

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

#### 3.1 Površinska prosta energija

Če želimo površino snovi povečati, moramo iz njene notranjosti pripeljati nove molekule. Pri tem opravimo delo, ki je enako povečanju energije površine:

$$dW = \gamma dA, \text{ oziroma } \Delta W = \gamma \Delta A$$

$W$  = delo ali povečanje energije površine

$\gamma$  = medfazna napetost oziroma površinska napetost. V literaturi avtorji pogosto označujejo  $\gamma$  s površinsko prosto energijo, kar je res le primeru, ko je  $\Delta A = 1 \text{ m}^2$ .

#### 3.2 Tlačna razlika preko ukrivljene medfazne meje

Površinsko napetost lako izrazimo tudi z opisom tlačne razlike preko ukrivljene površine. V tekočini si zamislimo okrogel plinski mehurček s polmerom  $r$  (slika 1). Mehurček teži k znižanju svoje energije tako, da znižuje površino. Plin v mehurčku temu nasprotuje. Če se mehurček skrči za  $dr$ , se zmanjša površina mehurčka,  $A = 4\pi r^2$ , za  $dA = 8\pi r dr$ , njegova prostornina  $V = 4\pi r^3/3$  pa za  $dV = 4\pi r^2 dr$ . Delo, ki je povezano s tem procesom izrazimo z naslednjo enačbo:

$$-dW = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) 4\pi r^2 dr$$

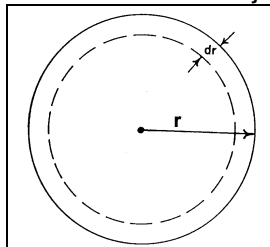
Notranji tlak  $P_{\text{int}}$  je večji od zunanjšega  $P_{\text{ext}}$ , ker nasprotuje zunanjemu tlaku in težnji mehurčka k skrčenju. Opravljeno delo je enako spremembi energije površine. V mehanskem ravnotežju velja naslednja enačba:

$$(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) = \frac{2\gamma}{r}$$

Dobimo Laplacovo enačbo, ki velja za okroglo ploskev polmera  $r$ :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Tako z zmanjšanjem polmera milnega mehurčka notranji tlak raste glede na zunanjšega.



Slika 1: Shematski prikaz spremembe velikosti milnega mehurčka.

Površinska napetost tekočine je odvisna od njenega kemizma (tabela 1). Z naraščanjem temperature pada in doseže pri kritični temperaturi  $T_c$  vrednost 0.

Tabela 1: Površinske napetosti kapljev in medfazne napetosti kapljev z vodo.

kapljevina	pov. napetost $\gamma$ [mN/m]	Kapljevina	medfazna napetost kapljev z vodo $\gamma$ [mN/m]
voda	72,8	Tekoči parafin	45,0
glicerol	63,4	Benzol	35,0
olje	32,5	Kloroform	32,8
benzol	28,9	Olje	15,6
kloroform	27,1	Oktanol	8,5

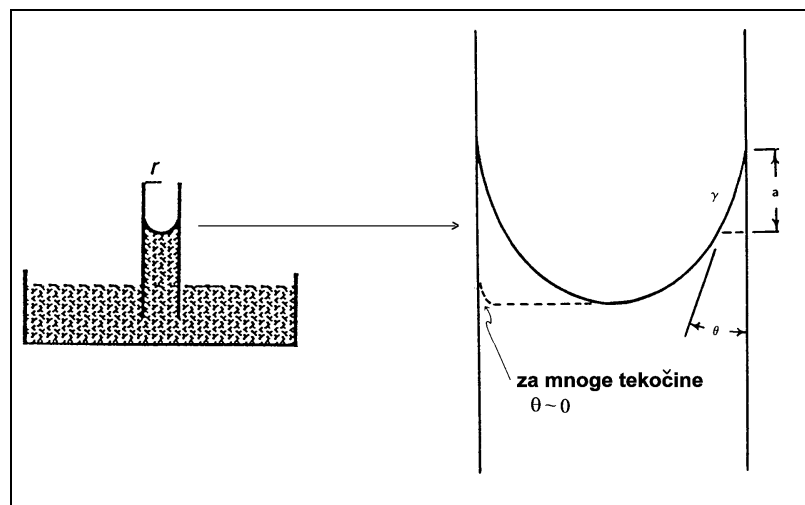
### 3.3 MERJENJE POVRŠINSKE IN MEDFAZNIH NAPETOSTI

Površinsko in medfazno napetost tekočin lahko merimo z različnimi metodami:

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

Dve metodi za merjenje površinske napetosti ste že spoznali pri določanju kritične micelske koncentracije. Tukaj so opisane še nekatere druge.

#### 3.3.1 Dvig tekočine v kapilari



Slika 2: Merjenje površinske napetosti z dvigom tekočine v kapilari.

Pri stiku s trdno snovjo oklepa površina tekočine nek končni kot. Če je ta kot močenja  $\theta$  manjši od  $90^\circ$ , pravimo, da tekočina moči stene posode. Površina tekočine je v tem primeru ob stenah posode ukrivljena navzgor. V zelo ozkih kapilarah nastane konkavni meniskus (slika 2). Ker je tlak  $P$  tlak pod konkavnim meniskusom, manjši od tlaka  $P_0$  na ravni površini tekočine, v katero je kapilara pomočena, se tekočina v kapilari dvigne. Tekočina se dvigne do višine, kjer je hidrostatski tlak enak padcu tlaka preko ukrivljene kapljice. Takrat je sila površinske napetosti  $2\pi r\gamma\cos\theta$  enaka teži dvignjene tekočine (stični kot  $\theta$  je  $0^\circ$ ).

$$F = \pi r^2 h \rho g$$

$\rho$ =gostota tekočine

$h$ =višina tekočine v kapilari

$g$ = gravitacijski pospešek

Za izračun površinske napetosti tekočine moramo poznati stični kot, oziroma lahko v primerih, ko je le ta enak 0, uporabimo naslednjo enačbo:

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

#### 3.3.2 Stalagmometrični način določanja površinske napetosti

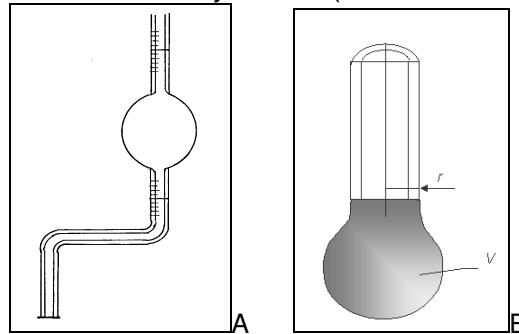
Površinsko napetost kapljevine določamo z merjenjem mase oz. volumna tekočinske kaplje. Z metodo je mogoče določati tako površinsko (oz. medfazno napetost kapljevina/zrak) kot medfazno napetost (kapljevina/kapljevina).

