

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ*

**Мікрогетерогенні системи**  
(Частина 2)

**Білінгвальний навчально-методичний посібник**

Запоріжжя-2016

**УДК 544.77(072)**

**ББК 24.6я7**

**М59**

**Автори:**

Каплаушенко А. Г., Пряхін О. Р., Варинський Б. О., Юрченко І. О.,  
Щербак М. О.

**Рецензенти:**

**Парченко В. В.**, професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії  
Запорізького державного медичного університету, д. фарм. н..

**Гладишев В. В.**, зав. кафедри технології ліків Запорізького державного  
медичного університету, д.фарм.н..

**Мікрогетерогенні системи (Частина 2):** навчально-методичний  
посібник / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. –  
Запоріжжя, 2016. – 97 с.

**Authors:**

Kaplaushenko A. G., Pryakhin O. R., Varinskiy B. A., Iurchenko I. A.,  
Shcherbak M. A.

**Reviewers:**

**Parchenko V. V.**, Dr.hab., Professor of the Department of Toxicology and  
Inorganic Chemistry, Zaporozhye State Medical University;

**Gladyshev V. V.**, Dr.hab, Professor, Head of the Department of Medicinal  
Preparations Technology, Zaporozhye State Medical University.

**Microheterogeneous systems (Part 2) :** teaching and methodical manual / A.  
G. Kaplaushenko, O. R. Pryakhin, B. A. Varinskiy [et al.]. – Zaporozhye, 2016. –  
97 p.

Навчальний посібник розглянуто та затверджено:

Цикловою методичною комісією з фармацевтичних дисциплін

(протокол №\_\_ від \_\_\_\_\_р.),

Центральною методичною радою ЗДМУ

(протокол №\_\_ від \_\_\_\_\_р.)

## ЗМІСТ

1. Ліофільні системи. колоїдні поверхнево-активні речовини.....	4
2. Драглі та студні .....	60
3. Література.....	96

## ЛІОФІЛЬНІ СИСТЕМИ. КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Переважна більшість золів є гетерогенними і термодинамічнонерівноважними системами. Проте існують системи, які в одних умовах можуть бути істинними розчинами, а в інших стають золями, структурованими рідинами або навіть драглями. Такі системи зворотні і термодинамічно рівноважні: *істинний розчин ↔ золь ↔ драгель*.

Для того, щоб стався перехід з одного стану в інший, необхідно змінити концентрацію розчину, температуру, рН або ввести в систему електроліт. Змінюючи умови існування системи, можна отримувати або істинні розчини з молекулярною мірою дисперсності, або гетерогенні, частки яких є агрегатами, що складаються з багатьох молекул. Такі частки, подібно електронейтральним часткам в гідрофобних системах, називають міцелами. Проте на відміну від міцел в золях вони термодинамічно стабільні і не змінюються до тих пір, поки під дією зовнішніх чинників не зміститься рівновага, в якій знаходилася система. Стійкість міцел характеризується швидкістю дисоціації, тобто середнім часом перебування молекули в міцелі.

До систем, в яких спостерігаються оборотні переходи подібного роду, відносяться водні розчини багатьох ПАР, наприклад, мила і милоподібні речовини, а також розчини танинів (дубільних речовин) і деяких барвників. Ці розчини, якщо в них містяться частки, що складаються з великого числа молекул, з повним правом можна віднести до *ліофільних систем*.

Раніше речовини, що дають такі розчини, називали *напівколоїдами* (чи *семіколоїдами*). Проте цей термін не можна визнати вдалим.

Оскільки мило є найбільш типовим міцелярним колоїдом і широко застосовується в техніці і побуті, властивості міцелярних ПАР розглянемо, головним чином, на прикладі таких систем.

## LYOPHILIC SYSTEM. COLLOID SURFACTANTS

The majority sols are heterogeneous and thermodynamically non-equilibrium systems. However, there are systems that in some circumstances may be true solutions, while others are zol, structured fluids or even jelly. These systems are reversible and thermodynamic equilibrium: *true solution* ↔ *zol* ↔ *drahl true*.

To there was a transition from one state to another, you must change the concentration of the solution, temperature, pH or type in the electrolyte. By varying the conditions of life of the system, or you can get the true solution with a molecular dispersion measure, or heterogeneous, which is the proportion of units, consisting of many molecules. These particles electrically like particles in hydrophobic systems, called micelles. However, unlike in the micelles are thermodynamically stable sols and they do not change as long as under the influence of external factors not shift the equilibrium in which the system was. The stability of micelles characterized dissociation rate, ie the average time spent molecule in a micelle.

To systems in which there are reversible transitions of this kind include aqueous solutions of many surfactants, such as soaps and mylopidibni substances and solutions tannins (dubilnyh substances) and some dyes. These solutions, if they contain particles consisting of a large number of molecules can be rightfully attributed to *the lyophilic systems*.

Earlier substances that give these solutions, called *napivkoloyidamy* (or *semikoloyidamy*). However, this term can not be considered successful.

Because soap is the most typical micellar colloid and is widely used in engineering and life properties of micellar surfactant consider mainly as an example of such systems.

## ***Основні поняття і класифікація мицелярних ПАР***

Мицелярний ПАР характеризуються, подібно до усіх ПАР, малою істинною розчинністю і здатністю знижувати міжфазне натягнення в розбавлених розчинах внаслідок адсорбції і орієнтації молекул на поверхні розподілу. Проте разом з цим при деякій концентрації - критичній концентрації мицело утворювання (ККМ) - в розчині починають утворюватися агрегати молекул - мицели, внаслідок чого загальна розчинність ПАР, обумовлена утворюванням разом з істинним також і колоїдного розчину, різко збільшується, тоді як молекулярна розчинність залишається незмінною і рівною ККМ.

Для того, щоб ПАР була здатна утворювати мицели, вона повинна задовольняти двом вимогам - з одного боку, мати досить великий вуглеводневий радикал, що знижує розчинність у воді, а, з іншої - мати досить сильну полярну групу, сприяючій його *розчинності*. Цій вимозі задовольняють не усі ПАР. Наприклад, для гомологічного ряду аліфатичних спиртів мицелоутворювання зовсім не характерно. При цьому для з'єднань з числом вуглецевих атомів менше семи мицелоутворюванню заважає мала довжина вуглеводневого радикала, а для більш високих гомологів - порівняно низька гідрофільність полярної групи. Відомо також, що для багатьох мицелярних ПАР, наприклад, для оксиетильованих спиртів, незалежно від числа оксиетиленових груп, тобто від полярності гідрофільної частини молекули, мицелоутворювання стає можливим лише при довжині вуглеводневого радикала, що перевищує 7-8 вуглецевих атомів.

Мімицелярних ПАР відповідно до особливостей будови їх молекул підрозділяються на наступні групи:

1. *Аніонні ПАР* диссоціюють у воді, утворюючи негативно заряджені поверхнево-активні іони. При адсорбції таких ПАР поверхня набуває негативний заряд. Найважливішими представниками цієї групи ПАР мицел є *мило і солі сульфокислот*.

## Concepts and classification micellar SAS

Micellar surfactants are characterized, like all surfactants true low solubility and ability to reduce interfacial tension in dilute solutions because of adsorption and orientation of the molecules on the surface distribution. But with it at some concentration - critical micelle concentration produce a (CCM) - a solution begin to form aggregates of molecules - micelles, resulting in total surfactant solubility due to produce a with a true colloidal solution also dramatically increased, whereas the solubility of molecular unchanged and equal CCM.

To SAS was able to form micelles, it must satisfy two requirements - on the one hand, have a very large hydrocarbon radical, which reduces the solubility in water and, on the other - have a very strong polar group, contributing to its solubility. This requirement does not satisfy all of South Africa. For example, the homologous series of aliphatic alcohols mitseloutvoryuvannya not typical. Thus for connections with the number of carbon atoms less than seven mitseloutvoryuvannyu prevents small length of the hydrocarbon radical, and for higher homologues - relatively low hydrophilic polar groups. We also know that many of micellar surfactants, such as for oxyethylated alcohol, regardless of the number oksyetylenovyh groups, ie the polarity of hydrophilic molecules mitseloutvoryuvannya is possible only when the length of the hydrocarbon radical exceeding 7-8 carbon atoms.

Micellar SAS under the structural features of molecules are divided into the following groups:

1. *Anionic* surfactants dissociate in water to form a negatively charged surface-active ions. When the adsorption of surfactant surface becomes negatively charged. The most important representatives of this group surfactant micelles are *cute* and *sulfonic acid salts*.

Звичайне мило є сіллю насичених і деяких ненасичених карбонових кислот. Колоїдні властивості проявляються тільки у солей тих жирних кислот, у яких число вуглецевих атомів не менше 10 і не більше 22. Солі низькомолекулярних жирних кислот занадто добре розчинні у воді, щоб проявляти вказані властивості в помітному ступені. Солі жирних кислот з числом вуглецевих атомів більше 22 практично нерозчинні у воді.

Для технічних цілей найбільше значення має натрієве мило

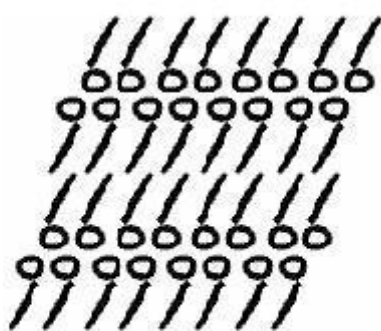


Рис. 5.1 Схематична будова кристала олеата натрію

пальмітинової ( $C_{15}H_{31}COONa$ ), стеаринової ( $C_{17}H_{35}COONa$ ) і ненасиченої олеїнової ( $C_{17}H_{33}COONa$ ) кислот, що отримуються у великих кількостях з тваринних жирів. Мила з дво- і трьохвалентними катіонами ( $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Al$ -) нерозчинні у воді, але утворюють колоїдні системи у вуглеводневих середовищах. Вони використовуються в

консистентних мастилах на мінеральній олії, а також для стабілізації емульсій 2-го роду.

Звичайне продажне мило містить велику кількість води, домішки різних речовин, у тому числі і електролітів. Чисте мило можна виділити з розчинів в кристалічному виді. Кристали мила, як показав рентгенографічний аналіз, мають шарувату будову, причому молекули у бімолекулярних шарах звернені один до одного неполярними кінцями (мал. 1.1). При цьому молекули, зазвичай, розташовані під певним кутом до площини, в якій лежать полярні групи.

Миючу дію мають не лише солі жирних кислот, але і солі нафтових кислот. Ці солі містяться в милонафто- продукті, що отримується при очищенні гасу і солярової олії.

До колоїдних ПАР, таких, що містять в якості активної групи *сульфо-групу*, слід, в першу чергу, віднести солі високомолекулярних сульфокислот загальної будови  $C_nH_{2n+1}SO_3M$  - алкілсульфонати або  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ - алкіларилсульфонати (де  $M - Na^+, K^+, NH_4^+$ ).



Normal soap is a salt of saturated and unsaturated carboxylic acids some. Colloidal properties are manifested only in salts of fatty acids, in which the number of carbon atoms of not less than 10 nor more than 22 low-salt of fatty acids too readily soluble in water to show these properties in a marked degree. The salts of fatty acids with the number of carbon atoms over 22 practically insoluble in water.

For technical purposes most important sodium soap of *palmitic* ( $C_{15}H_{31}COONa$ ),

*stearic* ( $C_{17}H_{35}COONa$ ) and *unsaturated*

*oleic* ( $C_{17}H_{33}COONa$ ) acids obtained

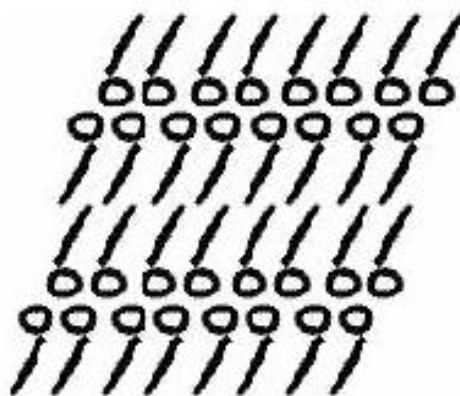
in large amounts of animal fats.

Sweetheart of two- and trivalent

cations (*Ca*, *Mg*, *Al*-) insoluble in

water, but form a colloidal system in

hydrocarbon environments. They are



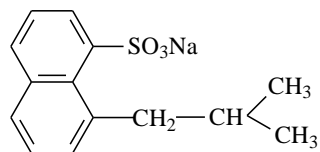
used in grease on mineral oil and to stabilize emulsions 2nd race.

Average corrupt soap contains a large amount of water impurities of various substances, including electrolytes. Clean soap can be separated from the solution in crystalline form. Crystals soap, as shown by X-ray analysis, have a layered structure, and molecules in bimolecular layers facing each other nonpolar ends (Fig. 1). This molecule is usually located at a certain angle to the plane, which are polar groups.

Cleaning action are not only salts of fatty acids, but also salts of naphthenic acids. These salts are in mylonafto- product obtained by purification of kerosene and oil solyarovoyi.

By colloidal surfactant such containing as an active group sulfo group should, first of all, include salts of high-sulfonic common structure  $C_nH_{2n+1}SO_3M^-$  alkyl or  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M^-$  alkylarylsulfonates (where  $M^- Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ).

Сюди ж відносяться солі алкілзамещенныхнафталінсульфокислот, наприклад, натрієва сіль ізо-бутілнафталінсульфокислоти:



Сполуки останнього типу в техніці називають *некалями*.

В якості ПАР нині широко застосовують сульфоефіри вищих спиртів, а також їх солі  $C_nH_{2n+1}-O-SO_3M$ .

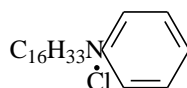
Оскільки сульфокислоти є сильними кислотами, не лише їх солі з одновалентними катіонами, а також і самі сульфокислоти досить добре розчинні у воді і утворюють водні розчини з усіма характерними властивостями "мильних" розчинів. Це є важливою перевагою сульфомил перед звичайним милом, оскільки дозволяє застосовувати їх в жорсткій воді і навіть в кислому середовищі.

2. *Катіонні ПАР*, дисоціюючи у воді, утворюють поверхнево-активні катіони. З розчинів таких ПАР поверхнею адсорбуються катіони, заряджаючи її позитивно. У багатьох випадках це має практичний інтерес. Так, позитивно заряджені частки дисперсної фази, стабілізовані такими ПАР, вибірково поглинаються(зв'язуються) з просочувальної ванни негативно зарядженим рослинним волокном набагато більш інтенсивно і повно, чим негативно заряджені частки, стабілізовані аніонними ПАР.

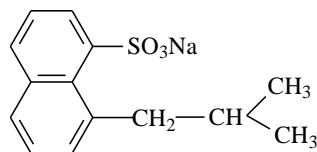
До катіонних ПАР відносяться:

а) солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних і ароматичних амінів. Прикладом таких ПАР може служити октодециламонію хлорид:  $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ .

Іншим прикладом таких колоїдних ПАР є пирідинові сполуки, заміщені у атома азоту, наприклад, цетілпирідиній хлорид.



This also includes the salts of alkyl-substituted naphthalenesulfonic acids, for example, sodium iso-butyl naphthalene sulfonate:



Compounds of the latter type in the technique called *nekalyamy*.

As SAS is now widely used sulfonated higher alcohols and their salts  $S_nN_{2n}^+ I^- SO_3M$ .

Since sulfonic acid is a strong acid, not only their salts with monovalent cations, and sulfonic acids themselves quite readily soluble in water to form aqueous solutions with all the characteristics of "soap" solutions. This is an important advantage over conventional sulfonated soap because it allows them to use in hard water and even in an acidic environment.

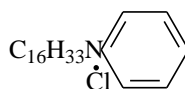
2. *Cationic surfactants*, dissociate in water, forming a surface-active cations. With solutions of surface adsorbed surfactant cations, charging it positively. In many cases, this has a practical interest. Yes, positively charged particles dispersed phase stabilized following South Africa, selectively adsorbed (bound) with impregnating bath negatively charged plant fiber is much more intense and full, the negatively charged particles stabilized anionic surfactants.

By cationic surfactants include:

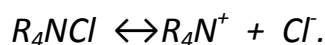
a) salts of primary, secondary and tertiary aliphatic and aromatic amines.

Examples of such surfactants may be octadecyltrimethylammonium chloride:  $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ .

Another example of colloidal surfactant is pyridinium compounds substituted at the nitrogen atom, for example, tetylpyridinium chloride.



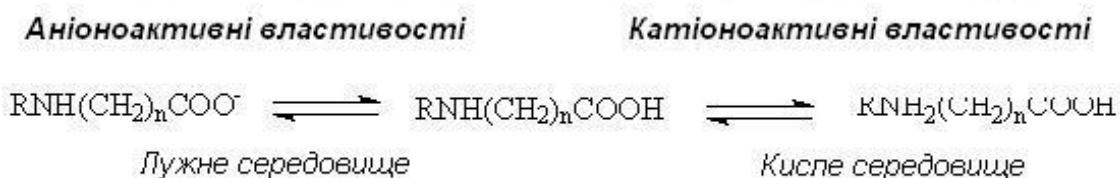
б) солі алкілзаміщених амонієвих основ, наприклад, цетилтриметиламонію хлорид:  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$ . Усі ці речовини у воді розпадаються на аніони Cl<sup>-</sup> і катіони відповідно:



Одночасна присутність в розчині катіонних і аніонних ПАР зазвичай неможлива, оскільки в такому розчині з великого катіона і аніона утворюється дуже слабодисоційована сіль з великою молекулярною масою, практично нерозчинна у воді.

Катіонні ПАР - найбільш токсичні і найменш біологічно нестійкі з усіх ПАР; їх часто використовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезінфікуючі речовини, інгібітори корозії.

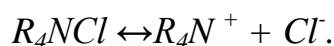
3. *Амфолітні ПАР* містять дві функціональні групи, одна з яких має кислотний, а інша основний характер, наприклад, карбоксильну і аміногрупу. Залежно від рН середовища амфолітні ПАР проявляють аніоноактивні або катіоноактивні властивості:



4. *Неіоногенні ПАР (НПАР)*. Це - речовини, молекули яких не здатні до дисоціації. Дифільні молекули таких ПАР зазвичай складаються з довгого вуглеводневого ланцюжка з декількома полярними, але неіоногенними групами на кінці, що обумовлюють розчинність цих речовин. Такими групами зазвичай є гідроксильні або ефірні групи. Методи їх отримання ґрунтуються на реакції приєднання етиленоксиду до спиртів, амінів, карбонових кислот, алкілфенолам і іншими сполуками.

Наприклад, оксиетильовані алкілспирти синтезують по реакції:

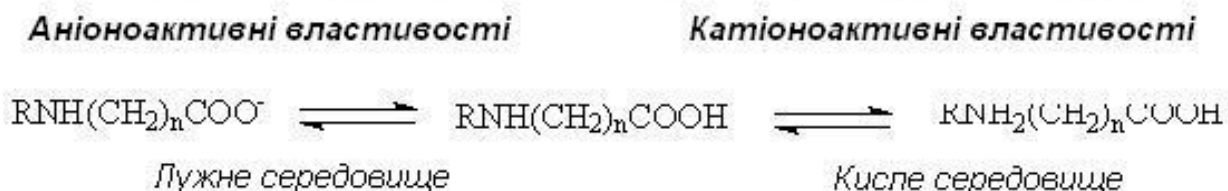
b) ammonium salts alkylsubstituted bases, such as chloride tsetyltrimethylamonyyu:  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$ . All of these substances in the water fall anions Cl<sup>-</sup> and cations, respectively:



The simultaneous presence in solution of cationic and anionic surfactants is usually not possible, because the solution of a large cation and anion formed a slabodysotsiyovana salt of high molecular weight, practically insoluble in water.

Cationic surfactants - the most toxic and least biologically unstable in all of South Africa; they are often used as a bactericide, fungicide, disinfectants, corrosion inhibitors.

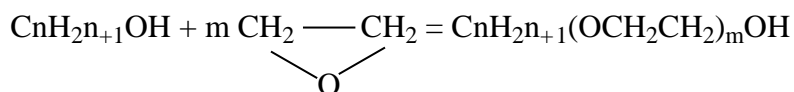
3. *Amfolitni surfactants* containing two functional groups, one of which is acidic, the other main character, such as carboxyl and amino group. Depending on the pH amfolitni South Africa show anionaktyvni or kationaktyvnivlastyvoli:



4. *Nonionic surfactant* (NPAR). This - the substance whose molecules are not capable of dissociation. Dyfilni molecules such pairs usually consist of long hydrocarbon chains with multiple polar, non-ionic groups but at the end, which determine the solubility of these substances. These groups are usually hydroxyl or ether groups. Methods for obtaining them are based on the addition reaction of ethylene oxide to alcohols, amines, carboxylic acids, alkylphenols and other compounds.

