

**ІОНООБМІННА ЗДАТНІСТЬ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ
І ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГЛИН
ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Д. П. САЛО, М. М. КРУГЛИЦЬКИЙ, В. Ю. ТРЕТИННИК

*Харківський фармацевтичний інститут, Інститут загальної та неорганічної хімії
АН УРСР*

ПОВІДОМЛЕННЯ II

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ОБМІННОГО КАТІОНА НА СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ СУСПЕНЗІЙ І МАЗЕВИХ ОСНОВ, ВИГОТОВЛЕНИХ З ГЛИН
КАОЛІНІТОВОЇ ГРУПИ**

У попередніх повідомленнях одним з нас (10, 15, 16) показано, що природа обмінного катіона і структура глинистого мінералу відіграють істотну роль у зміні фізико-хімічних властивостей глин. Це дозволяє регулювати технологічні й консистентні показники таких дисперсних лікарських систем, як мазі, креми, суспензії, емульсії та ін., що застосовуються у фармацевтичній і парфюмерно-косметичній практиці.

Досліджуючи водні дисперсії глинистих мінералів у вигляді суспензій чи мазевих основ, поряд з вивченням набухання, гелеутворення та

інших фізико-хімічних властивостей, треба зважати як на природу глинистого матеріалу, так і на його концентрацію (при відповідному катіоні) для одержання препаратів потрібної якості. Проте тепер при використанні глин каолінітової групи як мазевих основ і лініментів даються тільки загальні вказівки про співвідношення між кількістю води і глини, необхідні для виготовлення систем з належними властивостями, без урахування типу обмінного іона глинистого мінералу. Так, Є. І. Черняк (19) вказує, що для маzewої основи з каолініту слід додавати 1,5—2 частки води, а для суспензій — 3 частки води на 1 частку дисперсної фази.

У ряді робіт (11, 18, 21) викладено результати застосування каолінів як стабілізаторів і пластифікаторів дисперсних систем, проте зновтаки не беруться до уваги кристалічна будова мінералу та природа його обмінного комплексу, які істотно впливають на їх консистенцію і реологічну поведінку.

Опубліковані дослідження щодо структурно-механічних властивостей мазевих основ (2, 6, 20) стосуються здебільшого вимірювання їхньої в'язкості і граничного напруження зрушення, але в них не вказується вплив природи дисперсної фази й дисперсійного середовища, а -р також механізму взаємодії їх одного з одним. Ці явища можна оцінити за даними структурно-механічного аналізу, який дає змогу якнайповніше встановити природу процесу, що відбувається при накладанні мазі на шкіру, і визначає лікувальний ефект такого роду препаратів (6). Крім того, структурно-механічні константи та характеристики мазевих основ, мазей і суспензій є цілком науково обґрунтованими фізичними показниками їх стійкості й реологічного стану, замість вживаних тепер у фармації таких показників, як м'якість, густина, напівтвердість чи маслоподібність (1, 6).

Дотепер у фармацевтичній практиці немає науково-дослідних робіт, пов'язаних із вивченням процесів структуроутворення водних дисперсій глинистих мінералів каолінітової групи, заміщених на різні катіони. Дані, що є в літературі (2, 20, 22), визначають в основному деякі структурно-механічні властивості дисперсій глинистих мінералів у невеликому інтервалі концентрацій.

Мета серії наших досліджень — вивчити структурно-механічні властивості суспензії глинистих мінералів каолінітової групи (з урахуванням їх кристалічної будови та ступеня кристалічності), заміщених на різні катіони, в широкому діапазоні концентрацій дисперсної фази на підставі методів фізико-хімічної механіки, створеної П. О. Ребіндером та його школою (7, 12—14, 17).

Для характеристики таких систем застосовувалися структурно-механічні константи, визначені на приладі Вейлера — Ребіндера, які дають чітке уявлення про особливості й характер утворення коагуляційних структур у системах першого-ліпшого складу.