Stalagmometer je pipeta, ki je na dnu ravno brušena (slika 3a). Del cevke nad in pod rezervoarjem je graduiran.

Pri počasnem iztekanju iz kapilare z zunanjim premerom  $2r$  tvori tekočina kapljico, sila teže kaplice  $m_i g$  je v trenutku odtrganja enaka sili, ki deluje po celem obsegu pipete zaradi površinske napetosti tekočine (slika 3b):

$$m_i g = 2\pi r \gamma$$

Namesto, da bi določali maso ali volumen ene ali več kapelj, določamo število kapelj  $n$ , v katere razpade določen volumen  $V$  tekočine v rezervoarju:  $V = nv$  ( $v$  = volumen kapljice).



Slika 3: Stalagmometer (A) in shema kapljice na dnu pipette (B).

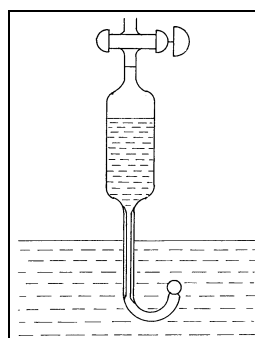
S stalagmometrom običajno merimo primerjalno: meritev opravimo s tekočino z znano površinsko napetostjo ( $\gamma$ ) in nato še s tekočino z neznano površinsko napetostjo ( $\gamma_0$ ):

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m}{m_0} = \frac{\rho v}{\rho_0 v_0}$$

Ker je  $V = nv = v_0 n_0$

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{n_0 \times \rho}{n \times \rho_0}$$

Za določitev mejne napetosti med dvema tekočinama, ki se med seboj ne mešata, napolnimo stalagmometer s tekočino majhne gostote, medtem ko s tekočino večje gostote napolnimo posodo. Iz stalagmometra izpustimo določen volumen tekočine in štejemo kapljice. Čim večje je število kapljic, tem manjša je medfazna napetost. Namesto stalagmometra lahko uporabimo ustrezno pipeto (slika 4).



Slika 4: Pipeta po Donnanu.

### Merjenje:

Stalagmometer najprej temeljito očistimo, npr. s kromžveplovo kislino, nato pa speremo še z vodo. V stalagmometer vsesamo vodo določene temperature. S stiščkom, ki je na gumijasti cevki natakneni na zgornji del stalagmometra, naravnamo hitrost odkapljevanja in pri tem pazimo, da se kapljica odtrga le zaradi lastne teže. Določimo število kapelj, v katere razpade določen volumen tekočine. Prva in zadnja kaplja se praviloma ne odtrgata ravno pri oznaki, ki omejuje rezervoar stalagmometra, zato to upoštevamo pri korekciji. Določimo število kapelj vode in merjene tekočine ter izračunamo površinsko napetost. Površinska napetost vode pri 20 °C je 72,8 mN/m, pri ostalih temperaturah upoštevamo korekcijo:

$$\gamma_T = 75.680 + bT + cT^2 + dT^3$$

$$b = -0,138 \text{ mN/m}$$

$$c = -0,356 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$$

$$d = 0,47 \times 10^{-6} \text{ mN/m}$$

$$T [^\circ\text{C}]$$

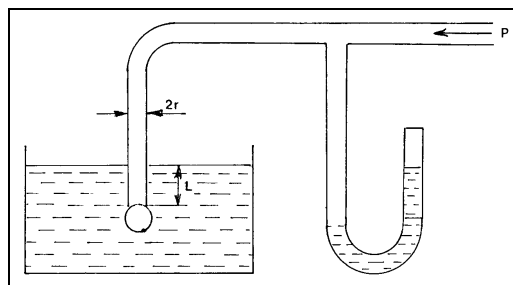
### 3.4.3 Manometrična metoda

Skozi stekleno kapilaro, ki je zvezana z manometrom in s spodnjim koncem potopljena v tekočino, potiskamo plin (ponavadi zrak) in merimo nadtlak, ki je potreben za nastanek mehurčka plina (slika 5). Ker je premer kapilare zelo majhen, ima nastajajoči mehurček najprej obliko krogelnega odseka. S povečanjem tlaka postane polkrogla, r pa se manjša in je na koncu enak polmeru kapilare. Z nadaljnim povečanjem tlaka bi se moral polmer še zmanjšati, ker pa to ni mogoče, se mehurček odtrga. Zaradi površinske napetosti je tlak na notranji strani mehurčka za  $\Delta P$  večji kot na zunanji.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

r = polmer mehurčka

Če pihamo skozi kapilaro v tekočino zrak, tlak v nastajajočem mehurčku raste, polmer pa pada, tako da produkt  $\Delta P r$  ostaja konstanten. Tik preden se mehurček odtrga je tlak P v njem največji. Enak je tlaku na zunanji strani, povečan za  $\Delta P$ . Največji tlak lahko izmerimo, ne da bi opazovali mehurček. V trenutku, ko se mehurček odtrga, tlak pade, medtem ko je prej ves čas naraščal.

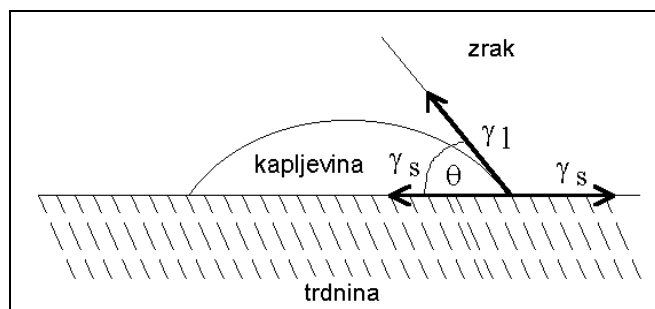


Slika 5: Manometer za določanje površinske napetosti tekočin

### 3.4 MOČENJE IN MERJENJE STIČNEGA KOTA

Voda, ki jo kanemo na čisto stekleno ploskev, se razleže in razmaže v tanek sloj. Kot smo že omenili v enem od prejšnjih poglavij, se ob steni steklene cevi gladina zakrivi navzgor in voda "spleza" po steni (slika 2).

Pravimo, da voda moči čisto stekleno ploskev. Drugače je, če je steklo mastno. Voda se ne razlije, ampak se naredijo kapljice. Ob mastni steni steklene cevi se gladina vode zakrivi navzdol. Voda ne moči mastnega stekla. Tudi živo srebro ne moči stekla. Ko se kapljevina na vodoravni ploskvi trdnine umiri, oklepa tangenta na gladino kapljevine ob stiku s trdnino kot  $\theta$  (theta) t. i. kot močenja (slika 6) oz. stični kot.