For example, oksyetylovani alkilspyrty synthesized by the reaction:

Перспективними є оксиетильовані жирні кислоти  $RCOO(CH_2CH_2O)_mH$ . Радикал R може містити від 6 до 18 вуглецевих атомів, а n може змінюватися від декількох одиниць до ста.



Схематично молекули НПАВ означають таким чином:



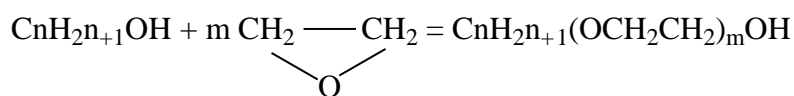
Рис.5.2 Схема неіоногенного ПАВ

Оксиетиленовий ланцюг має деяку гідрофільність внаслідок взаємодії ефірного атома кисню з молекулами води. Разом з гидратнозв'язаною водою оксиетиленовий ланцюг, який має достатню довжину і утворює в розчині клубки, зв'язує воду також і за рахунок ефекту ентропії. Тому продукти приєднання, починаючи з деякого певного числа оксиетиленових груп, яке залежить від молекулярної маси і будови гідрофобної частини молекули, набувають розчинність у воді.

Істотною перевагою оксиетильованих ПАВ є можливість при їх синтезі регулювати гідрофільність шляхом зміни не лише числа атомів вуглецю в гідрофобному ланцюзі, але і числа оксиетиленових груп. Завдяки цьому можна отримувати речовини із заздалегідь вибраними властивостями, розрахованими на конкретну сферу застосування. Іншою особливістю цих речовин є те, що вони не утворюють солі і тому добре розчинні у жорсткій воді. Крім того, НПАВ можуть бути використані у поєднанні з іоногенними ПАВ. Адсорбція НПАВ з водних розчинів перетворює гідрофобні поверхні на гідрофільні.

До недоліків цих ПАВ відноситься повільне розкладання через наявності в їх складі ароматичного радикала і, як наслідок, накопичення, їх в об'єктах довкілля. НПАВ з алкільними радикалами здатні біологічно розкладатися досить повно і швидко.

Perspective oxyetylated fatty acids  $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{H}$ . Radykal R can contain from 6 to 18 carbon atoms, and n can vary from a few to a hundred units.



Schematically molecules NPAV mean as follows:



Рис.5.2 Схема неіоногенного ПАВ

Oxylated chain has some hydrophilicity due to the interaction of ether oxygen atom of the water molecules. However hydratnozv'yazanoyu water oksyetylenovyy chain having sufficient length to form a solution tangles, binds water and also due to the effect of entropy. Therefore, joining products, starting from some certain number oksyetylenovyh groups, depending on the molecular weight and structure of hydrophobic molecules become soluble in water.

A significant advantage oxyethylated South Africa is an opportunity for them to regulate the synthesis of hydrophilic by changing not only the number of carbon atoms in the hydrophobic chain, but the number oksyetylenovyh groups. This allows you to get a pre-selected material properties, designed for a specific scope. Another feature of these compounds is that they do not form salts and therefore readily soluble in hard water. In addition, NPAR can be used in conjunction with ionohennymyPAR. Adsorption from aqueous solutions NPAR turns hydrophobic surface to hydrophilic.

The disadvantages of these surfactants include slow decomposition due to the presence in their composition aromatic radical and, as a result, accumulation of objects in the environment. NSAS of alkyl radicals are able to biologically decompose sufficiently quickly.

Поведінка ПАР в розчинах значною мірою залежить від природи розчинника - середовища. Залежно від середовища одна і та ж речовина може поводитися по-різному. Наприклад, йодид тетрапентиламонію у воді і ацетоні дисоціює на іони, в хлороформі асоціює, а в  $\text{CCl}_4$  утворює колоїдний розчин. Зазвичай властивості ПАР характеризують по відношенню до води.

### ***Стан ПАР в розчині***

*Істинні розчини ПАР.* Істинна розчинність ПАР обумовлена, головним чином, збільшенням ентропії при розчиненні і у меншій мірі ентальпійної складової, тобто взаємодією з молекулами води. Для іоногенних ПАР характерна дисоціація у водних розчинах, завдяки чому ентропія їх розчинення значна. НПАР не дисоціюють і слабкіше взаємодіють з водою, тому їх розчинність значно менше при тій же довжині вуглеводневого радикала. Частіше розчинення ПАР супроводжується поглинанням теплоти ( $\Delta H > 0$ ), тому їх розчинність збільшується з підвищенням температури. Максимально можлива концентрація, при якій колоїдні ПАР ще знаходяться в неасоційованому стані, тобто ККМ, невелика і змінюється в межах  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л.

*Міцелярні системи.* Вище ККМ у водних розчинах ПАР починається агрегація молекул, і утворюються міцели. Розчин переходить в колоїдну систему. Розчини колоїдних ПАР є класичним прикладом ліофільних гетерогенних систем - рівноважних систем, що мимоволі утворюються, з мінімумом енергії Гіббса, незважаючи на величезну міжфазну поверхню.

Під міцелою ПАВ розуміють асоціатдифільних молекул, ліофільні групи яких звернені до відповідного розчинника, а ліофобні групи з'єднуються один з одним, утворюючи ядро міцели.

Головною причиною виникнення у водних розчинах агрегатів з вуглеводневих ланцюгів є когезійні сили між молекулами води, які більше, ніж взаємне тяжіння молекул води і вуглеводневих ланцюгів. Молекули води як би "витісняють" вуглеводневі ланцюги з розчину, що супроводжується зменшенням ентальпії системи.



The behavior of surfactants in solution is largely dependent on the solvent nature - environment. Depending on the environment is the same substance may behave differently. For example, tetrapentylamonyyu iodide in water and acetone dissociates into ions in chloroform associates, and CCl<sub>4</sub> forms a colloidal solution. Usually characterize properties of surfactants to water.

### **State of surfactant in solution**

True solutions of surfactants. The true solubility South Africa due mainly entropy increase the dissolution and less entalpiynoyi component, ie the interaction with water molecules. For ionic surfactants characterized by dissociation in aqueous solutions, so that the entropy of dissolution significant. NPAR not dissociate and weaker interact with water because their solubility is much less for the same length of the hydrocarbon radical. Most dissolution South Africa accompanied by absorption of heat (Knight shift > 0) because their solubility increases with increasing temperature. The maximum concentration at which colloidal South Africa still in non-associated condition that CCM is small and varies  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mol / L.

Micellar system. Above the CMC in aqueous surfactant begins aggregation of molecules and form micelles. The solution was transferred to a colloidal system. Colloidal solutions of South Africa is a classic example of lyophilic heterogeneous systems - equilibrium systems that spontaneously formed, with a minimum Gibbs energy, despite the huge interfacial surface.

When surfactant micelles understand asotsiatdyfilnyh molecules lyophilic groups are converted to the appropriate solvent and lyophobic groups are connected to each other, forming the core of the micelles.

The main cause of aggregates in aqueous solutions of hydrocarbon chains yekoheziyni forces between water molecules that are larger than the mutual attraction of water molecules and hydrocarbon chains. Water molecules as a "crowd out" hydrocarbon chains of the solution, which is accompanied by a decrease in the enthalpy of the system.

Утворенню міцели перешкоджають сили взаємного відштовхування гідрофільних частин молекул ПАР. Для іонних ПАР це відштовхування обумовлене електростатичною взаємодією однойменно заряджених іоногенних груп, для НПАР - осмотичними силами, які виникають через підвищення концентрації оксиетиленових ланцюгів в периферичній частині міцели. Крім того, утворенню міцел перешкоджає падіння ентропії із-за зростання при агрегації впорядкованості системи. Зростання енергії відштовхування полярних груп і падіння ентропії компенсують спад енергій системи при агрегації вуглеводневих ланцюгів і призводять до встановлення рівноважних значень ККМ і розміру міцел.

Число молекул, що становлять міцелу, називають *числом асоціації*, а загальну суму молярних мас молекул в міцелі, або додаток маси міцели на число Авогадро - *масою міцели*. Оборотноість ліофільних систем міцел полягає в тому, що при розбавленні розчинів міцели розпадаються на молекули або іони і система переходить в істинний розчин.

Ізотерми поверхневого натягу колоїдних ПАР відрізняються від ізотерм істинно розчинних ПАР різкішим пониженням  $\sigma$  зі збільшенням концентрації і наявністю зламу на ізотермі в області надзвичайно малих концентрацій, що відповідають істинній розчинності, вище за яких поверхневий натяг залишається практично постійним. Концентрація в точці зламу відповідає ККМ, вище за яку в розчині мимоволі протікають процеси утворення міцел, і істинний розчин переходить у золь.

Поверхневу активністьміцелярних ПАР можна оцінити через ККМ за допомогою співвідношень

$$\text{для НПАР:} \quad g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}) / \text{ККМ} \quad (1.1)$$

$$\text{для ИПАР:} \quad g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}) / \text{ККМ}' \quad (1.2)$$

The formation of micelles prevent the forces of mutual repulsion hydrophilic parts of surfactant molecules. For ionic surfactant is repulsive electrostatic interaction caused by the eponymous charged ionic groups, NPAR - osmotic forces that arise from the increased concentration oksyetylenovyh circuits in the peripheral part of the micelles. In addition, the formation of micelles prevent falling entropy due to increase in aggregation ordering system. Rising energy repulsion polar groups and fall entropy offset the decline in the energy system aggregation hydrocarbon chains and lead to the establishment of equilibrium values of CMC and micelle size.

The number of molecules that make up the mycelium, called the number of the association and the total amount of molar mass molecules in micelles or micellar mass addition to Avogadro's number - the mass of the micelle. Turnover of lyophilic micelles is that when diluted solutions of micelles break down into molecules or ions and the system goes into true solution.

Surface tension isotherms of surfactants differ from colloidal isotherms truly soluble surfactant sharper decrease in  $\sigma$  with increasing concentration and presence of fracture in isotherm in extremely low concentrations corresponding to the true solubility, above which the surface tension remains almost constant. The concentration at the point of fracture corresponds CCM, above which occur spontaneously in solution the formation of micelles, and true solution enters the sol.

The surface aktyvnistmitselyarnyh South Africa can be assessed through the CMC using the relations

$$\text{for NPAR:} \quad g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{KKM}}) / \text{KKM} \quad (1.1)$$

$$\text{for YPAR:} \quad g \approx (\sigma_0 - \sigma_{\text{KKM}}) / \text{KKM}' \quad (1.2)$$

У колоїдних ПАР граничні значення  $\sigma_0 - \sigma_{ККМ}$  для межі розділу фаз вода - повітря мало відрізняються і складають близько  $43.5 \times 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Значення ККМ розрізняються на 2-3 порядки, тому можна вважати, що поверхнева активність колоїдних ПАР обернено пропорційна ККМ. Співвідношення 1.1-1.2 встановлюють зв'язок між поверхневими і об'ємними властивостями ПАР.

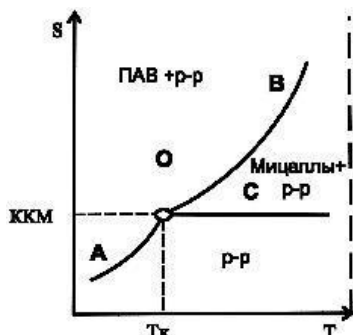


Рис. 5.4 Фазова діаграма розчинів ПАР поблизу точки Крафта

Багато ПАР з великими вуглеводневими радикалами із-за поганої розчинності не утворюють мицелярних розчинів. Проте при зміні температури розчинність ПАР може збільшуватися і виявляється мицелоутворення. Температуру, при якій різко збільшується розчинність ПАР внаслідок утворення мицел, називають *точкою Крафта*. (1895 р.)

Як впливає з визначення, точка Крафта ( $T_k$ ) відповідає ККМ колоїдного ПАР на фазовій діаграмі. Якщо величина ККМ характеризує нижню межу концентраційної області існування розчинів мицел, то  $T_k$  - нижня температурна межа. Крива АТ відповідає температурній залежності істинної розчинності ПАР(s), яка повільно росте до крапки Крафта. Ця крива відповідає рівновазі між чистим ПАР(чи його гідратом) і істинним розчином ПАР.

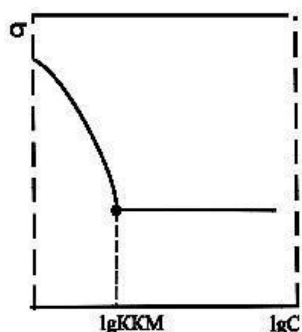


Рис. 5.3 Ізотерма поверхневого натягу мицелярного ПАР

Крива ОВ показує залежність розчинності мицели від температури (рівновага між чистим ПАР і його розчином мицели). Ділянка ОС відповідає зміні ККМ від температури (рівновага між мицеллами і мономерами ПАР). Таким чином, точка Крафта є потрійною точкою на діаграмі. У цій точці існує рівновага між трьома фазами: чистий ПАР, мицелярний розчин ПАР - істинний розчин ПАР. Точка Крафта знижується зі зменшенням довжини радикала, його розгалуженням, за наявності кратних зв'язків, з введенням полярних груп, тобто зі збільшенням розчинності ПАР.

In SAS colloidal limit values  $\sigma_0$ - $\sigma_{KKM}$  for the interface water - air a little different and represent about  $43.5 \times 10^{-3} \text{Dzh} / \text{m}^2$ . CCM value differ by 2-3 orders of magnitude, so we can assume that the surface of colloidal surfactant activity is inversely proportional to the CCM. Value establish a connection between surface and bulk properties of surfactants.

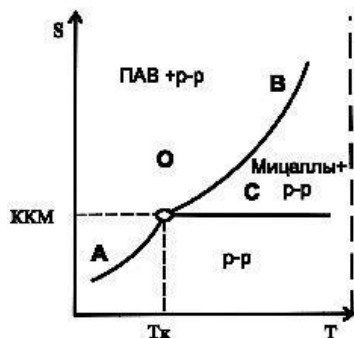


Рис. 5.4 Фазова діаграма розчинів ПАВ поблизу крапки Крафта

Many couples with large hydrocarbon radicals due to poor solubility not form micellar solutions. However, when the temperature can increase the solubility of surfactant micelle and turns. The temperature at which dramatically increases the solubility of South Africa due to the formation of micelles, which are called Kraft. (1895).

As the definition Kraft point ( $T_c$ ) corresponds CCM colloidal surfactant on the phase diagram. If the value of CCM describes the lower limit concentration

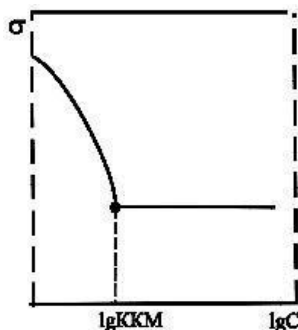


Рис. 5.3 Изотерма поверхностного натягу міцелярного ПАВ

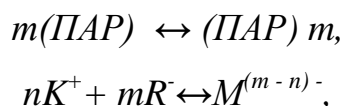
region of existence of solutions of micelles, the  $T_c$  - lower temperature limit. BP curve corresponds to the temperature dependence of the true solubility of surfactant ( $s$ ), which slowly grows to the point Kraft. This curve corresponds to equilibrium between pure surfactant (or hydrate) and true solution in South Africa. OB curve shows the dependence of the solubility of the micelle temperature (balance

between pure surfactant micelles and its solution). Plot OS corresponds to a change in temperature of the CCM (mytsellamy equilibrium between monomers and SAS). Thus, Kraft point is the triple point on the chart. At this point there is equilibrium between three phases: pure surfactant micellar solution of SAS - SAS true solution. Kraft point decreases with decreasing length radical, its branching, the presence of multiple bonds, with the introduction of polar groups that increase the solubility of the surfactant.

Встановлено, що міцелоутворенню передують асоціація молекул ПАР в димери, тримери і так далі. Проте для водних розчинів ПАР наявність різких зламів в області ККМ на кривих фізико-хімічних властивостей - концентрація служить достатньою підставою брати до уваги тільки два стани ПАР в розчині при концентрації вище ККМ. Ця закономірність підтверджує справедливості розгляду міцелоутворення як процесу утворення нової фази. Крім того, з'являється можливість описати міцелоутворення, як хімічну реакцію асоціації. Проте не можна не враховувати того, що термодинамічна активність міцел (мікрофази) може істотно відрізнятися від термодинамічної активності макрофази ПАР.

### **Термодинаміка міцелоутворення**

Процес утворення міцел відповідно до закону дії мас можна виразити для неіоногенних і іоногенних ПАР за допомогою рівнянь:



де  $K$ -протівіоіони;  $R$ - поверхнево-активний аніон,  $M$ - міцела,  $m$  - число радикалів  $R$  в міцелі.

Константи рівноваги цих реакцій будуть рівні відповідно

$$K^{\text{неіон}} = \frac{a_M}{a^m} = \frac{C_M}{C^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma^m} \quad (1.3)$$

$$K^{\text{іон}} = \frac{a_M}{a_K^n \cdot a_R^m} = \frac{C_M}{C_K^n \cdot C_R^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_K^n \cdot \gamma_R^m} \quad (1.4)$$

де  $a$ ,  $a_K$  і  $a_R$  - активності молекулярно розчиненого ПАР, протівіоіонів  $K^+$  і полі-іонів  $R^-$  відповідно;  $\gamma$  і  $\gamma_M$  коефіцієнти активності неіоногенного ПАР відповідно в мономерному і міцелярному стані;  $\gamma_K$ ,  $\gamma_R$  і  $\gamma_M$  - коефіцієнти активності відповідно протівіоіонів, полі-іонів і міцел іоногенного ПАР.

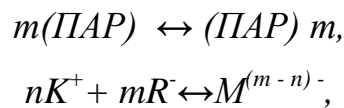
Стандартна енергія Гіббса, що доводиться на 1 моль мономера, складає

$$\Delta G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln K \quad (1.5)$$

Found that precedes Association micelle surfactant molecules in dimers, trimers and so on. However, for the presence of aqueous solutions of surfactants sharp kinks in the curves CCM physical and chemical properties - concentration is sufficient basis to take into account only two states surfactants in solution at concentrations above CMC. This pattern confirms the fairness of the proceedings as micelle formation process of a new phase. In addition, it is possible to describe the formation of micelles as a chemical reaction Association. However, one can not ignore the fact that the thermodynamic activity micelles (mikrofazy) may differ significantly from thermodynamic activity makrofazy South Africa.

### Thermodynamics of micelle

Produce a micelle process according to the law of mass action can be expressed for nonionic surfactants and ionic equations using:



where  $K$ -protivoioniy;  $R$ -surface-active anion;  $M$ -micelles;  $m$ -number of radicals  $R$  in the micelle.

Equilibrium Constants of these reactions are distinct

$$K^{\text{неион}} = \frac{a_M}{a^m} = \frac{C_M}{C^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma^m} \quad (1.3)$$

$$K^{\text{ион}} = \frac{a_M}{a_K^n \cdot a_R^m} = \frac{C_M}{C_K^n \cdot C_R^m} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_K^n \cdot \gamma_R^m} \quad (1.4)$$

where  $a$ ,  $aK$  and  $aR$  - activity of dissolved molecular surfactants protivoioniv  $K^+$  and  $R^-$  poly-ions, respectively; and  $i_M$  nonionic surfactant activity coefficients according to the monomeric and micellar state;  $K_R$  and  $M$  - activity coefficients according protivoioniv, poly-ions and ionic surfactant micelles.

The standard Gibbs energy, which accounts for 1 mole of monomer is.

$$\Delta G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln K \quad (1.5)$$

Підставляючи замість константи рівноваги утворювання міцел її значення з(1.3), приймаючи коефіцієнти активності, рівними одиниці(оскільки розчин розбавлений), а також, враховуючи рівність  $c=K_{KM}$ , отримаємо, наприклад, для неіоногенних ПАР:

$$\Delta G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln \frac{a_M}{(K_{KM})^m} \quad (1.6)$$

Таким чином, розгляд утворювання міцел з використанням закону дії мас дозволяє визначити термодинамічні функції цього процесу за значенням  $K_{KM}$  і активності міцел в цій області концентрацій. Часто активність міцел приймають рівній одиниці, проте це допущення далеко неправомірне, оскільки за такої умови не відбувалося б розчинення ПАР (рівність активностей міцел і макрофази ПАР), що суперечить експерименту. Активність міцел можна визначити, наприклад, методом розподілу ПАР між двома рідкими фазами.

