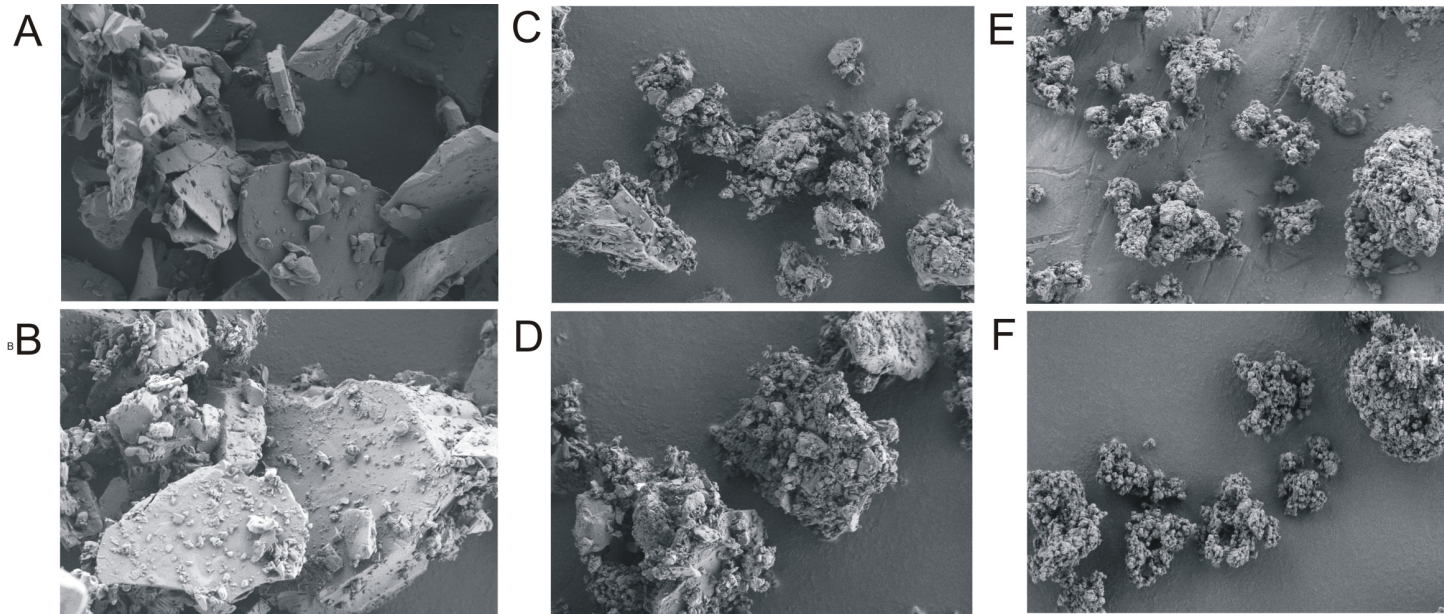


Površine in medfaze, površinska in medfazna energija

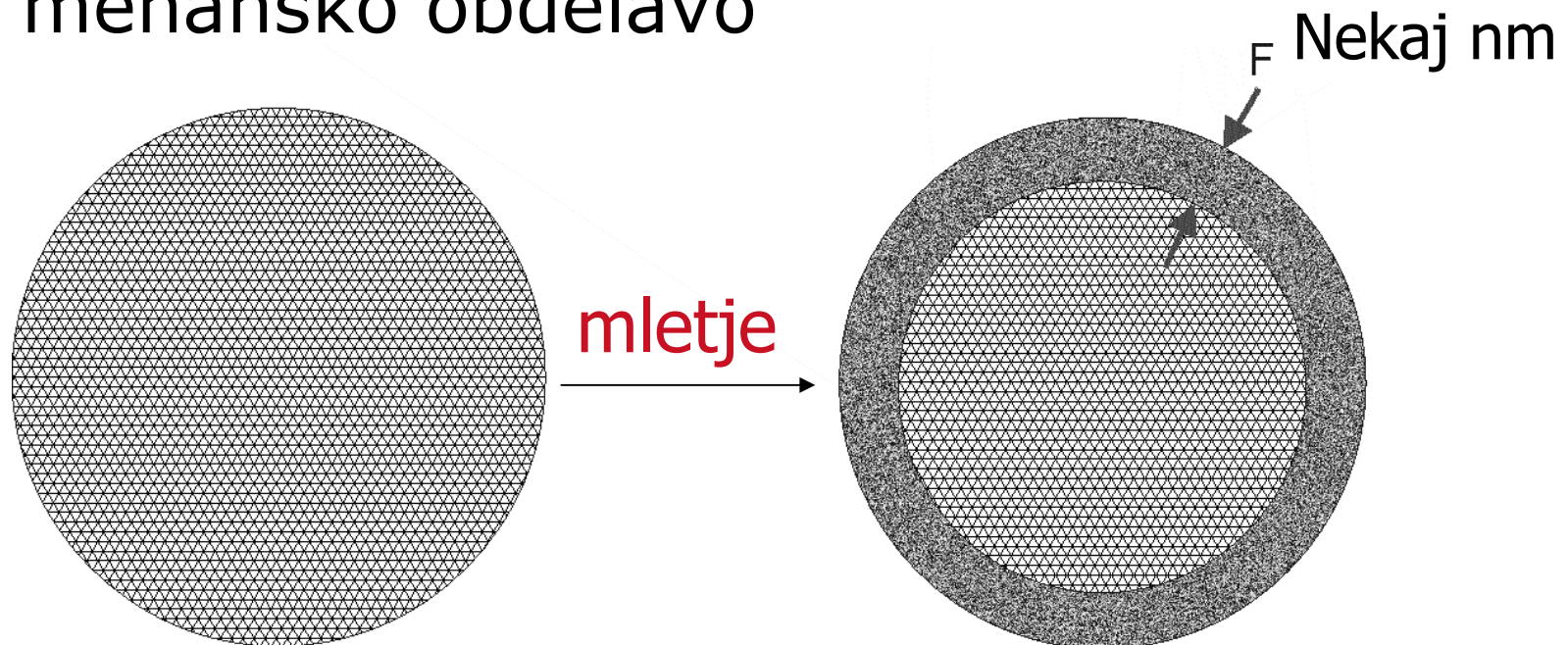
Odon Planinšek

[http://www.mladina.si/tednik/200907/neprijetna_\(farmaceutvska\)_resnica](http://www.mladina.si/tednik/200907/neprijetna_(farmaceutvska)_resnica)

Predmet predavanja so predvsem trdne površine (površine praškastih trdnih snovi).

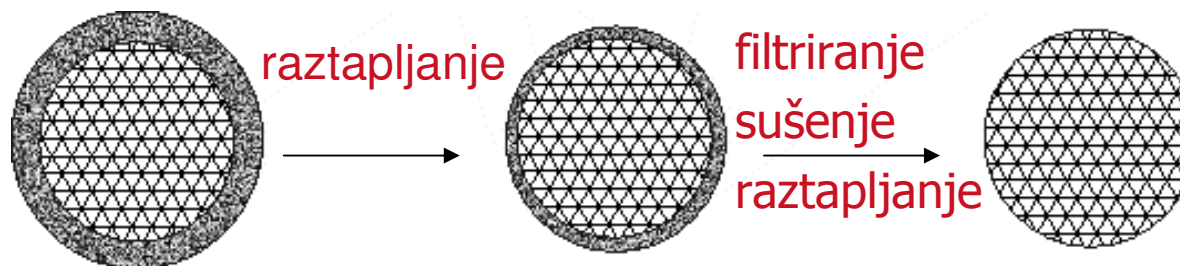
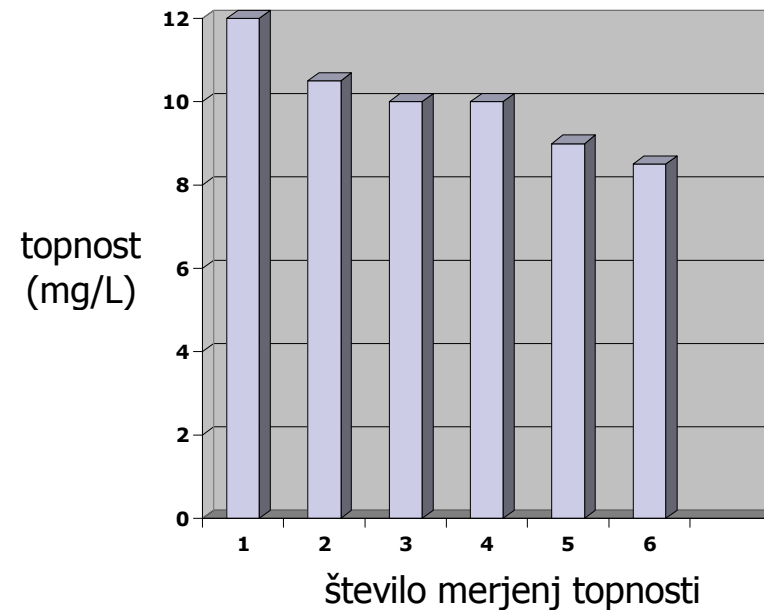
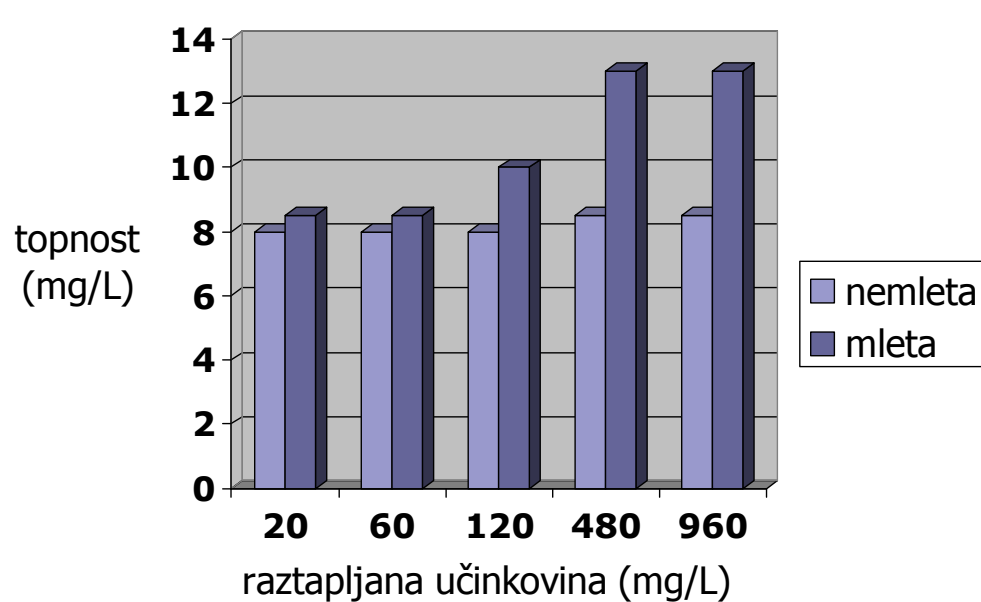


Aktivacija (amorfizacija) površine z mehansko obdelavo



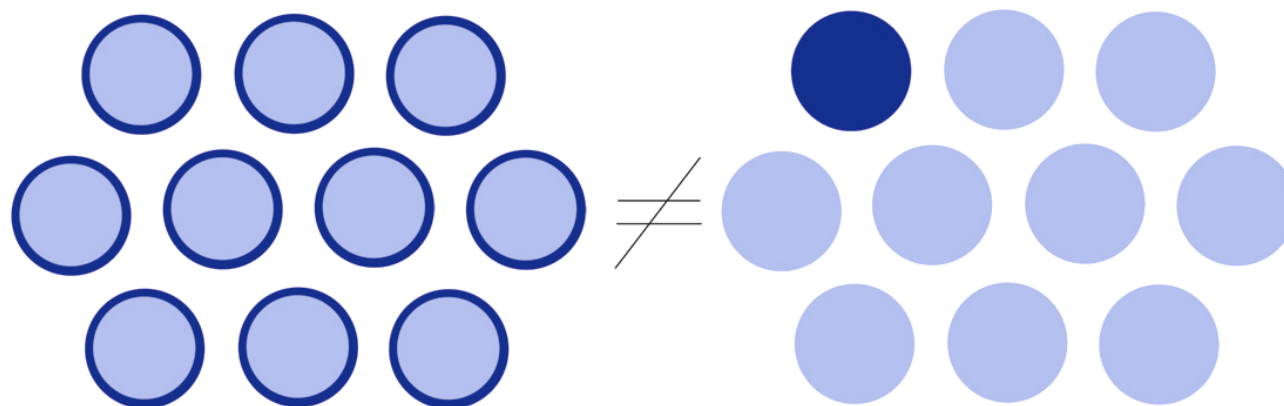
- ni spremembe v obliki DSC krivulje
- ni spremembe v specifični površini
- ni spremembe v velikosti delcev

Povečana metastabilna (neravnotežna) topnost mlete učinkovine



Elamin et. Al. 1994 Int J pharm 111: 159-170

Delež spremenjene površine ja lahko mnogo večji od masnega deleža





Površine in medfaze

Prekinitev (meja) med fazami:

Trdno/plin (zrak)

Trdno/tekoče

Trdno/trdno

Tekoče/plin (zrak)

