Во областа на концентрацијата во која доаѓа до формирање на мицелите настануваат *нагли* промени на растворите како што се: намалување на точката на мрзнење, осмотски притисок, површински напон, растурање на светлината итн. Поединечните молекули на ПАМ-мономерите се релативно нерастворливи во вода и најчесто се нагомилаваат на граничната површина на фазите и **влијаат** врз површинскиот напон на растворот.

За разлика од нив, мицелите се многу растворливи и **не влијаат** врз површинскиот напон на растворот.

3.1.1. Крафтова точка и точка на заматување на мицеларните колоиди

Растворливоста на површински активните материи нагло расте на некоја критична температура која се нарекува **Крафтова точка**. При температури пониски од Крафтовата точка, растворливоста е мала и слабо се менува со температурата, а концентрацијата на ПАМ-от во растворот е недоволна за да се формираат мицели. Над Крафтовата точка, при доволно високи концентрации, освен мономерите доаѓа до формирање на мицели па растворливоста на ПАМ-от нагло расте.

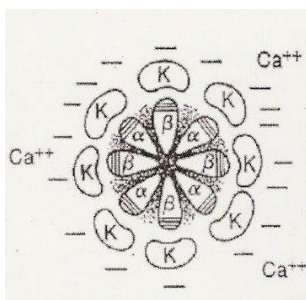
Доколку растворот од некои **нејонски површински активни материи** се загрее, по некоја одредена температура може да дојде до појава на **заматување на две течни фази во растворот**. Оваа температура се нарекува *точка на заматување (Cloud point)*. Појавата на точката на заматување е веројатно последица на намалување на солватацијата на нејонските поларни групи при зголемувањето на температурата, поради што доаѓа до *дехидратација* и формирање на нова фаза, помалку растворлива во вода.

3.1.2. Структурата на мицелата во водени средини

При концентрации на ПАМ-ови многу повисоки од критичната мицеларна концентрација (КМК), се смета дека се формираат мицели со сферен облик (пречник помал од 10 nm) во кои најчесто се агрегирани од 20-100 молекули на ПАМ-ови. Хидрофилните делови од молекулата во сферните мицели се свртени кон водата, додека хидрофобните јаглеводородни низи се истиснати во внатрешноста на молекулата. Јаглеводородните низи на мицелите меѓусебно се испреpletени и по градба се многу слични на течен парафин. Поларните групи се солватизирани со молекулите на водата додека јонските ПАМ-ови се наелектризирани и опкружени со спротивно наелектризирани јони со кои образуваат двоен електричен слој околу јадрото на мицелата.

Хемија на колоиди

Агрегациониот број на мицелата во голема мера зависи од концентрацијата на ПАМ-от, па така со зголемување на концентрацијата се менува големината на мицелата, но и нејзиниот облик. Подрачјето на концентрации во кои мицелите се со сферен облик најчесто не преминува 10 %. При поголеми концентрации од 10 % мицелите имаат цилиндричен облик, додека при уште повисоки концентрации може да се формираат хексагонални агрегати. Многу високи концентрации на ПАМ предизвикуваат формирање на слоевити ламеларни мицели во кои молекулите меѓусебно се распоредени во вид на бимолекуларни паралелни слоеви.



Слика 3.2. Структура на мицела со сферен облик

Доколку во растворот има преголема концентрација на ПАМ, односно нема доволно количество на растворувач, настануваат мицеларни формации наречени **мезофази**.

Мезофазите се делат во две групи и тоа: **средна или М-фаза** и **ламеларна (лисеста или плочеста) мезофаза или G-фаза**. Средната или М-фаза се карактеризира со формирање на **хексагонални цилиндрични структури**. Во овие мицели, неполярните групи на ПАМ-овите се ориентирани кон внатрешноста на цилиндерот, додека поларните глави се свртени кон надворешната водена фаза. **Ламеларната (лисеста или плочеста) мезофаза или G-фазата** се состои од двојни паралелни слоеви на молекулите на ПАМ помеѓу кои се сместени молекулите на водата.

3.1.3. Фактори кои влијаат врз критичната мицеларна концентрација (КМК) и врз големината на мицелата

Критичната мицеларна концентрација (КМК) и големината на мицелата зависат од должината на јаглеводородната низа, природата и положбата на поларните групи, уделот на поларниот и неполярниот дел на молекулата на ПАМ-от, температурата итн. Кај сите ПАМ-ови кои содржат јаглеводородни низи со зголемување на бројот на С атомите во низата се намалува критичната мицеларна концентрација. Зависноста може да се прикаже со следната равенка:

$$\log \text{КМК} = A_0 - A_1 n_c$$

Хемија на колоиди

каде што A_0 и A_1 се константи, а n_c број на С атоми во неполарната низа на молекулата на ПАМ-от.

Положбата на поларната група во јаглеводородната низа влијае врз критичната мицеларна концентрација на тој начин што колку што е поларната група поблиску до средината на јаглеводородната низа, толку е поголема вредноста на критичната мицеларна концентрација (КМК). *Природата на поларната група* има влијание врз КМК, но тоа влијание е многу помалку изразено кај јонизирана поларна група која носи извесно наелектризирање. Со зголемувањето на температурата се намалува големината на мицелата кај јонските ПАМ-ови поради зголемениот електричен ефект и топлотното движење на молекулите, додека нејонските мицели се зголемуваат поради зголемената хидрофобност.

3.1.4. Солубилизација кај мицеларните колоиди

Многу соединенија кои во водата се нерастворливи, како што се маслата од растенијата, пигментите, мастите, алифатичните и ароматичните јаглеводороди, органските соединенија, може да се растворат во мицеларен раствор на ПАМ. Оваа појава се нарекува **солубилизација**, а материјата **солубилизат или адитив**. Со оглед на тоа дека солубилизација се одвива само при концентрација на ПАМ повисоки од критичната мицеларна концентрација (КМК), заклучокот е дека солубилизатот, всушност, се раствора и депонира во мицелите на ПАМ-от.

За секоја концентрација на ПАМ постои некоја максимална концентрација на солубилизат која може да биде прифатена од страна на мицеларниот раствор и се нарекува максимална концентрација на адитивот (МКА). Кога мицелите ќе се заситат со адитивот, тој веќе не навлегува во мицелите туку останува во растворувачот и предизвикува низа појави како што се индекс на прекршување на светлината, заматување, издвојување на друга фаза итн.

3.1.5. Влијание на јонски и нејонски тензиди врз составот на сапуните и водените раствори на мицеларни колоиди

Податоците за овој раздел од учебникот се преземени од докторска дисертација („Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“, Маја Милановиќ, 2016) и опфаќаат:

1. Карактеризација на чистите водени раствори на макромолекулите и површински активните материји;
2. Подготовка на водени раствори на полиакрилна киселина со натриум лаурил сулфат или со полиоксиетилен (20) сорбитан моноолеат;
3. Подготовка на воден раствор на ксантан гума со натриум лаурил сулфат или со полиоксиетилен (20) сорбитан моноолеат;
4. Дефинирање на физичко–хемиските особини на споменатите смеси со примена на различни методи за анализа;
5. Одредување на вредностите на параметрите на интеракција;

Хемија на колоиди

6. Хемометриски пристап при статистичката обработка на резултатите од експерименталното истражување.

Во согласност со податоците од докторската дисертација (Милановиќ, 2016) во овој учебник наведени се комерцијално достапни макромолекули како што се: карбомер на полиакрилна киселина од типот 940 и ксантан гума. Со примената на површински активни материи, како што се натриум лаурил сулфат и полиоксиетилен (20) сорбитан моноолеат, испитувано е влијанието на ањонските и нејонските тензиди. За спектрофлуориметриски испитувања користен е пирен со чистота од 99,98 %, а сите раствори се подготвуваат со дестилирана вода.

Подготовка на раствор на карбомер 940

Основниот раствор на карбомер 940 со концентрација од 0,12 % се подготвува со постепено растворање на 0,12 g макромолекули и 99,88 g дестилирана вода со благо мешање на 25 °C. Со цел да се постигне рамнотежна состојба на макромолекулите, по 1 час мешање растворот се остава да бабри на собна температура најмалку 24 часа. Растворите со посакувани концентрации (0,01–0,1 %) се добиваат откако основниот раствор ќе се разблажи со дестилирана вода.

Подготовка на раствор на ксантан гума

Основниот раствор со концентрација од 0,1 % се подготвува со растворање на 0,1 g ксантан гума во 99,9 g дестилирана вода на температура од 25 °C. За да се постигне рамнотежна состојба на макромолекулите, растворот се остава најмалку 24 часа на собна температура. На овој начин добиени се основните раствори со концентрација: 0,01; 0,02 и 0,03 %. Со разблажување на соодветните основни раствори на ксантан гума со дестилирана вода се добиваат растворот со посакуваните концентрации (0,001 – 0,05 %).

Подготовка на раствор на површински активни материи

Основниот раствор на натриум додецил сулфат (SDS) со концентрација 25 mM се подготвува со растворање на претходно прецизно одмерена маса на тензидот во дестилирана вода на собна температура 24 часа пред да започне експерименталната постапка. Растворите со концентрации 0,05–15 mM се подготвуваат непосредно пред мерењето со разблажување на соодветниот основен раствор со дестилирана вода. За вискозиметриски испитувања се користи основен раствор на натриум додецил сулфат со концентрација од 2 g/dl од кој непосредно пред мерење се подготвуваат разблажени раствори со концентрации од 0,01–1 g/dl.

Полисорбат 80 со концентрација од 2 mM се добива со прецизно одмерување на 0,262 g на тензид во 5 mL дестилирана вода со благо мешање и загревање со цел да се обезбеди целосна растворливост. Вака подготвениот основен раствор се става во сад со волумен од 100 mL и се дополнува до назначената линија со дестилирана вода. Непосредно пред мерењето, со разблажување на основниот раствор со дестилирана вода се добиваат раствори со преостанатите концентрации (0,003–1 mM). При испитување на вискозитетот на раствори на нејонските тензиди користен е

Хемија на колоиди

основниот раствор на полисорбат 80 во концентрација од 2 g/dL од кој непосредно пред мерењето се подготвуваат разблажени раствори (0,003–1 g/dL).

Подготовка на смеса на раствор кој содржи макромолекули и површински активни материји

Смесата на раствор со константна концентрација на макромолекули со широк спектар на концентрација на ПАМ се подготвува со мешање на соодветните основни раствори со дестилирана вода во посакуваниот сооднос на собна температура. Основните раствори на карбомер 940 (0,12 % m/m) и ксантан гума (0,01; 0,02; 0,03 и 0,1% m/m) се подготвуваат најмалку 24 h пред подготвување на смесата макромолекули–ПАМ. Концентрацијата на карбомер 940 во смесите е константна и изнесува 0,01–0,06 % (v/v), додека содржината на ксантан гума во зависност од методот е во опсег од 0,001 – 0,05 % (v/v). Тројните смеси (карбомер 940–ксантан гума–SDS и карбомер 940–ксантан гума–полисорбат 80) се подготвени на ист начин како и смесата на макромолекули–ПАМ и секогаш содржат 0,03 % карбомер 940 и 0,001 % ксантан гума. За испитување на физичко-хемиските својства на двојните и тројните смеси користени се идентични концентрации на SDS и полисорбат 80 како и во случај на испитување на чистите водени раствори на тензидите. Подготвените смеси се оставаат 24 h на собна температура пред да се започне со експерименталните мерења.

Подготовка на пиренска вода

Пиренот е користен како хидрофобна проба за спектрофлуориметриските мерења поради големата осетливост кон промени во поларноста на средината која го опкружува. Основниот раствор на пирен со концентрација од 1 mg/mL се подготвува со растворање на прецизно одмерена маса на пирен во етанол. Пиренската вода добиена е со пренесување на соодветниот дел во сад со посакуваниот волумен. По испарувањето на етанолот, сувиот остаток се раствора со дестилирана вода, а финалната концентрација на пиренската вода изнесува 0,6 μM . Според податоците во литературата, оваа концентрација (0,6 μM) на пиренската вода е доволно ниска за да спречи создавање на димер на пиренот и за да овозможи прецизни спектрофлуориметриски мерења (Wilhelm et al., 1991; Gao et al., 2009). Основниот раствор на макромолекулите и тензидите како и нивната смеса се подготвуваат во пиренска вода на ист начин како и кога како растворувач се користи дестилирана вода.

Методи на испитување

❖ ATR-FTIR спектрофотометрија

За да може да се провери автентичноста и структурата на испитуваните супстанции, но и потенцијалните места на интеракција, чистите супстанции се анализираат со примена на инфрацрвена спектроскопија со Фуриеова трансформација (FTIR) со опсег на бранова должина од 4000 до 600 cm^{-1} и резолуција од 4 cm^{-1} на температура од 25 °C. Секој примерок се снима по 16 пати на IR

Хемија на колоиди

спектрофотометарот со примена на атенуирана тотална рефлексивност (ATR), а пред анализа на секој примерок снимена е слепа проба (пр. воздух). За снимање на спектарот и управување со уредот користен е софтвер Omnic 8.1.

❖ **Одредување на вискозитетот на растворите**

Вискозитетот на испитуваните раствори на чистите супстанции, како и смесата на макромолекули–ПАМ, се одредува со помош на капиларен вискозиметар, на водена бања на температура од $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. Средната вредност од времето на истекување на растворот и растворувачот, се пресметува врз основа на три повторени мерења со дозволени отстапувања од $\pm 0,2$ секунди. Времето на истекување на дестилираната вода на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ изнесува 284,73 секунди.

❖ **Испитување на специфичната спроводливост на растворите**

Кондуктометриската титрација претставува соодветен метод за испитување на компонентите кои во воден раствор дисоцираат на јони. Специфичната спроводливост на водените раствори на SDS и смесите на SDS со полимерите се мери на температура од $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ со помош на уред со кондуктометриска ќелија со константа 1 cm^{-1} , погодна за раствори со специфична спроводливост од 0,0–2 mS/cm. Основниот раствор на SDS со концентрација од 25 mM се додава постепено (0,5 mL) во чаша во која се наоѓа раствор на дестилирана вода. По секоја додадена порција на сурфактант, растворот се меша со магнетна мешалка (300 rpm), а по воспоставената рамнотежа се отчитуваат вредностите за специфична спроводливост. Истата процедура е користена за испитување на смеса на карбомер 940, односно на ксантан гума. Смесата на SDS и полимерите се додава постепено во сад при што концентрацијата на макромолекулите е константна. Почетниот волумен на дестилирана вода се наоѓа во опсег од 1,3–3 $\mu\text{S/cm}$. Со мерење на специфичната спроводливост на водениот раствор на SDS, одредена е критичната мицеларна концентрација на јонскиот тензид како и вредностите на параметрите на интеракција во присуство на макромолекули.

❖ **Мерење на површинскиот напон**

Површинскиот напон на секој тензид посебно како и на смесите на тензиди со карбомер 940 или ксантан гума, се одредува со цел да се утврди критичната мицеларна концентрација на одредени тензиди и да се испита интеракцијата во системот. Мерењата се направени со дигитален тензиометар со користење на метода со прстен. Пред секое мерење прстенот се вртнува во течност и се остава 10 минути со цел да се постигне рамнотежа. Прикажаните вредности за површинскиот напон претставуваат средна вредност од најмалку пет мерења на $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,01$. Површинскиот напон на дестилираната вода која се користи за подготовка на растворот изнесува 71,6 mN/m.

Хемија на колоиди

❖ Спектрофлуориметриско мерење

Со примена на пирен како хидрофобна компонента со концентрација од 0,6 μM , испитана е флуоресценцијата на чистите раствори на тензидите како и нивната смеса со макромолекулите. Пиренот има својство да се ексцитира при бранова должина од 334 nm. Се следат промените на интензитетот на првиот (I1, 373 nm) и третиот (I3, 384 nm) вибрационен пик на емисиониот спектар на пиренот во функција на концентрацијата на јонскиот, односно нејонскиот тензид, при што врз основа на овие промени е одредена СМС вредноста на тензидот, како и влијанието на карбомер 940, односно ксантан гумите, врз создавање на мицели во растворот. Мерењата се изведена со спектрофлуорофотометар со соодветен термостат при константна температура од 25 °C $\pm 0,1$.

❖ Спектрофотометриски мерења

Со цел да се испита постоењето на интеракции во системот ПАМ-макромолекули и влијанието на создадените асоцијати врз конзистенцијата на растворот, испитувана е заматеноста на смеса на полимерите и тензидите во функција од концентрацијата на SDS, односно полисорбат 80. Со помош на UV/VIS спектрофотометар измерена е оптичката спроводливост на смесата на температура од 25 °C. Со снимањето на апсорпциониот спектар (200 – 850 nm) потврдено е дека нема апсорпција во UV областа. Трансмисијата на растворот се мери во кивета со оптичка должина од 1 cm, на бранова должина од 450 nm во однос на дестилираната вода како слепа проба.

❖ Микроструктури

Микроструктурата на испитуваните системи анализирана е со примена на скенирачка електронска микроскопија (SEM) со користење на електронскиот микроскоп на 25 kV. Примероците за SEM анализите се подготвуваат со рамномерно нанесување на капките на испитуваниот раствор на алуминиумски носачи, кои потоа се смрзнуваат со помош на течен азот. Вака подготвените примероци се дехидрираат и се прекриваат со слој на злато под вакуум.

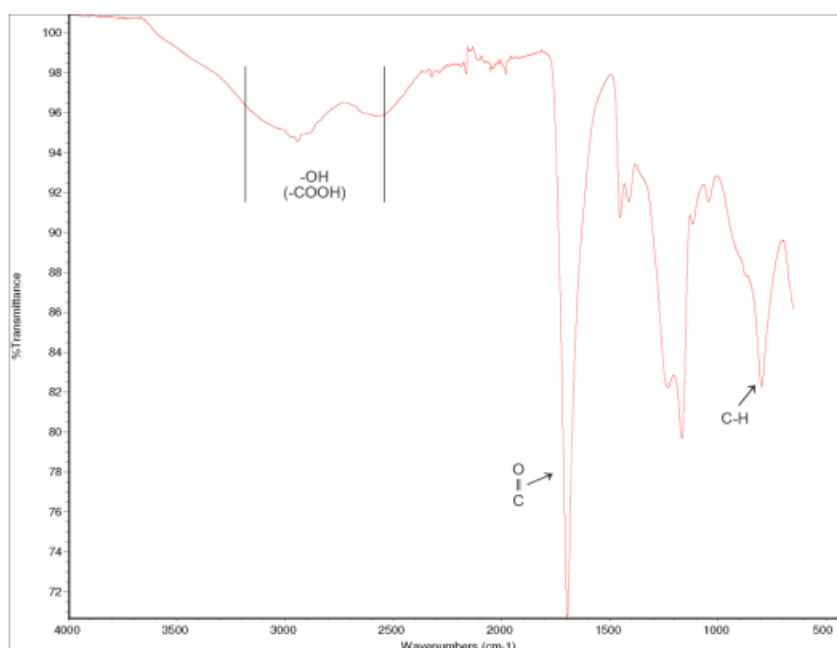
• ATR–FTIR анализа на макромолекули и површински активни материји

Инфрацрвената спектроскопија претставува широко користена техника за анализа на материјали која се заснова на апсорпција на инфрацрвеното зрачење кое се јавува при интеракција на зрачењето од монохроматски извор со хемиските врски во внатрешноста на молекулата. До апсорпција на инфрацрвеното зрачење доаѓа само доколку диполниот момент се промени поради вибрационото или ротационото движење на молекулите. Инфрацрвената спектроскопија со примена на Фуриеова трансформација (FTIR) овозможува брзо анализирање на мали количества на примероци со одличен однос сигнал – шум. Инфрацрвениот спектар се состои од соодветен апсорпционен опсег кој е резултат на апсорпцијата на инфрацрвеното зрачење на специфична фреквенција која е карактеристична за анализираниот материјал (Goddard & Hotchkiss, 2007).

Хемија на колоиди

Инфрацрвените спектри овозможуваат идентификација на функционалните групи во молекулата и карактеризација на различните структури врз основа на карактеристична фреквенција, интензитет и бранова должина. Со оглед на тоа дека не постојат сосема исти IR спектри, инфрацрвената спектроскопија погодна е за користење во квалитативна анализа. Освен тоа, површината на пикот во спектарот е директен показател и за количеството на супстанцијата, бидејќи интензитетот на пикот во спектарот е пропорционален со концентрацијата на функционалните групи (Zhao et al., 1987; Beekes et al., 2007; Jamaluddin 2009). Меѓутоа, врз резултатите од квантитативната анализа влијаат различни фактори како што се начинот на подготовка на примерокот, високата концентрација на јаглерод диоксид, водената пара и др. Нискиот однос сигнал – шум како и присуството на интерферирачки супстанции ја намалува точноста на резултатот (Amand et al., 1997). Поради ова IR спектроскопијата многу повеќе се користи при квалитативни анализи, бидејќи покрај идентификација на карактеристични функционални групи и хемиски врски, се овозможува и утврдување на различни конформациони структури на молекулите. Со анализа на дел од спектарот во област $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ кој претставува „fingerprint“ на молекулата, може да се воочат хемиските примени и другите абнормалности при анализа на примерокот (Beekes et al., 2007; Lin 2012; Hromiš 2015).

Со цел да се потврди структурата на испитуваните супстанции и да се идентификуваат потенцијалните места на врзување, полимерите карбомер 940 и ксантан гума, како и тензидите анјонски SDS и нејонски полисорбат 80, анализирани се со примена на FTIR спектроскопија (слика 3.3–3.5).



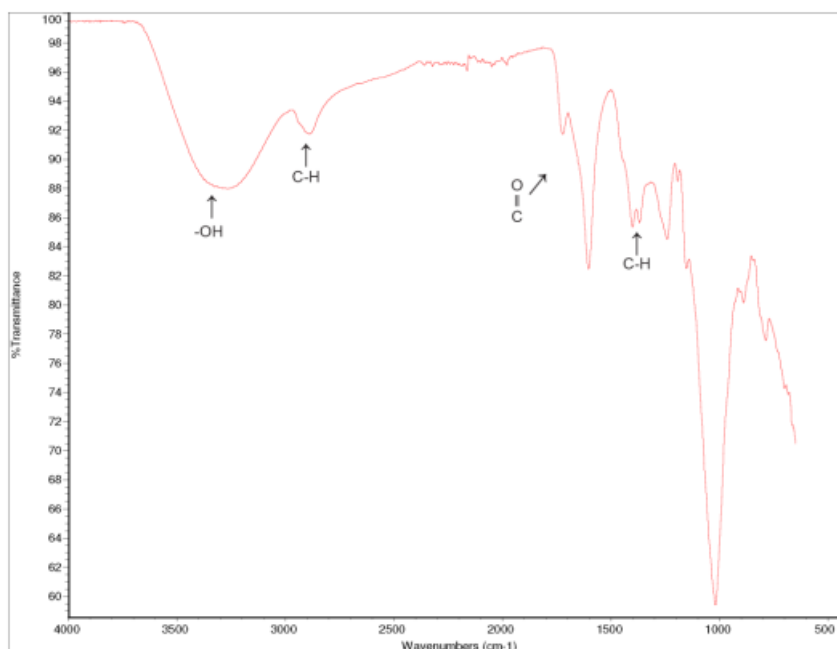
Слика 3.3. ATR–FTIR спектар на карбомер 940 (сликата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Карактеристичните пикови на спектрите на двата полимери се во согласност со податоците кои постојат во литературата (Barreiro-Iglesias et al., 2001; Basavaraju et al.,

Хемија на колоиди

2007; Faria et al., 2011; Li et al., 2012). Со снимање на спектарот на карбомер 940 (слика 11), карактеристичниот пик со голем интензитет од 1700 cm^{-1} одговара на атомот на јаглерод поврзан со двојна врска со кислороден атом ($\text{C}=\text{O}$) во карбоксилната група, а пикот во опсег $2500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ одговара на хидроксилната група што укажува на можноста за формирање на водородни врски. Пиковите во областа $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ потврдуваат автентичност на полимер на полиакрилната киселина од типот карбомер 940. Доказ за присуството на $\text{C}\text{--}\text{H}$ алифатичните хидрофобни региони кои може да учествуваат во интермолекулското поврзување е вибрациониот пик на 800 cm^{-1} .

Во спектарот на молекулата на ксантан гума на вибрационен пик помеѓу $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ одговара присуството на --OH групи во молекулата кои се способни за создавање на меѓумолекулски водородни врски (слика 3.3.). Интермолекулските врски може да бидат создадени и со учество на $\text{C}\text{--}\text{H}$ врски и --COOH групи, а тоа е потврдено со пиковите на $2883, 1721, 1605$ и 1392 cm^{-1} .



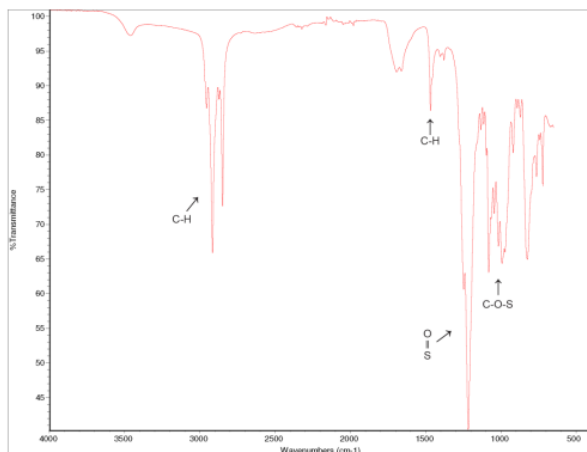
Слика 3.4. ATR-FTIR спектар на ксантан гума (сликата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Автентичноста на испитуваните тензиди се потврдува со добиените спектри (Chatterjee et al., 2014; Liu et al., 2015). Карактеристичните пикови во областа $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ претставуваат „отпечаток од прст“ на молекулата на SDS (слика 3.4). Пикот со голем интензитет околу 1220 cm^{-1} одговара на вибрациите на $\text{S}=\text{O}$ врската на сулфатната група. Пиковите на $2850, 2950$ како и на 1450 cm^{-1} припаѓаат на $\text{C}\text{--}\text{H}$ врските во алкил низата во кои јаглеродот е sp^3 хибридизиран што, всушност, го претставува неполарниот дел од молекулата на тензидот.

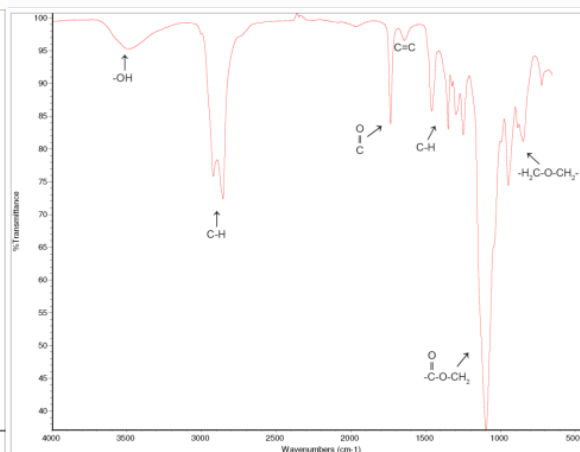
Најважна потврда за структурата на тензидот од групата на полисорбатот се карактеристичните апсорпциони пикови на полиоксиетиленската низа и естерските врски во областа $850\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ (слика 3.5.). Алифатичните $\text{C}\text{--}\text{H}$ врски во молекулата

Хемија на колоиди

на полисорбат 80 даваат пикови во областа $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ и $1340\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Пикот со мал интензитет на 1650 cm^{-1} ѝ припаѓа на двојната $\text{C}=\text{C}$ врска од остатокот од олеинската киселина, додека остатокот од карбоксилната група ($\text{C}=\text{O}$) на масната киселина дава пик на 1730 cm^{-1} .



Слика 3.5а. ATR–FTIR спектар на SDS



Слика 3.5б. ATR–FTIR спектар на полисорбат 80

(сликите 3.5а и 3.5б. се адаптирани од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Со анализа на спектрите на полимерот и тензидот може да се претпостави дека најверојатно со учество на $\text{C}\text{--}\text{H}$ хидрофобните региони на молекулата на SDS ($2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$; 1450 cm^{-1}) се остварува меѓусебното дејство со синџирите на карбомер 940 и ксантан гумата. Во случајот на полисорбат 80, освен со хидрофобните интеракции ($2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ и $1340\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) при меѓусебното дејство со полимерот, може да се оствари и создавање на водородни мостови со учество на хидроксилните групи (3500 cm^{-1}) како и естерските и етерските врски со кислород ($850\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$). Се претпоставува дека хидрофобните интеракции се фаворизирани, а дека создавањето на водородни мостови од полисорбат 80 и полимерите е полесно во случај на ксантан гума отколку во случај на карбомер 940 поради постоење на широки вибрациони опсези во интервал помеѓу $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ во спектарот на ксантин. Испитувањето на присуството на интеракциите во системите полимер–SDS и полимер–полисорбат 80 е ограничено со примена на ниски концентрации на компонентите во системот, бидејќи до интеракција обично доаѓа при концентрации пониски од CMC за соодветниот тензид. Со оглед на тоа дека многу разблажените водени раствори на испитуваните системи не може да бидат анализирани со FTIR методот заради доминантниот ефект на апсорпција на растворувачот, присуството на интеракции во водените раствори на тензидите и полимерите испитувано е со примена на вискозиметрија, кондуктометрија, тензиометрија, спектрофлуориметрија и UV/VIS спектрофотометрија, додека, пак, микроструктурата на системите одредена е со примена на скенирачка електронска микроскопија.

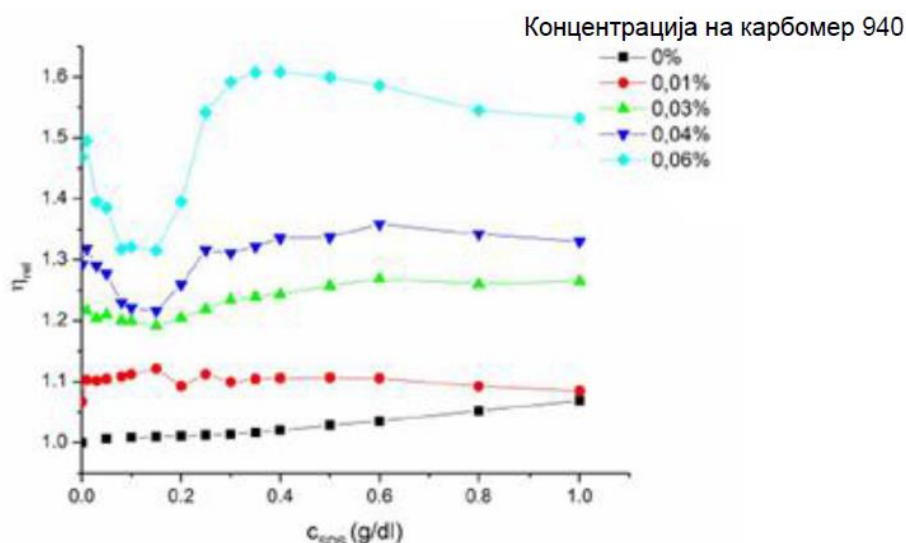
Бинарни системи на карбомер 940 и површински активните материи

❖ Вискозитет

Информациите за промени во конформацијата на молекулата на карбомер 940 во разблажен воден раствор во присуство на анјонски, односно нејонски тензид, добиени се со испитување на вискозните карактеристики на разблажените раствори, а резултатите се претставуваат во форма на релативен и редуциран вискозитет.

Од добиените податоци утврдено е дека внатрешниот вискозитет на карбомер 940 во вода изнесува 6,24 g/dL. Вредноста на внатрешниот вискозитет зависи од хидродинамичкиот волумен, големината и конформацијата на еден полимерен синџир (Genest et al., 2013). Одговарачката линеарност на Хагинсовата (Huggins) права, која е карактеристика на неутралниот полимер, укажува на занемарувачката дисоцијација на карбоксилните групи од синџирот на карбомер 940 во разблажен воден раствор (pH~4).

Влијанието на различните концентрации врз површински активните материи (SDS, односно полисорбат 80), како и на карбомер 940 врз релативниот вискозитет на водените раствори е прикажано на сликите 3.6 и 3.7.

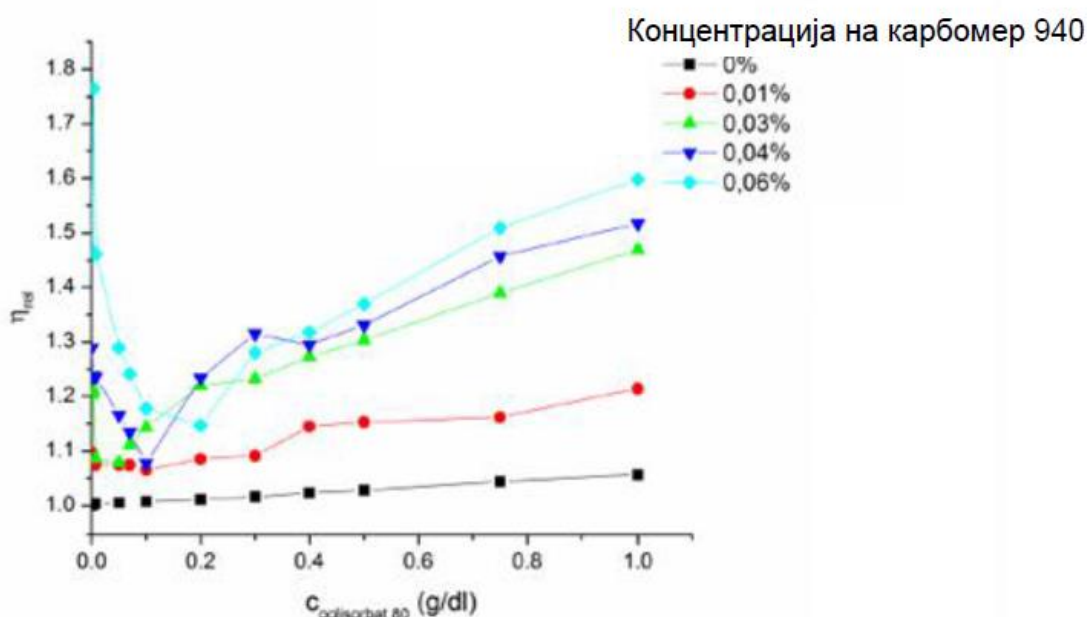


Слика 3.6. Релативен вискозитет на водени раствори на мешавини од карбомер 940 и SDS со различни концентрации (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Во присуство на SDS и полисорбат 80, при повисоки концентрации на полимери, се задржува карактеристичниот минимум на кривата на зависности на релативниот вискозитет на смесата од различни концентрации на ПАМ. По достигнување на минимални вредности на релативниот вискозитет, влијанието на природата на ПАМ доаѓа до израз. Со зголемување на концентрацијата на ПАМ, се забележува различен изглед на кривата на зависности на релативен вискозитет на

Хемија на колоиди

смесата од карбомер 940–SDS и карбомер 940 – полисорбат 80. Релативниот вискозитет на смесата карбомер 940 – SDS достигнува минимум при критична мицеларна концентрација на SDS (околу 0,2 g/dL). Над CMC, мицелите на SDS присутни во растворот и релативниот вискозитет на смесата расте сè до концентрација од 0,4 g/dL SDS. Промените на релативниот вискозитет во присуство на SDS во концентрации над 0,4 g/dL се непознати. Над овие концентрации, одбивните сили помеѓу мицелите и асоцијатите на полимерите доминираат и доведуваат до намалување на полимерните синџири што резултира со константна вредност на релативен вискозитет или благо намалување, во случај на највисоки концентрации на карбомер 940 (0,06 %) (слика 3.6.).



Слика 3.7. Релативен вискозитет на водени раствори на мешавини од карбомер 940 и полисорбат 80 со различни концентрации (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Maja Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Наспроти тоа, во случај на анализиран анјонски тензид, по достигнување на минимални вредности, релативниот вискозитет константно расте со зголемување на концентрацијата на полисорбат 80, како и зголемување на концентрацијата на полимерот во растворот (слика 3.7.).

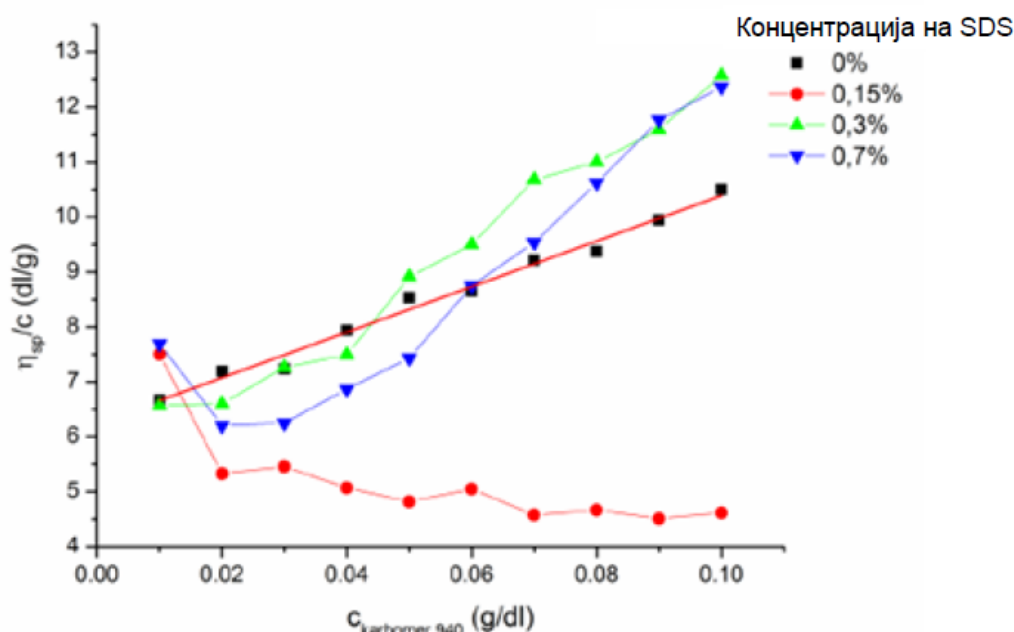
Критичната мицеларна концентрација на полисорбат 80 е многу ниска и не може прецизно да се утврди на дадената крива. Релативниот вискозитет, пресметан врз основа на времето на истекување на испитуваните раствори, резултира со зголемена концентрација како на полимерот така и на нејонскиот тензид. Ефектот од зголемување на концентрацијата преовладува над присутните интеракции. Интеракциите во системот карбомер 940 – полисорбат 80 постојат, но се видливи само при пониски концентрации на нејонскиот тензид. Се претпоставува дека минималниот релативен вискозитет на смесата карбомер 940 – полисорбат 80 одговара на

Хемија на колоиди

концентрацијата на полисорбат 80 при која синџирот на полимерот е заситен со тензидот.

Со цел утврдување на постоењето на интеракции во системот карбомер 940 – SDS и карбомер 940 – полисорбат 80, ефектот на концентрацијата на полимерот се елиминира со пресметување на редуktivниот вискозитет. Изгледот на кривите (слика 3.8. и 3.9.) потврдува дека јачината на интеракција во системот е одредена со концентрацијата на применетиот тензид.

Во присуство на анионскиот тензид SDS, во концентрација пониска од CMC (приближно 0,2 g/dL), вредностите на редуktivниот вискозитет опаѓаат со зголемување на концентрацијата на испитуваната макромолекула (слика 3.8.).



Слика 3.8. Редуktivен вискозитет на водени раствори на мешавини од карбомер 940 и SDS (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Maja Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

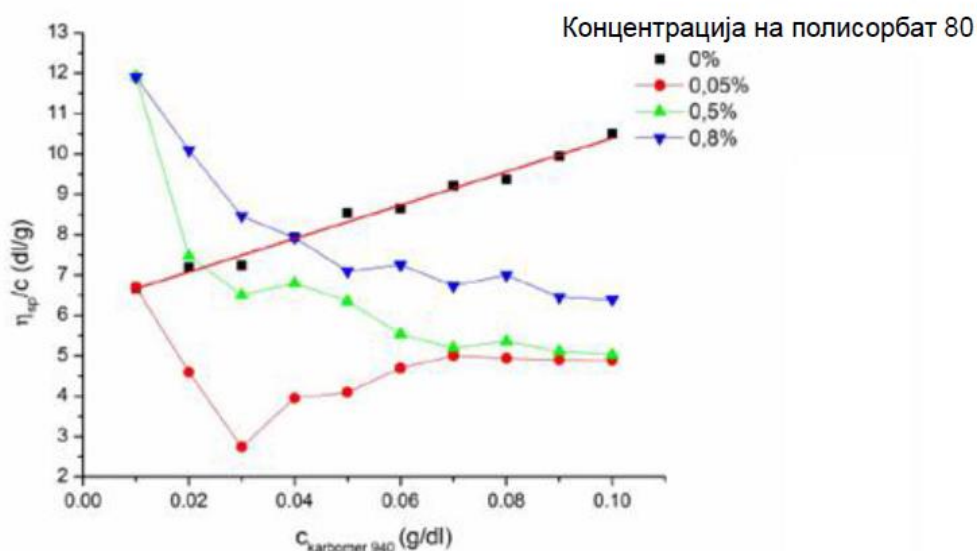
Се претпоставува дека вискозитетот опаѓа како резултат на намалување на хидродинамичкиот волумен на карбомер 940 во присуство на хидрофобните групи на SDS во системот. Хидрофобните синџири на SDS и карбомер 940 меѓусебно стапуваат во интеракција, синџирите на карбомерот се свиткуваат што резултира со ниски вредности на редуktivниот вискозитет на смесата во однос на чисти макромолекули со иста концентрација. Во присуство на SDS во концентрации над CMC, зголемувањето на концентрацијата на карбомер 940 во растворот предизвикува пораст на редуktivниот вискозитет. Разликата во однесувањето на смесата под и над CMC е последица од присуството на мицеларните структури на SDS. Исто така, зголемувањето на густината на наелектризираните комплекси карбомер 940–SDS и формирањето на мицели во растворот доведува до електростатско одбивање,

Хемија на колоиди

синцирите на полимерот се одмотуваат што влијае врз порастот на редуktivниот вискозитет.

Слична појава е воочена и при испитување на вискозитетот на смеса на SDS и хидрофобно модифициран кополимер на полималеинска киселина и октил винил етер (PMAOVE) (Deo et al., 2003). Присуството на SDS во системот предизвикува пораст на релативниот вискозитет на смесата SDS–PMAOVE поради хидрофобното врзување на тензидот за синцирот на макромолекулата, при што вредностите на вискозитетот се значително повисоки со зголемување на концентрацијата на SDS. Во согласност со тоа, може да се заклучи дека молекулите на SDS, како и системите со PMAOVE, се врзуваат за хидрофобните региони на синцирите на карбомер 940 и формираат мешовити мицели чија големина расте со понатамошно додавање на анјонски тензиди. На тој начин SDS предизвикува промени во конформацијата на карбомер 940.

За разлика од SDS, интеракциите со нејонскиот тензид се со послаб интензитет (слика 3.9.).



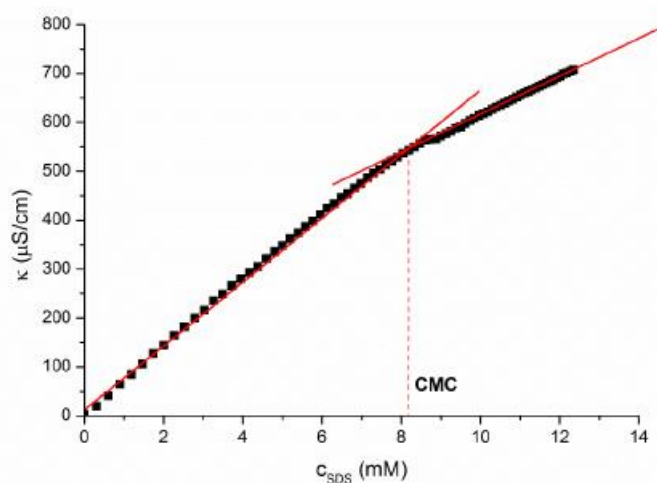
Слика 3.9. Влијание на концентрацијата на нејонскиот тензид врз редуktivниот вискозитет на водениот раствор на карбомер 940 и полисорбат 80 (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Maja Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

При ниски концентрации на карбомер 940 промените на редуцираниот вискозитет се јасно видливи. Постојењето на интеракции помеѓу полимерот и тензидот при ниски концентрации доведува до одмотување на синцирот на полимерот поради интеракција со оксиетиленските групи на полисорбат 80. Со оглед на тоа дека овие интеракции се резултат на мошне слаби водородни врски, занемарливи се при повисоки концентрации на полимер (над 0,06 %). Со зголемување на концентрацијата на макромолекулите, интрамолекулските врски во молекулата на карбомер 940 преовладуваат и се причина за занемарлива промена во вредностите на редуktivниот вискозитет.

❖ Специфична спроводливост

Кондуктометриската титрација е широко користен метод за испитување на феноменот во системите кои содржат јонски ПАМ (Sovilj & Petrović, 2005; Felipe et al., 2007; Silva et al., 2011). Освен со одредување на СМС на тензидите, мерењето на специфичната спроводливост на растворот може да се утврди со интеракциите во системите полимер – ПАМ.

Како и сите анјонски тензиди, SDS дисоцира во вода образувајќи негативно наелектризиран површински активен јон. Специфичната спроводливост линеарно расте со зголемување на концентрацијата на SDS во растворот, сè до моментот кога концентрацијата на SDS во растворот не биде доволна за образување на мицели. По достигнувањето на СМС, специфичната спроводливост продолжува линеарно да расте, но со мал наклон на правата, како последица од присуството на сферните мицели на SDS во растворот и нивното намалено движење (слика 3.10.). Промената на наклонот на кривата на зависност на специфичната спроводливост од концентрацијата на SDS во област на концентрацијата при која доаѓа до образување на мицели претставува СМС. Добиената вредност за СМС изнесува 8,2 mM на 25 °C (односно 0,2365 g/dL) и е во согласност со претходно објавените податоци во литературата (Prasad et al., 2006; Felipe et al., 2007, Silva et al., 2011).



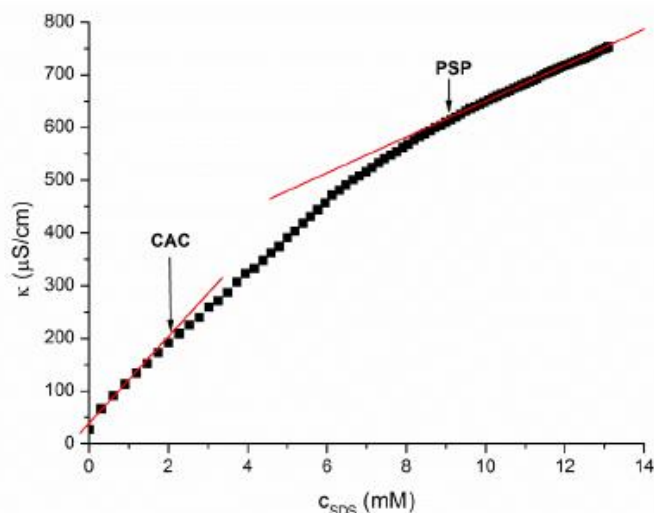
Слика 3.10. Специфична спроводливост на воден раствор на SDS (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjenskog i nejenskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Присуството на интеракции во системот полимер – ПАМ се опишува со параметри на интеракција како што се: критична агрегациона концентрација и точка на заситување на полимерот. Критичната агрегациона концентрација (CAC) претставува концентрација на ПАМ при која доаѓа до интеракција и формирање на комплекс со синцирот на макромолекулата, додека концентрацијата на ПАМ при која

Хемија на колоиди

макромолекулата е заситена се означува како точка на заситување на полимерот (PSP) (Cosgrove et al., 1999; Gouveia et al., 2009; Silva et al., 2011).

Со цел одредување на CAC и PSP, водените раствори на карбомер 940 со концентрации 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 и 0,06 % се титрираат со раствор на анјонски тензид. На кондуктометриските титрациони криви на зависност на специфичната спроводливост од концентрацијата на SDS во растворот на карбомер 940 со константна концентрација, може да се забележат две критични точки – CAC и PSP (слика 3.11.).



Слика 3.11. Влијание на концентрацијата на SDS врз специфичната спроводливост на водениот раствор на карбомер 940 (0,06 %) и SDS (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Првата критична точка CAC претставува почеток на интеракцијата помеѓу SDS и карбомер 940. Со додавање на SDS во раствор на карбомер 940 најпрво доаѓа до линеарен пораст на специфичната спроводливост. Врзувањето на SDS за синџирот на карбомер 940 води до намалување на наклонот на правата. Со понатамошно додавање на SDS продолжува врзувањето за карбомер 940 сè до неговото заситување (сатурација). Заситувањето на карбомер 940 со тензид води до појава на други критични точки на титрационата крива, PSP. После точката на заситување, присуството на повисока концентрација на SDS во растворот повторно води до линеарен пораст на специфичната спроводливост. Областа на нелинеарна зависност на кондуктометриската крива е резултат од постоењето на интеракции помеѓу SDS и карбомер 940. На слика 3.11. се забележуваат две линеарни подрачја на зависност на специфичната спроводливост од концентрацијата на анјонскиот тензид, пред CAC и после PSP.

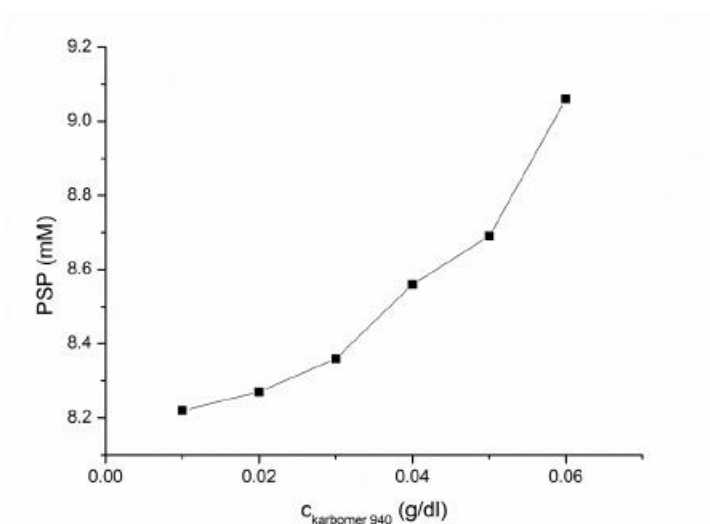
Експериментално добиените вредности за CAC и PSP, врз основа на промената на наклонот на кривата на зависност, претставени се во табела 3.1.

Хемија на колоиди

Табела 3.1. Експериментално добиени вредности за CAC и PSP (табелата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Карбомер 940 (%)	CAC (mM)	PSP (mM)
0,01	2,10	8,22
0,02	2,10	8,27
0,03	2,10	8,36
0,04	2,10	8,56
0,05	2,10	8,69
0,06	2,10	9,06

Почетокот на интеракциите на SDS со карбомер 940 се случува при пониски концентрации од CMC на сурфактантите и изнесува 2,1 mM. Добиената вредност за CAC е константна и не зависи од концентрацијата на карбомер 940. Наспроти тоа, со зголемување на содржината на карбомер 940 во воден раствор, подрачјето на интеракција се шири, односно PSP расте. Слична појава е забележана при проучување на интеракциите во системите SDS – хидроксипропилметил целулоза. (Sovilj & Petrović, 2006; Silva et al., 2011). Додека PSP линеарно расте со зголемување на концентрацијата на целулоза во растворот, во случајот на карбомер 940 забележан е експоненцијален раст на PSP вредности (слика 3.12.). Потврдено е дека CAC е секогаш пониска од CMC на сурфактантот (Goddard, 2002; Sovilj and Petrović, 2005), што укажува на фактот дека создавањето на комплекс карбомер 940–SDS е фаворизиран процес во однос на создавање на мицелите во присуство на макромолекули.