Термодинамічний розгляд процесу міцелоутворювання дозволяє зробити висновок про те, що зі збільшенням спорідненості молекул ПАР до розчинника (їх ліофільності) стійкість міцел знижується і відповідно збільшується  $K_{KM}$ : молекулам ПАР важче збиратися в міцелу. Те ж саме спостерігається при підвищенні міри дисоціації ПАР і зростанні заряду міцели: збільшується енергія відштовхування однойменно заряджених ліофобних іонів, що утворюють міцели.

### ***Будова міцел ПАР***

При концентраціях ПАР у водному розчині, що перевищують  $K_{KM}$ , утворюються *сферичні міцели (міцели Гартлі)*. Діаметр таких міцел дорівнює подвоєній довжині молекул ПАР. Число молекул в міцелі швидко росте в межах вузького інтервалу концентрацій, а при подальшому збільшенні концентрації практично не змінюється. При цьому збільшується число міцел. Сферичні міцели можуть містити від 20 до 100 молекул і більше. Наприклад, міцела додецилсульфата натрію складається в середньому з 73 молекул.



Substituting the equilibrium constant instead produce a micelle its value from by taking activity coefficients equal to unity (as diluted solution), and taking into account the equality  $c = CCM$ , we obtain, for example, nonionic surfactants for.

$$\Delta G_M^0 = -\frac{RT}{m} \ln \frac{a_M}{(KKM)^m} \quad (1.6)$$

Thus, consideration produce a micelle using the law of mass action to determine the thermodynamic functions of the process to the value of CMC and micelles activity in this concentration. Most active micelles taken to be unity, but this assumption is far from illegal, because such conditions would not happen dissolution South Africa (equality activities micelles and makrofazy South Africa), contrary to experiment. Activity micelles can be determined, for example, by the distribution of two liquid phases PARMizh.

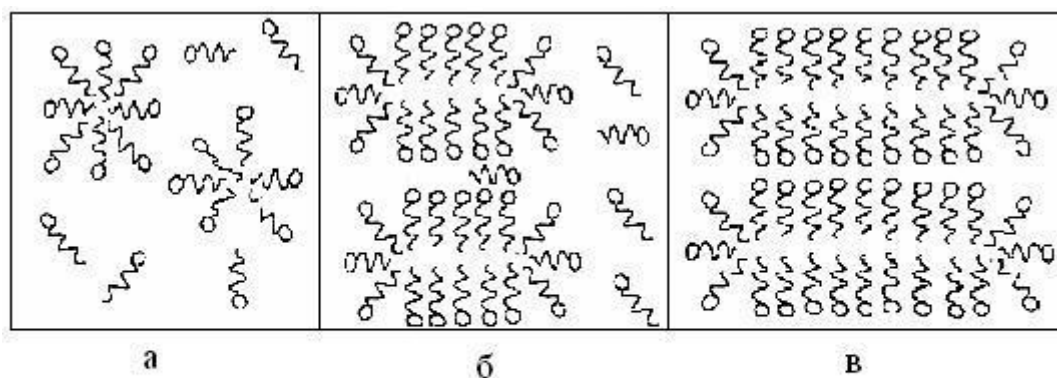
Thermodynamic Consideration of mitseloutvoryuvannya suggests that with increasing affinity of surfactant molecules to the solvent (their liofilnosti) stability of micelles decreases and increases, respectively CMC, surfactant molecules assemble into micelles harder. The same is observed with increasing degree of dissociation of surfactant micelles and increasing charge: increased energy repulsion of like charged lyophobic ions that form micelles.

### **The structure of the micelles**

At concentrations of surfactants in aqueous solution in excess KKMS formed *spherical micelles (micelles Hartley)*. The diameter of the micelles is twice the length of the surfactant molecules. The number of molecules in the micelle is growing rapidly within a narrow concentration range, and with further increase in concentration does not change. This increases the number of micelles. Spherical micelles may contain from 20 to 100 molecules and more. For example, sodium dodecyl sulfate micelles consisting of an average of 73 molecules.

При концентрації ПАР в розчинах приблизно в 10-50 разів більше ККМ, утворюються міцели іншої будови. У міру підвищення концентрації розчину розмір міцел збільшується, і вуглеводневі ланцюги розташовуються в них все більш і більш паралельно один одному. Сферичні міцели перетворюються на анізодіаметричні еліпсоїдні і циліндричні, а потім паличкоподібні, стрічкові і пластинчаті *міцели*, що складаються з двох шарів молекул ПАР, звернених один до одного вуглеводневими ланцюгами, а іоногенними групами назовні. Ці міцели нагадують по своїй будові двомірний кристал і можуть мати необмежені розміри в двох напрямках.

Існування пластинчатих міцел уперше припустив Мак-Бен, тому їх часто називають *міцелами Мак-Бена*. Згодом існування їх було доведено рентгенографічно.



**Рис. 5.5** Схема міцелоутворення: а-розчин, містить сферичні міцели; б,в.-концентровані розчини, які містять пластинчасті міцели

Пластинчаті міцели іоногенних ПАР заряджені набагато слабкіше, ніж сферичні, оскільки при порівняно високій концентрації ПАР, при якій вони утворюються, зменшується дисоціація іоногенних груп. Завдяки цьому пластинчаті міцели розташовуються паралельно один одному, причому сусідні міцели звернені одна до іншої своїми поверхнями, на яких знаходяться гідратовані полярні групи. Внаслідок утворення пластинчатих міцел і їх характерного розташування, досить концентровані розчини здатні переходити у драглі, що показує під мікроскопом своєрідну структуру, що складається як би із стрічок і плівок.

When the concentration of surfactant in solution is about 10-50 times higher than the CMC, micelles form another structure. With increasing concentrations, the micelle size increases, and the hydrocarbon chains become more and more parallel to each other. Spherical micelles are converted into anisometric ellipsoidal and cylindrical, and rod, strip and plate *micelles* consisting of two layers of surfactant molecules facing each other with hydrocarbon chains and ionic groups outside. These micelles resemble in structure and dimensionality a crystal and can have unlimited size in two directions.

The existence of lamellar micelles was first suggested by Mc Ben, as they are often called *micelles Mak Ben*. Over time, their existence was proven by X-ray.

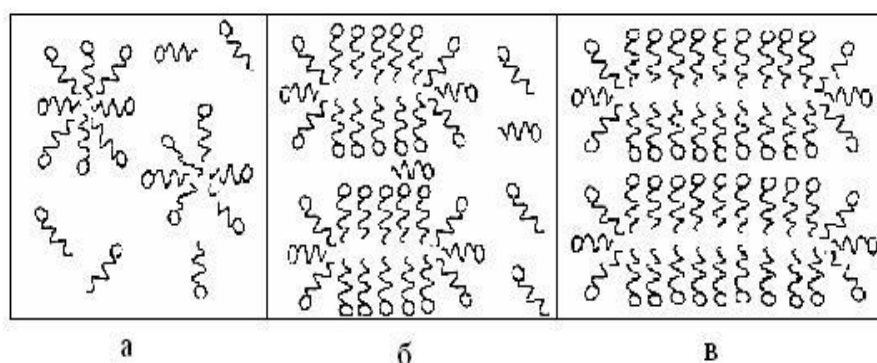


Figure 5. Scheme of the micelles:

a – solution of spherical micelles comprising

b, c – concentrated solutions containing lamellar micelles

SAS charged plate micelles are much weaker than spherical, as a relatively high concentration of surfactants in which they occur, decreasing ionic dissociation groups. These plate micelles are parallel to each other, and neighboring micelles face one another with their surfaces, which are hydrated polar groups. Due to the formation of lamellar micelles and their typical location, very concentrated solutions are able to move in jelly showing under the microscope a kind of structure that is as if with tapes and films.

Подібні системи з впорядкованим розташуванням молекул, що мають оптичну анізотропію і механічні властивості (пластичністю, міцністю, тиксотропією), проміжні між істинними рідинами і твердими тілами, називають *рідкими кристалами*. Дослідження їх властивостей має велике практичне (миючі засоби, консистентні мастила) і наукове (біологічні структури) значення.

При подальшому видаленні дисперсійного середовища драглі переходять у тверду макрофазу – кристал (кристалогідрат) мила, що має характерну шарувату будову.

### **Визначення ККМ**

Методи визначення ККМ ґрунтовані на реєстрації різкої зміни фізико-хімічних властивостей розчинів ПАВ залежно від концентрації (поверхневого

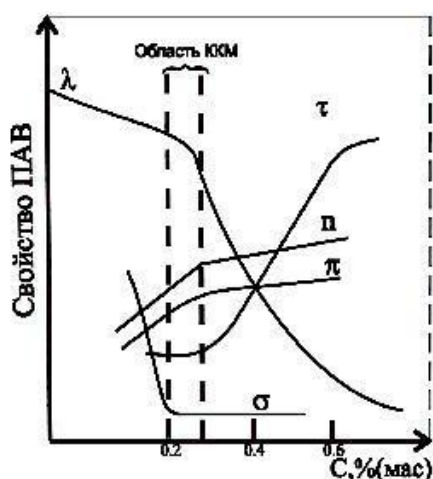


Рис. 5.6 Залежності властивостей розчину доціль сульфата натрію від його концентрації

міцели, тобто ККМ.

Вимір інтенсивності світлорозсіювання дозволяє не лише визначити ККМ, але і визначити масу міцели і числа асоціації. Згідно теорії світлорозсіювання в розбавлених колоїдних системах виконується співвідношення Дебая :

$$\frac{H(C - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_M} + 2A(C - KKM), \quad (1.7)$$

натягнення  $\sigma$ , каламутності  $\tau$ , еквівалентної електропровідності  $\lambda$ , осмотичного тиску  $\pi$ , показника заломлення  $n$ ). На кривій залежності властивість - склад в області ККМ зазвичай з'являється злам (рис.5.6). Одна з гілок кривих (при нижчих концентраціях) описує властивості системи в молекулярному стані, а інша - в колоїдному. Абсцису точки зламу умовно вважають такою, що відповідає переходу молекул в

Such systems orderly arrangement of molecules with optical anisotropy and mechanical properties (ductility, strength Thixotropy), intermediate between the true liquids and solids, called *liquid crystals*. The study of their properties is of great practical (detergents, grease) and scientific (biological structures) value.

With further removing the dispersion medium jelly turning into a solid crystal makrofazu- (crystalline) soap that has a characteristic layered structure.

### Determination of CMC

Methods for determining the CCM grounded on registration abrupt changes in physical and chemical properties of surfactant solutions depending on the

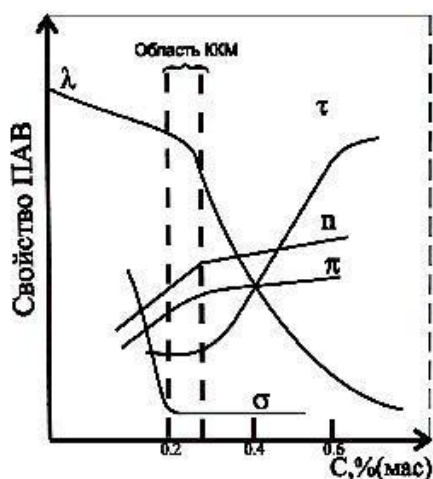


Рис. 5.6 Залежності властивостей розчину доціль сульфата натрію від його концентрації

concentration (surface tension  $\sigma$ , turbidity  $\tau$ , equivalent conductivity  $\lambda$ , osmotic pressure  $\pi$ , the refractive index  $n$ ). On the curve property - a warehouse in CCM usually appears fracture. One of the branches of the curves (at lower concentrations) describes the properties of molecular systems in the state, and the other - a colloid. Abscissa break point conventionally deemed responsible transition of molecules in the micelles, that CMC.

Measurement of light scattering intensity can not only determine the CMC, but also to determine the mass of the micelle and the number of associations. According to the theory of light scattering in dilute colloidal systems the relation Debye:

$$\frac{H(C - KKM)}{\tau - \tau_{KKM}} = \frac{1}{M_M} + 2A(C - KKM), \quad (1.7)$$

де  $H$  - оптична константа Дебая,  $C$  - концентрація розчину ПАР,  $\tau$  і  $\tau_{KKM}$  - каламутність розчину і каламутність його при КKM,  $M_m$  - маса міцели,  $A$  - другий коефіцієнт віриалу.

Знаючи молярну масу ПАР( $M$ ), знаходять число асоціації  $m$  :

$$m = \frac{M_m}{M} \quad (1.8)$$

### ***Чинники, що впливають на КKM***

1. *Вплив довжини ланцюга ПАР.* У гомологічних рядах зі збільшенням молекулярної маси ПАР величина КKM зменшується приблизно обернено пропорційно до поверхневої активності. Для сусідніх гомологів відношення КKM має значення коефіцієнта правила Дюкло-Траубле  $\sim 3,2$ . Розгалуженість, не насиченість циклізація вуглеводневого радикала зменшує схильність до утворення міцел.

2. *Вплив характеру полярної групи.* Роль гідрофільних груп у водних розчинах ПАР полягає в тому, щоб утримувати асоціати, що утворюються у воді і регулювати їх розмір. Сферична форма іонних міцел встановлюється, якщо енергія асоціювання вуглеводневих ланцюгів досить велика і перевищує енергію електростатичного відштовхування між іонними групами. Гідратація протиіонів, що оточують міцелу, сприяє відштовхуванню, а менш гидратовані іони легше адсорбуються на поверхні міцел. У зв'язку з цим спостерігається зменшення КKM і збільшення маси міцели для катіонних ПАР у ряді  $Cl^- < Br^- < I^-$  і аніонних ПАР у ряді  $Na^+ < K^+ < Cs^+$ . Наявність іонних кінцевих груп забезпечує хорошу розчинність ПАР у воді, тому для переходу іоногенних молекул в міцелу потрібно значно більше енергії, чим для утворення міцел з НПАР. У зв'язку з цим  $KKM \text{ ПАР} \gg KKM \text{ НПАР}$  при однаковій гідрофобності молекул.

Для НПАР характерне зростання КKM зі збільшенням числа приєднаних молекул оксиду етилену.

where  $H$  - optical constant Debye  $C$  - concentration of surfactant solutions,  $\tau$  and  $\tau_{KKM}$  - turbidity of the solution and its turbidity at CCM,  $m$  - weight micelles  $A$  - second virial coefficient.

Knowing the molar mass surfactant ( $M$ ), the number of associations are  $m$ :

$$m = \frac{M_M}{M} \quad (1.8)$$

### **Factors affecting the CCM**

1. *Effect of chain length surfactants.* In homologous ranks with increasing molecular weight surfactants CCM value decreases approximately inversely proportional to the surface activity. To neighboring homologues ratio CCM important factor rules Duclos-Trauble  $\sim 3.2$ . Branching without saturation hydrocarbon radical cyclization reduces the tendency to form micelles.

2. *Vplyv nature of polar groups.* The role of hydrophilic groups in aqueous surfactant is to keep assotsiaty formed in water and adjust their size. Spherical micelles of ionic installed when energy association hydrocarbon chains is quite large and exceeds the energy of electrostatic repulsion between the ionic groups. Hydration counterions surrounding the micelles contributes repulsion and less hydratovani lighter ions adsorbed on the surface of the micelles. In this regard, a decrease of CMC and weight micelles for cationic surfactants in a number of  $Cl^- < Br^- < I^-$  and anionic surfactants in a number of  $Na^+ < K^+ < Cs^+$ . The presence of ionic end groups provides good solubility of surfactants in water, so the transition ionic molecules in micelles requires much more energy than to form micelles with NPAR. In this regard,  $CCM_{ionic} \gg CCM_{NPAR}$  at the same hydrophobicity of the molecules.

For NPAR typical CCM growth with increasing number of attached molecules of ethylene oxide.

3. *Вплив добавок електролітів і полярних органічних речовин.* Введення неорганічних солей в розчини ПАР і НПАР викликає неоднаковий ефект. У розчинах ПАР дія електролітів проявляється сильніше і призводить до значного зниження ККМ. Основну роль при цьому грають концентрація і заряд противоіонів, що вводяться. Здатність іонів знижувати ККМ зростає зі зменшенням міри їх гідратації, наприклад в ряду:  $Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$ . Полегшення утворення міцел при введенні електролітів пояснюється стискуванням дифузного шару противоіонів, пригніченням дисоціації молекул ПАР і частковою дегідратацією іонів ПАР. Пониження заряду міцели послабляє електростатичне відштовхування і полегшує приєднання нових молекул до міцели.

На у НПАР введення електролітів робить слабкий вплив.

На величину ККМ впливають добавки полярних органічних речовин : спиртів, ацетону та ін. Характер впливу залежить від їх молекулярної маси. Низькомолекулярні з'єднання(метанол, ацетон) посилюють розчинювальну дію середовища, і ККМ підвищується. Довго-ланцюжкові спирти знижують ККМ.

4. *Вплив температури* різний для ПАР і НПАР. Підвищення температури у разі ПАР посилює тепловий рух часток, що перешкоджає їх агрегації. В той же час інтенсивний тепловий рух зменшує гідратацію полярних груп ПАР, сприяючи їх об'єднанню в міцели. Тому вплив температури на ККМ проявляється тим слабкіше, чим більше виражені гідрофобні властивості мила.

У разі НПАР підвищення температури завжди призводить до зменшення ККМ. Це викликано тим, що при підвищенні температури водневі зв'язки між ефірним атомом кисню і молекулами води руйнуються, оксиетиленові ланцюги дегідратуються і зменшується їх взаємне відштовхування, що перешкоджає агрегації.



### 3. *Effect of supplementation of electrolytes and polar organic compounds.*

The introduction of inorganic salts in solutions Ipari and NPAR is not the same effect. In solutions of electrolytes Ipari effect appears stronger and leads to a significant reduction in CCM. The main role is played by the concentration and charge protyvoioniv entered. The ability to reduce the CCM ions increases with decreasing degree of hydration, such as a number:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$ . Relief produce a micelle when administered electrolytes explained diffusion layer compression protyvoioniv, inhibition dissociation of surfactant molecules and ions partial dehydration South Africa. Relegation charge micelles weakens electrostatic repulsion and facilitate the accession of new molecules to the micelles.

To enter NPAR electrolytes makes little impact.

The magnitude of the CCM supplements affect polar organic substances: alcohol, acetone and others. Nature of the effect depends on their molecular weight. Low molecular weight compounds (methanol, acetone) enhance the effect of solvent environment, and CCM increases. Long-chain alcohols reduce the CCM.

4. *Effect of temperature for different Ipari and NPAR.* Rising temperatures in the case Ipari enhances the thermal motion of particles, preventing their aggregation. At the same time intense thermal motion reduces the hydration of polar groups of South Africa, helping them to unite in micelles. Therefore, the effect of temperature on the CMC appears the weaker, the more pronounced hydrophobic properties of soap.

If NPAR fever always leads to a decrease in CCM. This is because when the temperature of hydrogen bonds between the ether oxygen atoms and water molecules are destroyed, oksyetylenovi dehidratuyutsya chains and decreases their mutual repulsion that prevents aggregation.

## **Утворювання міцел в неводних середовищах**

Аналогічно тому, як у водних розчинах ПАР виникають міцели з орієнтацією полярних груп у бік водної фази, в розчинах ПАР у вуглеводнях можуть утворюватися міцели з протилежною орієнтацією молекул (мал. 5.7). При формуванні таких *зворотних міцел* полярні групи об'єднуються в гідрофільне (олеофобне) ядро, а вуглеводневі радикали, обернені у бік спорідненого їм неполярного середовища, утворюють олеофільну оболонку, що екранує внутрішню гідрофільну частину міцели від контакту з вуглеводневим середовищем. ПАР, що утворюють міцели в неполярних розчинниках, як правило, нерозчинні у воді; баланс гідрофільних і олеофільних властивостей їх молекул різко зрушений у бік олеофільності. Міра асоціації молекул в зворотних міцелах виявляється значно нижче, ніж в прямих міцелах (3-40). Як правило, вона росте зі збільшенням вуглеводневого радикала до певної межі. Це має значною мірою «геометричні» підстави: в даному випадку ядро міцел складається з невеликих в порівнянні з вуглеводневими радикалами полярних груп. Тому необхідна для забезпечення термодинамічної стійкості міцел міра екранування ядра досягається при менших мірах асоціації, тобто меншому числі олеофільних груп на поверхні міцели.

Внаслідок низької діелектричної проникності неполярних розчинників іоногені ПАР в них практично не диссоціюють. Когезіонні сили між молекулами ПАР в міцелах обумовлені диполь-дипольною взаємодією між іонними парами і можливими водневими зв'язками.