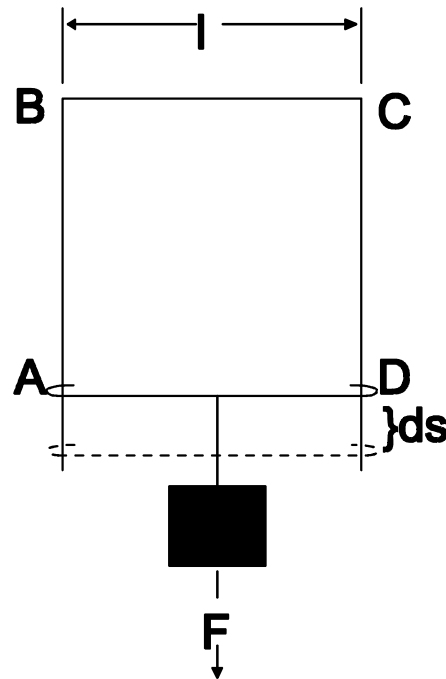
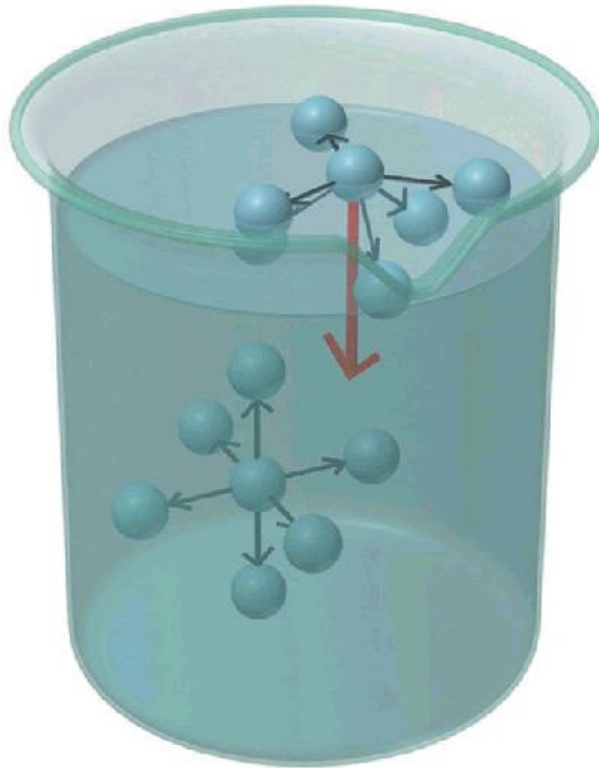
Tekoče/tekoče



Pomen poznavanja površin oziroma medfaz

proizvodnja farmacevtske oblike	poznavanje lastnosti površin omogoča boljši nadzor procesa in kakovost proizvoda
mletje	lahko vpliva na lastnosti površine
granuliranje	lastnosti površine vplivajo na čas izdelave, velikost delcev, krušljivost
oblaganje	razprostiranje dispeziije za oblaganje, trdnost filma
emulgiranje	tip, stabilnost
suspendiranje	stabilnost
peroralna aplikacija	močenje in raztapljanje trdne farm. oblike
bioadhezija	velikost adhezije

Površinska napetost tekočin



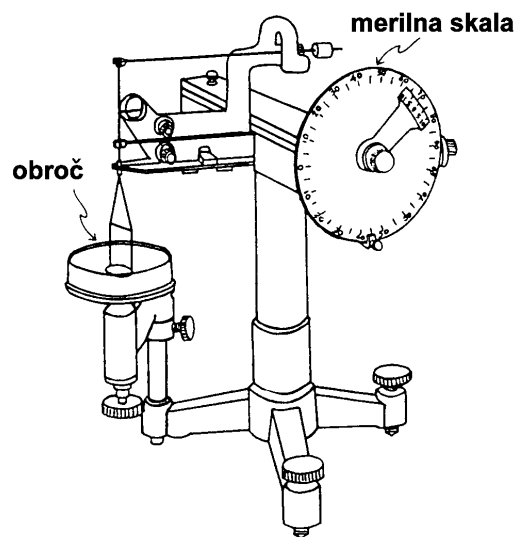
$$\gamma = \frac{W}{\Delta A} = \frac{Fds}{2lds} = \frac{F}{2l}$$



Merjenje površinskih in medfaznih napetosti tekočin

- dvig tekočine v kapilari,
- določanje volumna ali mase kapljice (stalagmometrična metoda),
- tenziometrična metoda,
- manometrična metoda,
- Wilhelmijeva metoda

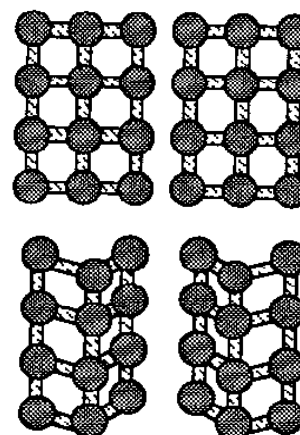
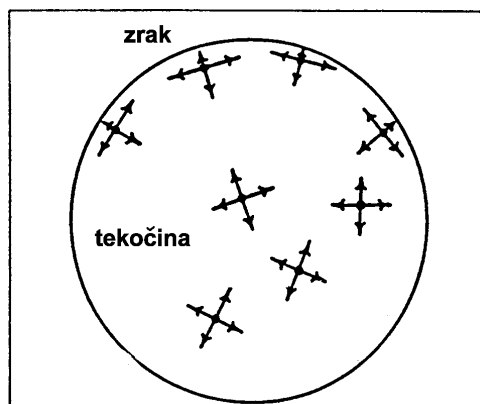
Tenziometrični način določanja površinske napetosti



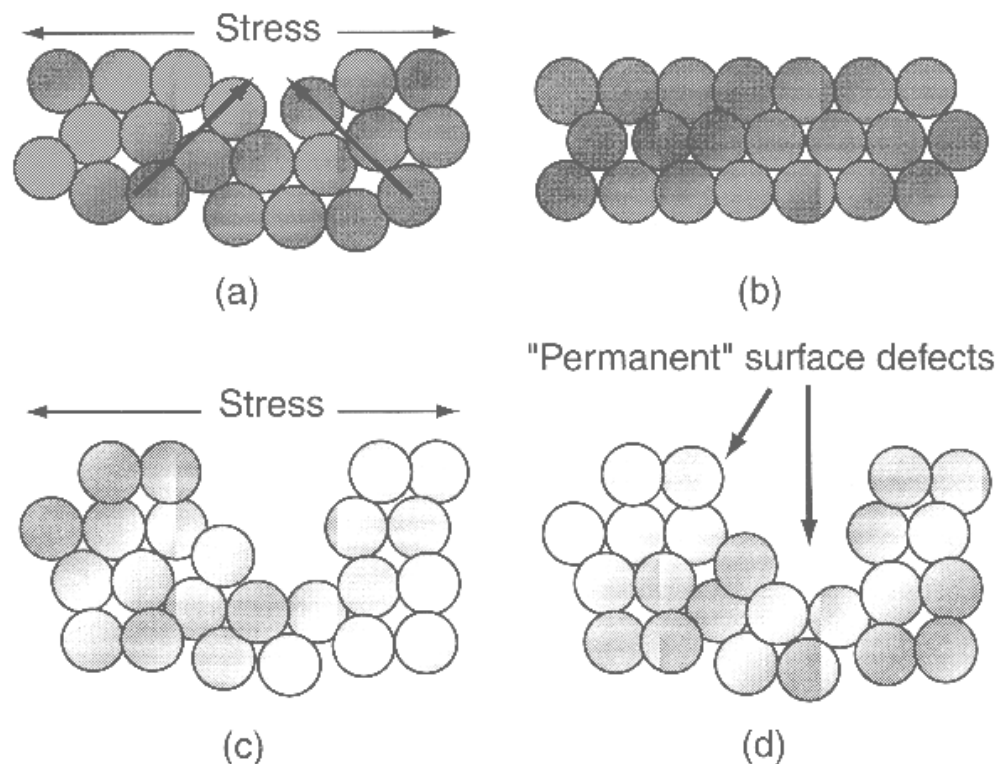
$$F = 4\pi r_0 \gamma$$

Površinska napetost tekočin in površinska energija trdnih snovi

TEKOČINA	TRDNA SNOV
Molekule so prosto gibljive	Molekule niso prosto gibljive
Prosta površinska energija je po celotni površini konstantna	Hrapava površina ima področja z različnimi vrednostmi površinske energije
Pri povečanju površine se tekočina deformira elastično	Pri povečanju površine se trdna snov deformira plastično



Gibljivost molekul tekočine (a,b) in trdne snovi (c,d)



zaradi nizkega parnega tlaka volframa je življenska doba enega atoma na površini 10^{37} s.

Površinska energija

- Definicija

Energija, ki je potrebna za nastanek nove površine

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$$



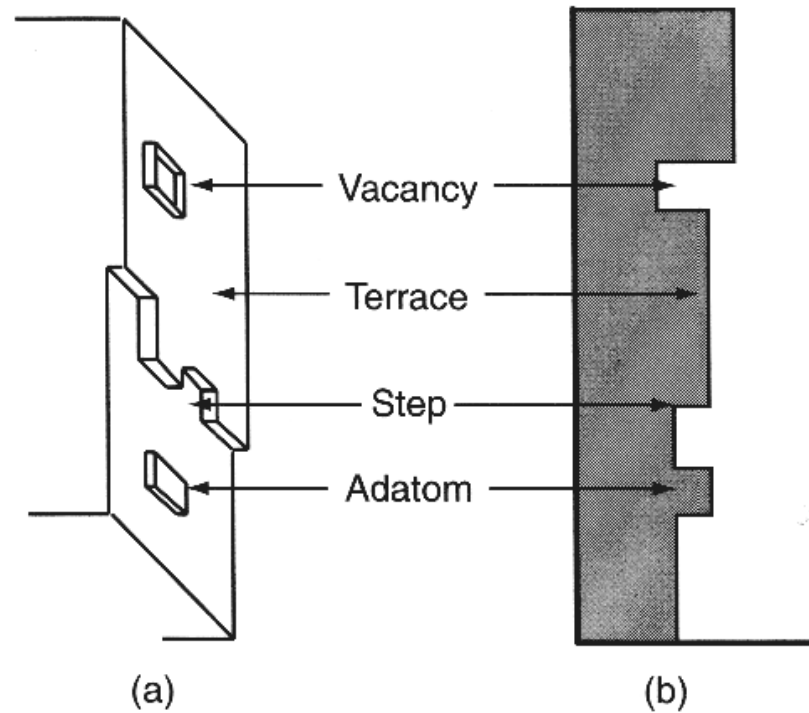
Ploščina (površina)



Nastanek nove trdne površine

- ohlajanje raztopine v kateri topnost topljenca z naraščanjem temperature narašča ali segrevanje raztopine v kateri topnost z naraščanjem temperature pada
- odparevanje topila s segrevanjem
- dodajanje topila k raztopini topljenca s katero se meša in v katerem topljenec ni topen
- izsoljevanje z dodatkom snovi ki vsebujejo skupen ion kot snov, ki kristalizira, tako da se zniža topnost, ali s spreminjanjem drugih dejavnikov, ki omogočajo topilu, da solvatira trdno snov
- kemijska reakcija s katero topno snov pretvorimo v netopno
- drugi procesi (npr. liofilizacija)

Trdna površina je hrapava s področji, ki imajo različno površinsko energijo.



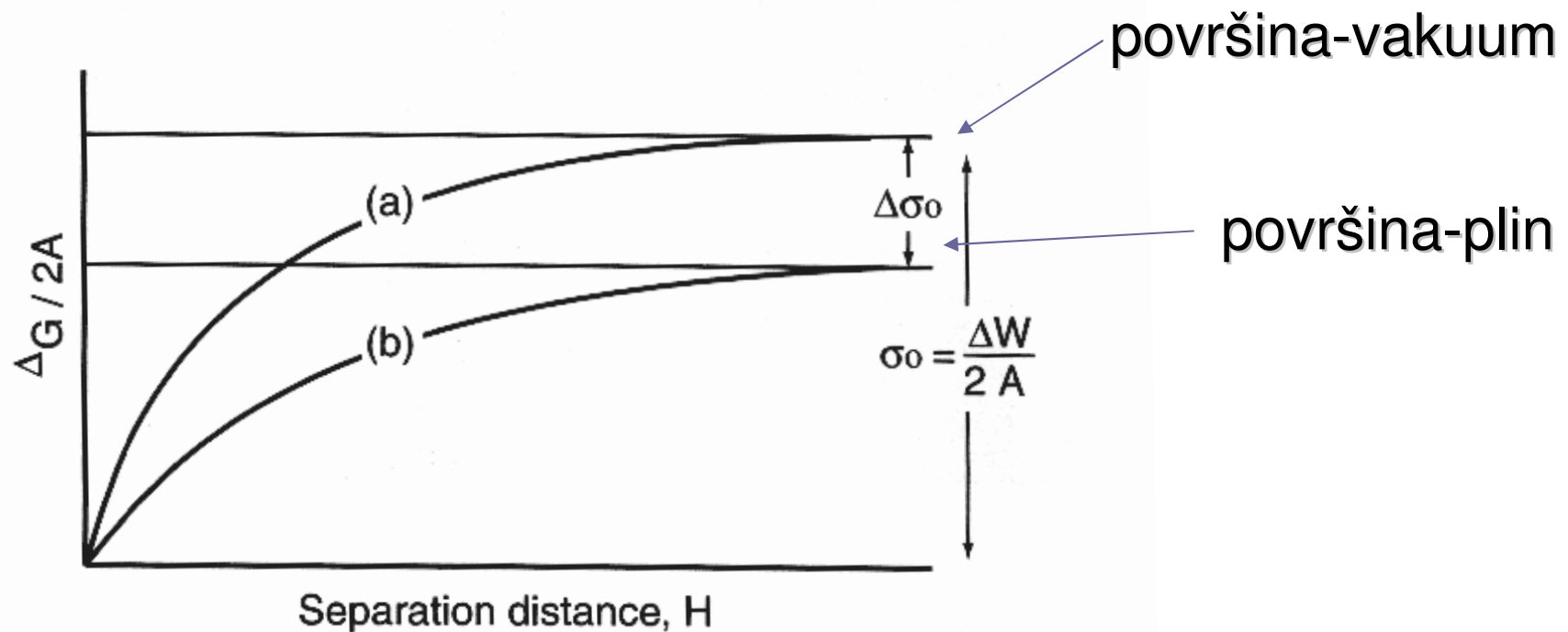


Površinska energija

Zaradi močnih interakcij med atomi je površinska energija trdnih snovi lahko mnogo višja, kot pri tekočinah.