До таких констант належать: умовно-миттєвий модуль пружності зрушення (E_1), еластичний модуль (E_2), умовна статична границя текучості (P_{K_i} / m_i) і найбільша пластична (шведівська) в'язкість (m_i). Крім того, на підставі названих констант розраховували структурно-механічні характеристики: повільну еластичність (X), статичну пластичність за Воларовичем (P_{K_i} / m_i), період істинної релаксації (Q_1), а також коефіцієнт стійкості коагуляційної структури (K_v) і умовний модуль деформації (E_e), який характеризує загальну величину сил молекулярної взаємодії системи в цілому (8).

Гомоіонні зразки глинистих мінералів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+) одержували методом електродіалізу з наступним насиченням відповідними іонами (9). Структурно-механічні властивості таких зразків досліджували в широкому діапазоні концентрацій дисперсних структур.

Результати експериментальних досліджень показали, що, незалежно від типу обмінного комплексу, а також кристалічної будови глинистих мінералів (глуховецький каолінит, мишалозецький галуазит), у водних дисперсіях гомоіонних зразків спостерігається закономірне зростання структурно-механічних констант з підвищенням концентрації дисперсної фази. Проте слід відмітити, що в межах певного вмісту глинистого мінералу помітне незначне їх збільшення.

Починаючи з критичної концентрації дисперсної фази (8), проявляється різке зростання структурно-механічних констант системи глина — вода. Отже, функціональну залежність E , E_2 , P_c , η та $\eta_0 = f(C)$ можна подати графоаналітичним методом у вигляді двох прямолінійних ділянок, розташованих під різним кутом нахилу до осі концентрації, точка перетину яких відповідає цілком витоми утворенню коагуляційно-тиксотропного каркасу в усьому об'ємі суспензії. З наступним підвищенням вмісту глинистого мінералу (вище за критичну концентрацію), як показав

один з нас (3), здійснюється заповнення просторового каркасу додатковою кількістю активних структуроутворюючих елементів, що й приводить до збільшення структурно-механічних констант глинистих суспензій (рис. 1, 2).

Залежно від величини критичної концентрації дисперсної фази гомоіонні модифікації каолініту та галуазиту розташовуються відповідно в такі ряди:

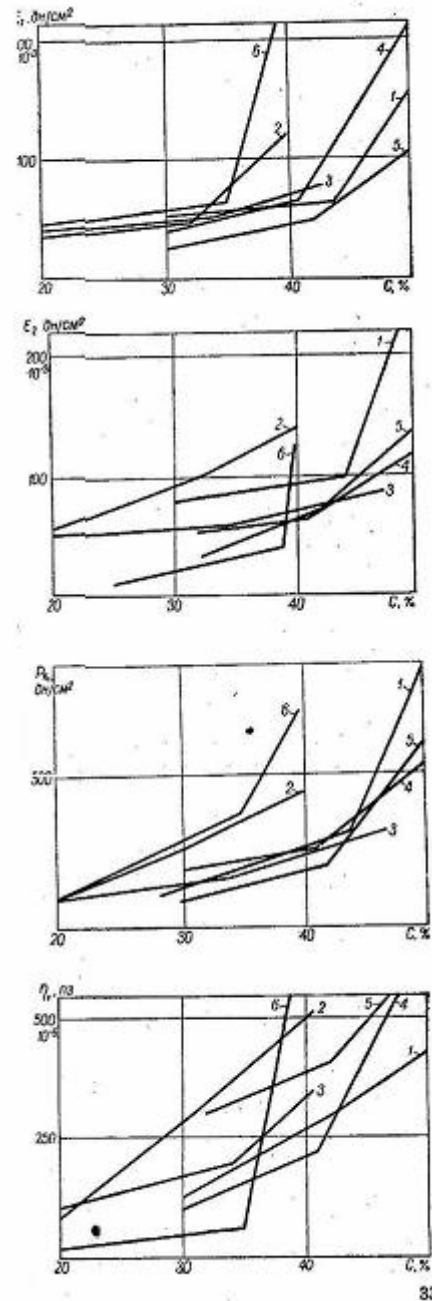


Рис. 1. Залежність умовно-миттєвого і модуля пружності зрушення (E_1), еластичного модуля (E_2), умовно-статичної границі текучості (P_c) і найбільшої пластичної в'язкості (η) від концентрації дисперсної фази у водних суспензіях глуховецького каолініту. Форми каолініту: 1 — відмулена; 2 — натрієва; 3 — калієва; 4 — кальцієва; 5 — магнієва; 6 — воднева.

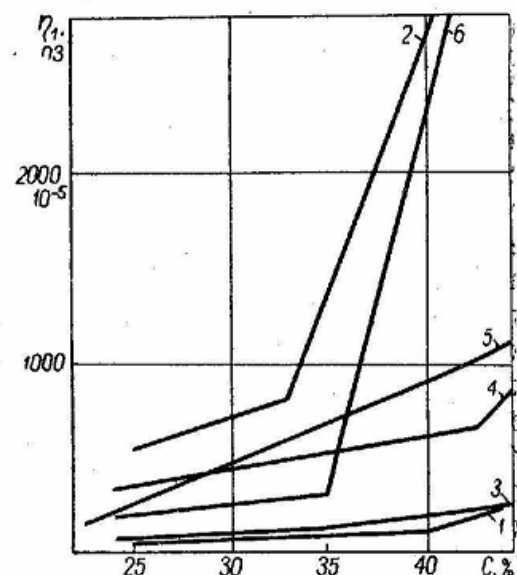
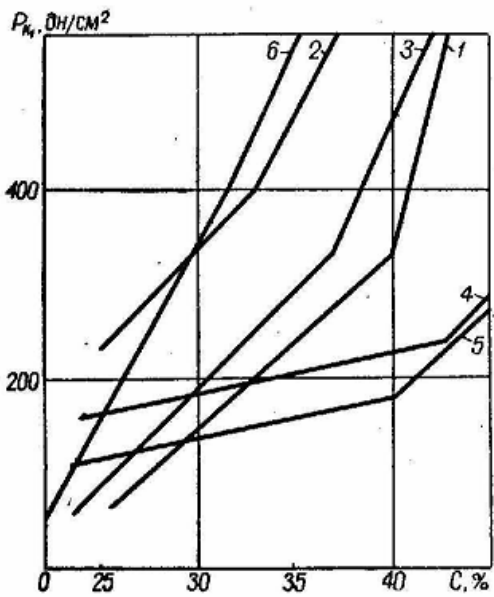
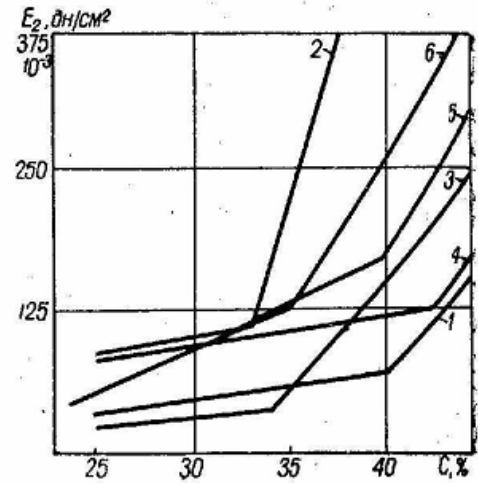
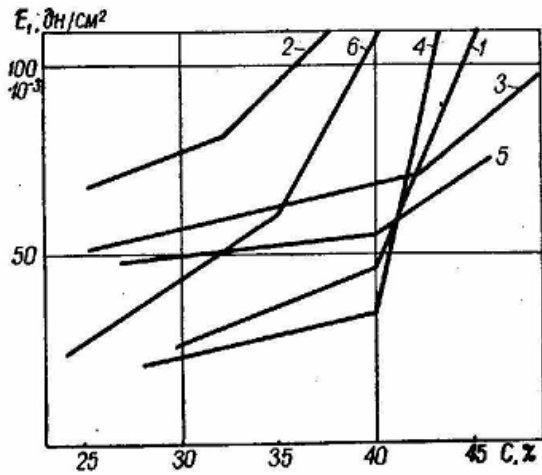
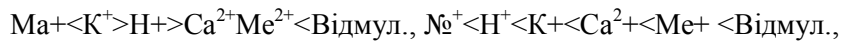


Рис. 2. Залежність умовно-миттєвого модуля пружності зрушення (ξ_1), еластичного модуля (ξ_2), умовно-статичної границі текучості (P_n , τ) і найбільшої пластичної в'язкості (τ_1) від концентрації дисперсної фази у водних суспензіях галуазиту. Форми

галуазиту ті самі, що й на рис. 1.



Ці ряди приблизно відповідають зміні величин ефективних радіусів іонів.

Наведені вище функціональні залежності показують, що змінюючи обмінний комплекс глинистого мінералу, а також регулюючи концентрацію дисперсної фази, можна одержувати або слабкоміцні й високо-еластичні коагуляційні структури (для суспензій), або високоміцні системи (для мазей і паст).

Розрахунок структурно-механічних характеристик водних суспензій катіонзаміщених форм каолініту і галуазиту в широкому інтервалі концентрацій дисперсної фази (див. таблицю) показав, що повільна еластичність і статична пластичність, які характеризують величину гідратного шару (4), коливаються в досить широких межах. Проте вони не виявляють якої-небудь спільної закономірності внаслідок дії обмінних іонів, від роду яких може залежати як процес диспергування (пепти-зація), так і процес агрегування. Однак досліджувані суспензії виявляють тенденцію до зниження вказаних характеристик з підвищенням концентрації дисперсної фази. Відповідно до цього спостерігається зростання періоду істинної релаксації та умовного модуля деформації при

Форма	С, %	структурно-модальні дані			К _у	Структурно-модальний тип	Форма	С, %	ристки			E _g × 10 ⁻² ерг/см ²	К _у	Структурно-модальний тип	
		λ	$\frac{P_{K_1} \cdot 10^{-6}}{T_1 \text{ сек}^{-1}}$	θ, сек					λ	$\frac{P_{K_1} \cdot 10^{-6}}{T_1 \text{ - пр. сек}}$	θ, сек				E _g × 10 ⁻² ерг/см ²
Відм.	30	0,366	1,50	450	87,3	0,64	IV	Відм.	25	0,366	3,20	463	33,3	0,95	IV
	35	0,403	7,07	563	131,0	0,64	IV		30	0,399	16,0	427	79,8	0,98	IV
	40	0,400	8,40	700	177,7	0,69	IV		35	0,419	24,0	426	82,5	0,72	IV
	45	0,339	11,5	700	222,0	0,71	IV		40	0,422	32,0	380	140,0	0,75	IV
	50	0,238	19,5	313	500,0	0,60	IV		45	0,410	30,0	413	168,0	0,72	II
Na	20	0,386	11,6	382	60,6	0,90	IV	Na	25	0,465	4,22	1515	235,3	1,31	IV
	25	0,348	9,30	716	111,1	1,12	IV		30	0,391	4,80	1490	322,1	1,37	III
	30	0,340	8,64	918	162,0	1,14	IV		35	0,310	3,60	2132	500,2	1,50	IV
	35	0,392	10,1	731	250,0	1,92	IV		40	0,179	2,51	2851	531,3	1,64	IV
40	0,465	9,46	768	333,3	0,70	IV		45	0,164	21,2	3281	543,8	1,72	IV	
K	20	0,444	11,7	482	74,0	0,92	IV	K	25	0,714	10,1	533	54,1	0,40	V
	25	0,453	10,0	575	93,4	0,84	IV		30	0,672	20,0	492	166,6	0,90	I
	30	0,466	8,82	651	111,1	0,74	IV		35	0,545	25,0	425	173,1	1,00	V
	35	0,474	7,77	761	131,5	0,68	IV		40	0,352	24,3	434	248,0	1,02	V
	40	0,500	9,70	949	185,1	0,59	IV-V		45	0,381	29,0	503	272,0	1,03	V
Ca	30	0,441	61,3	131	28,5	0,23	IV	Ca	25	0,202	4,57	2333	112,3	0,42	III
	35	0,477	18,2	434	90,9	0,55	IV		30	0,222	4,18	2311	128,5	0,51	IV
	40	0,499	12,1	646	133,3	0,51	IV		35	0,187	3,10	2170	285,4	0,61	IV
	45	0,599	8,90	800	260,0	0,41	V		40	0,802	3,83	2206	341,8	0,53	IV
	50	0,640	8,40	862	400,0	0,40	V		45	0,501	3,52	795	444,4	0,59	IV
Mg	30	0,520	1,53	2070	87,0	0,90	I	Mg	25	0,489	4,61	1160	125,0	1,20	IV
	35	0,461	3,45	1710	111,2	0,92	III		30	0,368	2,91	1552	154,0	1,10	III
	40	0,427	4,62	1420	166,6	0,83	IV		35	0,278	2,20	2179	232,0	1,08	III
	45	0,428	7,18	1090	250,0	0,79	V		40	0,252	1,98	2816	349,0	1,03	III
	50	0,435	9,91	791	363,0	0,72	IV		45	0,199	2,27	1915	405,2	1,20	III
H	20	0,899	40,9	600	12,5	0,15	V	H	25	0,368	11,0	1137	100,0	1,20	IV
	25	0,784	50,5	366	31,5	0,26	V		30	0,360	13,3	854	147,3	0,98	IV
	30	0,734	60,6	292	42,3	0,22	V		35	0,292	19,6	735	169,8	0,95	IV
	35	0,669	59,6	280	55,0	0,28	V		40	0,289	3,40	2211	241,2	0,81	III
	40	0,698	9,50	665	200,0	0,05	V		45	0,291	2,60	3980	342,0	0,90	0

Примітка. Відм.— відмулена форма.

невеликих коливаннях коефіцієнта стійкості коагуляційної структури в межах кожного з гомоіонних зразків глинистих мінералів.

Обмінні іони, не змінюючи кристалічної структури глинистого мінералу, істотно впливають на товщину сольватного шару (5), а також на кількість частинок в одиниці об'єму (хоч для мінералів каолінітової групи останній вплив виявляється незначно). При відповідній концентрації дисперсної фази вони сприяють переходові системи в різні структурно-механічні типи, які визначають деформаційну поведінку глинистих суспензій залежно від технологічного регламенту (4). Навіть наведений у цій статті невеликий структурно-механічний аналіз показує, що, певно, високоякісні суспензії, мазі й пасти мають належати, головним чином, до третього й четвертого структурно-механічних типів, для яких характерним є низьке значення повільної еластичної деформації (e_2') і порівняно високі значення швидкої еластичної (e_0') і пластичної (e/T) деформацій. Саме такі системи, будучи агрегативно стійкими, мають добрі еластичні та пластичні властивості, що дозволяє наносити їх рівним шаром на поверхню.

Між типом обмінного комплексу глинистих мінералів і зміною структурно-механічних властивостей системи глина — вода існує певний взаємозв'язок.

Розгляньмо, наприклад, дію обмінних іонів на величину умовного модуля деформації 30% суспензій гомоіонних модифікацій каолініту. Іон натрію, що викликає деяке самовільне диспергування частинок твердої фази, приводить до зростання числа активних структуроутворюючих елементів у системі, а значить, і до збільшення її міцності. Такі суспензії мають максимальні значення умовного модуля деформації. А іон кальцію, що викликає процес агрегування, сприяє, навпаки, утворенню структури мінімальної міцності.

Аналогічну картину бачимо в 30% водних дисперсіях галуазиту.

Слід відмітити, що тип кристалічної структури досліджуваних глинистих мінералів і ступінь їх кристалічності визначають можливі границі регулювання структурно-механічних властивостей їх водних дисперсій шляхом заміни обмінного комплексу.

Галуазит, який має трубчасту морфологію кристалів і певну недосконалість кристалічної структури, на протилежність добре окристалізованому глуховецькому каолінітові, утворює тиксотропно-коагуляційний каркас, границі змін величини умовного модуля деформації якого більш значні в ряду монокатіонних дисперсій.

Отже, повний структурно-механічний аналіз суспензій гомоіонних форм глинистих мінералів дозволяє, з одного боку, з'ясувати роль обмінних іонів в утворенні коагуляційних структур, а з другого — кількісно оцінити властивості системи глина — вода стосовно до суспензій, мазей і паст, застосовуваних у медичній практиці.

Одержані експериментальні дані дають змогу охарактеризувати реологічні властивості дисперсних систем на основі глинистих мінералів як при першій-ліпшій концентрації твердої фази, так і при різних типах іонообмінного комплексу.

ВИСНОВКИ

1. Одержано гомоіонні модифікації каолініту та галуазиту і вивчено структурно-механічні властивості їх водних суспензій у широкому діапазоні концентрацій дисперсної фази (суспензії, мазі й пасти).

2. Встановлено, що залежно від природи обмінного катіона широко змінюються реологічні властивості системи глина — вода.

3. Показано роль кристалічної структури глинистих мінералів каолінітової групи в утворенні ними коагуляційних структур як при тому самому типі обмінних іонів, так і при різних типах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Башура Г. С., Изучение реологических свойств гидрофильных основ и змульгирующей способности поверхностно-активных веществ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата фармауков, Харьков, 1963.— 2. Жакова М. О., Фарм. журн., 1964, № 6, 37.— 3. Круглицкий Н. Н., Автореферат канд. дисс., К., 1963.— 4. Круглицкий Н. Н., Орбченко В. И., Укр. хим. журн., 1967, 33, I.V» 2, 42.— 5. Круглицкий Н. Н., Автореферат докторской диссертации, К., 1967.— 6. Кутумова Е. Н., Аптечное дело, 1956, № 6, 11.— 7. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А., Колл. журн., 1955, «7, № 2, 107.— 8. Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю., Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов, изд. «Наукова думка», Киев, 1965.— 9. Овчаренко Ф. Д., Куковский Е. Г., Ничипоренко С. П., Вдовенко Н. В., Третинник В. Ю., Круглицкий Н. Н., Панасевич А. А., Колл. химия палыгорскита, изд. АН УССР, Киев, 1963.— 10. Півненко Г. П., Сало Д. П., Чернов М. Ю., Пашенко М. М., Фарм. журн., 1959, № 4, 13.— 11. Постановление заседания бюро президиума ученого совета Министерства здравоохранения УССР от 22.11.1963 г., протокол 4.— 12. Ребиндер П. А., Физико-химическая механика — новая область науки, изд. «Знание», 1958.— 13. Ребиндер П. А., ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, 8, № 2, 161.— 14. Ребиндер П. А., сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», изд. «Наука», 1966, 3.— 15. Сало Д. П., Фарм. журн., 1963, № 4, 55.— 16. Сало Д. П., Лехан А. С., Прокофьева Л. С., Постольник И. С., Погребняк А. Я., Фарм. журн., 1967, № 3.— 17. Серб-Сербина Н. Н., Ребиндер П. А., Колл. журн., 1958, 28, № 4, 538.— 18. Фридман Р. А., Косметика, М., 1959.— 19. Черняк Е. И., Научно-практическая информация, Наркомздрав СССР, Медгиз, М., 1945, 9.— 20. Томасини Л. и Транжафиллов Т., Фармация 1953, 5, 24; 1964, 1, 1.— 21. Туфегцин Н., Гласник хемиског друштва, 1953, 18, № 6—7, 455.
22. Meliehar M., Smecka V., Zasek H., Ceskoslov. farm., 1956, 2, 95.

Надійшла 6.III 1967 р.

ИОННООБМЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИН С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д. П. САЛО, Н. Н. КРУГЛИЦКИЙ, В. Ю. ТРЕТИННИК

Харьковский фармацевтический институт и Институт общей и неорганической химии УССР

Сообщение II

Влияние природы обменного катиона на структурно-механические свойства суспензии и мазевых основ, приготовленных из глин каолининовой группы

РЕЗЮМЕ

Путем электродиализа с последующим насыщением соответствующими ионами получены гомоионные модификации (Na, K, H, Mg и Ca) каолинита и галлуазита и изучены структурно-механические свойства их водных суспензий в широком диапазоне концентраций дисперсной фазы (суспензии, мази и пасты).

Показано, что в зависимости от природы обменного катиона и типа глинистого минерала каолининовой группы имеет место широкое изменение реологических свойств системы глина — вода. Дана количественная оценка коагуляционных структур гомоионных модификаций глинистых минералов по эластичности, статической пластичности и периоду истинной релаксации и определен их структурно-механический тип.