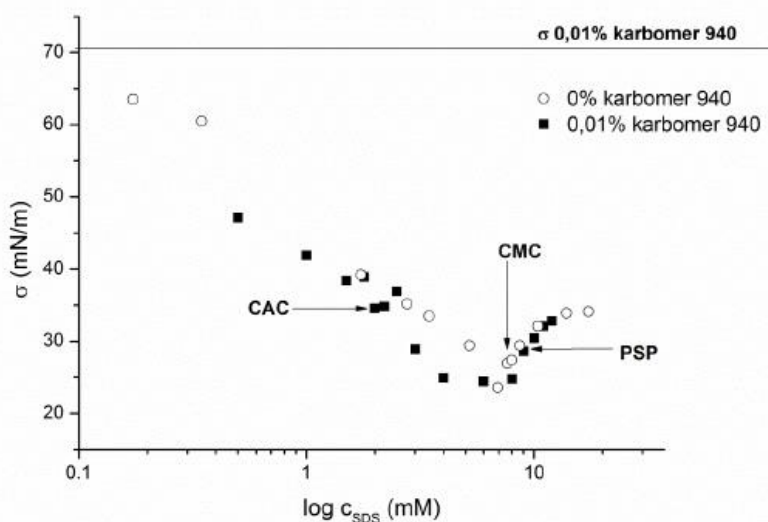
Слика 3.12. Влијание на концентрацијата на полимерот врз PSP вредностите во воден раствор на карбомер 940–SDS (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Тензиометриски методи

Тензиометрискиот метод може успешно да се примени како на јонски, така и на нејонски тензиди и поради тоа е користен за испитување на процесот на мицеларизација на SDS и полисорбат 80 и можните интеракции со карбомер 940. Со зголемување на концентрацијата на тензидите, површинскиот напон на системот значително опаѓа. По достигнување на CMC, граничната површина станува заситена со молекулите на тензидот. Со понатамошно зголемување на присуството на молекулот на ПАМ доаѓа до создавање на нови мицели. Концентрацијата на слободни ПАМ во растворот останува непроменета и понатамошниот пораст на концентрацијата на тензидот нема влијание врз вредноста на површинскиот напон кој останува константен (Patist et al., 2000).

Присуството на нечистотии кои поседуваат површинска активност, може да се одрази на вредноста на површинскиот напон на водениот раствор на тензидот, со што се отежнува одредувањето на CMC (Patist et al., 2000).

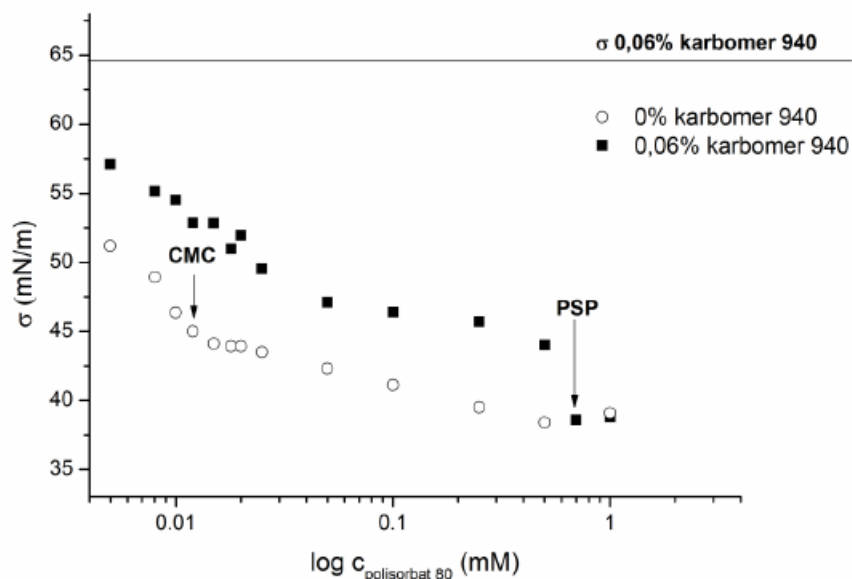
Површинскиот напон на SDS најпрво се намалува, го достигнува својот минимум, а потоа благиот пораст останува релативно непроменет (слика 3.13.). Минимумот на кривата на зависност на површинскиот напон од концентрацијата на ПАМ се објаснува со присуството на онечистувања, како што е додеканол. Додеканолот во однос на SDS покажува поголем афинитет кон површината (Katona et al., 2010). Меѓутоа, автохидролизата на SDS до додеканол не може да се спречи (Song et al., 2013). Присутниот додеканол, дури и во многу ниски концентрации, подобро се адсорбира на граничната површина и го намалува површинскиот напон на растворот при концентрации пониски од CMC (Smith, 1978; Gebhardt et al., 1984; Mysels, 1986; Song et al., 2013). Кога концентрацијата на SDS е доволна за формирање на мицели, додеканолот се раствора и десорбира од површината, што доведува до благо зголемување на вредноста на површинскиот напон (слика 3.13.).



Слика 3.13. Површински напон на водениот раствор на SDS пред и после додавањето на карбомер 940 (0,01 %) (сликата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Зголемувањето на површинскиот напон на растворот на SDS, кој содржи онечистувања, одговара на CMC вредностите на теоретски идеално чистиот SDS. Тензиометриски одредената вредност на CMC изнесува 7,98 mM (0,2301 g/dl).

CMC на нејонскиот тензид, полисорбат 80, одредена е со мерење на површинскиот напон на водените раствори со различни концентрации. Со зголемување на концентрацијата на нејонскиот тензид во растворот, се забележува намалување на површинскиот напон. Експериментално добиената CMC изнесува 0,013 mM (односно 0,0017 g/dL) (слика 3.14.) и е во согласност со публикуваните вредности во литературата кои се добиени со тензиометриски мерења (Haque et al., 1999; Hait & Moulik, 2001; Ćirin et al., 2012; Sovilj et al., 2013).



Слика 3.14. Површински напон на водениот раствор на полисорбат 80 пред и после додавање на карбомер 940 (0,06 %) (сликата е адаптирана од докторската дисертација на Maja Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Површинскиот напон на чистите водени раствори на карбомер 940 со концентрација 0,01–0,1 % благо опаѓа од 70,9 mN/m до 65 mN/m. Со оглед на тоа, карбомер 940 поседува одредена површинска активност поради присуството на хидрофобните делови на макромолекулата. Мерењето на влијанието на тензидите врз површинскиот напон на растворот на карбомер 940 со константни концентрации (0,01; 0,03; 0,06%) на добиената крива покажале слични резултати (слика 3.13. и 3.14.).

Додавање на анјонски тензид, SDS, во раствор на карбомер 940 предизвикува намалување на површинскиот напон. На кривата на зависност на површинскиот напон од концентрацијата на SDS при константна концентрација на карбомер 940, се забележуваат две точки, CAC и PSP (слика 3.13.). Најпрво со додавање на SDS во раствор на карбомер 940, површинскиот напон опаѓа на ист начин како и во растворот на ПАМ. Во системот SDS – карбомер 940 сè додека не се постигне одговарачка концентрација на тензид (CAC) интеракциите не се присутни. По достигнувањето на

Хемија на колоиди

CAC, понатамошниот пораст на концентрацијата на SDS предизвикува значително опаѓање на површинскиот напон како резултат на формирање на комплексот карбомер 940 – SDS. Врзувањето на SDS за карбомер 940 се одвива сè до сатурација на полимерниот синџир на макромолекулите на SDS. После точката на заситување (PSP), понатамошното додавање на SDS не предизвикува промени во вредноста на површинскиот напон во споредба со растворот на чист ПАМ. Поради адсорпцијата на молекулата на полимерот и тензидот на граничната површина, вредноста на површинскиот напон на растворот на карбомер 940 во присуство на SDS е пониска од вредноста за чист SDS. Експериментално добиените CAC и PSP вредности се во согласност со резултатите добиени со кондуктометриски мерења (табела 2).

Во случај на полисорбат 80, присуството на карбомер 940 го зголемува површинскиот напон на водениот раствор во споредба со чистиот тензид. Феноменот за пораст на површинскиот напон се објаснува со присуство на стабилни интеракции на полимерот и нејонскиот тензид (Hansson & Lindman, 1996). Во присуство на константна концентрација на карбомер 940 кривата на зависност на површинскиот напон од концентрацијата на нејонскиот тензид се разликува во однос на растворот на чистиот полисорбат 80. Комплексот карбомер 940 – полисорбат 80 предизвикува промена во обликот на кривата (слика 23). Меѓутоа, CAC вредноста на смесата карбомер 940 – полисорбат 80 не може прецизно да биде одредена поради ниската критична мицеларна концентрација на полисорбат 80 (0,013 mM). Слично SDS и PSP вредностите за полисорбат 80 се зголемуваат со порастот на концентрацијата на карбомер 940 (табела 3.2.).

Табела 3.2. Тензиометриски одредени CAC и PSP вредности на водените раствори на карбомер 940 – SDS/полисорбат 80 (табелата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

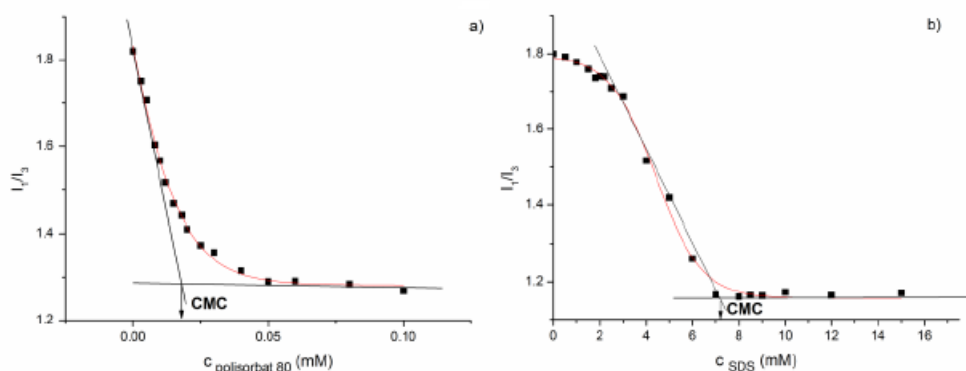
Карбомер 940 (%)	CAC (mM)		PSP (mM)	
	SDS	Полисорбат 80	SDS	Полисорбат 80
0,01	1,99	-	9,13	0,22
0,03	1,99	-	10,06	0,61
0,06	1,99	-	10,51	0,69

❖ Спектрофлуориметрија

Спектрофлуориметриските мерења се погодни за проучување на процесот на мицеларизација и интеракција во системот полимер – тензид (Turro et al., 1984, Panmai et al., 2002; Torrens et al., 2005; Kamboj et al., 2014; Poša et al., 2014). Однесувањето на SDS и полисорбат 80 во воден раствор, како и присуството на карбомер 940 анализирано е со примена на пирен како и хидрофобни проби. Пиренот е многу чувствителен на промени во поларноста и успешно се користи за следење на хидрофилноста на микросредината на агрегати на полимерот и тензидот. Со цел да се анализира оваа појава, експериментите се изведени со примена на константна

Хемија на колоиди

концентрација на пирен од $0,6 \mu\text{M}$, која не влијае врз мерењето (Wilhelm et al., 1991; Gao et al., 2009). Односот на интензитетот на првиот (I_1) и третиот (I_3) емисионен пик на пиренот во функција од концентрацијата на ПАМ, се користи за толкување на однесувањето на тензидот со и без присуство на полимерот. Јасната разлика во однесувањето на нејонскиот и јонскиот тензид е прикажана на слика 3.15. Додавањето на полисорбат 80 предизвикува остар пад на количникот I_1/I_3 . Се претпоставува дека пиренот тежнее да се поврзе со некој вид на премицеларни агрегати на полисорбат 80. Во случај на SDS, забележани се мали промени во односот I_1/I_3 , а потоа нагло намалување како последица на почетокот на процесот на здружување.

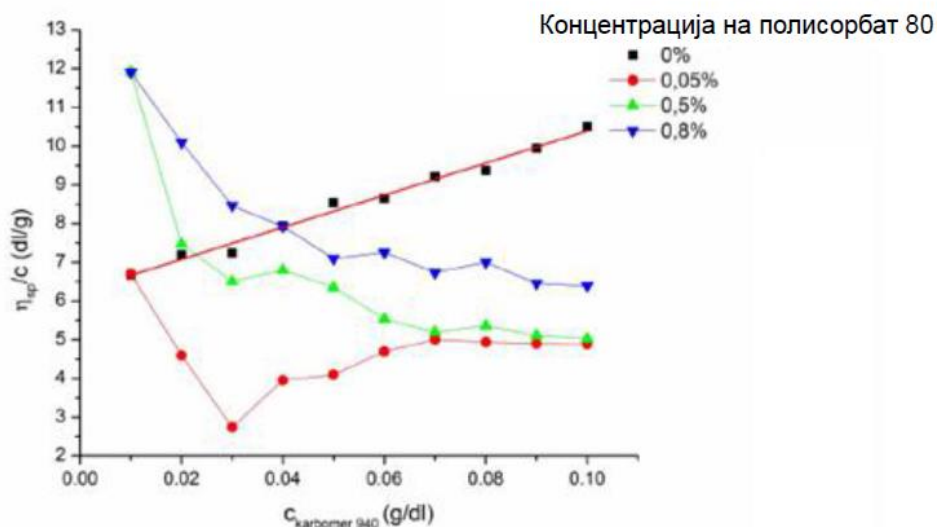


Слика 3.15. Однос од интензитет на првиот (I_1) и третиот (I_3) емисионен пик на пиренот во функција од концентрацијата на (a) полисорбат 80 и (b) SDS (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Мaja Milanović на тема „Uticaј anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Присуството на двата вида на сурфактанти, во концентрации над CMC, нема влијание врз вредноста I_1/I_3 . Количникот од интензитетот на првиот и третиот емисионен пик на пиренот е константен поради вградувањето на молекулата на пиренот во хидрофобните региони на мицелите. Според тоа, CMC како на нејонскиот така и на анјонскиот тензид пресметана е врз основа на пресекот на правата на брзо варирачкиот и константниот дел на кривата. Добиените CMC вредности на полисорбат 80 и SDS изнесуваат 0,018 и 7,21 mM (односно 0,0024 и 0,2079 g/dl) и се во согласност со претходно публикуваните податоци во литературата добиени со примена на спектрофлуориметриски методи (de Martins et al., 2006; Poša et al., 2014). Од сликата 16 може да се забележи дека количникот I_1/I_3 во константниот дел од кривата е понизок во случај на анјонскиот тензид ($I_1/I_3 \approx 1,16$) што укажува на тоа дека мицелите на SDS се покомпактни и содржат незначителна количина на вода, бидејќи содржат повеќе хидрофобни региони.

Промената на поларноста на микросредината во раствор на карбомер 940, со константна концентрација, во функција на концентрацијата на SDS е прикажана на слика 3.16.

Хемија на колоиди

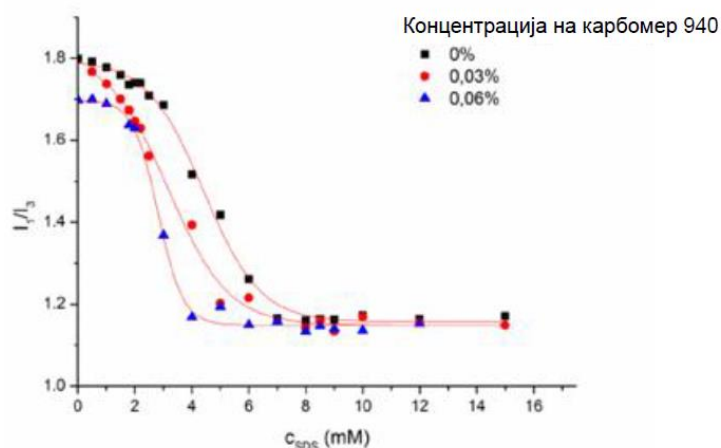


Слика 3.16. Однос од интензитет на првиот (I_1) и третиот (I_3) емисионен пик на пиренот во смеса од карбомер 940 – SDS при константна концентрација на карбомер 940 (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Вредностите I_1/I_3 , дури и во присуство на карбомер 940 во ниска концентрација (0,01 %), пониски се од вредностите на чистите водени раствори на SDS со иста концентрација, што укажува на создавање на асоцијати. Во присуство на карбомер 940, SDS формира асоцијати при концентрација пониска од CMC (7,21 mM). Опаѓањето на вредноста на I_1/I_3 укажува на помала поларност на микросредината околу пиренот. Исто така, со зголемување на концентрацијата на полимерот, хидрофобните агрегати полесно се формираат и константната вредност на I_1/I_3 порано се постигнува.

Со мерење на интензитетот на емисија на пиренот во растворот на карбомер 940 (0,01; 0,03; 0,06 %) во функција од концентрацијата на полисорбат 80 утврдено е дека хидрофобноста на системот незначително се зголемува со присуство на макромолекули. Количникот на емисија на пиренот (I_1/I_3) достигнува константна вредност при ниски концентрации во однос на водениот раствор на полисорбат 80 и со тоа се потврдува интеракцијата во системот полимер – ПАМ. Хидрофобните сегменти во синцирот на карбомер 940 заедно со присутниот карбомер 940 – полисорбат 80 агрегатите се одговорни за пораст на хидрофобноста на системот.

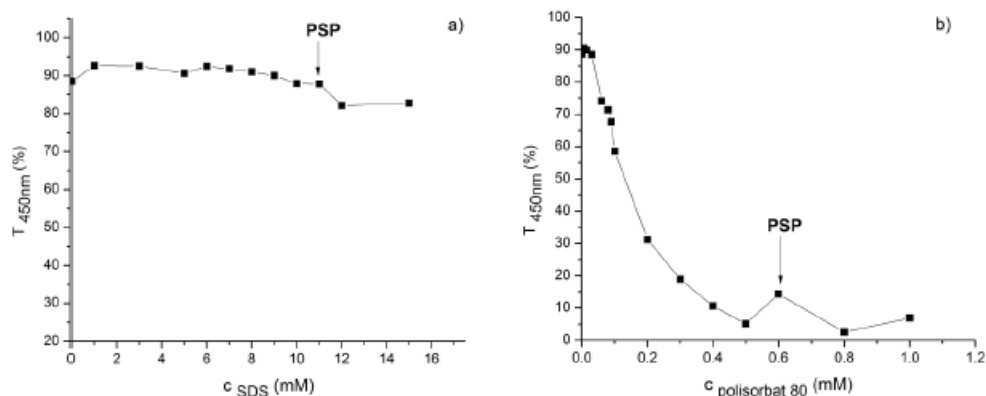
Хемија на колоиди



Слика 3.17. Однос од интензитет на првиот (I_1) и третиот (I_3) емисионен пик на пиренот во смеса од карбомер 940 – полисорбат 80 при константна концентрација на карбомер 940 (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

❖ Спектрофотометрија

При подготовка на смеса од карбомер 940 и тензид забележана е промена на конзистенцијата на растворот на полимерот после додавање на поголемо количество на полисорбат 80. Со мерење на трансмисијата на смесата на 450 nm во однос на дестилирана вода како и слепа проба испитано е влијанието на SDS и полисорбат 80 врз заматеноста на водениот раствор на карбомер 940 (слика 3.18.).



Слика 3.18. Влијание на концентрацијата (a) на SDS и (b) полисорбат 80 на трансмисијата на водениот раствор на карбомер 940 (0,06 %) (графиконот е адаптиран од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

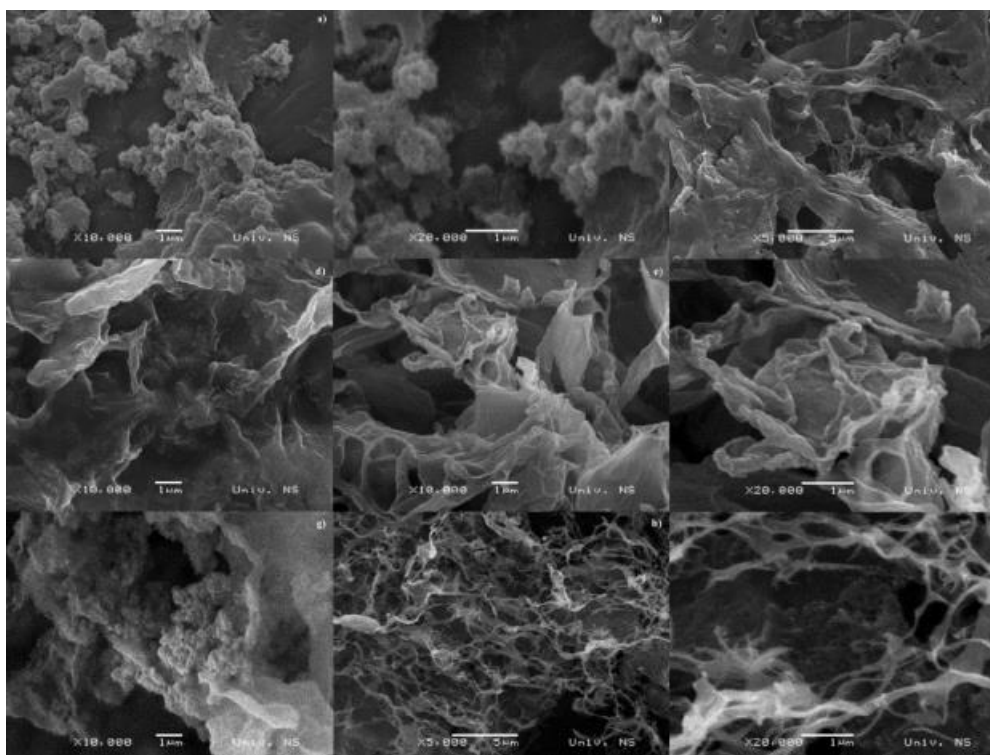
Во присуство на SDS во концентрации повисоки од CMC се забележува благ пад на трансмисијата на смесата на карбомер 940 и SDS. Над PSP вредностите,

Хемија на колоиди

синцирот на карбомер 940 заситен е со сурфактанти и понатамошното додавање на SDS предизвикува пораст на заматеноста на системот. Падот на трансмисијата на растворот SDS – карбомер 940 настанува како резултат на постоење на мицеларните структури на SDS кои, покрај комплексот SDS – карбомер 940, придонесуваат за електростатското одбивање во растворот и поголемата компактност на полимерот. За разлика од релативно бистрите раствори на карбомер 940 и SDS, со испитувањето на системите карбомер 940 – полисорбат 80 забележан е прогресивен пораст на заматеноста, односно намалување на трансмисијата на растворот со зголемување на концентрацијата на ПАМ. Покрај концентрацијата на нејонскиот тензид, поголемата содржина на карбомер 940 влијае врз опаѓањето на процентот на трансмисија на растворот.

❖ Микроструктура

Со испитувањето на оптичките карактеристики на растворите, како и флуоресцентната емисија, потврдено е постоење на интеракции помеѓу карбомер 940 и испитуваните ПАМ. Разликите во микроструктурата на карбомер 940 по додавање на анјонски или нејонски тензид, анализирани се со примена на скенирачка електронска микроскопија (SEM) (слика 3.19.).



Слика 3.19. SEM микрографија на исушени со смрзнување (freeze – dried) водени раствори на карбомер 940 по додавање (a, b) 0% NaOH; (c) 0,15 NaOH; (d) 6 mM SDS; (e,f) 12 mM SDS; (g) 0,008 mM полисорбат 80; (h,i) 0,03 mM полисорбат 80 (сликата е адаптирана од докторската дисертација на Маја Milanović на тема „Uticaj anjonskog i nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“)

Хемија на колоиди

Анализата на микроструктурата на примероците по додавање на SDS, односно полисорбат 80, покажува разлика во структурата во споредба со чистите полимери. Асоцијатите на карбомер 940 со анјонски, односно нејонски тензиди во функција на концентрацијата на SDS/полисорбат 80 се прикажани на сликите 3.19.d-i.

Со споредување на резултатите добиени со SEM микрографија, се воочува дека присуството на полисорбат 80 во многу ниски концентрации, под СМС (слика 3.19.g) не предизвикува промени на ниво на микроструктура. Наспроти тоа, примероците на карбомер 940 и SDS (слика 3.19.d-f) како и карбомер 940 и полисорбат 80 над СМС (слика 3.19.h,i) имаат структури слични на карбомер 940 по неутрализација на натриум хидроксид (слика 3.19.c). Интеракциите со ПАМ водат до промени во конформацијата. Конформационите промени на карбомер 940 предизвикани од присуството на тензиди на ниво на микроструктури дополнително се потврдуваат со постоење на интеракции утврдени со примена на претходните методи.

Хемија на колоиди

4. Површински појави

Површинските појави се од клучно значење во колоидната хемија, а настануваат како последица од дејството на меѓумолекуларните сили на граничните површини на фазите.

Молекулите кои се наоѓаат во меѓусебен допир во граничните површини на фазите влијаат едни врз други со различни сили и предизвикуваат различни појави, како што се површински напон, адсорпција, разливање и квасење.

Под изразот **гранична површина** се подразбира оној граничен слој од едната фаза кој е во допир со крајниот слој на некоја друга фаза. Различните фази во некој повеќефазен систем може да бидат во допир само преку една континуирана гранична површина. Фазите може да бидат и распределени една во друга, па тогаш граничните површини на фазите ориентирани во внатрешноста на дадениот систем се дисконтинуирани и може да заземаат многу голем удел (на пример, дисперзии).

Фазите кои се присутни во еден систем меѓусебно се разликуваат според хемиската и физичката градба и особините, агрегатната состојба, модификациите, енергијата што ја држат и најчесто содржат голем број молекули на дефинирани гранични површини. Бројот на молекули коишто се наоѓаат на граничните површини на фазите е мал во однос на бројот на молекули кои се внатре во самите фази, па така макромолекулите во растворот не би можеле да ги сметаме како посебна фаза за разлика од честичките на колоидните соли и дисперзоидите.

Молекулите во граничната површина на фазата секогаш се во допир со молекулите на некоја друга фаза. Па така, ако се во прашање чисти течности, нивните гранични површини се ориентирани или кон својата парна фаза или кон воздухот во кој делумно има и молекули на испарената течност. Во меѓусебен контакт може да бидат граничните површини на две течни или две цврсти фази, како и течна и цврста фаза, односно цврста и гасовита фаза.

Бидејќи не постои гранична површина меѓу гасовитите фази, реално може да се разликуваат само пет гранични површини помеѓу различните фази и тоа:

1. течна/гасовита;
2. течна/течна;
3. цврста/течна;
4. цврста/гасовита;
5. цврста/цврста.

Во колоидната хемија од поголемо значење се првите три и затоа нив ќе ги разгледаме подетално.

Хемија на колоиди

4.1. Појави на граничната површина течност/гас

Кај чистите течности чиишто гранични површини се ориентирани кон воздухот, односно кон својата парна фаза, се запоставува дејството на гасовитата фаза и на тој начин се подразбираат само површинските појави на дадената течност. Ако течноста многу се меша со воздухот или со некоја друга гасна фаза, дејството на гасовитата фаза не може да се запостави, па мора да се земе предвид дејството на гасовитата фаза на површинските појави на дадената течност.

Течната фаза може да биде некој раствор во кој покрај молекулите на растворувачот се присутни и молекули на растворената супстанција коишто, исто така, доспеваат во граничните површини на фазата и во помала или поголема мера влијаат врз различни површински појави.

Појавите на граничните површини течност/гас би биле предмет на интерес исклучително во рамките на појавите кои се јавуваат на граничните површини на чистите течности и различните раствори кај коишто може да се запостави влијанието на молекулите на гасната фаза (парите на течностите или воздухот). Во тој случај појавите коишто се набљудуваат, на пример површинскиот напон, се последица од меѓусебните интеракции на молекулите на течната фаза.

4.2. Површински напон на течностите

Површинскиот напон на некои течности е директна последица од дејствувањето на меѓумолекуларните сили, па затоа е подобро граничните површини да се прикажуваат во молекуларни соодноси. Ако набљудуваме некоја течна фаза составена од молекули од ист вид, може веднаш да се заклучи дека молекулите во внатрешноста и оние во самата гранична површина не се во иста положба, во однос на нивната енергетска состојба.

Привлечните сили кај молекулите во внатрешноста на течноста меѓусебно се *заситени во целост*, додека кај оние на граничната површина *не се целосно заситени*. На тој начин, молекулите во површинскиот граничен слој поседуваат вишок на енергија која во овој случај се нарекува **слободна површинска енергија**.

Молекулите што се наоѓаат во внатрешноста на течноста енергетски се урамнотезени, бидејќи заемните привлечни сили кај нив дејствуваат од сите страни подеднакво. Резултантната на силите кои дејствуваат врз молекулите во површинскиот слој е насочена кон внатрешноста на течноста и тежнее да ги вовлече молекулите од граничниот слој во внатрешноста на течноста и на тој начин да ја сведе на минимум слободната површина на фазата. Затоа секоја капка течност поради површинските сили тежнее да образува сфера, т.е да заземе што е можно пониска енергетска состојба со тоа што за даден волумен ќе има најмала можна површина.

Обратно, ако во површинскиот слој доаѓаат нови молекули, со што површината во граничниот слој се зголемува, потребна е извесна потрошувачка на енергија. На пример, да замислиме една жичена рамка во облик на правоаголник чијшто еден крај со должина l е поместен во аксијален правец x , така што површината којашто ја

Хемија на колоиди

опфаќа правоаголникот може да се зголеми. Доколку во внатрешноста на рамката се наоѓа мономолекуларен слој во вид на мембрана, со зголемувањето на неговата површина, се зголемува должината l па според тоа со примена на сила F за износ Δx , извршена е работа A којашто е дадена со изразот:

$$A = F \Delta x$$

Силата F мора да ја совлада спротивната сила F' со којашто се раскинува мономолекуларниот слој за да може во него да доспеат нови молекули. Силата F' може да се прикаже преку силата σ која дејствува по единица должина на мембраната l , па според тоа доколку $F' = 2 \sigma l$, и $F = F'$ добиваме:

$$A = F' \Delta x = 2 \sigma l \Delta x$$

каде што l се зема *двојно* поради тоа што силата σ дејствува и од двете страни на мономолекуларниот слој. Производот $2 l \Delta x = \Delta S$, т.е. порастот на површината S , може да се изрази како:

$$\sigma = \frac{A}{\Delta S}$$

Од горната равенка може да се забележи дека освен силата σ којашто е потребна за да се раскине мономолекуларната мембрана по единица должина, исто така, треба да се земе предвид и работата A за да може да се изведат единиците на новата гранична површина. Димензиите σ може да се изразуваат во (N/m) или (J/m²). Величината σ се нарекува **површински напон**. Површинскиот напон е толку поголем колку што се поголеми меѓумолекуларните сили на дадената течност. Затоа поларните течности со јаки меѓумолекуларни сили, како што е на пример водата, имаат висок површински напон, додека неполарните течности, на пример хексан, имаат низок. На 20 °C и на границата со воздухот, површинскиот напон на различните течности изнесува: вода - 72,75 mN/m, глицерол - 63 mN/m, бензен – 28,9 mN/m, бутанол – 24,6 mN/m, етанол – 22,8 mN/m и n-октан – 21,8 mN/m.

Површинскиот напон на течностите зависи од температурата, па така со порастот на температурата површинскиот напон опаѓа. Овој факт лесно можеме да го објасниме, бидејќи со порастот на температурата расте кинетичката енергија на молекулите, а слабеат меѓумолекуларните привлечни (кохезиони) сили кои, во суштина, се и причина за појавата на површинскиот напон. На критичната температура, кога кохезионите сили се сосема ослабени така што молекулите слободно се одвојуваат од течноста, површинскиот напон *исчезнува*. За реални течности, зависноста на површинскиот напон од температурата може да се прикаже со коригираната Етвешова равенка (Loránd Eötvös/ Лоранд Етвеш):

$$\sigma (Mv)^{\frac{2}{3}} = k(T_{kr} - T - a)$$

каде што M е молекуларната маса на молекулите на течноста, v – специфичниот волумен на течноста, T – температура (K), T_{kr} – критична температура, k – константа

Хемија на колоиди

којашто за течностите чии молекули не асоцираат изнесува приближно 2,2. Константата γ има приближна вредност 6 што значи дека површинскиот напон на течноста исчезнува на температура која е за 6 °C пониска од критичната температура.

4.3. Површински напон на растворите

Во граничниот површински слој на чистите течности, ако се запостави присуството на молекулите на воздухот, се наоѓаат само молекули на течноста. Доколку во течноста е растворена некоја супстанција, ситуацијата се менува, бидејќи во површинскиот слој во секој случај ќе бидат присутни и молекули од растворената супстанција. Во зависност од интеракциите со молекулите на растворувачот, молекулите на растворената супстанција ќе се наоѓаат во различни концентрации во внатрешноста и во површинскиот слој и во различна мера ќе влијаат врз површинскиот напон.

Разликите во концентрацијата на растворената супстанција во растворот и во површинскиот слој се последица на тежнеењето на системот да заземе *што е можно пониска енергетска состојба* и во овој случај максимално да ја намали својата слободна површинска енергија. Концентрацијата на растворената супстанција во површинскиот слој во тој случај ќе зависи од тоа дали нејзиното присуство го намалува или го зголемува површинскиот напон.

Ако растворената супстанција го намалува површинскиот напон, тогаш нејзината концентрација ќе биде поголема во површинскиот слој отколку во растворот. Обратно, доколку го зголемува површинскиот напон, нејзината концентрација ќе биде помала во површинскиот слој отколку во растворот.

Натрупувањето на растворената супстанција во граничниот слој на растворот, или воопштено на границата меѓу фазите, се нарекува **адсорпција**.

Адсорпцијата е **позитивна** доколку растворената материја се натрупува во вишок на површината на растворот во однос на концентрацијата во внатрешноста. Адсорпцијата е **негативна** ако површинскиот слој содржи растворена материја во помала концентрација во споредба со внатрешноста на растворот.

За адсорпцијата на растворената материја во површинскиот слој на растворите важи Гибсовото правило коешто гласи: *Доколку додавањето на растворена супстанција го намалува површинскиот напон, тогаш тоа намалување е значително веќе со мала количина на додадена супстанција, а доколку го зголемува, тогаш тоа зголемување ќе биде незначително дури и при големи количини на додадена супстанција.*

Така, на пример, додавањето на 0,1 % Na-олеат го намалува површинскиот напон на водата од 72,8 на 27,2 mN/m, додека пак додавањето на 55 % сахароза го зголемува до 75,7 mN/m.

Намалувањето на површинскиот напон настанува доколку силите меѓу молекулите на растворената супстанција и растворувачот се слаби, па поради малата

Хемија на колоиди

растворливост доволна е сосема мала концентрација на растворена супстанција во растворот за да се достигне нејзина голема концентрација во површинскиот слој, а со тоа и големо снижување на површинскиот напон. Кога растворената супстанција го зголемува површинскиот напон, потребна е голема концентрација на растворената супстанција за да се совлада отпорот на површината и тежнеењето за снижување на површинската енергија. За да се внесат во површинскиот слој молекулите на растворената супстанција којашто го зголемува површинскиот напон, потребна е поголема работа отколку за внесување на молекулите на растворувачот, бидејќи силите на заемното дејство меѓу молекулите на растворената материја и растворувачот се поголеми. Во површината значи полесно влегуваат оние молекули од растворот коишто во помала мера ја зголемуваат слободната површинска енергија отколку оние кои во поголема мера ја снижуваат.

Супстанциите кои значително го намалуваат површинскиот напон се нарекуваат **површински активни**, а оние кои го зголемуваат **површински неактивни**.

Површински активните материји имаат „*двофилна*“ градба, па така во својот состав имаат два вида на хемиски групи – едни кои имаат афинитет кон молекулите на растворувачот и други кои немаат афинитет, па така во ограничена мера стапуваат во интеракции со молекулите на растворувачот. Тоа се во суштина мицеларни колоиди кои во внатрешноста на молекулата содржат поларни и неполарни групи.

Доколку станува збор за водата како растворувач (што е најчест случај), површински активни се, главно, органските материји како што се аледихиди, алкохоли, естри, амини, терпени, лецитини, камфор, масни киселини, соли на масни киселини и детергенти.

Врз површинската активност влијае уделот на поларниот и неполарниот дел во молекулата. Со зголемување на уделот на јаглеводородниот дел расте и хидрофобниот дел на молекулата, па овие делови посилно се истиснати од водата, што предизвикува зголемување на концентрацијата и позитивна адсорпција на молекулите на масните киселини во површинскиот слој и намалување на површинскиот напон на растворот. Површинскиот напон на водата најмалку го намалуваат: мравјата киселина, потоа оцетната и пропионската киселина, поголемо намалување предизвикува бутерната киселина, а уште поголемо валеријанската киселина, односно киселини кои во својот состав имаат поларни групи.

Во водата површински неактивни се неоргански киселини, бази и соли, како и органските материји кои во својот состав содржат голем број поларни групи како што се глицерол, сахароза и моносахаридите кои се целосно солватирани.

4.3.1. Зависност на површинскиот напон од концентрацијата на растворот

При промена на концентрацијата, површинскиот напон на растворите може различно да се менува во зависност од хемискиот состав на растворената супстанција. Кај некои раствори површинскиот напон зависи од времето, па често е потребно пред повторувања на мерењата да се обнови површината, т.е. чекаме да се воспостави рамнотежна состојба помеѓу концентрацијата на растворената супстанција

Хемија на колоиди

во површинскиот слој и во внатрешноста на растворот. Промената на површинскиот напон со текот на времето може да биде и последица на промена во структурата на растворената супстанција, како што е тоа случај со глобуларните протеини кои во површинскиот слој може полесно да денатурираат.

Проблемот во одредувањето на зависноста на површинскиот напон и адсорпцијата од концентрацијата на растворената супстанција, теоретски ги истражувале различни автори како Гибс (Gibbs), Ленгмур (Lengmuir) и други. Ние ќе ги разгледаме теоретските равенки на Гибс и на Ленгмур.

Гибсова равенка за адсорпцијата. Да замислиме еден раствор со волумен $V(\text{m}^3)$ во кој се наоѓаат растворени n молекули на некоја површински активна материја, така што моларната концентрација на таа материја е $c = \frac{n}{V}$ (mol/m^3). Ако слободната површина на растворот е $S(\text{m}^2)$ и ако вишокот на растворена материја во граничниот слој е 1 мол, тогаш тој вишок на единица површина изнесува $\Gamma = 1/S$ (mol/m^2), па оттаму следува $S = \frac{1}{\Gamma}$. Ако сега замислиме да пренесеме од растворот во граничниот слој со површина S извесна мала количина на растворена материја, така што површинскиот напон ќе се промени за $d\sigma$, тогаш со тоа се извршени два вида на работа: работа за зголемување на слободната енергија на растворот при константна површина S , којашто изнесува $A_s = Sd\sigma = \frac{d\sigma}{\Gamma}$, и работа спротивна на осмотските сили при константен волумен која изнесува $A_{\text{osm}} = -Vd\Pi$ и кој е негативен, бидејќи тежнее да го врати вишокот на адсорбирани молекули од површината, па се одвива во правец од место со повисока кон место со пониска енергија ($d\Pi < 0$). Кога осмотските и површинските сили се во рамнотежа, овие две работи се еднакви, т.е. $A_s = A_{\text{osm}}$, и според тоа ја добиваме равенката:

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = -Vd\Pi$$

Според Вант Хоф (Van't Hoff), осмотскиот притисок на 1 мол растворена материја е $\Pi V = RT$ и $V = \frac{RT}{\Pi}$ што дава:

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = - \frac{RT}{\Pi} d\Pi = - \frac{RT}{c} dc$$

Бидејќи $\Pi = RTc$ и $d\Pi = RTdc$ Гибсовата равенка за адсорпција се пишува во облик:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

Хемија на колоиди

каде што Γ е адсорпција, т.е. вишок на растворена материја во површинскиот слој во (mol/m^2), c - концентрација на растворената супстанција во растворот во (mol/m^3) и σ – површински напон на растворот во (N/m). Кога ќе изведеме интеграл од претходната равенка, се добива равенка за површинскиот напон на растворот со концентрација c :

$$\sigma = - \Gamma RT \ln c + \text{константа}$$

т.е. дека површинскиот напон е логаритамска функција од концентрацијата на растворот. Од Гибсовата равенка, исто така, се гледа дека адсорпцијата е позитивна ($\Gamma > 0$) ако растворената материја го намалува површинскиот напон на растворот, т.е.

ако $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, како и обратно.

Величината $g = - \frac{d\sigma}{dc}$ (Nm^2/mol) се означува со g , а се нарекува површинска активност и служи како мерило за површинската активност на некоја супстанција. Nm^2/mol е единица којашто се нарекува **гибс**. Гибсовата равенка тогаш може да се напише и во облик:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} g$$

И тогаш се гледа дека адсорпцијата Γ е пропорционална со површинската активност и концентрацијата при константна температура.

Гибсовата равенка е од големо теоретско и практично значење, меѓутоа важи само за ниски концентрации (помали од критична мицеларна концентрација КМК).

Ленгмурова равенка

Оваа равенка е изведена за гранична површина цврсто/гас, но има општо значење и наоѓа примена при одредувањето на зависноста на адсорпцијата од концентрацијата и во другите гранични површини.

Ако една молекула на адсорбат има површина на пресекот $A_0(\text{m}^2)$, тогаш n молекули ќе заземаат површина од $A_0 n(\text{m}^2)$. Ако n е бројот на молекулите адсорбирани на површина од 1 m^2 , тогаш остатокот од површината којашто не е окупирана со молекулите на адсорбатот изнесува $(1 - A_0 n)$.

Ако процесот на адсорпција се разгледува како резултанта на два спротивни процеси – адсорпција и десорпција – тогаш износот на адсорпцијата може да се пресмета од рамнотежната состојба, кога брзините на адсорпција и десорпција се еднакви.

Брзината на адсорпцијата V_{ads} , со којашто молекулите преоѓаат од растворот во површинскиот слој, е пропорционална на слободната неокупирана површина и моларната концентрација $c(\text{mol}/\text{m}^2)$ на молекулите на адсорбатот во растворот:

Хемија на колоиди

$$V_{ads} = k_{ads} c(1 - A_0 n)$$

Брзината на десорпција, т.е. преминот на веќе адсорбираните молекули од површинскиот слој во растворот, е сразмерна со површината којашто ја заземаат n молекулите во граничниот слој, па така V_{des} може да се прикаже:

$$V_{des} = K_{des} A_0 n$$

K_{ads} и K_{des} се константи на брзините на повратните процеси. Во состојба на рамнотежа кога $V_{ads} = V_{des}$, претходните равенки по изедначувањето даваат:

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}} = K = \frac{A_0 n}{c(1 - A_0 n)}$$

односно:

$$A_0 n = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Ако на единица површина има адсорбирано n молекули, тогаш бројот на молекули адсорбирани по единици на таа површина, или адсорпција изнесува: $\Gamma = \frac{n}{N_A}$ (mol/m²), а $n = \Gamma N_A$.

Во случајот со граничните површини, кога целата површина е окупирана со молекули на адсорбат така што на неа се образува мономолекуларен слој, $\Gamma = \Gamma_{max}$ и $n = n_{max}$, па и $n = \Gamma_{max} N_A$. Бидејќи во тој случај $A_0 n_{max} = 1$:

$$A_0 = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A}$$

Кога ќе ги замениме вредностите од претходните две равенки се добива Ленгмуровата равенка:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

каде што K е константа на адсорпционо-десорпциониот процес, а Γ_{max} – максимална адсорпција кога целата гранична површина е окупирана со молекули на растворената супстанција.

Оваа равенка има една асимптота којашто се добива при граничен услов кога $c \rightarrow \infty$, т.е. кога $Kc \gg 1$ и $\Gamma = \Gamma_{max}$. При другиот граничен услов, т.е. кога $Kc \ll 1$, се добива линеарна зависност на адсорпцијата од концентрацијата, т.е. се добива дека при многу мали концентрации изнесува:

$$\Gamma = \Gamma_{max} Kc$$

Хемија на колоиди

Ленгмуровата и Гибсовата адсорпциона изотерма може да се доведат во меѓусебна врска и да се одреди *зависноста на површинскиот напон од концентрацијата на растворена ПАМ*.

Кога Гибсовата и Ленгмуровата равенка ќе се изедначат, па потоа се изведе интеграл (под услов при концентрација с површинскиот напон да е еднаков на σ , а при $c=0$ површинскиот напон е σ_0) се добива дека:

$$\sigma - \sigma_0 = \Gamma_{\max} RT \ln(1 + Kc)$$

4.3.2. Нерастворливи мономолекуларни филмови

Молекулите на растворената супстанција кои стасале до граничната површина образуваат слој со дебелина на една молекула поради што тој го добил името **монослој** или **мономолекуларен филм**. Филмовите образувани на овој начин со адсорпција од растворот се нарекуваат **растворливи филмови** или **растворливи монослојеви**.

Постојат и **нерастворливи филмови** кои не настануваат со адсорпција од растворот туку со нанесување многу мало количество на некоја супстанција на површината на течна фаза која се шири по површината, но не се во динамичка рамнотежа со внатрешната течност (на пример, вода) и во неа практично не се раствора. Тоа се супстанции кои не се раствораат во вода, но имаат мала поларност што им овозможува извесно меѓусебно дејство со молекулите на вода во граничната површина. Неполарните делови на овие молекули се ориентирани над водената фаза, односно во гасно-парна фаза. Такви супстанции се, на пример, виши масни киселини, виши алкохоли, протеини, липиди, силикони и некои полимери. Многу од овие соединенија може да образуваат монослој дури и кога се наоѓаат во цврста состојба (најпрво се раствораат во лесно испарлива течност, растворот се нанесува на површината на водената фаза и се чека да испарат молекулите на употребениот растворувач).

Во зависност од големината на површината која стои на располагање на поединечните молекули што го прават монослојот, филмовите може да се најдат во три различни состојби: може да бидат гасовити, да се движат слободно, да сочинуваат експандирана или кондензирана течност или да формираат цврст филм.

Ако површината е релативно голема, тогаш тие слободно се движат судирајќи се со молекулите на растворувачот, но и меѓусебно. Молекулите на површината на течната фаза, исто така, создаваат притисок кој се вика површински притисок, се означува со F , а негова единица е исто како и кај површинскиот напон N/m . Разликата на површинскиот напон на чиста вода и површината покриена со монослој е право пропорционална со површинскиот притисок така што:

$$F = \sigma_0 - \sigma$$

Хемија на колоиди

Ако површината која ја зазема еден мол дводимензионален гас ја означиме со A (m^2/mol), тогаш адсорпцијата $\Gamma=1/A$ па со замена од претходната формула се добива израз за состојбата на молекулите во површинскиот филм:

$$FA=RT$$

Изразот се разликува од изразот за идеален гас само по тоа што наместо волумен од гас се користи израз за површина, а наместо тродимензионален, дводимензионален притисок F . Оваа равенка важи во идеални услови кога нема заемно дејство на молекулите во меѓуслојот. Во реални услови ова дејство постои и, според тоа, претходниот израз мора да се коригира:

$$F(A - A_0) = RT$$

каде што A_0 е минимална површина која ја зазема една молекула, т.е. површина која не може да ја заземе друга молекула, бидејќи веќе е окупирана со некоја молекула.

Површинскиот притисок на нерастворливите филмови може да се мери експериментално со помош на површинска вага. Во плиток простран правоаголен сад со голема површина се става течност (вода). На површината на садот, односно на течната фаза, се наоѓаат две прегради од кои едната е подвижна, а другата е поврзана со систем за мерење кој мери притисок што го создаваат молекулите од монослојот. Притисокот создаден на преградата со мерен систем P_m се преобразува во електричен сигнал и се пренесува на еден X-Y пишувач. Со поместување на подвижната преграда може да се намалува или да се зголемува површината меѓу двете прегради на која е нанесен мономолекуларен филм. Надвор од мерната преграда се наоѓа чиста површина, течност, и се мери разликата меѓу површинскиот напон на чистата површина и површината покриена со филмот.

На почетокот на компресијата, додека молекулите имаат доволно простор на располагање, притисокот останува константен, а потоа постепено расте додека гасот во површината станува позбиен. Кога молекулите се доволно збиени почнуваат да се кондензираат и постепено преминуваат во експандирана течна состојба. Тоа се одвива без зголемување на површинскиот притисок. Во следната фаза на компресија доаѓа до фазен премин кој означува трансформација на експандирана во кондензирана течност, а потоа настанува фаза која се нарекува „четка“ со максимално ориентирани исправени и збиени молекули. Површината која ја зазема една молекула во таа фаза претставува минимална површина A_0 . Со понатамошно намалување на површината се руши дводимензионалниот филм со што се формира течен волумен од дадената материја која веќе не дава отпор.

4.4. Појави на граничните површини течност/течност

Доколку две течни фази кои меѓусебно не се мешаат дојдат во допир, помеѓу молекулите на површината на двете фази ќе се јават различни заемни дејства. На молекулите на крајниот слој на една фаза не дејствуваат само привлечните сили кон истородните молекули од внатрешната фаза (кохезиони) туку и привлечните сили на соседната фаза со која се во допир (адхезиони). Молекулите на двете фази кои се во

Хемија на колоиди

контакт образуваат граничен слој со одредени димензии (1-10 nm) во кој има молекули од двете фази во различна положба во однос на молекулите од чистите фази.

За разлика од досегашните излагања за гранични површини помеѓу течна и гасна фаза, се зборуваше за граничната површина на течната фаза. Во овој случај, кога станува збор за две течни фази и формирање на граничен слој во кој влегуваат молекули од двете фази, напонот кој се јавува како последица на дејството меѓу молекулите од граничниот слој се нарекува **меѓуповршински напон** или **меѓуфазен напон**.

Ако како пример се земат две течности кои не се мешаат (на пример, вода и масло) од кои површината на едната фаза може да се смета како почиста од молекулите на другата фаза, тогаш на молекулите во граничниот слој дејствуваат четири вида сили и тоа: кохезиони сили помеѓу молекулите на вода, кохезиони сили помеѓу молекулите на масло, адхезиони сили на молекулите на масло кои дејствуваат на молекулите на вода и адхезиони сили на молекулите на вода кои дејствуваат на молекулите на масло. Кохезионите и адхезионите сили кои дејствуваат на молекулите во граничниот слој се секундарни (на пример, водородни врски, Вандервалсови сили, сили на привлекување на постојан или индуциран дипол), а помеѓу истородните молекули може да дејствуваат повеќе видови сили. Така, помеѓу молекулите на водата дејствуваат сили кои потекнуваат од дејството на перманентниот дипол и од Лондонови дисперзиони сили, па може да се смета дека површинскиот напон на водата е збир од овие две сили:

$$\sigma_v = \sigma_v^H + \sigma_v^L$$

каде што σ_v^H е површински напон на водата кој потекнува од водородните врски, а σ_v^L е напон кој потекнува од Лондоновите дисперзиони сили.

Бидејќи молекулите на маслото немаат поларни групи, нивниот површински напон е последица од дејството само на Лондонови сили па може да се каже дека:

$$\sigma_m = \sigma_m^L$$

односно дека привлечните сили меѓу молекулите на маслото и водата потекнуваат само од Лондоновите сили и, според Фаукс, претставуваат геометриска средина на лондонски дисперзиони сили на водата и маслото. На тој начин силата на привлекување меѓу молекулите на водата и маслото (и обратно) е еднаква на изразот:

$$\sqrt{\sigma_v^L \sigma_m^L} = \sqrt{\sigma_m^L \sigma_m}$$

Во граничниот слој на маслото и водата дејствуваат сите претходно наведени сили па резултирачкиот напон во граничната површина меѓу двете фази ќе биде еднаков на збирот на нивните поединечни напони така што:

Хемија на колоиди

$$\sigma_{v/m} = \sigma_v + \sigma_m$$

Меѓуповршинскиот напон може да се мери експериментално на ист начин како и површинскиот напон на чистите течности. Така, на пример, ако се мери со метод на прстен се одредува силата на раскинување на мембраната која е формирана од граничниот слој на двете фази.

Антоновото правило гласи дека површинскиот напон помеѓу две течности кои меѓусебно се мешаат во ограничен однос е еднаков на разликата од површинските напони на двете течности кога граничната површина им се наоѓа во рамнотежна сосотјба:

$$\sigma_{v/m} = \sigma_v - \sigma_m$$

4.4.1. Влијание на растворените материи врз меѓуповршинскиот напон течност/течност

Врз овој напон, освен меѓусебната растворливост, влијае и присуството на различни растворени материи во поединечните фази (обично во водата). Во зависност од видот на растворените супстанции во водата, меѓуфазниот напон вода/масло различно ќе се однесува. Ако се тоа материи кои незначително влијаат врз површинскиот напон на водата, тие имаат мало влијание и врз меѓуповршинскиот напон. Меѓутоа, ако станува збор за некоја површински активна материја која многу го намалува напонот на водата, тогаш напонот вода/масло станува толку мал што речиси се губи (под 10-3 mN/m).