При утворюванні міцел в неводних середовищах істотна роль полярності розчинника, визначальна інтенсивність взаємодії його молекул з полярною і неполярною частиною молекул ПАР. Для утворюванні міцел необхідно, щоб середовище було «хорошим розчинником» тільки для вуглеводневих радикалів. У середовищах однаково споріднених обома частинам дифільних молекул ПАР, утворюванні міцел не відбувається, і ПАР виявляють в таких середовищах тільки істинну розчинність.

## **Produce a micelle in non-aqueous media**

Just as in aqueous surfactant micelles having polar groups oriented toward the aqueous phase, a surfactant solutions in hydrocarbons can form micelles with the opposite orientation of the molecules. With the formation of *reverse micelles* polar groups are combined into a hydrophilic (oleophobic) kernel and hydrocarbon radicals, turned toward kindred non-polar environment to form oleophilic shell that shields the inner part of the micelles from hydrophilic contact with hydrocarbon environment. Surfactants, forming micelles in nonpolar solvents is usually insoluble in water; balance of hydrophilic and oleophilic properties of their molecules dramatically shifted towards oleophilicity. The degree of association of molecules in reverse micelles is much lower than in direct micelles (3-40). It normally grows with increasing hydrocarbon radical to a certain limit. This is largely "geometric" grounds: in this case the core of micelles composed of small compared to hydrocarbon radicals polar groups. It is therefore necessary to ensure thermodynamic stability micelle core measure shielding is achieved at lower micelle association is less than the number oleophilic groups on the surface of the micelles.

Because of the low dielectric constant nonpolar solvents ionogenic SAS there is almost not dissociate. Cohesive forces between the molecules of surfactant micelles due to dipole-dipole interaction between ion pairs and possible hydrogen bonds.

If you produce a micelle in non-aqueous media essential role of solvent polarity, which determines the intensity of its interaction with polar molecules and nonpolar part of surfactant molecules. To produce a micelle is essential that the environment was "good solvent" only for hydrocarbon radicals. In environments are equally related to both parts hydrophilic surfactant molecules, produce a micelle does not occur, and surfactants are found in such areas only true solubility.

На відміну від водного середовища утворенні міцел в неполярних середовищах має не ентропію, а «силову» природу; вона полягає у вигідності заміни зв'язку полярна група – вуглеводень(при молекулярному розчиненні) на зв'язок між полярними групами при їх об'єднанні в ядро міцели. Енергетичний вигаш системи при об'єднанні полярних груп настільки істотний, що і при найменших концентраціях істинних розчинів ПАР може знаходитися не у вигляді окремих молекул, а у вигляді невеликих *передміцеласоціатів*.

### ***Солюбілізація в розчинах міцелоутворюючих ПАР. Утворення мікроемulsій***

Введення в систему третього компонента, залежно від його природи, може або гальмувати утворення міцел, або(що спостерігається частіше) сприяти цьому процесу. Пригнічення асоціації молекул ПАР в міцели відбувається при введенні у водні розчини ПАР значних кількостей полярних органічних речовин, наприклад, нижчих спиртів. Такі речовини збільшують молекулярну розчинність ПАР і внаслідок цього зменшують міцелоутворення. Введення цих же речовин, але в малих кількостях, і особливе додавання неполярних вуглеводнів, призводить до деякого пониження ККМ, тобто полегшує утворення міцел. При цьому істотно змінюється будова міцел : введений в якості добавки третій компонент входить до складу міцели. В результаті практично нерозчинні в чистій воді вуглеводні розчиняються в дисперсіях міцел ПАР (бензин, гас, жири, органічні барвники). Так, розчинність октану у воді дуже мала і складає 0.0015%. У 10%-ому же розчині олеату натрію може бути розчинено ~ 2% октану(розчинність вище на три порядки).

Це явище - включення до складу третього компонента, нерозчинного або слабозрозчинного в дисперсійному середовищі, називається *солюбілізацією(колоїдним розчиненням)*.

In contrast to the aquatic environment produce a micelles in nonpolar media is not entropy, and "power" nature; it is the replacement of utility connection polar group - hydrocarbons (with molecular dissolution) the relationship between polar groups to get organized into core micelles. The energy gain of the system by combining polar groups as significant as the least true concentration surfactant solutions can not be in the form of individual molecules, and as small peredmitselasotsiativ.

### **Solubilization in solutions mitseloutvoryuyuchyh South Africa. The formation of microemulsions**

Introduction to the third component, depending on its nature, can slow down or produce a micelle, or (more often observed) to facilitate this process. Inhibition association of surfactant molecules in micelles occurs when injected in aqueous solutions of surfactants significant amounts of polar organic compounds, such as lower alcohols. These substances increase the solubility of molecular South Africa and therefore reduce mitseloutvoryuvannya. The introduction of these same substances, but in small quantities, and special addition of non-polar hydrocarbons leads to some reduction CCM, that makes it easier to produce a micelle. This significantly changes the structure of micelles, introduced as additives third component is part of the micelles. As a result, practically insoluble in pure water soluble carbohydrate dispersions in micelle surfactant (gasoline, kerosene, oils, organic dyes).

Thus, the solubility in water octane is very small and is 0.0015%. In 10% -th solution of sodium oleate same can be dissolved ~ 2% octane (solubility over three orders of magnitude).

This phenomenon - the inclusion of the third component insoluble or hard dissolved in the dispersion medium, is called solubilization (colloidal dissolution).

Розрізняють *пряму солюбілізацію* (у водних дисперсіях ПАР) і *зворотну* (у вуглеводневих системах). Речовину, солюбілізовану розчином ПАР, називають *солюбілізатом*, а ПАР - *солюбілізатором*.

Кількісно здатність до солюбілізації може бути охарактеризована величиною відносної солюбілізації  $S$  - відношенням числа моль солюбілізованої речовини  $N_{\text{сол}}$  до числа моль ПАР, що знаходиться в стані міцели  $N_{\text{міц}}$ :

$$S = N_{\text{сол}} / N_{\text{міц}} \quad (1.9)$$

Розподіл солюбілізованої речовини між міцелами і молекулярним розчином визначається роботою виходу молекул вуглеводню з води в ядро міцели. При цьому рушійною силою солюбілізації, як і в утворенні міцел, є гідрофобні взаємодії.

При контакті розчину міцели з макрофазою вуглеводню встановлюється рівноважний розподіл вуглеводню між його макрофазою, істинним водним розчином і солюбілізатом.

Температурна залежність солюбілізації в цьому випадку може бути описана таким чином:

$$\frac{d \ln S}{dT} = - \frac{H_{\text{сол}}}{RT^2} \quad (1.10)$$

де  $H_{\text{сол}}$  - ентальпія солюбілізації, визначувана енергетикою переходу вуглеводню з його макрофази до міцели і перебудовою самих міцел при солюбілізації.

Входження вуглеводнів при солюбілізації в об'єм вуглеводневого ядра міцели підтверджується даними спектроскопічних і радіоспектроскопічних методів.

Спосіб включення молекул солюбілізата до міцели у водних розчинах залежить від природи речовини.

There are direct solubilization (in aqueous dispersions of South Africa) and backward (in hydrocarbon systems). Substances solubilized solution of surfactants nazyvayutsolyubilizatom and SAS- solubilizer.

Quantitatively, the ability to solubilize can be described the relative solubilization  $S$  - ratio of the number of moles solyubilizovanoyirechovyny  $N_{sol}$  among mol SAS, in a state of micelles  $N_{mits}$ :

$$S = N_{sol} / N_{mits} \quad (1.9)$$

Distribution solubilized matter between micelles and molecular solution determined work function of hydrocarbon molecules of water into the core of the micelles. This driving force solubilization, like produce a micelle is hydrophobic interactions.

In contact with the micelle solution makrofazoyu hydrocarbon established equilibrium distribution between the hydrocarbon makrofazoyu, true aqueous solution and solyubilizatom.

Temperature dependence of solubilization in this case can be described as follows:

$$\frac{d \ln S}{dT} = - \frac{H_{con}}{RT^2} \quad (1.10)$$

where  $H_{con}$  - entalpiyasolyubilizatsiyi, determined energy conversion of hydrocarbons to its makrofazy micelles and micelles restructuring themselves in solubilization.

The entry in the solubilization of hydrocarbons in the volume of the hydrocarbon core of the micelle confirmed by spectroscopic methods and radiospektroskopichnyh.

The way to include molecules solyubilizata micelles in aqueous solutions depends on the nature of the substance.

Неполярні вуглеводні, впроваджуючись в міцели, розташовуються в їх вуглеводневих ядрах(рис. 5.9). При цьому вуглеводневі ланцюги міцели розсуваються, в результаті розмір міцел збільшується. Можливий інший спосіб включення солубілізата до міцели, особливо характерний для неіоногенних ПАР. Молекули, наприклад, фенолу не проникають всередину міцел, а закріплюються на їх поверхні, розташовуючись між безладно зігнутими поліоксиетиленовими ланцюгами(рис. 5.9).

Дещо інший характер має солубілізація полярних органічних речовин, у тому числі і неміцелоутворюючих ПАР. Наявність в молекулах таких речовин полярної і неполярної частин призводить до того, що молекули, які солубілізуються можуть включатися в структуру міцели разом з молекулами міцелоутворюючих ПАР. Спирти, кислоти вбудовуються в міцелу між молекулами ПАР так, щоб їх полярні групи були звернені до води, а ліпофільні частини молекул орієнтовані паралельно вуглеводневим радикалам ПАР. В результаті виникають міцели змішаного складу(мал. 1.9).

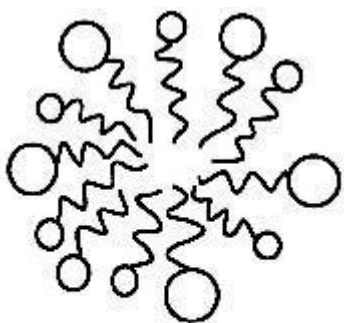


Рис. 5.9 Міцела змішаного складу

Здатність колоїдних ПАР солубілізувати вуглеводні зростає із зростанням концентрації ПАВ і їх гідрофобності, а також в межах одного гомологічного ряду у міру збільшення довжини вуглеводневого радикала.

Солубілізація - мимовільний і оборотний процес. Цій концентрації ПАР і температурі відповідає цілком певне насичення розчину солубілізатом.

Характерні явища спостерігаються при солубілізації деяких малополярних барвників, спектри поглинання яких різні в полярних і неполярних середовищах. При малих концентраціях ПАР (нижче ККМ), коли барвник знаходиться у водній фазі, спектр поглинання розчину відповідає поглинаючій здатності барвника у водному середовищі (наприклад, для родаміну максимум поглинання спостерігається при 590 нм).



Non-polar hydrocarbons vprovadzhuyuchys in micelles are in their hydrocarbon cores (Fig. 5.9). This hydrocarbon chains rozsuuyutsya micelles, resulting micelle size increases. There is one way to enable solyubilizata to micelles, especially characteristic of non-ionic surfactants. Molecules such as phenol not penetrate into micelles, and fixed on the surface, situated between randomly bent polioksyetylenovymy chains (Fig. 5.9).

A somewhat different nature has Solubilization polar organic compounds, including nemitseloutvoryuyuchyh South Africa. The presence of these substances in the molecules of polar and nonpolar parts causes the molecules that solyubilizuyutsya may be included in the micelle structure with molecules micallar SAS. Alcohols, acids are built in between the micelles of surfactant molecules so that their polar groups were converted to water and lipophilic parts of the

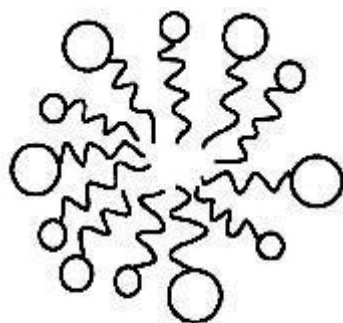


Рис. 5.9 Міцела змішаного складу

molecules are oriented parallel hydrocarbon radicals SAS. The result is a mixed micelle composition (Fig. 10).

Usefulness of colloidal surfactants solubilize hydrocarbons increases with increasing concentration of SAS and their hydrophobicity and within a homologous series with increasing length of the hydrocarbon radical.

Solubilization - spontaneous and reversible process. This surfactant concentration and temperature corresponds to a definite solution solyubilizatom saturation.

Typical phenomena are observed in some low-polar dye solubilization, absorption spectra which are different in polar and nonpolar environments. At low concentrations of surfactants (CCM below), the dye is in the aqueous phase, the absorption spectrum of the solution corresponds to absorption capacity of the dye in an aqueous medium (eg, rhodamine absorption maximum is observed at 590 nm).

Вище ККМ практично увесь барвник солюбілізується і змінює спектр поглинання на характерний для вуглеводневого середовища (у разі родаміна зникає смуга поглинання 590 нм, і розчин змінює малиновий колір на помаранчевий). Це дозволяє, зокрема, по зміні спектральної характеристики розчину під час переходу через ККМ визначати її значення. Зміна спектральних характеристик барвника при солюбілізації доводить, що він локалізується у вуглеводневому ядрі.

Орієнтування і концентрація молекул солюбілізованих речовин в мицеллах може призводити до істотної зміни кінетики хімічної взаємодії солюбілізованих молекул між собою і з іншими речовинами, розчиненими в середовищі. В деяких випадках солюбілізація супроводжується значним збільшенням швидкості хімічної взаємодії, що лежить в основі *каталізу мицели*. Явище солюбілізації відіграє важливу роль в процесах *емульсивної полімеризації* неграничних вуглеводнів при синтезі *латексів* і багатьох полімерних матеріалів (полістиролу, поліакрилатів); при цьому процес полімеризації в основному відбувається саме в мицелах, що містять солюбілізований вуглеводень, а не в крапельках емульсії вуглеводня.

При високих концентраціях ПАР і великих значеннях  $S$  розмір мицел стає значним. Такі термодинамічно стабільні системи прийнято називати *мікроемульсіями*. Відомі *Чотирьохкомпонентні мікроемульсивні системи*, включаючи мицелоутворюючі ПАР, звичайне ПАР (найчастіше це спирти  $C_5 - C_{12}$ ), вуглеводень і воду, а також п'ятикомпонентні системи, що містять, окрім перерахованих речовин, електроліти.

Використання *розчинів мицел* полягає в тому, що певний їх об'єм вводиться в допоміжні свердловини, розташовані навколо промислової свердловини на деякій відстані, куди потім закачується вода, що містить необхідну кількість електроліту. Проходячи через нафтоносну породу, це мікроемульсія, що має значні концентрації ПАР, як би змиває нафту з породи, відтісняючи її до промислової свердловини.

Above CCM virtually all dye solubilizyruyetsya and changes in the absorption spectrum characteristic of hydrocarbon environment (in the case of rhodamine disappears absorption band 590 nm, and the solution changes color to orange raspberry). This allows, in particular, to change the spectral characteristics of the solution when passing through the CCM to determine its value. The change in the spectral characteristics of the dye solubilization proves that it is localized in the hydrocarbon core.

Orientation and concentration of molecules solubilized in mytsellah substances can lead to a significant change in the kinetics of chemical interaction between molecules solyubylyzyrovannyh themselves and with other substances dissolved in the medium. In some cases solyubylyzatsyyya accompanied by a significant increase in the speed of chemical interactions underlying *catalysis micelles*. Solubilization phenomenon plays an important role in the *emulsion polymerization* of unsaturated hydrocarbons in the synthesis of *latex* and many plastics (polystyrene, polyacrylates); The process of polymerization mainly takes place in micelles containing hydrocarbon solyubylyzyrovanny, not in emulsion droplets hydrocarbons.

At high concentrations of surfactants and large values of S micelle size is significant. Such thermodynamically stable *microemulsion system* called. There are *four-mikroemulsiynni system* including mitseloutvoryuyuchi South Africa, South Africa usual (usually alcohols  $C_5 - C_{12}$ ) hydrocarbons and water, and quinary system containing, in addition to the listed substances electrolytes.

Using *solutions of micelles* is that a certain amount of auxiliary is introduced into wells located around industrial wells at a distance, which then pumped water containing the required amount of electrolyte. Passing through the oil-bearing rock, it microemulsion having significant concentrations of surfactants, as it washes away oil from the rock, pushing it to the industrial wells.

Низькі значення поверхневого натягу між фазами цього розчину, що йде через пласт, обумовлюють емульгування плівок нафти і відділення її від породи.

Значення розчинів міцел ПАР для біологічних систем визначається головним чином здатністю міцел солюбілізувати різні речовини. Крім того, нині міцели розглядаються як моделі біологічних мембран завдяки схожості деяких властивостей структури мембран і міцел. Міцели солей жовчних кислот відіграють важливу роль в транспорті і адсорбції ліпідів, є солюбілізатором холестерину, забезпечують виведення ліків з організму.

З солюбілізацією, ймовірно, пов'язано посилення дії широко поширених бактерицидних препаратів - фенолу і його похідних, ртутних сполук, сульфамідів у присутності деяких аніоноактивних ПАР. Значна увага приділяється таким формам лікарських речовин, в яких використовується явище солюбілізації. Відомі препарати йоду, розподіленого в ПАР (йодофори). Для фармації важлива можливість отримання за допомогою міцел ПАР водорозчинних препаратів з нерозчинних у воді речовин, наприклад, вітамінів А і Е (їх солюбілізують ефірами целюлози). У оксиетильованих ефірах сорбітанусолюбілізуються барбітурати і аспірин. Присутність міцел ПАР змінює швидкість всмоктування ліків, зменшує концентрацію вільних ліків.

Проте застосування солюбілізованих систем в медицині вимагає надзвичайної обережності. Занадто високі концентрації ПАР можуть викликати ушкодження тканин і зниження терапевтичної активності ліків. Але головна небезпека застосування таких систем як носіїв ліків полягає в тому, що вони дуже лабільні, при введенні їх в організм відбувається їх розбавлення, міцели розпадаються і солюбілізовані ліки випадають в осад.

### ***Таніди і барвники***

*Таніди* - основна частина дубильних матеріалів. Вони є похідними багатоатомних фенолів, в яких полярними і іоногенними групами є фенольні і карбоксильні групи.

Low values of surface tension between the phases of the solution goes through layer, cause emulsification of oil films and separating it from the rock.

Value micelle surfactant solutions for biological systems is determined mainly by the ability of micelles solubilize various substances. In addition, now micelles are considered as models of biological membranes due to the similarity of some properties of the structure of membranes and micelles. Micelles bile salts play an important role in the transport and absorption of lipids, cholesterol is solubilizer provide output of drugs from the body.

From solubilization, probably due strengthening of widespread bactericidal drugs - phenol and its derivatives, mercury compounds in the presence of some sulphonamides anionoaktyvnyh South Africa. Much attention is paid to such forms of drugs that use solubilization phenomenon. There iodine, distributed in South Africa (iodoform). For the pharmacy important possibility of using water-soluble surfactant micelle preparations of water-insoluble substances, such as vitamins **A** and **E** (solyubilizuyut of cellulose ether). In oxyethylated ethers sorbitanusolyubilizuyutsya barbiturates and aspirin. The presence of surfactant micelles changes the absorption rate of drugs reduces the concentration of free drug.

However, the use of solubilized in medicine requires extreme caution. Too high concentrations of surfactants can cause tissue damage and reduce the therapeutic activity of drugs. But the main danger of using such systems as carriers of drugs is that they are very labile, with the introduction of the body is their dilution micelles disintegrate and solubilized drugs precipitate.

### **Tannin and dyes**

*Tannin* - most tanning materials. They are derivatives of polyhydric phenols in which polar and ionic groups are phenolic and carboxyl groups.

Рослинні дубильні матеріали розглядають як слабкі електроліти. Гідроксильні групи фенолів і карбоксильні групи в результаті дисоціації надають танідам негативний заряд.

Абсолютно прозорі розчини танідів дають конус Тиндаля, причому ефективність світлорозсіяння залежить від температури і концентрації розчинів. Проведені дослідження середньої молекулярної маси дубильного екстракту ялинової кори показали, що молярна маса різко збільшується з концентрацією.

Ці дані свідчать про те, що з підвищенням концентрації рослинних дубильних речовин в них відбуваються процеси міцелотворення. У міцелу входить 10-20 молекул. Асоціація молекул танідів з утворенням колоїдів міцел здійснюється за рахунок водневих і слабкіших міжмолекулярних зв'язків. Різні види зв'язків між розчиненими молекулами танідів проявляються не лише в тому, що утворюється більша або менша кількість асоційованих часток, але і в тому, що виникає просторова сітка, яку можна виявити, визначаючи в'язкість при різних тисках для досить концентрованих розчинів рослинних дубильних матеріалів.

Сюди слід віднести барвники, які мимоволі диспергують у воді і коагулюють насилу, найчастіше оборотно (алізариновий червоний, толуїдиновий блакитний, еритрозін та ін.).