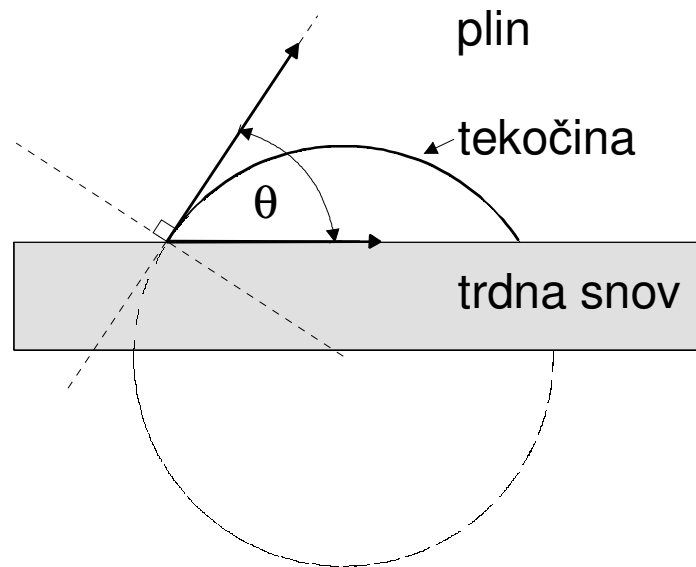
Tekočine	Hg(l)	NaCl (s)	MgO (s)	Sljuda
< 80 mNm ⁻¹	486.5	400	1880	2400-5400

Večja kot je interakcija površine z okolico, manjša je njena prosta površinska energija.



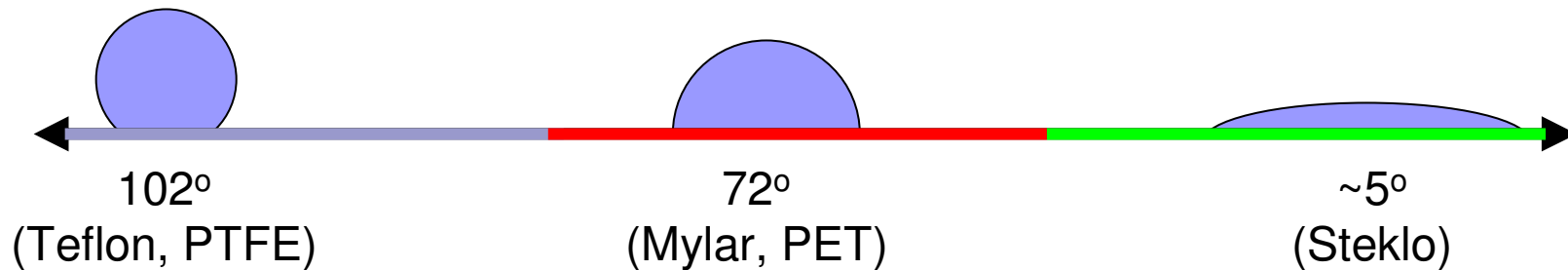
Površinska energija

- Površinske energije trdnih snovi ne moremo neposredno izmeriti.
- Eno izmed možnosti predstavlja posredna metoda preko močenja (močljivosti).

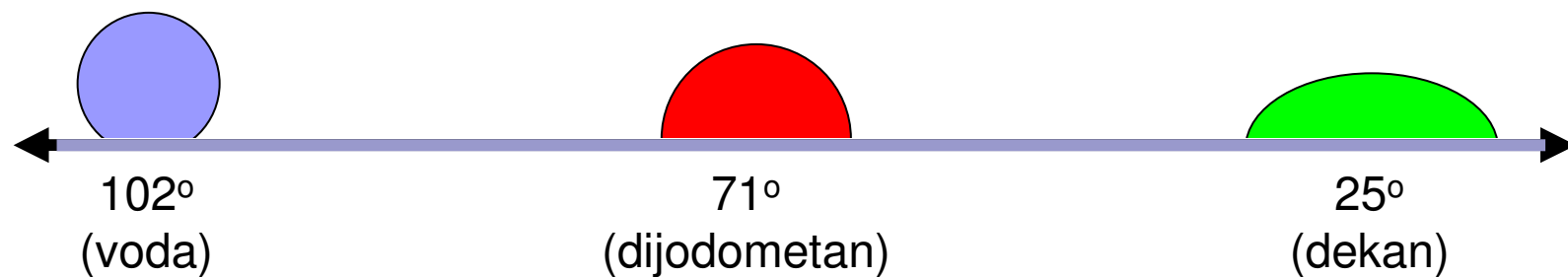


Močljivost kvantificiramo z merjenjem stičnega kota

Površinska napetost vode ($\gamma_{LV} = 72.8 \text{ mN/m}$)-najpogosteje uporabljena tekočina za vrednotenje močljivosti trdnih površin.



Močljivost površine lahko vrednotimo z različnimi tekočinami (npr. na teflonu).

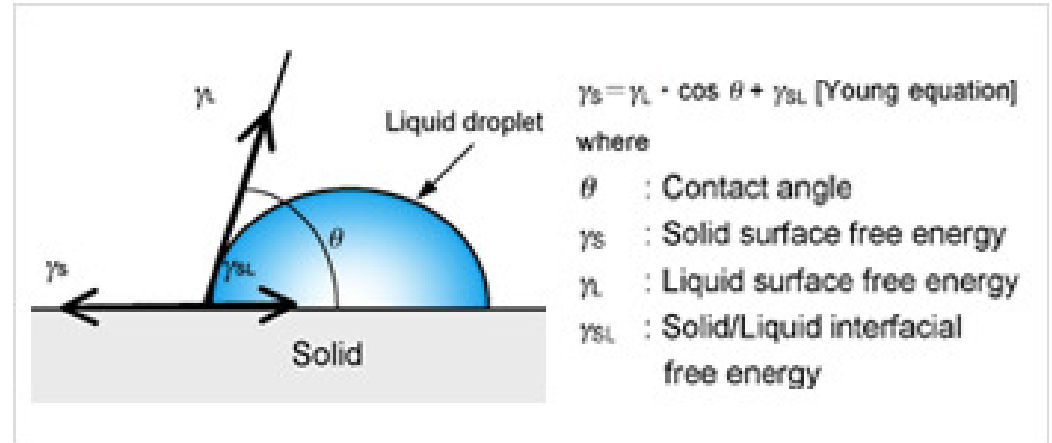


Površinska napetost (energija):

γ_{lv} – liquid/vapor

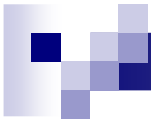
γ_{ls} – liquid/solid

γ_{sv} – solid/vapor



$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

Youngova enačba



Slabo močenje

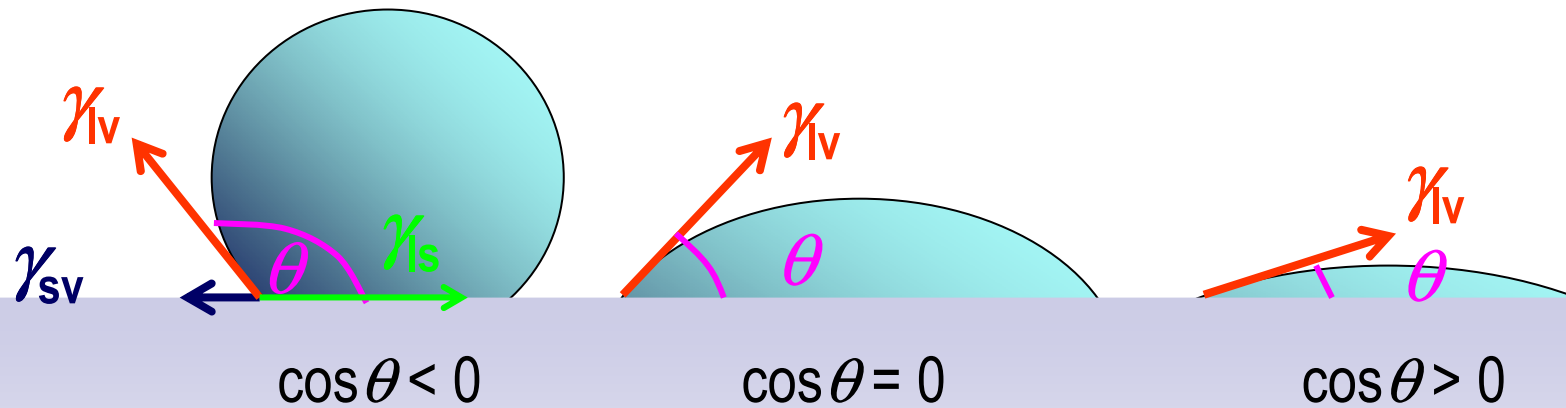
Dobro močenje

Popolno močenje

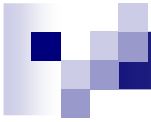
$$\theta > 90^\circ$$

$$90^\circ > \theta > 0^\circ$$

$$\theta \rightarrow 0^\circ$$



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}}$$

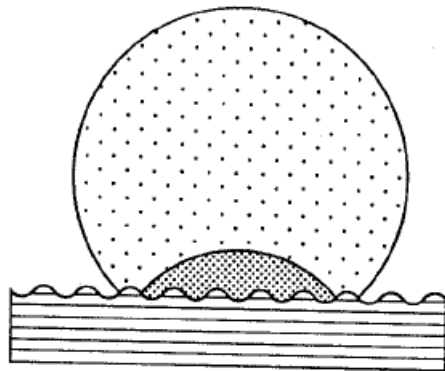


Za merjenje močljivosti farmacevtskih praškov s stiskanjem izdelamo gladko in ravno površino

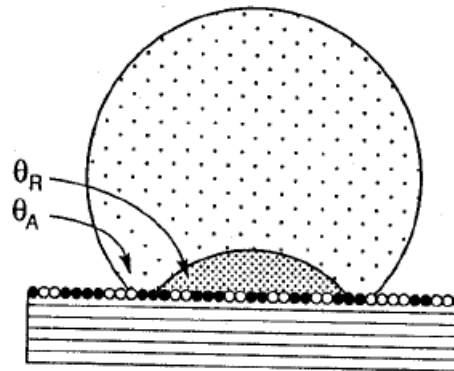
Omejitve pri določanju stičnega kota

Na rezultat lahko vplivajo:

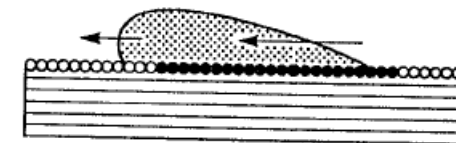
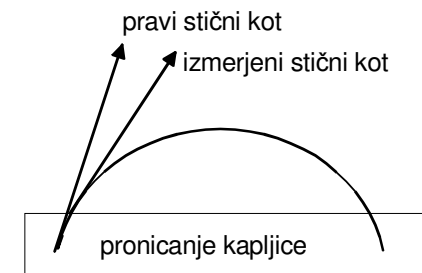
- oseba, ki izvaja meritev,
- onečiščenja površine,
- priprave vzorca (sila stiskanja praškov)-lahko spremeni površino ali povzroči pronicanje kapljice,
- fizikalna ali kemijska heterogenost površine,
- hrapavost površine,
- reorientacija molekul na površini.



Hrapava površina



Heterogena površina



Reorientacija molekul

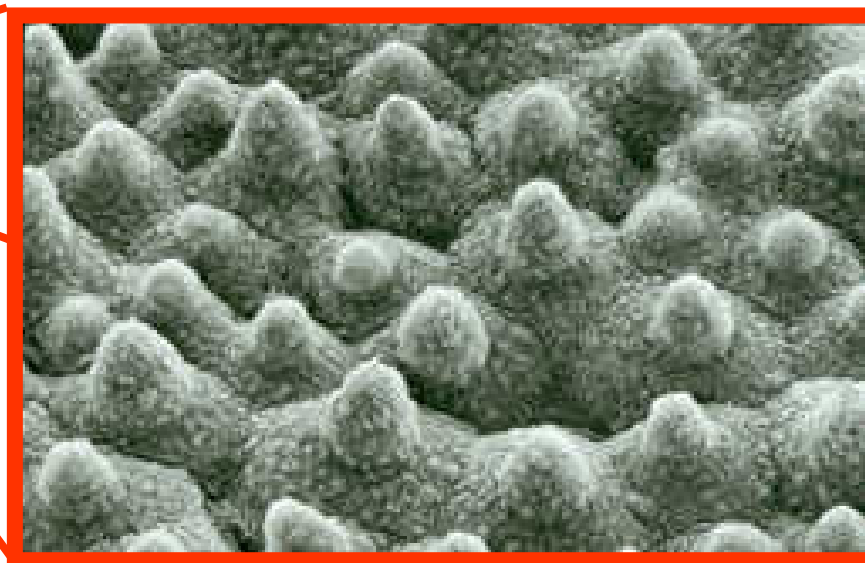
← Površina, ki na oko izgleda popolnoma gladka pri ustrezni povečavi