4.5. Работа на адхезија – разлевање

Појавите на граничните површини помеѓу две фази и односот на силите кои дејствуваат меѓу нив може да се набљудуваат преку работата на адхезијата, односно кохезија која е потребно да се вложи за да се формираат нови површини. Ако се замисли еден цилиндер чиј напречен пресек има единица површина cm^2 или m^2 и со некој пресек со површина S и ако тој цилиндер се подели на два дела, тогаш се создаваат две нови површини. Потрошената работа која во случај на хомогена течност се нарекува работа на кохезија ќе биде:

$$A_K = 2\sigma_1$$

ако σ_1 е површински напон на течноста 1 и $S=1$

Доколку истиот цилиндер се исполни со две течности кои меѓусебно не се мешаат и се изврши истата операција на нивната гранична површина, работата потрошена во овој случај се нарекува работа на кохезија и се добива со изразот:

$$A_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$$

Хемија на колоиди

Ова се нарекува равенка на Дупре и со нејзина помош со мерење на површинскиот напон може да се одреди силата на адхезијата меѓу две течности.

4.5.1. Разлевање

Работата на кохезијата и работата на адхезијата го одредуваат заемното дејство и односот на двете течности при нивен допир. Ако на површината на едната течност нанесеме капка од другата течност која е полесна и не се меша со првата, може да настанат два случаи:

- капката се разлева по површината на течноста и целосно ја прекрива;
- капката не се разлева и останува на површината во вид на поголема или помала леќа.

Под изразот разлевање се подразбира ширење на едната течност на доволно голема површина на друга течност така што течноста која се разлева формира мономолекуларен слој. До разлевање може да дојде само доколку работата на адхезија е поголема од работата на кохезија. Разликата помеѓу работата на адхезија и работата на кохезија се нарекува коефициент на разлевање или напон на разлевање:

$$K_r = A_a - A_k = (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}) - 2\sigma_2 = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{1,2})$$

каде што σ_1 е површински напон на течноста која се разлева.

4.6. Појави на граничната површина цврсто/течно

Појавите кои се одвиваат на граничната површина на цврсти тела и течности се од големо значење за колоидната хемија, особено ако се земе предвид дека во течната фаза може да бидат присутни различни материи како што се растворени органски и неоргански молекули, јони како и различни колоидни честички. Од меѓусебните дејства на граничната површина цврсто/течно зависат појави кои се од големо практично значење како што се натопување, образување филмови, адсорпција на различни материи од раствор, адсорпција на јони и измена на јони, преципитација и друго. Во текстот подолу ќе бидат разгледани појавите на натопување, адсорпција од раствор и адсорпциона измена на јони.

4.6.1. Натопување

Слично на појавата на разлевање, која настанува како последица од дејството на меѓумолекуларните сили кај две течни фази, може да се набљудува и појавата на натопување која се однесува на меѓусебното дејство на молекулите во граничниот слој на цврсто тело и некоја течност.

Во граничната површина на течност и цврсто тело дејствуваат три карактеристични сили кои го одредуваат однесувањето на капка течност на површина на цврсто тело.

Површинскиот напон на граничната површина на цврстото тело и воздухот, ги привлекува молекулите на течноста со сила на адхезија и тежнее да ја разлие капката

Хемија на колоиди

течноста за да се покрие цврстата површина. Напонот на граничната површина на цврстото тело и течноста се спротивставува на ова тежнеење, бидејќи дејствува во спротивна насока. Површинскиот напон на границата течност/воздух претставува третата компонента која дејствува тангентално на површината на капката и тежнее да ја одржи во сферен облик. Оваа сила може да се раздели на две компоненти (вертикална и хоризонтална), а вертикалната компонента може да се запостави така што преостанува дејствувањето на хоризонталната компонента. Во случај на рамнотежа за конечна вредност на аголот, може да се постави равенката:

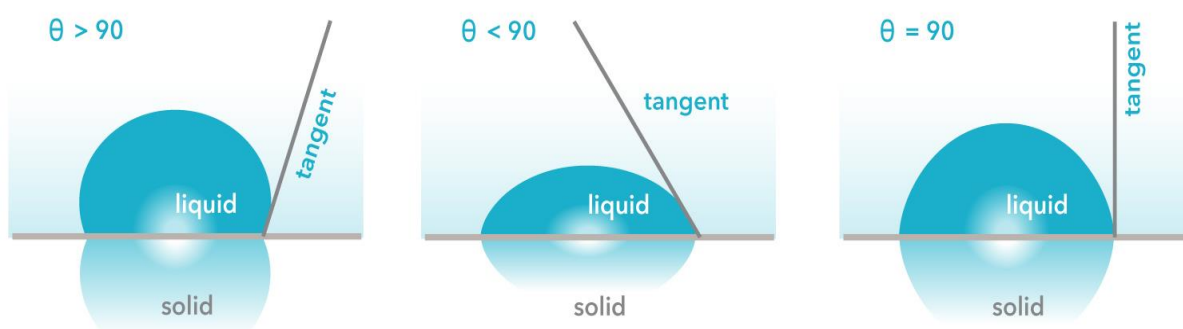
$$\sigma_T \cos \theta = \sigma_{\text{ц}} - \sigma_{\text{ц/т}}$$

или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ц}} - \sigma_{\text{ц/т}}}{\sigma_T}$$

која се нарекува Јунгова равенка. Аголот θ се нарекува агол на натопување или контактен агол и претставува мерка за интензитетот на натопување на цврстата површина и течноста. Цврстото тело се натопува ако $\theta > 90$, а кога $\theta < 90$ тогаш не се натопува. Ако аголот на натопување е еднаков на 0 , тогаш натопувањето е целосно и течноста ја прекрива целата површина на цврстото тело, т.е. се шири по неа.

Аголот на натопување зависи од природата на цврстото тело и течноста и за ист пар супстанции е константна вредност без разлика на големината, обликот или положбата на цврстото тело. Кај реалните системи аголот не надминува 150 степени и обично е помал (слика 13).



Слика 4.1. Агол на натопување

4.6.2. Капиларни појави

Непосредна последица од натопувањето на цврстото тело и течност се различни капиларни појави. Во зависност од тоа дали дадената течност ги натопува ѕидовите на капиларите или не ги натопува, може да настанат две појави:

Хемија на колоиди

- течноста во капиларите се крева над нивото на течноста во садот ако сидовите на капиларите се натопуваат со дадената течност (пример: систем вода/стакло), а настанатиот менискус е вдлабнат;
- нивото на течноста во капиларите е пониска од онаа во садот, а добиениот менискус е испапчен ако системот не се натопува (пример: стакло и жива).

Појавата на капиларност овозможува мерење на површинскиот напон на течноста, бидејќи висината на столбот од течноста издигната во капиларите зависи од површинските сили кои дејствуваат. Силата F која го одржува столбот од течност во капиларите на висина h е правопропорционална со површинскиот напон на течноста, должината на која дејствува и $\cos \theta$ така што:

$$F = 2 r \pi \sigma_T \cos \theta$$

4.7. Адсорпција од растворот на граничната површина цврсто/течно

Површините на цврстите тела може да врзуваат молекули на различни супстанции од соседните гасовити или течни фази. Ако станува збор за гранична површина на цврста и течна фаза која содржи повеќе компоненти (на пример, некој раствор), ќе дојде до различна адсорпција на поединечните компоненти, во зависност од меѓусебните дејства на молекулите од течната и цврстата фаза.

Цврстата фаза обично е распределена во вид на fino дисперзирани честички така што има многу голема површина на која може да се налепуваат значајни количества на некои компоненти присутни во течната фаза. И овде адсорпцијата на одделните компоненти може да биде позитивна или негативна во зависност од тоа дали се наоѓаат во вишок во граничниот слој цврсто/течноста или во течноста. Кај fino дисперзираните честички на цврста фаза треба да се разликува појавата на слепување на молекули од течната фаза само во граничниот слој, т.е. појава на адсорпција и појава на собирање на молекули во внатрешноста на цврстата фаза која се нарекува апсорпција. Ако се присутни и двете појави се користи изразот **адсорпција**.

Супстанцијата која се адсорбира се нарекува **адсорбант**, додека материјата која има способност да адсорбира се вика **адсорбенс** или **адсорбент**. Во зависност од видот на адсорбантот, може да се разликуваат различни видови адсорпција како што се адсорпција на неелектролити или молекуларна адсорпција, адсорпција на електролити или јони и адсорпција на макромолекуларни материји.

Теоретски, тешко е адсорпцијата да се третира, бидејќи покрај концентрацијата, температурата, површинскиот напон и големината на површината, врз адсорпцијата влијаат и такви величини кои не можат квантитативно да се изразат како што е, на пример, обликот на честичката, капиларноста и друго.

Гибсовата и Лангмуровата равенка овде може да се применат, но само во ограничени случаи и при мали концентрации на растворените материји. Затоа кај адсорпцијата значајна е Фројндлиховата равенка која гласи:

Хемија на колоиди

$$\frac{a}{m} = k C^n$$

Силите на адсорпција (адсорпциони сили) дејствуваат меѓу молекулите или атомите во растворот и цврстата фаза и може да бидат:

- физички сили на адсорпција, со краток опсег, во кои најчесто спаѓаат водородни врски, кохезиони Вандервалсови или дисперзиони Лондонови сили, привлекување со постојан и индуктиран дипол;
- хемиски сили на адсорпција кои може да бидат последица од образување на ковалентни врски помеѓу молекулите на цврстата и течната фаза или образување врски од јонски карактер (валентни врски).

Според видот и јачината на врската, разликуваме физичка адсорпција која е предизвикана од слаби физички сили и хемисорпција или хемиска адсорпција која се образува во граничниот слој на некое хемиско соединение, помеѓу молекулите на адсорбенсот и адсорбентот. Карактеристика на хемисорпцијата е присуството на специфични хемиски групи, големо количество на ослободена топлина и неповратност на процесот.

Кај адсорпцијата значајна е хемиската градба на адсорбенсот и адсорбентот. Кај хемисорпцијата посебно влијание има присуството на специфични хемиски групи кои може меѓусебно хемиски да реагираат, додека кај физичката адсорпција важна е хемиската сличност на молекулите на адсорбенсот и адсорбентот. Така, активниот јаглен подобро адсорбира органски материи од молекули вода, додека материја која во својата градба има поларна група, како на пример скроб, подобро адсорбираат вода и поларни материи.

Адсорпционата способност на некој адсорбенс зависи и од неговата специфична површина, така што со зголемување на површината расте и способноста за адсорпција. Врз адсорпцијата влијае и обликот на честичките на адсорбенсот, бидејќи адсорпцијата се одвива во најголема мера на нерамни површини и на рабовите, а помалку на мазни површини.

Со оглед на тоа дека адсорпцијата зависи од специфичната површина на честичките, таа зависи и од големината и распоредот на честичките како и нивната порозност. Кај порозните адсорбенси се разликуваат макропори помеѓу одделни помалку или повеќе синтерувани зрна адсорбенс и микропори во внатрешноста на самите зрна.

Непорозните адсорбенси кои немаат пори во внатрешноста на зрната имаат специфична површина од 1 до 100 m²/g и овде спаѓаат, на пример, целулозата, скробот и разни оксиди и соли, обична графитна чад, бел чад (фин прашок SiO₂) или аеросоли. Овие прашести материи се користат не само како адсорбенси туку може да служат и како полначи, пигменти, катализатори и др.

Хемија на колоиди

Порозните адсорбенси имаат поголема специфична површина (100-1000 m²/g) и обично настануваат со синтерување на фини кристали, како на пример силикатен гел кој се добива со кисела хидролиза од Na-силикат, алумогел, активен јаглен и др.

4.7.1. Топлина на адсорпција (адсорбирачка топлина)

Процесот на адсорпција е проследен со ослободување на топлина. Се разликува интегрална и диференцијална адсорпциона топлина, бидејќи количеството на ослободената топлина зависи и од количеството на веќе сврзаниот адсорбант.

Интегрална адсорбирачка топлина е вкупното количество на ослободена топлина пресметана на 1g адсорбенс:

$$Q_{\text{int}} = \frac{Q}{m}$$

каде што Q е вкупното количество ослободена топлина изразена во (J) при адсорпција на m (g) адсорбенс, па Q_{int} се изразува во единици (J/g).

Диференцијална адсорбирачка топлина е прираст на количество топлина при врзување на мала количина адсорбант.

$$Q_{\text{dif}} = \frac{dQ}{da}$$

изразена во единици (J/mol).

Интегралната топлина расте со порастот на количеството на адсорбирана материја додека диференцијалната топлина опаѓа.

Најголемо количество топлина се ослободува при адсорпција на првите количества адсорбат, а потоа опаѓа така што адсорбирачката топлина при последните молекули на адсорбат не се разликува многу од топлината на кондензација. Според тоа, може да се земе дека ослободувањето енергија при процесот на адсорпција потекнува од два извора: од топлината ослободена при заситување на привлечните сили на адсорбенсот и адсорбатот (адхезиони) и топлина ослободена при кондензација на молекулите на адсорбатот (заситувачки кохезиони сили).

4.7.2. Молекуларна адсорпција од растворите на површината цврсто/течно

Доколку адсорбентот е некоја нејонска материја, тогаш станува збор за нејонска или молекуларна адсорпција. Молекулите на растворената материја и растворувачот во состојба на рамнотежа се со различна концентрација и со различен меѓусебен однос во растворот и граничната површина цврсто/течно која зависи од видот и од концентрацијата на растворената материја, како и од температурата. Оваа зависност во некои случаи може да се прикаже со веќе споменатите адсорпциони изотерми. Меѓутоа, кај реалните системи доаѓа до различни отстапувања од математичките изрази, па карактеристичното однесување на дадениот систем може да се прикаже само експериментално со одредени дијаграми.

Хемија на колоиди

Адсорпцијата од растворот е толку поголема колку што е послаба врската помеѓу молекулите од растворувачот и растворената материја. Така, адсорпцијата на органските материји расте со зголемувањето на неполарниот дел на молекулите од хомологната серија (на пример, масни киселини).

При адсорпцијата од растворот резултатите обично се изразуваат преку моларната концентрација на адсорбантот *пред* и *по* адсорпцијата.

$$a = \frac{(c_0 - c)V_0}{m}$$

каде што V_0 е волумен на растворот, a е специфична адсорпција, т.е. износ на адсорпција во молови во единица маса адсорбенс и m е масата на адсорбенсот.

Адсорпцијата од растворот се користи за отстранување на одделни компоненти од растворот врз основа на разликата во способноста за адсорпција (т.н. селективна адсорпција). Од смесата на различни материји во растворот, најпрво ќе се адсорбираат оние кои имаат најголем афинитет кон адсорбенсот, потоа оние со помала, додека некои присутни материји нема воопшто да бидат адсорбирани на овој начин. Врз основа на хемисорпцијата или физичката адсорпција, материите може квантитативно да се одвојуваат. Ваквите методи за одвојување се нарекуваат хроматографски методи.

4.7.3. Адсорпција на макромолекули од раствор

Претходните објаснувања се однесуваат на адсорпција на мали молекули од раствор или на честичките од диспергираниот адсорбенс кои може да бидат поголеми или помали од стандардите за колоидни величини. Колоидните честички може да бидат адсорбирани од раствор или сол на прашест адсорбенс, односно на површина на цврсто тело.

Адсорпцијата на макромолекули од раствор се разликува од адсорпцијата на малите молекули, бидејќи постои разлика во големината, обликот и бројот на функционални групи. Линеарните макромолекули може на повеќе начини да се адсорбираат на површината на цврсто тело и да образуваат различни облици, поради видот и бројот на врските што сегментите од полимерот може да ги остварат со функционалните групи со елементите од структурата на цврста површина. Макромолекулите може да се адсорбираат на цврста површина со образување врски на едно или на повеќе места.

Во голем број случаи, полимерите се адсорбираат од разблажени раствори на меѓуповршините цврсто/течно во облик на монослоеве изградени од споените молекули. Конформацијата на линеарните макромолекули на површинските слоеви зависи од степенот на меѓусебните дејства на макромолекулите и молекулите на растворувачот: колку што е полош растворувачот толку адсорбируваниот слој е покомпактен и обратно. Во добри растворувачи, адсорбираните макромолекули се 2-6 пати погусте во површинскиот филм отколку во растворот.

Хемија на колоиди

Линеарните макромолекули адсорбирани на површината на цврстото тело задржуваат дел од врзаниот растворувач, слободните краеви остануваат солватирани и растворливи во растворувачот и ја штитат цврстата површина од заемното меѓусебно дејство и евентуалната агрегација. На тој начин адсорбираните полимери влијаат стабилизирачки врз дисперзираните лиофобни честички од цврстата фаза.

Покрај природата на растворувачот, врз адсорпцијата на полимерот влијае и природата на адсорбенсот, како што се обликот на честичките, порозноста, специфичната површина, хемиската природа, површинската енергија и друго. Еден од најзначајните фактори е порозноста на адсорбенсот, бидејќи од неа зависи и односот на површината која им стои на располагање на молекулите на полимерот. Меѓутоа, кај порозните адсорбенси, преку порите може да поминат само помалите молекули на полимерот, па затоа од голема важност се пречниците и порите во однос на големината на макромолекулите. Кај полидисперзираните полимери ќе може да поминат низ порите само молекули со помал степен на полимеризација, а оние поголемите нема да можат да поминат. Затоа кај порозните адсорбенси посилено се адсорбирани молекулите со мали молекуларни маси, а кај непорозните молекулите со поголемите молекуларни маси.

Молекуларната маса на адсорбенсот е од посебно значење кај адсорпција од растворот на површински цврсти честички.

Адсорпцијата на макромолекулите на граници цврсто/течно зависи од концентрацијата на макромолекулите на растворот, па така со зголемување на концентрацијата на полимерот во растворот се зголемува и адсорпцијата. Адсорпцијата на макромолекуларната материја на површината на цврстите тела наоѓа примена во различни технички процеси како кај заштита од корозија, лакови, оптички особини на боите, кај стабилноста на колоидните соли и грубите дисперзии, кај прочистување на отпадните води и коагулација, кај прочистување на протеини, полисахариди, липиди, ензими и друго.

4.7.4. Адсорпција и адсорпциона измена на јоните на граничната површина цврсто/течно

Адсорпцијата на јоните на граничната површина на цврстата фаза која е во контакт со раствор на некој електролит има големо теоретско и практично значење. Разгледувањето на јонската адсорпција е потребна за да се објаснат и да се разберат различни појави како што се формирање електричен двоен слој на површината на колоидните и другите честички, електрофорезата и други електрокинетички појави како што се измена на јони, коагулација, измена на пуфери и друго.

Молекулите на електролитот, односно јоните кои настануваат со нивна дисоцијација, може да се адсорбираат на различни адсорбенси. Јоните може да се адсорбираат на адсорбенси кои во својот состав имаат поларни или јонски групи или кои носат елементи со кристалната решетка од јонски тип. Доколку адсорпцијата на јони се одвива на материји кои во својот состав имаат голем број на соодветни јонски групи, тогаш таквите адсорбенси на јони се викаат јоноизменувачи. Општа

Хемија на колоиди

карактеристика на адсорпцијата на неорганските јони од растворите е тоа што цврстите адсорбенси немаат ист афинитет кон сите присутни јони па така некои јони ќе адсорбираат пред другите и тие ќе поседуваат извесна предност на адсорпција. Кои јони ќе се адсорбираат пред другите, односно кои јони ќе се истиснат и ќе се заменат со еден од адсорбираните јони тешко е да се дефинира со едно општо правило. Обично врз предноста на адсорпција влијаат два фактора и тоа:

- пречникот на јонот со чие зголемување се очекува зголемена адсорптивност;
- бројот на наелектризирани јони – со нивно зголемување се очекува и зголемена адсорптивност.

а) Адсорпција на јоните од кристалната решетка од јонски тип

Кај адсорпцијата на јоните на адсорбенсите кои содржат елементи со кристалната решетка од јонски тип станува збор за адсорпција на јоните најмногу во водена средина на дисперзираните честички со кристална структура. Ако во водениот раствор се наоѓаат повеќе различни јони на дисперзираните честички со кристална структура само некои јони ќе бидат адсорбирани, додека некои нема да бидат, т.е. извесни јони покажуваат одредена предност на адсорпција.

Според правилото на Фајанс–Панет (Fajans–Panet), јонскиот тип на кристалната решетка посилено ги адсорбира оние јони кои се спротивно наелектризирани од јоните на кристалната решетка во цврста фаза, образувајќи тешко растворливо или слабо јонизирано соединение.

б) Адсорпција на површински активни материи од раствор

Адсорпцијата на тензиди на површината на цврстите честички, исто така, е од големо практично значење, како на пример кај стабилизација и коагулација, флотација, електрофореза, мембрански процеси и друго.

Во зависност од особината на адсорбенсот молекулите на ПАМ-от може да бидат адсорбирани на два начина благодарейќи на нивната двофилна градба. На хидрофобните неполарни адсорбенси, на пример бензил или метил аеросил, молекулите на ПАМ-от се поврзуваат со својот хидрофобен дел, преку Вандервалсови или Лондонови дисперзиони сили. На поларните адсорбенси или на оние кои имаат јонски групи, молекулите на ПАМ-от може да се поврзат со своите поларни или јонски групи по пат на електростатски сили на привлекување.

При адсорпција на ПАМ, првобитната хидрофобна површина на цврстите честички станува хидрофилна и обратно, хидрофилната површина по адсорпција на молекули, односно јони на ПАМ-от, станува хидрофобна. Ако има вишок на ПАМ, хидрофобните површини може со повторна адсорпција на ПАМ да станат хидрофилни. Ова има свое значење кај образувањето на електрични двојни слоеви и стабилизација и коагулација на колоидите.

Хемија на колоиди

4.7.5. Јоноизменувачи

Кога адсорпцијата и измената на јони се одвива во голем опсег, не станува збор за адсорбенци, туку за **менувачи на јони**. Кај јоноизменувачите обично доаѓа до измена на јоните по пат на хемиски реакции кои се случуваат меѓу активните јоногени групи на јоноизменувачот и јоните во растворот.

Изменувачите на јони се макромолекуларни нерастворливи материјали кои во својот состав имаат хемиски врзани наелектризираните групи и подвижни спротивно наелектризираните јони кои го компензираат ова наелектризирање. Наелектризираните групи остануваат цело време сврзани за изменувачот (матрицата), додека противјоните може да бидат реверзибилно изменети со други јони во растворот. Јонските изменувачи содржат обично фенолни, карбоксилни, сулфурни, аминокиселински и други групи.

Јоноизменувачите се користат во компактни или гранулирани делови кои исполнуваат колона низ која протекува раствор со јони кои се менуваат. Јоноизменувачите треба да се механички и хемиски стабилни и да имаат голем јоноизменувачки капацитет. Најважна особина е нивниот капацитет, односно способноста да преземаат јони од растворот. Вкупниот капацитет се изразува како број на функционални групи по единица сува материја на јоноизменувачот.

Вистинскиот капацитет е помал од вкупниот и зависи од експерименталните услови, како што се пристапност на функционалните групи на матрицата, концентрација на јоните и јонската јачина на течната фаза, видот на присутните јони, рН на средината и температурата.

Во првата фаза на измена, за наелектризираните групи на матрицата наместо првобитните противјони се врзуваат други јони од растворот. Во втората фаза се десорбираат врзани јони со промена на концентрацијата на солите или рН на растворуваачот и затоа е потребно да се регенерира јоноизменувачот, со воведување на првобитните јони.

Постојат два вида на јоноизменувачи: **анјонски** и **катјонски**. Катјонските од растворот отстрануваат јони на тешки метали и ги заменуваат со јоните на натриум. Анјонските јоноизменувачи регенерираат со неутрализација.

Јоноизменувачите може да бидат од природно потекло, хемиски модифицирани или од синтетски смоли. Добри јоноизменувачи се зеолити, алуминиумски силикати, синтетички полимери, модифицирани полисахариди (агароза, целулоза, декстрин). Тие се применуваат за омекнување на вода, издвојување на мали јони, како и за издвојување на органски молекули од растворот кои имаат јоногени групи. Јоноизменувачите може да отстранат јони од природни сокови, со што се подобрува кристализацијата и приносот на органски материји. Со помош на јоноизменувачите се намалува содржината на калциум и јоните на фосфатите во млекото и со тоа стануваат сварливи па се користат за исхрана на бебиња и болни.

Хемија на колоиди

Врз основа на разликата во адсорптивноста на различните јони, возможно е да се раздвојуваат различни материи кои имаат различни јоногени групи. Раздвојувањето на јоните со јоноизменувачи се вика јоноизменувачка хроматографија. Оваа хроматографија може да издвојува термолабилни биолошки материи, како што се белковини, ензими, хормони, нуклеотиди и нуклеински киселини. Промената на рН го намалува износот на наелектризирање и способноста за адсорпција па доаѓа до десорпција. Во јоноизменувачката хроматографија се разликуваат повеќе работни етапи како што се: справување на јоноизменувачите со работните услови, додавање на проби, протекување на растворувачот со пробата низ јоноизменувач поради измени и врзување на јони и промена на условите за да може компонентите да се десорбираат и да се регенерира јоноизменувачот.

4.5. Површински напон на тензиди

Површинскиот напон на течностите се дефинира како енергија која треба да биде совладана со цел да се раскинат врските кои се јавуваат помеѓу молекулите на површината.

$$\gamma = \frac{F}{l} \text{ или } \gamma = \frac{W}{A}$$

каде:

γ - површински напон;

F - сила на некоја површина по должина на работ на површината;

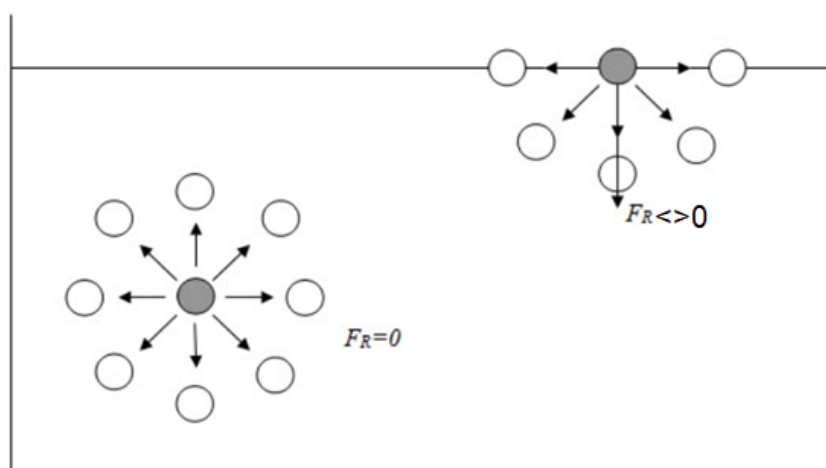
l - должина на работ на површината;

W – работа;

A - површина.

Доколку се земат предвид два типа на интеракции, може да се заклучи дека интеракциите на меѓумолекулските сили кои се јавуваат во рамките на флуидите се различни од оние интеракции кои се случуваат на границата течност - гас. Кога двете различни фази се меѓусебно во контакт, се создава граничен слој во кој супстанцијата има различни својства од оние во преостанатиот дел од хомогената фаза. Причина за ова е различното дејствување на привлечните сили на граничниот слој.

Хемија на колоиди



Слика 4.1. Дејствување на привлечните сили на молекулите во растворот (резултантната привлечна сила=0) и на граничната површина (резултантната привлечна сила $\neq 0$)

Табела 4.1. Вредности на површинскиот напон на некои чисти течности и смеси при температури од 20 °C и 25 °C (табелата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Течност	t, °C	γ , mN/m
Вода	20	72,80
Бензен	20	28,88
Толуен	20	28,43
Етилестер	20	17,01
Диетилестер	20	16,90
Хлороформ	20	27,10
Етанол	20	22,03
Метанол	20	23,02
n-хексан/Вода	20	51,00
Јаглерод	20	45,00
тетрахлорид/Вода		
Бензен/Вода	20	35,00
Етилестер/Вода	20	10,70
Течност	t, °C	γ , mN/m
Вода	25	72,00
Бензен	25	28,22
Ацетон	25	22,50
Бензен/Вода	25	34,71

На сите молекули кои влегуваат во состав на течностите им дејствуваат кохезиони привлечни сили. Векторскиот збир на привлечните сили на молекулите кои се наоѓаат во средината на садот е еднаков на нула, додека за молекулите кои се наоѓаат на површината добиената сила е поголема од нула. Молекулите на површината имаат поголема потенцијална енергија од оние во внатрешноста, така

Хемија на колоиди

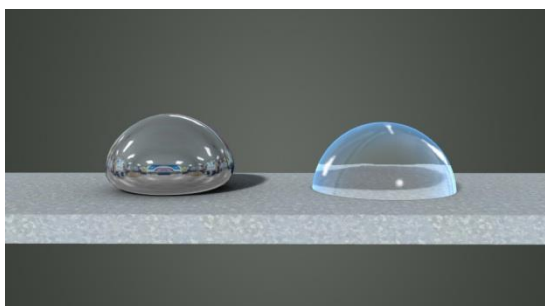
што системот има тенденција да ја намалува таа енергија, а пак течноста има тенденција да ја намалува својата слободна површина при константен волумен. Како резултат на тоа се јавува фактот дека секоја течност настојува да има што е можно помалку молекули на површината и да заземе облик на сфера.

Површинскиот напон може да се дефинира и како тенденција за намалување на површината на течностите и се изразува како N/m (Križanović, 2017). Со пораст на температурата или со додавање на површински активни материи се намалува површинскиот напон, а пак со додавање на разни електролити како последица на електростатското привлекување помеѓу јоните доаѓа до зголемување на површинскиот напон. Постојат и супстанции коишто не предизвикуваат промени на површинскиот напон и ваквите супстанции се нарекуваат површински неактивни материи (Križanović, 2017).

Површинскиот напон се јавува на границата помеѓу две фази (течност - гас, течност - течност, течност - цврсто). Во случај на течност - гас привлечните сили помеѓу молекулите на гасот се послаби од привлечните сили помеѓу молекулите на течноста. Исто така, граничниот слој на двете фази значително се разликува во физичко-хемиските својства на двете фази. Површината на течностите нема иста слободна енергија како нејзината внатрешност, па поради ова нема иста термодинамичка состојба ниту, пак, е дел од иста фаза (Križanović, 2017). Тоа претставува карактеристично својство на течностите. Исчезнува како последица од дејствувањето на кохезионите сили помеѓу молекулите на течноста. Поради ова течностите со силни интеракции помеѓу молекулите имаат поголем површински напон. Поради површинскиот напон молекулите на површината стануваат покомпактни; на пример, капките жива создаваат топчиња (како и стопените метали), некои инсекти имаат способност да одат по водата, на водата може да лебди игла за шиене и слично. Секое зголемување на површината е поврзано со совладување на привлечните сили кои дејствуваат наспроти внатрешноста на течноста. Од ова произлегува и нова дефиниција за површинскиот напон според која површинскиот напон се дефинира како сила која се противи на зголемувањето на површината (Križanović, 2017).



Слика 4.2. Способност на инсектите да одат по вода како резултат на површински напон



Слика 4.3. Капки жива кои создаваат топчиња како резултат на површински напон

(слика 4.2. е адаптирана од web страницата <https://www.fotocommunity.de/photo/zwei-verliebte-wasserlaeufer-uwe-vollmann/41600725> ;

слика 4.3. е адаптирана од web страницата https://www.mozaweb.com/sr/Extra-3D_modeli-Povrshinski_napon-276213)

Хемија на колоиди

Има повеќе различни методи со кои може да се измери површинскиот напон: *метод на лизгање на рамки, метод на тежина на капката, метод на сталагмометар, метод на прстен, метод за мерење на притисок во меур, метод на капиларно покачување (елевација).*

Методот на тежина на капката се темели врз мерење на рамнотежата помеѓу гравитационата сила и силата на површинскиот напон во моментот на паѓање на капката од капиларата. Капките течност паѓаат вертикално од капиларата. Овој метод се смета за компаративен што значи дека се споредуваат течности со познат и течности со непознат површински напон. Важно е да се спомене дека капката почнува да паѓа пред да се постигне рамнотежа, па поради тоа овој метод не се применува.

Методот на сталагмометар се темели врз истиот принцип како и методот на тежина на капката. Гравитационата сила и површинскиот напон за одреден број капки (b) во волумен (V) се во рамнотежа ($m=V\rho$).



Слика 4.3. Метод на сталагмометар (сликата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Методот на капиларна елевација се темели врз фактот дека нивото на течност во капиларата се зголемува во однос на нивото на масата на растворот во кој се потопува. Силата со која се подига нивото на течност во капиларата е површински напон, а во спротивна насока дејствува хидростатскиот притисок.

$$\gamma = \frac{1}{2} r \rho g h$$

Течноста се искачува во капиларата сè додека хидростатскиот притисок не се изедначи со силата од површинскиот напон поради која течноста се подига. Овој метод е релативно точен. Последица од површинскиот напон се *адхезијата* (привлечни сили кои се јавуваат помеѓу различни молекули) и *кохезијата* (привлечни

Хемија на колоиди

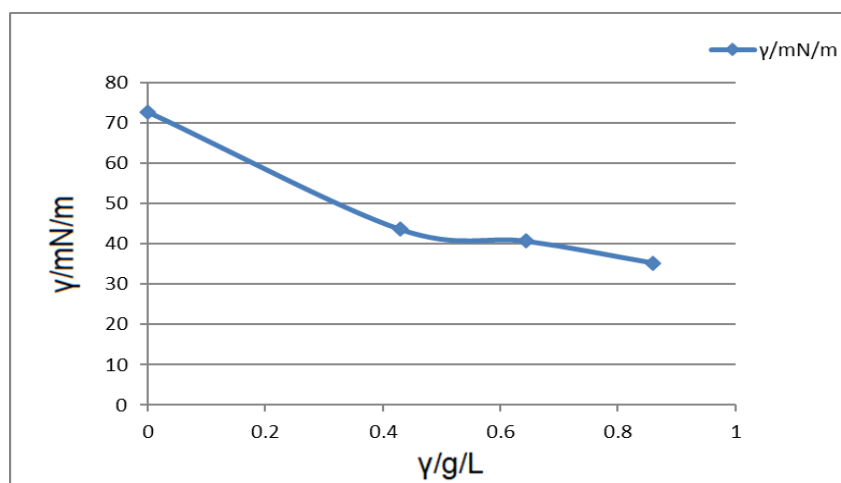
сили кои се јавуваат помеѓу слични молекули). Кога адхезијата е поголема од кохезијата нивото на течноста во капиларата се искачува, а кога кохезијата е поголема од адхезијата нивото на течноста во капиларата се намалува. Големината на силата на кохезија на течноста и силата на адхезија помеѓу течноста и ѕидот на капиларата зависи од аголот на натопување (θ). Течностите ги натопуваат цврстите материји, а причина за тоа е разликата во напонот помеѓу површината на течноста и површината на цврстите материји (површинскиот напон на течноста е помал од површинскиот напон на цврстите материји).

Хидрофилни (липофобни) се оние супстанции кои во услови на селективно натопување полесно се натопуваат со вода отколку со некоја неполарна течност. Во тој случај капката вода на нив се разлева или создава остар контактен агол (θ). Колку што е остриот контактен агол θ поблиску до $+1$, толку цврстата површина подобро се натопува со вода и толку е похидрофилна.

Липофилните материји во услови на селективно натопување добро се натопуваат со неполарни течности и тие се воедно и хидрофобни материји, додека липофобните материји во услови на селективно натопување подобро се натопуваат со поларни течности и тие се воедно и хидрофилни материји.

Табела 4.2. Мерење на бројот на капки вода и раствори на сапун со различни масени концентрации (табелата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Раствор	$\gamma/g/L$	Број на капки 1	Број на капки 2	Средна вредност	$\gamma/mN/m$
Вода	0	34	32	33	72,8
Раствор 2	0,4296	55	56	55,5	43,63278
Раствор 3	0,6444	60	60	60	40,6832
Раствор 4	0,8592	64	65	64,5	35,28653



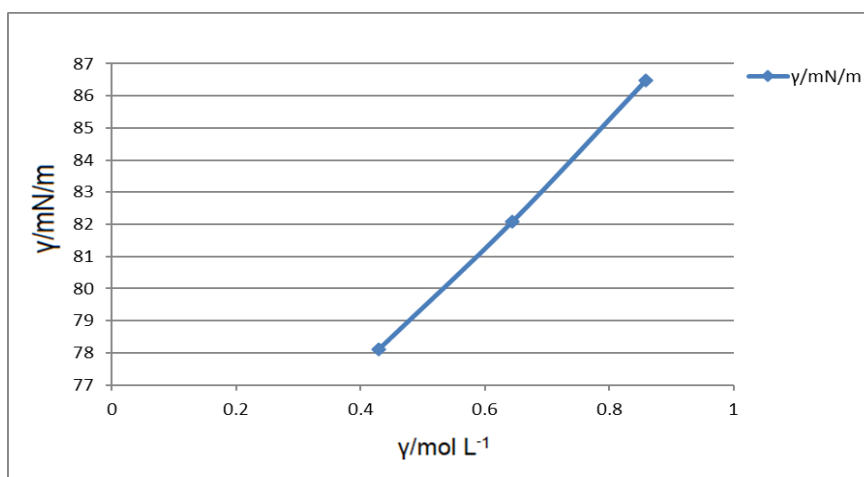
Слика 4.4. Графички приказ на зависноста помеѓу површинскиот напон на растворот на сапунот и масената концентрација на растворот на сапунот (графиконот е адаптиран соодветно од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Хемија на колоиди

Од графиконот може да се забележи дека со зголемување на масената концентрација на растворот на сапунот се намалува површинскиот напон. При споредба на растворот на сапуните со различни масени концентрации и водата може да се забележи дека водата има најголем површински напон.

Табела 4.3. Мерење на бројот на капки од раствори на сапун (10, 15, 20 ml) со различни масени концентрации со додавање на јони на сребро (табелата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Раствор	$\gamma/\text{mol L}^{-1}$	Број на капки 1	Број на капки 2	Средна вредност	$\gamma/\text{mN/m}$
Раствор 2	0,4296	32	30	31	78,11675
Раствор 3	0,6444	30	29	29,5	82,08879
Раствор 4	0,8592	28	28	28	86,4864



Слика 4.5. Графички приказ на зависноста помеѓу површинскиот напон на раствори на сапун со различна масена концентрација со додавање на сребрени јони (графиконот е адаптиран соодветно од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Од графиконот може да се забележи дека со зголемување на масената концентрација на растворот на сапун со различни концентрации со додаток на сребрени јони се зголемува и површинскиот напон. Бидејќи при мерењето се забележува проблем кој е поврзан со коагулација на растворот на сребрени јони, наместо сталагмометар се користи градуирана бирета.

Хемија на колоиди

Табела 4.3. Мерење на бројот на капки на растворот на сапуно со масена концентрација 0,002 g/L со додаток на различни јони (табелата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

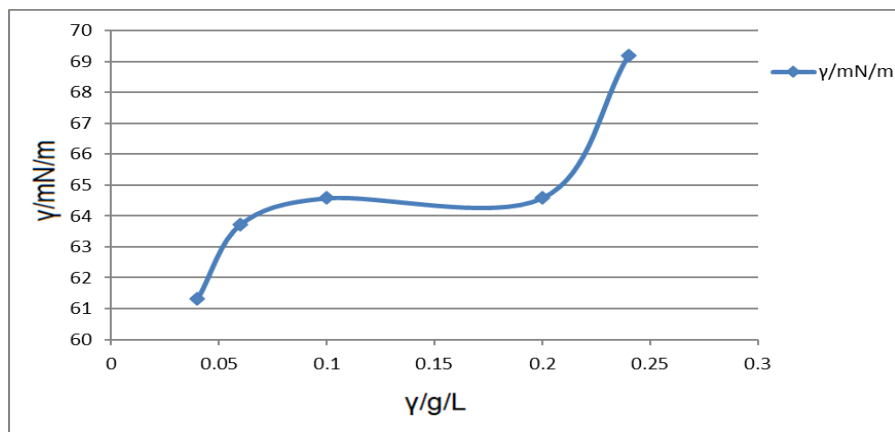
Раствор	Број на капки	Број на капки	Средна вредност	$\gamma/mN/m$
Раствор на сапун+вода	65	63	64	37,8378
Al ³⁺	36	37	36,5	66,34573
Bi ³⁺	39	40	39,5	61,30682
Cr ³⁺	40	39	39,5	61,30682
Cu ²⁺	34	35	34,5	70,19186
Fe ³⁺	35	37	36	67,2672
Hg ₂ ²⁺	38	37	37,5	64,57651
Mn ²⁺	33	34	33,5	72,28714
Ni ²⁺	39	40	39,5	61,30682
Zn ²⁺ (комплексометриски)	40	42	41	59,06388

При мерењето два пати е изведена титрација на растворот на сапуно со додавање на различни јони. Од табелата може да се забележи дека разредениот раствор на сапуно има најмал површински напон, во споредба со растворите на сапун на кои им се додадени јони за кои може да се забележи дека најмал површински напон има комплексометриски одредениот цинк, а најголем површински напон има манганот.

Табела 4.4. Мерење на бројот на капки на раствори на сапун (2, 3, 5, 10, 12 ml) со различни масени концентрации, со додаток на сребрени јони (табелата е адаптирана од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Раствор	$\gamma/g/L$	Број на капки 1	Број на капки 2	Средна вредност	$\gamma/mN/m$
Раствор 1	0,04	40	39	39,5	61,30682
Раствор 2	0,06	38	38	38	63,72682
Раствор 3	0,1	37	38	37,5	64,57651
Раствор 4	0,2	38	37	37,5	64,57651
Раствор 5	0,24	35	35	35	69,18912

Хемија на колоиди



Слика 4.6. Графички приказ на зависноста помеѓу површинскиот напон на растворите на сапун со различна масена концентрација со додаток на сребрени јони (графикот е адаптиран соодветно од дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna“ од Vlatka Križanović)

Од овие мерења може да се забележи дека сребрените јони го зголемуваат површинскиот напон, освен во граници на масени концентрации од 0,06 до 0,02 г/Л каде доаѓа до мали промени на површинскиот напон.

Хемија на колоиди

5. Реологија и вискозност

Поимот **реологија** потекнува од грчкиот збор *rheos* што значи **поток**. Дисперзираните честички како и стабилизираниите честички во еден колоиден раствор (дури и при многу ниски волуменски фракции) може да покажат **еластични** однесувања. Овој ефект е познат како вискозно однесување.

Под поимот **вискозност** се подразбира **отпор** на некоја течност кон течењето.

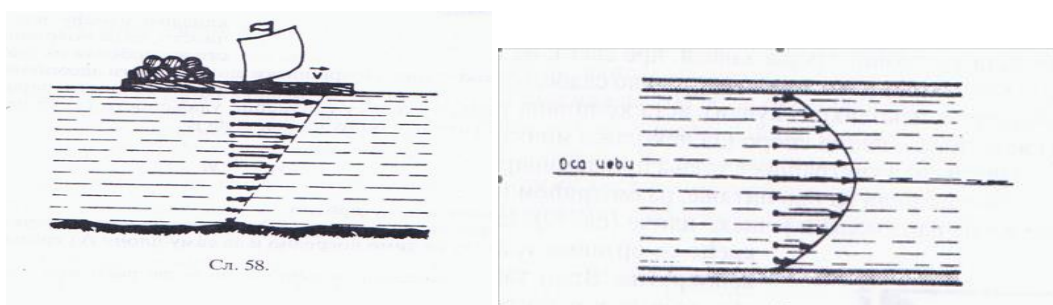
Некои колоидни системи како што се емулзиите, суспензиите, сфероколоидите или некои разблажени раствори на линеарни макромолекули, подлежат на Њутновиот закон за вискозитет. Меѓутоа, повеќето колоидни системи не подлежат на Њутновиот закон и зависат од условите при мерењето, па таквите системи се нарекуваат неЊутновски системи.

Кај реолошките системи доаѓа до заемно поместување на соседните внатрешни и меѓусебно паралелни слоеви. Во реологијата се употребува зборот **течење**, па под овој збор се подразбира не само течењето на системот туку и сите оние појави кои настануваат со меѓусебно поместување на внатрешните слоеви под дејство на некоја сила, како и каква било деформација на системот. Според тоа:

„РЕОЛОГИЈА Е НАУКА КОЈА ГО ПРОУЧУВА ТЕЧЕЊЕТО И ДЕФОРМАЦИЈАТА НА МАТЕРИЈАТА, ШТО Е ВО ФУНКЦИЈА НА ПРИМЕНЕТАТА СИЛА И ВРЕМЕТО ПОТРЕБНО ЗА ДЕФОРМАЦИЈА“.

5.1. Њутнов закон за вискозност

Според теоријата на Исак Њутн, течностите се составени од слоеви кои предизвикуваат триење еден со друг кога течноста протекува **ламинарно**. Тоа се случува затоа што слоевите не се движат со еднаква брзина. Најголема брзина имаат слоевите од течности по должината на оската, а најмала брзина имаат слоевите кои се близу ѕидовите на цевките низ кои протекува течноста.



Слика 5.1. Ламинарно протекување на течности

Според тоа, течноста протекува на тој начин што се **движат слоевите на течноста со различна брзина** која е **забавена** поради **силите на внатрешно триење помеѓу слоевите на течноста** познати како **вискозност**.

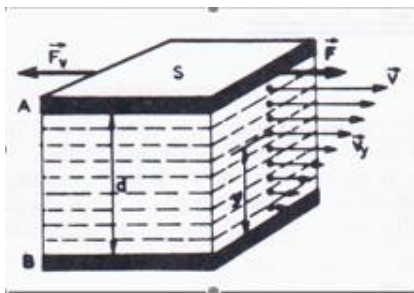
Хемија на колоиди

Силите на вискозност кои настануваат поради движењето на слоевите на течноста едни преку други го **забавуваат протекувањето** или **движењето на телата низ течноста**.

Отпорот при протекување на течноста зависи единствено од силата на вискозноста при **ламинарно** протекување. **Ламинарно** протекување се случува само кога:

- слоевите протекуваат еден преку друг;
- течноста не преминува од еден слој на друг;
- доколку брзината на протекување не ја надмине нејзината *критична* вредност.

На пример, да ја разгледаме сликата 5.2 на која има две паралелни плочи. На секоја плоча е апсорбиран тенок слој на течност. Доколку **плочата А** се движи со **брзина v** , а со неа и течноста која е нанесена на плочата, а **плочата В** е **неподвижна**, дополнителните слоеви помеѓу плочите А и В се движат со брзини кои се паралелни во однос на растојанието (y) на неподвижната плоча. Доколку D е далечината на плочите, можеме да ги изразиме следните равенки за брзина на протекување и коефициент на вискозност:



Слика 5.2. Ламинарно протекување на течност

Коефициентот на вискозност (η) зависи **обратнопропорционално** од **температурата** и кај чистите течности **не** зависи од **брзината на протекување**. За чистите течности важи Њутновиот закон и овие течности се викаат Њутнови течности. Доколку течноста *не е чиста*, во тој случај коефициентот на вискозноста **зависи од брзината на протекување**, за нив не важи Њутновиот закон и тие се **неЊутновски** течности.

$$\eta = \frac{F_v \cdot d}{S \cdot v} \quad \left[\frac{kg}{ms} \right] \quad F_v = \eta S \frac{v}{d} \quad v_y = \frac{v}{d} y$$

Силата на вискозност за *разлика од сувото триење* **не дејствува пред почетокот на протекувањето**. Заради тоа, плочата А (слика 5.2) може да се придвижи со прилично мала сила. Кога плочата А би била директно на плочата В, тогаш таа не би можела да се придвижи со мала сила поради силите на сувото триење.

Хемија на колоиди

Сега се поставува прашањето – која е разлика помеѓу силата на сувото триење и вискозноста?

Силата на сувото триење не зависи од граничната површина и настанува пред да започне протекувањето, додека *силата на вискозност зависи од граничната површина и настанува кога ќе започне протекувањето*. Силата на суво триење е *многу поголема* отколку силата на вискозност.

Што се случува доколку ја разгледуваме силата на вискозност за сферно тело?

Доколку станува збор за тенок слој на течност апсорбиран на површината на сферното тело, слојот се движи заедно со телото со иста брзина. Тоа е проследено со појава на сила на вискозност. Поради овие сили се придвижуваат и други слоеви на течности. Кога слоевите се движат ламинарно при мали брзини, тогаш силата F е пропорционална на брзината на телата. Доколку телото е со **сферен** облик, **силата на отпорот** што ја дава течноста е **пропорционална на радиусот** на телото и неговата брзина. Овој закон, познат под името Стоксов закон, е потврден експериментално, но тој важи само за пречник кој е многу помал од растојанието на телото со границата на течноста. Кога пречникот на сферното тело е многу голем доаѓа до турбуленција:

$$F = 6\pi\eta r v$$

Според Стоксовиот закон, силата на вискозноста F е пропорционална со коефициентот на вискозноста η , радиусот на сферното тело r и брзината со која се движи телото низ течноста v .

5.2. Класификација на реолошките системи

Реолошките системи се делат на Њутнови и неЊутновски системи. Класификацијата на овие системи е направена врз основа на *зависноста на вискозноста од градиентот на брзината*. Кај Њутновите системи вискозноста не зависи од градиентот на брзината па според тоа кривата на протекување претставува права која поминува низ координатниот почеток. НеЊутновските системи отстапуваат од идеалното однесувања на вискозитетот, односно реолошките особини на овие системи зависат од времето на дејствување на надворешните сили и/или од времето на стоење.

НеЊутновските системи чии реолошки особини зависат од **времето на дејствување** на надворешните сили, *но не* зависат од **времето на стоење**, се поделени во три групи, односно во три типови на системи и тоа: пластични, псевдопластични и дилатациски.

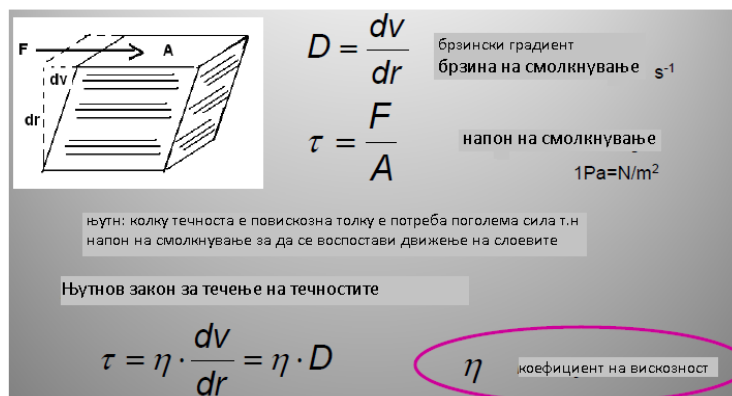
НеЊутновските системи чии реолошки особини зависат од **времето на дејствување** на надворешните сили, *но* зависат *и* од **времето на стоење**, се поделени во три групи, односно во три типови на системи и тоа: тиксотропни, реопексични и вискоеластични системи.

Хемија на колоиди

Промените кои настануваат внатре во структурата на колоидниот систем може да бидат *моментални* или *да зависат од времето на траење* на надворешното дејство, како и од неговиот интензитет и карактер. Според тоа дали реолошките особини зависат од времето или не зависат од него, разликуваме *три* основни групи на реолошки системи и тоа:

1. Нењутновски системи чии реолошки карактеристики не зависат од времето и кај кои брзината на смолкнување зависи од примената на напонот на смолкнување;
2. Нењутновски системи чии реолошки особини зависат и од времето;
3. Вискоеластични системи кај кои реолошките особини зависат од времето. Кај овие системи структурата е силно изразена, така што тие покажуваат особини и на цврсти тела (еластичност) и на течности (вискозност).

Важна карактеристика кај овие системи е *брзината на смолкнување D* во која било точка на системот кој протекува и претставува функција од напонот на смолкнување, и обратно: $D = f(\tau)$, односно $\tau = f(D)$. Кај овие системи, вискозитетот е функција од брзината на смолкнување и во секоја точка на кривата на протекување има други вредности. Измерените вредности на вискозитет зависат од употребениот градиент на брзината, што практично значи и од конструкцијата на вискозиметарот.