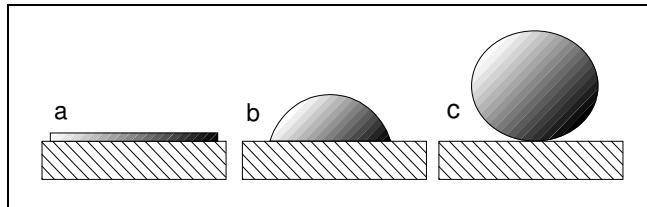


Slika 6: Ravnovesje sil, ki jim je izpostavljena kapljevina tekočine po nanosu na trdno površino.

Ta kot je odvisen od medfaznih napetosti  $\gamma_l$  (med kapljevino in zrakom),  $\gamma_{sl}$  (med kapljevino in trdnino), ter  $\gamma_s$  (med trdnino in zrakom). Ker se rob kapljevine ne premika v vodoravni smeri, je vsota vseh površinskih sil, ki delujejo nanj, enaka nič, zato velja :

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

Kapljevina moči trdnino, če je kot močenja  $< 90$  oz.  $\cos\theta > 0$ . Mejna primera sta  $\theta=0^\circ$ , ko kapljevina absolutno moči trdnino, in  $\theta=180^\circ$ , ko kapljevina ne moči trdnine. Med kapljevino in trdnino se zdaj vrine zrak, kapljevina se ne dotika trdnine (slika 7).

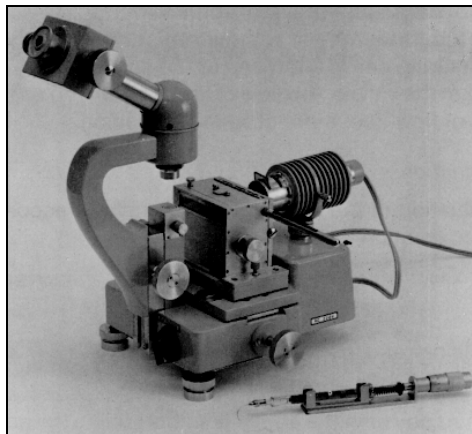


Slika 7: Shematski prikaz različnih stopenj močenja. (a-popolno močenje, b-delno močenje, c-popolno nemočenje).

### 3.4.1 Neposredno merjenje stičnega kota

Stični kot tekočine lahko izmerimo neposredno (metoda sedeče kapljice), kadar ima trdna snov gladko površino (npr. pri polimernih filmih). Neposredno merjenje stičnega kota praškov pa je nemogoče, zato pripravljamo stisnjene ploščice. Pri stiskanju praškov pride do plastične deformacije ali lomov, kar lahko spremeni njihovo površino. Metoda je primerna predvsem, ko nas zanima površina tablet.

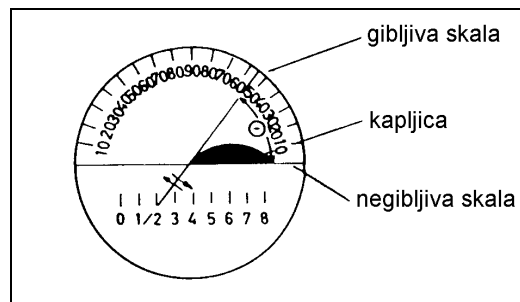
Stični kot lahko neposredno izmerimo s pomočjo mikroskopa oz. "Contact angle" metra (slika 8), ki omogoča merjenje s pomočjo vgrajene merilne skale (slika 9).



Slika 8: Merilnik stičnega kota ("Contact angle" meter).

Postopek:

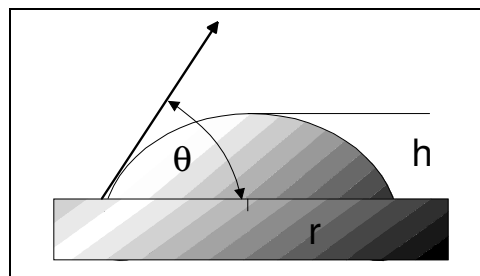
- Vzorec postavimo pod mikroskop
- s pomočjo mikrobirete kanemo na vzorec kapljico tekočine (1-10 $\mu$ l)
- s pomočjo premikajoče skale nastavimo stično točko tangente s stikom kapljice in osnovne ploskve
- kot med tangento in osnovno ploskvijo je kot močenja.



Slika 9: Neposredno merjenje stičnega kota.

Enostavna in tudi neposredna metoda je fotografiranje kapljice in določitev višine ( $h$ ) ter polmera ( $r$ ) (slika 10). S pomočjo enačbe izračunamo stični kot:

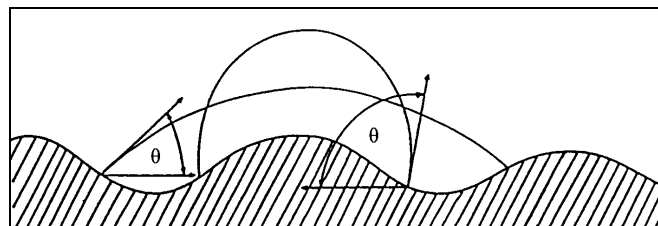
$$\tan \theta/2 = h/r$$



Slika10: Merjenje dimenzije kapljice.

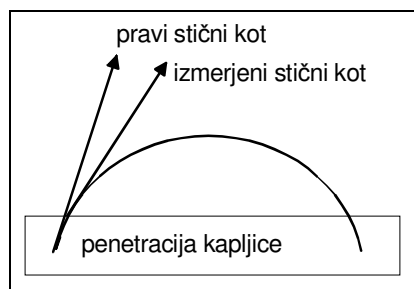
Omejitve metode:

- pri neravni površini se stični kot s časom spreminja (slika 11),
- volumen kapljice ne sme biti prevelik zaradi vpliva gravitacijske sile,
- stiskanje ploščic spremeni površino (plastična deformacija). S povečanjem sile stiskanja ploščice stični kot pada do neke minimalne vrednosti, ki je v sorazmerju z minimalno površinsko energijo deformirane stisnjene površine.
- Pogosto pride tudi do pronicanja tekočine v vzorec in s tem do spremembe stičnega kota.



Slika 11: Spreminjanje stičnega kota zaradi hrapave površine.

Pomemben pojav je tudi penetracija kapljice tekočine v vzorec (slika 12). Odčitani kot se razlikuje od pravega, ki je pod površino trdnega vzorca.

