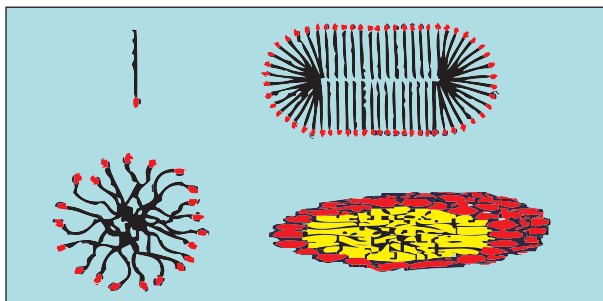


Faza izotropowa „ S_{1C} ”

Jest to faza o stosunkowo niskiej zawartości surfaktantu, znacznie niższej niż w przypadku fazy H_1 . Brown [138] wyróżnił wiele klas ciekłych kryształów oraz powiązania między nimi. Do liotropowych ciekłych kryształów tworzących się w układach: surfaktant–woda należą poniżej omówione fazy. W wielu praktycznych zastosowaniach jest to faza stanowiąca roztwór monomerów, micel kulistych, micel cylindrycznych lub micel dyskowych, co przedstawiono schematycznie na rysunku 33.

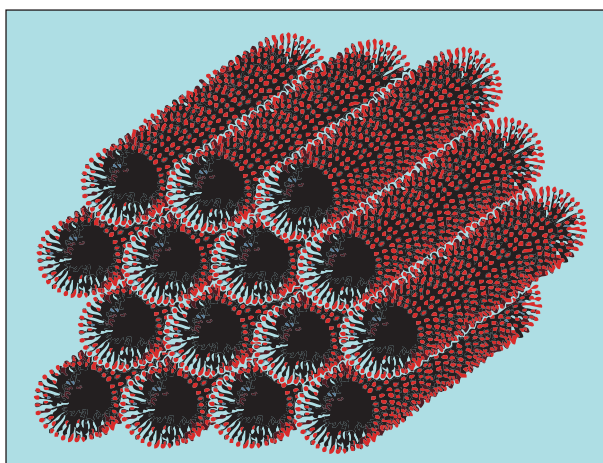


Rys. 33. Składniki fazy izotropowej

Faza pośrednia lub faza heksagonalna „ H_1 ”

Jest to faza (oznaczana niekiedy w literaturze symbolem „ M_1 ”), która jest stabilna przy wyższych zawartościach surfaktantu niż faza S_{1C} [138].

Wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazują, że w fazie tej cząsteczki surfaktantów ułożone są w klastry złożone z bardzo długich równoległych ułożonych struktur o kształcie cylindrycznym. Te z kolei ułożone są wzglę-

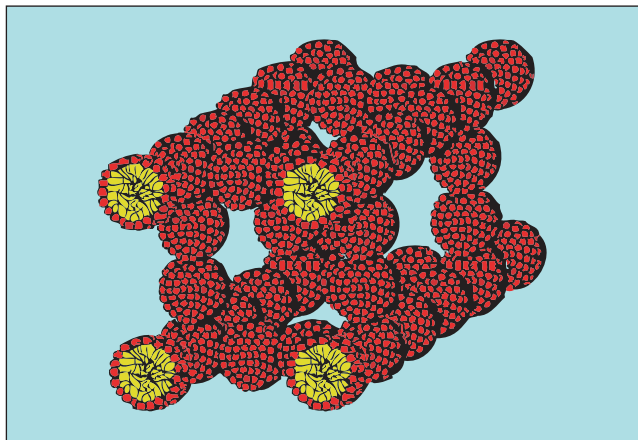


Rys. 34. Schemat struktury fazy heksagonalnej – H_1

dem siebie równolegle, tworząc układ o upakowaniu heksagonalnym. W strukturze fazy H_1 łańcuchy reszt hydrofobowych cząsteczek surfaktantów są skierowane do wnętrza cylindrów, które tworzą w ten sposób rdzeń hydrofobowy pojedynczego cylindra. W strukturze tej przestrzeń pomiędzy ułożonymi równolegle strukturami cylindrycznymi wypełniają hydratowane głowy polarne cząsteczek surfaktantu, co przedstawiono schematycznie na rysunku 34.

Izotropowa faza lepka lub faza kubiczna „ I_1 ”

Jest to faza o strukturze kubicznej (oznaczana niekiedy w literaturze symbolem „ V_1 ”), która występuje w niektórych układach przy stężeniach surfaktantów wyższych niż w przypadku występowania fazy H_1 , a ściślej pomiędzy stężeniami surfaktantów, w których fazy H_1 i L są stabilne [140]. Schemat budowy tej fazy przedstawiono na rysunku 35.

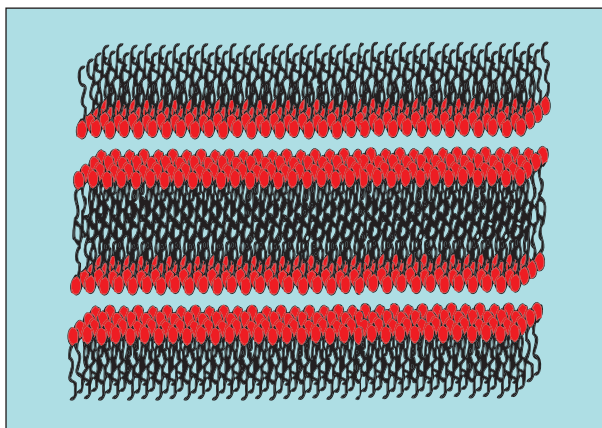


Rys. 35. Schemat struktury fazy kubicznej – I_1

Wizualna ocena roztworu surfaktantu znajdującego się w fazie I_1 wskazuje, że jest to faza optycznie izotropowa. Z badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wynika, że w fazie tej cząsteczki surfaktantu ułożone są w klastery złożone z agregatów kulistych. Te zaś ułożone są w przestrzeni tworząc sześcienną siatkę płaskocentryczną lub sześcienną siatkę przestrzennie centrowaną.

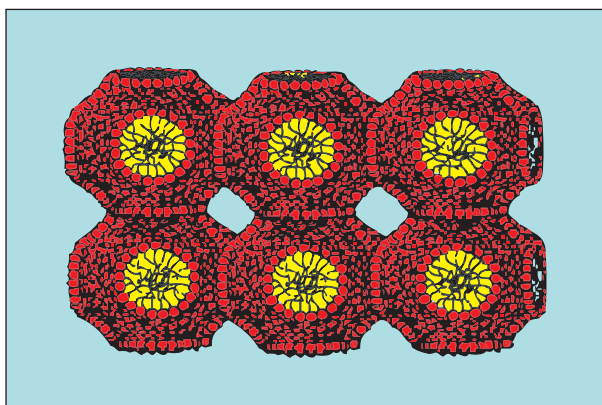
Faza rdzenna lub faza lamelarna „L”

Panuje powszechna zgoda, że jest to faza o strukturze smektycznej. W fazie L (oznaczanej w literaturze niekiedy symbolem „G”) cząsteczki surfaktantu tworzą z cząsteczkami wody upakowanie o strukturze warstwowej zwanej strukturą lamelarną, której schemat przedstawiono na rysunku 36.

Rys. 36. Struktura fazy lamelarnej – L_α

Odwrócona faza lepka lub odwrócona faza kubiczna „ I_2 ”

Jest to faza (rys. 37), oznaczana w literaturze niekiedy symbolem „ V_2 ”), która występuje w niektórych układach dla stężeń surfaktantu wyższych od zakresu stężeń, w których faza G jest stabilna. Jest to druga faza lepka.

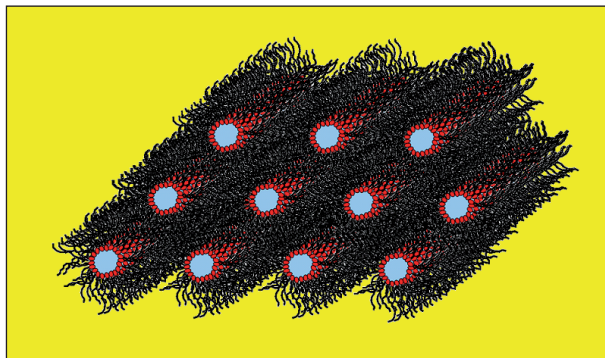
Rys. 37. Odwrócona faza kubiczna – I_2

Odwrócona faza pośrednia lub odwrócona faza heksagonalna „ H_2 ”

Jest to druga faza pośrednia (rys. 38), oznaczana w literaturze niekiedy symbolem „ M_2 ”), która występuje w niektórych układach przy stężeniach surfaktantów wyższych od zakresu występowania fazy I_2 [140].

Wyniki badań przeprowadzonych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wskazują, że w fazie H_2 cząsteczki surfaktantów ułożone są w klastery

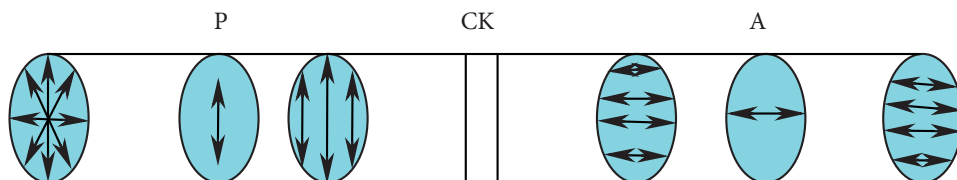
złożone z nieskończenie długich cylindrów, a te ułożone są względem siebie równolegle, tworząc układ o upakowaniu heksagonalnym, co schematycznie przedstawiono na rysunku 38.