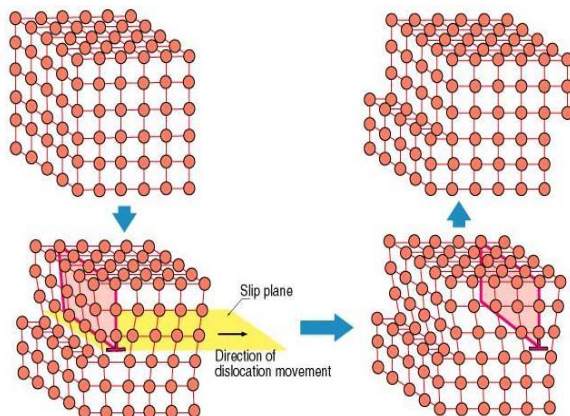
Слика 5.3. Зависност на брзината на смолкнување од напонот на смолкнување

5.2.1. Нењутновски системи кај кои реолошките особини не зависат од времето

Важна карактеристика кај нењутновските системи е брзината на смолкнување D во која било точка на системот кој протекува. Кај овие системи брзината на смолкнување D претставува едноставна функција од напонот на смолкнување, и обратно: $D = f(\tau)$, односно $\tau = f(D)$. Кај нењутновските системи вискозитетот е функција од брзината на смолкнување и во секоја точка на кривата на протекување има други вредности. Измерените вредности на вискозитет зависат од употребениот градиент на брзината, што практично значи и од конструкцијата на вискозиметарот.

Пластични системи

Најважна особина на пластичните системи е тие да се деформираат континуирано и иреверзибилно, без да се намалува масата на телото. Пластичните системи не може да протекнуваат при притисоци кои се помали од точно утврдени вредности за одреден систем. За да може воопшто и да дојде до течење на пластичните системи, потребна е некоја минимална вредност на напон кој се нарекува *напон на попуштање*.



Слика 5.4. Пластични системи

Во моментот кога ќе се постигне притисокот на попуштање, се разликуваат 2 вида на пластично течење и тоа:

- **Бингамовско пластично течење** (идеално пластично протекнување) кај кое постои праволиниска зависност од напонот и брзината на смолкнување;
- **Кесоново пластично течење** при кое протекнувањето не е праволиниско.

Типични претставници на пластичните системи се *полимерите*.

Псевдопластични системи

Сите системи кај кои *не се добива праволиниска зависност* од напонот и брзината на смолкнување се наречени псевдопластични системи. Карактеристика на овие системи е тоа што напонот на смолкнување многу бргу расте при мала брзина на смолкнување. Појавата на псевдопластичност се наоѓа кај: солватизирани асиметрични колоидни честички, раствори на линеарни макромолекули, концентрирани емулзии итн., а посебно се забележува при истиснување на препарат од туба и негово мачкање на кожата, при истиснување на препарат низ инјекциска игла.

Хемија на колоиди

Дилатациски системи

Кај дилатациските системи, при зголемување на брзината на смолкнување, нагло расте и напонот на смолкнување, т.е. вискозитетот. Всушност, поимот дилатација означува зголемување на крутоста на концентрираната суспензија со зголемување на нејзиниот волумен. Всушност, со зголемување на брзинскиот градиент на смолкнување доаѓа до зголемување на триењето меѓу честичките што резултира со пораст на вискозитетот што претставува ретка и непожелна појава.

5.2.2. Нењутновски системи чии реолошки карактеристики зависат од времето. Тиксотропно протекување

Кај ваквите системи вискозитетот не е функција само од брзината на мешање, туку и од времето на мешање и во оваа група на системи спаѓаат **тиксотропните, анти tiksотропните и реопексичните системи.**

Под тиксотропија се подразбира појава кога некои колоидни системи (соли, раствори) при мирување преминуваат во цврста состојба (гелираат), а при употреба на механички дејства (мешање, тресење) повторно стануваат течни и затоа оваа појава се нарекува изотермска сол-гел-сол трансформација. Тиксотропија покажуваат оние колоидни системи кај кои се присутни колоидни честички поврзани меѓу себе со *водородни мостови* или *јонски врски* при што образуваат тридимензионална решетка во која навлегуваат молекулите на растворувачот. Вакво однесување во органски растворувачи покажуваат полимерите, печатарските бои, мастите и маслата, додека во вода покажуваат скробните пасти, пектините, целулозните деривати, протеините биолошките течности и концентрираните раствори на сапуни.

При механичко дејство доаѓа до постепено раскинување на слабите врски меѓу колоидните честички и разрушување на надмолекуларната структура. Освен како последица на раскинување на врските, намалувањето на вискозитетот се јавува и како последица на отплетување и ориентирање на асиметричните колоидни честички.

Разрушувањето на тиксотропната структура е релативно брз процес, додека повторното воспоставување на истата структура може да трае различно, па според времето потребно да се воспостави повторно тиксотропна структура се разликуваат:

- **брзозакрепнувачки** тиксотропни системи кај кои структурата се воспоставува веднаш по смалувањето на интензитетот или престанување со мешањето;
- **бавнозакрепнувачки** тиксотропни системи кај кои структурата се воспоставува доста бавно и не се забележуваат реолошките ефекти.

Смалувањето на вискозитетот на системот зависи од интензитетот и траењето на мешањето, како и од условите и траењето на закрепнувањето. Влијанието на овие фактори кај тиксотропните системи може да се согледа во појавата на **хистерезична или тиксотропна петелка**. Постојат два начини на добивање на ваква петелка:

Хемија на колоиди

- кај првиот начин, по достигнување на максимумот, брзината на мешање постепено се смалува до нула при што се добиваат влезна и повратна крива на протекување;
- кај вториот начин на добивање на петелка, при достигнување на максималната брзина на мешање, тиксотропната структура не е разрушена, односно целосно разрушување на тиксотропната структура не може да биде достигнато. Ваквите системи делумно се брзозакрепнувачки.

Системите чии реолошки карактеристики зависат од времето може да покажуваат и други појави како реопексија кај која при слабо мешање доаѓа до воспоставување на тиксотропна структура и зголемување на вискозитетот. Негативна тиксотропија или антистиксотропија е појава кога при механичко дејство вискозитетот се зголемува, додека при мирување системот ја губи конзистенцијата.

Температурата е најважниот фактор кој влијае врз тиксотропните особини, односно на ниски температури тие се посилено изразени, додека на доволно високи температури целосно исчезнуваат и системот станува *псевдопластичен*.

Експериментални методи за одредување на тиксотропијата

За одредување на тиксотропните особини се користат посебни инструменти наречени вискозиметри кај кои може произволно да се менува брзинскиот градиент. Главно, станува збор за ротациони вискозиметри.

Методите за испитување на тиксотропните системи се делат на две основни групи и тоа:

- методи со кои се испитува тиксотропното разрушување;
- методи со кои се испитува тиксотропното закрепнување.

Методите со кои се испитува тиксотропното разрушување главно подразбираат формирање на хистерезична петелка со помош на влезни и повратни криви на протекување, кај примероци кај кои тиксотропната структура е делумно или целосно воспоставена. Добиената тиксотропна петелка, освен од тиксотропните карактеристики на системот, зависи и од: конструктивните карактеристики на вискозиметарот, хомогеноста на примерокот, температурата на која се врши мерењето, начинот на мерењето, времето на мешање со максимална брзина и друго.

Мерка за тиксотропноста со хистерезична петелка е површината на добиената хистерезична петелка која, всушност, претставува енергија која е потребна за да се разруши тиксотропната структура на единица волумен на тиксотропното тело. Површината на оваа петелка зависи од максималната брзина која може да се постигне со вискозиметарот. За да се добие резултат кој до одреден степен е независен од конструктивните карактеристики на вискозиметарот, се воведува терминот ***коефициент на тиксотропија*** кој покажува за колку се намалила енергијата на внатрешните врски по тиксотропното разрушување.

Хемија на колоиди

Во некои случаи, за мерење на тиксотропните својства доволно е само да се карактеризира кривата на временското опаѓање на вискозитетот или отпорот при мешање при константна брзина на мешањето.

Методите за испитување на тиксотропното закрепнување служат за испитување на способноста на некои системи за повторно воспоставување на тиксотропната структура и најпознати од нив се методот на хистерезична петелка, методот на Доерти-Хард (Doherty-Hurd) и методот на Острел (Oestrele).

- Методот на хистерезична петелка за испитување на тиксотропното закрепнување се разликува од оној за тиксотропното разрушување по тоа што површината на тиксотропната петелка се одредува по одредено време, бидејќи структурата претходно била разрушена. Овој метод е посебно погоден за бавнозакрепнувачките системи.
- Со методот на Доерти-Хард се испитуваат системи кои не закрепнуваат премногу брзо, со помош на наизменично третирање на системот со поголема и со помала брзина на мешање и со постепено зголемување на времето за закрепнување.
- Методот на Острел се користи кај системи кои брзо ја воспоставуваат тиксотропната структура, односно кај оние кај кои отпорот на мешање расте и при преминот од поголеми кон помали брзини на мешање.

Важноста на одредувањето на тиксотропните особини

Тиксотропни особини покажуваат печатарските бои, синтетските бои, лакови, раствори на сапуни и детергенти, некои емулзии, силиконските масла, мастите, тешките минерални масла за подмачкување и друго.

Одредувањето на тиксотропните особини дава важни податоци за промената на вискозитетот на системите за време на транспортот низ цевките, за време на мешање, хомогенизирање и други операции. При одредување на тиксотропните особини на различни системи потребно е да се познаваат условите на кои ќе биде изложен системот и брзината со која ќе се меша.

Вискоеластични системи

Некои колоидни системи, како што се концентрираните раствори на линеарни макромолекули, различни гелови, теста и многу прехранбени производи (сирење, мед, средината од лебот) не се ниту идеално цврсти, ниту идеално течни и под одредени услови поседуваат особини на цврсти и течни системи. Овие системи подлежат и на еластични и на вискозни деформации и се нарекуваат **вискоеластични системи**.

Вискоеластичните, како и тиксотропните особини зависат од времето на мешање, но кај овие системи не доаѓа до премин во течна (сол) состојба, односно остануваат во помалку или повеќе цврста состојба. Според тоа, вискоеластичните тела имаат особини кои лежат помеѓу особините на идеално еластичните (цврсти) тела и идеално вискозните (њутновски) течности.

Хемија на колоиди

И кај вискоеластичните системи, слично како и кај тиксотропните, под дејство на мешање доаѓа до одредени структурни промени кои влијаат врз внатрешниот отпор на системот и степенот на неповратност на деформациите. Овие деформации се наречени вискоеластични деформации. Структурните промени кај вискоеластичните системи кои настануваат под дејство на мешање предизвикуваат појава која се нарекува **релаксација** под која се подразбира спонтано намалување на внатрешниот отпор на системот под дејство на напон. Појавата на релаксација може да се објасни на следниот начин: ако некое вискоеластично тело се подложи на дејство на напон кој предизвикува истегнување и потоа краевите на растегнатото тело се фиксираат, внатрешниот отпор постепено ќе се намалува сè до нула. При доволно долго време, телото останува трајно деформирано, а внатрешниот отпор исчезнува. Причината за релаксација е кинење на врските помеѓу макромолекулите, нивно истегнување и формирање на нови врски со што макромолекулите се поставуваат паралелно едни на други.

Доколку некое тело сместено помеѓу две паралелни површини се подложи на наизменични тангентни деформации, настануваат излезни деформации кои се разликуваат кај еластичните, вискозните и вискоеластичните тела. Еластичните тела даваат најголем отпор на најголемите деформации. Идеално вискозните течности ќе даваат отпор кој ќе зависи од брзината на движење на плочите. Вискоеластичните тела покажуваат извесно поместување на излезниот и влезниот сигнал и тоа поместување зависи од вискозните и од еластичните особини на системот. Осцилаторните деформации може да се мерат со осцилаторни реолошки инструменти со кои мерењето се изведува без разрушување на внатрешната структура, што не се случува со ротационите инструменти.

Вискоеластични модели

Вискоеластичното однесување на реалните системи може да се прикаже со помош на модели кои се состојат од основните елементи кои го прикажуваат однесувањето на идеалните тела.

Еден од основните модели е Максвеловото тело. Тоа се состои од една пружина и еден вискозен елемент кои се поврзани меѓу себе. Под дејство на напон, пружината се истегнува, а клипот во цилиндрот се поместува. По престанувањето на дејството, пружината се враќа во првобитната состојба, додека клипот останува и со тоа се покажуваат трајните и привремените деформации.

Моделот на Келвин-Војт се состои, исто така, од пружина и вискозен елемент. Ова тело се деформира до одредени граници, а потоа целосно се враќа во првобитната положба, но враќањето бара доста време и енергија. Со поврзување на овие два модела се добива Бурџерсов модел.

Хемија на колоиди

5.3. Реолошки мерења

Мерењето на вискозните и вискоеластичните особини на различни Њутнови системи бара мерење *на зависноста на напонот на смолкнување или вискозитетот од брзината на смолкнување (деформацијата)*, а честопати и од времето на траење на дејството.

Реолошките инструменти се разликуваат од обичните вискозиметри по тоа што мерењето се одвива при различни напони и со нив може да се мерат и поголеми вредности на вискозитет. Постојат различни видови реолошки инструменти како што се: реометри, пластометри, еластометри, реогониометри, конзистометри, квазивискозиметри, екструдери и други.

Сите реолошки инструменти се засноваат главно врз три основни принципи на мерење, па според тоа се разликуваат:

- ротациони (вискозиметри) реолошки инструменти;
- капиларни реолошки инструменти;
- компресиони реолошки инструменти.

Ротациони реолошки инструменти

Принципот на мерење со ротационите, односно електроротационите вискозиметри е континуирано или дисконтинуирано менување на бројот на вртежи. Ротационото тело, освен во облик на цилиндер, може да биде и во облик на лопатка или виљушка.

Реометрите може да вршат мерење и на друг принцип, па затоа постојат и капиларни вискозиметри, за работа под притисок, и вискозиметри со тркалезни тела, за работа под дејство на електрично поле или земјина тежа.

Кај неЊутновските течности има отстапка од праволиниското опаѓање на брзината на протекување на течноста и таа отстапка зависи од видот на неЊутновската течност. Така, на пример, слоевите на псевдопластичните течности кои се поблизу до роторот протекуваат побрзо дури од Њутновските течности, а оние кои се поблизу до цилиндерот протекуваат побавно. Кај пластичните системи, пак, слоевите кои се близу до роторот протекуваат доста брзо, додека слоевите близу до цилиндерот воопшто не протекуваат.

Протекување на неЊутновските течности во коаксијални цилиндри

Брзината на протекување на паралелните слоеви на течност во коаксијалните цилиндри зависи како од брзината на ротирање на роторот (бројот на обрти), така и од типот на неЊутновското однесување на испитуваната течност. Брзината на протекување е најголема на површината на роторот, а најмала на површината на цилиндерот. Кај Њутновските течности, опаѓањето на брзината на протекување на

Хемија на колоиди

течноста која се наоѓа најблиску до роторот до таа која се наоѓа најблиску до цилиндерот е *праволиниско*.

Протекувањето на нењутновските системи низ цевките на капиларните реолошки инструменти не е важно само заради мерење на вискозитетот, туку и заради мерење на преносот на топлина, одредување на техниките за пресување и преработка на пластичните маси и друго.

Кај капиларните реометри со голема брзина на смолкнување, примерокот се сместува во еден резервоар, од каде под дејство на притисок од 160 бари се истиснува низ тенка капилара. Податоците се проследуваат компјутерски. Овој тип на инструменти се користи во индустријата за бои, лакови, хартија, адхезиви, кремове, прехранбени производи и фармацевтски инјекциони раствори.

Капиларни реолошки инструменти

Кај овој вид на инструменти материјалот кој се испитува истекува под дејство или без дејство на притисок низ цевка со мал пречник, дигна или отвор со кружен облик. Овие инструменти може да бидат доста едноставни, а се конструирани врз база на капиларните вискозиметри. Од капиларните вискозиметри се разликуваат по тоа што се прилагодени да мерат при различни брзини на истекување и погодни се за вискозни течности.

Кај материјали како што се пластичните маси, пастите, гелови, полимерни раствори, термопластични полимери, вискоеластични тела и други кои се во цврста или полуцврста состојба, потребни се поголеми притисоци (произведени пневматички, хидраулични или механички) за да може да протечат и се користат метални цевки или отвори. Честопати овие инструменти се нарекуваат **екструдери**.

Капиларните динамички реометри служат за изведување на осцилаторски тестови, со употреба на контролиран напон и контролиран број на вртежи. Наменети се за одредување на вискоеластични течности со мал вискозитет, како што се раствори на полимери, сурфактанти, пијалаци, фармацевтски раствори и суспензии, телесни течности, крв и крвна плазма.

Компресиони реолошки инструменти

Во оваа група спаѓаат апарати и прибори со чија помош се одредуваат реолошките својства и однесувањето на вискоеластичните и пластичните тела, како што се различни пасты, гелови, желеа, пени и емулзии.

Овие инструменти може да бидат различно конструирани и се разликуваат два основни принципи на мерење и тоа:

- мерење на промената на линеарната димензија на телото кое се испитува, во зависност од времето и големината на оптоварувањето кое се применува;
- мерење на големината или брзината на продирање на телото од одреден профил во масата на телото кое се испитува.

Хемија на колоиди

Според тоа, постојат два вида на инструменти: **еластометри** и **пенетрометри**.

Еластометри или пластометри се употребуваат на тој начин што примерокот со одредена димензија се подложува на одредено оптоварување, па потоа директно се мери големината на деформацијата во различни временски интервали. По отстранувањето на оптоварувањето, повторно се мери повратната деформација.

Пенетрометри се употребуваат на тој начин што се мери длабочината на продирање на одредено тело (игла, конус, полутопка) во примерокот за одреден временски интервал и при одредено оптоварување или се мери за колку време продирачкото тело ќе продре до одредена длабочина.

5.4. Значење на реологијата во фармацијата

Реологијата има големо значење во фармацевтската индустрија, пред сè, за формулација и анализа на фармацевтски препарати како што се: емулзии, пасти, медицински и козметички креми и лосиони.

Препаратите треба да поседуваат конзистенција и мекост и тие треба да бидат константни при производство и употреба. На пример, доколку конзистенцијата на препаратот не е соодветна, со текот на времето ќе започне негово раслојување и издвојување на водената или масната фаза.

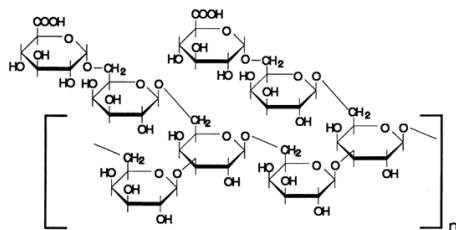
Реолошките мерења се многу битни поради мешање, протекување и пакување на фармацевтските препарати. На овој начин може да се добијат вредни податоци за толеранцијата на лекот, неговата стабилност и биорасположливост.

Емулзии – типични системи со дилатациско протекување

Екстрактите од растително потекло може да се обработат како емулзии или да се енкапсулираат. Доколку се користат како антиоксиданси, додатоци во прехраната или како лекаства, најчесто растителните екстракти се *енкапсулираат*. Доколку се користат за производство на безалкохолни пијалаци, најчесто се обработуваат во вид на емулзии.

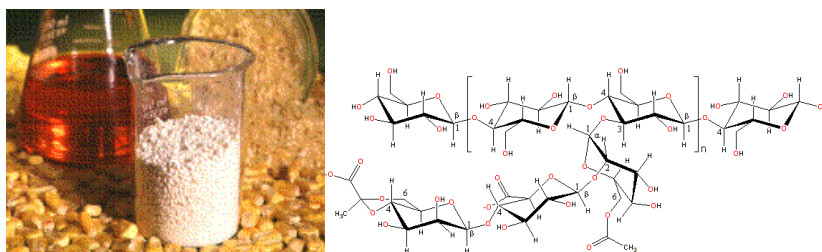
Употребата на стабилизатор при енкапсулацијата е неопходен чекор за да може растителниот екстракт (кој најчесто има неполарна природа) да се преведе во водорастворлив продукт. Ова е возможно само доколку како **стабилизатор** се користи гума арабика, ксантан гума, модифициран скроб (старч) или некој друг вид на емулгатор. Гума арабика е хидроколоид кој има поларни и неполарни функционални групи. Овој природен хидроколоид се екстрахира од кората на дрвото *Acacia Senegal*, односно од смолата на неговата кора. Може да се добие во прашеста форма, иако природно таа има форма на жолтеникава смола. Подолу на слика 18 е прикажана нејзината комплексна хемиска структура.

Хемија на колоиди



Слика 5.5. Хемииска структура на гума арабика

Освен гума арабика, во поново време како полнители и стабилизатори на ароми се употребуваат ксантан гума, модифициран скроб и хидроколоид добиен од пченкарна свила позната под име „corn fiber gum“.

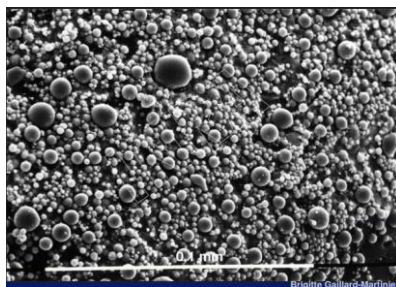


Слика 5.6. Хемииска структура на ксантан гума

Принципот на функционирање на хидроколоидите како стабилизатори лежи во присуството на хидрофилни и хидрофобни функционални групи. Хидрофобните групи се врзуваат за есенцијалното масло, додека хидрофилните групи овозможуваат дисперзија на хидроколоидот заедно со маслото низ водената фаза. На тој начин, гумата арабика или ксантан гумата е помошно средство што овозможува дисперзирање на маслената компонента во водената фаза.

За да може ваквата емулзија да биде стабилна во многу разредена средина како што е, на пример, сируп или безалкохолан пијалак, таа треба да се хомогенизира. Тоа значи дека при производство на ваков вид на емулзии, смесата од хидроколоидот и неполарниот растителен екстракт се хомогенизираат во хомогенизатор под висок притисок за да може капките од есенцијалното масло да се распрскаат до дијаметар од неколку nm. Само толку ситни капки може да бидат опколени со молекули од хидроколоидот и да останат стабилни во пијалакот без да се формираат два слоја. На ваков принцип се произведуваат безалкохолните пијалаци како „кока кола“ или „фанта“, потоа некои видови козметички препарати како парфимирани креми и разни видови на сирупи. Во суштина, аромата во овие пијалаци или парфемот во кремата доаѓа од есенцијалното масло дисперзирано низ водена фаза. На слика 20 е прикажан микроскопски преглед на една квалитетно хомогенизирана емулзија.

Хемија на колоиди

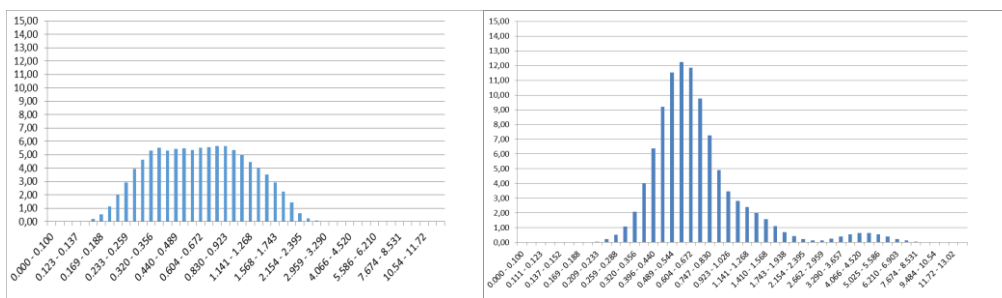


Слика 5.7. Микроскопски преглед на емулзија

Како се определува стабилност на една емулзија?

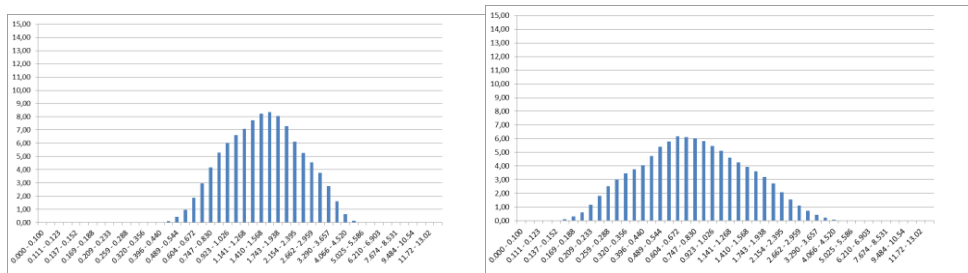
Стабилноста на дадената емулзија (масло-во-вода или вода-во-масло) најлесно и најбрзо се определува според т.н. Гаусовата крива на распределба на честички. Честички со мали дијаметри од дисперзираната фаза во емулзии најчесто се добиваат под високи притисоци во хомогенизатори во опсег од 300-600 бари. При тоа, стабилноста на емулзијата ќе зависи од тоа колку добиената Гаусова крива е *симетрична* или *асиметрична*. При нормална или симетрична Гаусова дистрибуција се добива симетрична крива каде што средната вредност и медијаната се еднакво големи. За линеаризација се користи графикон на нормална веројатност (normal probability plot) на инструменти наречени анализатори на големини на честички (particle size analyzers). Колку што Гаусовата крива е посиметрична и потесна толку емулзијата е постабилна.

Да разгледаме подолу еден пример на неколку фармацевтски препарати (емулзии) произведени под различни притисоци во хомогенизаторот и со употреба на различни стабилизатори. На сликата 5.8. претставени се Гаусови криви на распределба на 12 емулзии.



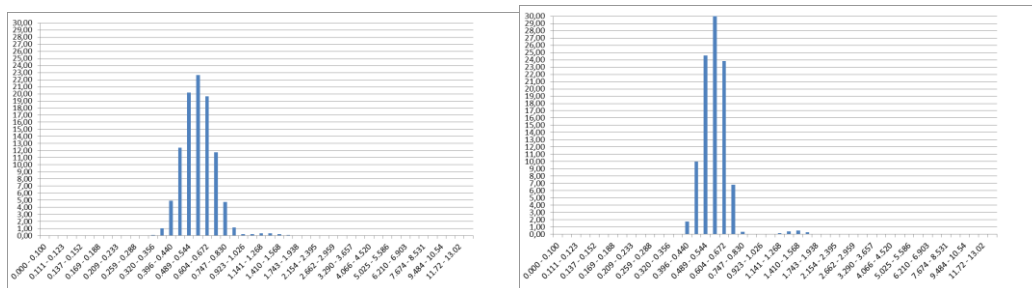
а) гума арабика (12 %; 300 бари) б) гума арабика (12 %; 600 бари)

Хемија на колоиди



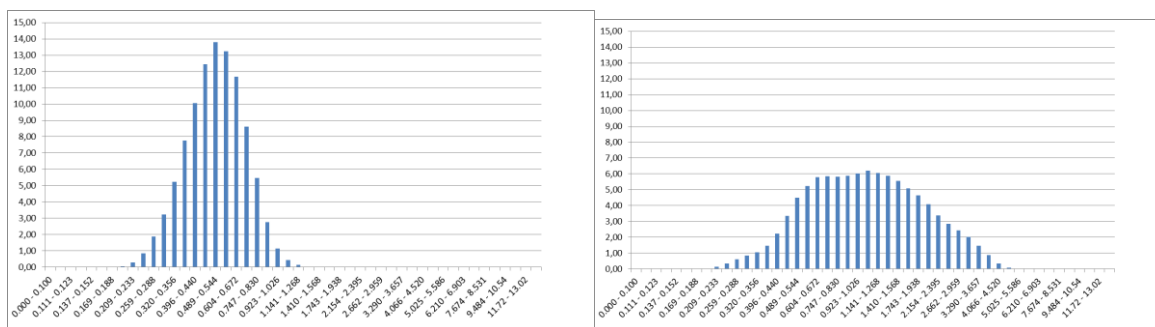
в) гума арабика (7 %; 500 бари)

г) гума арабика (7 %; 300 бари)



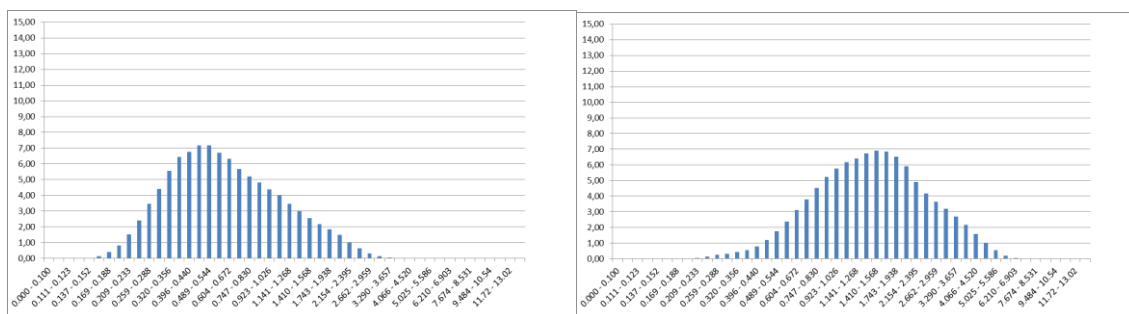
д) corn fiber гума (3 %; 300 бари)

ѓ) corn fiber гума (3 %; 600 бари)



е) гума арабика (22 %; 600 бари)

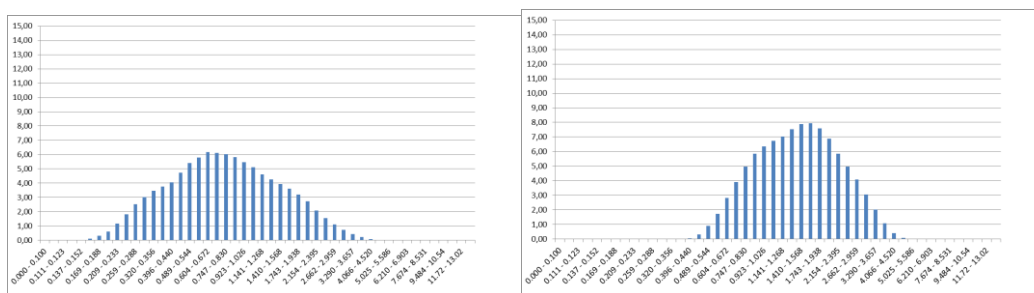
ж) гума арабика (22 %; 300 бари)



з) гума арабика (9 %; 600 бари)

с) гума арабика (9 %; 300 бари)

Хемија на колоиди



и) гума арабика (3 %; 300 бари) j) гума арабика (3 %; 300 бари)

Слика 5.8. Гаусови криви на распределба на различни емулзии произведени под различни хомогенизациски услови и различни стабилизатори

Доколку се разгледаат Гаусовите криви на распределба на дванаесетте емулзии, веднаш може да се забележи дека во овој случај важни се три критериуми и тоа:

- тип на хидроколоид;
- негова процентуална застапеност;
- притисок под кој се врши хомогенизација на емулзијата.

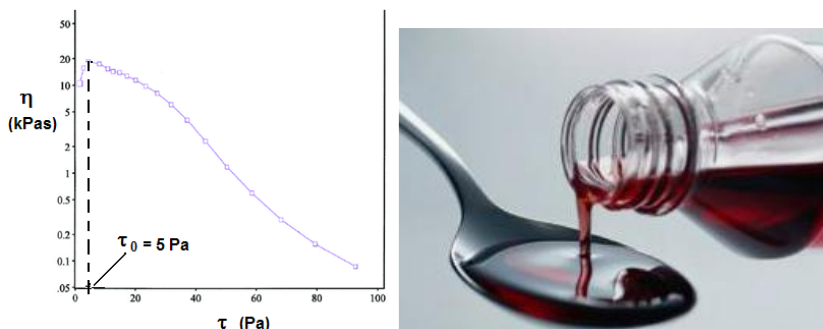
Најстабилни емулзии би биле емулзиите произведени со corn fiber гума (под д и г слика 21), бидејќи овој хидроколоид се енкапсулира одлично дури и со удел во емулзијата до 3 %. Од друга страна, пак, гума арабика е задоволителен хидроколоид само доколку се аплицира во повисок удел (22 %) и при високи притисоци на хомогенизатор околу 600 бари. Доколку се употреби овој хидроколоид во ниски удели и се хомогенизира под 300 бари, се добиваат нестабилни емулзии (з, s, и, j) кои за многу кратко време би се раслоиле, односно маслената компонента би се одвоила на површината на водата.

Доколку се произведува сируп, паста за заби или некој друг козметички препарат, мора да се внимава на вискозноста заради контрола на истекувањето на сирупот или притисокот што е потребен за да излезе пастата од тубата. Најчесто, со примена на мала сила, вискозноста на сирупот најпрво започнува да расте и да се спротивставува на течењето. Кога силата на приносниот напон станува поголема од 5 Ра вискозноста на сирупот опаѓа и тој започнува да тече.

Како се дефинира приносниот напон во сирупот за кашлање?

Приносниот напон во сирупот за кашлање се дефинира како најмал напон на смолкнување кој е неопходен за да започне системот да тече, т.е да се однесува како течност, што е особено важно при аплицирање на кремите од туби и различни типови сирупи (слика 5.9.).

Хемија на колоиди



Слика 5.9. Приносен напон на сируп за кашлање

Кога испитуваниот сируп ќе се изложи на притисок помал од приносниот напон, ќе дојде до привремена деформација поради што и сирупот тешко ќе протече, а потоа при зголемен притисок сирупот ќе протече многу полесно.

Сите полуцврсти супстанции ќе протечат дури по доволно долго време. Колку вредноста за приносниот напон е поголема, поголемите честички од средината ќе останат во суспензијата со речиси минимална седиментација. Врз основа на таа вредност, приносниот напон може да се искористи како критериум за контрола на седиментацијата во текот на складирањето и како критериум за лесно истекување од пакувањето при нивно аплицирање кај крајниот корисник.

Што се подразбира под тиксотропно својство на медицинските креми?

Тиксотропното однесување на медицинските креми подразбира разрушување на структурата на системот за време на дејствувањето на некоја сила што е проследено со намалување на вискозитетот и нејзино враќање во првобитната состојба откако ќе престане дејствувањето на таа сила. Применетата сила во овој случај е притисокот потребен за истекување на крематата од тубата. Под дејство на надворешните сили (притисокот), честичките ја менуваат својата структура и се ориентираат во правецот на дејствувањето на силата. Поради тоа, вискозитетот на крематата опаѓа и крематата протекнува, односно лесно се истиснува од тубата и се наносува на кожата. По прекилот на дејствувањето на силата, повторно се воспоставува првобитната структура, но не веднаш, туку по истекот на одредено време. Како последница од ова се јавува **хистерезична јамка** која ја претставува историјата на деформацијата на материјалот.

Врз основа на површината на јамката се заклучува за брзината на закрепнување на системот и неговото враќање во првобитната состојба. Големината на површината на јамката зависи од природата на примерокот, кинетиката на неговата агрегација и времето кое е поминато од прекинувањето на дејствувањето на применетата сила. Колку што е системот **поспособен да претрпи поголема промена во структурата** и постепено да закрепне, **толку ќе биде поголема површината на јамката**, а реолошките особини на крематата подобри.

Резултатите кои се добиваат од вакви мерења се применуваат за постигнување на:

Хемија на колоиди

- соодветна флуидност на кремите во текот на примената и апликацијата;
- но и да се добие соодветна конзистентност која е неопходна за да се постигнат униформно дисперзирани честичк во препаратот, т.е. да се формира хомоген филм на кожата по апликацијата на кремата.

5.4.1. Експериментален пример – Формулационите истражувања за дермокозметички емулзии кои наоѓаат примена во хидратација на кожата (изработено како докторска дисертација на Милица Ж. Лукиќ на Фармацевтскиот факултет во Белград)

Во овој раздел од учебникот, суровините што се користат за производство на емулзии, како модели на масло-во-вода, направени се како потенцијални носители на активните супстанции и тоа: гликолни киселини (2 % и 10 % (w / w), Мерк, Германија) и салицилни киселини (2 % (w / w), Мерк, Германија).

„*Ин vitro*“ утврдување на цитотоксичност било извршено со употреба на реконструирани еквиваленти на човечка кожа (skin construct, artificial skin) кои биле добиени од:

- човечки дермални фибробласти (Cascade Biologics, Mansfield, Велика Британија);
- спонтано трансформирани човечки епидермални клетки со потекло од кератиноцити на возрастна лице;
- во услови на мала содржина на калциум при покачена температура култивиран според изменетиот метод (Винклер и Мулер-Гојан, 2002 година; Хофман и Мулер-Гојан, 2005).

Во студијата за цитотоксичност користени се 3-(4,5)-диметилтиазол-2-ил, 2,5-дифенил тетразолиум бромид, натриум додецил сулфат и изопропанол.

I фаза на експериментална работа

Формулација, тестирање на физичка стабилност, проценка на влијанието на промената на компонентата на масната фаза до сензорни, реолошки и текстурни својства и тестирање M/V емулзии дизајнирани да ја навлажнуваат кожата

Врз основа на достапните информации на производителот на козметички суровини, четири формули за В/М биле формулирани и направени со Isolan® PDI емулгатор (ИНЦИ: диизостеарил полиглицерол-3-димер дилинолат). При изработка на масло-во-вода емулзија наменета за навлажнување на кожата користен е ротарен миксер (Хајдолф РЗР 2020, Германија). Сите примероци биле подготвени со топло-ладен процес, проследени со растворање на глицерол, магнезиум хептахидрат и конзерванси во прочистена вода. Водената фаза е додадена во загреаната масна фаза (загреана на 60 °C) со мешање со ротирачкиот миксер на пропелерот (1000

Хемија на колоиди

врт/мин) сè додека не се достигне собна температура. По изработката, сите примероци биле темперирани на собна температура (20 ± 1 °C) во тек на една недела пред физичко-хемиската карактеризација.

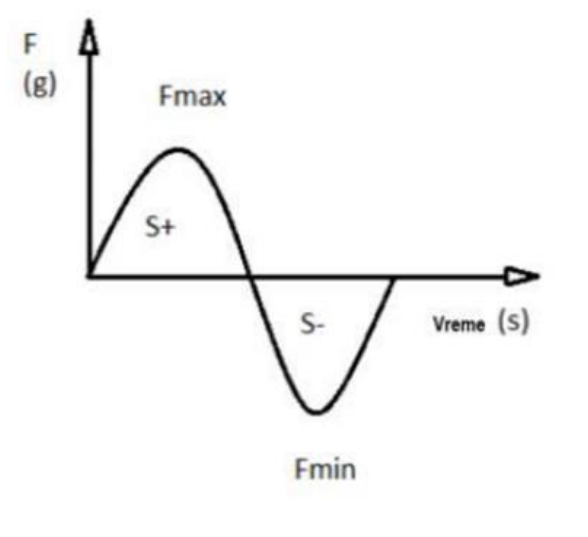
Проценката на физичката стабилост на В/М емулзијата е извршена микроскопски со Mikroskop Olympus_ BX 50, Olympus Optical Co., Ltd (Јапонија) со интегрирана DXC 151 SC Sony CCD камера. Примероците биле снимени микроскопски, под соодветно зголемување (400 или 1000 пати) во полето за светло. Големината на капките била мерена со софтвер Микроими верзија 4.0 (Олимп). рН вредноста била мерена со рН метар, Хана инструменти HI 9321, Португалија. Мерењето било извршено индиректно со потенциометарски метод во воден екстракт од препаратот (емулзии В/М).

Екстрактот бил подготвен со загревање на 5 g од примерокот со 25 mL прочистена вода на 60 °C за 10 мин. По ладењето, водниот слој бил декантиран или филтриран, а потоа определена е и рН вредноста. За мерење на електричната спроводливост се користел кондуктометар CDM230 Meter Lab, Radiometer, Данска.

Со цел да се утврди видот на емулзијата и да се следат можните промени во физичката состојба, спроведено е мерење на електричната спроводливост со директно потопување на електродите од кондуктометрот во примерокот. Уредот бил калибриран на 0,01 M пред да се започне со работа со раствор од KCl. Реолошките мерења биле извршени со реометар HAAKE Rheostress RS600, Thermo Electron Corporation, Германија. За проценка на физичката стабилност на примероците биле спроведени континуирани реолошки мерења со примена на ротирачки реометар со користење на грамада плоча на мерниот систем C60/1Ti (40 mm дијаметар) на $20 \pm 0,1$ °C (трипати). Од добиените дијаграми и користењето математички модели, биле утврдени вредности на минимален ($\eta_{\text{мин}}$) и максимален ($\eta_{\text{макс}}$) вискозитет и хистерезична јамка како мерки на тиксотропија на препаратот (Корхонен 2005).

За текстуерна анализа се користел текстурален анализатор со сонди (A/BE заден екструзивен прстен кој се состои од: носач, сад со дијаметар од 50 mm и диск за компресија со дијаметар од 45 mm). За да се утврдат параметрите на текстурата, сондата продира во примерокот до длабочина од 25 mm со брзина од 2 mm/s. во просторија со температура што одговара на површинската температура на кожата ($20 \pm 0,1$ °C и $32 \pm 0,1$ °C). Секој примерок е анализиран трипати и пресметани се средните вредности за секој параметар. Врз основа на резултатите добиени од кривата на зависноста на силата од времето, карактеристично за анализа на текстура (слика 5.10.), утврдени се две групи на параметри:

- параметри поврзани со цврстина: цврстина како F_{max} и конзистенција како $S+$ (површината под позитивниот дел на кривата);
- параметри поврзани со адхезивност: кохезивност како F_{min} (негативен врв) и индекс на вискозност како $S-$ (површина под негативната крива).



Слика 5.10. Крива на зависност на силата (F) во однос на времето (s)

✓ Сензорна процена

Триесет жени испитаници/панелисти (22-35 години) учествувале во сензорна студија, дизајнирана да процени специфични сензорни карактеристики на тестираните примероци. Учесниците се регрутирани во група од 120 лица, потрошувачи на козметички производи. Кандидатите се избрани на лична основа, интерес и способност да учествуваат во овој вид на студии. Се користеле прашалници и критериуми за исклучување од ASTM - инж. од меѓународна организација за стандарди во областа на сензорните студии (ASTM комитет E 1490-03. Стандард, 2003 година). Панелистите прво се запознаваат со општиот концепт на студијата, а потоа постапката за нивното тестирање, начинот на спроведување на студијата и сензорната проценка се детално објаснети со помош на дескриптори. Поконкретно, се демонстрира постапка за секој сензорен дескриптор со детално објаснување за дадените дефиниции и скали – описни термини. Сето ова е направено со употреба на стандардни материјали што претставуваат крајности (гранични вредности) на дадени сетилни атрибути. Заради тестирање спроведена е модифицирана сензорна студија со избрани сензорни атрибути на четири тестирани примероци: Sm (примерок со парафинско масло), Si (изоцетил палмитат), So (специјално маслиново масло) и Sd (диметикон). Студијата е спроведена во лабораторија со соодветна температура, релативна влажност воздух и соодветно осветлување. Секоја група на волонтери панелистички ги оценуваат карактеристиките на примероците пред мелење и за време на земањето, потоа за време на нанесувањето, како и субјективното чувство по апликацијата. Оценувачите ги оцениле карактеристиките со употреба на предефинирани описни термини (ДТ) или структурирани (0-10) на скала (С). На учесниците им е објаснето како треба да манипулираат со примероците за да можат попрецизно да ги оценат атрибутите. Така, панелистите оцениле 4 примероци сместени во идентични пластични кутии обележани со трицифрени броеви.

Хемија на колоиди

✓ Сензорна проценка на емолиенти

Во тестираните формулации постојат четири различни емолиенти: парафинско масло, изоцетил палмитат, специјално маслиново масло и диметикон 200/350, селектирани од 30 претходно избрани испитаници. Следните четири атрибути (структурна е соодветната скала од 0-10) им биле оценувани:

- ширење – ја претставува површината што ја покрива емолиентот низ целата површина на кожата, триење 8 пати со кружни движења на подлактицата;

- текстура – впечаток на исполнетост на емолиенти кога се нанесуваат помеѓу палецот и показалец;

- измазнување – степенот на измазнување/лизгање и топење на примерокот за време на триење 2 пати во кружно движење на задниот дел од раката.

✓ Ин виво испитување

За ин виво испитување користена е опремата Cutometer® MPA580 и Tewameter® TM210. За да се тестира ефикасноста на фабричките примероци, спроведени се краткорочни и долгорочни ин виво студии во кои, користејќи техники за биоинженеринг на кожата, биле следени биофизички параметри: TEGV (трансепидермална загуба на вода), SCH (степен на хидратација), содржина на липидна површина (SL) и еластичност на кожата.

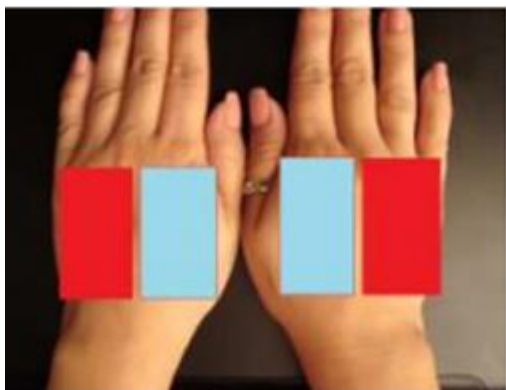
✓ Протокол на испитување

Панел од 80 здрави волонтери кај кои немало историја на дерматолошки болести, со нормална до умерено сува кожа (барем 50 % од волонтерите почетна TEGV вредност $\geq 12 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{h}$) учествувале во студијата која била организирана во два дела. Кратка студија од 1 час и долга студија од 7 дена биле спроведени со примероци на Cm, Ci, Co и Cd под контролирани услови: температура ($22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) и релативна влажност ($35 \pm 5 \%$), по период од 30 минути. За време на студијата, волонтерите не користеле друга козметика. Испитаниците биле случајно поделени во четири групи, секоја група тестирала по една крема, а прегледот бил спроведен во месец јануари. Од сите испитаници било побарано да не користат најмалку седум дена никаква друга козметика пред почетокот на студијата. На овој начин е добиена нормална до умерено сува кожа.

✓ Дизајн на студијата

По првичните мерења на базалните (почетни) вредности на TEGV, SCH, PL и еластичност на нетретирана кожа, примерокот на емулзија масло-во-вода бил применет на испитуваната површина на кожата. Површината на тестот била медијална страна на недоминантната рака (слика 5.11.), прикажано со црвена боја, додека другата страна на раката (на сликата означена со сина боја) лево како нетретиран дел.

Хемија на колоиди



Слика 5.11. Шематско претставување на површината на тестот: место на апликација (означено поле со црвена боја) и нетретирани дел (обележано сино поле) на раката

За целите на краткорочната студија биле премерени по еден час параметрите TEGV SCH и PL, додека за долгорочните студии испитаниците биле должни по оваа апликација да продолжат со примена на примерокот двапати на ден, наутро и навечер, на дефинираната површина на рацете. Конечните мерења на сите првично измерени параметри (TEGV, SCH, ПЛ и еластичност на кожата) во долгорочната студија биле спроведени по седум дена. Мерењата на TEGV, SCH и PL биле извршени според начинот на работа со корнеометар, себуметар и томаметар. Мерењето на вискоеластичноста на кожата е дополнително спроведена во режимот 1 од софтверот за гониометар, применувајќи ги вредностите на релевантните параметри: притисок за време на вшмукување - 400 mbar, време на вшмукувања - 2 секунди, време за релаксација - 2 секунди со 3 повторувања (Moddarsi et al., 2009).

✓ Статистика

Од сите добиени податоци пресметана е стандардна девијација. Конечните резултати од ин виво мерењата се прикажани процентуално во различни временски интервали во однос на почетната вредност. Била спроведена и еднофакторна АНОВА. Во случај да не се добијат соодветни резултати, бил спроведен Крускал-Валасов тест за нормална дистрибуција. Сите статистички анализи биле извршени со употреба на софтвер SigmaStat 3.1 пакет (Вирџинија, САД), а нивото на сигнификантност $p < 0,05$.

II фаза на експерименталната работа

Испитување на механизмите за стабилизација, колоидна структура и на безбедност на емулзиски системи со емулгатор APG - MontanovTM 202.

За да се испита можноста на TM 202 на Монтанов за стабилизација на овој емулгатор, била спроведена физичко-хемишка карактеризација на серија бинарни и тројни системи. Обемната физичко-хемишка карактеризација која била изведена на бинарни и тројни системи подразбира: микроскопска анализа (светлина и поларизација), рендген дифракција при ниски (SAXD) и големи (WAXD) агли, реолошка анализа (континуирана и осцилаторна реологија), термички методи (диференцијална

Хемија на колоиди

калориметрија за скенирање - DSC и термогравиметриска анализа - TGA). Покрај тоа, бил испитан и безбедносниот профил на *in vitro* системи за емулзија преку анализа на цитотоксичност, користејќи реконструиран човечки епидермис како модел.

За определување на степенот на навлажнување на кремите масло-во-вода била спроведена петчасовна краткорочна студија на кожата. Овој тест бил наменет за проценка на изводливоста на употребата на некои нестандартни техники, како што е TGA, во предвидување на ефектот на навлажнување, односно хидрирање на емулзиите. При изработка на бинарни системи (масло-во-вода) била користена опрема која се состоела од магнетна мешалка IKA MAG (IKA, Германија); ротациона мешалка (Heidolph RZR 2020, Германија) и биле изработени бинарни системи (B) емулгатор/вода со растечки удел на емулгатор и тернарни системи (T) со растечки удел на масна фаза-триглицериди каприлно-капринска киселина. Во табела 5.1. даден е составот и ознаките на испитуваните бинарни системи, а во табела 5.2. на тернарните системи.

Табела 5.1. Состав и ознаки на испитуваните бинарни системи

Состојки	Ознака		Примерок			
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Емулгатор	7,5	11,5	15	20	30	40
Вода	92,5	88,5	85	80	70	60

Бинарните системи се подготвени со загревање на вода и емулгатор во затворен стаклен сад на 80 °C, со мешање на константна температура (термостат, грејна плоча, магнетна мешалка и пропелерска ротациона мешалка) во тек на 1 минута со брзина од 1000 в/мин (вртежи во минута), а потоа уште 3 мин на 500 в/мин. Потоа е отстранета грејната плоча, а мешањето е продолжено со брзина од 400 в/мин до постигнување на собна температура.

Тернарните системи се изработени со фиксен однос емулгатор/вода (11,5:88,5 односно 1:7,7) и растечки удел на каприлно-капрински триглицериди од 5 до 30 % (m/m), поради што се означени T5m, T10m, T20m и T30m.

Тернарните системи се изработени со користење на иста опрема, со тоа што масната фаза е загреана на температура од 80°C, додадена на смесата на вода/емулгатор на иста температура.

Табела 5.2. Состав и ознака на испитуваните тернарни системи (% m/m)

Состојки	Ознака			
	T5 m	T10 m	T20 m	T30 m
Емулгатор	10,92	10,23	9,19	8,05
Масна фаза	5,0	10,0	20,0	30,0
Вода	84,08	79,77	70,81	61,95

Хемија на колоиди

Постапката на изработка на бинарни и тернарни системи е стандардизирана, бидејќи самиот производител не дал попрецизни упатства за изработка на креми со овој емулгатор. По изработката, сите примероци се преместени на собна температура (20 °C) во тек на една недела пред физичко-хемиски карактеризации.

Физичко-хемишка карактеризација на бинарни и тернарни системи

За **микроскопска анализа** била користена опрема: Микроскоп Carl Zeiss ApoTome Imager Z1 (Zeiss, Германија) со интегрирана дигитална камера со зголемување од 100, 200 и 400 пати во светлосното поле, како и помеѓу вкрстените поларизатори и анализатори со примена на λ -плочи. За **дифракција на X-зрачења под мал агол** (SAXD) е користена опрема: позиционо-осетлив детектор (Braun, Германија) со генератор на X-зраци PW-1730 (Phillips, Германија) кој произведува X-зраци со помош на бакарна анода (струја 25mA, $\lambda=0,154\text{nm}$, напон 40kV). За да се потврди евентуалното присуство на ламеларни течни кристални фази на примероците се спроведени **SAXID мерења**. Примероци со полуцврста конзистенција се подготвени со притискање помеѓу два слоја Capton фолија (Kempel, Германија) со дебелина од 1 mm со истискување на меурчињата воздух. Од дифракциониот агол Θ пресметано е растојанието помеѓу два слоја ламеларна фаза d , во согласност со Браговиот закон:

$$n\lambda=2d\sin\Theta$$

каде што λ е бранова должина на X-зракот (0,154nm), d е ламеларното растојание, а Θ е аголот на рефлексива или Брагов агол.