Колоїдні властивості барвників в сильному ступені залежать і від природи дисперсійного середовища. Деякі з них у воді утворюють типові колоїдні системи, а в спирті або неполярних розчинниках (бензол, толуол, ксилол та ін.) утворюють істинні розчини.

Колоїдні властивості барвників значною мірою визначають протікання процесу фарбування. На волокнах або тканинах різного походження і різного хімічного складу вибірково сорбується і фіксується той або інший барвник. Процес фіксації протікає особливо успішно тоді, коли барвник має колоїдну міру дисперсності. Багато дослідників зв'язують це з його коагуляцією на волокні.

Vegetable tanning materials regarded as weak electrolytes. Hydroxyl group of phenol and carboxyl groups by providing dissociation tannin negative charge.

Absolutely clear solution tannin give Tyndall cone, and the effectiveness svitlorozsiyannya dependent on temperature and concentration of solutions. Past studies have average molecular weight of spruce bark tanning extracts showed that the molar mass increases sharply with concentration.

These data indicate that with increasing concentration of vegetable tannins in them the processes mitselotvorennya. In mycelium is 10-20 molecules. Association of tannin molecules to form micelle colloids at the expense of weaker hydrogen and intermolecular bonds. Different types of relationships between molecules dissolved tannin evident not only formed a larger or smaller number of associated particles, but also that there is a spatial grid, which can be detected, determining viscosity at different pressures for quite concentrated solutions of plant tanning materials.

Assign colors that spontaneously dispersed in water and coagulated with difficulty, often reversible (alizarynovyy red, blue toluidynovyy, erytrozin et al.).

Colloidal properties of dyes to a great extent depend on the nature of the dispersion medium. Some are common in water form colloidal system, and alcohol or non-polar solvents (benzene, toluene, xylene, etc.) Form a true solution.

Colloidal properties of dyes largely determine the course of the process of painting. At fibers or fabrics of different origins and different chemical composition selectively adsorbed and fixed a particular dye. The process of fixing proceeds particularly well when the dye is a colloidal dispersion measure. Many researchers connect it with its coagulation of the fiber.

### *Пояснення миючої дії*

Відмивання різних забруднень - твердих і рідких, низько- і високомолекулярних - процес надзвичайно широко поширений не лише в побуті, але і в сучасній техніці. Воно використовується для очищення різних поверхонь перед подальшою обробкою і нанесенням захисних покриттів, відмивання від олії і бруду двигунів і кузовів машин і ін.; близько до цих процесів і застосування ПАР для збільшення міри витягання нафти з пласта.

Синтетичні ПАР в основному використовуються у складі різних багатокомпонентних композицій, званих БКК. Складність процесу відмивання пов'язана, зокрема, з тим, що забруднення, як правило, є багатокомпонентною сумішшю твердих і рідких речовин, сильно структурованою системою, що часто утворює. При відмиванні тканин на це накладається і можливість чисто механічного утримування забруднень між волокнами. Теорія миючої дії, розвиток якої ще далеко не завершений, покликана допомогти в складанні оптимальних рецептур БКК і технологічних прийомів відмивання поверхонь різної природи і в той же час в забезпеченні достатньої міри екологічної чистоти цих процесів.

Застосування ПАР в миючих засобах обґрунтоване практично на усіх розглянутих вище механізмах їх дії :

1. Це передусім, зниження поверхневого натягу і як наслідок, поліпшення *змочування* водою відмитой поверхні, особливо важливе при відмиванні тканин, коли капілярні сили можуть істотно утруднити вбирання розчинів миючих засобів. За наявності рідких масляних забруднень важливу роль набуває поліпшення *виборчого* змочування, сприяюче відтисненню забруднень водою з відмитой поверхні.

2. Молекули мила, адсорбуючись на поверхні волокна і частках твердих або рідких забруднень, створюють добре гідратований адсорбційний шар, що обумовлює виникнення розклинюючого тиску. Це сприяє відриву часток забруднень від поверхні волокна і переходу їх в миючу рідину(тобто проявляється *диспергуюча* дія ПАР) - основна стадія процесу відмивання.



## **Explanation washing steps**

Money of different pollutants - solid and liquid, low and high - process extremely widespread not only in domestic but also in modern technology. It is used to clean various surfaces before further processing and application of protective coatings, money from oil and dirt engine and car body, etc .; about these processes and the use of surfactants for a more severe extracting oil from the reservoir.

Synthetic surfactants are mainly used in the various multicomponent compositions called CCB. The complexity of the process of laundering related in particular to the fact that pollution is usually a multicomponent mixture of solid and liquid substances, highly structured system that often forms. When money is applied to the tissue and the ability to hold purely mechanical dirt between the fibers. Theory washing steps, the development of which is still far from complete, is designed to assist in the preparation of CCB optimal formulations and processing methods laundering surfaces of different nature and at the same time to ensure a sufficient degree of ecological purity of these processes.

The use of surfactants in detergents informed on almost all of the above mechanisms of action:

1. This is primarily reduce surface tension and consequently improve *the wetting* water wash clean surface is especially important when money tissues where capillary forces can significantly complicate tidying detergent. If liquid oil pollution becomes an important role improving *electoral* wetting, promoting the print launder contaminated water from the surface.

2. The molecules of soap, adsorbuyuchys on the surface of fibers and particles of solid or liquid contaminants, creating well hydrated adsorption layer, hence the emergence of disjoining pressure. This facilitates the separation of particles of contaminants from the surface fibers and move them into the washing liquid (that appears *dispersing action* NAC) - the main stage of the laundering process.

Цьому процесу сприяють механічні дії різної інтенсивності, завжди використовувані в процесі прання.

3. Адсорбційні плівки на поверхні часток забруднень надають цим часткам високу агрегативну стійкість(*стабілізація*) і попереджають їх прилипання до поверхні волокна у іншому місці, тобто процес *ресорбції*. Разом із стабілізацією відмитих домішок відбувається гідрофілізація *відмитої* поверхні. Використовувані ПАР мають бути високо поверхнево-активними, але при цьому їх молекулярна розчинність обмежена; отже, запас мила в розчині може бути забезпечений, лише, якщо ПАР сдібна до міцелоутворювання.

4. У присутності ПАР в миючій рідині утворюється *піна*, сприяюча механічному віднесенню забруднень або *флотаційних* забруднень, частки яких внаслідок зниженої здатності до змочування прилипають до бульбашок повітря.

5. Нарешті, миюча дія ПАР до певної міри пов'язана із здатністю часток забруднень, особливо, якщо вони мають маслянистий характер, солюбілізуватися в їх розчинах. Це підтверджується тим, що миюча дія часто виявляється лише при концентраціях, що перевищують ККМ. При сухому хімічному чищенні відбувається солюбілізація зворотніми міцелами полярних забруднень з тканин.

Розчини, що містять тільки ПАР, тим більше тільки один їх вид, мають певні недоліки. Наприклад, слабо проявляються деякі колоїдно-хімічні властивості(зокрема дроблення забруднень), що недостатньо стабілізує дію розчинів для відвертання вторинного осідання часток, іноді застосування чистих ПАР супроводжується негативними наслідками(наприклад, усадкою тканин, алергією шкіри та ін.).

Мила - солі насичених жирних кислот; пальмітат і стеарат натрію - мало розчинні в холодній воді і досить добре в гарячій; тому миюча дія їх посилюється при підвищенні температури до 60°C.

This process is facilitated by the mechanical action of varying intensity, always used during washing.

3. Adsorption film on the surface of the particles of dirt particles provide this highly aggregative stability (*stable*) and prevent them sticking to the surface of the fibers in the other place, the process *resorbtsiyi*. With the stabilization of impurities is *washed* hidrofilizatsiyavidmytoyi surface. South Africa Used to be highly surface active, but their molecular solubility is limited; therefore, stock soap solution can be achieved only if SAS sdibna to mitseloutvoryuvannya.

4. In the presence of surfactants in the washing liquid formed *foam* assisting mechanical chargeable pollution or contamination of the *flotation*, the shares are due to reduced ability to adhere to the wetting air bubbles.

5. Finally, the washing effect of surfactants in some way related to the ability of particle pollution, especially if they have a buttery character solyubilizuvatysya in their solutions. This is confirmed by the fact that the washing performance often only at concentrations exceeding the CCM. In dry-cleaning is solyubilizatsiyazvorotnimy micelles polar impurities from the tissues.

Solutions containing only South Africa, especially only one type of them, have some disadvantages. For example, poorly manifested some colloidal-chemical properties (eg crushing pollution) that stabilizes enough action solutions to avert secondary sedimentation of particles, sometimes accompanied by the use of surfactants net negative effects (eg, tissue shrinkage, skin allergies, etc.)

Mila - salt saturated fatty acids; palmitate and sodium stearate - sparingly soluble in cold water and well in hot; as washing their effect increases with increasing temperature to 60°C.

При більш високій температурі миюча здатність знову падає, оскільки погіршується мицелоутворювання, і знижуються структурно-механічні властивості адсорбційних шарів. Один з серйозних недоліків звичайного жирового мила полягає в тому, що іони магнію і кальцію і багатьох інших багатовалентних металів утворюють з аніоном мила нерозчинні солі, що не мають поверхневої активності. Саме тому звичайне мило погано миє в жорсткій воді і зовсім не миє в морській. Для усунення цього недоліку в мило для жорсткої води вводять спеціальні добавки, що зв'язують кальцій і магній.

Перераховані механізми, на яких ґрунтована миюча дія, забезпечуються синтетичними мицелоутворюючими ПАР і особливо сумішами аніонних і неіоногенних ПАР, переважно, *алкілсульфатів і оксietильованих спиртів*, які в сумі складають від 10 до 40% складу БКК. Що включаються в БКК (до 5%) катіонні ПАР (*алкіламіни*), з одного боку, служать бактерицидними засобами, а з іншої - регулюють мицелоутворення за рахунок формування змішаних міцел.

Так як у жорсткій воді звичайне мило жирних кислот не лише не миє, але завдяки утворенню нерозчинних кальцієвих і магнієвих солей можуть забруднювати відмиті поверхні, то в цьому випадку необхідно зм'якшувати воду додаванням лужних електролітів, особливо фосфатів. До складу БКК вводиться (іноді до 30%) поліфосфату натрію, який сприяє стабілізації часток забруднень із-за підвищеної величини потенціалу поверхні при адсорбції багатозарядного аніона і, в той же час, зм'якшує воду, зв'язуючи двохзарядні катіони, знижує ККМ і посилює структурно-механічні властивості адсорбційних шарів плівки в пінах. Проте застосування поліфосфату нині обмежується, оскільки є відомості про те, що попадання його у водойми приводить, зокрема, до різкого розмноження синьо-зелених водоростей, що викликають заростання водойм.

У БКК вводяться також *силікат, сульфат і карбонат натрію*, а останнім часом і *бентонітові глини*, що раніше вживалися як самостійні миючі засоби (можливо, одні з прадавніх на Землі).

At higher temperature washing capacity falls again as deteriorating mytseloutvoryuvannya and reduced structural and mechanical properties of adsorption layers. One of the major drawbacks of conventional fat soap is that ions of magnesium and calcium and many other multivalent metals form insoluble soaps with anion salt with no surface activity. That is why ordinary soap washes poorly in hard water and do not wash in the sea. To address this lack of soap for hard water introduced special additives that bind calcium and magnesium.

These mechanisms, which Priming washing action provided mytseloutvoryuyuchymy synthetic surfactants and mixtures of anionic and in particular nonionic surfactants, preferably *alkilsulfativ* and *oxyethylated alcohols*, which together make up 10 to 40% of its CCB. What's included in BPC (5%) cationic surfactants (*alkylamino*), on the one hand, are bactericidal agents, on the other - regulate mytseloutvorennya by forming mixed micelles.

Since conventional hard water soap fatty acids not only washes but due to the formation of insoluble calcium and magnesium salts can contaminate surface washed, in this case it is necessary to soften the water by adding alkaline electrolytes, particularly phosphates. The structure of CCB introduced (sometimes up to 30%) sodium polyphosphate, which helps stabilize the particles of pollution because of the high value of the surface potential of multiply charged anion adsorption and, at the same time, softens water by linking dvozharyadni cations reduces the CCM and enhances the structural and mechanical properties of adsorption layers of films in pinah. However, the use of polyphosphate currently limited because there is evidence that hit him in the pond leads in particular to a sharp reproduction of blue-green algae that cause overgrowth of water bodies.

In BKK introduced as *silicate, sulfate and sodium carbonate*, and recently *bentonite clay* were used previously as independent detergents (perhaps one of the oldest on Earth).

Силікат і карбонат натрію служать для регулювання рН розчину БКК, що впливає на миючу дію аніонної ПАР, а також на властивості поверхні волокон тканин, зокрема, на їх здатність до набрякання. Оптимальне значення рН при пранні вовняних тканин складає 7-8, бавовняних - 9-10, а при використанні БКК для технічних цілей -  $pH \sim 11$  і вище.

Для ліофілізації поверхонь відмитих матеріалів і часток забруднень в БКК вводять різні ВМР, наприклад, *карбоксиметилцелюлозу*.

До складу БКК вводять також ферменти, які гідролізують білкові забруднення до водорозчинних ліпідів. Введення ферментів до складу БКК стало можливим тільки після розробки методів їх *мікрокапсулювання*, що запобігають шкідливій дії на ферменти інших компонентів БКК.

У складі БКК, вживаних в автоматичних пральних машинах, міститься підвищена кількість неіоногенних ПАВ, що запобігають зайвому піноутворенню, яке може порушити роботу машин. Дія даних ПАР ґрунтована на їх зниженій схильності до піноутворення, особливо при високих температурах, коли вони втрачають здатність до мицелюутворення із-за дегідратації полярних груп.

На цьому ж принципі засновано використання неіоногенних ПАР в так званих *терморегульованих* миючих засобах, вживаних для очищення двигунів від забруднень, олії і нагари. Обробка сильно забруднених деталей органічними розчинниками, що містять близько 10% суміші неіоногенних ПАР з рівною довжиною оксиетиленового ланцюга, забезпечує при подальшому відмиванні слабким водним розчином тих же ПАР швидке мимовільне видалення забруднень навіть без зовнішніх механічних дій і повне очищення поверхонь. Потім підвищення температури вище за температуру помутніння дисперсії неіонного ПАР приводить до розшарування складної дисперсної системи, що утворилася при відмиванні, і виділення з неї води, досить чистої для повторного використання, а також ПАР, що дозволяє вести замкнутий цикл без викиду в зовнішнє середовище екологічно небезпечних речовин - неіоногенних ПАР, олій, залишків палива.

Silicate and sodium carbonate are used to adjust the pH of the solution CCB affecting the cleaning action of anionic surfactants, as well as the properties of the surface fibers, particularly their ability to swelling. The optimum pH of the wash woolens is 7-8, cotton - 9-10, and the use of CCBs for technical purposes - pH ~ 11 and above.

To freeze surfaces washed material and particles of pollutants in BKK introduced various BMP, such as *carboxymethyl cellulose*.

The structure of CCB introduced as enzymes that hydrolyze protein contamination to water-soluble lipids. The introduction of enzymes into the CCB became possible only after the development of methods of *mikrokapsulyuvannya* to prevent harmful effects on enzymes other components of the CCB.

As part of CCB, used in automatic washing machines, contained increased amounts of nonionic surfactant to prevent excessive foaming that may damage the operation of machines. Performance data PARhruntovana their low tendency to foam, especially at high temperatures when they lose their ability to mytseloutvoryuvannya due to dehydration of polar groups.

On the same principle, the use of nonionic surfactants based on so-called *termorehulovanyh detergents*, used to clean engines of dirt, oil and soot. Processing of highly contaminated parts organic solvents containing about 10% mixture of nonionic surfactants with equal length oksyetylenovoho circuit provides for further laundering weak aqueous surfactant same rapid involuntary removal of dirt even without external mechanical action and thorough cleaning of surfaces. Then raising the temperature above the cloud point temperature variance nonionic surfactants leads to a complex bundle of dispersed systems formed during laundering and the release of her water clean enough for reuse and South Africa, which allows closed loop without release into the environment hazardous substances - non-ionic surfactants, oils, residual fuel.

Значне піноутворення деяких миючих засобів викликає негативні наслідки. Повільне біологічне розкладання колоїдних ПАР обертається серйозною проблемою. Зазвичай стічні води не очищаються від цих ПАР. ПАР, що містяться в стічних водах, що скидаються, незважаючи на розбавлення останніх річковою водою, продовжують діяти в ній в малих концентраціях. Зокрема, неодноразово спостерігалось спінювання таких великих європейських річок, як Сена і Рейн. Щоб уникнути цього, намагаються застосовувати ПАР, що руйнуються під дією звичайних біологічних чинників природного середовища.

БКК випускаються промисловістю у вигляді порошків і паст. Останні дешевше, ніж порошки, і економічніше, оскільки їх виробництво не включає енергоємних операцій сушки і гранулювання. В той же час при виробництві паст істотною трудностю являється досягнення достатньої стійкості їх структури при тривалому зберіганні і, особливо, при їх сильному охолодженні під час перевезень.

### ***Мікрокапсулювання***

Перспективною областю використання стабілізації дисперсних систем різної природи є процеси мікрокапсулювання порошків і крапель рідини. Мікрокапсулювання - це створення на поверхні малих крапель або часток захисних плівок, що запобігає контакту захищаючої речовини із зовнішнім середовищем. Такі плівки, утворені ВМР, в деякому розумінні близькі по структурі і призначенню до мембран клітин. Основними шляхами мікрокапсулювання є адсорбція плівкотвірних ВМР, або виділення на поверхні часток плівки нової рідкої фази (*коацервація*). Плівки піддаються обробці (введення дубителів, зміна рН, температури) з метою надання їм твердоподібних властивостей. Для отримання плівок використовуються різні природні і синтетичні речовини: білки (желатин, альбумін), полісахариди, похідна целюлоза та ін. По суті, це своєрідний спосіб упаковки продукту, який дозволяє усунути летючість, займання, неприємний запах і ряд інших його небажаних властивостей.



Significant foaming detergents cause some negative consequences. Slow biodegradability of surfactants colloidal turns serious problem. Usually wastewater is not treated by these surfactants. South Africa contained in wastewater discharged despite dilution recent river water, continue to operate it in small concentrations. In particular, the following has been observed foaming major European rivers such as the Seine and the Rhine. To avoid this, try to use surfactants that are destroyed by conventional biological factors of the environment.

CCBs are produced in the form of powders and pastes. Last cheaper than powders and economical because their production does not include energy intensive drying and pelletizing operations. At the same time the production of pastes essential difficulty is achieving sufficient stability of the structure during prolonged storage and, especially, with their strong cooling during transport.

### **Microencapsulation**

Promising area of use of stabilization of disperse systems of different nature are processes mikrokapsulyuvannya powders and liquid droplets.

Microencapsulation - is creating on the surface of small droplets or particles protective film that prevents kontaktuzahyschayuchoyirechovyny with the environment. Such films formed by MRI, in some ways similar in structure and purpose to the cell membrane is mikrokapsulyuvannya main ways adsorption film-BMP or allocation of particles on the surface of the liquid phase of the new film (*koatservatsiya*). Films are processed (input tannins, changing the pH, temperature) to enable them tverdopodibnyh properties. For films using various natural and synthetic substances, proteins (gelatin, albumin), polysaccharides, cellulose derivatives and others. In fact, this kind of product packaging method that eliminates the volatility, fire, bad and some of his other undesirable properties.

Все розпочалося з копівки. У 1953 р. був створений безвуглеродний копіювальний папір, який назвали самокопіювальним. На такий папір наносять тонкий шар мікрокапсул, що містять в оболонці фарбувальні речовини. Оболонка при натисненні руйнується, а їх вміст копіює на папері букви і цифри. Або, наприклад, на флакон духів наноситься спеціальна етикетка, в якій в капсульованому виді поміщені крапельки препарату. Для оцінки запаху відпадає необхідність відкривати флакон, досить потерти етикетку.

Мікрокапсулювання поширюється на нові області. Мікрокапсулювання істотно покращує технологічні властивості найрізноманітніших продуктів і значно розширює сферу їх застосування. Мікрокапсульоване рідке паливо характеризується більш високими температурами займання і малою вибухонебезпекою. Брикети такого "ствердлого" палива можна перевозити і зберігати без спеціальної упаковки при незначних втратах. При загорянні такого палива воно гаситься водою. Отримання композицій твердих ракетних палив ґрунтоване на мікрокапсулюванні окисника і відновника, змішення яких до моменту використання неможливе із-за високої активності.