Rys. 38. Odwrócona faza heksagonalna – H_2

Jednak w przeciwieństwie do fazy H_1 , w fazie H_2 grupy polarne cząsteczek surfaktantów są skierowane do wnętrza cylindrów zawierających rdzeń wodny. W strukturze tej przestrzeń pomiędzy ułożonymi równolegle strukturami cylindrycznymi wypełniają łańcuchy węglowodorowe cząsteczek surfaktantu.

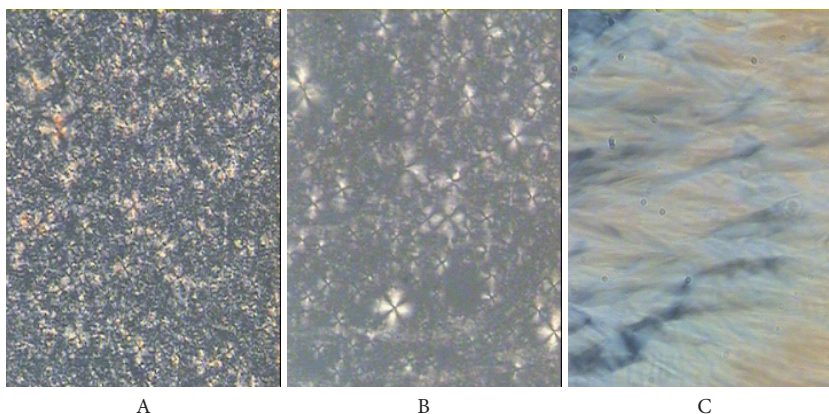
Jedną z szybkich metod obserwacji struktur ciekłokrystalicznych w roztworach surfaktantów jest mikroskopia polaryzacyjna (rys. 39). Ciekłokrystaliczne formy tworzone przez surfaktanty wykazują anizotropię. Umieszczenie substancji ciekłokrystalicznej pod mikroskopem polaryzacyjnym pozwala na obserwację charakterystycznego obrazu, przedstawiającego teksturę fazy ciekłokrystalicznej. Spośród układów ciekłokrystalicznych tworzonych przez surfaktanty jedynie układy heksagonalny i lamelarny wykazują anizotropię. Stosując mikroskop polaryzacyjny przy skrzyżowanych polaryzatorach (P i A na rys. 39), próbka surfaktantu (CK na rys. 39) o układzie heksagonalnym daje charakterystyczny obraz o wachlarzowatym kształcie, podczas gdy surfaktant tworzący fazę lamelarną daje obraz mozaikowy [141].



Rys. 39. Zasada działania mikroskopu polaryzacyjnego

Symbole: P – polaryzator, A – analizator, CK – surfaktant w fazie ciekłokrystalicznej

Tworzenie się struktur ciekłokrystalicznych w wodnych roztworach oksyetylenowanego alkoholu dodecyłowego potwierdzają obrazy mikroskopowe wykonane w świetle spolaryzowanym [142]. Występowanie na obrazach mikroskopowych charakterystycznych „krzyży” wskazuje na obecność w tych układach lamelarnych faz ciekłokrystalicznych (rys. 40A i 40B). Obecność w obrazach mikroskopowych jasnych lub jasno-ciemnych smug wskazuje na powstawanie heksagonalnych ciekłokrystalicznych faz (rys. 40C).



Rys. 40. Obrazy mikroskopowe liotropowych faz ciekłokrystalicznych powstające w 70% wodnych roztworach oksyetylenowanego alkoholu dodecyłowego o różnym stopniu oksyetylenowania [142]

Symbole: A – Laureth-3, B – Laureth-7, C – Laureth-10

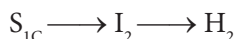
Wszystkie wymienione wyżej mezofazy występujące w układach dwuskładnikowych surfaktant–woda tworzą w danej temperaturze szereg o następującej kolejności ich występowania wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w wodzie:



Dotychczas nie znaleziono układu, w przypadku którego stwierdzono istnienie wszystkich wymienionych mezofaz. W układach dwuskładnikowych surfaktant–woda wzrost stężenia surfaktantu w danej temperaturze najczęściej powoduje występowanie następującej sekwencji mezofaz:



Niekiedy spotykana jest inna sekwencja występowania mezofaz:



powyższego równania wielokrotnie sprawdzano, porównując obliczone przy jego użyciu wartości C_1 z wartościami C_1 oznaczonymi doświadczalnie przy zastosowaniu odpowiednich elektrod selektywnych w stosunku do wybranych surfaktantów jonowych. Różne grupy badaczy wykazały, że równanie to w sposób ilościowy odzwierciedla dane doświadczalne dla różnych grup jonowych surfaktantów w roztworach wodnych [149, 202–206].

W niektórych pracach proponuje się definicję stopnia dysocjacji micel, α , opartą na zmianie dowolnej właściwości fizycznych roztworu micelnarnego jako funkcji stężenia przeciwjonów obecnych w roztworze [119, 206–209]. Poprawność tej metodyki potwierdzono doświadczalnie, wykorzystując do wyznaczenia wartości α także dostępne dane pomiarowe, jak wielkość hydratacji micel, wyniki pomiarów EPR [142, 143], liczbę agregacji micel [142] oraz temperaturę Kraffta [207, 208].

Zmienność temperatury Kraffta związana jest ze składem roztworu jest przykładem dowolnej wielkości fizycznej wykorzystywanej do wyznaczania stopnia dysocjacji micel dla wodnych roztworów jonowych surfaktantów, dla których całkowite stężenie przeciwjonów obecnych w roztworze opisana jest przez zależność:

$$C_x = F(C) \cdot [\alpha \cdot C + (1 - \alpha) \cdot C_1 + C_s],$$

gdzie:

- C – całkowite stężenie molowe surfaktantu w roztworze,
- C_1 – stężenie molowe surfaktantu obecnego w roztworze w formie monomerycznej,
- C_s – stężenie dodanej soli o jonie wspólnym z przeciwjonem surfaktantu,
- α – stopień dysocjacji miceli.

Występujący w tym równaniu współczynnik poprawkowy $F(C)$ jest funkcją całkowitego stężenia surfaktantu obecnego w roztworze. Wartość $F(C)$ uwzględnia stężenie przeciwjonów obecnych w przestrzeni międzymicelarnej (fazie wodnej) i jest ona szczególnie ważna w zakresie wyższych stężeń surfaktantów. Współczynnik ten koryguje objętość roztworu o tzw. objętość wyłączoną (np. zajętą przez obecne w roztworze asocjaty micel). Współczynnik $F(C)$ określa zależność:

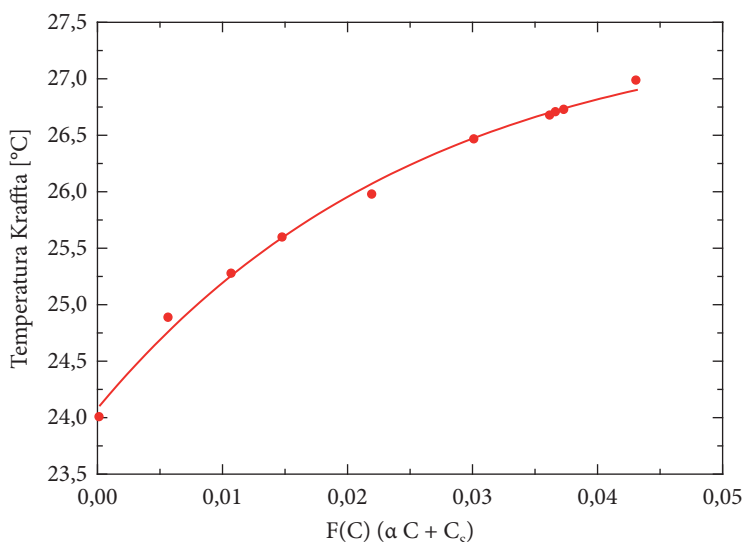
$$F(C) = \frac{1}{1 - V \cdot C},$$

gdzie V jest objętością molową surfaktantu. Jako pierwsze przybliżenie można przyjąć, że wielkość ta odpowiada jego objętości molowej surfaktantu w formie micelarnej ($V = V_m$).

Zakładając, że stopień dysocjacji micel α jest stały dla danego stężenia przeciwjonów C_x obecnych w roztworze wykazali, że dowolna wielkość fizyczna roztworu micelnarnego jonowych surfaktantów zależy tylko od stężenia przeciwjonów C_x obecnych w roztworze, którego wartość można obliczyć ze wzoru:

$$C_x = F(C) \cdot (\alpha \cdot C + C_s).$$

W literaturze [203] sugeruje się, że wykres danych doświadczalnych dla danego układu jonowy surfaktant–dodana sól względem wyrażenia $\{F(C) \cdot (\alpha \cdot C + C_s)\}$ powinien stanowić wspólną krzywą. Ilustrację zastosowania tego podejścia przedstawiono na rysunku 58 dla doświadczalnych wartości temperatury Kraffa rejestrowanej w wodnych roztworach CTAB w obecności różnych stężeń zarówno surfaktantu (C), jak i NaBr jako dodanej soli (C_x) [207].