За **дифракција на X-зрачења под голем агол** (WAXD) е користена опрема: гониометар за собирање X-зраци PW-1050/25 (Phillips, Германија) во комбинација со линеарен бројач наполнет со ксенон (Fuji, Јапонија) и со генератор на X-зраци PW-1730 (Phillips, Германија) кој произведува X-зраци со помош на бакарна анода.

За да се добијат комплетни информации за структурата на примерокот, односно за типот на уредување во краток опсег на одбраните примероци, спроведени се **WAXD мерења**. Со употреба на претходно наведената опрема добиени се вредности на дифракциониот агол Θ , од кој со употреба на Браговиот закон е пресметано интермолекуларно растојание d .

За **диференцијална скенирачка калориметрија (DSC)** е користена опремата: диференцијални скенирачки калориметар Mettler DSC 820 (Mettler Toledo, Германија); аналитичка вага XP205 DeltaRang (Mettler Toledo, Германија).

За да се проценат транзиционите феномени внатре во примерокот, како и за да се добијат податоци од мезоморфното однесување и механизам на стабилизација на испитуваниот емулгатор на изработените бинарни и тернарни системи, спроведени се **DSC мерења**. Мала количина на примерок (помеѓу 10 и 12 mg) прецизно е измерена во алуминиумско лонче. Примероците се загревани на температурен опсег од 25 до 120 °C која се менува за 2 °C за 1 минута. Сите мерења се спроведени во дупликат, а резултатите се прикажани табеларно и графички.

Хемија на колоиди

За **термогравиметриска анализа (TGA)** користена е опремата: TGA уред Netzsch STA 409PG (Netzsch, Германија). За да се испита начинот на дистрибуција на вода во испитуваните примероци, на нив е спроведена термогравиметриска анализа. Мерењата се спроведени на тој начин што мало количество примерок сместено во отворен алуминиумски лонец се загрева во TГ уред, а температурниот опсег е од 30-110 °C, со промена на температурата за 5 °C во 1 мин (сите мерења се повторени по два пати).

За **реолошки мерења** користена е опрема: реометар Rheolab MC 120, Paar Physica, Германија. Континуирани реолошки мерења се спроведени на бинарни и тернарни примероци со примена на ротационен реометар, со користење на купа-плоча на мерен систем под следните услови: пречник на купа 50 mm, агол 1°, дебелина на мерниот примерок 0,05 mm на температура 20 ± 1 °C. Применета е процедура на контролирана брзина на смолкнување (брзината растела во опсег 0-200 s⁻¹, влезна крива и потоа назад на почетната вредност, опаѓачка крива при која секој степен траел 120 s). Од вака добиените реограми одредени се минималниот и максималниот привиден вискозитет како и хистерезична јамка. Анализата на добиените резултати изведена е со интегриран софтверски пакет.

Вискоеластичното однесување на тернарните системи проучувано е со примена на **динамички (осцилаторни) мерења**, со употреба на купа-плоча на мерен систем (пречник на купа 75 mm, агол 1°, дебелина на мерниот примерок 0,05 mm, на температура 20 ± 1 °C). За да се утврди линеарно вискоеластичниот регион, спроведен е амплитуден тест при константна фреквенција од 1Hz и напон на смолкнување од 0,5-100Pa. По одредувањето на овој регион, спроведен е фреквенционен тест во рамка на линеарниот регион од 0,1-10 Hz и при константен напон (1Pa). На овој начин добиени се еластични (G') и вискозни (G'') модули кои се од значење за толкување на структурата на испитуваниот систем.

- ✓ **Ин витро испитување на безбедноста (иритационен потенцијал) на изработените тернарни системи**

Ин витро метод за испитувања на цитотоксичноста – модел на реконструиран човечки епидерм

Целта на „ин витро“ одредувањата на иритациониот потенцијал е испитување на цитотоксичноста со примена на модел на реконструирана вештачка кожа, според протоколот ECVAM од 2009 година. Како параметар за одредување на потенцијалот за иритацијата на кожата по локална апликација на супстанцијата и препаратот се користи варијабилност на клетката (цитотоксичност). Во студијата е користен модифициран Мосманов метод, т.н. МТТ тест во кој клеточната варијабилност се одредува како функција на нивниот редокс потенцијал, а како маркер се користи МТТ (3-4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиумброид) (Mosmann,1983; Faller, 2002).

Тестот се заснова врз обоена реакција, попрецизно, на ќелија кај која постои респираторна митохондријална активност која го конвертира жолто обоениот воден

Хемија на колоиди

раствор на маркери во нерастворлив формазан со виолетова боја. Нејзиниот интензитет се квантифицира по екстракцијата од третираното реконструирано ткиво и е пропорционален со варијабилноста на клетката, а обратнопропорционален со токсичноста и иритациониот потенцијал на агенсот кој се испитува.

Моделите на вештачка кожа уфрлени се во дисперзија на одбрани тернарни системи (T5mc и T20mc) во различни концентрации: 0,25 %, 2,5 % и 25 % (m/m). Како медиум за дисперзирање на испитуваните подлоги користен е Кребс-Рингеров (KR) пуфер. Вештачката кожа уфрлена во чист KR пуфер (варијабилност на клетката 100 %), односно KR пуфер со 1 % натриум-лаурилсулфат (NaLS) (варијабилност на клетката 0 %), користени се како контрола. По 2 часа инкубација под наведените услови, моделите на вештачка кожа се испрани со KR пуфер, а потоа се додадени 900 микролитри минимално суплементиран базен медиум и 100 микролитри воден раствор со боја МТТ (0,5 %), па инкубирано при 37 °C и 5 °C уште 2 часа. Потоа супернатантот е декантиран, а обоената вештачка кожа обезбоена со додаток од 500 микролитри лизирачки раствор којшто содржи натриум-лаурилсулфат, хлороводородна киселина, вода и изопропанол. По 150 микролитри вака добиени раствори пренесени се во поединечни отвори на плочи за отчитувања елиса тест (апарат Multiskan Ascent No354 ThermoLabsystems, Финска) и на 570 nm е одредена абсорбанца чиј интензитет е во размер со варијабилноста на клетката на реконструирана човечка кожа. Квантитативната варијабилност одредена е како процент на негативна контрола и може да се користи во предвидување на иритациониот потенцијал. Доколку средната варијабилност на клетката е помала или еднаква на 50 %, супстанцијата, односно препаратот, се дефинира како локален иританс – во спротивно нејзиниот безбедносен профил на кожата може да се карактеризира како поволен (ECVAM, 2008).

Проценка на влијанијата на различни состојки на масната фаза врз стабилноста, структурата, текстурните и сензорните особини и ефикасноста на моделот на креми со емулгатор Montanov 202

За изработка на модел на креми од тип масло-во-вода (M/B) со различен состав на масната фаза користена е опрема: магнетна мешалка IKA MAG (IKA, Германија) и ротациона мешалка (Heidolph RZR 2020, Германија).

Врз основа на резултатите добиени со испитување на бинарни, а потоа и на тернарни системи, за понатамошна анализа избрани се 3 модели на креми со различни масни фази чиј состав и ознаки се прикажани во табела 5.3. Во овие формулации присуството на емулгатор е 10,92 %, а масната фаза е 20 %. Еднокомпонентната масна фаза варира во овие формулации, при што покрај синтетското масло, заради умерената поларност на триглицериди (каприлно-капринска киселина), користено е масло со умерена поларност од природно потекло (авокадово масло) и синтетско неполярно парафинско масло.

Хемија на колоиди

Табела 5.3. Состав и ознаки на испитуваните модели на креми (% м/м)

Состојки	Ознака T20 тс	Примерок T20 ао	T20 Ip
Емулгатор	10,92	10,92	10,92
Каприлно- капрински триглицериди	20	-	-
Авокадово масло	-	20	-
Парафинско масло	-	-	20
Вода	84,08	84,08	84,08

Физичко-хемииска карактеризација на креми

Физичко-хемииската карактеризација на кремите е спроведена со примена на поларизациона микроскопија, со следење на рН вредностите и електричната спроводливост, реолошки мерења и термална анализа. Сите мерења се спроведени на ист начин и со примена на исти методи, опрема и услови како и во случајот на претходно опишаните системи.

Проценка на дејствувањето на промената на составот на масната фаза во модел креми врз текстурните и сензорните особини

За испитување на хидратантниот ефект на кремите се користела опрема: Cutometer MPA580 (со интегриран Corneometer CM825) и Tewameter TM210 (Courage+Khazaka, Германија). За да се испита хидратантниот ефект на кремите со различни масни фази во определен временски период спроведена е краткотрајна петчасовна „*ин vivo*“ студија.

Протокол на студијата

25 здрави доброволци-панелисти (просечна возраст $26 \pm 3,1$ година), без историја на дерматолошки заболувања, со нормална кожа, учествувале во петчасовна краткотрајна студија. Студијата е спроведена со примероци Tc20тс, T20ао и T20Ip под контролирани услови на температура од 20 ± 1 °C и релативна влажност 35 ± 5 %, по 30-минутен период на аклиматизација. Сите испитаници се замолени 2 дена пред почетокот на студијата да не користат какви било производи за нега на воларните страни на подлактиците – испитуваната површина на кожата.

Дизајн на студијата

Хемија на колоиди

Со употреба на картонски шаблони со отвор на дефинирана површина 9 cm^2 спроведени се иницијални мерења на базални (почетни) вредности на SCH и TEGV нетретирани површини на кожа. Испитуваната површина била воларната површина на подлактицата, на која со примена на картонски шаблони на означени четири места за испитувања (3 за апликација на производот и 1 како нетретирана контрола). На трите места предвидени за апликација нанесено е по $0,016\text{g/cm}^2$ примерок. Мерењата се повторени по 1, 2, 3 и 5 часови.

Статистика

Сите податоци се добиени како средни вредности \pm стандардна девијација, а на ист начин се прикажани и добиените резултати на студијата. На споредбата на сите резултати претходеа тестови за испитување на нормалност и варијанса. Со цел да се споредат резултатите од мерењата во различни временски точки, спроведена е еднофакторска ANOVA со post-hoc Tukey тест доколку било потребно. Сите статистички анализи се спроведени со примена на SigmaStat 3.1 софтверскиот пакет (Virginia, САД), а нивото на сигнификантност било $p < 0,05$.

III фаза од експерименталната работа

Развој на формулација на дермокозметички емулзии носачи од типот (масло-во-вода) M/B со навлажнувачки ефект со емулгатор Montanov™ 202

По втората фаза која покажала дека испитуваните емулзии имаат задоволителна стабилност, безбедност и ефикасност, формулиран е дермокозметички емулзионен носач (масло-во-вода) M/B тип. Во рамките на оваа фаза испитана е можноста да се инкорпорираат две модел-супстанции: салицилна киселина – 2 % (суспендирани во изработениот носач и со претходно растворање во изопропил алкохол па со инкорпорирање во модел-подлогата) и гликолна киселина (во концентрација од 2 и 10 %), како и IPA, во претходно формулиран носач. Испитувањата се спроведени со проценка на физичко-хемиската стабилност на примерокот (со следење на реолошките параметри, промена на pH вредноста и електричната спроводливост на примерокот, со микроскопска и термална анализа). На овој начин е испитан таканаречениот кисело-стабилен потенцијал на мешаниот APG емулгатор. Исто така, испитана е и можноста за инкорпорирање на IPA, како растворувач на некои козметички активни супстанции (на пример, салицилна киселина), што обезбедило добивање на нови податоци за однесувањето на подлогите со испитуваниот емулгатор при додавање на IPA, односно неговото влијание врз колоидната структура на модел-подлогата.

Покрај ова, применет е сет стандардизирани инструментални (реолошки и текстурни) и сензорни тестови во испитувањето на изработени дермокозметички емулзии наменети за навлажнување на кожата со активни супстанции со што, пред сè, било испитано влијанието на активните супстанции на сензорните особини. Во овој дел од работата е извршена *in vivo* проценка на ефикасноста на избраните емулзии со цел споредување на ефикасноста на примероци со активни супстанции. Вака добиените податоци за навлажнувачкиот ефект (со *in vivo* метод) ќе бидат искористени за споредба со резултатите за начинот на дистрибуција на вода – внатре во испитуваните системи кои се добиени со помош на TGA. Евентуалните корелации помеѓу добиените резултати би можеле да укажат на можноста за примена на термалните методи во предвидувањата на *in vivo* навлажнувачкиот ефект на емулзионите системи со активни супстанции. Иницијално, изработени се седум

Хемија на колоиди

формулации со емулгатор Montanov™ 202, во кои се варирани коемулгаторите и компонентите на масната фаза, меѓу кои врз основа на поларизационите микрографии и органолептичките особини е издвоена формулација означена со К со која се продолжени понатамошните испитувања. Во табелата 5.4. е даден составот и ознаките на финално формулираните дермокозметички емулзиони системи.

Табела 5.4. Состав и ознаки на испитуваните емулзии (% , m/m)

Состојки	К	Ki	Ознака KG 2 %	Примерок KG 10 %	KSA	KiSA
Арахидил гликозид и арахидил и бехенил алкохол	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
C14-C22 алкохоли и C12- C20 алкил глукозид	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Каприлно- капрински триглицериди	20	20	20	20	20	20
Пчелин восок	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Изопропил алкохол	-	10	-	-	-	10
Гликолна киселина	-	-	2,0	10	-	-
Салицилна киселина	-	-	-	-	2,0	2,0
Вода до TEA	100	100	100 к.с.	100 к.с.	100 к.с.	100 к.с.

Емулзиите се подготвени на тој начин што на пречистена вода загреана до 80 °C ѝ е додадена загреана смеса од емулгатор, коемулгатор и масна фаза (температура 80 °C) во затворен стаклен сад со мешање на константна температура (термостат на грејната плоча на магнетната мешалка и пропелерска ротациона мешалка) во тек од 1 мин. со брзина од 1000 в/мин, а потоа уште 3 минути на 500 в/мин. Потоа е отстранета грејната плоча, а мешањето е продолжено со брзина од 400 в/мин до постигнување на собна температура. На температурата пониска од 40 °C во формулацијата Ki е додаден изопропил алкохол (IPA), а во формулацијата KiSA раствор на салицилна киселина во IPA.

Формулациите со гликолна киселина се изработени во однос на основната формулација (К) со таа модификација што 70 % раствор на гликолна киселина е додаван на температура пониска од 40 °C. Примерокот по формулацијата (KSA) е изработен како и К со дополнително рачно суспендирање на салицилната киселина во подлогата. Растворот на конзерванс во сите формулации е додаден на температура пониска од 40 °C.

- ✓ *Испитување на влијанието на киселите козметички активни супстанции и изопропил алкохол врз колоидната структура, стабилноста и текстурните и сензорни карактеристики на дермокозметичкиот модел на носач*

Хемија на колоиди

За да се процени влијанието на киселите активни супстанции гликолна и салицилна киселина, како и на растворувачите на некои козметички активни супстанции IPA, спроведена е физичко-хемишка карактеризација на формулациите K, KG 2 %, KG 10 %, Ki, KSA и KiSA со следење на pH вредноста, електричната спроводливост и континуалните реолошки параметри. Покрај овие параметри кои се следени во период од 60 дена, спроведена е и микроскопска анализа, DSC и TG мерења. Сите методи се спроведени на ист начин и со примена на иста опрема и услови кои се претходно опишани. Текстурната и сензорната анализа се спроведени на ист начин како и во случајот на тернарните системи.

За испитување на ефикасноста на дермокозметички емулзии од тип (масло-вода) M/B употребена е опремата: Cutometer™ MPA580 (со интегриран Corneometer® CM825), Tewameter® TM210, Mexameter® MX18, Skin-pH- meter®PH900 (Courage+Khazaka, Германија). За да се испита навлажнувачкиот ефект на дермокозметичките емулзии во текот на одреден временски период е спроведена краткотрајна петчасовна *in vivo* студија во која со примена на техника на биоинженеринг на кожата е следен степенот на хидратираност SC-a (SCH) и TEGV. За да се процени безбедноста, односно појавата на можни несакани ефекти, како и влијанието на кремите со кисели супстанции врз pH на кожата дополнително се следени параметрите на еритема индекс (EI) и pH на кожата (pH).

✓ **Протокол на студијата**

Панел од 20 здрави доброволци (со просечна старост $23 \pm 2,4$ години), без историја на дерматолошки заболувања, со нормална кожа учествувале во петчасовна краткотрајна студија. Студијата е спроведена со примероци K, Ki, KG2, KG10, KSA и KiSA под контролирани услови на темпратура од 22 ± 1 °C и релативна влажност 35 ± 5 %), по 30-минутен период на аклиматизација. Сите испитаници биле замолени два дена пред почетокот на студијата да не користат какви било производи за нега на воларните страни на подлактицата – испитуваните страни на кожата.

✓ **Дизајн на студијата**

Со употреба на картонски шаблони со отвори со дефинирана површина 9 cm^2 спроведени се иницијални мерења на базалните (почетните) вредности на SCH, TEGV, EI и pH на нетретирани површини на кожата. Испитуваната површина била воларната страна на подлактицата на која со примена на картонски шаблони се означени 4 места на испитување (3 за апликација на производ и 1 како нетретирани контрола). На 3 места предвидени за апликација на примерок нанесено е по $0,016 \text{ g/cm}^2$ од примерокот. Мерењата се повторени по 1, 2, 3 и 5 часа.

✓ **Статистика**

Сите добиени податоци се прикажани како средни вредности \pm стандардна девијација, додека резултатите од *in vivo* студијата се прикажани како процентни разлики во вредностите на параметрите во различни временски точки во однос на почетните вредности или како средни вредности со одговарачките стандардни девијации.

Хемија на колоиди

На споредбата на сите резултати претходеле тестови за испитување на нормалност и варијанса и, кога тоа било можно, спроведена е еднофакторска ANOVA со post-hoc Tukey тест, доколку било потребно. Во случај резултатите да не покажувале нормална дистрибуција, изведуван е непараметриски Крускал-Валасов тест.

Сите статистички анализи се спроведени со примена на софтверскиот пакет SigmaStat 3.1 (Virginia, САД), а нивото на сигнификантност $p < 0,05$ и $p < 0,001$.

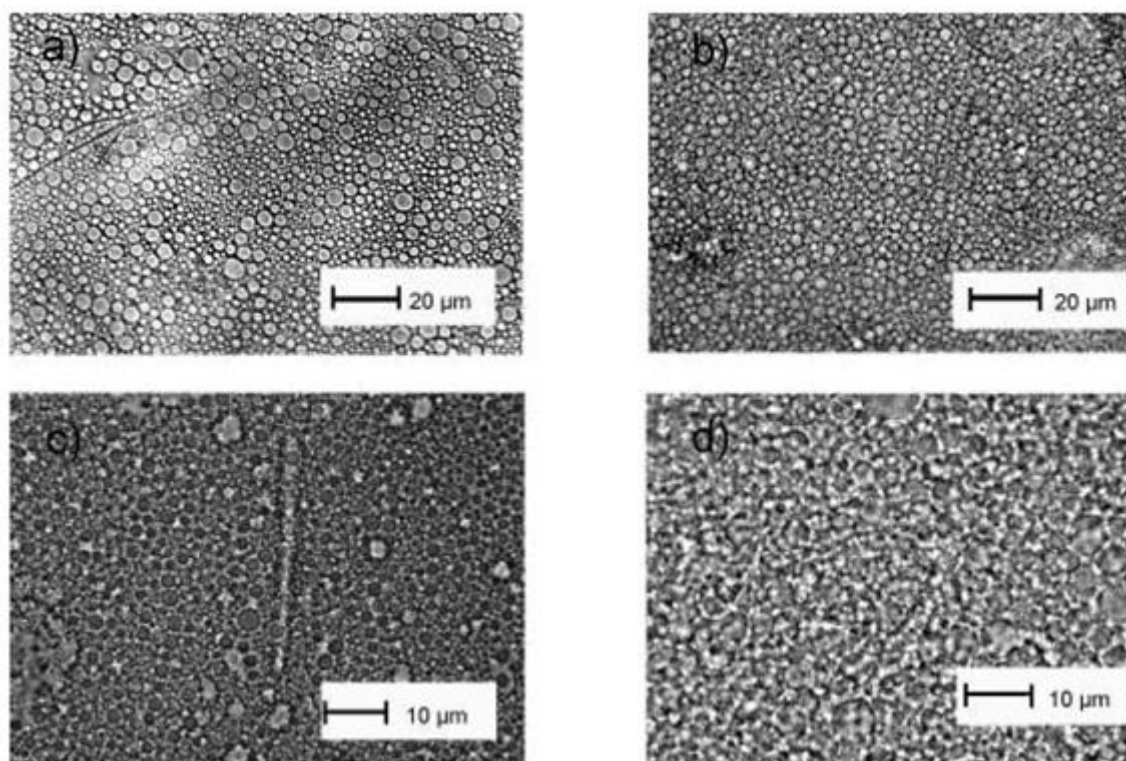
Формулации и проценка на физичката стабилност на (вода-во-масло) В/М емулзии наменети за навлажнување на кожа

По пребарувања во литературата и изработка на прелиминарни емулзии со различни концентрации на емулгатори и различни липофилни коемулгатори, избрани се формулации со 3 % (m/m) В/М емулгатор (диизостеарил полиглицерол-3-димер дилолеат) и 2 % (m/m) пчелин восок. Изработени се четири модел-примероци на креми (табела 5.6.) во кои е варирано со една состојка на масната фаза во концентрација од 6 % (m/m). По изработката, конзистенцијата на сите примероци била полуцврста, а примероците со специјално маслиново масло (Co) и диметикон (Cd) биле со значително погуста конзистенција и повискозни од примероците со парафинско масло (Cm) и изоцетил палмитат (Ci).

За да се изврши проценка на физичката стабилност на изработените емулзиони системи, пожелно е да се изведат студии за природно стареење на контролирана собна температура, во траење од 3 месеци. Физичко-хемиските параметри чии промени во текот на времето на складирање на примерокот може да се земат како релевантни показатели на физичката стабилност се: рН вредноста, електричната спроводливост, големината на капките, дистрибуцијата на големина на капките, реолошките параметри (минимален и максимален привиден вискозитет, хистерезична јамка, еластичен и вискозен модул и др.), како и евентуалните промени на примероците во текот на центрифугирањето (Vuleta I sar., 2012; Rieger, 1991). Проценката на физичката стабилност на испитуваните емулзии од типот вода-во-масло (В/М) е спроведена преку реолошка карактеризација (континуирани реолошки мерења), микроскопска анализа и со следење на рН вредноста и вредноста за електрична спроводливост на примероците чувани на собна температура ($20 \pm 0,1$ °C), измерени по 7 дена и по 90 дена од изработката.

На сликата 5.12. се прикажани светлосните микрографии на испитуваните примероци 7 дена по изработката, додека микрографските слики на примероците по 90 дена не се прикажани поради отсуство на какви било промени. Спроведената микроскопска анализа укажува на сличност во микроструктурата на сите испитувани примероци, што е и потврдено со мерење на големината на капките. Во табела 5.5. е даден приказ за големината на капките (средна вредност на пречникот на капката \pm стандардна девијација) по 7 дена и по 90 дена од чувањето на примероците. Од аспект на проценката на физичката стабилност, отсуството на значителни промени во големината на капките на сите испитувани примероци, како и изгледот на микрографијата, е еден од показателите за прелиминарна стабилност на испитуваните емулзии.

Хемија на колоиди



Слика 5.12. Светлосни микрографии на примероци 7 дена по изработката: а) Cm и б) Ci (400x зголемување – бар 20 μ m) и в) Cd и Co (1000x зголемување – бар 10 μ m)

Од друга страна, микрографиите кои даваат увид во колоидната структура на испитуваните системи, како што е веќе спомнато, укажуваат на сличност во микроструктурата на примероците, што ќе биде значајно во понатамошната дискусија за резултатите добиени со реолошки, текстурни и сензорни мерења.

Резултатите од мерењето на рН, како и електричната спроводливост се презентирани во табела 5.6. Мерењата на електричната спроводливост потврдија дека се направени примероци на емулзии од типот вода-во-масло. Отсуството на промени во рН вредностите и вредностите на електричната спроводливост укажува на задоволителна прелиминарна стабилност на тестираните емулзии.

Табела 5.5. Големина на капките на испитуваните примероци од В/М емулзија

Примерок	Големина на капки (μ m) по 7 дена	Големина на капки (μ m) по 90 дена
Cm	2,5 \pm 1,3	2,7 \pm 1,5
Ci	3,5 \pm 0,7	3,9 \pm 0,6
Co	1,6 \pm 0,6	1,6 \pm 0,9
Cd	2,8 \pm 1,3	3,1 \pm 1,2

Реолошките мерења, односно параметрите добиени со континуирани реолошки мерења, се вршат за да се добијат податоци за колоидната структура на емулзиите како и податоци за нивната физичка стабилност (Тадрос, 2004). Бидејќи емулзиите

Хемија на колоиди

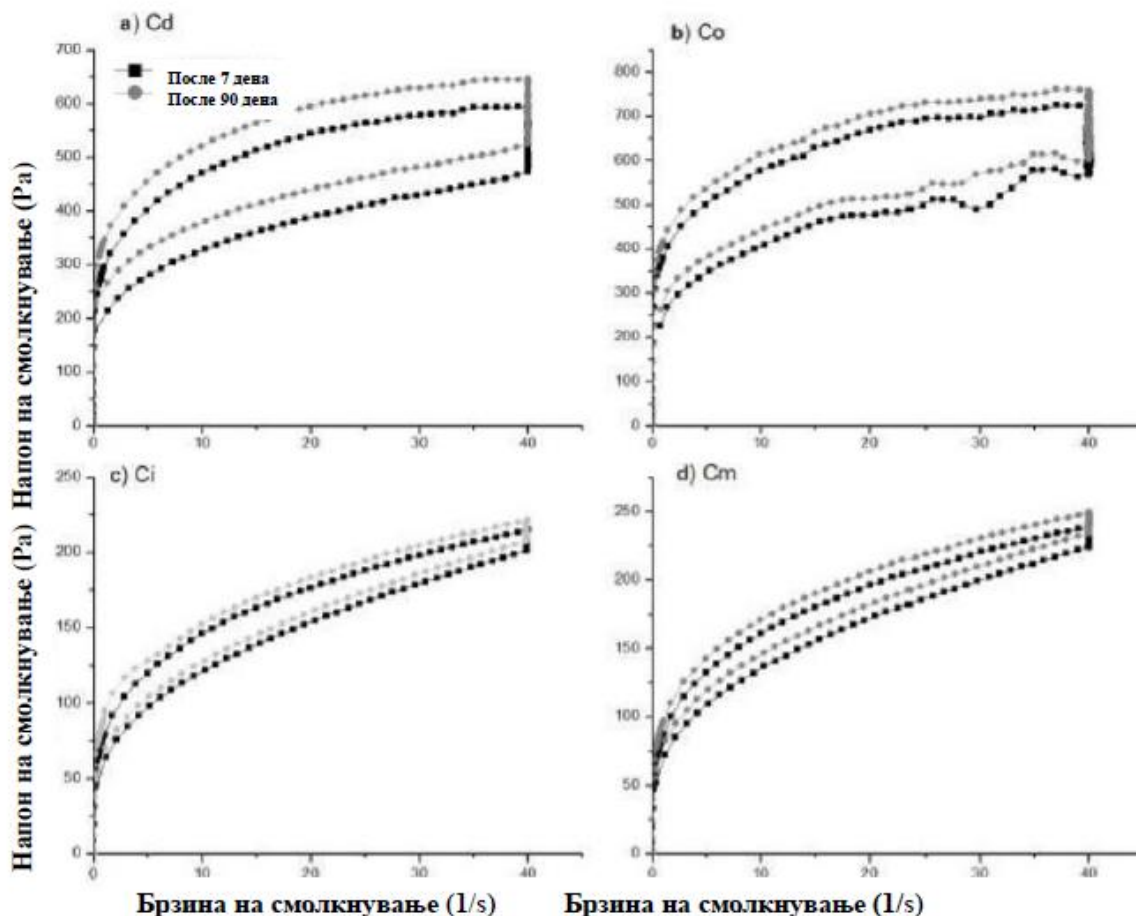
претставуваат термодинамички нестабилни системи кај кои најзначаен фактор што треба да се разгледа во технологијата на системи на емулзија е нивното „старење“, односно однесување со текот на времето, што ја прави реологијата на емулзии пресудна во проценката на нивната стабилност.

Табела 5.6. Вредности на pH и електрична спроводливост во В/М емулзија 7 и 90 дена по изработката

Примерок	pH	Ел. спроводливост (μS/cm)	pH*	Ел. спроводливост * (μS/cm)
Cm	6,45	0,123	6,19	0,003
Ci	6,54	0,028	6,42	0,023
Co	6,52	0,215	6,35	0,024
Cd	6,46	0,147	6,41	0,016

Кривите на проток што ја покажуваат зависноста на напонот на смолкнување од брзината на протекување во различни временски точки се многу значајни показатели за можни промени во физичката стабилност на емулзиите. На репрограмите на емулзии прикажани на слика 5.13. со криви на проток по 7 и 90 дена, покажуваат дека немало значителни реолошки промени ниту во еден од параметрите на примерокот, односно во однесувањето на примероците под влијание на надворешна сила. Споредбените графикони даваат поцелосна слика за тестираната физичка стабилност и заедно со претходните резултати укажуваат на задоволителна стабилност на изработените дермокозметички емулзии од тип вода-во-масло наменети за навлажнување на кожата.

Хемија на колоиди



Слика 5.13. Споредбени реограми на примероците а) Cd; б) Co; в) Ci; д) Cm по 7 и 90 дена од изработката

Проценка на влијанието на промената на состојбата на масната фаза врз сензорните, реолошките и текстурните својства на вода-во-масло емулзии

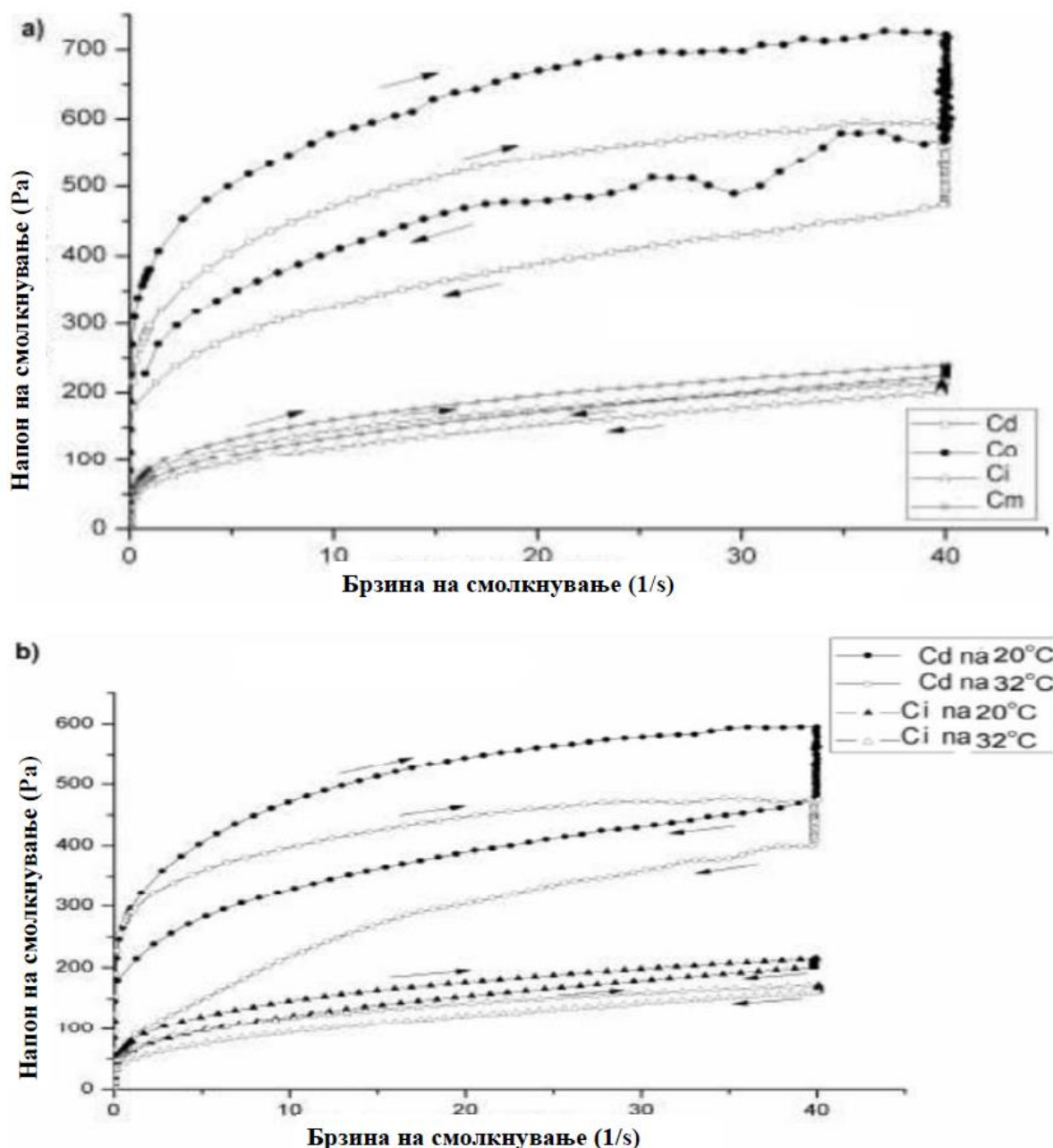
Од промената на составот на масната фаза во вода-во-масло емулзии зависи прифаќањето на финалниот производот (кремата) од страна на корисникот, најчесто со апликативни и/или индивидуални сетилни својства. Поради тоа, многу важно е да се определи влијанието на промената само на една состојка на масната фаза врз реолошките својства, како и односот помеѓу реолошки и други карактеристики на емулзиите, пред сè, текстурата и сензорните својства.

Поради тоа, во оваа студија беа спроведени детални континуирани и осцилаторни реолошки мерења чиј фокус е, спротивно на мерењата извршени претходно (чија цел беше само проценка на стабилноста на примероците), да се процени влијанието на промената на компонентата на масната фаза врз реолошките својства на кремата.

Хемија на колоиди

Континуирани реолошки мерења

Кривите на проток на тест емулзии на собна температура (20 °C) се прикажани на слика 5.14.а. За да се добијат повеќе податоци, мерењата биле извршени и на температура од 32 °C, што одговара на температура на површината на кожата (Siewert et al, 2003). На сликата 5.14.б прикажани се графикони на компаративни примероци на 20 и 32 °C (заради сличноста на графиконите за примероци на Ci и Cm, како и Co и Cd, а заради јасност, прикажани се дијаграмите за примероци на Cd и Ci - слика 5.14.б).



Слика 5.14. Криви на протекување на испитувани емулзии на а) 20 и б) 32 T

Хемија на колоиди

Присуството на површината на хистерезна јамка потврдува дека сите примероци покажаа временско зависно тиксотропно однесување. Тиксотропното однесување се дефинира како временско зависно намалување на вискозноста при примена на сила на претходно неподвижен примерок (Мевис и Вагнер, 2009). Табелата 5.7. ги сумира површините на хистерезната јамка на сите примероци добиени на различни температури (% намалување на вредноста на површината на хистереза добиена на 20 °C беа споредени со вредностите добиени на 32 °C).

Табела 5.7. Хистерезни површини при различни температури и % промени

Примерок	20°C	32°C	% на намалување на зголемена температура
Cm	857±2	770±10	10,1
Ci	869±9	749±12	13,8
Co	11030±54	8719±71	20,9
Cd	6446±33	6400±39	0,7

Врз основа на карактеристиките прикажани за време на протокот, тестираните примероци може да се поделат во две групи. Првата група се состои од примероци со специјално маслиново масло (Co) и диметикон (Cd), а втората група е составена од примероци со изоцетил палмитат (Ci) и со парафинско масло (Cm). Иако примероците од Co и Cd покажаа слично однесување кај проток, со изразена тиксотропија во однос на другите два примерока, сепак очигледни се разликите во кривите на проток и вредностите на површините за хистереза кај две креми.

Од друга страна, во примероците Ci и Cm, тиксотропијата е умерена, а вредностите на приносот при дадени брзини се мали. Ова укажува на можноста дека еден емолиент се заменува со друг (на пр. да се направи неполярно масло од парафин заменет со изоцетил палмитат – масло со умерен поларитет) без да се појават промени во микроструктурата на емулзијата, односно не се случуваат промени како во стабилноста. При мерења на температурата во просторијата, беше добиена хистерезна јамка на површината од следниот редослед Co <Cd << Ci≈Cm. Врз основа на ова, може да се каже дека се појавија најинтензивни структурни промени во применетата стапка на смолкнување на примерок со специјално маслиново масло.

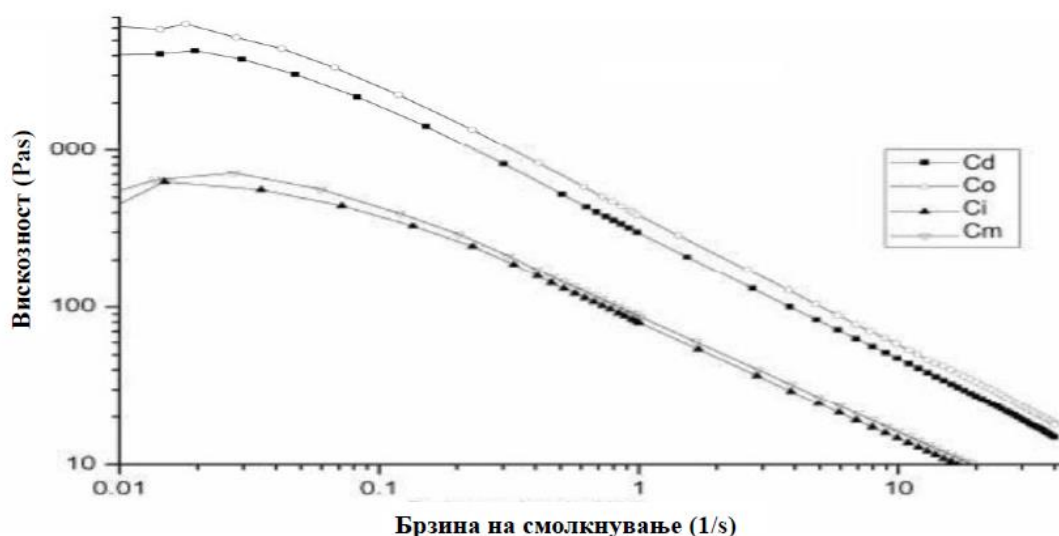
Според Ли и соработниците, тиксотропијата на емулзиските системи е зависна од неколку фактори како што се pH, температура, концентрација на полимер (згуснувач), како и додавање на катјони и анјони (Ли и др., 2009). Во нашите резултати се потврди дека промената на составот на масната фаза предизвикува промени во тиксотропното однесување.

Кога станува збор за резултатите добиени на температура на кожата (32 ± 0,1 °C), добиените криви на протокот беа префрлени на пониски вредности на напонот на принос низ целиот тестиран опсег на протекување (слика 5.14.б).

Што се однесува до вредностите на површините за хистерезна јамка, намалувањето беше видливо за сите примероци, освен за примерок Cd (табела 5.8.). Компаративни дијаграми кои ја покажуваат зависноста на вискозноста од брзината на протекување (слика 5.15.) покажува дека промената на состојката во масната фаза доведува до промени на вискозност на тестираните емулзии. Графиконите покажуваат

Хемија на колоиди

дека сите испитани емулзии покажале псевдопластично однесување (слика 5.15.). Интензитетот на намалување на вискозност на примерокот на 20 °C е даден по следниот редослед: $C_0 < C_d \ll C_m < C_i$.



Слика 5.15. Зависност на вискозитетот од брзината на топење на испитуваните емулзии на 20 степени

Кривите на проток покажуваат дека вискозноста се намалува по редоследот на $C_0 < C_d \ll C_m < C_i$. При тоа може да се очекува дека примероците ќе имаат слични својства за време на примената (кога емулзијата ќе почне да тече).

Табела 5.8. Резултати од линеарна регресија за испитуваните емулзии вода-во-масло

Примерок	C_0	C_i	C_0	C_m
Cd	0,988 _u	0,994 _s	0,977 _u	0,974 _s
Co	-	0,968 _u	0,969 _s	0,967 _u
Ci	-	-	1,000 _u	1,000 _s

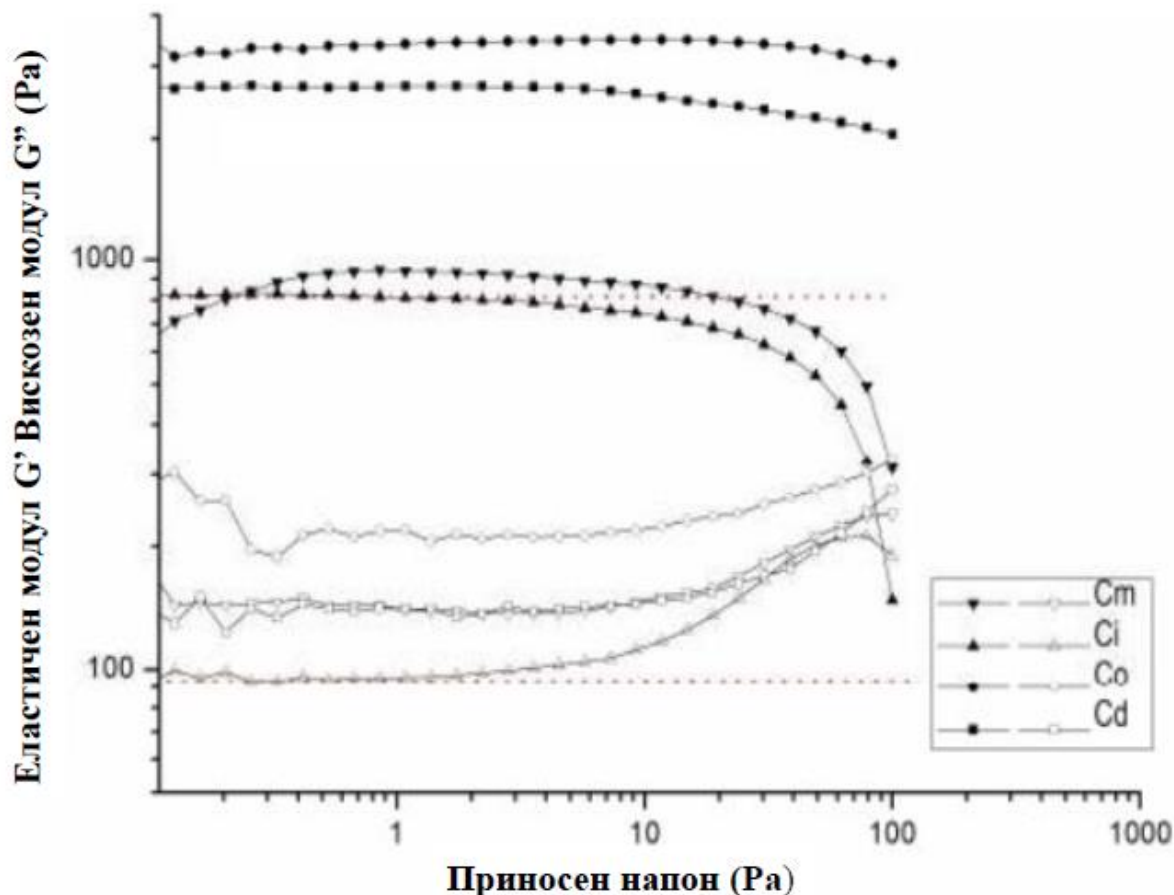
Резултатите од постојаните реолошки мерења сами по себе не се доволни да се донесат конечни заклучоци за целокупните карактеристики на емулзиите. Сепак, може да се направат одредени разлики помеѓу формулациите и да се користат како водич во специфичните фази на формулирање/формулација на производи од козметички тип емулзија.

Динамички (осцилаторни) реолошки мерења

За да се спроведат мерења во линеарен вискоеластичен регион, тој регион треба претходно да се утврди, што се постигнува со тест за амплитудата. Овој тест е

Хемија на колоиди

исто така релевантен кога е неопходно да се карактеризираат емулзиите во услови во кои нивната структура е нарушена со цел имитирање на вистински услови (на пр. мешање и проток низ систем на цевки). На слика 5.16. се прикажани вискозните и еластичните модули како функција на напон на кривата и воедно ја покажуваат линеарната вискоеластична област со најмалку вискоеластичен примерок со изоцетил палмитат C_i , која не надминува $3Pa$. Промената во составот на масната фаза предизвика повеќе очигледни промени во еластичноста отколку во вискозноста на тестираните емулзии.

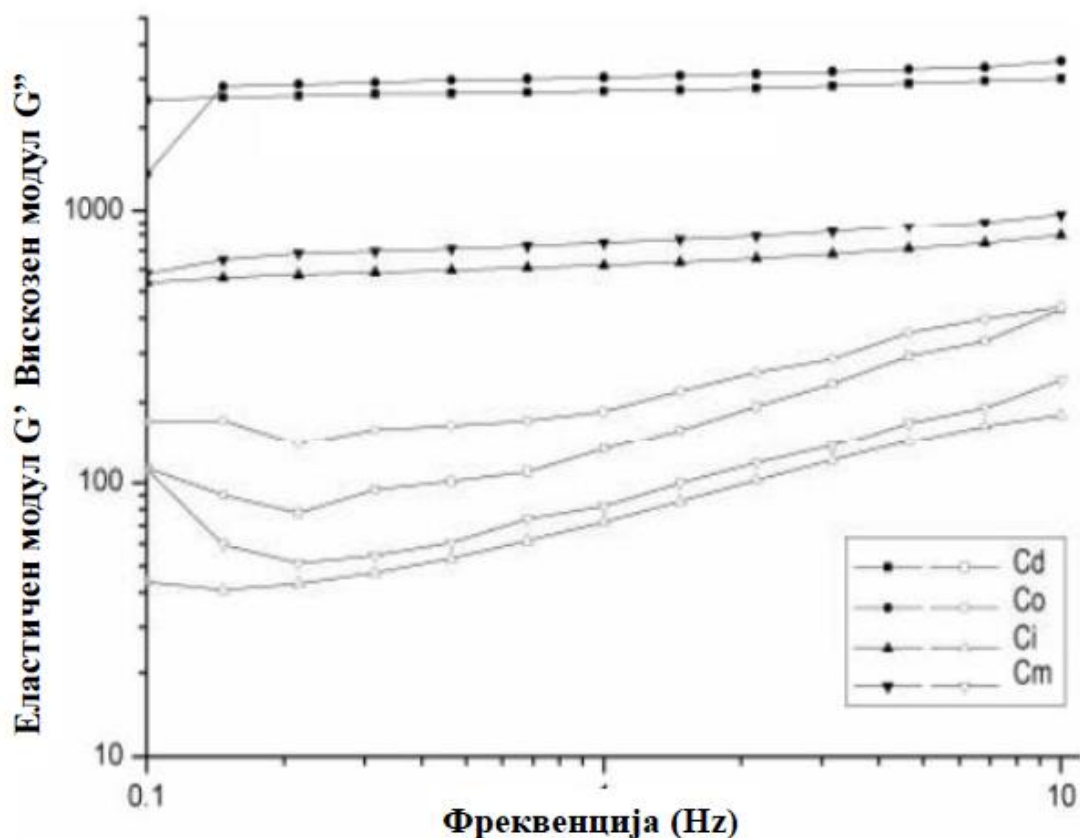


Слика 5.16. Еластични (G' -црни симболи) и вискозни (G'' -бели симболи) модули во функција на приносен напон на испитуваните емулзии

По утврдувањето на линеарниот вискоеластичен регион, беше извршен фреквентен тест што не ја нарушува структурата на емулзиите. Сликата 5.16. го покажува ефектот на варијацијата во составот на масната фаза врз модулите G' и G'' , додека во табелата 5.9. се сумирани сите значајни реолошки параметри добиени со осцилаторни мерења. За сите примероци, вредностите на еластичниот модул беа повисоки од вискозните модули, што укажуваат на поизразена еластична компонента на системите што се испитуваат.

Динамичките мерења го одредуваат редоследот на намалување на големината на модулите G' и G'' што е идентично со редоследот на намалување на очигледните вискозности на примероците добиени на мерењата во мирување. Забележително е дека постојат разлики помеѓу еластичните модули од тестираните емулзии, односно тие се поголеми од разликите помеѓу вискозните модули, додека вредностите $\tan\delta$ (G''/G') се многу слични (слика 5.17.). Најниска вредност на $\tan\delta$ има примерок со диметикон кој затоа може да се смета за најеластична крема.

Хемија на колоиди



Слика 5.17. Еластични и вискозни модели на испитуваните емулзии во функција на фреквенција

Промената во составот на масната фаза на тестираните емулзии доведе до промена на приносниот напон (табела 5.9.) и добиените резултати се во согласност со претходно добиените резултатите од вискозни и вискоеластични карактеристики на кремите кои се модели.

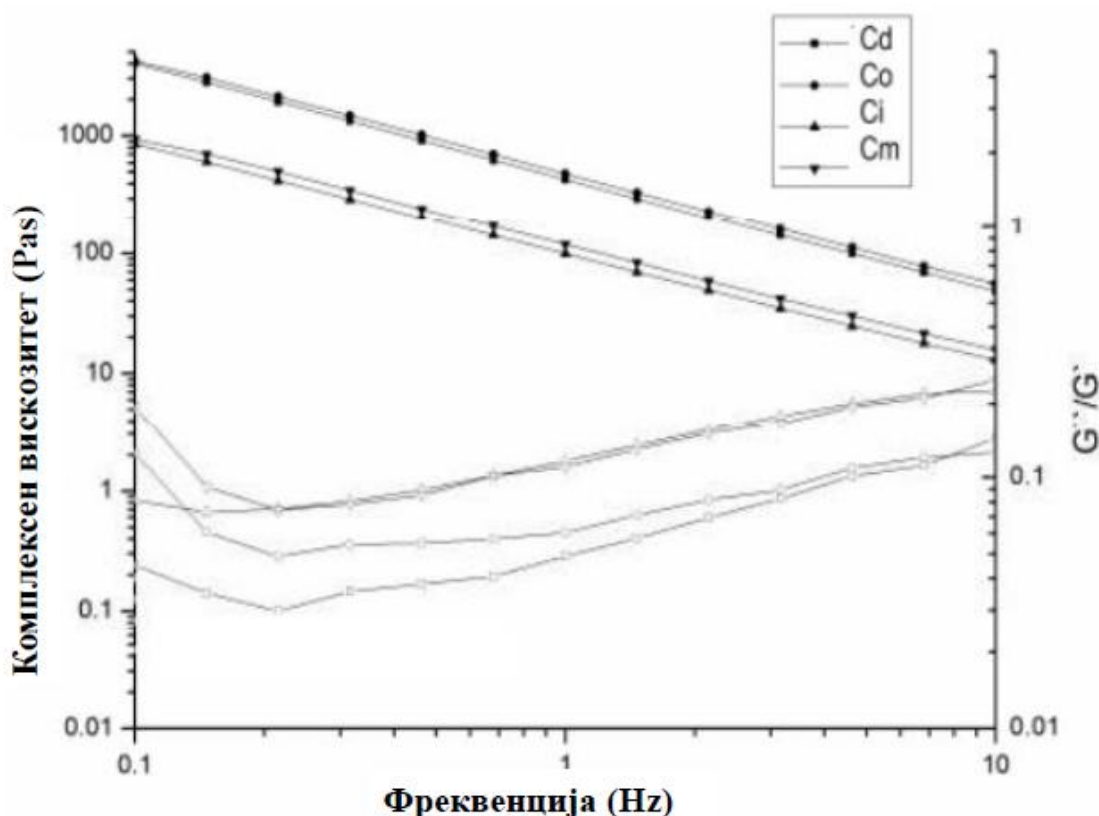
Табела 5.9. Реолошки параметри на емулзии добиени со осцилаторни мерења (при 1 Hz)

Примерок	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\text{Tan}\delta$
Cm	838±11	99,9±3,6	0,1192±0,0043
Ci	624±13	73,8±2,5	0,1183±0,0012
CoB	3046±51	190,1±15,7	0,0624±0,0081
Cd	2726±36	143,9±12,1	0,0528±0,0021

Хемија на колоиди

Така, највискозните примероци имаат највисок еластичен модул и приносни напони и овие вредности се намалија со намалување на вискозноста на емулзиите што е предизвикано од промената во масната фаза. Комплексната вискозност (слика 5.18.), што е одредена во линеарно вискоеластичен регион каде не се очекуваше нарушување на структурата, е повисока од соодветната очигледна вискозност добиена при континуирани мерења.