У фармацевтичній промисловості за допомогою мікрокапсулювання досягається стабілізація нестійких лікарських препаратів, регулюється швидкість їх вивільнення в потрібній ділянці шлунково-кишкового тракту, збільшується тривалість терапевтичної дії при одночасному зниженні максимального рівня концентрації препарату в організмі.

У сільському господарстві використання мікрокапсулюваних добрив забезпечує уповільнений вступ їх в ґрунт і більше рівномірну підгодівлю рослин, мікрокапсулювання дозволяє наносити на насіння захисні оболонки, що містять ростові речовини, добрива і отрутохімікати.

It all started with carbon paper. In 1953 was created bezvuhlerodnyy copy paper, called self-copying. In this paper applied a thin layer of microcapsules containing pigments in the shell. The shell is destroyed when you click and copy the contents of the paper letters and numbers. Or, for example, by the special perfume bottle label, which in capsulated form placed droplets of the drug. To assess the odor is no need to open the bottle, enough to rub the label.

Microencapsulation spreading to new areas. Microencapsulation significantly improves the technological properties of a variety of products and significantly expands the scope of their application. Microencapsulation liquid fuel is characterized by high temperatures and low fire vybuhonebezpekoyu. Briquettes such "stverdloho" fuel can be transported and stored without special packaging with minor losses. In such fuel fire is extinguished it with water. Getting a solid propellant compositions primed to mikro kapsulyuvanni oxidant and reductant, mixing until use which is impossible because of high activity.

In the pharmaceutical industry via mikro kapsulyuvannya achieved stabilization of unstable drugs is regulated by the rate of release at the desired area of the gastrointestinal tract, increased duration of therapeutic effect while reducing the maximum level of concentration of the drug in the body.

In agriculture, the use of fertilizers mykrokapsulyrovannyh provides slow introduction of a more uniform soil and fertilizing plants mikro kapsulyuvannya allows you to put on protective seed shell containing growth substances, fertilizers and pesticides.

Застосування кормових добавок і кормових концентратів, до складу яких входять амінокислоти, білки, жири, солі, вітаміни, антибіотики і тому подібне, вимагає строгого дозування, забезпечення сумісності і достатньої стабільності, що досягається використанням мікрокапсульованих компонентів.

## **ДРАГЛІ ТА СТУДНІ**

Багато колоїдних систем у відомих умовах можуть втрачати плинність і переходити в драглевидний стан. Процес драглеутворення є перетворення рідкої системи на твердоподібну, причому зазвичай дисперсна фаза і дисперсійне середовище залишаються в колишніх співвідношеннях і не розділяються.

*Драглями і студнями* називають твердоподібні нетекучі структуровані системи, що утворилися в результаті дії молекулярних сил зчеплення між колоїдними частками. Студнями називають структурованими системами, які утворюються з розчинів ВМР за рахунок втрати розчинника.

Застигання може відбуватися спонтанно в результаті зміни температури, при концентрації розчину або при додаванні до нього не занадто великої кількості електроліту.

Залежно від природи речовин виходять або *крихкі* драглі - структуровані двофазні системи, або *еластичні* драглі. Студні - структуровані однофазні системи.

Проте така класифікація має недоліки, оскільки властивості драглей багато в чому залежать від способів отримання і ряду різних умов. Наприклад, каучук, що належить до еластичних студнів, при низьких температурах легко руйнується і розтирається в порошок, а типовий крихкий гель, отриманий з кремнієвої кислоти, але ретельно відмитий від домішок методом діалізу, набуває еластичні властивості.

The use of feed additives and feed concentrates composed of amino acids, proteins, fats, salts, vitamins, antibiotics, etc., require strict dosage, compatibility and sufficient stability is achieved using mikrokapsulovanyh components.

## **JELLY AND GALANTINE**

Many colloidal systems in certain conditions can lose fluidity, and on the drahleyny state. Drahleutvorenyya process is the conversion of a liquid system to tverpodibnu, usually dispersed phase and dispersion medium remain in the former ratio and not separated.

*Jelly and galantine* called tverpodibninetekuchi structured system formed as a result of molecular adhesion forces between colloidal particles. Galantine called structured systems formed from solutions of MRI due to loss of solvent.

Hardening can occur spontaneously due to changes in temperature, concentration in solution or in addition to it is not too much electrolyte.

Depending on the nature of the substance or go *brittle* jelly - structured two-phase system, or *elastic* jelly. Galantine - structured single-phase system.

However, this classification has disadvantages as jelly properties largely depend on the methods of obtaining and a number of different conditions. For example, rubber, belonging to galantine flexible at low temperatures easily destroyed and pounded into powder, and a typical brittle gel derived from silica, but carefully washed from impurities by dialysis becomes elastic properties.

*Крихкі* драглі виходять з жорстких колоїдних часток, завдяки чому об'єм гелів від висушування або оводнення мало змінюється. Тому такі драглі називають *такими, що не набрякають*. Сюди слід віднести *коагуляційні драглі* - структури, що утворилися в результаті коагуляції золів; опади в астабілізованих колоїдних системах. До таких систем відносять також *ліофільні драглі* - системи, що вийшли в результаті драглеутворення деяких гідрозолів, наприклад гідрозолів гідроксиду заліза, оксиду алюмінію або ванадію.

У коадроглях концентрація дисперсної фази, як правило, дуже велика і досягає 80%, а в ліодроглях, навпаки, зміст твердої фази невеликий - зазвичай 0,5-5%.

Згідно Ребиндери, структури в колоїдних і мікрогетерогенних системах можна розділити на *коагуляційні* (тиксотропно-оборотні) і *конденсаційно-кристалізаційні* (що безповоротно руйнуються).

### ***Коагуляційні структури***

До них відносяться структури, пониження агрегативної стійкості дисперсних систем, що зазвичай виникають в результаті. Частки, злипаючись, утворюють просторову сітку, в петлях якої знаходиться дисперсійне середовище (рис. 2.1).

При досить сильній астабілізації прошарку дисперсійного середовища, що знаходяться між частками, в місцях їх зіткнення повністю витісняються, і завдяки цьому, здійснюється безпосередній контакт часток один з одним. Це відповідає утворенню найміцніших, але одночасно і найбільш крихких коагуляційних структур. Проте досить часто при слабкішій астабілізації в місці контакту між частками залишаються досить товсті шари дисперсійного середовища.

*Fragile* jelly out of hard colloidal particles, so that the volume of gel from drying or ovodnennyamalo changes. Therefore, these jelly called as *not swell*. These include *coagulation jelly* - structure, formed by coagulation of sols; astabilizovanyh precipitation in colloidal systems. These systems are also *lyophilic jelly* - a system that came as a result of some drahleutvorennya hydrosol such hydrosol iron hydroxide, aluminum oxide or vanadium.

In koadrahlyah concentration of the dispersed phase is usually very high and reaches 80%, and liodrahlyah contrast, the content of the solid phase is small - typically 0.5-5%.

According Rebinder, a colloidal structure and microheterogeneous systems can be divided into *coagulation* (thixotropic-negotiable) and *condensation-crystallization* (which irretrievably destroyed).

### **Coagulation structure**

These include structure, lowering ahrehatyvnoy stability of disperse systems, which usually occur as a result. Particles zlypayuchys form spatial grid, which is located in the loops dispersion medium (Fig. 2.1).

At sufficiently strong astabilizatsiyi dispersion medium layer located between the particles in the ground collision completely displaced, and thus, the direct contact of particles with each other. This corresponds to the formation of the strongest, but also the most fragile and coagulation structures. However, quite often in weaker astabilizatsiyi in contact between the particles are sufficiently thick layers of dispersion medium.

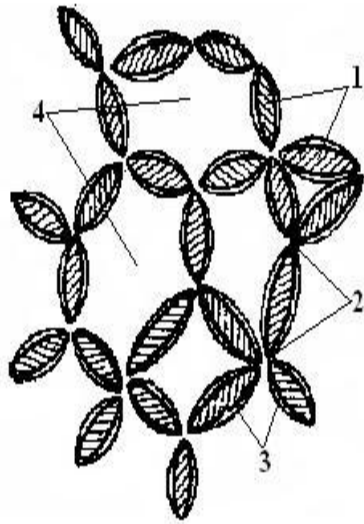


Рис. 7.1. Строение пространственных структур, образующихся в лиозоле при астабилизации: 1-частицы дисперсной фазы; 2-участки поверхности частиц, лишившиеся фактора устойчивости после астабилизации; 3-участки поверхности частиц, сохранившие фактор устойчивости; 4-петли структуры, заполненные дисперсионной средой

Наявність тонкого рідинного прошарку між частками обумовлює меншу міцність структури, та зате надає їй пластичність, а в деяких випадках і еластичність. Чим товще прошарок середовища між частками, тим менше позначається дія молекулярних сил, що обумовлюють зчеплення часток, тим менш міцна структура і тим жидкоподібніше система.

Системи з коагуляційною структурою, з яких висушуванням видалено дисперсійне середовище, здатні в тому або іншому ступені поглинати це середовище при контакті з нею. Поглинання середовища сухим драглем–*ксеродраглем*(від греч, ксерос - сухий) може обумовлюватися як простим капілярним всмоктуванням, так і розсовуванням елементів структури драглю внаслідок виникнення розклинюючого тиску і заповнення проміжків, що утворилися, середовищем. У останньому випадку говорять про *набряканняксеродрагля*. Люфобні драглі набрякають трохи.

Ксеродраглі зважаючи на високу пористість мають сильно розвинену поверхню і є хорошими адсорбентами(*силікадрагель, алюмодрагель*).



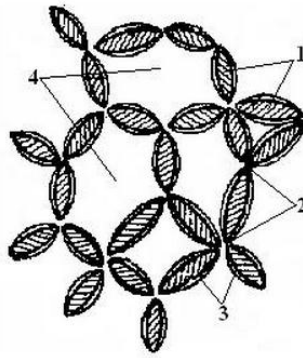


Figure 11. Construction of three-dimensional structures formed in the stabilization of antifreeze:

- 1 – particles of the dispersed phase;
- 2 – parts of the surface of the particles, deprived factor *ustoychivosti* after *astabilizatsii*;
- 3 - turn the areas of particles retained *ustoychivosti* factor;
- 4 - loop structure filled with the dispersion medium

The presence of a thin liquid layer between the particles causes a lower strength structure and gives it flexibility but, in some cases, and elasticity. The thicker layer of protection between the particles, the less the effect affects the molecular forces that cause adhesion of particles, the less stable structure and the *zhydkopodibnishe* system.

Systems with coagulation structure, which was removed by drying the dispersion medium capable of varying degrees of absorbing medium is in contact with it. The absorption medium dry jelly-*kserodrahlem* (from the Greek, *kseros* - dry) may be due to a simple capillary absorption and structural elements apart jelly by or disjoining pressure and filling gaps formed, environment. In the latter case we speak of *swelling* *kserodrahlya*. Lyophobic jelly swell slightly.

*Kserojelly* Despite the high porosity have strongly developed surface and are good adsorbents (*sylikadrahel*, *alyumodrahel*).

### ***Конденсаційно-кристалізаційні структури***

До цього типу належать структури, у яких зв'язки між частками утворені за рахунок *хімічних сил*. Ці структури виникають або в результаті утворення міцних хімічних зв'язків між частками (*конденсаційні структури*), або внаслідок зрощення кристалів в процесі викристалізовування нової фази (*кристалізаційні структури*).

Структури з таким характером зв'язків між частками не можуть проявляти тиксотропії, пластичності і еластичності, а повинні, навпаки, проявляти пружно-крихкі властивості. Міцність їх зазвичай значно вище за міцність коагуляційних структур, здатність до набрякання відсутня.

Типовою конденсаційною структурою є драгель кремнієвої кислоти. Кристалізаційна структурована освіта має істотне значення для тверднення мінеральних в'язучих засобів у будівельних матеріалах на основі цементу, гіпсу або вапна.

На утворення зв'язків, а, отже, і на властивостях цих структур може сильно позначатися присутність в системі модифікуючих добавок ПАР, що змінюють форму і розміри кристалів, що утворюються, а також умови їх зрощення.

### ***Еластичні драгли (студні)***

Студні виходять завдяки дії молекулярних сил зчеплення між макромолекулами органічних полімерів, наприклад, каучуку, желатину, полівинілацетату та ін. Еластичні студні, набрякаючи або втрачаючи розчинник, легко і оборотно змінюють свій об'єм. Так як поглинання розчинника значно збільшує об'єм студню, то їх називають *драглями*, що також *набрякають*.

Завдяки можливості поглинання величезних кількостей розчинника об'єм набряклого студню може в десятки разів перевищити власний об'єм органічного полімеру, а при необмеженому набряканні полімер може перейти в розчин. Такі розчини є молекулярними системами, тому і студнії однофазні.

## **Condensation-crystallization structure**

To this type belong structure in which connections between particles formed by chemical forces. These structures arise or result in the formation of strong chemical bonds between the particles (*condensation structure*), or due to fusion of crystals in the *vykrystalizovuvannya* new phase (*crystallization structure*).

Structures with the nature of the relationship between the particles can not show Thixotropy, plasticity and elasticity, and should, on the contrary, be elastic-brittle properties. The strength they are usually much higher than the strength of coagulation structures, the ability to swelling available.

A typical condensing structure is drabel silicic acid. Crystallization structured education is essential for curing mineral astringents in building materials based on cement, gypsum or lime.

In bond formation and, consequently, the properties of these structures can greatly affect the presence of a surfactant system modifiers that change the shape and size of crystals formed and provided their merger.

### **Elastic jelly (galantine)**

Galantine out due to the molecular forces of cohesion between the macromolecules of organic polymers, such as rubber, gelatin, etc. polivynilatsetatu. Elastic galantine, nabryakayuchy or losing solvent, easily and reversibly change their volume. Since the absorption solvent increases the volume of galantine, they called *jelly, which is also swollen*.

Due to the possibility of absorption of huge quantities of solvent swollen galantine volume may exceed ten times its own volume of organic polymer, and the polymer in unlimited swelling can go into solution. These solutions are molecular systems, so studnii phase.

Постійні зв'язки між молекулами в розчинах ВМР можуть утворюватися в результаті взаємодії полярних груп макромолекул або іонізованих іоногенних груп; між макромолекулами можуть виникати хімічні зв'язки (наприклад, при вулканізації каучуку в розчині). Таким чином, в розчині ВМР виникає просторова полімерна сітка. При цьому зв'язки утворюються не по кінцях макромолекул, а можуть виникати між будь-якими їх ділянками, аби на них були групи, які можуть взаємодіяти один з одним.

Природа зв'язків між елементами, що становлять структуру, у різних студнів різна. Вузли сітки можуть бути обумовлені водневими зв'язками, взаємодією електричних зарядів або диполів, а також хімічними зв'язками. Якщо зв'язки в холодці є водневими або дипольними (електростатичними), то міцність його мала, і він легко плавиться або руйнується. Прикладом таких систем є студні желатину, агар-агару.

Окрім утворення зв'язків між молекулами у відомих умовах можуть виникати зв'язки і між ділянками однієї і тієї ж макромолекули, якщо вона має декілька груп, здатних взаємодіяти один з одним, і молекулярний ланцюжок настільки гнучкий, що окремі частини її в результаті теплового руху можуть вступати в контакт. При цьому утворюються так звані глобулярні або корпускулярні студні.

Глобулярні студні можуть утворюватися і в результаті асоціації двох і більше макромолекул. Називати їх студнями можна тільки умовно, оскільки вони здатні текти, а в'язкість їх частенько менше в'язкості відповідних розчинів ВМР.

Прикладом глобулярних студнів можуть служити системи, що отримуються з 0,1%-х розчинів нітрату целюлози в ацетоні при додаванні до них води. При випарюванні таких розчинів під вакуумом можуть бути отримані стійкі студні, що містять до 2-х % сухого залишку.

Connectivity between molecules in solution BMP can be formed by the interaction of polar groups of macromolecules or ionized ionic groups; between macromolecules may have chemical bonds (eg, vulcanization of rubber in solution). Thus, there is a solution BMP polymer spatial grid. This communication is not formed at the ends of macromolecules, and may occur between any of their sites, so they were groups that can interact with each other.

The nature of relations between the elements that make up the structure in different galantine different. Grid can be caused by hydrogen bonds, the interaction of electric charges or dipoles and chemical bonds. If a connection jellies are hydrogen or dipole (electrostatic), the strength of its small, and it is easily melted or dissolved. Examples of such systems are galantine gelatin, agar-agar.

In addition to the formation of bonds between molecules in certain circumstances there may be links between areas of the same macromolecule if it has several groups that can interact with each other, and the molecular chain is so flexible that some parts of it as a result of thermal motion may come into contact. It formed the so-called globular particle or galantine.

Globular galantine can be formed as a result of association of two or more macromolecules. Call them galantine can only conditionally, because they are able to flow and viscosity of often less appropriate viscosity solutions GIR.

An example may serve globular galantine system derived from 0,1% -s cellulose nitrate solutions in acetone when added to water them. In such evaporation under vacuum solutions can be obtained stable galantine with up to 2% solids.

Рідина в драглях і студнях може бути пов'язаною і вільною. Пов'язана рідина входить до складу сольватної оболонки. Пов'язана вода має обмежену рухливість і повідомляє студням підвищену, в порівнянні з рідиною, міцність. Пов'язана вода замерзає при нижчій температурі, яка може досягати, - 15 °С. Знижена температура замерзання пов'язаної води в ґрунті забезпечує збереження зимуючого насіння або рослин і сприятливо впливає на урожай.

Основна частина рідини механічно включена в каркас драглю. Частина рідини, яка не входить в сольватну(гідрат) оболонку, називають вільною або *імобілізованою*. Механічне включення рідини в осередки каркаса подібно до утримання в гущі води, що вбралася. Рідина входить в осередки структури і втрачає свою рухливість. В той же час велика кількість води в драглях і студнях повідомляє їм властивості, які характерні для рідин. У драглях і студнях відбувається молекулярна дифузія, вони мають певну електропровідність, розсіюють світло. Володіють студні і драглі також і властивостями твердих тіл : міцністю, пружністю, еластичністю, здатністю зберігати певну форму.

Пружні і еластичні властивості проявляються при роботі м'язів людини. М'язові волокна складаються з клітин, що містять драглевидну протоплазму, стан якої міняється під впливом нервових імпульсів. Тому м'язи здатні скорочуватися і розтягуватися, здійснювати роботу і забезпечувати рухові процеси організму людини.

### ***Чинники студне- і драглеутворення***

Процес переходу зола або розчину ВМР в студень називається *студнеутворення* або *застигання*. Застигання пов'язане зі збільшенням в'язкості і уповільненням броунівського руху. У ультрамікроскоп можна спостерігати поступове об'єднання колоїдних часток в пластівці, рух яких майже повністю припиняється, і утворення гелю, тобто внутрішньої структури.

The liquid in the jelly and galantine can be connected and free. Associated liquid part of the solvation shell. Bound water has limited mobility and reports galantine increased in comparison with the liquid strength. Bound water freezes at a lower temperature, which can reach - 15 °C. The low freezing point associated soil water conservation provides wintering seeds or plants and beneficial effect on yield.

The bulk of the fluid mechanical part of the frame jelly. Some liquids that are not included in solvation (hydrate) membrane, called free or *immobilized*. Contamination of liquid in the cell frame like a sponge retention of water dressed. Fluid enters the cell structure and loses its mobility. At the same time a lot of water to jelly and galantine gives them properties that are characteristic of liquids. In the jelly and galantine is molecular diffusion, they have a certain conductivity, scatter light. Own galantine jelly and also the properties of solids, strength, elasticity, flexibility, ability to maintain some form.

Elastic and elastic properties of muscles occur when working man. Muscle fibers are composed of cells containing drahlevydney protoplasm, whose status is changed under the influence of nerve impulses. Because the muscles are able to contract and stretch, exercise and work processes to ensure the movement of the human body.

### **Factors studnye- and jellyformation**

The transition ash or HMS solution in glacial called studnyeutvoryuvannya or freezing. Hardening associated with an increase in viscosity and slowing Brownian motion. In ultramicroscope can observe the gradual unification of colloidal particles in flakes, whose motion is almost completely stops and gel formation, ie the internal structure.

Студнеутворювання нагадує процес коагуляції колоїдних систем. Усі чинники, що обумовлюють коагуляцію, в тому або іншому ступені впливають на процес утворення драглів.

Проте між коагуляцією і студнеутворюванням є істотна різниця. Коагулюючи, колоїдні частки з'єднуються в компактні агрегати, а колоїдний розчин розділяється на дві фази: рідку - дисперсійне середовище і більш тверду - коадргель. При застиганні подібного розділення немає, розчинник повністю залишається в системі, концентрація дисперсної фази в усіх частинах драгелю і студню залишається постійною. Драглеутворення в колоїдних системах і студнеутворення в розчинах органічних полімерів залежать від ряду чинників, з яких найбільш суттєві наступні.