Primer pomena moččenja v naravi

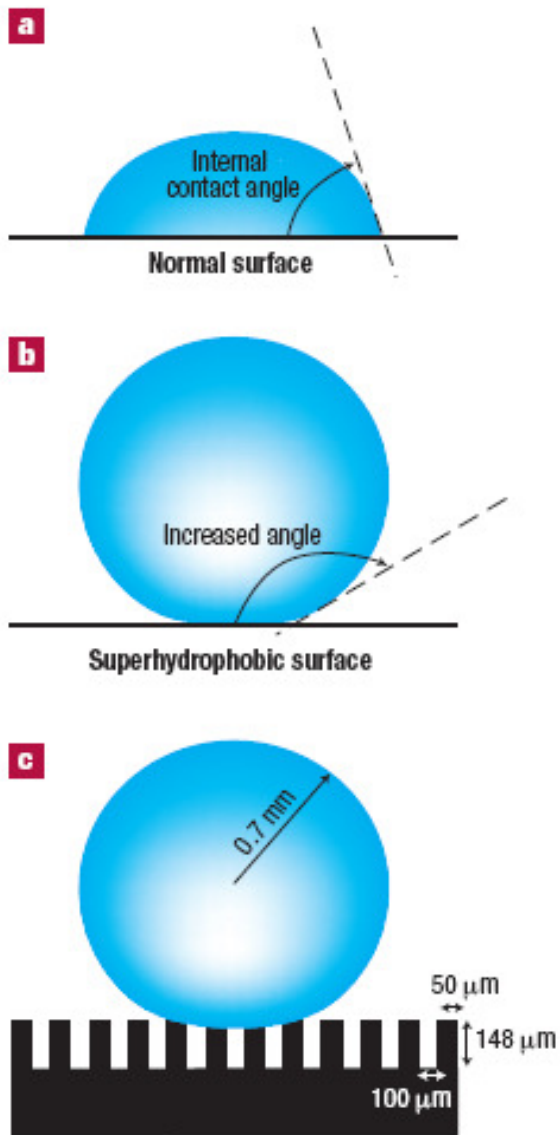




Listi lotusa so ekstremno hidrofobne in samočistilne površine



<http://www.youtube.com/watch?v=MFHcSrNRU5E>



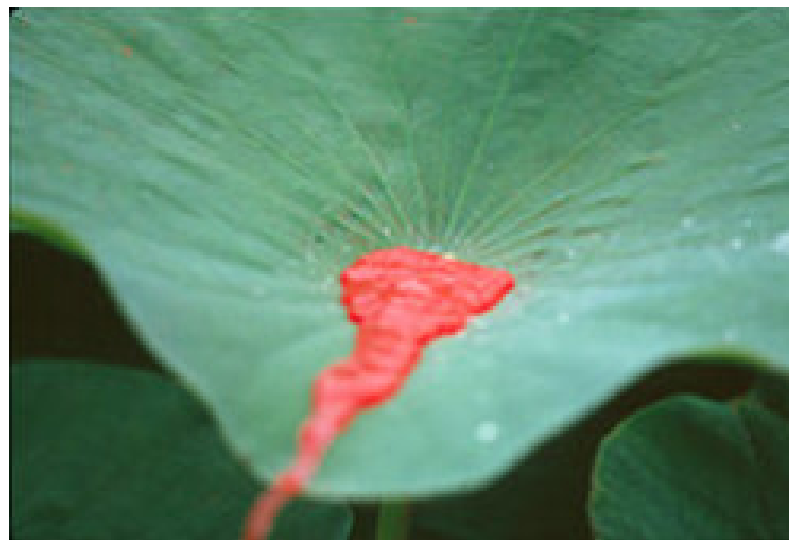
- Micro- or nanopatterning an already hydrophobic surface will make that surface even more hydrophobic ($\theta > 150^\circ$).
- Some call such superhydrophobic surfaces also 'fakir surface'



Lotusov efekt

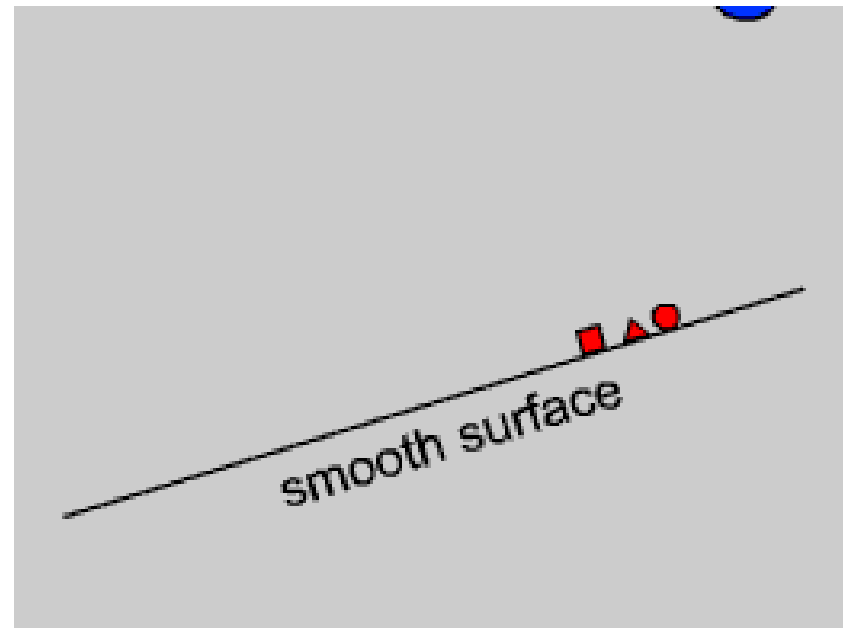
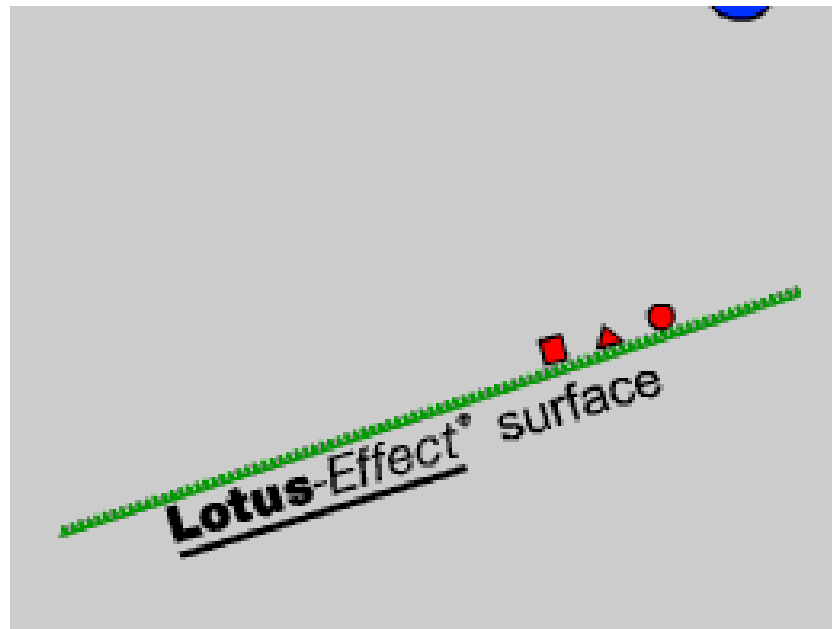
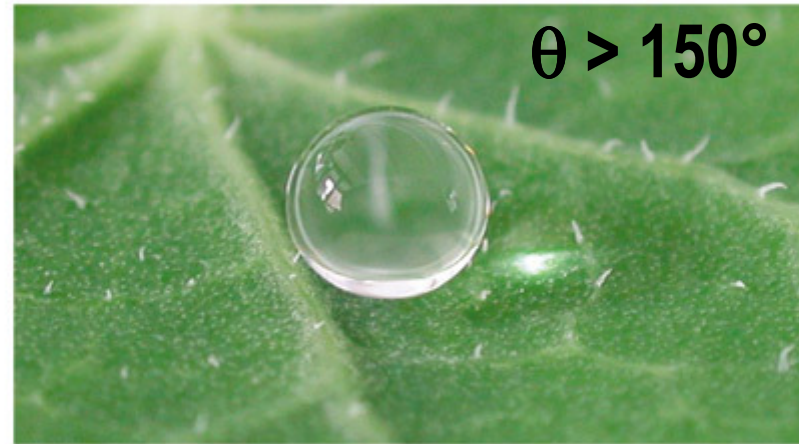


Viskozno
vodotopno
lepilo se
skotali po
lotusovem
listu.

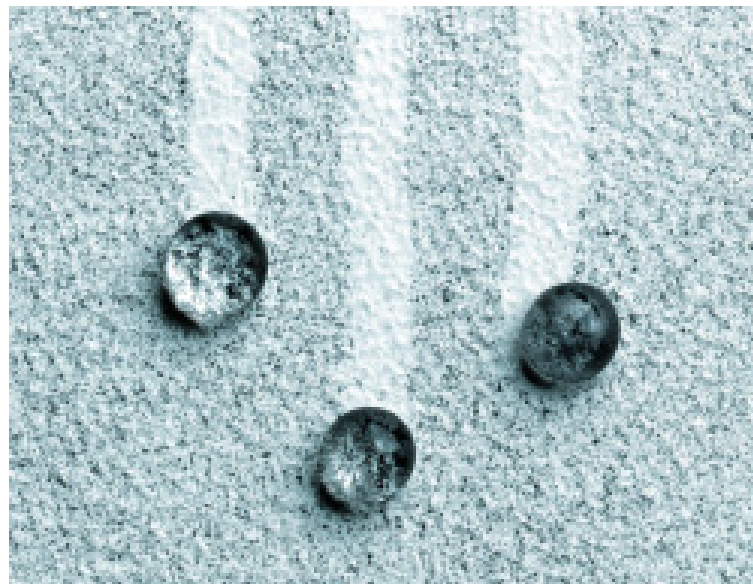


Barva se s površine spere.

Samočistilni učinek



Uporaba nanotehnologije-samočistilni učinek.



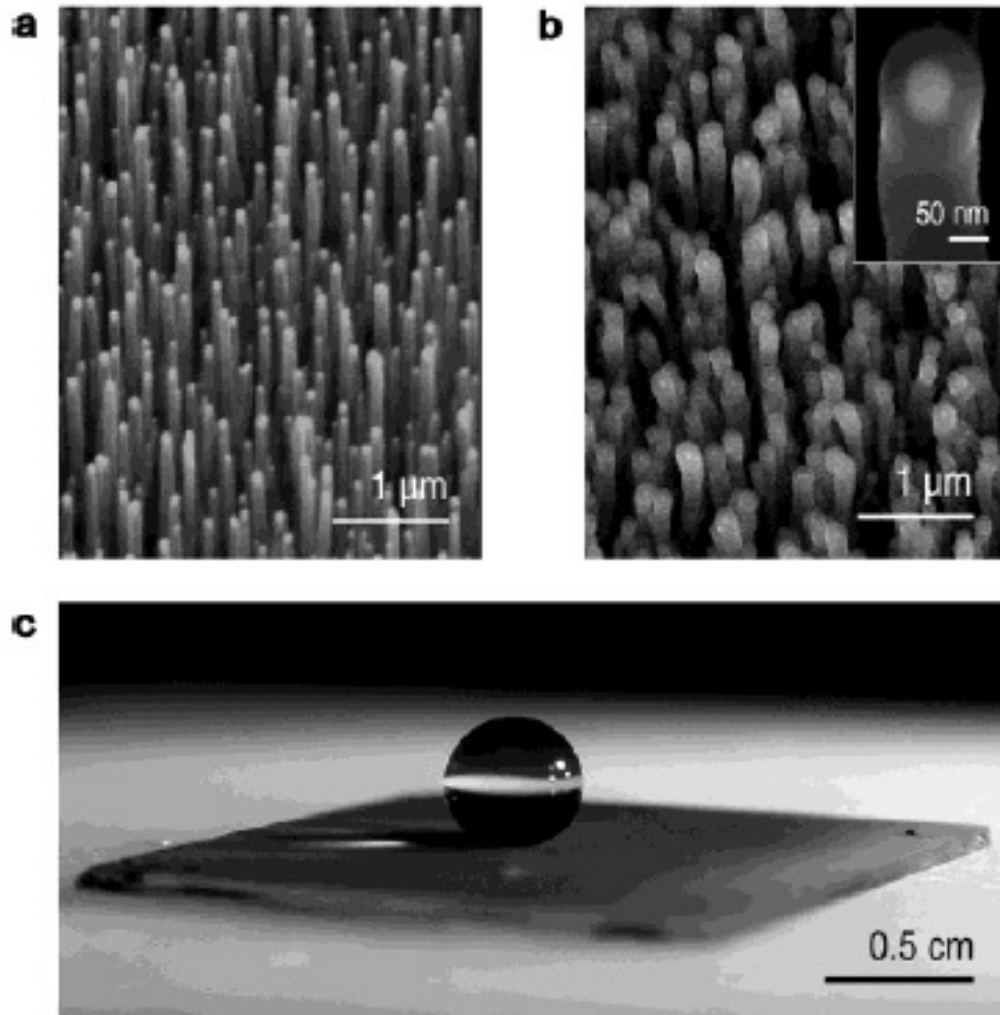
**Fasadna barva, ki se sama očisti
bed dežjem zaradi “Lotus-effect®”**

Primer izdelave hidrofobne površine

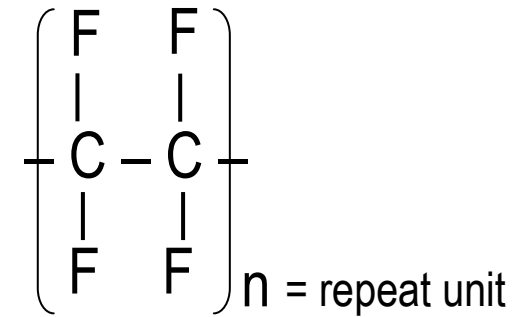
Samočistilni premaz za steklo



<http://www.youtube.com/watch?v=96iMj5NSyyY&NR=1>

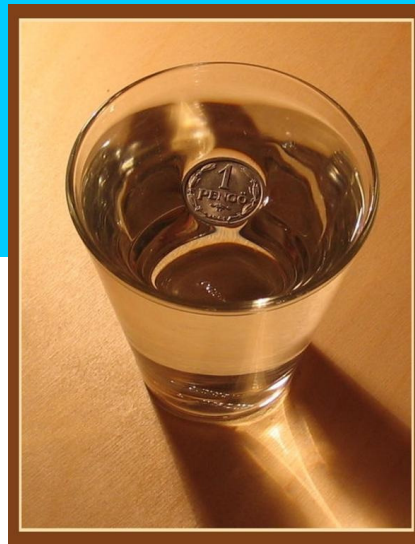


poly(tetrafluoroethylene)
(PTFE) = non-wetting coating.