Rys. 58. Temperatura Kraffa jako funkcja całkowitego stężenia przeciwjonów obecnych w wodnych roztworach CTAB w obecności NaBr [207]

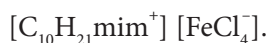
4.5. Właściwości magnetyczne roztworów surfaktantów

Chociaż ciecze jonowe zawierające kompleksy metali przejściowych znane są od połowy lat osiemdziesiątych XX wieku [210, 211], to zazwyczaj zakładano, że rozpuszczone w takich cieczach w dużych odległościach centra atomów metali przejściowych nie wykazują silnych oddziaływań dalekiego zasięgu niezbędnych do uzyskania ich wrażliwości na zewnętrzne pole magnetyczne [212].

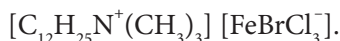
Wodne roztwory kationowych surfaktantów zawierających proste aniony (np. Cl, Br⁻, I⁻) nie są wrażliwe na zmiany natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. W 2004 roku Hayashi i Hamaguchi [213] opisali pierwszą magnetycznie wrażliwą ciecz jonową zawierającą kompleksowy paramagnetyczny anion oraz amfifilowy kation w postaci tetrachlorożelazianu 1-metylo-3-butyloimidazoliowego (bmim)

[FeCl₄]). Wkrótce podobne magnetyczne cieczy jonowe opisały także inne grupy badawcze [214, 215]. Jednak dopiero w 2012 roku Brown i współpracownicy [216] wykazali, że proste zmieszanie wodnych roztworów niektórych soli metali przejściowych z wodnymi roztworami klasycznych kationowych surfaktantów prowadzi do wytworzenia surfaktantowych cieczy jonowych wykazujących wrażliwość na zewnętrzne pole magnetyczne. Wytworzone w ten sposób pierwsze magnetyczne surfaktanty obejmują:

- tetrachlorożelazian 1-metylo-3-decyloimidazoliowy:



- bromotrchlorożelazian dodecylotrimetyloamoniowy:

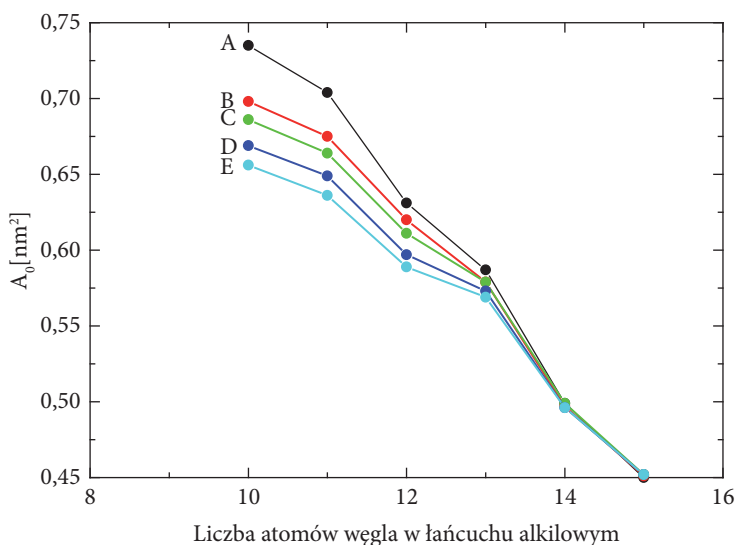


- bromotrchlorożelazian didodecyloдимetyloamoniowy:



Zaobserwowano, że wartości CMC dla wodnych roztworów cząsteczek powyższych kationowych surfaktantów zawierających kompleksowe przeciwjony nadające tym roztworom właściwości magnetyczne zasadniczo nie różnią się od wartości CMC dla roztworów tych surfaktantów, z których otrzymano odpowiednie surfaktanty magnetyczne. Stwierdzono jednak, że agregaty micelarne utworzone w wodnych roztworach przez surfaktanty magnetyczne wykazują znacznie wyższy stopień dysocjacji α niż micelle tworzone przez analogiczne surfaktanty z prostymi przeciwjonami. Na przykład, stopień dysocjacji α tych agregatów wzrasta od wartości 0,55 dla $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{mim}^+]\text{Cl}^-$ [216] do 0,73 dla $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{mim}^+][\text{FeCl}_4^-]$ [215], od 0,25 dla $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Br}^-$ [217] do 0,81 dla $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3][\text{FeBrCl}_3^-]$ [215] oraz od 0,53 dla $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]\text{Br}^-$ do 0,87 dla $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2][\text{FeBrCl}_3^-]$ [216]. Wydaje się, że znaczny wzrost stopnia dysocjacji obserwowany dla agregatów micelarnych utworzonych przez powyższą grupę magnetycznych surfaktantów można przypisać większemu przestrzennemu odpychaniu pomiędzy znacznie większymi objętościowo przeciwjonami kompleksowymi na powierzchni agregatów micelarnych tworzących się w wodnych roztworach magnetycznych surfaktantów.

W szeregu homologicznym tetrachlorożelazianów 1-metylo-3-alkiloimidazoliowych wartość efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} nieznacznie maleje ze wzrostem długości łańcucha hydrofobowego i przyjmuje wartości: 5,90 μ_B dla pochodnej butylowej [213], 5,78 μ_B dla pochodnej oktylowej [218] oraz 5,66 μ_B dla pochodnej decylowej [211]. Wartości te są zbliżone do efektywnego momentu magnetycznego $\mu_{\text{eff}} = 5,92 \mu_B$ dla jonów Fe^{3+} [219]. Stwierdzono, że podatność magnetyczna χ dla $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{mim}^+][\text{FeCl}_4^-]$ jest znacznie wyższa od wartości χ dla $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3][\text{FeBrCl}_3^-]$ oraz dla $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2][\text{FeBrCl}_3^-]$ [216].



Rys. 185. Wpływ liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym na pole powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę na granicy faz: powietrze – wodny roztwór dla oktaoksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych [14]
Temperatura: A – 15°C, B – 20°C, C – 25°C, D – 30°C, E – 40°C

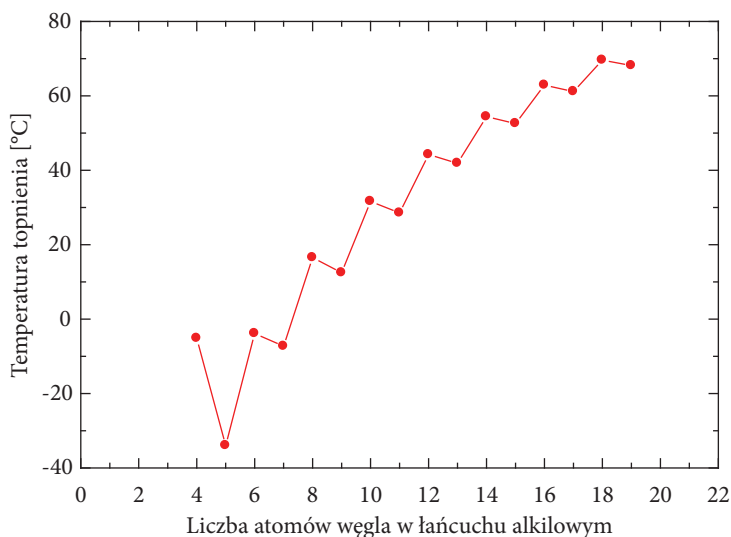
spadek wielkości pola powierzchni ze wzrostem temperatury, o tyle dla dłuższych łańcuchów alkilowych pole powierzchni się nie zmienia.

Jeżeli jednak wykreśliśmy wielkość pola powierzchni zajmowanej przez jedną cząsteczkę surfaktantu na granicy faz powietrze – wodny roztwór jako funkcję długości łańcucha alkilowego cząsteczki, to dane doświadczalne tworzą zazwyczaj linię łamaną, co przedstawiono na rysunku 185.

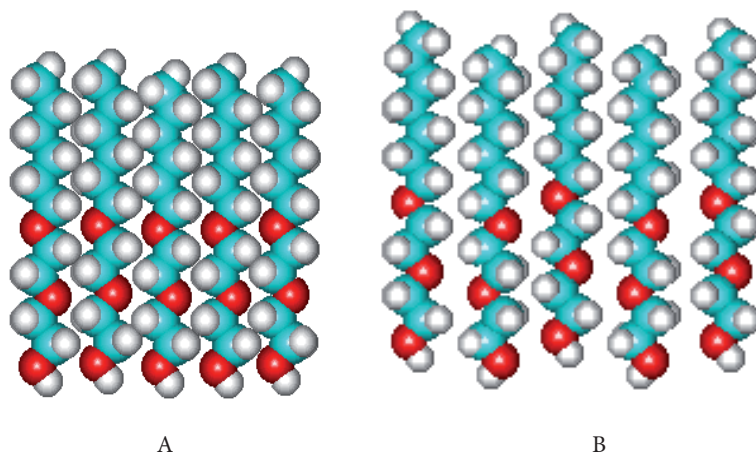
Tego rodzaju nieliniową zmianę różnych właściwości fizycznych przedstawionych graficznie jako funkcja długości łańcucha alkilowego cząsteczki przyjęto nazywać umownie efektem „zygzaka”. Termin ten określa różne przebiegi zależności wybranych wielkości fizycznych dla substancji należących do tego samego szeregu homologicznego o nieparzystej oraz parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki. Na przykład, wśród dostępnych danych doświadczalnych można zaobserwować, że niższe n-alkany o nieparzystej liczbie atomów węgla mają niższe temperatury topnienia, niż należałoby się tego spodziewać, bazując tylko na danych dla parzystowęglowych n-alkanów. Z obserwacji tych wynika, że w przypadku nieparzystowęglowych n-alkanów nieco niższa energia jest potrzebna do przewyciężenia tych sił międzycząsteczkowych, które są odpowiedzialne za tworzenie przez te związki ciała stałego. Oznacza to, że n-alkany o nieparzystej liczbie atomów węgla wydają się nieco luźniej upakowane niż związki o parzystej liczbie atomów węgla.