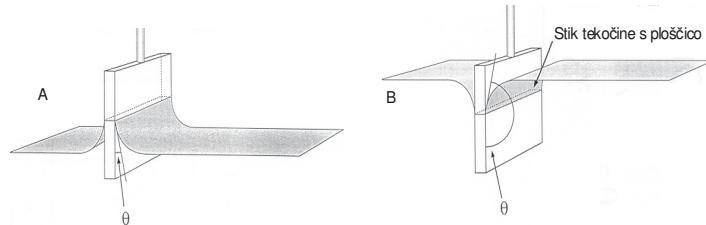
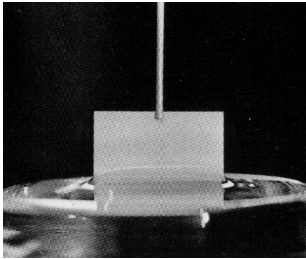


Slika 12: Pronicanje kapljice tekočine v vzorec.

### 3.4.2 Wilhelmijska metoda s ploščico

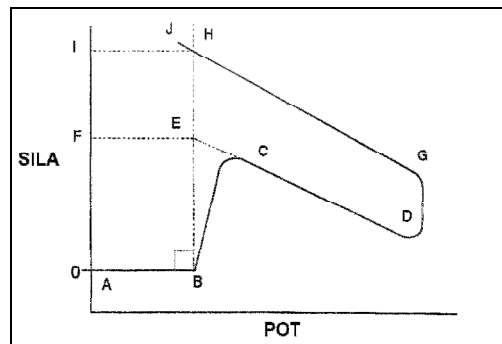
Metoda se uporablja tudi pri določanju površinske napetosti tekočin kjer uporabljamo ploščico, ki jo tekočina popolnoma moči ( $\theta=0^\circ$ ). Tekočino z znano površinsko napetostjo pa lahko uporabimo za določitev stičnega kota. Podobno kot pri neposrednem merjenju stičnega kota, moramo tudi pri tej metodi praške stisniti v obliko pravokotne ploščice z znanim obsegom ( $p$ ). Sila, ki je potrebna za poteg ploščice iz tekočine ali potisk vanjo (slika 13) je v sorazmerju s površinsko napetostjo tekočine in s stičnim kotom:

$$F = p\gamma_{lv} \cos \theta$$



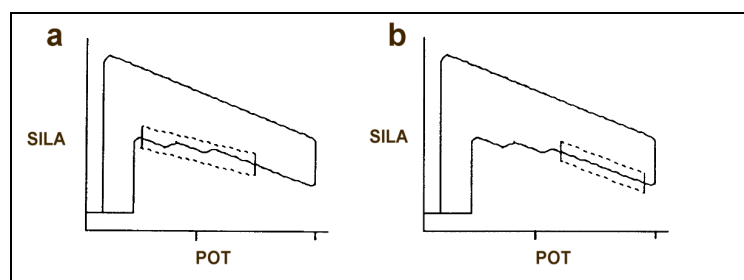
Slika 13: Stik Wilhelmijske ploščice s tekočino.

Za izračun stičnega kota potiskamo posodo s tekočino proti ploščici in rišemo diagram sile v odvisnosti od poti (slika 14).



Slika 14: Diagram poteka merjenja sile pri uporabi Wilhelmyjeve naprave za določanje stičnega kota.

Daljica AB na sliki 14 predstavlja gibanje tekočine pred stikom s ploščico. V točki B sila naraste. Sila odčitana v točki C ni končni rezultat meritve, ker tekočina zaradi svoje površinske napetosti ploščico potegne pod gladino. Od točke C do D sila pada, ker raste sila vzgona, medtem ko je sila površinske napetosti konstantna. Če točke med točkama C in D z regresijo prilagodimo premici, ki jo ekstrapoliramo do presečišča s pravokotnico na daljico AB v točki B (točka E), dobimo "sprednji" (advanced) stični kot. Daljico GH dobimo, če vlečemo posodo stran od ploščice. Podobno kot v prvem primeru lahko sedaj izračunamo stični kot, ki ga imenujemo "zadnji" (receding). Pri vzorcih, ki izkazujejo histerezo, poteka daljica GH zmeraj višje od daljice CD, medtem ko pri popolnem močenju med daljicama ni razlike. V praksi krivulja vzgona ni premica, ampak pride v začetku potapljanja ploščice do odklonov, ki so posledica neravnih robov in neenakomerne gostote spodnjega dela ploščice (slika 14).



Slika 15: Izbira točk za določanje sprednjega stičnega kota.

Za izračun stičnega kota lahko tako uporabimo regresijsko krivuljo, ki upošteva začetne točke poti (slika 15a) ali regresijsko krivuljo, ki upošteva končne točke poti pri potapljanju ploščice (slika 15b). Dimenzije ploščice merimo z mikrometrom, čeprav je površina hrapava in je pravi obseg ploščice praviloma večji.

Metoda je avtomatizirana, atmosfera nad vzorcem ne vpliva na rezultat, dinamičnim učinkom pa se lahko izognemo s spremljanjem časovne odvisnosti sile. Omejitev metode je stiskanje ploščic, ki lahko spremeni lastnosti površine.

### 3.4.3 Metoda pronicanja tekočine (Washburnova metoda)

Leta 1921 je Washburn razvil metodo, pri kateri je za merjenje stičnega kota praške uporabil v nespremenjeni obliki. Z vzorcem je napolnil stekleno cevko, skozi katero je potovalo topilo, odvisno od močljivosti praška, različno hitro (Slika 16). Pojav je opisal z enačbo:

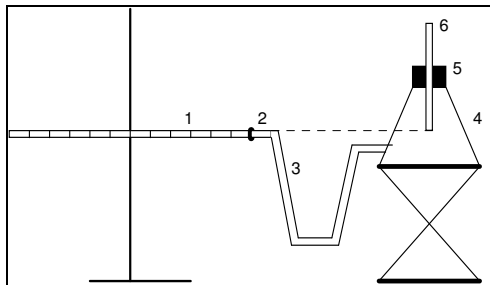
$$l^2 = \frac{r\gamma \cos\theta t}{2\eta}$$

$r$ =povprečen radij kapilar

$l$ =razdalja, ki jo prepotuje fronta tekočine v času  $t$

$\eta$ =viskoznost tekočine

$\gamma$ =površinska napetost tekočine



- 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

Slika 16: Shema Washburnove naprave

Nekateri avtorji ugotavljajo, da tekočina v vzorec ne potuje kontinuirano, ampak preskakuje, kar je posledica različnih kapilarnih tlakov vzdolž nehomogenega vzorca. Pri pogoju, da vzorce pripravimo na enak način in je povprečen radij kapilar enak, lahko primerjamo hitrosti potovanja dveh ali več tekočin. Če uporabimo tekočino, ki prašek popolnoma moči ( $\cos\theta=1$ ) kot referenco, lahko stični kot tekočine, ki prašek moči slabše, izračunamo po naslednji enačbi:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_1 \eta_2 k_2}{\gamma_2 \eta_1 k_1}$$

$k$ =naklon premice  $l^2(t)$ ,

$\gamma_1$ =površinska napetost tekočine

$t$ =čas,

$\eta$ =viskoznost.