Врз основа на сите добиени реолошки параметри (површина на хистерезна јамка, вискозност, вискоеластични модули) тестираните примероци може да бидат поделени во две, претходно воспоставени, групи (прва група: Co и Cd примероци; втора група: Ci и Cm примероци).



Слика 5.18. Комплексен вискозитет и G''/G' во функција на фреквенција (Hz)

Реолошките мерења извршени на собна температура на кожата покажаа, како што се очекуваше, дека промената на температурата предизвикува промени во реолошкото однесување на примероците.

Сепак, кога се забележани реолошки карактеристики на сите четири примероци и кога ќе се направи редоследот меѓу нив, добиваме ист редослед на различни температури. Затоа, може да се каже дека, во однос на споредбата на реолошките својства на тестираните емулзии, добиени се исти резултати без оглед на тоа каква е температурата. Од тоа испитување произлегува заклучокот дека реолошките испитувања кои се спроведуваат со цел диференцијација на емулзиите во поглед на однесувањето при апликација може да се изведат на собна температура (без потреба од извршување на овие испитувања на температурата на кожата на телото).

Хемија на колоиди

Текстурна анализа

Спроведената текстурна анализа имаше за цел да изврши процена на влијанието на промените во поединечните состојки на масната фаза во текстурните промени на кремите вода-во-масло (В/М). Дополнително требаше да се процени можноста за употреба на оваа едноставна техника во предвидувањето на апликативните карактеристики на емулзијата, но како замена за далеку посложените реолошки мерења. Параметрите добиени со текстурометарот на собна температура се прикажани во табела 5.10. Забележано е дека емулзијата со специјално маслиново масло има најголеми вредности во однос на сите испитувани параметри, а ја следи примерокот со диметикон 200/350. Примероците со изоцетил палмитат и парафинското масло имаа релативно слични вредности во однос на цврстината (191,7 и 188,3) и кохезивноста (114,7 и 115,5).

Табела 5.10. Текстурни параметри на испитуваните В/М емулзии

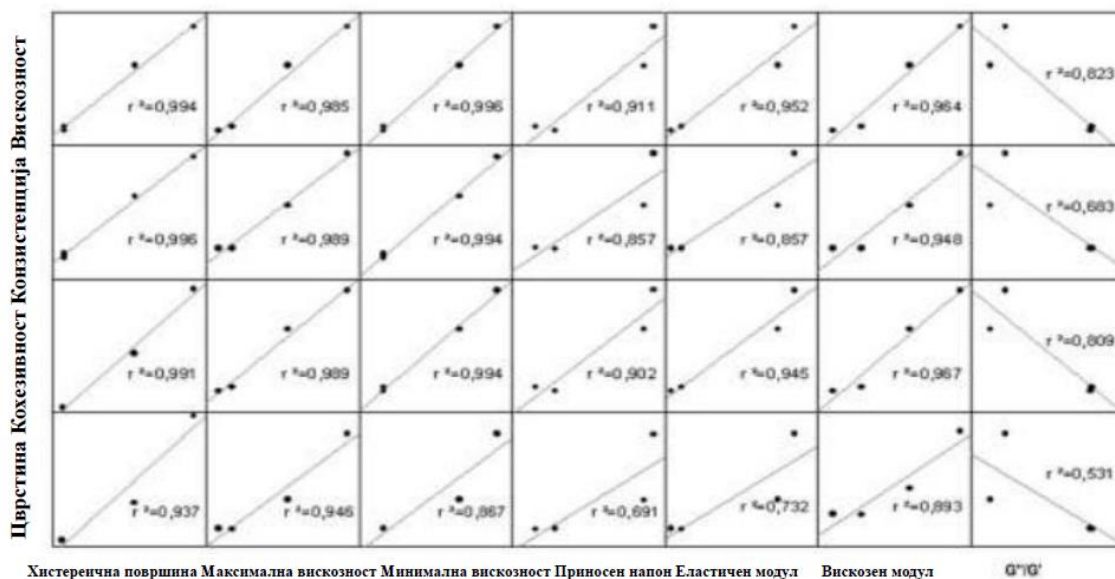
Примерок	Цврстина (g)	Конзистенција (Ns)	Кохезивност (g)	Вискозност (Ns)
Cm	188,3±12,0	1253,2±44,4	115,6±5,8	987,1±25,8
Ci	191,7±36,1	1136,7±54,3	114,7±19,6	881,3±45,3
Co	686,7±97,6	4159,2±78,2	469,9±53,7	3607,1±83,9
Cd	342,6±11,9	2977,9±31,0	276,7±1,8	2587,4±13,2

Врз основа на реолошките мерења и текстуралните параметри овозможено е групирање на примероци во две групи. За сите текстури параметрите се исти: Co <Cd << Ci≈Cm што одговара на редот определен со кодот од добиените реолошки параметри. Понатаму, беше извршена линеарна регресивна анализа и добиените резултати се графички прикажани како криви на регресија (слика 5.20.) со соодветна корелација меѓу коефициенти (p²).

Од добиените резултати, може да се види дека површината на хистерезната јамка добро корелира со сите параметри на текстурата (r² > 0,9), а најдобро со конзистенцијата (r² = 0,996, стр < 0,002). Тогаш, максималните и минималните вискозности директно корелираат со сите параметри на текстура, а најдобро со конзистентност и кохезивност; за максимален вискозитет (r² = 0,989, p < 0,006) и минимален вискозитет (r² = 0,994, стр < 0,003). Стресот на принос најдобро се поврзува со индексот на кохезивност и вискозност (r² = 0,902 и r² = 0,911, p < 0,05). Вискозниот модул добро корелира со сите текстурни параметри, додека за еластичниот модул се добива најдобрата корелација со индекс на кохезивност и вискозност (r² = 0,945 и r² = 0,952, p < 0,05). Танδ (G''/G') е во корелација во најмала мерка со тектонските параметри, а исто така и со степенот на значење овие корелации беа најниски (p < 0,1).

Прикажаните резултати укажуваат на можноста за изведување многу едноставни текстурни мерења како замена за некои реолошки мерења како што се определување на максималните и минималните вредности на вискозност, соодветно на приносниот напон кај тестираните емулзии. Потоа, добиените резултати укажуваат на тоа дека анализата на текстурата може да се користи како доволно чувствителен метод во карактеризација и споредба на полуригидните системи, односно на нивните механички и структурни својства, дури и кога има мали промени во формулацијата, како што беше случај во тестовите за модели на креми (промена на една компонента во масната фаза на кремата).

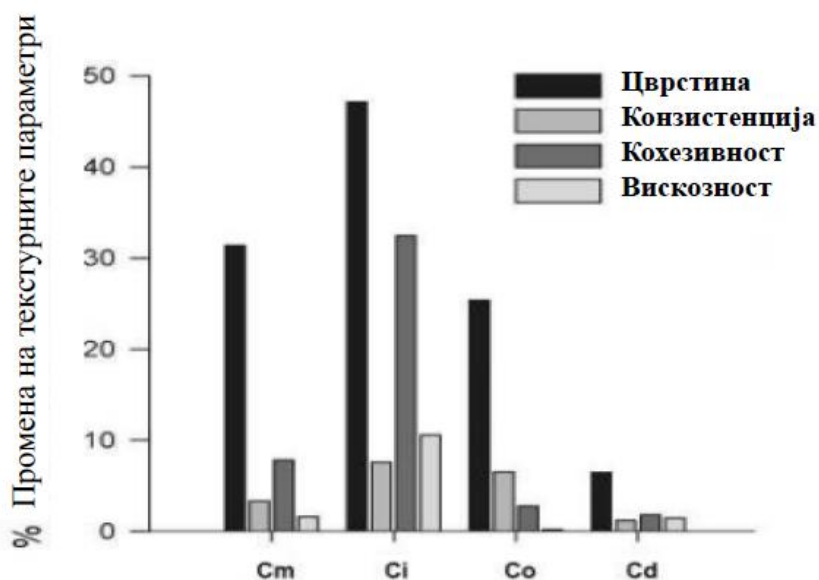
Хемија на колоиди



Слика 5.20. Однос меѓу реолошки и текстурни параметри на испитуваните (вода-во-масло) В/М емулзии

На сликата 5.21. се прикажани графички резултатите од анализата на текстурата добиена на различни температури. Вредностите за параметрите на текстурата се сведоа на температурата на површината на кожата како што може да се очекува, во споредба со резултатите на собна температура, и најзначајно намалување е добиено за цврстина во сите емулзии, од 6 % во Cd примерок на 47 % на Ci.

Како и со реолошката карактеризација, мерењата на параметарот на текстурата на различни температури укажуваат на тоа дека системот се раствора на повисоки температури, односно доволно е да се извршат овие мерења само на собна температура.



Слика 5.21. Текстурни параметри прикажани како процентно намалување на текстурните параметри со зголемување на температурата

Хемија на колоиди

5.4.2. Определување на реолошки параметри, мерење на вискозност, амплитуден тест и тест на фреквенција на козметички креми

Реолошките карактеристики на лековите и козметичките препарати се значаен фактор во процесите на производство, пакување, полнење и складирање. Бидејќи козметичките препарати се дизајнирани за екстерна употреба во форма на лосиони, гелови, креми, сите овие форми може да бидат испитувани со помош на реометар. Според својот тип, козметичките препарати претставуваат емулзија или суспензија што значи дека се формулирани од две меѓусебно инкомпатибилни материји со цел да се овозможи соодветен проток на материјата и нејзино инкорпорирање во контејнери. Поради тоа, реологијата е круцијална наука која директно влијае врз начинот на кој една материја е формулирана, начинот на кој ќе се развива еден лек, неговиот квалитет, ефикасноста и, секако, на крај – начинот на кој самиот пациент ќе реагира на него.

Емулзиите претставуваат многу интересен предмет на истражување во реологијата, особено доколку содржат **нано честички**. Целта на ваквите истражувања е да се дојде до одговор на следното прашање: Кои се основните физички својства на супстанциите кои го одредуваат нивното однесување, нивната вискозност, еластичност, можност за враќање во првобитна состојба по изложување на деформација, стабилност и, секако, резистентноста кон употребената сила при деформацијата?

Во ова поглавје од учебникот обработени се два типа на креми и тоа: AtopiControl и pH5 кремата. Тестовите на кои биле подложени овие креми (ротација, вискозност, осцилаторен тест, тест за размачкување) потврдиле која од кремите поседува поголема ригидност, поголема вискозност, полесно размачкување и како сето тоа соодветствува на намената на двете креми.

- Реологија на козметички креми

Некои колоидни системи, како што се разблажените соли, емулзиите и растворите-сфероколоиди, или многу разблажените раствори на линеарни макромолекули, се покоруваат на Њутновата единица за вискозитет. Меѓутоа, поголем број од колоидните реални системи, меѓу кои се вбројуваат и козметичките креми, не се покоруваат на Њутновите закони, вискозноста не е константа и таа зависи многу од условите на мерење, па таквите системи се неЊутнови системи.

Генерално, реолошките својства на фармацевтските и козметичките производи играат клучна улога во контролирањето на квалитетот, ефикасноста и физичката стабилност на влезните суровини и финалниот производ, како и оптимизирањето на технолошкиот процес. Со добро планирање на формулацијата и, следствено, на реолошките својства, можеме да влијаеме врз прифатливоста на финалниот производ од гледна точка на потрошувачите и на бараните органолептички својства по примената на производот на кожата (кога станува збор за козметички креми).

Фармаколошките препарати произведени како полуцврсти продукти (кремите, мастите и лосионите) се базирани на системи од типот на емулзии или суспензии кои

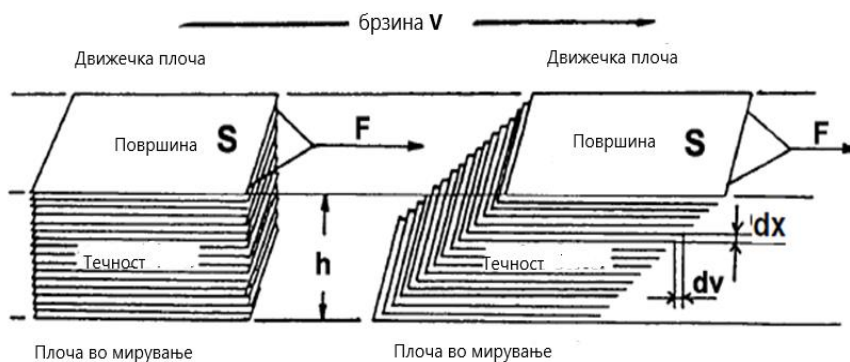
содржат две или повеќе некомпатибилни материи. За да бидат произведени овие фармацевтски производи, потребно е да се зачуваат нивните специфични проточни својства за да може тие да бидат пласирани во контејнери, да ја одржат својата стабилност со текот на времето и соодветно да бидат аплицирани на афектираната регија кај пациентот. Поради тоа, реологијата е од круцијално значење, бидејќи таа директно влијае врз начинот на кој лекот ќе биде формулиран и развиен, квалитетот на суровиот и готовиот производ и ефикасноста на лекот. Кај овие реолошки системи доаѓа до заемно поместување на внатрешните, меѓусебно паралелни слоеви и до појавата „втечнување“ во вистинската смисла на зборот. Оттаму и потекнува зборот реологија, од грчкиот збор “rheo” што значи *поток* и “logos” што значи *наука*.

- Причина за отстапките од идеалното вискозно однесување на некои фармаколошки производи

Внатрешното поврзување на колоидните честички и создавањето на внатрешни структури може да настане со посредство на различни сили на привлекување, но само во случаи кога честичките се во можност да дојдат во меѓусебен допир и да остварат траен непосреден контакт. Затоа структурата на фармаколошките производи зависи од повеќе фактори, од кои најважни се: концентрација, големина, облик, способност за солватација и бабрење на колоидните честички и температура (затоа што од неа зависи јачината на секундарните странични врски).

- Дефинирање на основните реолошки параметри

Основните реолошки параметри може да се објаснат со едноставен модел на две паралелни плочи со површина A [m²] и меѓусебно растојание h [m], помеѓу кои се испитува течнота (слика 5.22.). Долната плоча е стационарна, додека горниот дел се движи со одредена сила F [N] и брзината v [ms]. Се создава ламинарен проток и не треба да се појави никаква турбуленција, бидејќи во овој случај, прецизната пресметка на променливите поврзани со вискозитетот не е можна. Ламинарниот проток е, всушност, од фундаментално значење за реолошките испитувања. За да ги дефинираме реолошките параметри, избираме два соседни слоја на фармаколошки препарат кои се разделени со dx попречно, во однос на насоката на движење. Разликата во брзината помеѓу движењето на избраните слоеви е означена со dv .



Хемија на колоиди

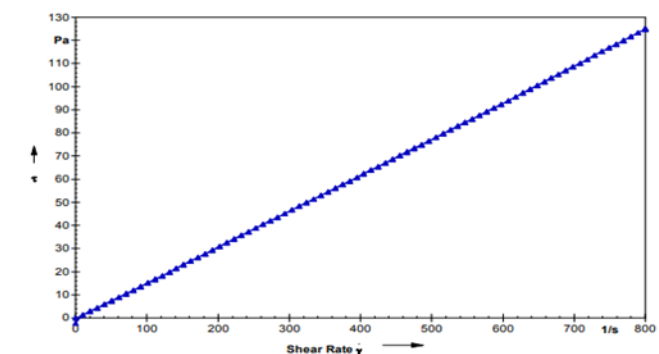
Слика 5.22. Модел на паралелни плочи за прикажување на деформација на смолкнување

Притисокот кој се применува на фармаколошкиот препарат се дефинира како сила (F) поделена со површината (A) над која дејствува оваа сила. Кога силите се применуваат во спротивни насоки и паралелно со страната на телото се добива т.н. напон на смолкнување (τ). Напонот на смолкнување (τ ; Pa) е еден од главните параметри изучуван во реологијата, бидејќи претставува силата по единица површина што ѝ е потребна на течноста за да започне да тече.

$$\tau = F/A = N/m^2 = Pa$$

- Вискозност η

Вискозитетот е физичка величина и претставува мерка на внатрешниот отпор на течност која е изложена на деформација. Се определува како количник од напонот и стапката на смолкнување $\eta = \tau/\dot{\gamma}$. Доколку врската помеѓу напонот на смолкнување и брзината на смолкнување се прикаже графички, со примена на вредностите на наведените параметри на y - или на x -оската, се добива крива (**реограм**) која во реолошка смисла го претставува отпечатокот-примерок од прст. Кај Њутновите течности постои линеарна зависност помеѓу τ и $\dot{\gamma}$, т.е. вискозитетот е претставен со права линија на реограмот. Вискозитетот кај овие течности зависи само од T , но не зависи од $\dot{\gamma}$. Њутнови течности се водата, млекото, шеќерниот раствор, органските и минералните масла.



Слика 5.23. Приказ на реограм на глицерол како пример за Њутнова течност (линеарна зависност помеѓу напонот и брзината на смолкнување)

НеЊутновите течни фармаколошки препарати составени од повеќе компоненти (на пр. емулзии) или раствори со големи молекуларни маси (на пример, полимерни раствори), не подлежат на Њутновиот закон. Кај неЊутновите течни фармаколошки препарати вискозитетот зависи од стапката на смолкнување $\dot{\gamma}$ (D), а со зголемувањето на $\dot{\gamma}$ се намалува вискозитетот. Само разблажените дисперзии се подложни на Њутновиот закон, **бидејќи кај нив не постојат заемни интеракции помеѓу честичките на внатрешната фаза**. Причината за отстапувањето од идеалното вискозно однесување е интеракцијата помеѓу честичките и формирањето на просторни структури во препаратот. Нивото на оваа интеракција одредува колку ќе биде сложено

Хемија на колоиди

однесувањето на течноста кон смолкнувањето. Во нењутнови течности се вбројуваат: суспензии, емулзии, многу фармацевтски, прехранбени и козметички производи. Според видот на протокот, во рамките на опсегот на нењутновите течности, се разликуваат: пластично, псевдопластично, дилатантно и тиксотропно протекување.

✓ Пластично протекување

Според дефиницијата на Вилсон (Wilson), пластичноста може да се дефинира како „особина на материјата која овозможува системот да се деформира континуирано и неповратно, без промена на масата на телото во текот на целото време на применетата сила која го преминува критичниот притисок под кој дадениот систем попушта“. Се карактеризира со постоење на т.н. приносен напон (yield stress) што значи дека тој може да се зголеми до специфична вредност при што нема да предизвика деформација. Кога ќе се достигне максималната вредност на приносниот напон, системот почнува да тече. Кај овие системи, кога ќе дојде до постигнување на максималниот приносен напон, доаѓа и до остро намалување на вискозитетот. Ова однесување може да се опише со различни математички модели од кои најкористен е Бингамовиот модел чијашто основна карактеристика е линеарноста помеѓу напонот и брзината на смолкнување.

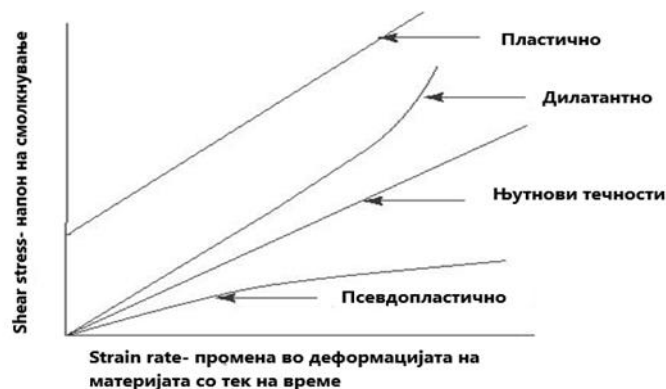
✓ Псевдопластично протекување

Сите системи кај кои нема изразена приносна вредност, или кај кои не се добива праволиниска зависност помеѓу напонот и брзината на смолкнување, се нарекуваат псевдопластични системи. Нивна основна карактеристика е напонот на смолкнување многу брзо да расте при ниска брзина на смолкнување. Ваквите системи при протекувањето стануваат поретки. Многу колоидни гуми и полимерни системи формираат хидрогелови со пластично протекување. Како резултат на тоа многу гелови за коса, креми и лосиони направени од овие помошни супстанции се често псевдопластични.

✓ Дилатантно протекување

За разлика од псевдопластичните системи кои при протекувањето стануваат поретки, кај дилатантните системи го имаме спротивниот случај, **бидејќи тие стануваат погусты**. Кај нив со зголемување на брзината на смолкнување нагло расте и напонот на смолкнување, односно вискозитетот, така што отпорот на системот е многу поголем при поголеми брзини на смолкнување отколку при пониски. Според Рејнолдс (Reynolds) терминот *дилатација* означува појава при која расте крутоста на концентрираната суспензија од фини честички, кога внатрешноста на честичките се нарушува под дејство на надворешна сила. Кај дилатантните системи нема приносен напон. Фармацевтските препарати ретко пројавуваат дилатантно однесување (може да се случи во густы концентрации на пигменти, пасти).

Хемија на колоиди

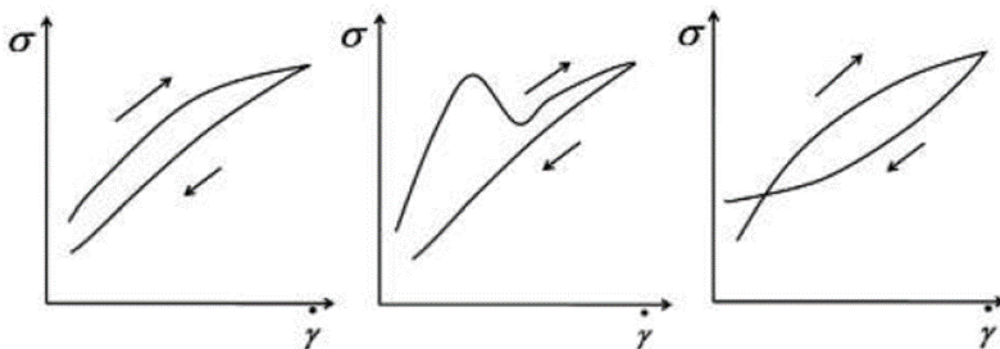


Слика 5.24. Приказ на различни видови на реолошко однесување на материите

✓ Тиксотропно протекување

Тиксотропното протекување се јавува кај оние системи кај кои протекувањето е временски зависно, т.е. протекувањето и вискозитетот зависат од тоа колку долго и под кои услови еден фармацевтски производ (маст, крема) е предмет на смолкнување. Тиксотропија е особина на течностите и полуцврстите препарати да се одликуваат со висок вискозитет при ниски напони на смолкнување, **НО ВИСКОЗИТЕТОТ ИМ СЕ НАМАЛУВА СО ЗГОЛЕМУВАЊЕ НА НАПОНОТ НА СМОЛКНУВАЊЕ**. Под влијание на силата на смолкнување тиксотропните материјали пројавуваат ефекти слични на псевдопластичните материјали (стануваат *ретки*), но кога силата на смолкнување ќе се отстрани или ќе се намали, нивниот вискозитет, нивното обновување е многу побавно. Според времето потребно за да се воспостави повторно тиксотропната структура, тиксотропните системи се делат на: брзозакрепнувачки и бавнозакрепнувачки (кај нив не се забележуваат реолошките ефекти). Надолната крива која го покажува разредувањето се разликува од нагорната крива која го покажува згуснувањето, а целиот систем формира т.н. **хистерезна или тиксотропна петелка, посебно карактеристична кај хидратантните креми за лице**. Површината помеѓу влезната (почетна состојба) и излезната (нарушена состојба) крива на течење се нарекува тиксотропна петелка. Тиксотропијата е последица од постоење на тридимензионални внатрешни структури во кремите, кои се нарушуваат при смолкнувањето, а се обновуваат (целосно или делумно) во состојба на мирување. Затоа, таа се користи за проценка на степенот **на изградба на микроструктура** во препаратите со полуцврста конзистенција. Нарушувањето на тиксотропната структура е релативно брз процес, а обновувањето на внатрешната структура и „поправањето“ на системот може да трае од неколку часови до неколку недели. Тиксотропијата е чест феномен кој се јавува кај многу суспензии (ако содржат средства за зголемување на вискозитетот), пасти, креми. **Пожелно е подлогите како и полуцврстите лековити препарати за примена на кожа да имаат својство на тиксотропија што ќе им овозможи и полесна апликација и размачкување**. Тоа значи дека препаратот со размачкувањето ќе омекне (сол), а по престанокот на размачкувањето повторно ќе ја добие првобитната конзистенција (гел состојба) формирајќи филм на кожата.

Хемија на колоиди



Слика 5.25. Тиксотропија

✓ Течни фармацевтски препарати

Фармаколошките раствори може да бидат за внатрешна или за надворешна употреба. Нивните реолошки особини се важни затоа што го одредуваат однесувањето при нивната апликација и тоа пред сè: прецизност во дозирањето, отстранувањето од амбалажата и леснотијата во примената. Водените раствори, природните и минералните масла, како и разблажените полимерни раствори се однесуваат како Њутнови течности чиј вискозитет зависи само од температурата. Кај формулациите од типот на суспензии се тежнее кон добивање на униформа содржина на цврстата фаза при секоја апликација. Со цел да се постигне стабилизација, на суспензиите им се додаваат средства кои ја зголемуваат вискозоста на надворешната фаза (ксантон гума, карбомер). Доколку се употреби псевдопластичен суспендирачки агенс ќе настане суспензија со поголем вискозитет во мирување, кој може да се намали со мешање или истурање. Кога истата таа суспензија ќе се изработи со поголема количина на средства за зголемување на вискозитетот, ќе дојде до појава на тиксотропија. Употребата на пластичен суспендирачки агенс овозможува барем теоретски да се добие суспензија која не седиментира, доколку силата на привлекување помеѓу честичките е помала од напонот на нарушување на дисперзијата. **Вискозитетот игра голема улога и кај капките за очи (пожелно е да биде во опсег од 15 до 25 mPas), спрејот за назална употреба, контрацепциските пени, а посебно кај инјекциите од типот на суспензии со депо ефект кои мора лесно да течат низ инјекционата игла.**

Овие препарати имаат уникатни реолошки особини затоа што немаат свој облик (го заземаат обликот на контејнерите во кои се спакувани), лесно се деформираат под дејство на надворешна сила (лесно се истиснуваат од амбалажата, омекнуваат и се распространуваат при размачкување на кожата). Мастите и кремите покажуваат комплексно реолошко однесување кое вклучува иреверзибилно нарушување на структурата, тиксотропно и вискоеластично однесување кои зависат од претходното третирање на примерокот. Течењето на мастите во голема мера зависи од цврстината на гел-структурата (матриксот) и концентрацијата на цврстите компоненти во нив. Кремите се најчесто неЊутнови системи, а реолошките особини им зависат од силата која е примената на нив. Вискозоста на кремите и особините може да се променат

Хемија на колоиди

со степенот на хомогенизација на системот (хомогенизацијата обично го зголемува вискозитетот) или со силата на смолкнување која е употребена во текот на примената (механичкото втријување доведува до омекнување на кремот). „Цврстината“ на кремата може да биде зголемена со примена на поголема концентрација на средства за зголемување на вискозноста (пр. стеарил алкохол). Кај поголем број емулзии од типот М/В вкупната вискозност на микроструктурата може да се зголеми со зголемување на уделот на поединечно емулгирачко средство или намалување на големината на честичките на дисперзираната (внатрешна) фаза (со хомогенизација на кремата). Геловите покажуваат псевдопластично однесување при ниски концентрации на гелирачки агенс, додека при високи концентрации преминуваат во пластично однесување. Геловите изработени со синтетски (карбомер) или модифицирани полимери, со висок степен на вмрежување, имаат ниска вискозност. Доколку три производи со различна конзистенција визуелно се набљудуваат (лосион за тело, млеко за тело и крем) се воочува дека лосионот и млекото лесно се истиснуваат од амбалажата, за разлика од кремата, млекото и лосионот лесно се испумпуваат во текот на производството, а лесно се размачкуваат по кожата во текот на примената. Реолошките особини на фармацевтските препарати се важни од следните причини:

- ❖ стабилност (стабилноста на емулзиите и суспензиите може да се зголеми со зголемување на вискозноста);
- ❖ употреба (конзистенцијата и вискозноста на лековитиот препарат се важни за инјекциите од типот суспензии, за течни и полуцврсти препарати за примена на кожата);
- ❖ транспорт (важни за транспорт на материјалите во индустријата преку цевки);
- ❖ Пакување (масти, креми, пасти се пакуваат во пакувања со тесен отвор и леснотија со која препаратот може да се истисне од тубата, процес кој, всушност, зависи од особините на течењето);
- ❖ стандардизација (суровините за дисперзија, геловите како и финалните производи мора на некој начин да се стандардизираат).

За определување на реолошките параметри најчесто се користи ротациониот и осцилаторски реометар Anton Paar Physica MCR 301 прикажан на слика 5.26. За сите мерења како тело за мерење е користен системот конус – плоча. Пред да се започне со мерењето, најпрвин е потребно да се направи иницијализација на уредот за да може да се дефинираат првичните услови за мерење, да го инсталираме мерното тело и да може да се постави т.н. “zero gap” или „нулта празнина“. Примерокот се нанесува на центарот на долната плоча (приближно околу 1 г), конусот се спушта на ниво на мерната позиција (0,209 мм) и притоа треба да се избрише вишокот од примерот со помош на шпатула пред да се започне со мерење.



Слика 5.26. Вискозиметар Anton Paar Physica MCR 301

Тестовите за ротација се вршат на температура од 25 °C. За да се избрише реолошката историја примерокот се изложува за време од 0,25 минути на брзина на смолкнување од 5 s⁻¹, а потоа следи мирување од 30 секунди. Потоа примерокот се подложува на континуирана промена во стапката на смолкнување од 1 до 100 s⁻¹ и од 100 до 1 s⁻¹ со цел да се измери вискозноста на кремот.

Осцилациските мерења се изведуваат на истата температура. Амплитудските тестови се изведуваат со фреквенција од 1 Hz до 10 Hz за одредување на вискоеластичното однесување кога брзината на смолкнување варира од 0,001 до 10 %. Условите за испитување на двете креми се еднакви. На тестот за фреквенција кај AtorControl кремата е избрана амплитуда од 0,02 %, додека, пак, амплитудата кај pH 5 кремата била за 0,005 % пониска. Пластичното и еластичното однесување беше следено со промена на фреквенцијата од 10 до 0,1 Hz.

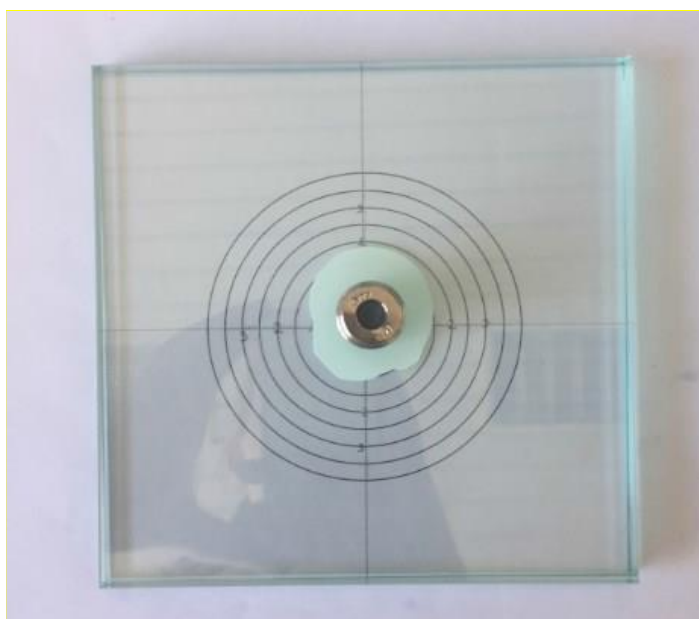
✓ Тестови за размачкување на кремот на кожата

Способноста за размачкување е многу битна карактеристика кај сите лосиони, креми и гелови кои се нанесуваат на кожата. Тоа има големо влијание врз корисникот, но и врз сензорните особини на производот. Примерокот можеме лесно да го прогласиме дека има добра способност за размачкување ако тој се нанесува лесно на кожата без потреба од триење, а исто така, лесно може и да се отстрани. Овој параметар зависи од повеќе фактори како што е, на пример, количеството на липидни супстанции во кремата, содржина на вода, типот на површински активната супстанција, типот на згуснувачи и слично. Крема со висока содржина на липиди поседува и висока вискозност, погуста е, леплива и покажува помала способност за размачкување во споредба со онаа крема која ќе содржи помала содржина на липиди, а поголема содржина на вода во својот состав. Кремите и лосионите со пониска вискозност вообичаено покажуваат подобро размачкување на кожата.

Постапката вклучува лист хартија на кој е направена скала во облик на круг. На хартијата се поставени потешки стаклени плочи (15x15 cm, дебелина = 5mm, маса =

Хемија на колоиди

270,02 gr) и со помош на шприц од 2 ml се нанесува оптимална количина од примерокот точно во средината на најмалиот круг со дијаметар од 1 cm. Мора да се внимава количината на примерокот да не го надминува дијаметарот на средниот круг и може да достигне во висина до 1 cm. Врз примерокот се поставува стаклена плоча која е внимателно поставена така што да биде израмнета со долната плоча во однос на рабовите. По фиксацијата на горната плоча се поставуваат тегови кои ја претставуваат силината на раката со чијашто помош ја размачкуваме формулацијата на кожата. Радиусот на размачкување се мери во различни временски точки, односно за време од 15, 30, 60, 90, 180 и 240 секунди. За двете креми, pH=5 крема и Аторі од германскиот производител Еуцерин, се извршени пет мерења и притоа добиениот резултат е изразен како просечна вредност во секоја временска точка. На слика број 5.27. е прикажан радиусот на размачкување кој е добиен со помош на горенаведениот тест за испитување на способноста за размачкување.



Слика 5.27. Приказ на размачкување на примерокот со помош на тестот за размачкување

✓ Пенетрометрија

Пенетрометар е уред кој се користи за да се утврди густината на полуцврстите фармацевтски производи како што се мастите и кремите. Постои голем опсег на различни пенетрометри во однос на нивната големина и начин на работа и тие може да се употребуваат во различни средини како што се: градежништвото, земјоделството, геологијата, научните истражувања итн. Својството пенетрација се користи за да се утврди отпорноста која ја поседува една формулација во определени услови кога таа ќе биде подложена на дејството на пенетрометарот. Покрај конфигурацијата на употребениот пенетрометар, од примарна важност се и многу други фактори, како што се, на пример, температурата и времето специфицирани со различни стандардни методи на тестот.



Слика 5.28. Пенетрометар

Тело за мерење со специфична големина и облик, под одредени и валидирани услови, продира во испитуваниот примерок кој е поставен во садот на пенетрометарот. Главни делови на пенетрометарот се мерилното тело, штанд, и скала за мерење која ја прикажува длабочината на пенетрацијата изразена во милиметри. Мерилното тело е направено од соодветен материјал со мазна површина и прецизен облик, големина и маса. За испитување на пенетрацијата на овие две креми се користи пенетрометар со конусно мерилно тело.

Мерењата се одвиваат на собна температура, а примероците треба да бидат складирани за време од 24 h на температура од $25 \pm 0,5$ °C. При полнење на садот кој служи за складирање на примерокот треба да се внимава да не се создадат воздушни меури. Мерното тело треба да биде поставено така што неговиот долен дел (неговиот пик) е правоаголно поставен со рамната површина на испитуваниот примерок (кремата). Кога мерното тело го спуштаме надолу, тоа пенетрира во примерокот. По одредено, однапред поставено време (обично 5 секунди) се чита длабочината на пенетрацијата. Доколу примерокот има поголема вискозност или поголема конзистенција, длабочината на пенетрацијата ќе биде помала и обратно. Примероците кои имаат помала конзистенција се полесни за апликација на кожата и имаат побрза апсорпција, додека оние со поголема конзистенција се поцврсти и се потешки за апликација на кожата, но овозможуваат подобра покриеност. За да постигнеме повторливост, истата постапка се спроведува на два примерока. **Длабочината на пенетрацијата е изразена како аритметичка средина добиена од три мерења, изразена во милиметри.** Примероците кои претходно сме ги употребиле за да се одреди длабочината на пенетрацијата повеќе не можеме да ги искористиме за понатамошна анализа на преостанати реолошки параметри, па затоа оваа постапка најчесто се прави на крајот од испитувањата.

Во Atopi Control кремата ја зедеме аритметичката средина од пет мерења и ја калкулиравме стандардната девијација, како што е пропишано во Европската фармакопеја (во неа пишува дека дополнителни мерења се изведуваат кога вредноста на едно од трите мерења се разликува од аритметичката средина за повеќе од 3 %).

Хемија на колоиди

За рН5 кремата не е потребна калкулација на стандардната девијација, бидејќи се изведени единствено две мерења поради недостаток на материјал од примерокот. Пресметавме дека не ни се потребни дополнителни мерења. Аритметичката средина и стандардната девијација беа пресметувани според равенките дадени подолу.

Пресметување на стандардна девијација:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

каде што:

σ – стандардна девијација;

Σ - симбол за сумирање (збир);

x_i - секоја поединечна вредност во сетот на податоци;

\bar{x} - аритметичка средина;

N - бројот на мерења, односно x вредности.

Пресметување на аритметичка средина:

$$M = \frac{1}{N} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

каде што:

M - аритметичка средина;

$x_1, x_2, x_3 \dots$ - индивидуални мерења;

N - број на вкупните мерења.

❖ Резултати од испитување на Еуцерин рН5 и Atopi Control креми

Две комерцијални креми, Еуцерин рН5 и Atopi Control креми, достапни на пазарот во Македонија, биле одредувани и дефинирани со различни методи со цел да се докажат нивните реолошки особини. Вискозноста се мерела со користење на ротационен вискозиметар, со помош на постапката пенетрометрија, при што се мерела пенетрацијата, односно конзистенцијата на кремите и, исто така, со помош на тестот за размачкување се мери радиусот на размачкување на кремата на кожата.

Хемија на колоиди

Преку поврзување на хипотезата за постоење на врска помеѓу различните реолошки особини на кремите, можеме да донесеме заклучок и за некои преостанати реолошки особини кои се испитуваат со други техники и сето тоа базирано на евалуација на еден реолошки параметар, користејќи некој од горенаведените методи. Со користење на овие методи и евалуации се добива на време кое претставува круцијален фактор во масивната фармацевтска и козметичка индустрија.

Тест за размачкување

За дефинирање на оптималната количина на испитуваниот примерок биле користени шприцеви од 2 mL. Било утврдено дека оптималната количина од примерокот за Atopi Control кремата изнесува 0,4 ml или 0,39 g, додека, пак, оптималната количина од примерокот за pH 5 кремата изнесува 0,5 mL или 0,49 грами. Било утврдено дека оптималната количина од примерокот јасно може да се дефинира кога при различни временски точки на мерења, размачкувањето на кремата не се менува. Заклучокот од овој тест е дека количината на примерокот применет на плочата зависи од неговите реолошки особини и од составот.

За дефинирање на оптималното време кое се користи при мерењата било утврдено дека за најдобра компарација и евалуација на кремите најдобро е да се земе радиус од 240 секунди како време потребно за добро размачкување на кремите.

За дефинирање на степенот на размачкување на кремите било утврдено дека поради различната формулација на двете креми се покажала диференцијација во однос на времето и степенот. Кај Atopi Control кремата, која има поголема липофилност и поголема вискозност, степенот на размачкување бил послаб во однос на pH5 кремата. Исто така, во однос на радиусот на размачкување се утврдило дека радиусот е поголем кај pH5 кремата. Логичното објаснување е дека радиусот е точка во која внатрешната структура на кремата е целосно променета, односно е постигнато целосно размачкување на кремата на кожата, па затоа кај Atopi Control кремата тоа било постигнато за 180 секунди, а кај pH 5 кремата за време од 240 секунди.

Кога би го споредиле составот на двете креми, би заклучиле дека постои линеарна промена на радиусот на размачкување сè додека тој не стане константен. За да се стигне до ова објаснување, биле направени тестови во кои двете креми биле поставени на плочи, а над нив биле поставени различни тегови. За Atopi Control кремата се користел тег од 50 грама, а за pH 5 кремата се користел тег од 30 грама. Бидејќи составот на Atopi Control кремата има поголема липидност (концентрирани омега-3 масни киселини, масло од јаглика, масло од семе од грозје), оваа крема се користи за да ја подобри одбранбеноста на кожата и да ја обнови нејзината природна бариера кај сув тип на кожа. Според својот хемиски состав, оваа крема претставува емулзија од типот на вода-во-масло. pH 5 кремата претставува емулзија од типот на масло-во-вода затоа што таа содржи поголема концентрација на хумектанти во неа како што се глицеринот, декспантенолот и цетил алкохол. Една од основните компоненти која ја носи главната хидрофилност на кремот претставува pH 5 цитратниот пуфер чијашто функција е да ја регенерира кожата и да ја врати во нејзината нормална pH вредност. Токму затоа pH 5 кремата покажува побрза

Хемија на колоиди

апсорпција низ кожата, бидејќи не формира масен филм туку хидрофилен филм. **Главниот заклучок е дека во однос на различните употребени тежини, радиусот на размачкување се стабилизира побрзо кај pH 5 кремата отколку кај Atopi Control кремата.**

Пенетрација

За да се утврди потребната количина за да се изведе тестот за пенетрација бил користен бел вазелин, бидејќи било утврдено дека неговата конзистенција е слична како и на гореспоменатите креми. Како што е и претходно наведено, тестот за пенетрација се изведувал на конусен пенетроматар. За Atopi Control кремата биле изведени 5 мерења, а за pH 5 кремата биле изведени 2 мерења. Целта на овој тест е да се утврди константноста, односно степенот на повторување на резултатите во однос на конзистенцијата и пенетрацијата на кремата. Било утврдено дека кај pH 5 кремата резултатите биле идентични, односно 280 mm/10 mm, додека кај Atopi Control кремата тие варираше меѓу 175-205 mm/10 mm. Заклучокот е дека постои корелација помеѓу вискозноста и пенетрацијата, односно таа е обратнопропорционална. Колку што е кремот повискозен, полипофилен, со поголема конзистенција и оклузивност, толку тој ќе покажува послаба пенетрација. Теоријата се покажала точна во примерот со pH кремата каде што само со две мерења се докажала повторливоста во резултатите, односно се докажал фактот дека поголема хидрофилност резултира со поголема пенетрација.

Кога била направена споредба помеѓу двата теста (тестот за пенетрација и тестот за размачкување) се со цел да се најде нивна корелација било утврдено следното:

Табела 5.11. Пенетрација на pH 5 и Atopi Control крема од Eucerin

	Длабочина на пенетрација (1/10 mm)	на Радиус на размачкување (cm)
Крема pH 5	280	2,88
Крема Atopi Control	190,2	1,82

Од табелата 5.11. можеме да заклучиме дека колку што е кремата повискозна и поконзистентна толку таа има помала пенетрација и послаб радиус на размачкување (што уште еднаш ја потврдува гореспоменатата хипотеза).

Споредба помеѓу реолошките мерења на кремите

Тестовите за ротација за двете креми на температура од 25 °C биле изведени со цел да се избрише реолошката историја, па затоа примероците биле експонирани на напон на смолкнување од 5 s⁻¹ за време од 0,25 минути со прекин од околу 30 секунди, а потоа следела континуирана варијација на напонот на смолкнување во радиус од 100 до 1 s⁻¹. За да може да се споредат резултатите била одбрана

Хемија на колоиди

вискозноста во најмалата точка на стапката на смолкнување (1 s^{-1}). Како резултат на овие ротациски тестови бил очекуван падот на вредноста на вискозноста на кремите поради промената во нивната внатрешна структура, односно раскинување на Вандервалсовите сили. Во текот на целокупниот тест Atopi Control кремата покажала поголема вискозност (563 Pa) отколку рН 5 кремата (23,1 Pa).

Реограмот за однесувањето на двете креми покажал дека кај двете креми е потребно да се надмине таканаречениот „limit stress“ за да се овозможи нормален тек на кремите. Главниот заклучок е дека и двете креми поседуваат карактеристики на пластични системи, но и на системи со тиксотропно однесување. Во однос на пластичното однесување, тие се дефинираат како системи кои се зависни од напонот на смолкнување, но и од времето. Во однос, пак, на тиксотропното однесување кремите се однесуваат како неиреверзибилни тиксотропни системи (на почетокот со зголемување на силата на смолкнување вискозноста опаѓа, но со текот на времето, откако процесот на создавање на интерната структура на кремите се урамнотежува со процесот на распаѓање, вискозноста повторно се зголемува).

Дефинирање на реолошките параметри со употреба на различни тестови за фреквенција

Со зголемување на фреквенцијата, еластичноста значително се зголемувала кај Atopi Control кремата (вредноста G' се променила од 99900 Pa до 147000 Pa). Уште еднаш бил потврден фактот дека Atopi Control има повеќе ригидна структура за разлика од рН 5 кремата која е повеќе течна (G' вредноста се променила од 1430 Pa до 5090 Pa).

Споредба помеѓу реолошките параметри и тестот за размачкување

При споредба на вискозноста на двете креми со нивниот степен, односно радиусот на размачкување, ќе забележиме негативна корелација. Atopi Control кремата има радиус на размачкување од 1,82 cm (вискозноста изнесува 563 Pa), а рН 5 кремата има радиус на размачкување од 3,02 cm (вискозноста изнесува 23,1 Pa). Ова е така токму поради ригидноста на структурата кај Atopi Control кремата.

Кога би ги споредиле резултатите од тестовите за фреквенција земени при исти вредности на осцилаторна фреквенција (100000 Pa), Atopi Control кремата има поголем еластичен модул (0,016 Hz) за разлика од рН5 кремата. Поради ова, Atopi Control кремата е потешка за размачкување.

Споредба на реолошките вредности со тестот за пенетрација

Во овој случај, исто така, **постои негативна корелација** помеѓу вискозноста и пенетрабилноста на кремите. Кремата со поголема вискозност (Atopi Control) има помала пенетрација (190,2 пенетрациска длабочина), а рН 5 кремата има поголема пенетрабилност (280 пенетрациска длабочина). Ова се објаснува со фактот дека системите со поголема вискозност се потешки за пробивање на внатрешната структура, а со самото тоа и потешки за размачкување и за пенетрација.

5.4.3. Примена на емулзии и микроемулзии во фармацијата

Емулзиите се дисперзни системи кај кои една течност е дисперзирана во друга течност во вид на фини капки. Емулзиите се состојат од најмалку две фази кои заемно не се мешаат. Фазата која е распределена во вид на капки се вика дисперзирана или дисперзна фаза, а често и интерна или дисконтинуирана фаза. Дисперзната фаза или дисперзираните течни капки при намалена температура може да преминат во цврста состојба или во состојба на течни кристали. Во тој случај дисперзниот систем и понатаму се смета за емулзија, иако практично настанува суспензија или дисперзија на цврсти честички во течност. Втората течна фаза е позната под називот дисперзно средство, екстерна фаза или континуирана фаза. Тоа се две течни фази кои се неопходни за да може еден систем да биде емулзија, а воедно тоа се и две задолжителни компоненти на секоја емулзија. Меѓутоа, емулзиите кои се состојат само од овие две компоненти се нестабилни системи и присутните фази релативно лесно се раздвојуваат. За да се добие стабилна емулзија потребно е да се внесе и трета компонента која не е посебна фаза, а која има за цел да ја стабилизира емулзијата.

Стабилизаторите на емулзиите, односно средствата кои помагаат за дисперзирање на една течност во друга, уште се нарекуваат и емулгатори. Според тоа, стабилни емулзии се два или повеќе фазни дисперзни системи од типот Т/Т, кои се состојат од најмалку три компоненти, од кои едната е дисперзирана фаза, другата е континуирана фаза, а третата е емулгатор. Двете фази кои сочинуваат една емулзија во најголем број од случаевите се вода и масло. И водата и маслото може да бидат и дисперзна и континуирана фаза, па врз основа на тоа која фаза е дисперзна, а која континуирана, се разликуваат два основни типа на емулзија:

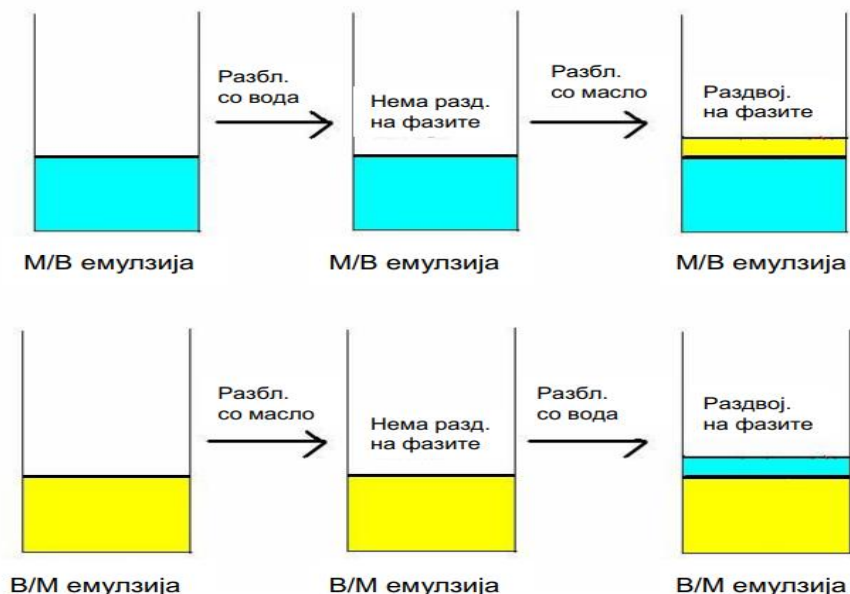
- емулзии од типот масло во вода, кај кои маслото е дисперзна, а водата е континуирана фаза (М/В);

- емулзии од типот вода во масло, кај кои водата е дисперзирана во маслото, па затоа маслото е континуирана фаза (В/М).

Типот на емулзии може да се одреди на повеќе начини, како на пример:

- ❖ Разблажување на емулзијата со вода, односно додавање неколку капки емулзии во поголема количина на вода. Ако емулзијата е од типот масло во вода, таа лесно ќе се меша со водата, а ако не е, ќе остане во вид на капки или ќе се разлее по површината на водата;

Хемија на колоиди



Слика 5.29. Разблажување на емулзијата со вода

- ❖ Проба со бојење – боите кои се растворливи во вода, а нерастворливи во масло ќе ги обојат само емулзиите од типот масло во вода. Обратно, боите нерастворливи во вода, а растворливи во масло, ќе ги обојат само емулзиите од типот вода во масло. Филтер хартија импрегнирана со кобалт-хлорид, кој е со сина боја во сува состојба, кога ќе дојде во допир со емулзија од типот M/V преминува во розева боја по хидратација;
- ❖ Мерење на електрична спроводливост – затоа што емулзиите од типот M/V обично добро спроведуваат електрична енергија, додека емулзиите кај кои маслото е континуирана фаза не спроведуваат;
- ❖ Проба со наквасување – затоа што емулзиите од типот M/V се разливаат по површината на филтер хартија, додека емулзиите V/M не се разливаат;
- ❖ Следење на флуоресценција – затоа што емулзиите од типот V/M флуоресцираат во ултравиолетова светлина, што не е случај со емулзиите од типот M/V.