*1. Природа дисперсної фази.* Не усі гідрофобні золі можуть переходити удраглі; так, наприклад, золі благородних металів : золота, платини, срібла - не здатні до желеутворювання, що пояснюється своєрідною будовою цих колоїдних часток і низькою концентрацією їх золів.

*2. Форма часток дисперсної фази колоїдних систем, розміри і розгалуженість молекул полімерів* істотно впливають на застигання. Експериментально встановлено, що гдраглі утворюються в золях, частки яких мають різко анізодіаметричну форму, тобто паличкоподібні, голчасті або листочкоподібні. Чим яскравіше виражена анізодіаметричність, тим при меншій концентрації золь легше утворюється гель. Особливо легко, навіть при малих концентраціях, утворюють холодці ВМР, у яких довжина макромолекул досягає тисяч Å і у багато разів перевищує поперечні розміри. Застигання розчинів ВМР, молекули яких мають форму глобул, відбувається набагато гірше.

Застигання можна представити таким чином. Подовжені частки дисперсної фази в процесі броунівського руху стикаються і зчіплюються один з одним певними ділянками. Такими ділянками зазвичай бувають кінці подовжених часток або кути листочків, так як у цих місцях товщина сольватної оболонки найменша і нижче значення  $\zeta$ -потенціалу.



Galantine formation resembling process of coagulation of colloidal systems. All factors that cause coagulation, in varying degrees of influence on the formation of jelly.

However, between coagulation and studnyeutvoryuvannyam is also a significant difference. Coagulation, colloidal particles are joined into compact units and colloid solution is divided into two phases: liquid - dispersion medium and less solid - koadrahel. When solidification of this division no solvent is completely in the system, the concentration of the dispersed phase in all parts drahelyu and galantine remains constant. Drahleutvorenniya in colloidal systems and studnyeutvorenniya in solutions of organic polymers depend on several factors, the most significant following.

1. *Nature dispersed phase.* Not all hydrophobic sols can move udrahli; for example, the ash of precious metals: gold, platinum, silver - not able to zheleutvoryuvannya, due to a peculiar structure of colloidal particles and low concentration of sols.

2. *Form of dispersed phase particles* of colloidal systems, *the size and branching of polymer* molecules significantly affect the hardening. Experimentally that hdrahli formed in sols, particles which have dramatically anizodiametrychnu form, ie, rod, needle or lystochkopodibni. The brighter expressed anizodiametrychnist, especially at lower concentrations Zola easily formed gel. Especially easy, even at low concentrations, form gels MRI, which is the length of macromolecules thousands Å and many times the transverse dimensions. BMP hardening solutions whose molecules are shaped globules, is much worse.

Solidification can be represented as follows. Elongated particles dispersed phase in the process of Brownian motion collide and adhere to each other certain areas. These areas are usually elongated particles end corners or leaves, as in these places solvate shell smallest thickness and lower the  $\zeta$ -potential.

3. *Концентрація* робить істотний вплив на студне- і драглеутворення. За інших рівних умов більше концентровані колоїди і розчини ВМС легше переходять у драгли і стунії, чим розбавлені. Так, наприклад 2%-і і більше концентровані розчини желатину легко перетворюються при кімнатній температурі в холодці. 0,5-1%-і розчини дають слабкі, важко зберігаючі форму студні, а ще більше розбавлені не желатинуються взагалі.

Велика залежність застигання від концентрації пояснюється тим, що у більше концентрованих системах зменшується відстань між частками і макромолекулами, завдяки чому збільшується число зіткнень часток і полегшується утворення структур за рахунок зчеплення активними центрами.

Зрозуміло, що ці концентрації для різних систем можуть мінятися залежно від способу приготування золю або розчину полімеру, його чистоти і ряду інших умов, але основний принцип залежності желатинування від концентрації залишається незмінним.

4. *Температура* також сильно впливає на процес желатинування. З підвищенням температури процес зазвичай утруднюється. Розчини, які не перетворюються у студні при кімнатній температурі, при пониженні температури можуть перетворитися на тверді студні. Наприклад, глютин при кімнатній температурі студнівіє в 5%-ому розчині, а при 0 °С студнівіє при зменшенні концентрації в 20 разів. З іншого боку, нагрівання дуже твердих студнів, наприклад, студню 10%-го желатину, переводить їх в рідкий стан. Аналогічний процес відбувається в організмі верблюда при вивільненні запасеної води.

Вплив температури на процес застигання пояснюється зменшенням розчинності речовин, а також тим, що нагрівання посилює тепловий рух макромолекул або колоїдних часток і послабляє зв'язки між ними.

Утворення сітчастих структур з часток дисперсної фази йде тим легше, чим менше швидкості їх руху, тобто чим нижче температура. Для кожної колоїдної системи і розчину ВМР існує температура, вище за яку желатинування неможливе.

3. *The concentration* has a significant impact on studnye- and drahleutvorennya. All other things being equal, more concentrated colloids and solutions Navy easier to go into jelly and stunii than diluted. For example 2% -and more concentrated solutions of gelatin easily converted at room temperature jellies. 0.5-1% -and solutions give weak hard galantine retaining form and further diluted zhelatynuyutsya not at all.

High dependence on the concentration of hardening due to the fact that the more concentrated systems decreases the distance between the particles and macromolecules, thus increasing the number of particle collisions and facilitated the formation of structures by coupling active sites.

Clearly, these concentrations for different systems can vary depending on the method of preparation of the polymer solution or sol, of purity and a number of other conditions, but the basic principle zhelatynuvannya depending on the concentration remains unchanged.

4. *The temperature* also strongly influences the process zhelatynuvannya. With increasing temperature process is usually difficult. Solutions that do not turn into galantine at room temperature, lowering the temperature may become hard galantine. For example, hlyutyn studniviye at room temperature in 5% -th solution, and at 0 °C studniviye with decreasing concentrations 20 times. On the other hand, the heat very hard galantine, for example, well 10% gelatin, translates them into a liquid state. A similar process occurs in the body of a camel in the release of stored water.

Effect of temperature on the process of hardening due to a decrease solubility substances and that heat increases the thermal motion of macromolecules or colloidal particles and weakens the connections between them.

The formation of crosslinked structures of the particles of the dispersed phase is the easier, the smaller the speed of their movement, ie the lower the temperature. For each solution of colloidal systems and there BMP temperature above which zhelatynuvannya impossible.

У більшості колоїдів чим вище концентрація, тим при більш високій температурі починається застигання.

Температура застигання зазвичай дещо нижче температури плавлення(має місце гістерезис).

У виробництві промислових і особливо продовольчих товарів доводиться широко користуватися температурною залежністю застигання.

5. *Час.* Навіть у досить концентрованих системах застигання протікає не миттєво, а впродовж певного часу, необхідного для перегрупування часток дисперсної фази в колоїдах і макромолекул в розчинах і утворення в системах рихлих сітчастих структур. Час, необхідний для їх утворення називається періодом дозрівання.

Залежність застигання від часу можна добре простежити на розчинах кремнієвої кислоти, які поступово робляться все більш і більш в'язкими, важко текучими і, нарешті, перетворюються на твердоподібні гелі. Можна приготувати такі золі кремнієвої кислоти, які перетворюються на драгли тільки за багато тижнів або навіть місяців.

Структуроутворення в деяких системах триває і після того, як утворився гель або студень. Це положення підтверджується поступовим підвищенням міцності і еластичності отриманого драглю або студню.

6. *Електроліти* неоднаково впливають на застигання. Одні електроліти(точніше їх іони) прискорюють застигання, інші, навпаки, уповільнюють, а в деяких випадках абсолютно усувають можливість переходу золю в гель або розчину ВМР у студень.

Катіони мало впливають на застигання. Якщо ж порівнювати солі з однаковим катіоном і різними аніонами, то виявляється, що найефективніше діють сірчаноокислі і оцтовокислі солі, прискорюючи застигання. Хлориди і іодиди затримують, а роданід абсолютно усуває можливість переходу розчинів ВМС в холодець.

Аніони на желатинування впливають в наступному порядку(так званий прямий ліотропний ряд Гофмейстера):

Most colloids higher the concentration, the more at a higher temperature starts freezing. Pour point is usually slightly below the melting temperature (hysteresis occurs).

In the manufacturing industry, especially food products have wide use temperature dependence of hardening.

5. *Time*. Even in a fairly concentrated systems hardening occurs not immediately, but over time required for the rearrangement of particles dispersed phase in colloids and macromolecules in solution and the formation of a loose meshwork systems. The time required for their formation called the period of maturation.

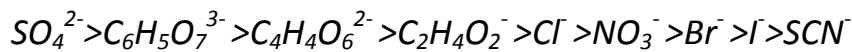
The dependence of gelation time can be traced to the well solution of silicic acid, which gradually made more and more viscous, flowing hard and finally converted to tverdopodibni gel. You can cook these silica sols that turn into jelly only for many weeks or even months.

Structure in some systems continues after the formed gel or jelly. This position is confirmed by a gradual increase in the strength and elasticity of the resulting jelly or galantine.

6. *Electrolytes* differently affect solidification. Some electrolytes (or rather their ions) accelerates hardening, while others slow, and in some cases completely eliminate the possibility of moving to a sol gel or solution in glacial GIR.

Cations have little effect on solidification. If we compare the salt of the same cation and different anions, it appears that most effectively operate sulfate and acetate, accelerate hardening. Chlorides and yodydy delay and thiocyanate completely eliminates the possibility of switching solutions Navy in aspic.

Anions on zhelatynuvannya impact in the following order (called direct liotropnyy Hofmeister series):

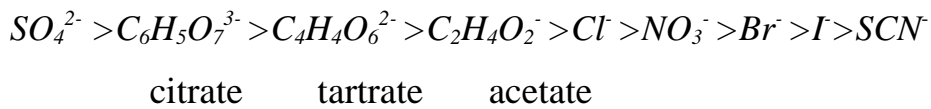


цитрат    тартрат    ацетат

Відмінності у вказаних властивостях електролітів пояснюються мірою їх гідратації, яка чітко виражена, наприклад, у сульфат- і цитрат-іонів, а також різною адсорбованістю аніонів; ця якість краще виражена у роданід- і йодид-іонів, які адсорбуються разом зі своїми оболонками гідратів, тим самим, утруднюючи процес желатинування.

Драглеутворення має місце при введенні дуже малих кількостей електролітів-коагуляторів, що забезпечують виникнення малого числа коагуляційних центрів на особливих точках поверхні часток : кінцях, кутах, ребрах і окремих нерівностей, по яких і відбувається зчеплення часток. При введенні значних кількостей тих же електролітів завжди виникають окремі агрегати пластівців, які, досягнувши достатніх розмірів, утворюють компактний осад, - коадргель з видимим руйнуванням - розшаруванням системи. В цьому випадку на поверхні часток утворюється багато коагуляційних центрів, і зчеплення часток відбувається практично по усій поверхні.

7. *pH розчину*. При одній і тій же концентрації розчинів ВМР, наприклад білків, желатинування відбувається швидше, коли молекули білку не мають електричного заряду і менш гідратовані, тобто знаходяться в ізоелектричному стані. Тому желатинування краще всього протікає при pH розчину, відповідному ІЕТ білку. Залежність швидкості желатинування розчинів від pH показано на мал. 7.2 Враховуючи, що механізм застигання і коагуляції має багато спільного останнім часом запропонований термін «застигання» замінити загальнішою назвою «Коагуляційне структуроутворення»(Ребиндер).



The differences in these properties of electrolytes due to their degree of hydration, which is clearly expressed, for example, sulfate and citrate-ions and anions adsorbovanisty different; This quality is better expressed in rodanid- and iodide ions that are adsorbed together with their shells hydrates, thereby making it difficult zhelatynuvannya process.

Jellyformation occurs when you enter very small amounts of electrolyte-coagulator, providing the appearance of small numbers of coagulation centers on specific points of the surface of particles: the ends, corners, edges and some irregularities, which happens clutch parts. With the introduction of significant amounts of the same electrolyte there are always some cereal aggregates, which reached a sufficient size to form a compact sediment - koadrahel with visible destruction - stratification system. In this case, the surface of the particles formed many centers coagulation and adhesion of particles is practically across the surface.

**7. *pH of the solution.*** At the same concentration of BMP solutions, such as proteins, zhelatynuvannya faster when the protein molecules have no electric charge and less hydrated, that are in isoelectric state. Therefore zhelatynuvannya best takes place at pH corresponding IET protein. Dependence of zhelatynuvannya solution pH is shown in Fig. 12 given that the mechanism of solidification and coagulation has a lot to recently proposed the term "freezing" with the more general title "coagulation of structure" (Rebinder).

## ***Тиксотропія***

Багато драглів і студні під впливом механічних дій при перемішуванні, струшуванні і так далі здатні розріджуватися, переходити в золі або розчини полімерів, а потім, при зберіганні у спокої, з більшою або меншою швидкістю знову застуднівають. Якщо знову отриманий гель або студень знову перемішати, то він знову розріджується, в'язкість його зменшується до в'язкості початкового зола або розчину полімеру. Але варто залишити отриману систему в спокої, як вона через деякий час знову перетворюється на драгель або студень.

Таке повторне руйнування холодцю і гелю протікає ізотермічно і називається *тиксотропією* (від грецьких слів *тиксис* - струшування і *тропос* - змінюватися)

драгель ↔ золь

студень ↔ розчин.

Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одним і тим же драглем і студнем необмежену кількість разів.

Тиксотропія - одно з доказів того, що структуроутворення в таких системах відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Оборотноість тиксотропних змін іноді порушується, якщо природа гелю або студню або умови їх зберігання дають можливість одночасно розвивати структуроутворення і за рахунок сил головної валентності (наприклад, вулканізація холодців каучуку). У такому разі перехід студню в розчин вже не може бути здійснений механічними діями.

Повна ізотермічна оборотноість тиксотропного переходу відрізняється від звичайного застигання і плавлення тим, що в цьому випадку процес відбувається при зміні температури, тобто не ізотермічно.

У тиксотропних перетвореннях частки дисперсної фази не зливаються один з одним, не укрупнюються, тобто міра дисперсності не змінюється, а отримувані золі мають однакову в'язкість.



## **Thixotropy**

Many jelly and studnii influenced by mechanical action while stirring, shaking, etc. are able to rarefy, move in ash or polymer solutions, and then, when stored at rest, with greater or lesser speed zastudnivayut again. If the newly received gel or jelly mix again, it liquefies again, its viscosity is reduced to ash or initial viscosity of the polymer solution. But it is necessary to leave the resulting system alone, as over time it reverts back to drahel or icy.

This repeated destruction and jelly gel called isothermal flows *Thixotropy* (from the Greek words *tyksys* - shaking and *tropos* - vary):

drahel ↔ sol

jelly ↔ solution.

Typically, thixotropic transformation can be repeated with the same jelly and galantine unlimited number of times.

Thixotropy - one of the proofs that the structure in such systems is due to the forces of van der Waals forces. Turnover thixotropic changes sometimes broken, if the nature of the gel or galantine or their storage make it possible to simultaneously develop and structure formation by primary valence forces (such as jelly rubber vulcanization). In this case, the transition galantine a solution can not be achieved by mechanical actions.

Full convertibility thixotropic isothermal transition different from the usual point and point to the fact that in this case the process is temperature change, that is not isothermal.

In thixotropic particles dispersed phase transformations do not merge with each other, not enlarge, ie a measure of dispersion does not change, but the ash obtained have the same viscosity.

Тиксотропні гелі утворюються переважно в системах, частки дисперсної фази яких мають подовжену або пластинчасту форму. Це і обумовлює отримання структур, що легко руйнуються при розмішуванні і струшуванні.

Для кількісної оцінки тиксотропії зазвичай визначають швидкість студне- і драглеутворення і міцність отримуваних драглів і студнів.

Тиксотропні процеси спостерігаються в золах гідроксидів заліза, алюмінію, хрому, п'ятиокису ванадію, у розбавлених розчинів желатину і віскози, в суспензіях бентоніту, каоліну і ґрунту.

Проте явище тиксотропії спостерігається у відносно вузькій області концентрацій золів і розчинів, а також електролітів-коагуляторів. Тиксотропія порушується при розвитку в системі процесів структуризації (за рахунок сил головної валентності) і синерезису.

### ***Старіння драглів. Синерезис***

При зберіганні драглів і студнів в системах відбуваються зміни, пов'язані з агрегацією часток, підвищенням твердості і еластичності, з гідратацією і т. д. Зміну властивостей драглів і студнів в процесі їх зберігання зв'язують із старінням систем. При старінні гелів і холодців деякі процеси протікають частково або повністю безповоротно.

Особливо важливе значення має процес розділення драглю або студню на дві фази, названий *синерезисом*. Зазвичай при зберіганні драглів і студнів на їх поверхні з'являються крапельки рідини, розмір і число яких поступово збільшуються, і, нарешті, вони зливаються в суцільну масу. Одночасно з виділенням рідини сам драгель або студень зменшується в об'ємі і зазвичай стає менш прозорим.

Цікаво, що драглі і студні, стискаючись в процесі синерезису, зберігають форму тієї посудини, куди були налиті у вигляді рідини до застигання.

На рис. 2.3 показано збереження форми студню при синерезисі і дуже значне зменшення його об'єму. Загальний об'єм системи при синерезисі не змінюється.

Thixotropic gels are formed mainly in systems dispersed phase particles which have a long or plate form. This stipulates structures that are easily destroyed with stirring and shaking.

To quantify Thixotropy is usually defined speed and studnye-drahleutvorenniya and strength obtained jelly and galantine.

Thixotropic processes observed in zoloh hydroxides of iron, aluminum, chromium, vanadium pentoxide, in dilute solutions of gelatin and viscose in suspensions of bentonite, kaolin and soil.

However Thixotropy phenomenon observed in a relatively narrow area of concentration sols and solutions and electrolytes-coagulator. Thixotropy disturbed during the development process of structuring the system (by main force valence) and syneresis.

### **Aging jelly. Syneresis**

When storing jelly and galantine systems are changes related to the aggregation of particles, increasing firmness and elasticity, hydration, and so on. D. The change in the properties of jelly and galantine during storage connect with aging systems. With aging gels and jellies some processes are partially or completely forever.

Especially important is the process of separation or jelly galantine into two phases, called *syneresis*. Usually storage jelly and galantine appear on the surface of the liquid droplets, the size and number of which gradually increases, and finally they merge into a solid mass. Simultaneously with the release of the liquid itself drahel or icy decreases in volume and usually becomes less clear.

Interestingly, jelly and galantine, styskayuchys during syneresis retain the shape of the vessel, which was suffused in a liquid to pour.

Fig. 2.3 shows the saving in the form of galantine syneresis and a significant reduction in its volume. The total volume of the system during syneresis unchanged.

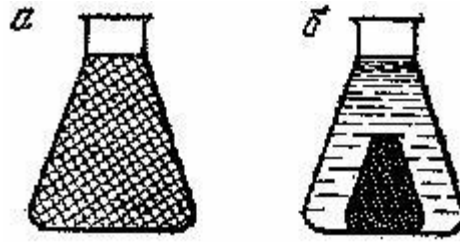


Рис. 7.3 Явлення синерезиса: а-гель до синерезиса; б- розделене-нне геля на две фазы.

Кількість рідини, що виділяється, коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох причин. Для деяких драглів, наприклад, кремнієвої кислоти, збільшення концентрації сприяє синерезису, в інших випадках(студні крохмалю, агару, ацетилцелюлози), навпаки, з підвищенням концентрації синерезис ослабляється. Швидкість його також різна; зазвичай вона зростає зі збільшенням концентрації. Підвищення температури прискорює процес. У білкових холодців синерезис залежить від рН. Так, у желатину синерезис сильніше проявляється в ІЕТ.

Великий вплив на синерезис роблять домішки, так як деякі з них, змінюючи міру гідратації колоїдних часток, сприяють синерезису. Механічні дії на гелі і холодці також роблять впливи на синерезис. Так, наприклад, драглі і стідні під впливом тиску або струшування вже здатні виділяти рідку фазу. Рідка фаза, що виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, вона є тією ж золю або розчином полімеру, але меншій концентрації.

У холодців ВМР процес часто зворотній. Іноді досить підвищити температуру для того, щоб систему, що зазнала синерезис, повернути в початковий стан.

Якщо при зберіганні драглів і студнів виникають хімічні процеси, то процес синерезису ускладнюється і його оборотність втрачається.