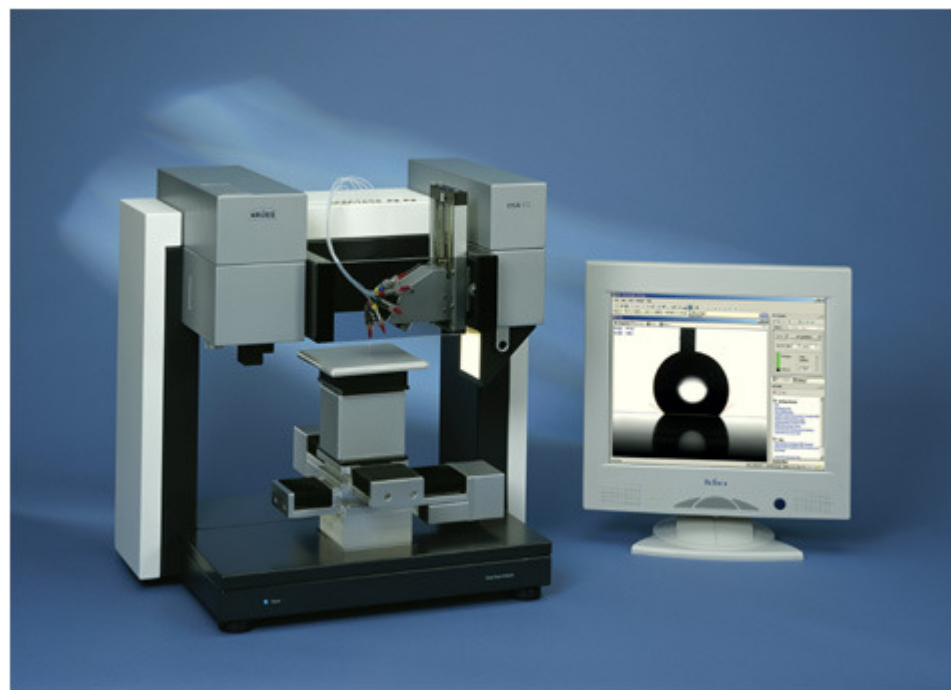
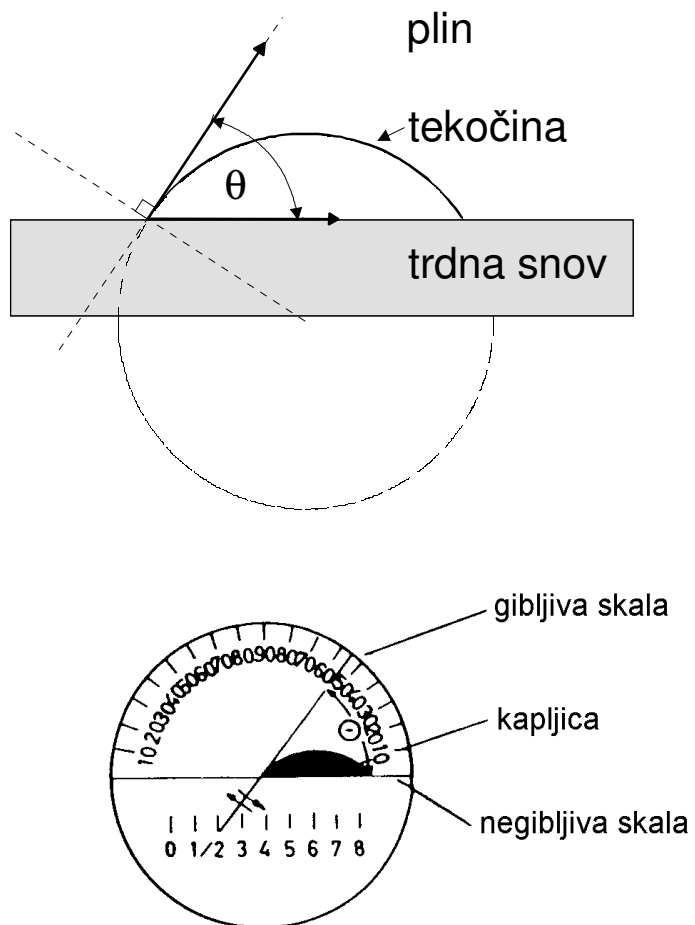


Kenneth K. S. Lau et al. Nano Letters 2004

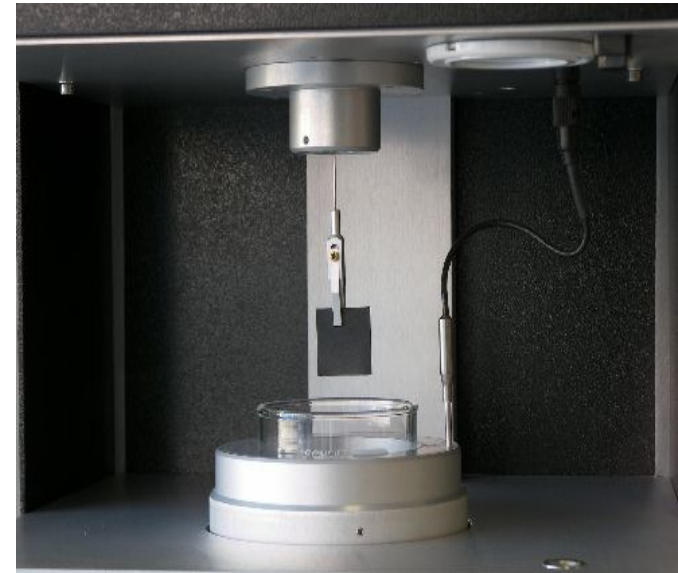
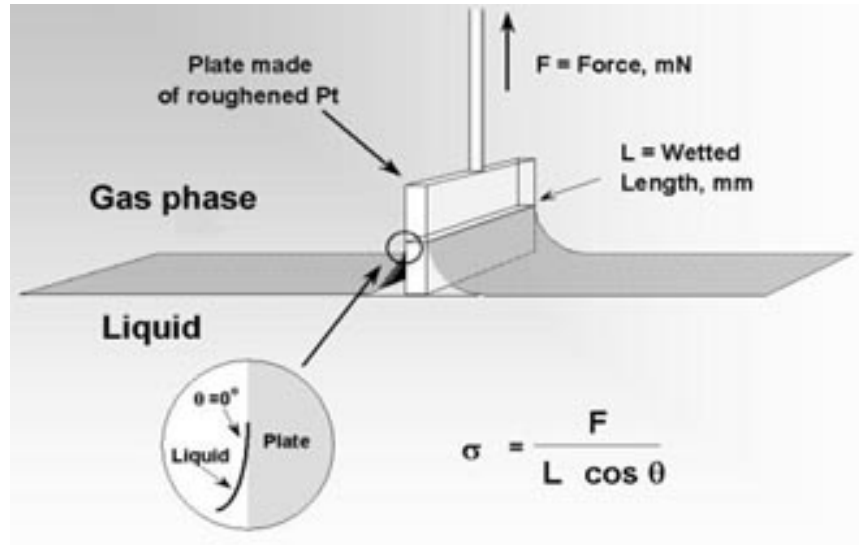
Metode določanja močanja



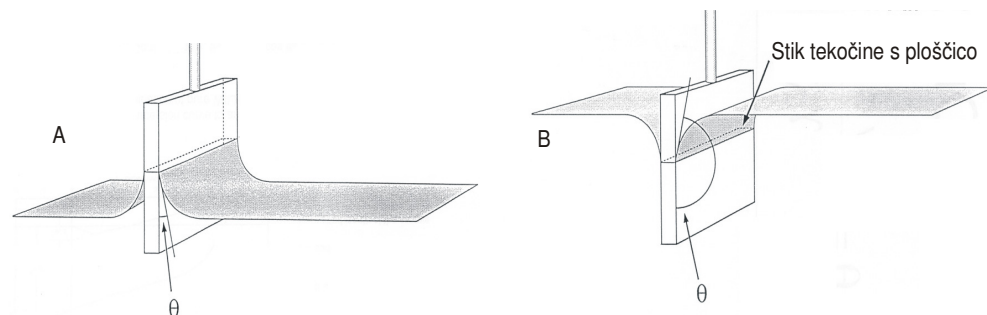
1 Metoda sedeče kapljice (goniometrična metoda)



2 Wilhelmijeva metoda s ploščico



2 Wilhelmijeva metoda s ploščico



Ukrivljenje tekočine ob stiku s ploščico ($A-\theta < 90^\circ$, $B-\theta > 90^\circ$).

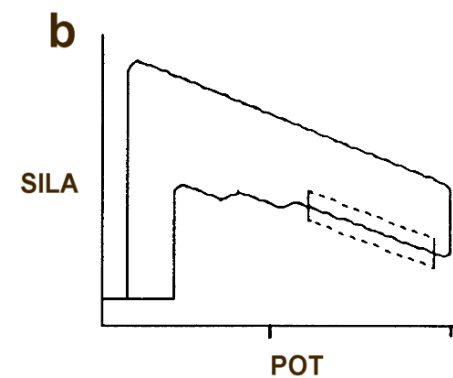
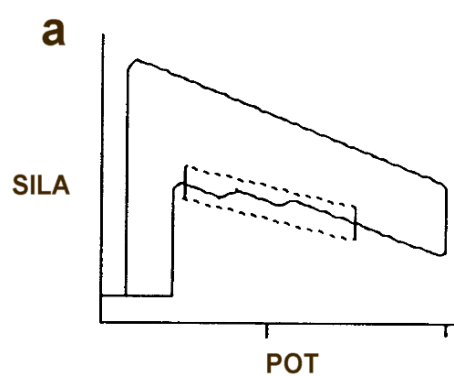
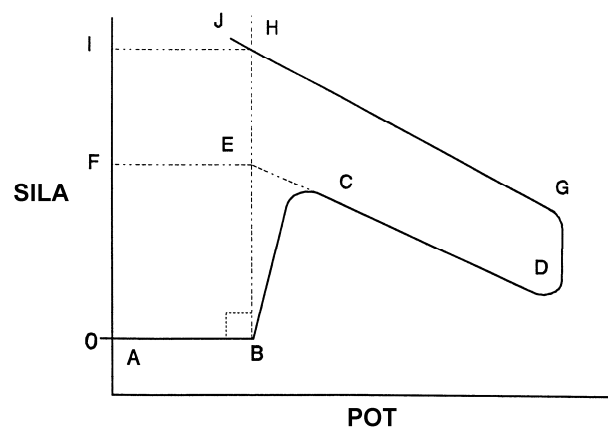
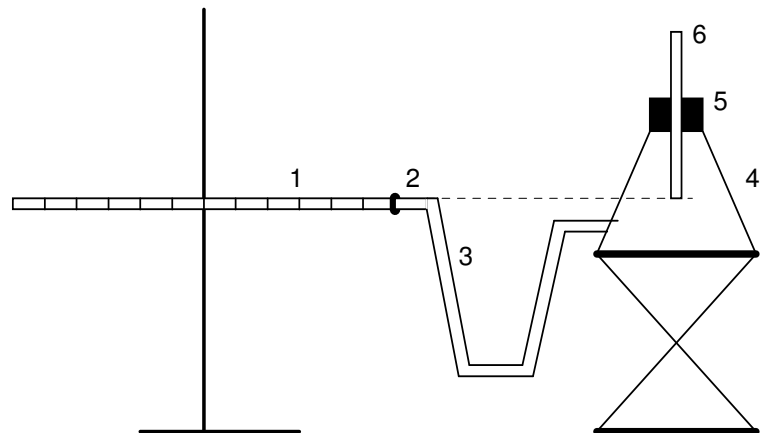


Diagram poteka merjenja sile pri uporabi Wilhemyjeve naprave za določanje stičnega kota.

3 Washburnova metoda

Shema Washburnove naprave



1. Washburnova steklena cev napolnjena z vzorcem
2. steklena siga,
3. silikonska cev,
4. posoda s tekočino,
5. gumijasti zamašek
6. tanka cevka za zrak

3 Modificirana Washburnova metoda

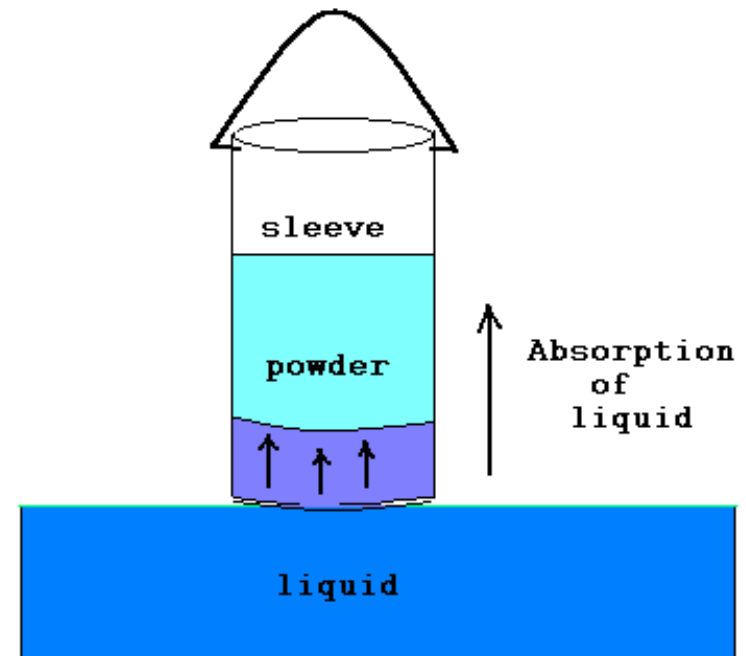
$$l^2 = \frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta} t$$

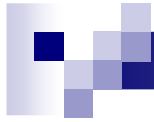
r=povprečni radij kapilar

l=dolžina, ki jo prepotuje fronta tekočine v času t

η =viskoznost tekočine

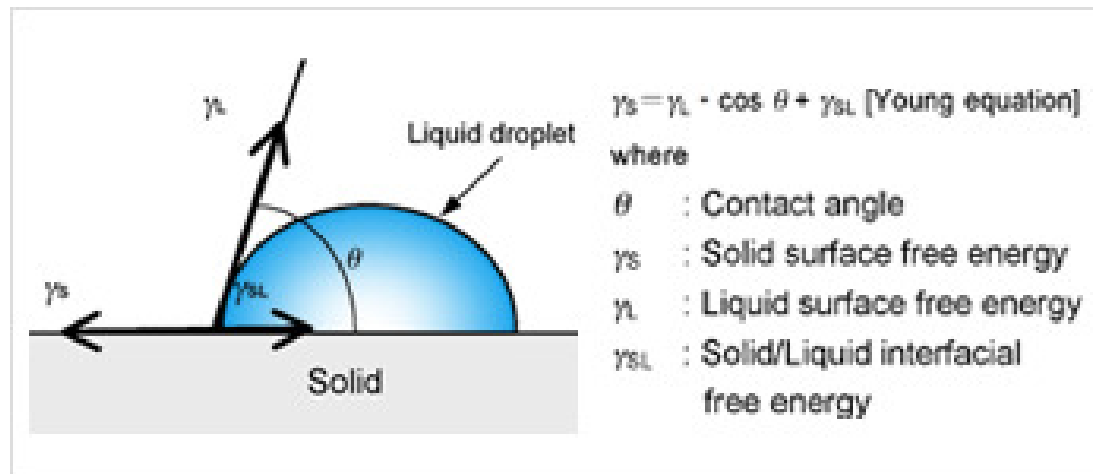
γ =površinska napetost tekočine





Izračun površinske energije trdnih snovi

Določanje površinske energije trdnih snovi preko merjenja močljivosti (prosta površinska energija (mN/m))



$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$



Splošna delitev površinske energije:

$$\gamma_{\text{snov}} = \gamma_{\text{snov, disp.}} + \gamma_{\text{snov, ostalo}}$$

Konkreten primer:

$$\gamma_{\text{voda}} = \gamma_{\text{voda, disp.}} + \gamma_{\text{voda, ostalo}}, \quad \gamma_{\text{voda, ostalo.}} = \gamma_{\text{voda, pol.}}$$

$$\gamma_{\text{voda}} = \gamma_{\text{voda, disp.}} + \gamma_{\text{voda, pol.}}$$

$$\gamma_{\text{alkan}} = \gamma_{\text{alkan, disp.}} + \gamma_{\text{alkan, ostalo}}, \quad \gamma_{\text{alkan, ostalo}} = 0$$

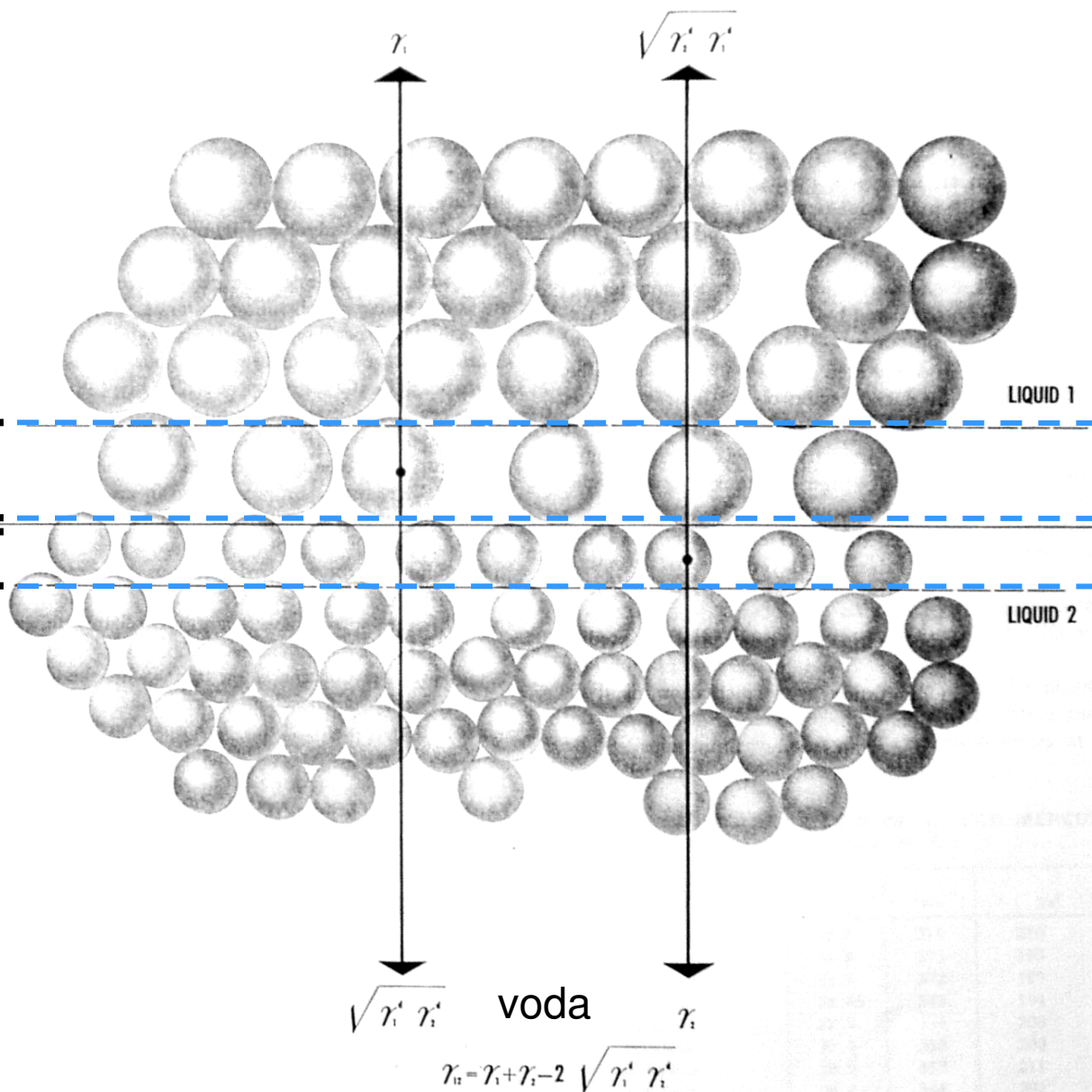
$$\gamma_{\text{alkan}} = \gamma_{\text{alkan, disp.}}$$

Privlačne sile na medfazi

alkan

Dvofazni sistem:
alkan-voda

Mejna površina {
Zunanji sloj alkana
Zunanji sloj vode



Privlačne sile na medfazi

Medfazna napetost med dvema tekočinama 1
(voda) in 2 (alkan)



$$\gamma_{12} \neq \gamma_1 + \gamma_2$$

$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2$ - interakcije (Wa - adhezijsko delo)

Privlačne sile na medfazi

Dvofazni sistem:
alkan-voda

Mejna površina {
 Zunanji sloj alkana
 Zunanji sloj vode

MEDFAZNA NAPETOST JE SEŠTEVEK NAPETOSTI V VSAKEMU OD SLOJEV

(Voda-zrak=pov. napetost vode)

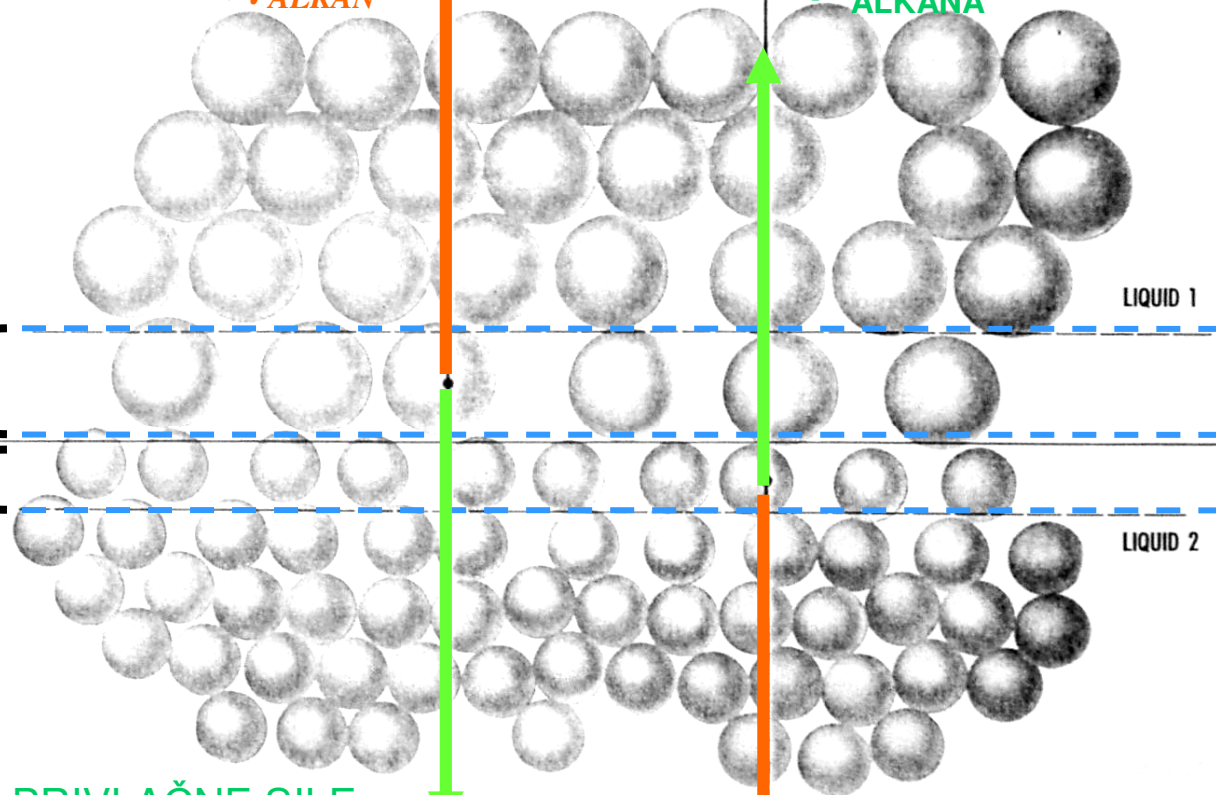
PRIVLAČNE SILE MOLEKUL ALKANA, POVRŠINSKA NAPETOST, γ_{ALKAN}

alkan

PRIVLAČNE SILE MOLEKUL ALKANA, KI NASPROTUJEJO,

$$\sqrt{\gamma'_i \gamma_i}$$

Φ_{ALKANA}



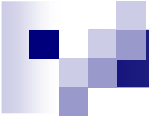
PRIVLAČNE SILE MOLEKUL VODE, KI NASPROTUJEJO,

Φ_{VODE}

voda

PRIVLAČNE SILE MOLEKUL VODE, POVRŠINSKA NAPETOST, γ_{VODE}

$$\gamma_{ii} = \gamma_i + \gamma'_i - 2 \sqrt{\gamma'_i \gamma_i}$$



Dvofazni sistem: alkan-voda

Napetosti medfaznih slojev

Fowkesova metoda:

$$\gamma_{\text{medfazni sloj alkana}} = \gamma_{\text{alkan}} - \Phi_{\text{disp.}}$$

$$\gamma_{\text{medfazni sloj alkana}} = \gamma_{\text{alkan}} - \Phi_{\text{pol.}}$$

$= 0$

$$\gamma_{\text{medfazni sloj vode}} = \gamma_{\text{voda}} - \Phi_{\text{disp.}}$$

$$\gamma_{\text{medfazni sloj vode}} = \gamma_{\text{voda}} - \Phi_{\text{pol.}}$$

$= 0$

Modeliranje medfazne napetosti voda-alkan

$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2$ - interakcije (Wa - adhezijsko delo)

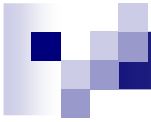
$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi_d - 2\phi_p \quad \text{Fowkes}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \times \gamma_2^p} \quad \text{Fowkes}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \times 0}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d} \quad \text{Medfaza voda-alkan}$$

↑ ↑ ↑ ↑
izmerimo



72,8 mN/m

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \times \gamma_2^d}$$

Vrednosti γ_1^d za vodo

	γ_2 /mN/m	γ_{12} /mN/m	γ_1^d /mN/m
ogljikovodik			
n - heksan	18,4	51,1	21,8
n - heptan	20,4	51,2	22,6
n - oktan	21,8	50,8	22,0
n - dekan	23,9	51,2	21,6
n - tetradekan	25,6	52,2	20,8
cikloheksan	25,5	50,2	22,7
dekalin	29,9	51,4	22,0
olje	28,9	51,3	21,3
povprečna vr.			21,8 ± 0,7



Medfazno napetost med dvema tekočinama zamenjamo z medfazno energijo trdno-tekoče

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\phi_d - 2\phi_p$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_{sd} \times \gamma_{ld}} - 2\sqrt{\gamma_{sp} \times \gamma_{lp}} \quad \text{Fowkes}$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4(\gamma_{sd} \times \gamma_{ld})}{\gamma_{sd} + \gamma_{ld}} - \frac{4(\gamma_{sp} \times \gamma_{lp})}{\gamma_{sp} + \gamma_{lp}} \quad \text{Wu}$$

Reševanje dveh enačb z dvema neznankama

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \theta$$

Young

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4(\gamma_{sd} \times \gamma_{ld})}{\gamma_{sd} + \gamma_{ld}} - \frac{4(\gamma_{sp} \times \gamma_{lp})}{\gamma_{sp} + \gamma_{lp}}$$

Wu

$$(b + c - a)\gamma_{sd}\gamma_{sp} + c(b - a)\gamma_{sd} + b(c - a)\gamma_{sp} - abc = 0$$

$$a = (\gamma_l/4) (1 + \cos \theta)$$

$$b = \gamma_{ld}$$

$$c = \gamma_{lp}$$

V enačbi se pojavita dve neznanki γ_{sd} in γ_{sp} . Za izračun le teh je potrebno merjenje stičnega kota dveh tekočin na trdni snovi z znanima γ_{ld} in γ_{lp} .

$$\gamma_{sd} + \gamma_{sp}$$

Reševanje dveh enačb z dvema neznankama

Tabela 2: Podatki o površinski napetosti, deležu polarnih sil in deležu disperzijskih sil za dve tekočini, ki se uporabljata za izračun površinske energije trdnih snovi.

	γ_l /mN/m	γ_{ld}	γ_{lp}
VODA	72.8	21,8	51.0
ETILENGLIKOL	48.9	33.4	15.5

γ_l = površinska napetost tekočine

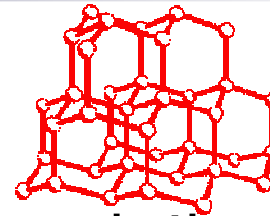
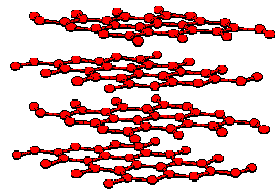
γ_{ld} = prispevek disperzijskih sil k površinski napetosti tekočine

γ_{lp} = prispevek polarnih sil k površinski napetosti tekočine

Tabela 3: Izračun površinske energije dveh polimorfnih oblik neke učinkovine (oblike A in B) s pomočjo rezultatov merjenja stičnih kotov dveh tekočin z znanima površinskima napetostima.

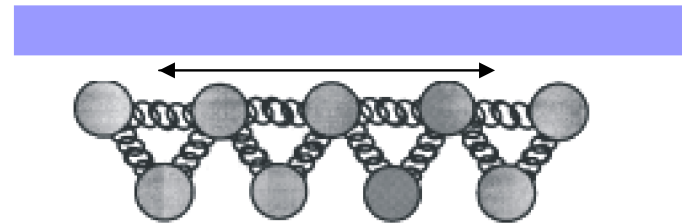
UČINKOVINA	STIČNI KOT (°)		γ_{sd}	γ_{sp}	γ_s mN/m
	VODA	ETILENGLIKOL			
OBLIKA A	31.9±0.9	21.8±1.2	19,2	42,7	61,9
OBLIKA B	18.8±0.7	14.6±0.7	19,4	49,1	68,5

γ_s = prosta površinska energija trdne snovi



Površinska prosta energija trdnih snovi (γ_s)

Površinska energija



vsota

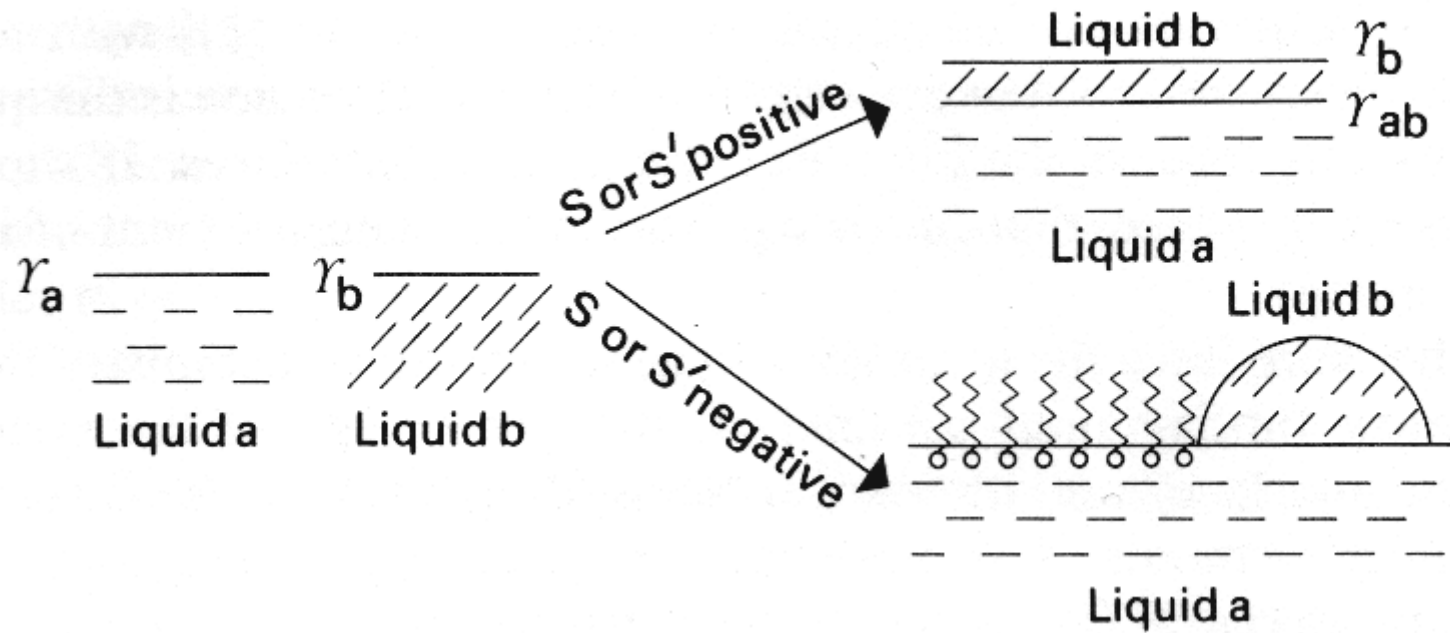
Nepolarna komponenta

Polarna komponenta

Elektron donorska komponenta

Elektron akceptorska komponenta

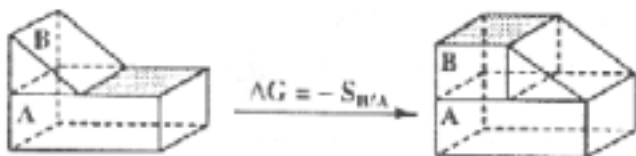
Koeficient razprostiranja



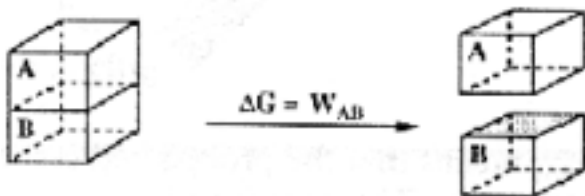
Površinska prosta energija in granuliranje

Razprostiranje veziva med granuliranjem

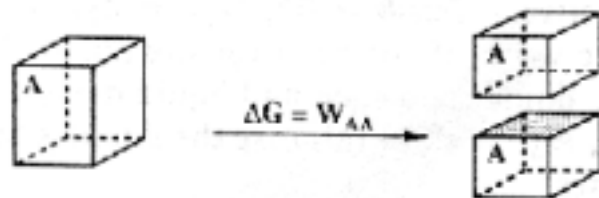
KOEFICIENT RAZPROSTIRANJA (S)



ADHEZIJA



KOHEZIJA



$$S_{vezivo/ucinkovina} = W_{a\ vezivo-ucinkovina} - W_{c\ vezivo}$$

$$W_{a-ucinkovina-vezivo} = \gamma_{ucinkovina} + \gamma_{vezivo} - \gamma_{ucinkovina-vezivo}$$

$$W_{c-vezivo} = 2\gamma_{vezivo}$$

Površinska prosta energija in granuliranje

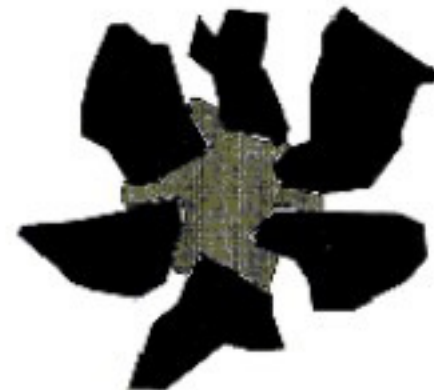
Razprostiranje veziva med granuliranjem



A

■ -VEZIVO

$$S_{vezivo/ucinkovina} > 0$$



B

■ -UČINKOVINA

$$S_{vezivo/ucinkovina} < 0$$



Površinska prosta energija in granuliranje

Razprostiranje veziva med granuliranjem

$$S_{12} = W_{a12} - W_{c1}$$

$$S_{21} = W_{a12} - W_{c2}$$

$$S_{12} = 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} - \frac{\gamma_1}{2} \right)$$

$$S_{21} = 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} - \frac{\gamma_2}{2} \right)$$

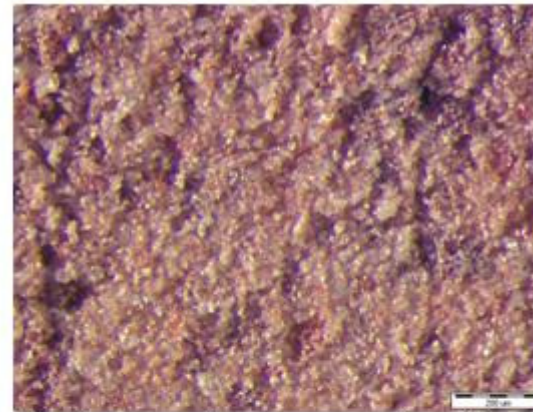
Prosta površinska energija in mešanje praškov



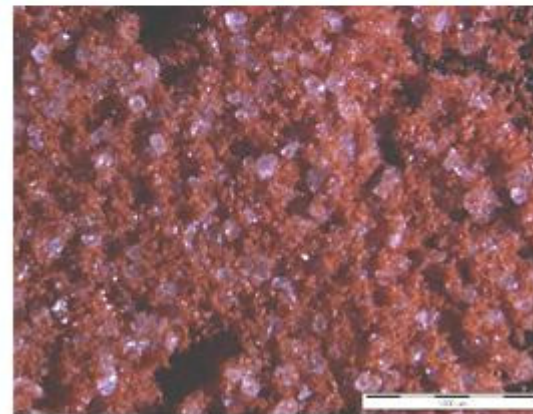
Zmesi magnezijav stearat metiloranž



Zmesi metiloranž povidon



Zmesi magnezijav stearat metiloranž

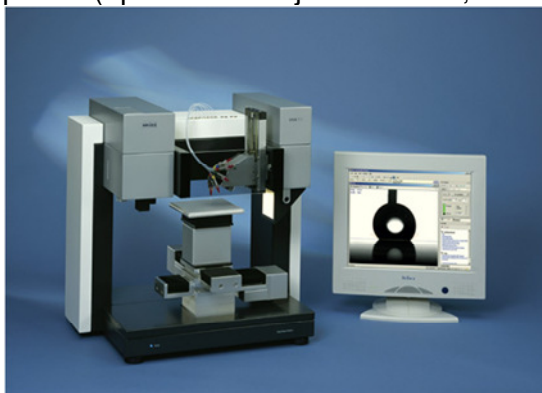


Zmes metiloranž povidon

3. VAJA: MOČENJE, MEDFAZNA NAPETOST, PROSTA POVRŠINSKA ENERGIJA IN KOEFICIENT RAZPROSTIRANJA

NALOGE

- 1.) Z merilnikom stičnega kota ("Contact angle" metrom) določite stični kot vode in diiodometana na gladki površini metiloranža, magnezijevega stearata in laktoze, ki jih pripravite s stiskanjem 200 mg praška v stiskalnici (Specac, Anglija) z uporabo ustreznega pečata. Na osnovi teh meritev izračunajte površinsko energijo vseh praškov z metodo, ki deli površinsko energijo na polarne in nepolarne prispevke (uporabite Wu-jevo metodo, enačba 11, poglavje 3.5.1).

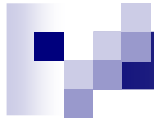


Slika 20: Merilnik stičnega kota Kruss DSA 100.

Tabela 7: Podatki o površinski napetosti, deležu polarnih sil in deležu disperzijskih sil za vodo in diiodometan.

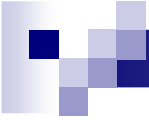
	γ_l /mN/m	γ_{ld} /mN/m	γ_{lp} /mN/m
VODA	72,8	21,8	51,0
DIJODOMETAN	50,8	50,8	0

- 2.) Izračunajte koeficiente razprostiranja za para praškov metiloranž/magnezijev stearat in metiloranž/koruzni škrob.
- 3.) V pateni s pestilom in kartico izdelajte fizikalni zmesi metiloranž/magnezijev stearat in metiloranž/koruzni škrob tako, da pomešate 0,2 g metiloranža in 0,4 g druge komponente (belega praška) ter opazujte njihovo barvo. Binarno zmes mešajte l.a. 10 minut.
- 4.) Primerjajte rezultate koeficienta razprostiranja z obarvanostjo fizikalnih zmesi in komentirajte rezultate.



4 vaja:

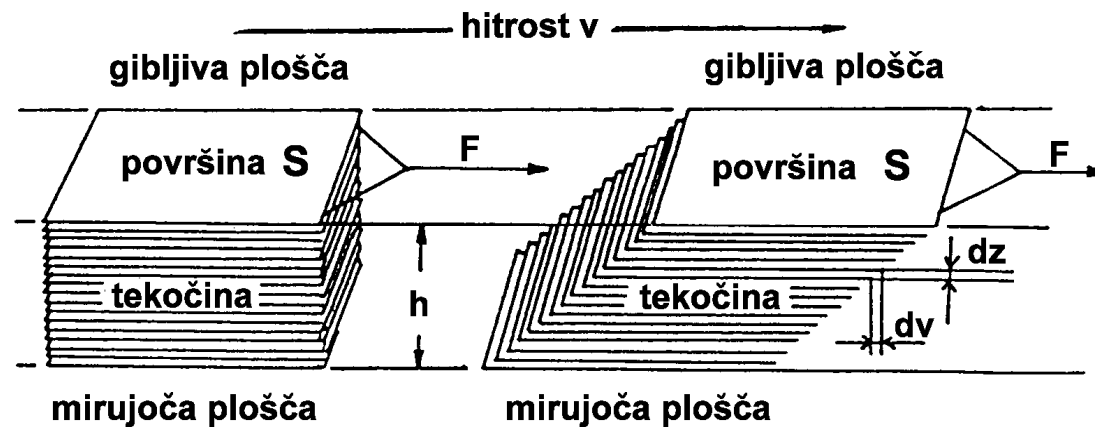
**DOLOČANJE VISKOZNOSTI NEWTONOVSKIH
(IDEALNIH) IN NENEWTONOVSKIH
(NEIDEALNIH) SISTEMOV**



Reologija je veda o obnašanju kapljev in pod vplivom različnih strižnih sil in opisuje pretočne lastnosti snovi. Preiskave reoloških lastnosti snovi segajo od pravih kapljev (voda, eter, olje), preko poltrdnih teles (mazila, kreme, paste), vse do trdnih snovi.

- Omogoča razjasnitev notranje strukture farmacevtskih sistemov
- Spremljanje fizikalne stabilnosti vhodnih materialov in zdravilnih pripravkov
- Obnašanje snovi pod vplivom temperature
- Pomaga pri optimizaciji in nadzoru kakovosti vhodnih snovi in končnih izdelkov
- Pomaga pri izbiri ustreznih vhodnih surovin...

Definicija reoloških parametrom



1. deformacija

$$\gamma = \frac{dy}{dx}$$

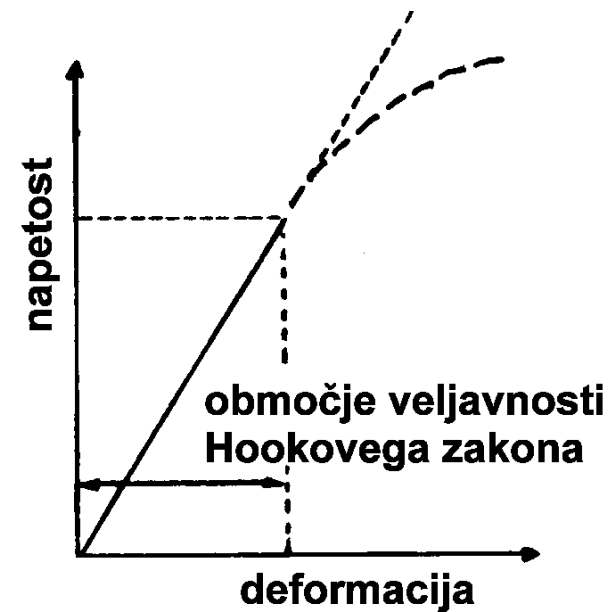
Definicija reoloških parametrov

2. strižna napetost

$$\tau = \frac{F}{S}$$

3. strižna hitrost

$$D = \frac{dv}{dx}$$





Definicija reoloških parametrov

4. viskoznost

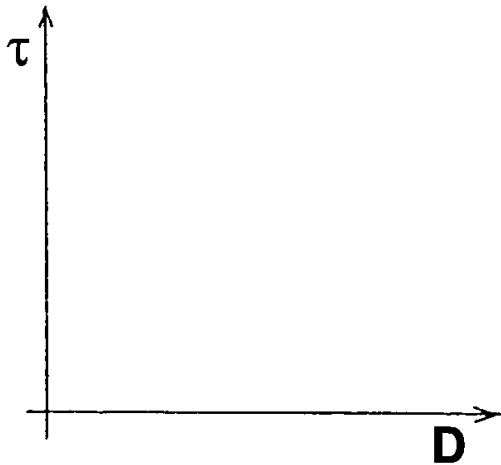
-dinamična viskoznost

$$\frac{F}{S} = \eta * \frac{dv}{dz} \implies \tau = \eta D$$

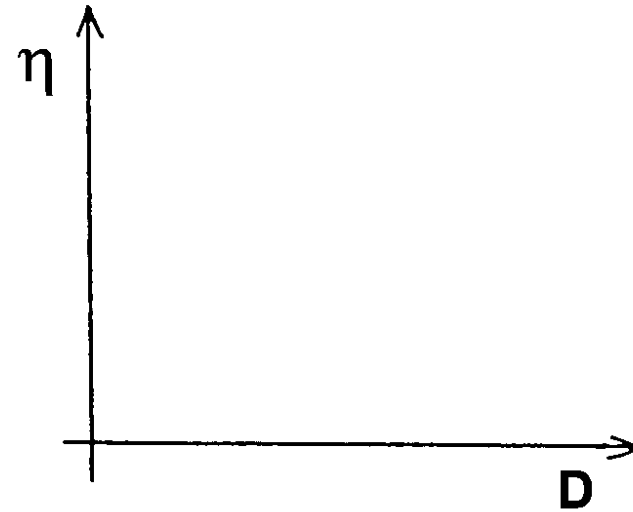
-kinematična viskoznost

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Reološka razdelitev sistemov



reogram



viskoznostni diagram

Reološka razdelitev sistemov

-Newtonovski sistemi (2)

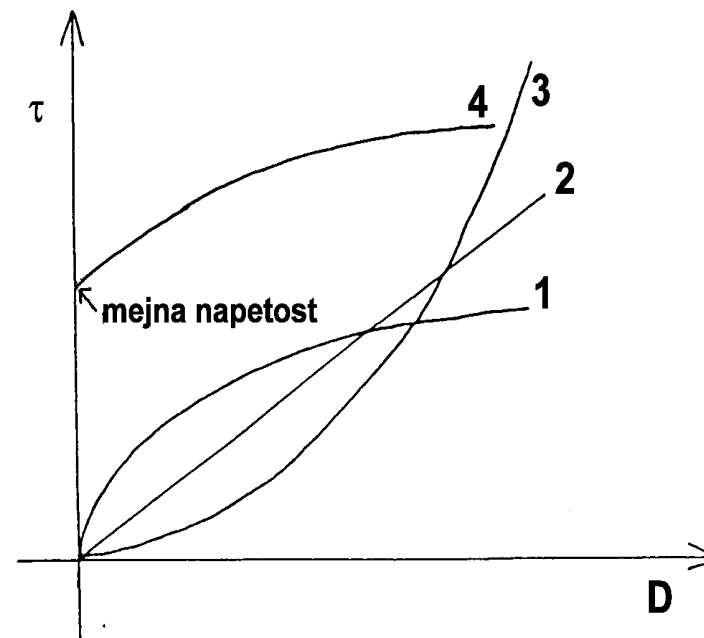
-Ne-newtonovski sistemi:

časovno neodvisni

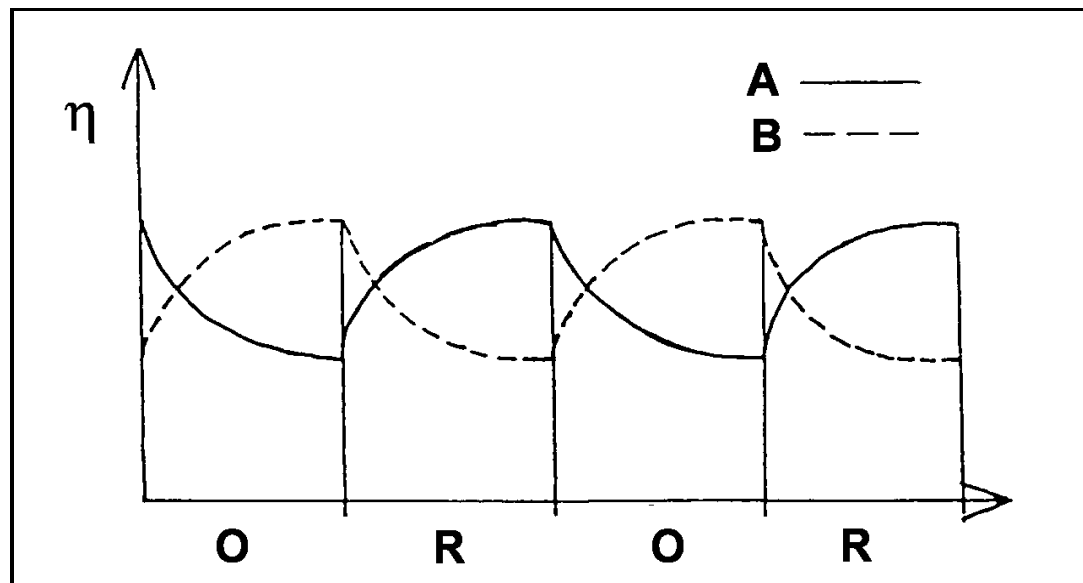
PSEVDOPLASTIČNI (1)

DILATANTNI (3)

PLASTIČNI (4)



**-Ne-newtonovski sistemi:
časovno odvisni
TIKSOTROPNI (A)
REOPEKSNI (B)**





NALOGE

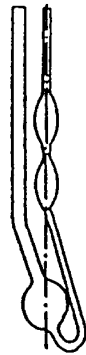
- 1.) S kapilarnim viskozimetrom določite viskoznost olja relativno glede na glicerol. Za vsak vzorec izvedite tri ponovitve. Viskoznost glicerola dobite z merjenjem s Hoeplerjevim viskozimetrom. Viskoznost obeh tekočin lahko izračunate tudi z uporabo konstante, ki je napisana na viskozimetru ali dodana certifikatu viskozimetra. Komentirajte rezultate.
- 2.) S Hoeplerjevim viskozimetrom določite viskoznost glicerola.
- 3.) Z Brookfildovim viskozimetrom izmerite viskoznost olja in pripravljene kreme. Na milimetrski papir (ali z računalnikom) narišite viskoznostni krivulji in reograma ter opredelite sistema.

Merjenje viskoznosti

-Kapilarni viskozimetri



Ostwaldov viskozimeter



Cannon-Fenskejev viskozimeter



Ubbelohdejev viskozimeter

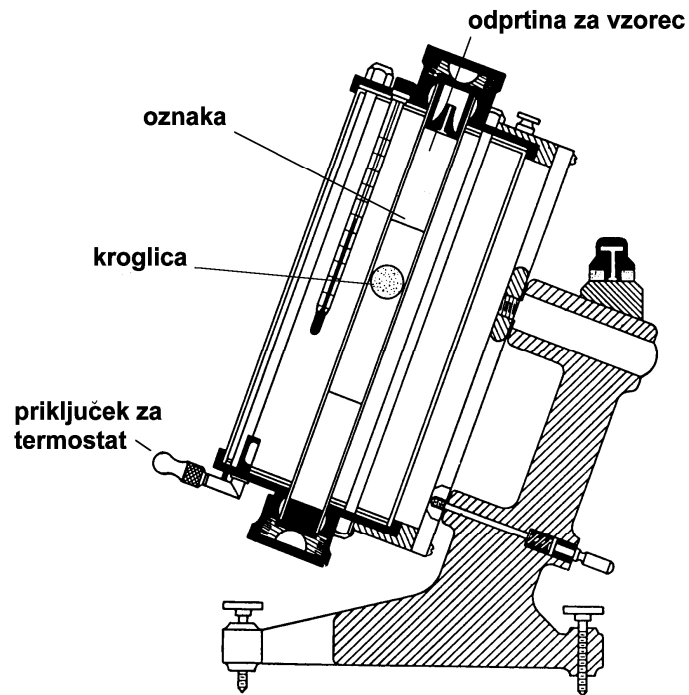
$$\eta = k\rho t$$

$$\frac{\eta_0}{\eta_1} = \frac{\rho_0 t_0}{\rho_1 t_1}$$



Merjenje viskoznosti

-Hoeplerjev viskozimeter



$$\eta = t(\rho_2 - \rho_1)k$$

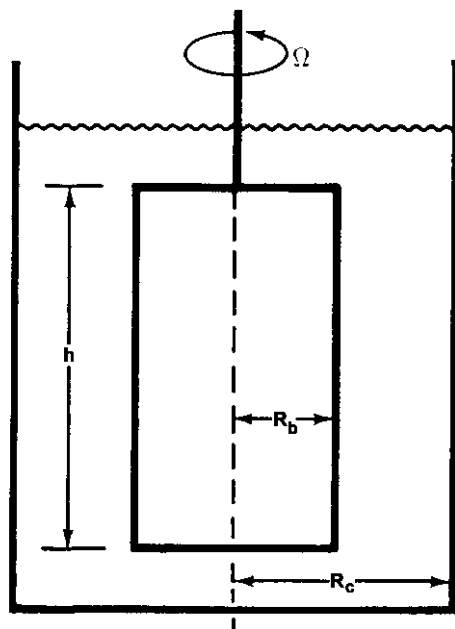
Merjenje viskoznosti

-Brookfieldov viskozimeter



Merjenje viskoelastičnih lastnosti

-cilindrični viskozimetri



-sistem stožec ploščica