Фармацевтската употреба на емулзиите се должи на:

- изработка на водени препарати со масла;
- вградување на водено нерастворливи (липосолубилни) супстанции во водени препарати;
- прикривање на непријатниот мирис или вкус → приготвување на емулзија M/V од рибино масло, ричинусово масло или липосолубилни витамини за орална употреба со додавање на соодветни коригенси во водената фаза;

Хемија на колоиди

- намалување на токсичниот ефект (цитостатици) и ефектите на дразнење на ГИТ при орална употреба на некои липосолубилни активни супстанции → приготвување на емулзија М/В со вклучување на некои хормони во внатрешната фаза;
 - Подобрување на ресорпцијата на слабо растворливи АС→пример: циклоспорин, липосолубилни витамини, парафин;
 - Можност да се формулира препарат со продолжено, модифицирано ослободување на активната супстанција;
 - Надворешна употреба → во фармацијата и козметиката, дерматолошките и козметичките лосиони и линименти лесно се нанесуваат на површината на надразнета или оштетена кожа и слузокожа → за лесно измивање – М/В емулзии, за емолиентно дејство В/М;
- за перорална употреба се користат емулзиите од типот М/В;
- за интравенска апликација мора да се користат емулзиите од типот М/В;
- за интрамускуларна апликација се користат емулзиите од типот М/В и В/М (за постигнување на продолжено дејство);
- за надворешна употреба може да се користат емулзиите од типот М/В и В/М и тоа: М/В емулзиите → кај субакутни и субхронични процеси, обично кај масна или себороична кожа → козметички млека за секојдневна употреба, млека после сончање итн.;
- В/М емулзиите образуваат континуиран масен филм на кожата што е важно за лекување и нега на сува кожа.

Недостатоци:

- ограничена стабилност на системот и можност за раслојување;
- непрактично пакување.

5.4.2.1. Физички особини на емулзиите

Во зависност од особините на двете фази и емулгаторот и од нивните концентрации, емулзиите може да покажат многу различни физички особини. Физичките особини на емулзиите како што се оптички, електрични, седиментациони или вискозни, во голема мера зависат од големината и распределбата на поголемиот број честички и хомогеноста на емулзијата, па со мерење на различните физички особини може да се дојде до податоци за големината и распределбата на капките, како и за стабилноста на емулзијата.

Хемија на колоиди

Големината и распределбата по големина на капките во емулзијата во најголема мера зависи од видот и концентрацијата на емулгаторот кој е употребен, како и од интензитетот и времетраењето на емулгацијата. Исто така, може да се одреди со помош на различни методи, како на пример, оптички или електронски микроскоп, електронски, ласерски и оптички бројачи.

Оптички особини на емулзијата

Најважни оптички особини на емулзијата се рефлексција, рефракција и апсорпција на светлината. Рефлексција и рефракција на светлината кај емулзиите обично се јавува кога капките имаат пречник од $1\mu\text{m}$. Ако честичките се поголеми, рефлексивното губење на светлината е помало поради помалата површина на губење. Кога честичките се во подрачјето, на пример, кај микроемулзија, емулзиите се просирни и бистри затоа што губењето е многу мало. Според тоа, микроемулзиите се привидно бистри системи и кога некоја матна емулзија преминува во микроемулзија таа се избиструва.

Електрични особини на емулзиите

Од електричните особини на емулзиите поголемо значење има способноста за спроводливост на електрична струја и електрофореза. Од поголемо практично значење е мерењето на електричната спроводливост на емулзиите. Со мерењето на електричната спроводливост може да се определи типот на емулзијата. Електричната спроводливост првенствено зависи од типот на емулзијата, односно од континуираната фаза, па така кај емулзиите од типот М/В е мошне голема, додека кај емулзиите од типот В/М не покажува голема спроводливост. Исто така, кај емулзиите од типот М/В спроводливоста расте заедно со континуираната фаза затоа што спроводливоста, главно, ја одредува таа фаза.

При испитувањата за спроводливост не може да се користи еднонасочна струја затоа што предизвикува разбивање на емулзијата. Со примената на наизменична струја овој ефект е занемарлив и можни се континуални мерења.

Кај многу емулзии, процесот на разбивање може да се забрза со промената на температурата. При разбивање на емулзијата доаѓа до промена во електричната спроводливост затоа што се менува и степенот на дисперзивност на емулзијата. Во такви случаи со мерењето на спроводливост при континуално зголемување на температурата може да се одреди стабилноста на емулзиите затоа што нестабилните емулзии ќе покажат поголема промена во спроводливоста од стабилните.

Хемија на колоиди

Вискозитет на емулзиите

Поради дејството на површинските сили, дисперзираните капки во доволно разблажени емулзии заземаат сферен облик, при што оформените сфери се многу поголеми од молекулите на дисперзното средство и се наоѓаат во нерастворувачот.

Според тоа, емулзиите се системи кои до некаде ги задоволуваат условите под кои Ајнштајн го проучувал вискозитетот на разблажените сферокоиди. Сепак, вискозитетот на емулзиите отстапува од Ајнштајновата еднаквост затоа што тоа се реални системи кои содржат течни, деформирани капки, најчесто обвиткани со слој адсорбиран емулгатор кој може да биде наелектризиран, врзувајќи одредена количина на растворувач, и да влијае врз ефективниот волумен на присутните капки во дисперзирана фаза.

Постојат низа околности кои влијаат врз вискозитетот на емулзијата и кои бараат коригирање на Ајнштајновата теорија на еднаквост. Според Шерман, врз вискозитетот на емулзијата, главно, влијаат следните фактори:

- Волуменски удел (концентрација), вискозитет и способност за деформација на капките на интерна фаза, како и нивната склоност кон формирање на агрегати;
- Вискозитет и други особини на континуирана фаза; големина и распределба по големина на капките;
- Природа и концентрација на емулгаторот, како и присуство на други материи;
- Особини и димензии на адсорбируваниот филм на површината на капките и присуство на електрицитет.

5.4.2.2. Стабилност на емулзиите

Едно од основните прашања е како да се добие стабилна емулзија која нема да се раслои за подолг временски интервал, при постојани или променливи услови на чување. За да се реши проблемот на стабилноста на емулзиите, мора да се разгледаат факторите кои условуваат стабилност на некоја емулзија.

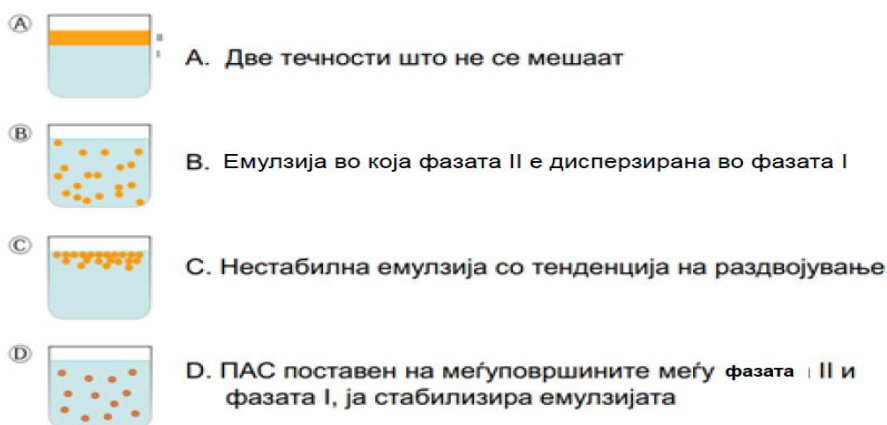
Постојат повеќе фактори кои влијаат врз стабилноста на емулзиите. Еден од основните фактори е присуството на дисперзирана фаза со многу голема слободна површина. Потрошената работа за формирање на слободна површинска енергија претставува потенцијална енергија на системот.

Бидејќи при дисперзирање од една течност во друга доаѓа до огромно зголемување на слободна површина од дисперзираната фаза, емулзиите може да се наоѓаат на многу висока скала на потенцијална енергија. Во тој случај емулзиите се многу нестабилни и покажуваат голем стремеж кон намалување на потенцијалната енергија, а со тоа доаѓа до побрза коалесценција на капките и намалување на степенот на дисперзност.

Хемија на колоиди

Врз потенцијалната енергија и стабилност на емулзиите може да се влијае со намалување на меѓуповршинскиот напон на дисперзираната и континуираната фаза. Потенцијалната енергија на системот е мала, а со тоа и стремењето кон уништување на емулзијата. Според тоа, материите кои посилно го намалуваат површинскиот напон на границата помеѓу двете фази дејствуваат како стабилизатори на емулзијата. Присутниот емулгатор влијае не само врз намалување на површинската енергија туку и врз формирање заштитен филм на површински капки, доколку се во прашање јонски емулгатори, односно формирање на електричен двоен слој околу дисперзираните капки. Стабилноста на емулзиите зависи и од вискозитетот на континуираната фаза затоа што брзината на седиментација, односно брзината на издвојување на дисперзираните капки со даден пречник, е обратнопропорционална од вискозитетот на континуираната фаза. Според тоа, брзината на издвојување на дисперзираната фаза е поголема колку што се поголеми разликите во густините на двете фази. Може да се заклучи дека емулзиите ќе бидат постабилни ако се зголеми вискозитетот на континуираната фаза и ако се намали разликата во густината на двете фази. Стабилноста на одредена емулзија во пракса се постигнува на неколку начини и тоа:

- Со додавање на површински активни материи кои го намалуваат меѓуповршинскиот напон на двете фази и формираат заштитен слој на површински честички и често им даваат извесен електрицитет;
- Со додавање на заштитни колоиди кои се адсорбираат на површината на лиофобните капки и ги лиофилизираат;
- Со додавање на материја која ја намалува разликата во густината помеѓу дисперзираната и континуираната фаза и го зголемува вискозитетот на емулзијата.



Слика 5.30. Стабилизирање на емулзијата со сурфактант

Стабилизација на емулзии со површински активни материи

Површинските активни материи се собираат во граничните фазни површини во голема концентрација и ја намалуваат слободната површинска енергија, преведувајќи го дисперзниот систем во енергетски пониска, постабилна состојба. Освен тоа, ПАМ околу дисперзираните капки образуваат заштитен слој со помала или поголема

Хемија на колоиди

механичка сила, кој е најчесто солватизиран, а може да биде и носач на електрицитет со кој се зголемува ефектот на стабилизација. Бидејќи површинските активни материји, во овој случај емулгатори, се составени од два дела со различни поларности, адсорпцијата на граничните површини вода/масло е секогаш таква, така што поларните групи се ориентирани кон водената фаза, а неполарните кон маслената, без разлика кој тип на емулзија е во прашање. Материите кои ги стабилизираат емулзиите може да влијаат и врз типот на добиените емулзии, на водата и маслото, може да образуваат емулзии од типот М/В или В/М во зависност од видот и својствата на емулгаторот. Така, едновалентните сапуни (на пример, Na-стеарат) даваат емулзии од типот М/В, додека, пак, повеќевалентните сапуни (на пример, Ca-стеарат) даваат емулзии од типот В/М. Исто така, емулзијата М/В стабилизирана со Na-стеарат може да биде преведена во емулзија од типот В/М со додавање на двовалентни соли, на пример CaCl_2 . Постои правило според кое континуирана фаза е онаа во која емулгаторот е повеќе растворлив. Според тоа, емулгаторите кај кои преовладуваа хидрофилниот дел даваат емулзии од типот М/В.

Најстабилни емулзии се добиваат кога површината на капките е покриена со наелектризираните молекули на емулгаторот и кога пакувањето на молекули е најгусто, а механичката сила на адсорбираните слој најголема. Меѓутоа, идентично наелектризираните молекули на емулгаторот меѓусебно се одбиваат, па најдобро пакување во адсорпциониот слој и добивање на цврст филм тешко може да се постигне, дури и при релативно висока концентрација на јонски емулгатор. Подоброто пакување и поголема цврстина на површинскиот заштитен слој се добива со употреба на нејонски, или уште подобро мешани емулгатори, посебно ако во смесата се наоѓаат јонски и нејонски емулгатори. Молекулите на нејонскиот емулгатор во адсорпциониот слој може да заземаат слободен простор кој настанува по одбивањето на идентично наелектризираните молекули на јонски ПАМ, и да стапуваат во меѓусебно дејство со нив, образувајќи комплексни филмови, не само со подобро пакување туку и со посилено заемно меѓусебно дејство, подобри механички особини и поголеми заштитни способности. Вакви комплексни филмови на мешани емулгатори даваат постабилна емулзија од она што би дал секој од применетите емулгатори поединечно.

Најдобри ефекти, вообичаено, даваат мешаните емулгатори кои се состојат од јонски емулгатор растворлив во вода и некои површински активни материји со двофилен карактер кои се порастворливи во масло, но, исто така, поседуваат групи способни да стапат во меѓусебно дејство со молекулите на јонскиот емулгатор. Оваа дополнителна супстанција е обично некој едновалентен алкохол со пократка парафинска низа. На тој начин се остварува подобро пакување во филмот и подобра врска помеѓу две течни фази во емулзиите. Пример е смеса на Na-ацетилсулфат (кој е растворлив во вода) и холестерин (кој е растворлив во масло), која формира добро пакување, механички поцврсти комплексни филмови и многу стабилни емулзии.

Сите површински активни материји може да послужат како стабилизатори на емулзија, па според тоа емулгаторите може да се класифицираат во различни типови на ист начин како и ПАМ, односно во анјонски, катјонски, нејонски и амфолитички.

Хемија на колоиди

Во анијонски емулгатори спаѓаат сапуни, сулфатни масла и сулфатни алкохоли, сулфонати и други. За да се направи емулзија од типот М/В од сапун главно се користат натриумови соли на стеаринска, олеинска, палмитинска и лауринска киселина. За емулзии од типот В/М се користат сапуни на двовалентни метали (Са, Mg, Zn) или тровалентен алуминиум. Растворите на алкалните сапуни имаат рН околу 10, така што тие се погодни како емулгатори само околу таа област на рН вредност.

Катјонските емулгатори најчесто се амини или кватернерни амониумови соли, а најмногу се применуваат во козметиката. Не се осетливи на калциумови јони и ниски рН вредности и даваат емулзии од типот М/В. Пример за кватернен амински сапун е ацетил триметил амониум бромид.

Нејонските емулгатори се неосетливи на рН на средината и цврстината на водата. Освен тоа, составот на овие соединенија може да се подесува така да се добиваат молекули со различни хидрофилни и липофилни делови. Според типот на врската помеѓу хидрофилниот и липофилниот дел се разликуваат естерски, етерски и амидни нејонски емулгатори. Најважната група на нејонски емулгатори се соединенијата кои настануваат со поврзување на алифатични алкохоли или феноли со етилен оксид. Естрите кои настануваат со реакција на масна киселина со високовалентни алкохоли, исто така, служат како емулгатори. Најпознати од овие соединенија се глицеридите на масни киселини, на пример, глицерин моностеарат. Моноглицеридите се користат и во прехранбената индустрија, не само како емулгатори и стабилизатори туку и за забавување на процесот на стареење на лебот. Важна група на нејонски емулгатори познати под комерцијалните имиња спен (span) и твин (tween) потекнуваат од сорбитолот (сахарид со шест – ОН групи во молекулата). Естрите на масни киселини и сорбитолот даваат нејонско површинско активно соединение кое се нарекува „спен“ од кое, ако му се додаде етиленоксид и се предизвика полимеризација и етерификација, се добива друга група на емулгатори наречени „твин“.

Стабилизација на емулзии со материи од природно потекло

Различни материи од природно, растително или животинско потекло може да послужат како стабилизатори на емулзија. Бидејќи се добиваат од природен материјал, значајни се за прехранбената индустрија и во фармацијата.

Материите од природно потекло кои имаат особини на емулгатор обично се од макромолекуларна природа, но тие, исто така, се и материи кои спаѓаат во групата на мицеларни колоиди. Макромолекуларните природни емулгатори дејствуваат како заштитни колоиди на емулзија од типот М/В, образувајќи механички отпорен хидрофилен заштитен слој на површината на капките, кој е често и наелектризиран и предизвикува стабилизација. Освен тоа, дополнително хидрофилните макромолекули делумно остануваат растворени во континуираната фаза, во мали количини го зголемуваат вискозитетот на емулзиите и на тој начин, исто така, придонесуваат за нивната стабилност.

Хемија на колоиди

Како стабилизатори на прехранбени, козметични и фармацевтски емулзии се користат различни макромолекуларни соединенија од природно потекло, како што се разни гуми (легуминози) растворливи во вода, како на пример гума арабика, караја гума и трагаканта. Се користат и други полисахариди слични на гумите, како што се агар-агар, алгинати, пектини, деривати на скробот и целулоза. Алгинати се користат во облик на Na, K или NH₄ – соли, или како пропиленгликол естри на алгинска киселина. Деривати на целулоза, како на пример метил целулоза или карбоксиметил целулоза, се користат во прехранбената индустрија за преливи, печива, диетска храна и друго. Се применуваат и во козметиката, фармацевцијата и сликарството. Различни протеини, исто така, имаат способност да се адсорбираат на граничните површини и може да формираат многу стабилни емулзии и од типот M/B. Меѓу најпознатите спаѓаат желатин и казеин, но и различни глобуларни протеини како што се лизозим, бовин и серумот албумин. Протеините образуваат механички цврсти филмови и спречуваат соединување на капките. Од мицеларните колоиди од природно потекло како емулгатори најчесто се користат лецитин и холестерин. Лецитинот го има во жолчката од јајцето (околу 10 %). Лецитинот ги подобрува технолошките особини на тестото и еластичноста и структурата на средината на лебот. Ланолинот, добиен со екстракција и пречистување на масти од природна волна, е комплексна смеса на естери кои содржат стероли, алифатични алкохоли, тритерпени и масни киселини. Помага во формирање на емулзија од типот вода во масло, главно поради високата содржина на холестерин (околу 30 %).

Стабилизација на емулзии со фино иситнети цврсти честички

Фино иситнети цврсти супстанции, како на пример, каолин, глина, бентонит, чад, магнезиум алуминиум-силикати, имаат способност да ја стабилизираат емулзијата. Фините честички добиени со мелење на цврсто тело се собираат на површината на капките на дисперзираната фаза и ги штитат од соединување. Прашеста материја може да биде добар емулгатор само ако се собира на граничните површини помеѓу две течности и не останува во целост ни во една од присутните течни фази. Дали некоја прашеста материја може да послужи како емулгатор за даден систем и кој тип на емулзија ќе настане, зависи од способноста на квасење на површината на цврстиот прав на присутните течности од двете фази. Основен услов за образување на емулзија од типот M/B е цврстото тело полесно да се накваси со вода отколку масло, а спротивно важи за образување од типот B/M. Слично како и кај примената на површински активни материи, и овде важи правилото дека континуирана фаза е онаа во која прашестата материја подобро се наквасува.

5.4.2.3. Карактеристики и избор на емулгатор, HLB метод

Особините на емулгаторот како, на пример, растворливост во вода, односно масло, површинска активност и коефициент на истекување, зависат од хемиската структура на молекулата на емулгаторот или, поточно, од уделот на хидрофилни и липофилни групи во молекулата. Секој емулгатор може да се карактеризира со одреден број кој го изразува односот на липофилниот и хидрофилниот дел во молекулата, а кој се нарекува HLB број, според почетните букви: хидрофилно (H)-липофилна (L) рамнотежа (B, од англискиот збор “balance”).

Хемија на колоиди

HLB вредностите на површинските активни материи најчесто се движат во подрачје од 3 до 18. Помали вредности имаат ПАМ кај кои е поголем уделот на неполарните групи, додека, пак, оние кои се хидрофилни имаат поголеми HLB броеви. Јасно е дека колку што е молекулата понеполарна, нејзината растворливост ќе биде поголема во неполарни растворувачи, а помала во вода. На тој начин приближната HLB вредност на некој емулгатор може да се оцени врз основа на неговата растворливост и однесување при допир со водена средина. На пример, може да се наведат HLB броеви на некои емулгатори: сорбитан триолеат (span 85) има HLB број 1,8; сорбитан моноолеат (span 80) 4,3; глицерил моностеарат 5,5; сорбитан монопалмитат (span 40) 6,7; полиоксиетилен моноолеат 11,1; полиоксиетилен сорбитан моностеарат (twin 60) 14,9; полиоксиетилен сорбитан моноолеат (twin 80) 15; Na-олеат 18 итн.

Со оглед на правилото дека континуирана фаза е онаа во која емулгаторот е порастворлив, врз основа на HLB бројот може да се заклучи кои емулгатори каков тип на емулзија ќе дадат. Емулгаторите кои се повеќе растворливи во вода, односно со поголеми HLB вредности (обично од 6 до 17), ќе даваат емулзија од типот M/B, додека оние со помали (HLB помал од 6) се користат за емулзии од типот B/M.

Според тоа, HLB бројот дава информации за растворливоста на емулгаторот во маслена и водена фаза и служи за избор на емулгатор со оглед на типот на емулзија кој сака да се добие. Меѓутоа, кој емулгатор најдобро одговара за да се добие емулзија од типот вода/масло, мора да се одреди со посебни испитувања на особините и стабилноста на емулзијата добиени со помош на повеќе различни емулгатори со блиски HLB вредности. Освен за добивање на емулзија, ПАМ се користат и за други цели за кои, исто така, е потребна соодветна HLB вредност.

Табела 5.12. Употреба на ПАМ во зависност од HLB бројот

<u>HLB број</u>	<u>Употреба</u>
3-6	Градат емулзии од типот B/M
7-9	Агенси за подобрување на квасењето
6-17	Градат емулзии од типот M/B
13-15	Детергенти
15-18	Средства за солубилизација

HLB бројот на некој емулгатор може да биде одреден експериментално, со титрација, хроматографски, со мерење на растворливоста или може да се одреди со помош на одредени формули. На пример: за емулзија од типот B/M треба да се избере емулгатор со HLB околу 4,5; за приготвување на емулзија од типот M/B со истото минерално масло треба да се користи емулгатор со HLB околу 11.

Кај нејонските емулгатори, како што се полиоксиетиленски деривати на масните алкохоли или естри на масните киселини со поливалентни алкохоли, HLB може да се

Хемија на колоиди

пресмета врз основа на хемиски формули или хемиски анализи со помош на равенките кои потекнуваат од Грифин (Griffin).

Со примена на HLB системот може да се пресмета HLB вредноста за составот на масната фаза и типот на емулзијата што сакаме да го добиеме.

HLB системот дава информации за типот на емулзијата што ја дава одреден емулгатор, но не дава податоци за концентрацијата на емулгаторот, односно таа се одредува по експериментален пат. За да се добие стабилна емулзија со соодветна големина и распределба по големина на капките, неопходно е да се избере најповолен емулгатор или смеса на емулгатори. Познавањето на HLB бројот може да ни послужи само како груба ориентација затоа што за секој систем масло/вода постои најповолен избор на емулгатор. Според тоа, не играат улога само стабилноста и особините на добиената емулзија, туку и количеството на потрошениот емулгатор и времето потребно за да се хомогенизира емулзијата за да има капки со одредени големини. Количеството на емулгаторот и времето на хомогенизирање кои се потребни за да се добие стабилна емулзија со одредени особини зависат од видот на маслената и водената фаза и особините на емулгаторот. Обично, колку што е поголема концентрацијата на емулгаторот, толку емулзијата е постабилна и со помал пречник на капките. Меѓутоа, зголемувањето на концентрацијата над некои вредности не го дава соодветниот ефект, така што постои некоја оптимална концентрација на емулгаторот, при што понатамошното зголемување нема значително влијание. Исто така, постои некое оптимално време за одреден емулгатор по кое процесот на хомогенизирање не дава видливи ефекти. Кај добри емулгатори ова време може да биде многу кратко (неколку минути). Изборот на емулгаторот зависи од физичките особини на дисперзната и континуираната фаза, од особините и стабилноста на емулзиите, но и од намената на емулзиите. Често, иако даваат најдобри резултати, некои емулгатори не може да бидат користени, особено во прехранбената индустрија и фармацијата, бидејќи може да бидат штетни по здравјето, дури и токсични. Често при добивање на емулзија за специфични намени, изборот на емулгаторот е многу ограничен. Постојат некои општи правила според кои можеме да се ориентираме при изборот на емулгатор. Така, градбата на емулгаторот треба да биде слична на градбата на дисперзната фаза: масните се емулгираат со естери на масни киселини или сулфатизирани масти, ароматските соединенија со емулгатори кои во својот состав содржат аромати, а минералното масло со алкилфенилни полиетиленоксидни емулгатори. За емулзии од типот M/B најдобри резултати даваат емулгатори со одреден HLB број кој зависи и од видот на маслената фаза. Така, за емулгирање на ланолин, HLB вредноста на емулгаторот треба да е 10-11, за минерално масло околу 12, за парафинско масло 11, за стеаринска киселина 15, за вазелин 12. Врз формирањето и стабилноста на емулзијата често влијае и брзината со која емулгаторот се адсорбира од фазата до граничната површина.

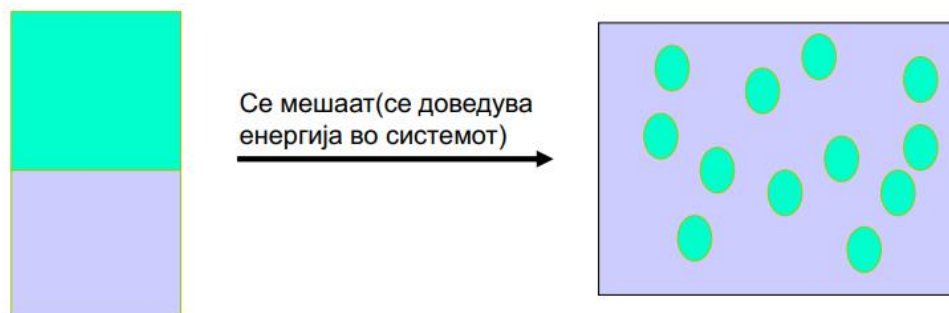
5.4.2.4. Формирање на емулзии

Емулзиите може да се формираат спонтано, без употреба на надворешно механичко дејство, и тоа се нарекува спонтано емулгирање или самоемулгирање.

Хемија на колоиди

Емулзиите може да се формираат и при мешање во обични миксери, или со вбризгување на дисперзната фаза низ инјектори.

На границата меѓу две течности што не се мешаат постои слободна меѓуповршинска енергија која може да се процени со мерење на меѓуповршинскиот напон. Поконкретно, привлечните сили меѓу сличните молекули (вода) се поголеми од привлечните сили меѓу различни молекули (вода и масло).



Слика 5.31. Формирање на емулзии

Кога ќе се запре мешањето, дисперзираните капки брзо се спојуваат, се одвојуваат од водата и испливуваат на површината (масна фаза).

Начинот на мешање на дисперзна и континуирана фаза и додавање на масло и емулгатор при емулгирање може да биде различен, така што може да се разликуваат следните основни методи на добивање на емулзија:

- емулгатор растворен во водена фаза – емулгаторот најпрво се раствора во вода, потоа постепено се додава маслото со интензивно механичко дејство. Добиената емулзија е од типот М/В. Ако сакаме да добиеме емулзија од типот В/М, маслото се додава сè додека не настане инверзија на фазата сама по себе, со промена на температурата, или со додавање на некој агенс кој доведува до инверзија;
- емулгатор растворен во масло – кај овој метод емулгаторот најпрво се раствора во масло, а во зависност од понатамошната постапка на емулгирање, може да се добијат емулзии од различен тип. Се разликуваат две можности:
- маслото со растворениот емулгатор се додава постепено во водената фаза, со соодветно механичко дејство. Така се добиваат емулзии од типот М/В;
- во растворот на емулгаторот во масло се додава водена фаза. При помали количества на додадена вода настануваат емулзии од типот В/М, а при додавање на понатамошни количества доаѓа до инверзија на фазата и премин на емулзија од типот М/В.

На овој начин емулзиите често настануваат спонтано без посилно механичко дејство, стабилни се и често имаат многу мали униформни капки, со пречник околу 0,5 μm .

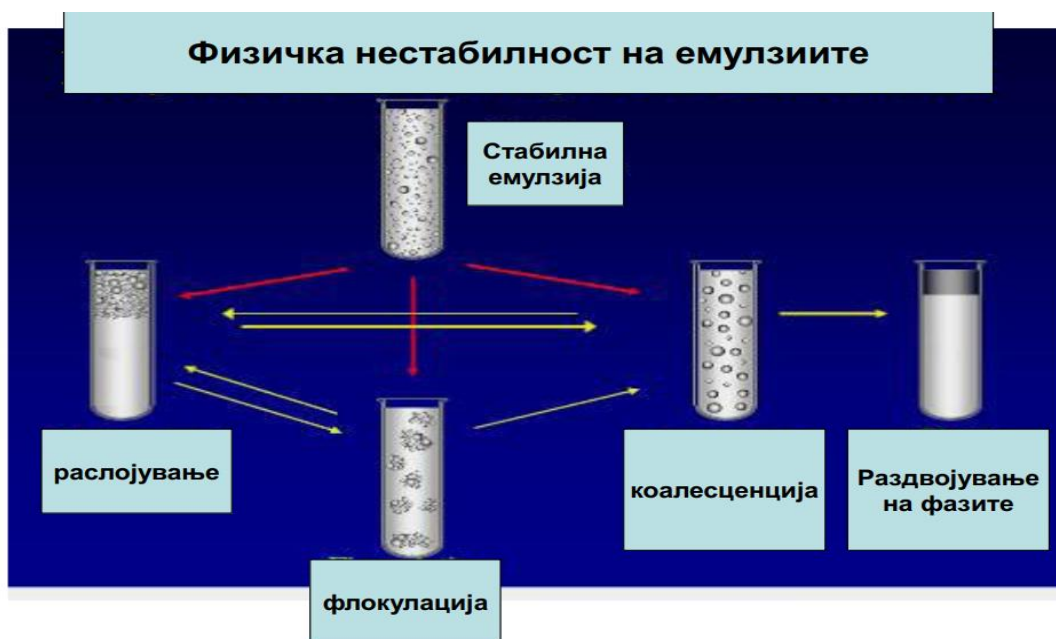
Хемија на колоиди

- Комбиниран метод – липофилната компонента се раствора во масло, а хидрофилната во вода. При дисперзирање, на граничните површини помеѓу две фази доаѓа до хемиска реакција на овие две компоненти;
- Наизменично додавања на фаза – водата и маслото наизменично се додаваат на емулгаторот во мали количини. Обично, пред додавање вода се додава 1/3 од вкупната количина масло. Овој метод е погоден кај емулгирањето во прехранбената индустрија.

Видови на нестабилности кај емулзиите

Нестабилноста на некои емулзии може да се прикаже во различни облици, така што се разликуваат пет видови на нестабилности кај емулзија и тоа:

- ✓ раздвојување – сепарација на капките од емулзијата по седиментација, односно испливување;
- ✓ агрегација на капките;
- ✓ коалесценција, односно соединување на капките;
- ✓ сепарација на фазите;
- ✓ инверзија.



Слика 5.32. Нестабилности на емулзиите

Појавите како што се сепарација, агрегација на капките и инверзија се помалку-повеќе повратни, додека процесите како што се коалесценција и сепарација на фазите се од неповратна природа.

Хемија на колоиди

Издвојување на капките на дисперзираната фаза по седиментација

Под сепарација на капките се подразбира појава при која под дејство на земјината тежа дисперзираните капки од емулзијата се таложат на дното, или испливуваат на површината (т.н. ефект на кремирање), при што дисперзираните капки не ја губат својата индивидуалност ниту, пак, им се менува големината и распределбата по големина.

Во текот на процесот на сепарација на капките, доаѓа до промена на хомогеноста и концентрацијата на дисперзираната фаза од врвот кон дното на емулзијата, бидејќи емулзиите се полидисперзни системи, па одделни капки поминуваат различни патишта поради различни брзини на издвојување.

Според Стоксовиот закон, раслојувањето е поголемо при поголема разлика во густините на фазите и при помал вискозитет на надворешната фаза.

Во свежо направени емулзии сите капки се рамномерно распоредени по целиот волумен, независно од тоа дали емулзијата е монодисперзна или полидисперзна.

Кај монодисперзните емулзии постои остра граница помеѓу растворувачот од кој капките се одделиле и преостанатиот дел на емулзијата. Кај полидисперзните емулзии поголемите честички ќе поминат поголем пат за одредено време, а малите помал, така што емулзијата ќе стане нехомогена. При доволно долго време, може да се смета дека првобитната емулзија се раздвоила на две емулзии од ист тип, од кои едната е поконцентрирана во дисперзираната фаза и со поголем среден пречник на капките, а другата е поразредена и со помал среден пречник на капките во однос на првобитната емулзија. Иако со обично мешање повторно се добива хомогена емулзија, овој вид на нестабилност може често да биде непожелен.

Агрегација

Капките на дисперзираната фаза во емулзиите подлежат на побрзо или побавно движење (после постојани удари помеѓу молекулите на континуирана фаза, како и после различната брзина на седиментација на капките во полидисперзните емулзии), така што непрекинато доаѓа до заемен судир. При судирот на две или повеќе капки може да дојде до нивно соединување и образување на агрегати (флокула или „грозд“) со различна големина и форма. При формирањето на агрегати, капките не го губат својот сферен облик ниту им се менува големината и може да се распознаваат поединечно. Сепак, капките во агрегатите се разликуваат од слободните честички затоа што не претставуваат посебни кинетички индивидуи и можат да се движат само во заедница со преостанатите честички во агрегатот. Поради нивните поголеми димензии доаѓа до забрзана седиментација. Затоа кај емулзијата кај која агломерацијата на капките е посилено изразена доаѓа до побрзо издвојување на капките на дисперзираната фаза. Бидејќи честичките кои се наоѓаат во агрегатите не се заемно поврзани со силни врски, лесно може повторно да се емулгираат со бавно мешање. Тоа значи дека коагулацијата кај емулзијата е повратен процес.

Хемија на колоиди

Коалесценција

Флокулираните или одвоените капки во емулзиите по одредено време ја губат својата индивидуалност, бидејќи доаѓа до разрушување на заштитниот апсорпционен слој на емулгаторот и соединување на две или повеќе капки во една капка со поголем пречник. Така, во емулзиите со текот на времето се менува големината и распределбата на капките.

Процесот на спонтано образување на поголеми капки во емулзиите, соединување на две или на повеќе помали капки, се нарекува коалесценција. Поради тоа што коалесценцијата е неповратен процес, се смета дека емулзијата се разрушува само ако дојде до коалесценција, така што стабилноста на емулзиите во суштина е одредена со брзината на коалесценција на капките во дисперзираната фаза. Коалесценцијата зависи од особините на слојот на емулгаторот присутен на површината помеѓу двете фази. Ако овој слој е наелектризиран, густо пакуван и механички отпорен, коалесценцијата е многу бавна. Ако адсорпциониот слој на емулгаторот е некомпактен и со помали механички отпорности, настанува локално разместување на молекулите на емулгаторот на површината на капките и доаѓа до образување на слободни површини, при што доаѓа до полесна коалесценција.

Според тоа, врз коалесценцијата влијаат сите оние фактори кои ги одредуваат особините на адсорбируваниот слој на емулгаторот. Така, на пример, сапуните се подобри емулгатори во подрачјето на нивната природна рН, отколку во базни раствори. Стабилноста на емулзиите се зголемува со додавање на неутрални компоненти кои го подобруваат пакувањето на молекулите и ги засилуваат механичките особини на адсорпциониот слој. Така, ако на емулзиите од типот М/В кои се стабилизирани со Na-ацетил сулфат им се додаде ацетил алкохол, емулзиите стануваат постабилни и капките побавно коалесцираат.

Сепарација на фазите

Највпечатлив вид на нестабилност кај некоја емулзија од типот М/В е појава на слој од масло на површината на емулзијата, или појава на водената фаза на дното кај емулзиите од типот В/М. Оваа појава се нарекува сепарација на фазите и треба да се разликува од сепарација на капките. При сепарација на капките коалесценцијата не земала замав, додека, пак, кај сепарацијата на фазата последиците се многу интензивни, брзи и постои коалесценција, така што издвојувањето на дисперзираната фаза не е повеќе во облик на капки, туку во вид на континуиран слој на чисти издвоени компоненти.

При сепарација на фазата емулзијата неповратно и целосно се разградува, така што на крајот се добиваат две издвоени континуирани фази. На почетокот од сепарацијата на фазата може да се разликуваат издвоеното масло на површината на емулзијата (или вода на дното) и преостанатата емулзија.

Хемија на колоиди

Инверзија

Кај некоја емулзија може да дојде до фазна инверзија ако се променат одредени услови. Кај овој вид на нестабилност на емулзијата, надворешната фаза станува внатрешна, односно емулзијата од типот M/B под одредени услови поминува во тип B/M. Концентрацијата и видот на емулгаторот влијаат врз дел од дисперзираната фаза во која се случува инверзијата. Кога се зголемува концентрацијата на емулгаторите со мала HLB вредност, се намалуваат волуменските удели на дисперзирани масла во кои се случуваат фазни инверзии. При зголемување на концентрацијата на емулгаторите со хидрофилен карактер (на пример, оние кои содржат полиоксиетиленски низи) се зголемува и волуменот на дисперзираната фаза во која се случува инверзија во дадениот систем.

Кај јонските емулгатори, фазната инверзија, главно, е условена од волуменот на дисперзираната фаза, додека, пак, кај нејонските емулгатори инверзијата првенствено зависи од температурата, бидејќи и интеракцијата на поларниот дел од молекулата на емулгаторот и молекулата на водата, односно солватацијата, зависи од температурата. При зголемување на температурата, се намалува солватацијата на нејонските поларни групи и емулгаторот станува нерастворлив во водена фаза, а растворлив во масло. Тоа значи дека HLB вредноста на нејонскиот емулгатор опаѓа со зголемување на температурата и постепено преминува од водена фаза во масло. Бидејќи онаа фаза во која емулгаторот е порастворлив е континуирана фаза, со промена на растворливоста се менува и типот на емулзијата, односно првобитната **емулзија M/B преминува во емулзија од типот B/M.**

5.4.2.5. Одредување на стабилноста на емулзиите

Кај нестабилните емулзии за многу кратко време доаѓа до едно од претходните опишани видови на нестабилности, што е многу лесно да се утврди со обично наблудување.

Меѓутоа, кај стабилните емулзии во кои се случуваат навидум незабележливи промени, проблемот со одредување на стабилноста е мошне сложен, особено што тие промени кај стабилните емулзии се многу бавни и долготрајни. Затоа не постои метод со чија помош едноставно, брзо и точно би можеле да ги одредиме параметрите кои карактеризираат стабилност на емулзијата.

Издвојувањето на дисперзираната фаза, во нормални услови, кај стабилните емулзии е многу бавен процес и затоа испитувањето на стабилноста на тој начин ќе трае многу долго. Освен тоа, добиените резултати сè уште не би претставувале доволен критериум за стабилност затоа што издвоените капки може со лесно мешање да се вратат во првобитната положба.

Хемија на колоиди

Во суштина, единствен критериум за утврдување на стабилноста на емулзиите е следење на брзината на коалесценција, односно промената на големината и распределбата по големина на капките со текот на времето. Меѓутоа, и на тој начин податоците за стабилноста на емулзиите се добиваат во релативно долг временски интервал, така што и овој метод е најчесто непрacticен. Освен тоа, одредување на големината и распределбата по големина на капките во емулзиите трае многу долго доколку се одредуваат со микроскоп, или се врши брзо, но со скапи инструменти.

За да се скрати времето потребно за одредување на стабилноста на емулзиите, се користат разни начини за забрзување на раслојувањето на фазите. Забрзано стареење и разградување на емулзијата може да се предизвика со наизменично зголемување и намалување на температурата, со механичко третирање, центрифугирање, разблажување и со додавање на електролити.

Од претходно наведеното, може да се заклучи дека стабилноста на емулзијата во суштина може да се одреди на три основни начини:

- одредување на промените на големината и распределбата по големина на капките во зависност од времето, при константни или променливи услови;
- одредување на брзината на фазната сепарација;
- одредување на брзината на издвојување на капките под дејство на земјината тежа или во центрифугалното поле.

Првите два методи се најверодостојни за оцена на стабилноста на емулзијата, бидејќи се процеси кои се неповратни. Другиот метод е релативно едноставен, бидејќи експериментално се одредува само издвоениот слој на дисперзираната фаза. Меѓутоа, овој метод нема широко значење, бидејќи кај стабилните емулзии не доаѓа до издвојување на дисперзираната фаза, или доаѓа дури по многу долго време.

5.4.2.6. Раслојување на емулзии

Во многу случаи потребно е веќе формираната емулзија да се раслои за да се издвои дисперзираната фаза. Раслојувањето на стабилна емулзија често претставува многу сложен проблем, а може да се постигне со различни физички и хемиски методи.

Во физички методи на раслојување на емулзија спаѓаат: механичко дејство, како што е мешање, центрифугирање, пропуштање низ филтри од синтетско стакло или други материјали, со помош на ултразвук, зголемување на температурата (најчесто помеѓу 50 и 70 °C). Некои емулзии лесно се разрушуваат со замрзнување, што зависи од особините на присутниот емулгатор, односно од влијанието на ниските температури врз неговите особини. Пример е раслојувањето на млекото или павлаквата при побавно замрзнување, што е последица од преципитација на казеинскиот комплекс кој ја стабилизира млечната маст.

Хемија на колоиди

Емулзиите може да се разрушуваат и со додавање на погодни хемиски агенси. Емулзиите од типот М/В со наелектризираны честички може да се разрушуваат со коагулација на електролитите, а емулзиите од типот В/М со додавање на натриумови сапуни или сулфонирани масла. Мастите или маслата емулгирани во вода може да бидат издвоени со додавање на киселина. Во пракса, за раслојување на емулзијата често се применуваат комбинирани физички и хемиски методи.

5.4.3. Микроемулзии

Емулзиите кои содржат капки во подрачје на колоидни големини, односно колоидно дисперзни Т/Т системи, се нарекуваат микроемулзии. Овој назив потекнува од Шуман од 1959 година. Се користат во фармацијата како медиуми за контролирано ослободување на лекови, за правење на козметички препарати, течни детергенти, хербициди, пестициди, восоци за полирање итн.

Во микроемулзиите капките имаат пречник од 10-100 nm, што е и до десет пати повеќе од мицеларните површински активни материи чии пречници се под 10 nm. Капките во обичните емулзии најчесто имаат пречник под 500 nm, така што микроемулзиите, според големината на честичките, се наоѓаат помеѓу најфините емулзии и мицеларни површински активни материи. Лесно се препознаваат од обичните емулзии по тоа што се целосно транспарентни.

Микроемулзиите на изглед се бистри или опалесцентни, во рефлектирачка светлина имаат сина нијанса, а во пропуштена светлина имаат портокалово-црвена боја. Капките во микроемулзиите не се гледаат со обичен микроскоп, а може да се набљудуваат со ултрамикроскоп, како и со електронски микроскоп. Многу микроемулзии од типот М/В и В/М покажуваат изотропни особини, што значи дека имаат сферни честички.

Микроемулзиите се термодинамички стабилни Т/Т системи од типот М/В или В/М, бидејќи големината на честичките со текот на времето не се менува. Содржат висок процент на смеси од површински активни материи и имаат низок вискозитет. Микроемулзиите покажуваат појава на Брауново движење, така што по седиментацијата во центрифугално поле повторно се враќаат во првобитната положба. При судирање, некои од капките се соединуваат, но потоа повторно спонтано се раздвојуваат, без промена на првобитните големини.

Микроемулзиите се слични на солубилизаторите, иако солубилизираните мицели се помали во големина од капките во микроемулзиите, а според некои особини микроемулзиите може да бидат третирани како еднофазни колоидни раствори. Сепак, под изразот солубилизација често се подразбира и формирање на изотропни термодинамички стабилни мицеларни раствори на површински активни материи (ПАМ) со поголеми количини на солубилизат. Се смета дека при комплетна солубилизација, независно од тоа дали е масна или водена фаза, настануваат еднофазни микроемулзии.

Освен микроемулзиите со сферни или асиметрични дисперзирани честички, при одредени односи на фазите (приближно еднакви содржини на масло, вода и ПАМ),

Хемија на колоиди

може да се образуваат биконтинуирани субмикроскопски структури во кои двете присутни фази се континуирани. Фазите не се распоредени една во друга, туку навлегуваат една во друга и меѓусебно се издвоени со граничниот слој ПАМ. Се смета дека биконтинуираните структури може да постојат како рамнотежна состојба во микроемулзиите и мезоморфните фази на хетерополарните системи. Промената на условите (на пример, температура) кај таквите системи може да доведе до премин на микроемулзијата од типот М/В во микроемулзија од типот В/М.

5.4.3.1. Карактеристики на микроемулзиите

Микроемулзиите настануваат под изменети услови за разлика од обичните емулзии. Значајна разлика во настанувањето на емулзија и микроемулзија е во потребната количина на емулгатор. ***Кај емулзиите во просек се користи околу 3 % емулгатор, додека, пак, кај микроемулзиите од 20 до 30 %.*** Друга важна разлика е тоа што за добивање на стабилни микроемулзии, покрај две немешливи компоненти и емулгатор, неопходно е присуство и на четврта компонента која се нарекува коемулгатор или косурфактант.

За настанување на стабилни микроемулзии најчесто се користи комбинација на јонски емулгатор (сапун или алкил сулфат) со коемулгатор, кој обично е алкохол, со средна должина на јаглеродниот синџир или некоја нејонска површинска материја со соодветен HLB број. Кај стабилните микроемулзии најпогоден молски однос на јонски емулгатор и коемулгатор е 1:1. Кога алкохолот е со мала молекуларна маса (со помалку од шест C-атоми), континуирана фаза е водата (М/В), а кога алкохолот има повеќе од шест јаглеродни атоми, настануваат емулзии од типот В/М. Микроемулзиите може да настанат и без коемулгатор, ако се користат нејонски емулгатори.

Микроемулзиите се состојат од вода, масло, емулгатор и коемулгатор, иако за разлика од емулзиите, ни една компонента не мора задолжително да биде вода (може да биде, на пример, глицерол). Единствен услов е двете течни фази да се нерастворливи, односно да бидат ограничено растворливи една во друга.

Како маслена фаза може да се користат n-алкани, восоци, смоли, разни аморфни и кристални материји, бензен, ксилен, кокосово, маслиново и рицинуово масло, ланолин, терпетин, керозин, парафин, минерални масла, како и многу други во вода нерастворливи материји. Често, маслената фаза се нарекува неводена фазна течност која може да биде и погуста од водата. Не може сите масла да формираат микроемулзии, без оглед на тоа колку има вишок на емулгатор. За некои масла лесно се наоѓа погоден состав кој обезбедува формирање на микроемулзии, додека, пак, за некои масла тоа е многу тешка задача. Така, бензенот, толуенот и ксиленот лесно формираат микроемулзии од типот В/М, додека за формирање микроемулзии од типот М/В потребно е поголема количина на сапун и коемулгатор.

Маслата кои содржат само неполарни групи, како што се n-алканите, не стигнуваат до водената фаза, туку само до оној дел на меѓуфазен слој кој содржи ПАМ, па не може да влијаат врз компактоста на адсорпциониот слој и да спречат настанување на микроемулзии. Маслата кои во својот состав имаат поларни групи (на пример,

Хемија на колоиди

триглицериди), може да се сместат помеѓу молекулата на емулгаторот и коемулгаторот и да стапат во меѓудејство со водата, при што ослабува кохерентноста на адсорпцискиот слој и отежнато е формирањето на микроемулзија.

5.4.3.2. Подготовка на микроемулзии

Микроемулзиите од типот В/М полесно настануваат од микроемулзиите од типот М/В. Микроемулзиите од типот В/М настануваат со мешање на маслената фаза и емулгаторот, со благо загревање, па потоа се додаваат на водената фаза сè додека системот не се избистри. На почетокот избиструвањето се случува брзо, а со понатамошно додавање на водена фаза избиструвањето се одвива побавно. Редоследот на додавање (масло во вода или вода во масло) не игра улога. Ако не се добие посакуваниот резултат, мора да се проба со друг емулгатор.

Микроемулзиите од типот В/М може да настанат само во случај ако најпрво се одреди поволна мешавина од масло, емулгатор и вода, што често е многу тешка задача. Микроемулзиите може да се подготват на два начини. Најпрост начин е да се помешаат маслото и емулгаторот, па потоа со лесно мешање постепено се додаваат во вода. Друг начин е најпрво да се направи концентрирана емулзија масло во вода со поголема количина на погоден емулгатор (на пример, сапун). Ако концентрацијата на сапунот во вода е голема, ќе се добие емулзија во гел состојба. Добиениот гел потоа се титрира со коемулгатор (алкохол), сè додека системот не премине во просирна опалесцентна микроемулзија.

Најпогоден и најраспространет начин на подготовка на микроемулзија е фазна инверзија. Се мешаат исти количини на масло и емулгатор, ако треба со загревање, а потоа постепено се додава вода, со лесно мешање. Доколку компонентите се добро избрани, ќе настане просирна микроемулзија вода во масло (В/М). Со понатамошно додавање на вода, микроемулзијата станува повеќе вискозна, а потоа, при приближно исти волумени на водена и маслена фаза, преминува во вискоеластична гел-состојба. При понатамошно додавање на вода, доаѓа до инверзија и настанува микроемулзија од типот масло во вода (М/В). Со додавање на нови количества на вода, микроемулзијата се разблажува, станува бистра и опалесцентна и сè помалку вискозна.

Доколку микроемулзијата поминува низ гел-состојба, а не доаѓа до инверзија, треба да се промени односот на маслото и емулгаторот. Ако дојде до фазна инверзија, а микроемулзијата е многу вискозна, треба да се употреби друг емулгатор со поголем HLB број. Микроемулзиите од типот В/М се добиваат со емулгатори кои имаат мал HLB број (4-7), а микроемулзиите од типот М/В со емулгатори кои имаат HLB број во подрачје од околу 9-20.

Кај примена на јонски емулгатори составот на микроемулзиите може да се нагоди така што коемулгаторот настанува во текот на подготовката, од присутните компоненти. Кај сапунот како емулгатор, додавањето на соли (рН на растворот) игра улога како регулатор на молскиот однос сапун/масна киселина, односно емулгатор/коемулгатор. Улогата на нејонски коемулгатор овде ја презема масната

Хемија на колоиди

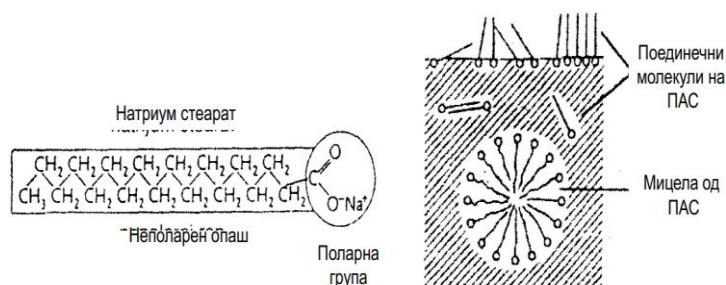
киселина. За регулирање на рН вредноста обично се користи NaOH, KOH или боракс. Валентноста и пречникот на катјоните го одредуваат типот на настанатата микроемулзија. Повеќевалентните катјони овозможуваат настанување на микроемулзии од типот В/М, а едновалентните од типот М/В, додека, пак, K^+ јон е поефективен кај настанување на микроемулзии од типот М/В од Na^+ јонот.

При примена на нејонски површински материи, на пример деривати на етиленоксид, не е потребен коемулгатор, а рН не игра улога. Настанувањето и типот на микроемулзиите се регулира со уделот на етиленоксидни групи, односно со HLB бројот, како и температурата. Иако нејонските емулгатори сами по себе се полидисперзни и содржат нееднакви удели на етокси групи во молекулите, се покажало дека мешавината од нејонски ПАМ од различен тип (и HLB број) даваат подобар ефект при настанување на микроемулзија отколку прости нејонски емулгатори. Користењето на нејонски емулгатори има одредени предности: евтини се, биолошки подносливи и не се штетни по луѓето па може да се користат во фармацијата и козметиката, а некои од нив и во прехранбените производи. Недостаток им е тоа што се полудисперзни, а со зголемување на температурата им се намалува растворливоста. Нејонските сурфактанти подлежат на коацервација, бидејќи на повисоки температури, во моментот на заматување, се издвојуваат од растворот.

5.4.3.3. Сурфактанти и косурфактанти

Сурфактанти или површински активни материи се амфифилни молекули изградени од хидрофилен дел или глава (поларна група) и липофилен дел или опашка (хидрофобен), кои поради својата структура покажуваат афинитет за вода и масло. Две главни својства на сурфактантот се адсорпција на меѓуповршината и самоорганизација во разни супрамолекулски структури (асоцијати) над критичната мицеларна концентрација (КМК). Со создавањето на (моно) слојот на граничната фаза, сурфактантите ја намалуваат површинската тензија помеѓу двете течности кои обично не се мешаат и со тоа ја зголемуваат стабилноста на микроемулзијата.