W odniesieniu do surfaktantów efekt „zygzaka” obserwuje się na wykresach ilustrujących wpływ liczby atomów węgla łańcucha hydrofobowego na wielkość pola powierzchni, jakie cząsteczka surfaktantu zajmuje w warstwie adsorpcyjnej. W tym wypadku zauważono, że cząsteczki surfaktantu z parzystą liczbą atomów węgla zajmują mniejsze pole, niż powinny zajmować, gdyby wielkość tego pola została obliczona z krzywej wyznaczonej dla tego szeregu homologicznego zawierającego nieparzystą liczbę atomów węgla (zobacz rys. 185). Taki wynik sugeruje występowanie innej konformacji cząsteczek surfaktantów w warstwie powierzchniowej roztworów w obu wypadkach.

Odmienny przebieg zależności różnych wielkości dla związków o nieparzystej i parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki zaobserwowano także dla innych wielkości fizycznych, na przykład dla temperatur topnienia kwasów tłuszczowych i ich soli (rys. 186). Pole powierzchni zajmowanej przez jedną cząsteczkę surfaktantu na powierzchni międzyfazowej maleje ze wzrostem temperatury. Wzrost temperatury przyczynia się do wzrostu szybkości ruchu termicznego cząsteczek, co prowadzi do mniejszej adsorpcji cząsteczek wody hydratacyjnej wokół grup polarnych. W konsekwencji wzrost temperatury prowadzi do częściowej dehydratacji łańcucha oksyetylenowego, co sprzyja ściślejszemu upakowaniu tych grup na powierzchni międzyfazowej w wyższych temperaturach. Pole powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę surfaktantu na granicy faz: powietrze – roztwór maleje także ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki surfaktantu (rys. 185). W tym wypadku spadek pola powierzchni można przypisać



Rys. 186. Wpływ liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki na wartość temperatury topnienia soli sodowych nasyconych kwasów tłuszczowych



Rys. 187. Schemat rozmieszczenia cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej dla oksyetylenowanych surfaktantów o parzystej (rys. A) i nieparzystej (rys. B) liczbie atomów węgla w łańcuchu alkiłowym cząsteczki

wzrostowi sił przyciągania pomiędzy łańcuchami alifatycznymi cząsteczek surfaktantów wraz ze wzrostem długości tego łańcucha.

Rysunek 187 przedstawia schematycznie dwa możliwe rozmieszczenia cząsteczek surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej. Zgodnie z modelem ukazanym na tym rysunku cząsteczki mogą układać się w sposób bardziej zwarty (rys. 187A) lub nieco bardziej luźny (rys. 187B). Wyniki pomiarów wielkości pola powierzchni zajmowanej przez cząsteczki surfaktantów na granicy faz: powierze – roztwór wskazują, że cząsteczki surfaktantów o parzystej liczbie atomów węgla są bardziej upakowane na powierzchni międzyfazowej, podczas gdy cząsteczki surfaktantów o nieparzystej liczbie atomów węgla przynajmniej częściowo przyjmują mniej zwarte ułożenie na granicy faz, co jest jakościowo zgodne z przedstawioną powyżej interpretacją efektu „zygzaka” dla temperatury topnienia n-alkanów.

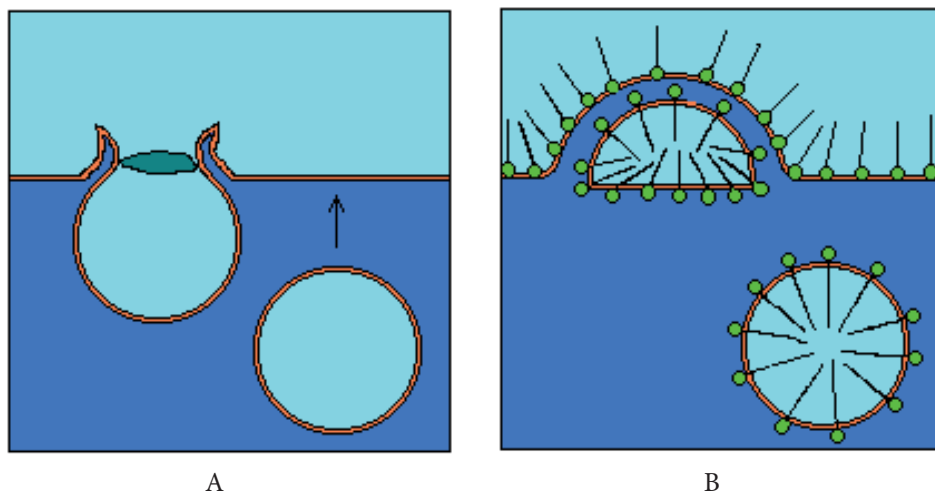
3. Właściwości pianotwórcze roztworów surfaktantów

3.1. Pojęcie piany

Pianą nazywa się układ dyspersyjny powietrza (lub innego gazu) w cieczy. Czyste ciecze nie tworzą pian, jednak gdy do cieczy zawierającej odpowiedni surfaktant wprowadzi się powietrze (lub inny gaz), wówczas obserwuje się powstawanie piany. W normalnych warunkach stosunkowo duża objętość pęcherzyków gazu jest

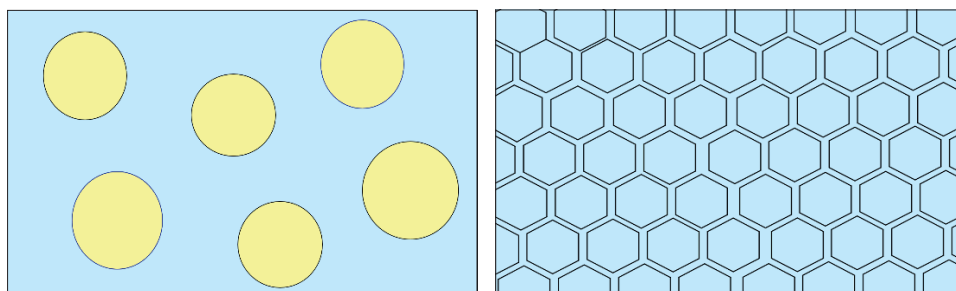
wyłapywana przez względnie małą objętość cieczy. Pęcherzyk powietrza (gazu) znajdujący się w cieczy lub roztworze (bez surfaktantu) nie jest w żaden sposób stabilizowany w tym układzie. Pianę można traktować jako trójskładnikowy układ wielościennych komórek wypełnionych gazem i oddalonych od siebie warstwą cieczy zawierającej surfaktant, którego cząsteczki stabilizują ten układ.

Gęstość powietrza (lub innego gazu) jest mniejsza od gęstości cieczy, zatem zgodnie z prawem Archimidesa istniejąca w tych warunkach siła wyporu powoduje zachodzenie procesu ucieczki pęcherzyków tego gazu z cieczy, w procesie określanym jako deaeracja lub odpowietrzanie (odgazowanie), co schematycznie przedstawiono na rysunku 188A [19]. Dokładnie ta sama tendencja występuje wtedy, gdy dany roztwór zawiera surfaktant. Jednak w tym wypadku obecność surfaktantu przyczynia się do powstawania piany, co schematycznie przedstawiono na rysunku 188B [19]. Powstawaniu piany towarzyszy także porządkowanie cząsteczek surfaktantu na powierzchni roztworu, w wyniku czego w przypadku odpowiednio dużego stężenia surfaktantu w roztworze jego cząsteczki ustawiają się prostopadłe do granicy faz: powietrze – woda, skierowując swoje głowy polarne w kierunku roztworu wodnego, a reszty hydrofobowe w kierunku fazy mniej polarnej (powietrza).



Rys. 188. Układ: wodny roztwór–powietrze: A – przy braku surfaktantu, B – w obecności surfaktantu [19]

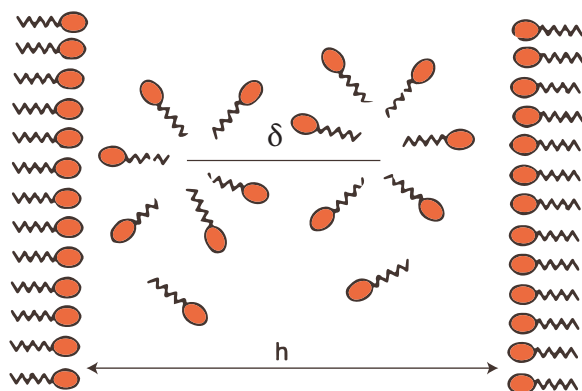
W praktyce pianę zazwyczaj uzyskuje się, stosując roztwór złożony z 90–99% wody oraz z kilku procent surfaktantu, przez który przepuszcza się odpowiednio dużą ilość powietrza. W zależności od zawartości fazy wodnej w pianie utworzonej w układzie: wodny roztwór surfaktantu – gaz (np. powietrze) tworzące się piany można podzielić na dwa rodzaje: piany o dużej zawartości wody w stosunku do



Rys. 189. Schemat budowy piany. A – piana mokra, B – piana sucha

zawartego w nich powietrza – tzw. piany mokre (rys. A) oraz piany o niewielkiej zawartości wody – tzw. piany suche (rys. B).