Pri tem je največja težava najti tekočino, ki vzorec popolnoma moči. To storimo tako, da rezultate za vrednosti  $\cos\theta$  v diagramu  $\cos\theta$  ( $\gamma_1$ ) ekstrapoliramo na vrednost  $\cos\theta=1$  in odčitamo  $\gamma_1$ . Težava je v tem, da različna organska topila v diagramu ne tvorijo premice oziroma, da binarni sistemi alkohol-voda tvorijo premice z različnimi smernimi koeficienti. Zaradi hidrofobnosti praškov pogosto voda v vzorec ne pronica. V takšnem primeru avtorji uporabljajo mešanice etanola in vode ter rezultate ekstrapolirajo na čisto vodo. Takšno merjenje je lahko neustrezno, ker se fazi lahko med merjenjem ločujeta, prav tako po Raultovem zakonu parna faza vsebuje več etanola, kar prav tako vpliva na hitrost pronicanja. Kljub teoretičnim pomanjkljivostim se je ta metoda pokazala kot primerna za relativno primerjavo močenja različnih vzorcev s slabo močljivimi tekočinami.



### 3.5 POVRŠINSKA ENERGIJA TRDNIH SNOVI

Tekočina se pri povečanju površine elastično deformira, kar pomeni, da se molekule razporedijo tako, da ohranijo enakomerno gostoto. Pri povečanju površine trdne snovi pa pride do plastične deformacije, in sicer zato, ker se molekule ne morejo gibati k površini. Posledica je povečana razdalja med molekulami na površini in spremenjena energija površine. Čeprav molekule trdne snovi težijo k vzpostavitvi ravnotežja, se to dogaja v primerjavi s tekočino zelo počasi. Poleg kemijske sestave vpliva na površinsko energijo določene trdne snovi predvsem njena "zgodovina", oziroma pogoji, ki jim je bila predhodno izpostavljena. Tako bo imela kristalinična oblika vedno nižjo površinsko energijo od amorfnе oblike iste snovi. Značilnost molekul v amorfni obliki sta njihova neurejenost in višja energija, ki smo jo v postopku, s katerim smo amorfnо obliko pridobili, "dodali". V farmaciji izkoriščamo ta pojav za povečevanje topnosti (metastabilna topnost) in hitrosti raztapljanja.

Vse snovi vstopajo v interakcije z okoljem s svojimi površinami, zato nam je njihovo pravilno vrednotenje (posebej pri praških) lahko v pomoč pri reševanju številnih težav v farmacevtski tehnologiji. V tehnoloških procesih proizvodnje zdravil ugotavljamo, da se praški obnašajo zelo različno, odvisno od prisotnosti različnih nečistot, porazdelitve velikosti delcev, oblike kristalov, polimorfizma, stopnje kristaliničnosti, stopnje hidratacije itd.

Nekatere nečistote, ki so prisotne v prašku, so površinsko aktivne in spremenijo lastnosti površine, ker se nahajajo v večji koncentraciji na površini kot v notranjosti delcev. Pri mehanski obdelavi trdnih površin z mletjem in mešanjem lahko pride do spremenjene orientacije funkcionalnih skupin v prostoru samo na površini delcev, ne pa tudi v njihovi notranjosti. Poznavanje lastnosti površine je pomembno v mnogih farmacevtskih postopkih:

- mešanje praškov,
- vlažno granuliranje,
- oblaganje tablet,
- razpad tablet,
- raztapljanje,
- dispergiranje trdnih snovi v tekočini,
- stiskanje praškov itd.

Površinsko napetost čiste kapljevine lahko izmerimo neposredno npr. s tenziometrom. Za merjenje površinske energije trdnih snovi pa je potrebna posredna metoda. Težave nastanejo zaradi nemobilnosti molekul v trdni snovi, pri prahovih pa dodatno zaradi heterogenosti materialov, prisotnosti različnih nečistot, različnih oblik kristalov in hrapave površine. Prahove zato stisnemo z visokim tlakom v ploščice z gladko ravno površino, na katerih merimo stični kot kapljic dveh tekočin z znano površinsko napetostjo. Merjenje stičnega kota tekočin z znano površinsko napetostjo na površini trdne snovi omogoča izračun površinske energije trdne snovi s pomočjo YOUNGOVE enačbe:

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \theta \quad (1)$$

$\theta$  = stični kot,

$\gamma_s$  = površinska energija trdne snovi,

$\gamma_l$  = površinska napetost tekočine,

$\gamma_{sl}$  = medfazna napetost med tekočo in trdno snovjo.

#### 3.5.1 Izračun polarnih in nepolarnih prispevkov k površinski energiji trdnih snovi

Leta 1964 je Fowkes razvil matematični model, s katero lahko izračunamo površinsko energijo trdnih snovi kot vsoto polarnega in nepolarnega prispevka.

Za izračun  $\gamma_s$  iz enačbe (1)  $\gamma_l$  in  $\theta$  lahko izmerimo, ne da pa se direktno izmeriti  $\gamma_{sl}$ . Medfazno prosto energijo  $\gamma_{sl}$  lahko izračunamo s poznavanjem individualnih prostih energij  $\gamma_s$  in  $\gamma_l$  ter s poznavanjem polarnih ( $\phi_p$ ) in nepolarnih interakcij ( $\phi_d$ ).