Изборот на сурфактантот е многу важен за физичко-хемиските и микроструктурните својства на микроемулзијата. Според типот на хидрофилниот дел од молекулата, површински активните супстанции може да се поделат на јонски, катјонски, нејонски и амфотерни.



Слика 5.33. Шематски приказ на молекулите на ПАС (натриум стеарат) и водениот раствор на истиот тензид со мицела од сферна форма

Хемија на колоиди

Анјонските површински активни супстанции се најбројни во групата и имаат широка примена. Анјонските сурфактанти се состојат од изразено поларни негативно наелектризирани „глави“ (високо електронегативен атом) и мал катјон како натриумовиот јон. Солите на карбоксилни киселини (RCOO^-M^+), сулфатите ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), сулфонатите (RSO_3^-M^+) и ретките фосфати се некои подгрупи на анјонски сурфактанти.

Катјонските сурфактанти се состојат од исклучително позитивна „глава“, обично со атом на азот или амидна група. Протонацијата може да биде со халоген јон, сулфат или ацетатна група. Со дисоцијација на катјонски и анјонски површински активни супстанции во воден медиум, настанува позитивно или негативно полнење на „главата“. Кај нејонски површински активни супстанции, поларноста и големината на „главата“ ја регулираат растворливоста во вода и површинската активност. рН на растворот нема значително влијание врз површинската активност на нејонските површински активни супстанции, и тоа е нивна предност. Виши масни алкохоли, естри и етери на полиоксиетилен и естри на глицерол и сорбитол се некои подгрупи на нејонски површински активни супстанции.

Амфотерните (цвитер јон) сурфактанти може да имаат позитивни и негативни функционални групи, во зависност од условите. Компатибилни се со други сурфактанти. Во оваа група се деривати на имидазол, бетаин и сулфобетаин (како што е додецилбетаин $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), деривати на аминокиселини и лецитин.

Многу важни карактеристики на микроемулзиите се цврстината, флексибилноста и искривувањето на меѓуповршинскиот слој. Адсорпцијата на сурфактантот во меѓуповршинскиот слој честопати не е доволна за спонтано формирање на микроемулзија.

За многу системи вода/сурфактант/масло со нејонски површински пакувања, површинската енергија е доволно ниска за спонтано формирање на микроемулзивни асоцијации. Меѓутоа, за јонските површински активни супстанции, поради електростатското одбивање, површинскиот напон не е доволно низок и треба да се додаде косурфактант. Со додавање на косурфактант (алкохол со синцир од 4 до 8 јаглеродни атоми) се зголемува растворливоста на површински активното средство и неговата концентрација во меѓуповршинскиот слој, со што се намалува површинскиот напон на граничната фаза.

Молекулите на алкохолот се подеднакво ориентирани во меѓуповршинскиот слој, како и молекулите на сурфактантот, но сепак, се значително помали и може да бидат вметнати помеѓу молекулите на сурфактантот. Косурфактантите овозможуваат значително покомпактен меѓусебно поврзан слој со поголема концентрација на сурфактанти и спонтано формирање на микроемулзии со поголемо искривување на меѓуповршинскиот слој и помал радиус на агрегати.

При изборот на сурфактант, важно е да се земе предвид инертноста кон сите компоненти. Во случај на синтеза на микроемулзија, важно е сурфактантот да биде стабилен во присуство на оксидирачки и редуцирачки агенси. Јонските сурфактанти

Хемија на колоиди

може да реагираат со јони во системот; на пример, во синтезата што вклучува Ag^+ , Br^- јони веднаш ќе се добие талог - AgBr .

Микроемулзивните агрегати (асоцијации) не формираат само сферични форми. Во зависност од хемискиот состав, изборот на површински активното средство, маслото и водената фаза, концентрацијата на површински активни супстанции, температурата, рН и јонската јачина, микроемулзивните агрегати имаат елипсоидна, цилиндрична, смачкана, окована, двослојна и биконтинуирана форма. Премин од една фаза во друга е можен, бидејќи помеѓу агрегатите доминираат слаби меѓумолекуларните сили, како Вандервалсови, хидрофобни, водородни и електростатски сили. На пример, во малата концентрација на дисперзираната фаза, агрегатите се претежно сферични капки, додека со зголемување на концентрацијата на сурфактантот или со додавање на електролити може да се формираат мицели. Исто така, микроемулзивните агрегати може да постојат во фазите на течни кристали, хексагонални, кубни или ламеларни фази.

Главниот параметар кој има влијание врз микроструктурата е заобленоста (H) на меѓуповршинскиот филм на сурфактантот, а оваа закривеност зависи од температурата, јонската сила, составот, амфифилната (хидрофилна-липофилна) рамнотежа, но исто така и од геометријата на површинската активност.

Структурата на агрегатите и формирањето на микроемулзија се карактеризираат со геометриски параметар на пакување на сурфактантот во мицеларни агрегати. Недостаток на овој пристап е занемарувањето на заобленоста на површината. Математички изразена, зависноста се однесува на:

$$CPP = v / (\alpha \cdot l),$$

каде што v е волуменот на јаглеводородниот дел од сурфактантот, и на површината на поларниот дел на сурфактантот (оптимална површина, хидрофилна група), а l е должината на синцирот на хидрофобен издолжен сурфактант. Кога вредноста на овој израз е поголема од 1, агрегатот е закривен кон водата. Сферични мицели се јавуваат кога $CPP < 1/3$. Гранична вредност за цилиндрични мицели и рамни двојни слоеви е $1/3$ и 1. Обратно, структурите се случуваат со $CPP > 2$ (инверзни цилиндри ≤ 2 , инверзни сферични мицели > 3). Микроемулзијата М/В се јавува кога е $CPP < 1$, додека микроемулзијата В/М настанува кога $CPP > 1$. Кога $CPP \approx 1$, се забележува ламеларна фаза (биполарна) или биконтинуирана микроемулзија, во зависност од флексибилноста на површински активниот филм (пофлексибилен филм \rightarrow биконтинуирана микроемулзија). Сурфактантите со долга рамна алифатична опашка и големи јонски групи се најдобри за подготовка на микроемулзии М/В, а тие со разгранети хидрофобни опашки и мали јонски групи за микроемулзија В/М. Обликот на агрегатот е една од важните големини за насочената синтеза на наночестички во форма на стапови, наноцевки, дискови итн.

Хемија на колоиди

6. Коагулација на колоиди

Под поимот *коагулација* се подразбира процес во кој колоидните честички, дисперзирани или растворени во некоја течност, ја губат својата индивидуалност и почнуваат да се соединуваат и формираат агрегати од повеќе честички. Кога овие агрегати ќе достигнат одредена големина (не покажувајќи Брауново движење) подлегнуваат на дејството на земјината тежа и почнуваат да се седиментираат и да се издвојуваат од дисперзираната фаза.

Агрегатите од колоидните честички кои настануваат при процесот на коагулација често се нарекуваат **флокули** и самиот процес се нарекува **флокулација**. Процесот на флокулација во одредени случаи претставува процес каде што честичките во настанатите **агрегати** меѓусебно се држат *со слаби сили и потоа лесно повторно се дисперзираат*.

Коагулацијата е во тесна врска со стабилноста на колоидните соли и може да настане само во случај кога стабилноста на системот е нарушена. За да се разбере полесно процесот на коагулација, потребно е да се познаваат факторите кои ја одредуваат стабилноста на некој систем, раствор, сол или дисперзија.

6.1. Фактори што влијаат врз стабилноста на колоидните системи

Под поимот стабилност на некој колоиден систем се подразбира постојана големина и распореденост на честичките и рамномерна распределеност на индивидуалните честички внатре во системот.

6.1.1. Стабилност на лиофилни колоиди

Леофилните колоиди претставуваат многу стабилни системи, бидејќи колоидните честички носат *солватен носач* кој ги штити од меѓусебното пресретнување или судири поради Брауновото движење. Солватните честички може да бидат и наелектризирани до одредена мерка што е, исто така, еден од факторите кои влијаат врз стабилноста на колоидните системи, бидејќи наелектризираните честички меѓусебно се одбиваат и се распоредуваат на растојание при кое не може да настане нивна агрегација.

Наелектризирањето игра важна улога кај стабилноста на полиелектролитите, посебно кај амфотерните протеини. Амфотерните полиелектролити се повеќе стабилни доколку наелектризирањето е поголемо (колку е рН на растворот пооддалечен од рН на изоелектричната точка). Мицеларните колоиди, исто така, спаѓаат во стабилни колоидни системи.

6.1.2. Стабилност на лиофобни колоиди

Леофобните колоиди се многу нестабилни, бидејќи немаат носач кој ги штити од заемно соединување при нивните судири. Кај дисперзиите и лиофобните колоиди со ненаелектризираните честички се разликуваат два вида нестабилности:

Хемија на колоиди

- *седиментационата нестабилност* се јавува кај дисперзија која има честички со поголеми димензии и притоа подлежат на дејството на земјината тежа. Исто така, колку што е поголема *разликата во густината на честичките* и колку што се тие поголеми, толку побргу колоидниот раствор ќе се исталожи или честичките ќе испливаат на површината на дисперзијата. За вакви системи се вели дека се *седиментационо нестабилни*;

- *агрегационата нестабилност* се јавува кај колоидните соли со мали честички кои покажуваат Брауново движење и не седиментираат под дејство на земјината тежа, но по големата површинска енергија и интензивните удари многу брзо агрегираат. За овие системи се вели дека се *агрегационо нестабилни*.

6.1.3. Спонтана и предизвикана коагулација

Агрегацијата може да биде спонтана, односно да се случи сама од себе и предизвикана кога настанува со додаток на некој реагенс најчесто електролит или под дејство на температурата.

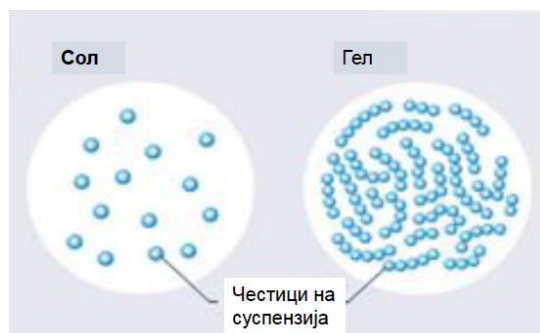
Коагулација на хидрофобни колоиди

Во овој дел од учебникот ќе ја разгледаме коагулацијата на наелектризираните хидрофобни колоиди со помош на електролити.

Кога ќе се зголеми концентрацијата на електролитите во некоја хидросол со наелектризираните честички при точно одредена концентрација на електролити доаѓа до коагулација. При додавање на електролитот се намалува зета потенцијалот и агрегационата стабилност опаѓа, па затоа се смета дека постои врска помеѓу зета потенцијалот и процесот на коагулација. Искуството покажува дека солите со негативно наелектризираните честички се стабилни доколку електрокинетичкиот потенцијал е поголем од 60 mV.

Испитувањето на коагулацијата на колоидните соли со електролити најчесто се постигнува со тоа што се подготвува серија на раствори во епрувети со ист волумен, а различна концентрација на електролити. Во растворот на електролити се додава ист волумен и иста концентрација на колоидни соли кои се испитуваат. Резултатите од ова испитување се набљудуваат по извесно време кое се одредува по потреба. За резултат се зема **минималната вредност на електролитната концентрација** при која ќе дојде до заматување на солта за даден временски интервал. Минималната концентрација на некој електролит доволна за да предизвика видливо заматување се нарекува **коагулациска вредност**. Во случаи кога коагулациската вредност на некој електролит е помала, тогаш неговата коагулациска моќ се изразува како реципрочна коагулациска вредност.

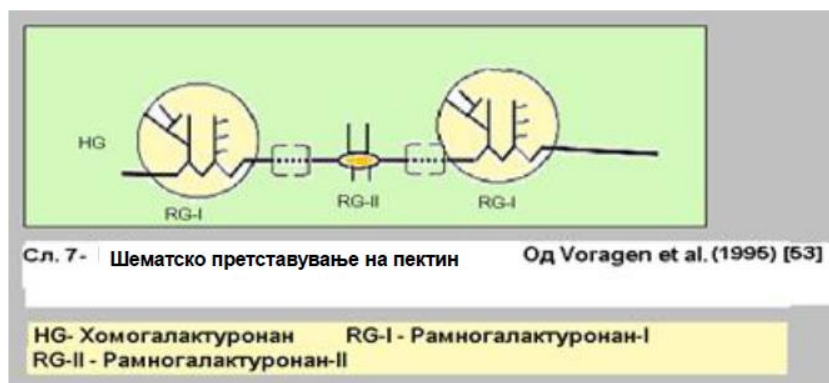
Хемија на колоиди



Слика 6.1. Суспензија на честички

Заштитно дејство на колоидите и сензибилизација

Ако во некоја колоидна сол со хидрофобни честички се додаде хидрофилна колоидна супстанција, на пример желатин, пектин, алгинати и слично, агрегационата постојаност на колоидниот сол забележително се зголемува и додадените материји дејствуваат како стабилизатори. Оваа појава се нарекува **колоидна заштита**.



Слика 6.2. Колоидна заштита со пектин

Појава на лиофобни колоиди настанува при додавање на многу мала количина лиофилна макромоллекуларна супстанција уште поосетлива на дејството на електролитите. Оваа појава се нарекува **сензибилизација** или **флокулација**. Се смета дека кај флокулацијата доаѓа до образување на мостови после адхерирање на лиофобните честички на додадените лиофилни, па агрегатите или флокулите на лиофобните честички формирани на овој начин брзо агрегираат при додавање на електролити. Заштитното дејство и сензибилизацијата може да се формулираат и на следниот начин. Доколку лиофилните честички се агрегираат на лиофобни, тогаш тие ги заштитуваат. Обратно, доколку лиофобните честички се агрегираат на лиофилни доаѓа до сензибилизација.

Што се однесува до мицеларните колоиди тие може различно да се апсорбираат на честичките на колоидната сол во зависност од природата на површината на честичките.

Хемија на колоиди

Кинетика на коагулацијата на електролити

Кинетиката на коагулација на електролити прв математички ја интерпретирал полскиот научник Смолуховски. Според неговата теорија се разликуваат два вида коагулација:

- **брза коагулација** кај која сите судири помеѓу честичките доведуваат и до нивно соединување и која се одигрува доколку концентрацијата на електролити кои ја предизвикуваат коагулацијата е доволно голема;
- **бавна коагулација** настанува кога нема присуство на електролит или ако неговата концентрација е релативно мала така што секој судир помеѓу честичките не доведува секогаш до нивно соединување.

7. Лиогелови

Лиогеловите, т.е. геловите со висока содржина на течна фаза, се формираат на два начини и тоа со гелирање на колоидни раствори и соли или со бабрење.

7.1. Гелирање на колоидни раствори и на соли

Преминувањето на некој колоиден раствор или сол во цврста маса – **гел** – која не протекува под дејство на сопствената тежина се нарекува **гелирање**. За процесот на гелирање може да се каже, во суштина, дека претставува специфичен облик на коагулација, односно нецелосна или делумна коагулација, при која не доаѓа до преципитација, туку до смалување на степенот на солватација и засилено заемно дејство на колоидните честички. Поради тоа се нарушува стабилноста на растворот или на солта, честичките не може да дојдат на поблиско растојание и на одделни места на допир се создаваат меѓусебни врски формирајќи просторна решетка во која останува вклопен присутниот растворувач. На тој начин при гелирањето не доаѓа до раздвојување на фазите, туку до имобилизација на колоидните честички и фиксирање во структурата на растворот.

Врз гелирањето на колоидните раствори влијаат повеќе фактори како што се обликот, големината и концентрацијата на колоидните честички, температурата на средината, солватацијата, присуството на преципиенти и времето. Колку што се колоидните честички, односно макромолекулите *асиметрични*, толку е потребна поголема концентрација на колоид за да дојде до гелирање. На пример, пектинот кој има линеарна макромолекула образува гел при концентрација од 0,5 %, додека кај железо хидроксидот кој има малку асиметрични честички, гелирањето се постигнува при концентрација од 6 – 8 %.

Постои точно одредена **критична концентрација на колоидот** која е потребна за да дојде до гелирање на одредена температура. Така, на собна температура агар-агарот во вода може да гелира во концентрација поголема од 0,2 %, додека желатинот гелира во концентрација од 1 %.

Хемија на колоиди

Покрај концентрацијата, за гелирањето значајна е и температурата. Обично, колку што е пониска температурата толку е полесно гелирањето. Температурата на гелирањето зависи од концентрацијата на колоидниот систем, односно за дадена концентрација постои карактеристична температура на која одреден колоид или одредена сол се зацврстува. Доколку температурата е поголема од некоја критична температура за даден систем, *при секоја концентрација не може да дојде до гелирање*. Така, на температура поголема од 35 °C желатинот не гелира при ниедна концентрација.

Кривата на зависност на температурата на гелирање од концентрацијата на колоидот се нарекува **крива на гелирање**. Геловите настанати со поврзување на колоидните честички со секундарни врски при покачување на температурата може да преминат во состојба на сол, а при ладење се враќаат во состојба на гел. Овие гелови се нарекуваат **терморевверзибилни**. Но, има и случаи кога и при покачување на температурата доаѓа до гелирање.

Кај терморевверзибилните гелови температурата при која доаѓа до зацврстување не се поклопува со температурата на која доаѓа до омекнување на гелот, па според тоа се разликуваат температура на зацврстување и температура на омекнување. Температурата на зацврстување најчесто е помала од температурата на омекнување. Агар-агар гелот мора да се загрее на 95 °C за да стане течен, а се стврднува со ладење под 35 °C.

Гелирањето не е моментален процес и може да трае и подолго време што зависи од температурата, односно од брзината на промена на температурата.

Текот на гелирањето може да се карактеризира на различни начини, како на пример со одредување на времето на гелирање на одредена температура или, пак, со минимумот на концентрација при која може да настане гелирање за точно одредена температура. Критериумите според кои може да одредуваме дали некој систем гелирал или не се различни. Така, може да се одреди вискозитетот, еластичните особини на гелот и друго.

Формирањето на лиогелот со гелирање се постигнува со ладење на колоидните раствори или соли.

Некои супстанции на собна температура само **бабрат**, а во раствор преминуваат откако ќе се загреат на одредена температура. Ако концентрацијата на вака добиените раствори се покачи над критичната, тогаш растворите се втечнуваат поради интензивното топлотно раздвижување на молекулите па меѓумолекуларните сили се слаби така што не може да дојде до образување врски. При ладење кинетичката енергија опаѓа и повторно се зајакнуваат претходно ослабените сили.

7.2. Образување на гел со динамичка коагулација

Динамичката коагулација може да биде предизвикана со додавање на преципиент, односно неутрална сол или нерастворувач, при што може да дојде до премин на колоидниот раствор или на солта во гел. Притоа, освен од концентрацијата, дали ќе

Хемија на колоиди

настане коагулација или не ќе зависи и од типот и количеството на додадениот преципиент, како и од други фактори. Така, доколку на кисел раствор од пектин се додаде шеќер се добива гел, а со додавање на алкохол или глицерин се намалува солватацијата и се добива гел и во отсуство на киселина.

Примери за динамичка коагулација

Кај лиофилните колоиди во макромолекуларните раствори до образување на гел доаѓа по делумна десолватација на макромолекулата и нерастворливост до одредена мера, бидејќи наместо гелирање, додатокот на растворувач може да доведе до преципитација.

Кај гелирањето на хидрофилни колоиди во водени средини од значење е присуството на значајни електролити како на пример: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , I^- , CNS^- . Кај гелирањето на белковините значајна е рН вредноста.

Хидрофобните соли со наелектризирани честички може да гелираат при додавање на електролити. Притоа, концентрацијата на електролитите е помала од концентрацијата потребна за да се предизвика коагулација на дадената сол. Гелирањето на лиофобните соли може да се сфати како специфичен облик на коагулација или, подобро кажано, како преоден чекор кон коагулацијата. Ова упатува на заклучокот дека и лиофобните честички образуваат гелови само кога сè уште поседуваат одреден степен на електричен потенцијал и способност да врзуваат молекули на растворувач.

Исто така, со хемиски реакции на вмрежување или полимеризација може да се образуваат гелови. Вмрежувањето најчесто се постигнува со двофункционални соединенија како формалдехидот или уреата кои, всушност, реагираат со функционалните групи на макромолекулите и образуваат попречни ковалентни врски. Овие гелови најчесто се нарекуваат ковалентни гелови и имаат особини на **еластомери** (гуми). Со полимеризација, состојба на гел се постигнува со создавање на големи молекули со што тие ја губат растворливоста во мономери.

Со денатурација, доколку во некој колоиден раствор се предизвика хемиска реакција која доведува до промена на обликот на колоидните честички, како што е денатурацијата на белковини, исто така, може да дојде до образување гел. Со зголемување на топлината белковините денатурираат, бидејќи се раскинуваат интрамолекуларните врски. Со отстранување на растворувачот, исто така, може да се предизвика гелирање.

7.3. Бабрење на ксерогелот

Лиогеловите со висока содржина на течности може да настанат и со бабрење на различни лиофилни колоиди, најчесто оние кои содржат линеарни макромолекули. Имено, кога некоја макромолекуларна материја ќе дојде во допир со растворувач таа може:

- директно да се раствори во дадената течност;

Хемија на колоиди

- да се раствора, но со претходно бабрење;
- ограничено да се раствора така што не преоѓа во раствор, туку само бабри.

Во сите овие три случаи, во првата фаза има заемно дејство на молекулата и растворувачот, а во втората фаза се одвива процес на солватација.

Под солватација (хидратација) се подразбира процес на врзување на честичките на растворувачот (вода) за материјата која се раствора и таа бабри. Молекулите од врзаниот растворувач покажуваат смалена активност и се разликуваат според особините од слободниот неврзан растворувач присутен во дадениот систем. Врзаниот растворувач има намален напон, намалена растворливост, поголема густина и пониска точка на зацврстување. Особините на колоидните честички, исто така, зависат од степенот на солватација како, на пример, густината, конформацијата и друго.

Молекулите на растворувачот не се подеднакво распоредени во целокупната средина, односно на макромолекуларната површина, туку се врзуваат за одредени места каде што има активни групи кои се способни да ги врзуваат молекулите на растворувачот. Ако станува збор за неполарен растворувач, тогаш тој се врзува за неполярни групи како што се $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_3$, фенилна група и друго. Доколку, пак, растворувачот е поларен се врзува за поларните групи како што се $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$ и други. Различни групи врзуваат различен број на молекули од растворувачот.

Врзувањето на растворувачот е егзотермен процес, а количеството топлина е најголемо при врзувањето на првите молекули на растворувачот. Топлината издвоена при врзување на последното количество на растворувач е најмала. Ако врзувањето е интензивно, т.е. ако силите помеѓу молекулата на растворувачот и колоидните честички се поголеми од силата помеѓу самите колоидни честички, тогаш доаѓа до целосна солватација и преоѓање на колоидните честички во раствор. Притоа, некои материји бабрат пред да преминат во раствор, а некои само бабрат и не преминуваат во раствор.

Под изразот **бабрење** се подразбира кога некое цврсто тело ќе стапи во контакт со течна фаза да го зголеми неговиот волумен и маса и притоа да промени некои механички особини како што се еластичноста и цврстината.

Бабрењето зависи од обликот на макромолекулата. Макромолекуларните материји со сферни и разгранети макромолекули во допир со растворувачот сосема малку бабрат или воопшто не бабрат. Може да се каже дека бабрењето е карактеристична појава само за материји со долги линеарни макромолекули. Бабрењето е, всушност, првиот чекор на растворање на материите со линеарни макромолекули во кои молекулите на растворувачот дејствуваат со сила на солватација и осмотски сили продирајќи во внатрешноста на полимерната маса.

Бабрењето на линеарните полимери многу зависи од должината на молекулата, односно од степенот на полимеризација. Кратките молекули се раствораат без бабрење, мезоколоидните молекули слабо, така што интензивно бабрење се

Хемија на колоиди

забележува кај макромолекуларните материи со голема молекуларна маса. Кога линеарните макромолекули се подолги, поголема им е способноста за бабрење. Но, бабрењето не зависи само од големината и од линеарноста, туку и од хемиската структура на макромолекулите и нејзината способност да градат меѓумолекуларни кристални агрегати на кои растворувачот најчесто може да дејствува. На тој начин, степенот на бабрење зависи од степенот на кристализираност, односно од амфотерноста на дадената макромолекула. Малите молекули може лесно да навлезат во амфотерната структура при што доаѓа до нивно ширење и бабрење во макромолекуларното тело. На тој начин, може да се заклучи дека телата со висок степен на кристалитет послабо бабрат, додека поголемо бабрење има кај материите што имаат поголема амфотерност.

Според способноста на растворувачот да навлезе во внатрешноста на структурата, се разликуваат два вида бабрења и тоа:

- **капиларно бабрење** – кога течноста навлегува само во релативно нераспространети подрачја помеѓу кристалните агрегати и степенот на бабрење е релативно мал;

- **молекуларно бабрење** – кога течноста навлегува помеѓу одделни маромолекули при што останува неразрушен само мал број на попречните врски или кристалните подрачја, додека степенот на бабрење овде е поголем.

Неограничено бабрат оние материи чии меѓумолекуларни врски при солватација целосно се раскинуваат така што се ослободуваат поединечни макромолекули. При неограниченото бабрење не настануваат гелови, туку раствори од дадената макромолекуларна материја.

Дали некоја материја ќе бабри ограничено или неограничено зависи не само од типот на макромолекулата и особините на растворувачот туку и други фактори како што се температурата, рН, јонската сила, присуството на соли и друго. Влијанието на овие фактори е најизразено кај белковините каде што јачината на интермолекуларните мостови и опсегот на бабрење може да зависат од рН на растворот, присуството на електролити и друго. Поврзувањето на полипептидните синцири може да биде со дисулфидни мостови коишто се формираат со реагирање на –SH групите, па во оксидирачка средина белковините кои ја содржат оваа група ограничено бабрат и формираат гелови. Во редукциона средина се раскинуваат –S–S–врските со што се разрушува макромолекуларната решетка и гелот губи вода.

рН средината има значајно влијание врз бабрењето на белковините. Во изоелектрична точка бабрењето е минимално, а се зголемува со оддалечувањето на рН од изоелектричната точка. Влијанието на рН врз бабрењето на белковините е во тесна врска со наелектризираноста и солватацијата на линеарните полипептидни синцири. Врз бабрењето на белковините, исто така, влијае и присуството на анјони. Намалувањето на степенот на бабрење поради присуството на неоргански соли може да се објасни со намалувањето на активноста на растворувачот поради солватираниите јони и зголемувањето на ефективните концентрации на макромолекуларните материи.

Хемија на колоиди

Влијанието на електролитите врз бабрењето е посилно изразено кај полиелектролитите.

Бабрењето на макромолекулите е временски процес кој се случува со одредена брзина. Методот на бабрење може да се третира со методите на хемиската кинетика, ако се одвива на ист начин како хемиска реакција од прв степен прикажано како:

$$\alpha = \frac{a - a_0}{a_0} = \frac{\Delta a}{a_0}$$

a - претставува маса на апсорбирана течност во одреден момент t .

Колку што е поголема концентрацијата толку макромолекуларната материја во гелот е поголема, т.е. притисокот на бабрење е поголем.

7.4. Издвојување на течната фаза од гелот – синереза

Механички вклопената течност во гелот може релативно лесно да се издвои со пресирање. Врзаниот растворувач многу тешко се издвојува и добивањето целосно сува материја бара зголемена потрошувачка на енергија. Кога најголем дел од течноста е вклопен, првобитниот гел е со многу мала зафатнина, сув и цврст (ксерогел).

Процесот на врзување и отпуштање вода во гелот може да биде повратен или неповратен. Ако при додавање вода доаѓа до структурни промени во колоидната решетка на гелот, кои доведуваат до смалување на способноста за врзување на водата, тогаш процесот е неповратен, т.е. **не** доаѓа до повторно врзување на водата и бабрење или таа способност е намалена.

Геловите може да ја отпушат течната компонента не само како последица од надворешните дејства туку и од структурните промени внатре во гелот. Таква појава на спонтано отпуштање на течности од гелот се нарекува **синереза** (sineresis). Потребно е да нагласиме дека синерезата не е појава идентична на сушењето на геловите, бидејќи се одвива и во влажен воздух, односно во заситена атмосфера со растворувачот. Синерезата е спротивна појава на бабрењето, а е последица на **старење на гелот**.

Синерезата се објаснува со промените кои настануваат во структурата на гелот со текот на времето. Подробно објаснето, во свежо подготвен гел независните слободни сегменти на линеарните макромолекули покажуваат внатрешно Брауново движење во внарешноста на растворувачот вклопен во гелот. Со текот на времето овие подвижни сегменти достигнуваат положба кога може бочно да се сврзат со соседните макромолекуларни решетки со што го зголемуваат степенот на кристалност на гелот и го намалуваат просторот во кој се наоѓа врзаната течност, предизвикуваат намалување на солватацијата и истиснување на течните компоненти од гелот.

Хемија на колоиди

Брзината на синерезата зависи од концентрацијата на течната фаза, од температурата и од присуството на електролити и други материи. Дејството на разните фактори врз појавата на синерезата тешко се дефинираат. Во некои случаи неодреденото зголемување на температурата може да предизвика забрзување на процесот на синереза, додека во други случаи го спречува тој процес, така што различните услови дејствуваат различно од случај до случај.

8. Гелови и мембрани

Колоидните системи кои содржат најмалку две компоненти од кои една е цврста (колоидна материја) и другата е течна (растворувач) ги поседуваат особините и на цврстата и на течната фаза и се нарекуваат **гелови**.

Геловите може да се класифицираат на различни начини:

- геловите кои содржат повеќе од 10 % фино дисперзирани лиофилни честички се нарекуват пасти;
- геловите кај кои течната фаза е застапена во мал процент се нарекуваат ксерогелови (во нив спаѓаат и мембраните);
- геловитете кои се со голем процент на течна фаза се нарекуваат **лиогелови**.

Друга поделба на геловите е извршена според нивната реверзибилност и разликуваме:

- реверзибилни гелови;
- иреверзибилни гелови.

Потоа:

- органски и неоргански гелови (според потеклото на цврстата компонента);
- органогелови и хидрогелови (според потеклото на течната фаза);
- макромолекуларни и мисцеларни гелови (според структурата на колоидните честички);
- лиогелови и ксерогелови (според количината на течната фаза).

8.1. Структура на геловите

Геловите може да бидат изградени од речиси сите колоидни материи како макромолекули, честички на колоидни соли, мицеларни честички со најразлична форма и големина само под еден услов – овие честички да се делумно растворливи. Затоа во сите гелови постојат два вида на молекули и тоа: едните се цврсто врзани за

Хемија на колоиди

колоидните честички (солвентно врзан растворувач) и другите кои се само механички вклопени во внатрешниот простор на мрежестата структура.

Количината на растворувачот во гелот зависи од симетричноста и флексибилноста на колоидните честички. Геловите кои содржат голема количина на течност (95 – 99 %) задолжително мора да имаат структурна решетка изградена од многу долги линеарни макромолекули.

Асиметричните крути честички со стапчест облик формираат гел со помала содржина на течности (помалку од 94 %). Мрежата на гелот не мора да биде формирана строго од линеарни макромолекули или асиметрични колоидни честички. Геловите формираат лиофилни плочкести или дисковидни честички како и сфероколоиди.

Во состојба на гел може да преминат и неоргански колоидни соли, какви што се солите на алуминиум или ферихидроксид. Можноста за образување на гел не зависи само од солватацијата, обликот и големината на колоидните честички туку и од способноста за вмрежување.

Доколку честичките имаат силна тенденција за образување на стабилни меѓусебни контакти при што задржуваат извесен афинитет кон растворувачот, тогаш тие ќе образуваат гел, иако не се асиметрични.

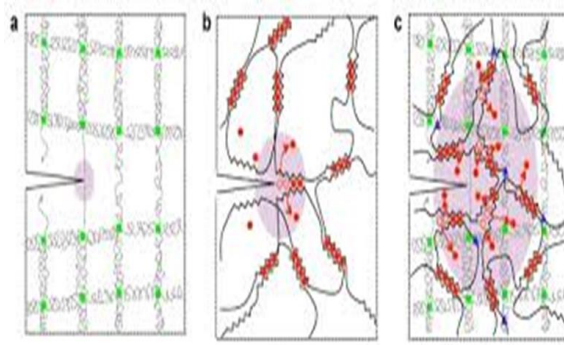
Геловите образувани од асиметрични или сферни крути честички обично содржат слаби секундарни врски и при механичко дејство или зголемување на температурата лесно се разрушуваат и преминуваат во сол. Тоа се претежно *тиксотропни гелови* со појава на трансформација од типот сол-гел-сол.

Геловите кои формираат линеарни макромолекули, според своите особини, може да бидат многу разновидни (тиксотропни, вискоеластични, лиогелови ксерогелови и други), а врските помеѓу поединечните молекули може да се остварат на различен начин. Линеарните макромолекули може да се поврзуваат меѓусебно со странични секундарни врски, примарни врски со јонски карактер и со ковалентни врски.

Геловите формирани од линеарни молекули поврзани со секундарни врски или, пак, врски со јонски карактер, при зголемување на температурата, при намалување на концентрацијата или при промена на рН, може да преминат во состојба на сол. Поврзувањето на линеарните молекули во снопови и образување на кристална решетка во внатрешноста на гелот може да настане на различни начини. Можно е заемно здружување на исто ориентирани молекули и делумно врзување на кристални агрегати. Напречни врски помеѓу линеарните молекули може да се формираат и со образување на двојни спирали што е случај и кај агарозата. Вака формираните гелови добиваат специфична цврстина. Тие со намалување на температурата зацврснуваат, а со зголемување на температурата се топат.

Геловите може да се формираат и со поврзување на хидрофобни групи како кај метилцелулоза, карбоксиметилцелулоза во вода или кај концентрирани водени раствори на мисцеларни колоиди (ПАМ-ови и сапуни).

Хемија на колоиди



Слика 8.1.Формирање на гелови

а) Гелови формирани од линеарни молекули; б) Поврзување на линеарни молекули во снопови; в) Гелови формирани со двојни спирали

Образување на лиогел

Лиогелот или таканаречениот гел со голема содржина на течна фаза може да се формира на два начини и тоа:

- гелирање на колоидните раствори и соли;
- бабрење на ксерогелови.

Гелирање на колоидните раствори и соли

Гелирање на колоидните раствори и соли е преминот на некој колоиден раствор или сол во цврста маса – гел, која не протекува под дејство на сопствената тежина и оваа појава се нарекува гелирање.

Во суштина, овој процес претставува специфичен облик на коагулација кај која не доаѓа до преципитација, туку само до намалување на степенот на солватација и засилено заемно дејство на колоидните честички.

Според тоа, може да се наруши стабилноста на растворот или солта, честичките може да дојдат на поблиско растојание на одредени места и при допир да остварат меѓусебни врски формирајќи притоа просторна решетка во која е вклопен присутниот растворувач. На овој начин не доаѓа до раздвојување на фазите, туку само до имобилизација на колоидните честички и фиксирање на структурите на растворот и на распоредот на присутните компоненти.

Врз гелирањето влијаат неколку фактори: облик, големина и концентрација на колоидни честички, температура на средината, солватација, време и присуство на преципитати. Доколку колоидните честички се повеќе асиметрични, потребна е нивна помала концентрација за да дојде до гелирање.

Хемија на колоиди

Освен концентрацијата, за гелирањето значајна е и температурата, односно колку температурата е пониска, гелирањето е *полесно*. Температурата на гелирање зависи од концентрацијата на колоидите и за дадена концентрација постои карактеристична температура на која колоидниот раствор се зацврстува.

8.2. Структура на мембрани

Под поимот мембрани се подразбираат разноразни ламеларни структури или гранични површини кои имаат способност да одвојуваат различни фази, а притоа селективно да пропуштаат различни молекули. Благодарение на својата полупропустливост мембраните овозможуваат и низа други процеси како што се: дијализа, ултрафилтрација, реверзна осмоза и друго.

Класификацијата на мембраните е разновидна затоа што тие се класифицираат според потеклото, природата и структурата па разликуваме: биолошки мембрани, мембрани добиени со модификација или регенерација, мембрани од природно потекло, синтетски добиени мембрани и друго.

Според начинот на раздвојување и механизмот на селективна пропустливост се разликуваат два основни типа на мембрани:

- неутрални мембрани;
- активни мембрани.

Неутралните мембрани се хемиски индиферентни кон материите кои ги разделуваат, а селективната пропустливост ја вршат врз база на големината на честичките кои поминуваат низ нив. Неутралните мембрани кои вршат раздвојување на честичките според нивниот дијаметар имаат многу сличен начин на функционирање како и конвенционалните филтри, но порите на мембраните се многу помали отколку порите на филтрите. Овие мембрани најчесто имаат слоевита структура, слабо бабрат и дијаметрите на нивните пори се фиксни (непроменети). Најчесто се користат при т.н. *мембранска филтрација* и најчесто се нарекуваат *капиларни мембрани*. Друг тип на неутрални мембрани се оние кои имаат структура на гел, односно ксерогел и овие мембрани имаат ограничена можност за бабрење. Во овој случај, раздвојувањето настанува како резултат на различна брзина на дифузија на атоми и молекули низ течната фаза на набабрената мембрана. Бидејќи се користат за филтрација на молекули уште се нарекуваат и *молекуларни мембрани*.

Активните мембрани содржат јоногени групи или некои други хемиски групи што се способни за селективно врзување на молекули со точно определена структура. Мембраните кои се наелектризирани најчесто се нарекуваат „електрохемиски активни“ или „јоноизменувачки“ мембрани и можат селективно да ги раздвојуваат јоните присутни во растворот.

Дифузијата на јоните низ наелектризираната мембрана зависи од видот на присутните јони, но и од присуството на електролит во течната фаза внатре во мембраната низ која тие дифундираат.

Хемија на колоиди

При многу ниски концентрации на електролити, само јоните кои се спротивно наелектризирани може да продрат во внатрешноста на мембранскиот простор. Доколку концентрацијата на електролитот е многу висока, внатре во мембраната може да навлезат и противјони. Попрецизно, една анјонска мембрана, доколку содржи разблажен раствор на електролит, е катјонски пропустлива (и обратно). На пример, мембраните кои содржат $-\text{COO}^-$ групи ги привлекуваат и ги пропуштаат само јоните со спротивен полнеж, додека оние со ист полнеж ги одбиваат.

При многу високи концентрации на електролити, низ порите на една негативно наелектризирана мембрана може да поминуваат и јони со негативен полнеж, бидејќи е сузбиена дисоцијацијата на $-\text{COO}^-$ групите, а со тоа сузбиена е и силата на одбивањето на јоните со ист полнеж. Доколку, пак, катјоните во растворот на еден електролит не се исти со катјоните на мембраната, може да дојде до нивна размена, односно мембраната да дејствува како јоноизменувач.

9. БИБЛИОГРАФИЈА

Amid B.T., Mirhosseini H., Kostadinovic S., Chemical composition and molecular structure of polysaccharide-proteinbiopolymer from Durio zibethinus seed: extraction and purification process, *Chemistry Central Journal* 2012, 6:117.

An Trinh T., Hana Q., Ma Y., Chew J. W. (2019). Microfiltration of oil emulsions stabilized by different surfactants, *Journal of Membrane Science*, 579:199-209.

Artiga-Artigas M., Montoliu-Boneu J., Salvia-Trujillo L., Martín-Belloso O., (2019). Factors affecting the formation of highly concentrated emulsions and nanoemulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Article in press.

Barkat, A.B., Akhtar A.T., Show N., Khan H. (2011) Basics of pharmaceutical emulsions: A review. *African journal of pharmacy and pharmacology* 525(25):2715-2725

Barreiro-Iglesias R, Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A. Incorporation of small quantities of surfactants as a way to improve the rheological and diffusional behavior of carbopol gels. *J. Control. Release* 2001; 77:59-75.

Basavaraju KC, Demappa T, Rai SK. Miscibility studies of polysaccharide Xanthan gum and PEO (polyethylene oxide) in dilute solution. *Carbohydr. Polym.* 2007; 69(3):462-466.

Beekes M, Lasch P, Naumann D. Analytical applications of Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy in microbiology and prion research. *Vet. Microbiol.* 2007; 123:305-319.
Čajkovac M.: Kozmetologija, Naklada Slap, 2000., Jastrebarsko, "(Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu" Manualia Universitatis studiorum zagrabiensis)

Born, M. & Wolf, E. Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Cambridge University Press, 1999.

Cetina M., Powerpoint prezentacija Površinska napetost, Fizikalna kemija

Clayton, R. K. The Luminescence of Fireflies and Other Living Things. In Light and Living Matter. The Biological Part; McGraw Hill: New York, 1971; Vol. 2.

Clayton, R. K. The Luminescence of Fireflies and Other Living Things. In Light and Living Matter. The Biological Part; McGraw Hill: New York, 1971; Vol. 2.

Cosgrove T, Mears SJ; Obey T, Thompson L, Wesley RD. Polymer, particle, surfactant interactions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 1999; 149:329-338.

de Martins RM, da Silva CA, Becker CM, Samios D, Christoff M, Bica CID. Interaction of (hydroxypropyl) cellulose with anionic surfactants in dilute regime. *Colloid Polym. Sci.* 2006; 284(12):1353-1361.

Deo F, Jockusch S, Ottaviani F, Moscatelli A, Turro N, Somasundaran P. Interactions of hydrophobically modified polyelectrolytes with surfactants of the same charge. *Langmuir* 2003; 19:10747-10752.

Djakovic Lj., Koloidna hemija, Beograd, 2006.

Faria S, de Oliveira Petkowicz CL, de Moraes SAL, Terrones MGH, de Resende MM, de França FP, Cardoso VL. Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. *Carbohydr. Polym.* 2011; 86(2): 469-476.

Felippe AC, Schweitzer B, Dal-Bó AG, Eising R, Minatti E, Zanette D. Self-association of sodium cholate with poly(ethylene oxide) cooperatively induced by sodium dodecyl sulfate. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2007; 294:247-253.

Хемија на колоиди

Gao J, Guo Y, Gu Z, Zhang X. Micellization and controlled release properties of methoxy poly(ethylene glycol)-b-poly(D,L-lactide-co-trimethylene carbonate). *Front. Chem. China* 2009; 4:104-109.

Gebhardt JE, Fuerstenau DW. The effect of trace surfactant impurities on the adsorption of sodium dodecyl sulfonate on hematite. *J. Colloid Interface Sci.* 1984; 101(1):278-279.

Genest S, Schwarz S, Petzold-Welcke K, Heinze T, Voit B. Characterization of highly substituted, cationic amphiphilic starch derivatives: Dynamic surface tension and intrinsic viscosity. *Starch* 2013; 65:999-1010.

Goddard DE. Polymer/Surfactant interaction: Interfacial Aspects. *J. Colloid Interface Sci.* 2002; 256:228-235.

Goddard JM, Hotchkiss JH. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Prog. Polym. Sci.* 2007; 32:698-725.

Gouveia LM, Grassl B, Müller AJ. Synthesis and rheological properties of hydrophobically modified polyacrylamides with lateral chains of poly(propylene oxide) oligomers. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 333:152-163.

Hait SK, Moulik SP. Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants. *J. Surfactants Deterg.* 2001; 4:303-309.

Haque ME, Das AR, Moulik SP. Mixed Micelles of Sodium Deoxycholate and Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate (Tween 80). *J. Colloid Interface Sci.* 1999; 217:1-7.

Hromiš N. Razvoj biorazgradivog aktivnog ambalažnog materijala na bazi hitozana: sinteza, optimizacija svojstava, karakterizacija i primena. Doktorska disertacija. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet; 2015.

<https://kennethgarrett.photoshelter.com/image/I0000Tz7AyCTN8sw>

https://www.ancient.eu/The_Vedas/

<https://www.britannica.com/topic/Ebers-papyrus>

<https://www.dw.com/en/conserved-glories-of-egypts-ancient-tutankhamun-tomb-revealed/a-47317793>

<https://www.fotocommunity.de/photo/zwei-verliebte-wasserlaeufer-uwe-vollmann/41600725>

https://www.mozaweb.com/sr/Extra-3D_modeli-Površinski_napon-276213

Jamaluddin MF. Fabrication and characterization of composite biodegradable films from chitosan and corn silk. B. Ch. E. Thesis. Gambang Pahang: Universiti Malaysia Pahang, Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering; 2009.

Julian McClements D., Food emulsions - principles, practices, and techniques, CRC Press, Published August 21, 2015

Jurkin T. & Gotić, M.: Uvod u mikroemulzije, Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska; Kem. Ind. 62 (11-12) 389–399 (2013).

Kamboj R, Singh S, Chauhan V. Synthesis, characterization and surface properties of N-(2-hydroxyalkyl)-N'-(2-hydroxyethyl)imidazolium surfactants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2014; 441:233-241.

Katona JM, Sovilj VJ, Petrović LB, Mucić NZ. Tensiometric investigation of the interaction and phase separation in a polymer mixture-ionic surfactant ternary system. *J. Serb. Chem. Soc.* 2010; 75:823-831.

Хемија на колоиди

Katona JM. Primena polimer-polimer nekompatibilnosti za mikrokapsulaciju ulja metodom koacervacije. Doktorska disertacija. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet; 2010.

Khadem, B. & Sheibat-Othman, N. (2019) Modeling of double emulsions using population balance equations. 366, 587-597.

Kostadinovik S, Stefova M., Nikolova D., Comparative investigation of the sweet and bitter orange essential oil (*CITRUS SINENSIS* AND *CITRUS AURANTIUM*, *Macedonian Pharmaceutical Bullten*, **51**, (1,2), 41-46, (2005).

Kostadinovik S., Stefova M., Nikolova D., Nedelcheva D., Martinez N., Lorenzo D., Dellacassa E., Mirhosseini H., Multivariate analysis discrimination of various cold-pressed lemon oils from different geographical regions, *International Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE.*, Vol 8 (2), (2010), 117-121.

Križanović V., дипломски труд на тема „Utjecaj sastava prirodne kozmetike na površinsku napetost sapuna”, 2017

Li H, Houa W, Li X. Interaction between xanthan gum and cationic cellulose JR400 in aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 2012; 89(1):24-30.

Lin S. Development of edible packaging for selected food processing applications, PhD thesis. OH, USA: The Ohio State University; 2012.

Macosko, C.W. rheology: Principles, Measurements, and Applications 1st Edition, Wiley-WCH, 1994.

Meyer, C.F. The Diffraction of Light, X-Rays and Material Particles: An Introductory Treatment, Literary Licensing, LLC, 2012.

Milanović, M. „Uticaј anjonskog I nejonskog tenzida na fizičko-hemijske osobine vodenih rastvora makromolekula“, doktorska disertacija, Univerzitet vo Novi Sad, Medicinski fakultet, Klinicka medicina, 2016.

Mirhosseini H., Tan C.P., Kostadinovic S., Naghshineh M., Principle component analysis of equilibrium headspace concentration of beverage emulsion as function of main emulsion components, *International Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE.*, Vol 8 (2), (2010), 126-133.

Morrison, F.A. Understanding Rheology (Topics in Chemical Engineering), Oxford University Press. 2001.

Mysels KJ. Surface tension of solutions of pure sodium dodecyl sulfate. *Langmuir* 1986; 2(4):423–428.

Nielloud, F. Pharmaceutical Emulsions and Suspensions: Second Edition, Revised and Expanded, CRC. Press. 2000.

Panmai S, Prud'homme RK, Peiffer DG, Jockusch S, Turro NJ. Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants: A fluorescence study. *Langmuir* 2002; 18(10):3860-3864.

Patist A, Bhagwat SS, Penfield KW, Aikens P, Shah DO. On the measurement of the critical micelle concentrations of pure and technical-grade nonionic surfactants. *J. Surfactants Deterg.* 2000; 3:53-58.

Pavia D. L., Lampman G. M., Kriz, G. S., Engel R. G., A Small Scale Approach to Organic Laboratory Techniques, 3rd edition, New York, 2013. Photochem. Photobiol. 1969, 10, 153.

Poša M, Vapa I, Ćirin D. Influence of surfactant hydrophobic segment length on the thermodynamic parameters of binary mixed micelles of homologues polysorbates and Triton X-100. *Fluid Phase Equilib.* 2014; 376:124-131.

Prasad M, Palepu R, Moulik SP. Interaction between sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinylpyrrolidone (PVP) investigated with forward and reverse component addition protocols employing tensiometric, conductometric, microcalorimetric, electrokinetic, and DLS techniques. *Colloid Polym. Sci.* 2006; 284:871-878.

Schramm, L.L. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2006.

Seliger, H. H.; McElroy, W. D. Light: Physical and Biological Action; Academic Press: New York, 1965.

Silva SMC, Antunes FE, Sousa JJS, Valente AJM, Pais AA. New insights on the interaction between hydroxypropylmethyl cellulose and sodium dodecyl sulfate. *Carbohydr. Polym.* 2011; 86:35-44.

Smith A. Purity of commercial sodium alkyl sulfates. *J. Colloid Interface Sci.* 1978; 66(3):575-576.

Song S-H, Koelsch P, Weidner T, Wagner MS, Castner DG. Sodium dodecyl sulfate adsorption onto positively charged surfaces: monolayer formation with opposing headgroup orientations. *Langmuir* 2013; 29(41):12710-12719.

Sovilj VJ, Petrović LB. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose-sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. *Carbohydr. Polym.* 2006; 64:41-49.

Sovilj VJ, Petrović LB. Influence of molecular characteristics of nonionic cellulose ethers on their interaction with ionic surfactant investigated by conductometry. *Colloid Polym. Sci.* 2005; 284:334-339.

Stanley. H. Pine, Organic Chemistry, Zagreb, Školska knjiga, 1994.

Torrens F, Abad C, Codoñer A, García-Lopera R, Campos A. Interaction of polyelectrolytes with oppositely charged micelles studied by fluorescence and liquid chromatography. *Eur. Polym. J.* 2005; 41:1439-1452.

Turro NJ, Baretz BH, Kuo P-L. Photoluminescence robes for the investigation of interactions between sodium dodecyl sulfate and water-soluble polymers. *Macromolecules* 1984; 17:1321-1324.

Wilhelm M, Zhao C-L, Wang Y, Xu R, Winnik MA, Mura J-L, Riess G, Croucher MD. Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: A fluorescence probe study. *Macromolecules* 1991; 24:1033-1040.

Wnek, W. J., Davies, R., *J. Coll. & Interface S*, 361-375 (1977)

Zhao CL, Holi Y, Pith T, Lambla M. FTIR-ATR spectroscopic determination of the distribution of surfactants in latex films. *Colloid Polym. Sci.* 1987; 265:823-829.

БИОГРАФСКИ ПОДАТОЦИ



Д-р сци. Билјана Ѓорѓеска е редовен професор на Факултетот за медицински науки. Таа работи на Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип од неговото основање во 2007 година. Како шеф на Катедрата за аналитика на лекови таа е лидер и наставник на повеќе предмети на додипломските студии на Студиската програма за фармација: Аналитика на лекови, Биохемија, Добра лабораториска практика, Регистрација на лекови и Стабилност на лекови. На постдипломските студии професорката е ментор на специјализацијата „Испитување и контрола на лекови“ и наставник на специјалистичките стручни студии за лаборанти на предметите: Биохемија на имунолошкиот систем, Законска регулатива и безбедност на квалитетот, Микробиолошка контрола на лекови и на предметот Дезинфициенси и антисептици за специјализирани медицински сестри. Истражувачките интереси на професорката Билјана Ѓорѓеска се во областа на фармацевтската анализа, медицинска хемија и QSAR, обезбедување на квалитет на лековите и биохемијата.



Вонр. проф. д-р Сања Костадиновиќ-Величковска е родена на 28.3. 1979 година во Куманово. По завршувањето на докторските студии на Техничкиот универзитет во Брауншвеиг, Германија, во 2012 година, како стипендист на германската фондација ДААД, работи како вонреден професор на Земјоделскиот факултет при Универзитетот „Гоце Делчев“ во Штип. Има објавено научни статии и учебници од областа на хемија на храна.