Bańka piany utworzonej w wyniku przepuszczenia gazu (np. powietrza) przez wodny roztwór surfaktantów składa się z dwóch monomolekularnych warstw cząsteczek surfaktantów oddzielających wodny roztwór od bańki gazu. Roztwór ten może zawierać cząsteczki surfaktantów zarówno w formie monomerycznej, jak i asocjacji micelarnych, co przedstawiono schematycznie na rysunku 190. Wielkościami charakteryzującymi budowę pęcherzyka piany są: grubość błonki h oraz odległość δ pomiędzy środkami sąsiadujących ze sobą agregatów micelarnych.



Rys. 190. Schemat budowy pęcherzyka piany

3.2. Zdolność pianotwórcza

Zdolność pianotwórcza surfaktantów jest to właściwość ich wodnych roztworów do tworzenia piany w standardowych warunkach. Miarą zdolności pianotwórczej jest objętość piany wytworzonej przy użyciu danej objętości roztworu zawierającego

znaną ilość surfaktantu. O zdolności surfaktantów do tworzenia pian w wodnych roztworach decydują głównie następujące czynniki:

- budowa chemiczna surfaktantu oraz jego stężenie,
- wartość pH roztworu,
- twardość wody oraz obecność innych składników roztworu.

Surfaktanty zawierające w łańcuchu alifatycznym poniżej 10 oraz powyżej 16 atomów węgla nie wykazują dobrych właściwości pianotwórczych. Największą zdolność pianotwórczą wykazują związki o długości łańcucha alkilowego mieszczącego się w zakresie 12–15 atomów węgla. Podobne optimum zdolności pianotwórczych dotyczy surfaktantów zawierających łańcuchy polioksyetylenowe. W tym wypadku najlepszymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się pochodne zawierające 10–12 grup oksyetylenowych na cząsteczkę surfaktantu [19].

Stwierdzono, że wpływ wartości pH roztworów surfaktantów na ich zdolność pianotwórczą zależy od typu surfaktantu. W zakresie pH od 3 do 9 zdolność pianotwórcza wodnych roztworów niejonowych surfaktantów nie zależy od wartości pH, podczas gdy dla surfaktantów jonowych zdolność ta wykazuje maksimum w rejonie wartości pH pomiędzy 7 i 10 w zależności od wartości HLB oraz CMC surfaktantu. Stwierdzono, że dla jonowych surfaktantów wysoka twardość stosowanej wody obniża zdolność pianotwórczą tych związków. Niekiedy obserwuje się przejawy synergizmu właściwości pianotwórczych roztworów surfaktantów przygotowanych z dodatkiem niektórych nierozpuszczalnych w wodzie niepolarnych współrozpuszczalników (*co-solvents*) oraz wysokocząsteczkowych nieelektrolitów [19].

Dostępne w literaturze nieliczne dane doświadczalne dotyczące właściwości pianotwórczych wodnych roztworów indywidualnych surfaktantów wskazują, że w zakresie stężeń niższych niż wartości CMC objętość piany wytworzonej w warunkach izotermicznych wzrasta w przybliżeniu liniowo ze wzrostem wartości logarytmu stężenia C surfaktantu zgodnie z empirycznym równaniem:

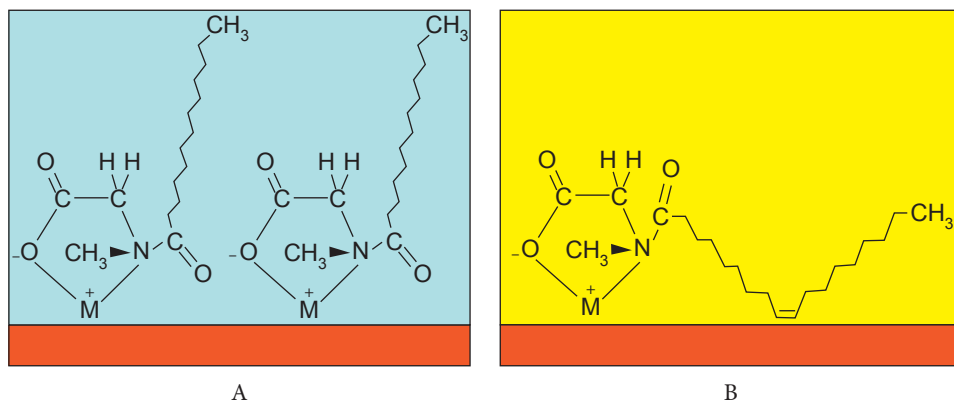
$$V = A + B \cdot \ln C,$$

gdzie A i B to stałe empiryczne.

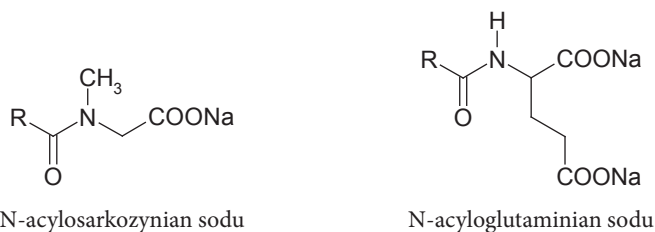
Przykładem tego typu zależności są dane doświadczalne przedstawione na rysunku 191, ilustrujące wpływ stężenia surfaktantów na zdolność pianotwórczą wodnych roztworów dla szeregu homologicznego alkilosiarczanów sodu. Dla każdego z tych surfaktantów prezentowane dane doświadczalne obejmują zakres stężeń niższych niż wartości CMC.

Dane te wskazują, że dla danego szeregu homologicznego nachylenie wykresu tego równania (współczynnik B) jest w danej temperaturze wielkością stałą i w zasadzie nie zależy od długości łańcucha hydrofobowego cząsteczki surfaktantu.

Ekstrapolacja obserwowanych zależności doświadczalnych do zerowej objętości piany prowadzi do uzyskania wartości minimalnego stężenia surfaktantu, po-



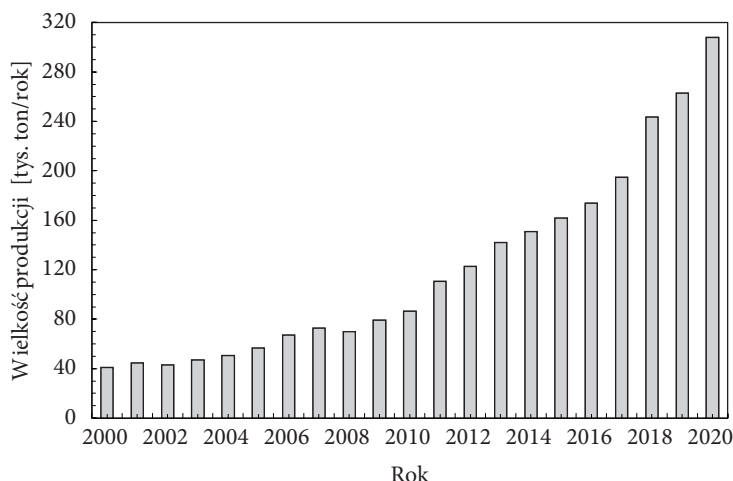
Rys. 296. Schemat aktywności przeciwkorozyjnej N-acylosarkozynianów w stosunku do powierzchni metali narażonych na działanie roztworów: A – wodnych, B – niewodnych



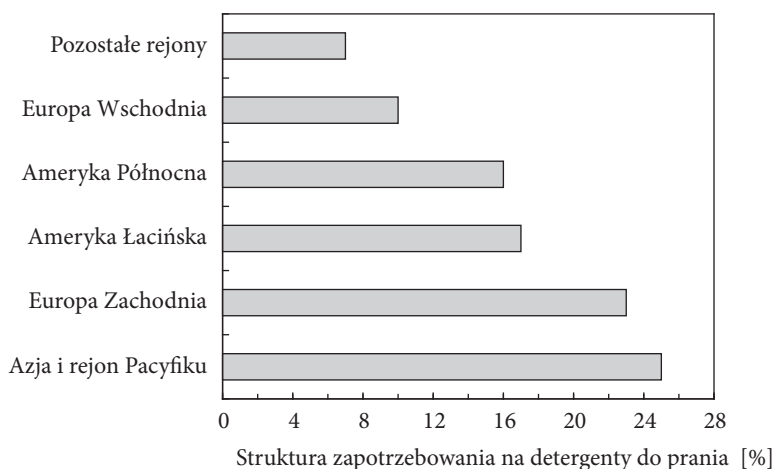
Doświadczalnie stwierdzono, że sole kwasu N-dodecylosarkozynowego są najbardziej efektywne jako inhibitory korozji dla żelaza w roztworach wodnych wtedy, gdy w preparatach antykorozyjnych występuje jednocześnie wyższe stężenie substancji zwilżających lub innych surfaktantów (rys. 296A). Natomiast pochodne kwasu N-oleilosarkozynianowego są bardzo efektywnymi inhibitorami korozji dla metali w roztworach niewodnych (rys. 296B). Ta wyższa efektywność antykorozyjna pochodnych N-oleilosarkozynianowych wynika być może z możliwości tworzenia się dodatkowych centrów oddziaływań pomiędzy podwójnym wiązaniem reszty oleinowej z powierzchnią metalu. Ten typ oddziaływań powiększa dodatkowo chroniony obszar. Mechanizm tego dodatkowego efektu ochronnego wykazywany przez pochodne N-oleilosarkozynianowe jest wielce prawdopodobny, gdyż w niektórych wypadkach znanych z życia codziennego ochrona (czasowa) przed korozją wiąże się z pokrywaniem powierzchni metalu warstwą olejów lub półpłynnych substancji tłuszczowych.