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

Prosta površinska (energija) napetost tekočine ali trdne snovi vsebuje prispevke polarnih in nepolarnih sil:

$$\gamma = \gamma_{d} + \gamma_{p} \quad (3)$$

Za izračun  $\phi_{d}$  in  $\phi_{p}$  uporabljamo Fowkesovo geometrijsko metodo:

$$\phi_{d} = \sqrt{\gamma_{sd} \times \gamma_{ld}} \quad (4)$$

$$\phi_{p} = \sqrt{\gamma_{sp} \times \gamma_{lp}} \quad (5)$$

$\gamma_{ld}$  = delež disperzijskih sil k površinski napetosti tekočine

$\gamma_{sd}$  = delež disperzijskih sil k površinski energiji trdne snovi

$\gamma_{lp}$  = delež polarnih sil k površinski napetosti tekočine

$\gamma_{sp}$  = delež polarnih sil k površinski energiji trdne snovi

in/ali Wujevo recipročno metodo:

$$\phi_{d} = \frac{2(\gamma_{sd} \times \gamma_{ld})}{\gamma_{sp} + \gamma_{lp}} \quad (6)$$

$$\phi_{p} = \frac{2(\gamma_{sp} \times \gamma_{lp})}{\gamma_{sd} + \gamma_{ld}} \quad (7)$$

Oba para enačb lahko uporabimo v enačbi (3) in dobimo izraza :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_{sd} \times \gamma_{ld}} - 2\sqrt{\gamma_{sp} \times \gamma_{lp}} \quad (8)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4(\gamma_{sd} \times \gamma_{ld})}{\gamma_{sd} + \gamma_{ld}} - \frac{4(\gamma_{sp} \times \gamma_{lp})}{\gamma_{sp} + \gamma_{lp}} \quad (9)$$

S kombinacijo enačb (1) in (8) ter (1) in (9) dobimo enačbi (10) in (11) za izračun  $\gamma_{sd}$  in  $\gamma_{sp}$  :

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2 \left[ \sqrt{\gamma_{ld} \times \gamma_{sd}} + \sqrt{\gamma_{lp} \times \gamma_{sp}} \right] \quad (10)$$

$$(b + c - a)\gamma_{sd}\gamma_{sp} + c(b - a)\gamma_{sd} + b(c - a)\gamma_{sp} - abc = 0 \quad (11)$$

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

$$b = \gamma_{ld}$$

$$c = \gamma_{lp}$$

V enačbah (10) in (11) se pojavita dve neznaniki  $\gamma_{sd}$  in  $\gamma_{sp}$ . Za izračun le teh je potrebno merjenje stičnega kota dveh tekočin na trdni snovi z znanima  $\gamma_{ld}$  in  $\gamma_{lp}$ .

## PRIMER

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.

	$\gamma_l$ /mN/m	$\gamma_{ld}$	$\gamma_{lp}$
VODA	72.8	21,8	51.0
ETILENGLIKOL	48.9	33.4	15.5

$\gamma_l$  = površinska napetost tekočine

$\gamma_{ld}$  = prispevek disperzijskih sil k površinski napetosti tekočine

$\gamma_{lp}$  = prispevek polarnih sil k površinski napetosti tekočine

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

UČINKOVINA	STIČNI KOT (°)		$\gamma_{sd}$	$\gamma_{sp}$	$\gamma_s$ mN/m	$P_o$
	VODA	ETILENGLIKOL				
OBLIKA A	31.9±0.9	21.8±1.2	19,2	42,7	61,9	69,0
OBLIKA B	18.8±0.7	14.6±0.7	19,4	49,1	68,5	72,0

$\gamma_s$  = prosta površinska energija trdne snovi

$P_o$  = odstotek polarnosti =  $(\gamma_{sp}/\gamma_s) * 100$

### 3.6.2 Teorija neaditivnih komponent k površinski energiji

V mnogih primerih se je metoda delitve površinske energije na polarne in nepolarne komponente pokazala za neustrezno. Nepolarne in polarne tekočine, ki imajo sicer enake površinske napetosti, na določeni trdni površini ne tvorijo vedno enakih stičnih kotov. Tekočine, ki tvorijo enake stične kote, nimajo vedno tudi enakih površinskih napetosti (stični kot vode in glicerola na nekaterih površinah je podoben, tabela 4). Prav tako lahko tekočine na različnih trdnih snoveh, ki imajo sicer enako površinsko energijo, tvorijo različni stični kot (tabela 5).

Tabela 4: Stični koti vode in glicerola na različnih trdnih površinah.

Trdna površina	Polarnost	Stični kot vode (°, $\gamma_l=72,8\text{mN/m}$ )	Stični kot glicerola (°, $\gamma_l=63,7\text{mN/m}$ )
teflon	nepolaren	118,0	101,0
lizozim (hidratirani)	monopolaren	0,0	9,0
lizozim (posušeni)	monopolaren	58,0	59,0
serumski albumin	monopolaren	63,5	59,5
dekstran T150	monopolaren	44,6	41,5
celulozni nitrat	monopolaren	56,0	51,0
celulozni acetat	monopolaren	53,7	52,0

Tabela 5: Stični koti vode na trdnih površinah s podobnimi površinskimi energijami (izračunamo z vodo in dijodometanom).

Trdna površina	$\gamma_s$	stični kot vode (°)
celulozni acetat	42,9	53,7
Polimetilmetakrilat	40,6	70,0
polietilenterftalat	40,6	81,0
polistiren	41,6	91,4

Težave pri uporabi modela, ki deli površinsko energijo na polarne in nepolarne Lifshitz-van der Waalsove (LW) prispevke, so posledica poenostavitve polarnih interakcij. Različne polarne snovi lahko opredelimo kot dipolarne, Lewisove kisline, Lewisove baze in snovi, ki tvorijo vodikove vezi. Slednje lahko delimo na proton donorje (kloroform), proton akceptorje (ketoni) in snovi, ki so lahko proton donorji ali proton akceptorji (voda). Podobno lahko delimo Lewisove kisline in Lewisove baze na bipolarne, monopolarne kot elektron donorske ali elektron akceptorske snovi. Tako se lahko dve monopolarni snovi istega tipa (npr. elektron donorja) odbijata. Monopolarne odbojne energije so značilno večje od nepolarnih interakcij in imajo pri obravnavi medfaz odločilen vpliv. Med dvema snovema lahko pride do naslednjih interakcij:

1. Nepolarna/nepolarna – interakcija med dvema snovema, kjer ni polarnih prispevkov.
2. Nepolarna/monopolarna – dve snovi reagirata le z nepolarnim področjem monopolarne snovi, ker nepolarna snov nima polarnih prispevkov.
3. Nepolarna/bipolarna – enako kod pod točko 2.
4. Monopolarna/monopolarna (istega tipa) – obe snovi sta samo elektron donorja ali samo elektron akceptorja – ti snovi ne izkazujejo polarnih interakcij, saj imata enak naboj in se odbijata.

5. Monopolarna/monopolarna (naspronega tipa) – ena od snovi je samo elektron donor, druga pa samo elektron akceptor. Pride do interakcij med nepolarnimi področji obeh snovi in polarnimi področji oziroma področji Lewisove baze in Lewisove kisline.
6. Monopolarna/bipolarna – pride do polarnih in nepolarnih interakcij
7. Bipolarna/bipolarna – pride do polarnih in nepolarnih interakcij.