Процес синерезису можна пояснити, виходячи з таких міркувань. При студне- і драглеутворенні в системі виникає рихла сітчаста структура, в петлях якого знаходиться багато іммобілізованого розчинника. Структурна сітка спочатку створюється в результаті невеликого числа контактів макромолекул або часток дисперсної фази.

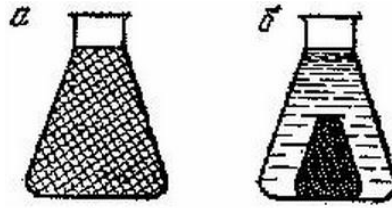


Figure 13. The phenomenon of syneresis:  
 a - the gel to syneresis;  
 b - gel separation into two phases

The amount of liquid released, varies very widely and depends on many factors. For some jelly, for example, silicic acid, increasing the concentration contributes to syneresis, in other cases (gelatin, starch, agar, cellulose acetate), however, with increasing concentration of syneresis is weakened. Its speed is also different; it usually increases with the concentration. Increasing temperature accelerates the process. In protein gels syneresis depends on pH. Yes, gelatin syneresis is more evident in the IET.

Great influence on syneresis are impurities, as some of them changing as hydration colloidal particles contribute to syneresis. Mechanical action on gels and jellies also affects syneresis. For example, jelly and starch under pressure or shaking are able to secrete a liquid phase. The liquid phase released during syneresis is not pure solvent, it is the same sol or a solution of the polymer, but of lower concentration.

In the aspic BMP process it is often the reverse. Sometimes it is to increase the temperature to a system that has undergone syneresis, return to its original state.

If the storage of jelly and gelatin chemical processes occur, the syneresis process is complicated and its reversibility is lost.

The syneresis process can be explained on the basis of the following considerations. When a loose and porous system appears, a loose meshwork in which loops are many immobilized solvent. The structural grid initially created by the small number of contacts of macromolecules or particles of the dispersed phase.

Зміцнення драглю або студню, що спостерігається з часом, і одночасне підвищення пружних і еластичних властивостей є наслідком збільшення числа контактів дисперсної фази. Збільшення числа контактів сприяє ущільненню структурної сітки, її стягнанню. Це зменшує об'єм драглю або студню, упорядковує його структуру і видавлює з нього частину іммобілізованого розчинника. Врешті-решт, коли досягається межа ущільнення і впорядкування структури системи, синерезис припиняється.

Завдяки великій в'язкості броунівський рух в драглях і студнях майже відсутній, тому процеси ущільнення і впорядкування структури в старіючих студнях протікають уповільнено, що утрудняє синерезис.

Синерезис дуже поширений в технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів. Так, наприклад, студні каучуку або нітроклітковини при зберіганні, виділяючи велику кількість органічних розчинників, придбавають нові властивості і не можуть бути застосовані у виробництві гумових виробів або штучної шкіри. Крохмальний клейстер з часом віддає воду, скорочується в об'ємі і, втрачаючи значною мірою склеювальну здатність, стає непридатним для виробництва виробів.

Синерезис спостерігається в миловарному, лакофарбному виробництві, при виготовленні віскозного, ацетатного і мідноаміачного шовку і т. д. Із-за синерезису черствішають хлібобулочні вироби. Із-за нього сильно погіршується якість деяких кондитерських виробів («відмокають» мармелад, желе, фруктові джеми, карамелі).

Синерезис розвивається навіть в живих клітинах. Відомо, що м'ясо молодих тварин соковитіше і ніжніше, ніж старих. Це пояснюється тим, що з віком тканини тварин із-за синерезису і дегідратації стають жорсткішими, твердіють.

Впродовж геологічних епох в природі йде процес:

Золь  $SiO_2$  → силікагель → обпав → халцедон → кварц(поступове обезводнення).

Strengthening jelly or galantine observed over time, and the simultaneous increase in elastic and elastic properties are a consequence of increasing the number of contacts of the dispersed phase. Increase the number of contacts contributes compaction structural grid, its collections. This reduces the amount of jelly or galantine, regulates the structure and squeezes him of immobilized solvent. Eventually, when the limit is reached seals and ordering system structure, syneresis stops.

Due to the large viscosity Brownian motion in jelly and galantine almost absent because compaction processes and streamline structures in aging galantine slow, making it difficult to syneresis.

Sinerezys very common in industrial processes and industrial production especially food. For example, well nitroklitkovyny rubber or storage, allocating large amounts of organic solvents, acquire new properties and can be used in the manufacture of rubber products and artificial leather. Starch paste eventually pays water, reduced in volume and losing heavily gluing ability, is unsuitable for the production of products.

Sinerezys observed in soap, paint production, the manufacture of viscose, acetate and midnoamiachnoho silk and t. E. Because of syneresis chervishayut bakery. Because it badly deteriorating quality of some confectionery ("vidmokayut" marmalade, jelly, jams, fruit, caramel).

Sinerezys develops even in living cells. We know that young animals the meat juicier and more tender than the old. This is because the tissues with age due to dehydration and sinerezysu become stricter harden.

During the geological epochs in nature in the process:

Sol → silicagel → opal → chalcedony → quartz (gradual dehydration).

## *Дифузія в драглях і студнях*

Сітчаста структура розбавлених драглів і студнів, в яких вміст води досягає 95-99%, дозволяє розчиненим у воді електролітам і іншим низькомолекулярним з'єднанням дифундувати в них приблизно з такою ж швидкістю, як і у воді або іншому дисперсійному середовищі. Якщо дифузія не супроводжується якими-небудь побічними явищами (хімічною взаємодією дифундууючої речовини із студне- і драглеутворювачем, адсорбційними і іншими процесами), швидкість дифузії підкоряється закону Фіка.

Якщо дифузія ускладнюється одночасно протікаючими адсорбційними процесами і хімічними реакціями між частками гелю або студню з дифундууючою речовиною, то закон Фіка тут вже не прикладений - замість поступового переходу концентрацій спостерігається різкий стрибок. Так, наприклад, коли дифундує в студень желатину соляна кислота, утворюється сіль - хлористий желатин. Глибину проникнення кислоти в студень легко виявити, тому що різко змінюється світлопоглинальна здатність отриманого з'єднання.

На дифузію в драгелях і студнях впливає ряд чинників, з яких найбільше значення мають структура і концентрація драглю і студню, а також міра дисперсності і природа часток дифундууючої речовини.

Залежність швидкості дифузії від концентрації системи пов'язана з тим, що при збільшенні її концентрації збільшується і щільність структурної сітки, зменшуються розміри осередків, заповнених дисперсійним середовищем, отже, утруднюється проникнення через драгель або студень дифундууючих часток. Встановлено, що коефіцієнт дифузії електролітів в 10%-му студні желатин знижується в порівнянні з чистою водою на 50%, а в 30%-му - на 90%.

Розміри часток дифундууючих речовин робить великий вплив на швидкість їх дифузії у студні. Чим вище міра дисперсності дифундууючих часток, тим легше проникають вони через петлі структурної сітки, тим вище коефіцієнт дифузії.



## **Diffusion in jelly and galantine**

Meshwork diluted jelly and galantine in which the water content reaches 95-99%, allowing dissolved in water, electrolytes and other low molecular weight compounds diffuse them about the same rate as in water or other dispersion medium. If diffusion is not accompanied by any side effects (chemical interaction of diffusing substance studnye- and drahleutvoryuvachem, adsorption and other processes), the diffusion rate is subject zakonu Fika.

If diffusion is complicated by simultaneously flowing adsorption processes and chemical reactions between particles of gel or galantine of diffusing substance, the Fick law is not attached - instead of a gradual transition concentrations observed a sharp jump. For example, if diffuses into the gelatin studen hydrochloric acid formed salt - chloride gelatin. The depth of penetration of the acid in glacial easy to spot because changes drastically svitlopohlyalna capacity resulting connection.

In diffusion in draheyah and galantine influenced by several factors, of which the most important are the structure and concentration jelly and galantine and degree of dispersion and particle nature diffusing substance.

Dependence of the concentration diffusion system due to the fact that an increase in its concentration increases and structural mesh density, reduced the size of cells filled with dispersion medium, therefore, difficult infiltration through drahel or icy diffusing particles. Established that the diffusion coefficient of electrolytes in 10% of th galantine gelatin reduced in comparison with pure water at 50% and 30% th - 90%.

The sizes of particles diffusing substance has a great influence on the rate of diffusion of galantine. The higher the degree of dispersion of diffusing particles, the easier they get through loops structural grid, the higher the rate of diffusion.

Частки дисперсної фази, що мають діаметр вище 20 мкм, не можуть дифундувати у багато студнів. На цьому засновано застосування деяких студнів в якості мембран для ультрафільтрації і діалізу.

Вплив природи дифундуючої речовини на швидкість дифузії пов'язаний з можливістю адсорбційних процесів і хімічних реакцій. Якщо на поверхні структурної сітки адсорбуються частки дифундуючої речовини, то швидкість дифузії зменшується як в результаті зменшення концентрації розчину, так і в результаті збільшення його щільності.

### ***Періодичні реакції у драглях і студнях***

У драглях і студнях можуть протікати різноманітні хімічні реакції. Але через те, що в студнях і драглях відсутні перемішування і конвекційні струми, реакції в них мають специфічний характер. У розчинах є повна можливість швидко привести реагуючі речовини в зіткнення, що забезпечує високу швидкість реакції. У драглях і студнях реагуючі речовини стикаються тільки в результаті повільно протікаючого процесу дифузії, тому хімічні реакції в холодцях йдуть з невеликою швидкістю, причому в сусідніх ділянках студнюю можуть виникнути незалежно одна від одної різні реакції.

Характер реакції у драглях і студнях багато в чому залежить від розчинності знову отримуваної речовини. Якщо продукт реакції розчинимо, то дифузія йде в обох напрямках. Наприклад, коли дифундує аміак в студень агару, що містить сірчаноокислу мідь, він переходить з розчину в студень, сірчаноокисла мідь – з студня в розчин, а комплексна сіль, що утворюється, - в обох напрямках.

Якщо в результаті реакції виходить нерозчинна речовина, то утворення осаду можливе в розчині, на поверхні або усередині драглю. Осади в них з'являються зазвичай не за усім об'ємом, а шарами або у вигляді кілець, відокремлених один від одного абсолютно прозорими проміжками. Ці реакції дістали назву періодичних.

The particles of the dispersed phase, having a diameter above 20 microns, can diffuse many galantine. It involves the use of some galantine as membranes for ultrafiltration and dialysis.

Influence of diffusing substance on the diffusion rate relates to adsorption processes and chemical reactions. If the surface of the structural grid adsorbed particles diffusing substance, the diffusion rate decreases as a result of reducing the concentration of the solution, and by increasing its density.

### **Periodic reactions in jelly and galantine**

In the jelly and galantine can run a variety of chemical reactions. But because a galantine and jelly no mixing and convection currents reaction they have a specific character. In the solutions are complete to quickly bring reactants into contact, providing a high response rate. In the jelly and galantine reactants faced only by the slow flowing diffusion process because chemical reactions in gels are low speed, and in neighboring areas studnyuyu can be independently different reactions.

The nature of the reaction in the jelly and galantine largely depends on the solubility of received over substance. If the reaction product solution, diffusion goes both ways. For example, when ammonia diffuses into the agar jelly containing copper sulfate, it goes from a jelly solution, copper sulfate - galantine with a solution, and complex salt formed - in both directions.

If the reaction proceeds insoluble substance, the sediment can be in solution, on the surface or inside the jelly. Sediment in which there are usually not at all volume and layers or in the form of rings, separated by spaces completely transparent. These reactions are called periodic.

Шарувате відкладення нерозчинних осадів у драглях було описане уперше Лизегангом(1896 р.) тому зазвичай називається його ім'ям(кільця Лизеганга).

Періодичні реакції можна добре спостерігати в 4%-му розчині желатину, в який заздалегідь введено трохи  $K_2Cr_2O_7$ . Забарвлений в жовтий колір розчин наливають тонким шаром в чашку Петрі. Коли желатин захолоне, на середину шару наносять декілька крапель 8.5%-го розчину  $AgNO_3$ . У місці зіткнення його студнем з'являється червоно - бурий осад  $Ag_2Cr_2O_7$ .

З часом в желатині не спостерігається подальшого поширення суцільного осаду, а з'являється ряд концентричних кілець, розділених проміжками, що не містять осаду. Відстань між окремими кільцями осаду непостійні, вони, як правило, збільшуються у міру видалення від центру краплі розчину  $AgNO_3$ .

Періодичними реакціями пояснюють виникнення шаруватої візерунчастої багатьох мінералів, смугастість різних органів рослин і тварин, шаруватість у будові «каменів» в нирках і печінці.

### ***Значення і практичне застосування студнів***

Студнеутворення - одно з важливих і цікавих властивостей дисперсних систем з рідким дисперсійним середовищем.

Студнеутворення і студні знаходять широке застосування у виробництві віскозного, ацетатного і мідноаміачного шовку, різних типів штучної шкіри, гумових виробів з синтетичних латексів і розчинів каучуку, плащових матеріалів з пластифікованих пластиків (полівінілхлориду, полівінілацетату та ін.) полімеризацій, у виготовленні і застосуванні рослинних і тваринних клеїв, в обробці шкіри, тканин і т. д.

Не менш важливі студні у виробництві продовольчих товарів. Хліб, м'ясо, різні сорти сиру, сир, кисле молоко, мармелад, джем, желе, студень, кисіль - типові студні.

Layered deposits of insoluble precipitates in jelly was described for the first time Lyzehanhom (1896) Commonly called his name (Lyzehanha ring).

Periodic reaction can be well observed in 4% solution of gelatin, which put a little in advance  $K_2Cr_2O_7$ . Stained yellow solution was poured into a thin layer in a petri dish. When gelatin melts, the middle layer is applied a few drops of 8.5% of the first rozchynu  $AgNO_3$ . In his place of collision galantine appears reddish - brown precipitate  $Ag_2Cr_2O_7$ .

Over time, the gelatin is observed further spread of solid sludge, and there is a series of concentric rings separated by intervals containing no sediment. The distance between the individual rings sludge volatile, they tend to increase as the distance from the center rozchynu  $AgNO_3$  drops.

Periodically reactions explain the emergence of many layered patterned minerals striations of various plant and animal bedding in the structure of "stones" in the kidney and liver.

### **The meaning and practical application of galantine**

Jellyformation - one of the most important and interesting properties of disperse systems with liquid dispersion medium.

Jellyformation and galantine are widely used in the manufacture of viscose, acetate and midnoamiachnoho silk, various types of artificial leather, synthetic rubber products from latex and rubber solutions, raincoat material from plasticized plastic (polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, etc.). Polymerization, manufacture and use of plant and animal glues in leather processing, textiles and so on. d.

Equally important galantine in the production of food. Bread, meat, different sorts of cheese, cottage cheese, yogurt, jelly, jam, jelly, jelly, pudding - typical galantine.

У хлібопеченні, сироварінні, кондитерському виробництві, консервації плодів і ягід, виготовленні багатьох харчових блюд утворення студня - одна із стадій технологічного процесу.

Студні і студнеутворення ще більшу роль грають в розвитку тваринних і рослинних організмів. Живі організми складаються з студнів різної міри обводнення. Так, тіло медузи є живим холодцем з величезною мірою обводнення (до 90% води), а рогова тканина містить дуже мало води (до десятих доль %). Висушування тіла медузи зменшує об'єм і вагу в десятки разів, а об'єм і вага висушеної рогової речовини практично не змінюється.

Протоплазма клітин, кристаликом ока є студень. Навіть кістки мають деяку пружність і еластичність завдяки студню, що входить в них, - оссеїну. Кістки стають до старості хрупкішими через те, що в них збільшується вміст твердих мінеральних речовин. Маленькі діти часто падають, не завдаючи собі особливої шкоди, тому що кістки ними є студні, що не встигли досить затвердіти від відкладення мінеральних солей; падіння ж в літньому віці часто призводить до перелому кісток.

In the bakery, cheese, confectionery manufacture, preservation of fruits and berries, making many food dishes formation galantine - one of the stages of the process.

Galantine and studnyeutvorenniya play an even greater role in the development of animal and plant organisms. Living organisms are composed of galantine varying degrees of flooding. Yes, the body is alive jellies jellyfish with a huge degree of flooding (90% water) and horn tissue contains very little water (to tenths%). Drying jellyfish body reduces the volume and weight ten times, and the volume and weight vysushuvanoyi horny substance does not change.

Cytoplasm, the lens of the eye is icy. Even the bones have some firmness and elasticity due galantine, part of them - osseyinu. Bones become old age hrupkishymychez that they increased the content of solid minerals. Young children often fall without causing much harm themselves because their bones are galantine who failed to sufficiently harden deposits of minerals; fall away in the elderly often lead to fracture.

## ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. Медицинская химия часть II (поверхностные явления, основы адсорбционной терапии, коллоиды, высокомолекулярные вещества) : Учебно-методическое пособие / Каплаушенко А.Г., Похмёлкина С.А., Чернега Г.В.,Пряхин О.Р., Авраменко А.И., Юрченко И.А., Щербак М.А., Запорожье, 2012.-137 с.
2. Застосування основних положень колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів: навч.-метод. посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, І.О. Юрченко та ін. Запоріжжя, 2014.- 242 с.
3. Евстратова К.И. Фізична і колоїдна хімія. - М.: Вища школа, 1990. - 487 с.
4. Зимон А.Д. Світ часток : Колоїдна хімія для усіх. - М.: Наука, 1988. - 192 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс колоїдної хімії. - М.: Хімія, 1989. - 395 с.

## ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Беляев А.П., Физическая и коллоидная химия. М.: «Гэотар Медиа», 2008.
2. Воюцкий С.С. Курс колоїдної хімії. - М.: Хімія, 1976. - 512 с.
3. Захарченко В.А. Колоїдна хімія. - М.: Вища школа, 1989. -
4. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Фізична і колоїдна хімія. - М.: Вища школа, 1976. - 277 с.
5. Лук'янов А.Б. Фізична і колоїдна хімія. - М.:Химия, 1988. - 288 с.
6. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс колоїдної хімії. - М.: Вища школа, 1964. - 247 с.
7. Равич-Щербо М.И., Новіков В.В. Фізична і колоїдна хімія. - М.: Вища школа, 1975. - 255 с.
8. Сергеев В.Н., Курс коллоидной химии для медицинских вузов. М.: МИА. 2008.
9. Фридрихсберг Д.А. Курс колоїдної хімії. - Л.: Хімія, 1984. - 368 с.
10. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.



## **BASIC REFERENCES**

1. Medical Chemistry part II (surface phenomenon, fundamentals of adsorbtsyonnoy therapy, colloidal solutions, HMC): Training and methodological manual / Kaplaushenko A.G., Pohmelkyna S.A., Chernega G.V., Pryakhin O.R., Avramenko A.I., Yurchenko I.A., Shcherbak M.A., Zaporozhye, 2012.-137 p.
2. Application of main provisions of Colloid technology in pharmacy and perfumery: Teach. and method. manual / A.G. Kaplaushenko, G.V. Chernega, I.A. Yurchenko [et al.]. Zaporozhye, 2014.- 242 p.
3. Evstratova K.I. Physical and Colloid Chemistry. - M.: High School, 1990. - 487
4. Zymon A.D. World shares: Colloid chemistry for all. - M.: Nauka, 1988. - 192 p.
5. Frolov Y.G. Course colloid chemistry. - M.: Chemistry, 1989. - 395 p.

## **SUPPORTING REFERENCES**

1. Belyaev A.P., Physical Chemistry and kolloydnaya. M.: "Həotar Media", 2008.
2. Voyutskyy S.S., Course colloid chemistry. - M.: Chemistry, 1976. - 512p.
3. Zakharchenko V.A., Colloid chemistry. - M.: High School, 1989. -
4. Kuznetsov V.V., Ust-Kachkyntsev V.F., Physical and Colloid Chemistry. - M.: High School, 1976. - 277 p.
5. Lukyanov A.B., Physical and Colloid Chemistry. - Moscow: Chemistry, 1988. - 288 p.
6. Pisarenko A.P., Pospelov K.A., Yakovlev A.G., Course colloid chemistry. - M.: High School, 1964. - 247 p.
7. Ravich-Scherbo M.I., Novikov V.V., Physical and Colloid Chemistry. - M.: High School, 1975. - 255 p.
8. Sergeev V.N., kolloydnoy course of medical chemistry for high schools. M.: MIA. 2008.
9. Frydryhsberh D.A., Course colloid chemistry. - L.: Chemistry, 1984. - 368 p.
10. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelyna E.A., Kolloydnaya chemistry. M.: Higher School, 1992.