5. Właściwości piorące

Środki piorące są najważniejszą grupą wyrobów służących do utrzymania czystości i higieny, wytwarzaną przez przemysł chemiczny [57]. I chociaż ogólna wielkość produkcji wytwarzanych w Polsce środków piorących, począwszy od 1992 roku, wykazuje tendencję wzrostową, to udział proszków w tej grupie wyrobów utrzymuje się



Rys. 297. Produkcja preparatów do prania i czyszczenia wytworzonych na bazie surfaktantów przeznaczonych do sprzedaży detalicznej w Polsce w latach 2000–2020 [59–61]



Rys. 298. Struktura zapotrzebowania na detergenty do prania i mycia na świecie w 2010 roku

ciągle na stałym poziomie około 80% [58]. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 297, produkcja preparatów do prania i czyszczenia wytworzonych na bazie surfaktantów i przeznaczonych do sprzedaży detalicznej w Polsce systematycznie wzrasta od kilkudziesięciu lat, a szczególnie znaczący wzrost obserwuje się po roku 2010.

Na rysunku 298 przedstawiono strukturę zapotrzebowania w ujęciu procentowym na detergenty do prania w skali światowej. Jak wynika z tych danych chociaż w tym ujęciu dominującym kierunkiem zbytu tych środków jest kontynent azjatycki i rejon Pacyfiku, to w przeliczeniu na osobę w dalszym ciągu największe zapotrzebowane jest zgłaszane przez kraje Europy Zachodniej.

5.1. Zdolność piorąca

Jakość wyrobów, w tym również środków piorących, definiuje się zazwyczaj jako stopień zaspokojenia potrzeb nabywców [62]. Chociaż jakość środków piorących zależy głównie od parametrów fizykochemicznych, to dla użytkownika tych wyrobów cechy te są niezbyt istotne ze względu na brak możliwości ich sprawdzenia i dokonania własnej oceny. Oceniając jakość środków piorących, ich użytkownicy zwracają uwagę przede wszystkim na cechy organoleptyczne i użytkowe.

Podstawowym składnikiem czynnym wszystkich środków piorących są surfaktanty. Obiektywna ocena jakości tych środków jest jednak bardzo złożona ze względu na różnorodność czynników określających zdolność piorącą preparatów rynkowych. Wyniki tej oceny zależą głównie od chemicznego składu kompozycji piorącej (w tym budowy chemicznej i ilości użytych do ich produkcji surfaktantów), rodzaju tkanin poddawanych procesowi prania, rodzaju zabrudzeń i warunków prania (np. twardość wody, stężenie i temperatura kąpieli piorącej, czas trwania i sposób prania).

W celu uzyskania porównywalnych wyników oceny zdolności piorącej preparatów piorących przeprowadza się badanie zdolności usuwania zabrudzeń tłuszczowo-pigmentowych [63], białkowych i węglowodanowych [64], badanie zmiany stopnia białości tkanin po wielokrotnym praniu [65, 66], badanie skuteczności usuwania zaplamień [64] oraz badanie odporności wybarwień [65, 66]. Ponadto oceniając zdolność piorącą poddaje się badaniom również wpływ preparatu piorącego na zmiany wytrzymałości mechanicznej pranych tkanin. Właściwości piorące surfaktantów określa się na drodze pomiaru stopnia białości tkaniny testowej czystej i sztucznie zabrudzonej brudem standardowym bez i po poddaniu procesowi prania przy użyciu badanego surfaktantu w standardowych warunkach. Wynik pomiarów określany jako zdolność piorąca P kompozycji piorącej z udziałem badanej kompozycji zawierającej surfaktanty oblicza się ze wzoru

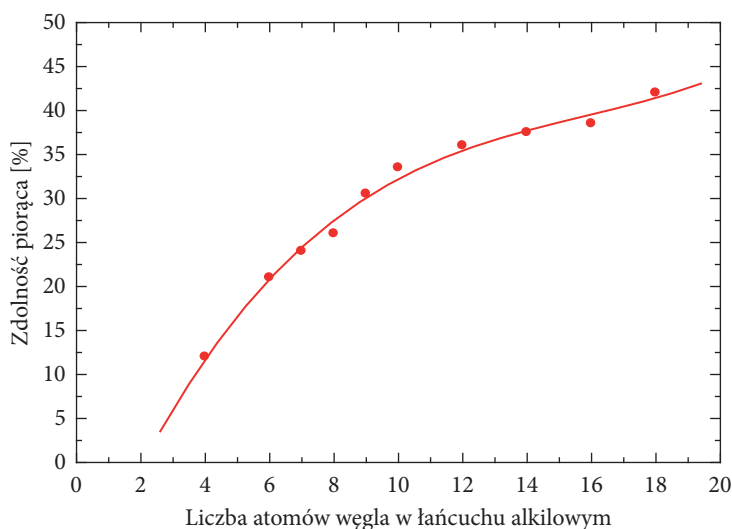
$$P = \frac{W - S}{C - S} 100\%$$

gdzie:

- W – stopień białości tkaniny sztucznie zabrudzonej po wypraniu i wysuszeniu,
- C – stopień białości tkaniny kontrolnej bez sztucznego zabrudzenia,
- S – stopień białości tkaniny sztucznie zabrudzonej niepoddanej procesowi prania.

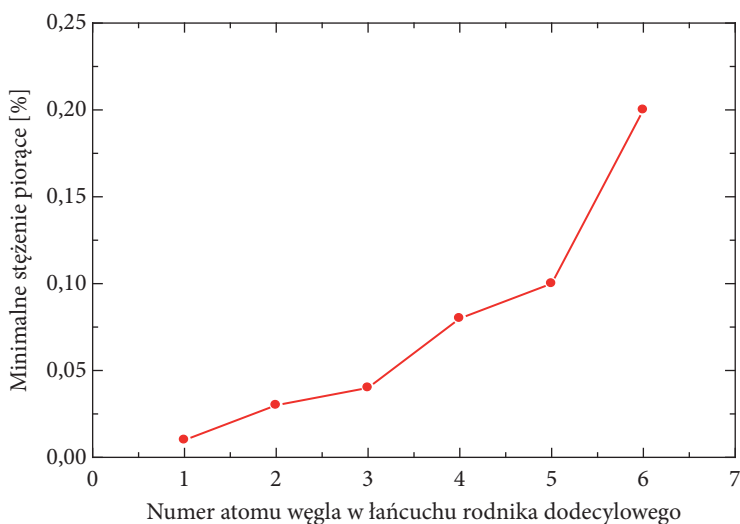
Zdolność piorąca roztworów surfaktantów zależy głównie od ich budowy chemicznej i stężenia, a także od obecności innych składników kompozycji piorącej oraz warunków prowadzenia pomiarów.

Jednym z czynników określających zdolność piorącą surfaktantów jest struktura chemiczna substancji czynnej. Rysunek 299 ilustruje wpływ długości łańcucha alkilowego alkilobenzenosulfonianów sodu na ich zdolność piorącą. Dane te wskazują, że zdolność piorącą w tym szeregu homologicznym wykładniczo rośnie ze wzrostem długości łańcucha alkilowego cząsteczki. Jednak obserwowany wzrost zdolności piorącej wywołany wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym o kolejną grupę CH_2 systematycznie maleje ze wzrostem jego długości, co można przypisać spadkowi rozpuszczalności surfaktantów ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

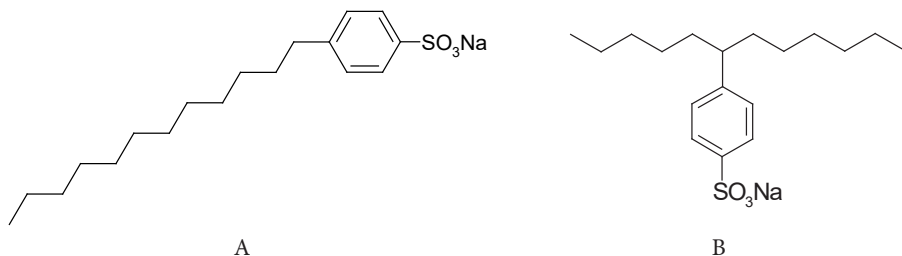


Rys. 299. Zdolność piorąca alkilobenzenosulfonianów sodu jako funkcja długości łańcucha alkilowego [67]

Na rysunku 300 przedstawiono wpływ położenia grupy funkcyjnej w łańcuchu alkilowym cząsteczek izomerycznych dodecylobenzenosulfonianów sodu na wartość minimalnego stężenia surfaktantu, przy którym wykazuje on zdolność piorącą. Z danych tych wynika, że izomer z terminalnie położoną grupą benzenosulfonową jest najbardziej efektywny w tym względzie. Wzrost stopnia symetrii cząsteczek



Rys. 300. Wartość minimalnego stężenia piorącego jako funkcja położenia pierścienia benzenowego w łańcuchu alkilowym izomerycznych dodecylobenzenosulfonianów sodu [68]



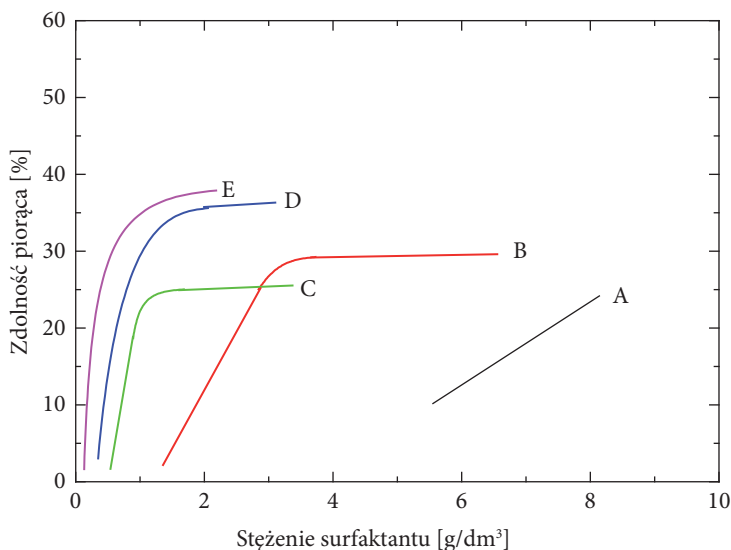
Rys. 301. Struktury izomerycznych dodecylobenzenosulfonianów sodu [68]

wymaga użycia znacznie większego stężenia surfaktantów dla osiągnięcia założonego efektu piorącego.

Na rysunku 301 przedstawiono przykładowe struktury dwóch cząsteczek izomerycznych dodecylobenzenosulfonianów sodu: o najlepszych (rys. 301A) i najgorszych (rys. 301B) właściwościach piorących [68].

Rysunek 302 ilustruje wpływ struktury surfaktantu na zdolność piorącą wodnych roztworów siarczanowanych alkoholi pierwszorzędowych, różniących się między sobą tylko długością łańcucha alkilowego cząsteczek [69].

Z danych zamieszczonych na rysunku 302 wynika, że dla danego surfaktantu zdolność piorąca wzrasta w przybliżeniu liniowo ze wzrostem jego stężenia, a po osiągnięciu pewnej wartości krytycznej dalszy wzrost stężenia surfaktantu praktycznie nie wpływa na wzrost zdolności piorącej. Wartość krytycznego stężenia, przy którym dla danym szeregu homologicznym surfaktantów osiąga się optimum zdol-



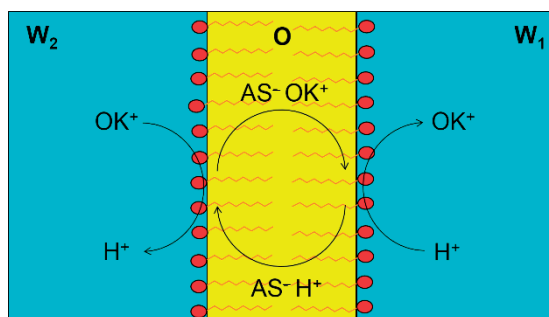
Rys. 302. Wpływ stężenia na zdolność piorącą siarczanowanych alkoholi pierwszorzędowych [69]

Symbole: A – $C_{10}H_{21}OSO_3Na$, B – $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, C – $C_{14}H_{29}OSO_3Na$,
D – $C_{16}H_{33}OSO_3Na$, E – $C_{18}H_{37}OSO_3Na$

ności piorącej maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym cząsteczki surfaktantu. Obserwowana tendencja jest odzwierciedleniem wpływu długości łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu na wartość CMC, wskazując, że za właściwości piorące odpowiedzialna jest micelarna forma surfaktantów. Jest to informacja o istotnym znaczeniu dla użytkownika. Oznacza ona bowiem, że stosowanie w procesie prania wyższych stężeń środków piorących od zalecanych przez producenta nie przyczynia się do istotnego zwiększenia zdolności piorących kąpieli przygotowanych przy użyciu danego handlowego preparatu. Z drugiej strony stosowanie preparatów o stężeniach poniżej wartości CMC użytych w nich surfaktantów może okazać się niewystarczające do uzyskania zadawalającego efektu piorącego.

5.2. Mechanizm prania

W literaturze dotyczącej surfaktantów podejmowano wiele prób wyjaśnienia przyczyn występowania właściwości piorących. Doświadczalnie stwierdzono, że w przypadku pokrycia powierzchni ciała stałego warstwą substancji hydrofobowej niekiedy obserwuje się zjawisko odrywania się części kropli (tzw. mechanizm *snap-off*), podczas gdy w innych przypadkach obserwuje się odrywanie się cząsteczek ciekłego

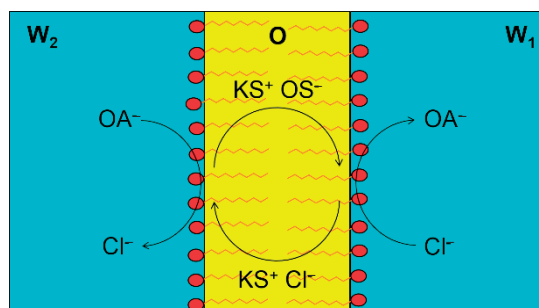


Rys. 390. Transport organicznych kationów (OK⁺) z fazy W₂ do fazy W₁ przez ciekłą membranę emulsyjną zawierającą anionowy surfaktant (AS⁻)

W takim przypadku o sile napędowej procesu transportu decyduje gradient stężenia kationów (np. H⁺ lub Na⁺) [25]. Kationy te, dyfundując przez ciekłą membranę do fazy W₂, ponownie uczestniczą w procesie transportu organicznego kationu (OK⁺) z fazy W₂ do fazy W₁. Jako przenośniki organicznych kationów w emulsyjnych ciekłych membranach zastosowanie znalazły takie hydrofobowe anionowe surfaktanty jak na przykład kwas undekanowy [26, 27] oraz kwas di(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHFA) [28, 29]. Przykładem zastosowania tej metody może być zagęszczanie aminokwasów z produktów fermentacji w obecności kwaśnego środowiska fazy akceptorowej. Układy takie znalazły także zastosowanie do wydzielania kationowych form aminokwasów [25].

Rysunek 391 przedstawia schemat procesu przenoszenia organicznych anionów (OA⁻) z fazy W₂ do fazy W₁ przy zastosowaniu jako przenośnika w procesie ekstrakcji odpowiedniego hydrofobowego kationowego surfaktantu (KS⁺) rozpuszczonego w fazie olejowej ciekłej membrany. W przypadku zastosowania surfaktantów kationowych jako przenośników anionów organicznych warunkiem skuteczności transportu jest wysokie stężenie anionów o niewielkich rozmiarach (zwykle anionów chlorkowych lub wodorotlenowych) w fazie akceptorowej [30, 31]. W tym układzie w cienkiej ciekłej membranie kation przenośnika (KZPC) występuje w postaci hydrofobowego kompleksu z odpowiednim anionem (np. z anionem Cl⁻). Na granicy faz W₂/O następuje wymiana anionu chlorkowego (Cl⁻) na hydrofobowy anion organiczny (OA⁻), co zachodzi przy odpowiednio wysokiej wartości pH zewnętrznej fazy wodnej (W₂). Tak utworzony kompleks (KS⁺ OA⁻) dyfunduje przez fazę olejową ciekłej membrany do granicy faz O/W₁, gdzie ze względu na wysokie stężenie anionów Cl⁻ w fazie W₁ następuje wymiana tych anionów na organiczne aniony OA⁻ i odtworzenie chlorkowej formy przenośnika, którego rolę odgrywają cząsteczki KZPC.

W takim przypadku o sile napędowej procesu transportu decyduje gradient stężenia anionów (np. Cl⁻ lub OH⁻). Aniony te, dyfundując przez ciekłą membranę do fazy W₂, ponownie uczestniczą w procesie transportu organicznego anionu (OA⁻)



Rys. 391. Transport organicznych anionów (OA^-) z fazy W_2 do fazy W_1 przez ciełą membranę emulsyjną zawierającą kationowy surfaktant (KS^+)

z fazy W_2 do fazy W_1 . Jako przenośniki organicznych anionów w emulsyjnych ciełych membranach znalazły się takie hydrofobowe kationowe surfaktanty jak na przykład chlorowodorek trioktyloaminy [28, 32] oraz chlorek metylotrioktyloamoniowy [33]. Przykładem zastosowania tej metody może być usuwanie związków fenolowych z wód powierzchniowych w obecności alkalicznego środowiska fazy akceptorowej. Układy takie znalazły także zastosowanie do wydzielania anionowych form aminokwasów [25].

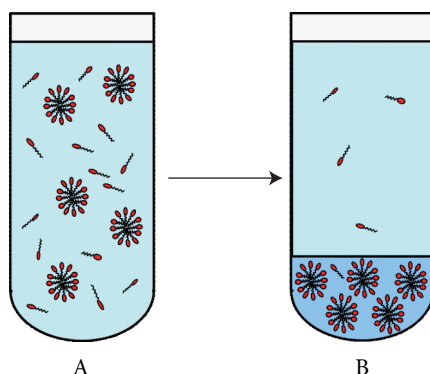
2.4. Ekstrakcja micelarna

Jedną ze stosunkowo nowych metod przeprowadzania procesu rozdziału i zateżenia substancji występujących w ilościach śladowych jest proces ekstrakcji wykorzystującej zjawisko zmętnienia układów micelarnych określane zazwyczaj angielskim skrótem CPE (*cloud point extraction*) lub terminem „ekstrakcja micelarna”.

W wyniku ogrzewania optycznie jednorodnych wodnych roztworów niejonowych surfaktantów (głównie surfaktantów zawierających ugrupowania oksyetylenowe) (rys. 392A) w temperaturach wyższych od wartości temperatury zmętnienia, T_z , tworzą się dwie odrębne fazy znajdujące się w stanie równowagi (rys. 392). Jedną z nich jest faza wodna (górną fazą na rys. 392B), która zawiera stosunkowo niewiele surfaktantu. Drugą fazą jest to faza bogata w surfaktant (dolną fazą na rys. 392B).

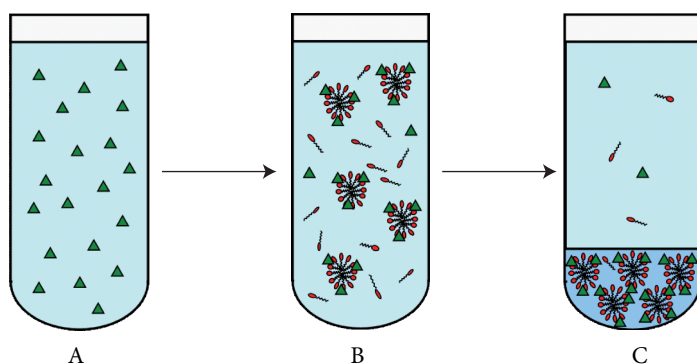
Doświadczalnie stwierdzono, że zjawisko zmętnienia zachodzi w stosunkowo wąskim zakresie temperatur określanym jako punkt zmętnienia (*cloud point* – CP) lub temperatura zmętnienia – T_z . Zjawisko to można wykorzystać w procesie rozdzielania substancji zwanym procesem CPE (*cloud point extraction*). Przebieg tego procesu przedstawiono schematycznie na rysunku 393.

Mechanizm rozdziału mieszanin z wykorzystaniem ekstrakcji micelarnej opiera się na hydrofobowym lub specyficznym oddziaływaniu z surfaktantem nie na grani-



Rys. 392. Schemat procesu zmętnienia roztworów niejonowych surfaktantów

Symbole: A – roztwór w temperaturze poniżej T_z ,
B – separacja faz w temperaturze powyżej T_z



Rys. 393. Schemat procesu ekstrakcji micelarnej: A – wyjściowy roztwór zawierający ekstrahowany związek (symbolizowany przez trójkąty), B – sytuacja po dodaniu surfaktantu, wiązanie w miceli ekstrahowanego związku, C – separacja faz

cy faz, lecz w fazie homogenicznej przed separacją. Substancja rozpuszczona zostaje bardzo szybko związana w miceli. Najczęściej wykorzystywanymi w tym procesie surfaktantami są związki polioksyetylenowane, na przykład oksyetylenowane estry metylowe kwasów karboksylowych lub oksyetylenowane poliglikole.

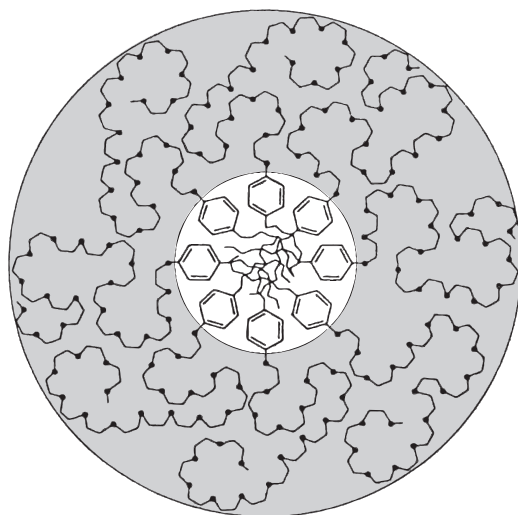
Jeżeli do wodnego roztworu zawierającego substancje o charakterze hydrofobowym (rys. 393A) wprowadzi się odpowiedni niejonowy surfaktant, to w przypadku gdy stężenie dodanego surfaktantu przekracza wartość CMC, w roztworze tworzą się micel. W obecności micel substancja hydrofobowa może ulegać procesowi

adsorpcji na powierzchni asocjatów micelarnych lub solubilizacji we wnętrzu tych asocjatów (rys. 393B). W wyniku ogrzewania tego optycznie jednorodnego wodnego roztworu niejonowych surfaktantów zawierającego substancje hydrofobowe w temperaturach wyższych od wartości T_z tworzą się dwie odrębne fazy znajdujące się ze sobą w stanie równowagi. Jedną z nich jest faza wodna (górną fazą na rys. 393C), która zawiera stosunkowo niewielką ilość surfaktantu oraz często także większość elektrolitów obecnych w wyjściowym roztworze.

Drugą fazą jest faza bogata w surfaktant (dolną fazą na rys. 393C) z zaadsorbowanymi (lub solubilizowanymi) cząsteczkami wydzielanej substancji. Tworzenie tych dwóch współistniejących ze sobą faz w konsekwencji prowadzi do zmętnienia fazy wodnej i wydzielenia większości obecnego w próbce surfaktantu w postaci odrębnej fazy. Obserwowane zjawisko ma charakter odwracalny i w wyniku ochłodzenia układu do temperatur niższych od wartości T_z mieszanina przyjmuje ponownie postać roztworu optycznie jednorodnego.

Spośród wielu czynników wpływających na efektywność procesu ekstrakcji tą metodą najczęściej wymienia się:

- stężenie surfaktantu,
- stężenie substancji hydrofobowej,
- czas separacji faz,
- obecność elektrolitów (np. dodatek soli),
- pH środowiska.

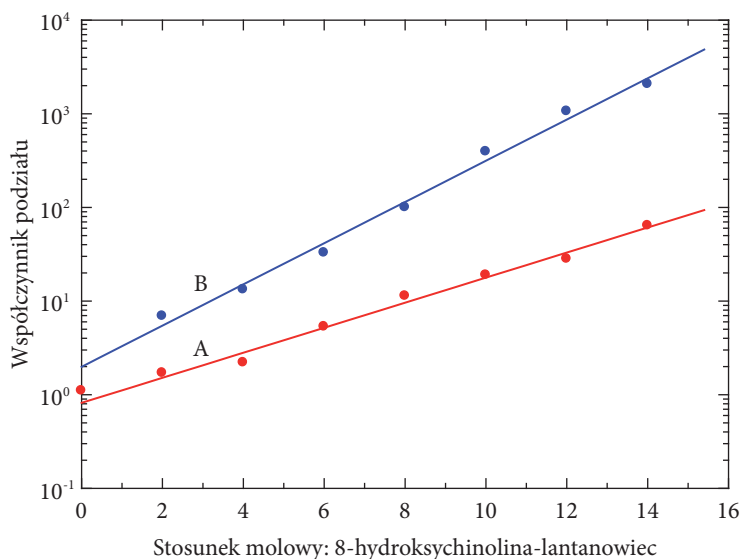


Rys. 394. Schemat budowy miceli surfaktantów z grupy polioksyetylenowanych alkilofeoli: część hydrofobowa miceli (wewnętrzna), część hydrofilowa miceli (zewnętrzna)

Stopień, w jakim substancja hydrofobowa jest ekstrahowana z roztworu techniką CPE, zależy od czasu, w którym substancja ta oddziałuje wzajemnie z micelami i przechodzi do rdzenia miceli (rys. 394). Doświadczalnie zaobserwowano, że wydłużenie czasu rozdziału faz nie wpływa w sposób znaczący na wydajność procesu ekstrakcji. Sugeruje się, że optymalny czas ekstrakcji wynosi około 20 min.

Substancje wpływające na wartość temperatury zmętnienia można podzielić na dwie grupy: podwyższające i obniżające temperaturę zmętnienia (co omówiono w rodz. 3, pkt 4). W literaturze opisano szczegółowo liczne praktyczne przykłady zastosowania procesów ekstrakcji micelarnej do usuwania fenoli z roztworów wodnych [34], rozdziału kationów metali rzadkich [35] oraz zatężania substancji radioaktywnych [36].

Na rysunku 395 przedstawiono wpływ stosunku molowego ekstrahentu (8-hydroksychinoliny) do kationu lantanowców na wartość współczynnika podziału kationów lantanu (La^{+3}) i gadolinu (Gd^{+3}) pomiędzy fazę micelarną i roztwór. Jak wynika z danych zamieszczonych na rysunku 395 zmiana stosunku molowego: ekstrahent–substancja ekstrahowana pozwala na znaczną zmianę stopnia selektywności procesu odzyskiwania wybranego składnika w procesie ekstrakcji micelarnej. Wpływ różnych czynników określających wydajność procesu ekstrakcji micelarnej prowadzonego przy zastosowaniu surfaktantów z grupy polioksyetylatów opisano w pracy [37].



Rys. 395. Wartość współczynnika podziału kationów La^{+3} i Gd^{+3} pomiędzy fazę micelarną i roztwór jako funkcja stosunku molowego 8-hydroksychinoliny–lantanowiec w procesie ekstrakcji micelarnej lantanowców z zastosowaniem niejonowego surfaktantu Triton X-114 [35]
Symbole: A – lantan, B – gadolin