Za matematični opis omenjenih interakcij velja, da so nepolarne in polarne komponente, ki prispevajo k površinski energiji, aditivne:

$$\gamma_i^- = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (12)$$

Niso pa aditivni konstitucijski parametri polarnih komponent (elektron donorski in elektron akceptorski).

Za večino primerov velja  $\gamma^+ \neq \gamma^-$ . Tako označujemo nekatere trdne snovi in tekočine, pri katerih prevladujejo  $\gamma^+$  ali  $\gamma^-$  kot monopolarne, preostale pa kot bipolarne. Pri monopolarnih snoveh je  $\gamma_i^{AB} = 0$ , ker velja:

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (13)$$

Youngova enačba (1) se tako spremeni v enačbo (14):

$$(1 + \cos \theta) \gamma_i^{tot} = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_i^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_i^+} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_i^-}) \quad (14)$$

Če za merjenje stičnega kota uporabimo tekočine z znanimi  $\gamma_l$ ,  $\gamma_l^{LW}$ ,  $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ , ostanejo tri enačbe s tremi neznankami, oziroma je za izračun proste površinske energije treba izmeriti stične kote treh tekočin s prej omenjenimi znanimi lastnostmi. Vrednosti prispevkov k površinski energiji različnih snovi so podani v tabeli 6.

Tabela 6: Vrednosti prispevkov k površinski energiji, izračunane na osnovi kislno-bazičnih prispevkov.

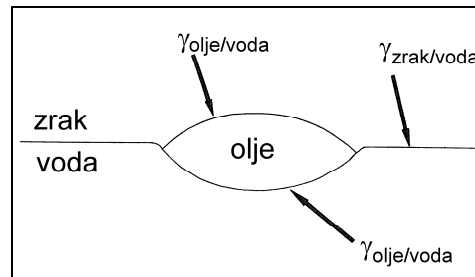
Spojina	$\gamma^{TOT}$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
pentan	16,1	16,1	0	0
heksan	18,4	18,4	0	0
heptan	20,1	20,1	0	0
oktan	21,6	21,6	0	0
dijodometan	58,0	58,0	0	0
etilenglikol	48,0	29,0	1,92	47,0
glicerol	64,0	34,0	3,92	57,4
ribosomska RNK	37,5	37,5	0	71
voda	72,8	21,8	25,5	25,5

Ker je veliko spojin negativno monopolarnih (npr. celulozni nitrat), je v preteklosti metoda, ki deli površinsko energijo le na polarne in nepolarne prispevke, njihove površinske lastnosti večinoma zadovoljivo opisovala. Zaradi elektron donorskega značaja lahko negativni monopoli vstopajo v interakcije z vodo, ki je elektron akceptor. Kadar obravnavamo polarnost površine kot Lewisovo kislino ali Lewisovo bazo, je lahko površina polarna kot elektron akceptor ali kot elektron donor. Monopolarne površine imajo tako le eno od teh lastnosti, kar pomeni, da izkazujejo polarne interakcije v prisotnosti polarne ali monopolarne površine nasprotnega tipa, ne pa tudi v prisotnosti polarne ali monopolarne površine istega tipa.

### 3.6 Koeficient razprostiranja

Nepolarna tekočina je lahko v vodi deloma topna ali netopna in se ob dodatku od vode loči tako, da nastaneta dve tekoči plasti z medfazo tekočina/tekočina. Lastnosti takšne medfaze so odvisne od

stopnje interakcij med obema tekočinama. Velikost interakcij je lahko takšna kot pri etanolu, ki se z vodo meša v vseh razmerjih in z vodo ne tvori medfaze, preko n-oktanola in vode, ki se ne mešata, vendar sta delno topna drug v drugem, do tekočin, ki so popolnoma netopne druga v drugi (voda-olje). Kapljica tekočine, ki jo damo na površino tekočine, se lahko popolnoma ali deloma raztopi, ali ostane netopna. V primeru netopnosti se kapljica na površini tekočine razlije ali pa oblikuje lečo (slika 17).



Slika 17: Kapljica olja na površini vode.

Stopnjo razlitja neke tekočine preko druge opisujemo s koeficientom razprostiranja, ki je enak razliki med adhezijskim in kohezijskim delom.

Kohezijsko delo je definirano kot reverzibilno delo, ki ga moramo vložiti za ločitev dveh enako velikih površin ( $1\text{cm}^2$ ) iste faze (naprimer tekočine s površinsko napetostjo  $\gamma_l$ ) in ga izračunamo z naslednjo enačbo (slika 18a):

$$W_c = 2\gamma_l$$

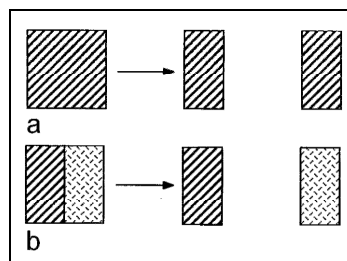
Adhezijsko delo  $W_a$  je reverzibilno delo, ki ga moramo vložiti za ločitev dveh enako velikih površin ( $1\text{cm}^2$ ) različnih faz ali snovi (naprimer trdne snovi in tekočine slika 18b) in ga izračunamo z naslednjo enačbo:

$$W_a = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{sl}$$

$\gamma_l$ =površinska napetost tekočine

$\gamma_s$ =površinska energija trdne snovi

$\gamma_{sl}$ =medfazna napetost tekočina/trdna snov



Slika 18: Shema kohezijskega (a) in adhezijskega dela (b).

Do razlitja kapljice tekočine pride tako takrat, ko je adhezijsko delo, ki je merilo za privlačne sile med dvema fazama oziroma snovema, večje od kohezijskega dela. V tem primeru zavzame koeficient razprostiranja ( $S_{12}$  - razlitje faze 1 čez fazo 2) pozitivno vrednost. Splošno lahko za dve fazi zapišemo:

$$S_{12} = W_{a12} - W_{c1} = (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) - 2\gamma_1 = \gamma_2 - (\gamma_{12} + \gamma_1)$$

Podobno je

$$S_{21} = \gamma_1 - (\gamma_{12} + \gamma_2)$$

Zanimiv je pojav, kjer pride ob dodatku kapljice neke tekočine na površino druge tekočine najprej do razlitja, čez nekaj časa pa do nastanka leče. Primer predstavlja dodatek kapljice heksanola ( $\gamma_v = 25\text{ mN/m}$ ) na površino vode ( $\gamma_v = 72\text{ mN/m}$ ). Kapljica heksanola se najprej razlije, ker je začetna medfazna napetost  $7\text{ mN/m}$ :

$$S = 72 - (7 + 25) = 40\text{ mN/m}$$

Čez čas se površinski napetosti tekočin spremenita, ker je heksanol deloma topen v vodi in obratno. Površinska napetost vode nasičene s heksanolom je 29 mN/m in površinska napetost heksanola nasičenega z vodo 25 mN/m. Vrednost koeficienta razprostiranja se spremeni:

$$S = 29 - (7 + 25) = -3 \text{ mN} / \text{ m}$$

V primeru organskih tekočin je tako začetni koeficient razprostiranja z vodo pozitiven ali negativen, končni ravnotežni koeficient razprostiranja pa negativen. Heksanol se razlije po površini vode, zato bi pričakovali, da bo heksanol nasičen z vodo bolj podoben vodi nasičeni s heksanolom in bo prav tako prišlo do razlitja. Voda nasičena s heksanolom izpodrine molekule heksanola na svojo površino. Molekule heksanola so na površini proti vodi orientirane s hidroksilnimi skupinami. Površina vode nasičena z heksanolom se zato zelo razlikuje od površine čiste vode saj so na površini alkilni obroči heksanola, prav tako pa ima vodna raztopina heksanola nižjo površinsko napetost. Heksanol se na vodi prekrti z alkilnimi obroči tako ne razlije. Pojav je posledica različnih orientacij delov istovrstnih molekul na površini in ga imenujemo "avtofobija".

### 3.6.1 Površinska prosta energija in mešanje praškov

Mešanje praškov je proces, ki ga uporabljamo v mnogih tehnoloških postopkih. Pri direktnem tabletiranju dodajamo praškom drsljivce za izboljšanje pretočnih lastnosti. Dobra pretočnost mase za tabletiranje je pomembna za enakomerno polnenje matric, oziroma za natančno odmerjanje. Dodajanje drsil lahko povzroči tudi neželjene učinke. Povzročijo lahko zmanjšanje trdnosti tablet in upočasnijo hitrost raztapljanja. Oba učinka sta povezana z razporeditvijo delcev drsila (npr. magnezijev stearat) čez delce učinkovine. Drsil lahko prekrije površino učinkovine tako, da so povezave med delci odvisne od lastnosti drsila. Pri tabletiranju so povezave med delci prekrtimi z magnezijevim stearatom šibke. Poleg tega so delci prekrti z megnezijevim stearatom ponavadi bolj hidrofobni od ostalih sestavin tabletna mase in je zato raztapljanje učinkovine upočasnjeno. Predpostavimo lahko, da je razprostiranje (razširjanje) drsila čez delce učinkovine odvisno od kohezijskih in adhezijskih povezav. V primeru mešanja skušamo preko koeficienta razprostiranja napovedati ali se bo drsil razprostrlo čez učinkovino in obratno. Za potrditev uporabnosti koeficienta razprostiranja, ki ga izračunamo na osnovi poznavanja proste površinske energije trdnih snovi lahko uporabimo barvilo (železov oksid) in empirično ugotavljamo ali barvilo prekrije bel prašek ali obratno. Poleg že opisane metode za izračun proste površinske energije trdnih snovi, lahko tudi za izračun koeficienta razprostiranja uporabimo Wujevo enačbo. Izračunamo lahko koeficient razprostiranja prve snovi čez drugo ( $S_{12}$  razprostiranje barvila čez bel prašek) in druge čez prvo ( $S_{21}$  razprostiranje belega praška čez barvilo):

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

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

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

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

$W_c$  = kohezijsko delo snovi 1 ali 2

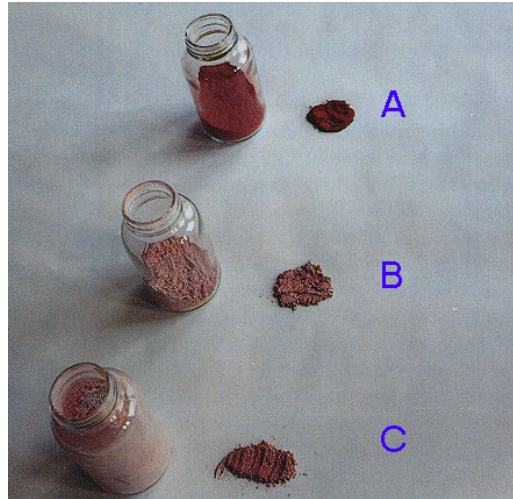
Pozitivna vrednost koeficienta razprostiranja prve snovi (1) čez drugo (2) pomeni, da se prva snov razrazprostire čez drugo oziroma, da je adhezija med obema snovema večja od kohezije prve snovi. Pri mešanju barvila z učinkovino lahko ločimo več tipov zmesi:

Tip A: adhezijeske interakcije so nižje od kohezijskih interakcij barvila in učinkovine. V tem primeru nastane zmes obeh komponent brez razprostiranja ene snovi čez drugo. Zmes bo imela enakomerno barvo.

Tip B: adhezijske interakcije so večje od kohezijskih interakcij učinkovine in manjše od kohezijskih interakcij barvila. Učinkovina se razprostire čez barvilo. Zmes je rahlo obarvana, ima lahko področja, ki so intenzivneje obarvana oziroma vsebuje obarvane madeže.

Tip C: adhezijske interakcije so nižje od kohezijskih interakcij učinkovine in večje od kohezijskih interakcij barvila. Zmes je obarvana. Opazimo lahko bele madeže učinkovine.

Vsak od naštetih tipov zmesi je prikazan na sliki 19:

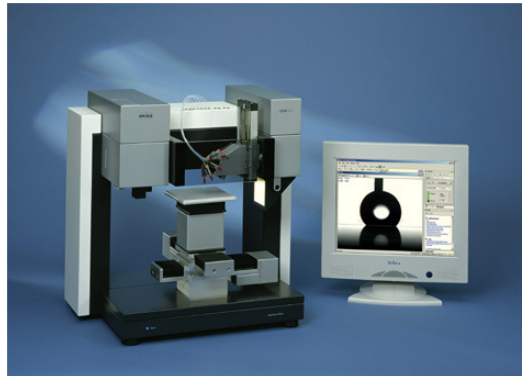


Slika 19: Fotografija fizikalnih zmesi:

- Železov oksid in mikrokristalinična celuloza. Zmes ima enakomerno barvo železovega oksida.
- Železov oksid in magnezijev stearat. Drsilo je prekrilo barvilo.
- Železov oksid in titanijev dioksid. Barvilo je prekrilo titanijev dioksid.

## NALOGE

- 1.) Z merilnikom stičnega kota ("Contact angle" metrom) določite stični kot vode in dijodometana 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 dijodometan.

	$\gamma_l$ /mN/m	$\gamma_{ld}$ /mN/m	$\gamma_{lp}$ /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.







Vaja JE NI priznana.

Datum:

Pregledal: