

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Tłuszczów i Detergentów

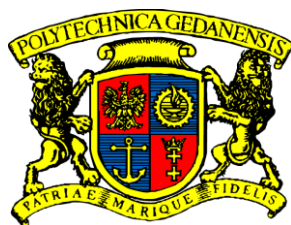
Rozprawa doktorska

**Emulgatory acylopropylenoglikolowe
otrzymywane w układach
mikroemulsyjnych – synteza i
właściwości**

mgr inż. Elwira Sadecka

Promotor:

dr hab. inż. Halina Szelaąg,
prof. nadzw. PG



Gdańsk
2010

*Składam podziękowania Pani dr hab. inż. Halinie Szelaq,
prof. nadzw. PG, za cenne wskazówki, cierpliwość i
wsparcie*

*Dziękuję wszystkim pracownikom Katedry Technologii
Tłuszczów i Detergentów za nieocenioną pomoc i
życzliwość*

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	iv
1. WSTĘP	1
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	5
2.1. Przegląd metod otrzymywania monoestrów glikolu propylenowego	5
2.2. Charakterystyka mikroemulsji jako środowiska reakcji chemicznych	7
2.2.1. Mikroemulsje – budowa i właściwości	7
2.2.2. Zastosowanie mikroemulsji w syntezie związków powierzchniowo.....	10
czynnych	10
2.3. Opis kinetyczny reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami....	14
tłuszczowymi.....	14
2.4. Właściwości i zastosowanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych. 18	
2.4.1. Charakterystyka monoacylopropylenoglikoli.....	18
2.4.2. Właściwości hydrofilowo – lipofilowe emulgatorów	19
acylopropylenoglikolowych.....	19
2.4.3. Zastosowanie monoacylopropylenoglikoli.....	24
2.5. Cel pracy i program badań.....	28
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	30
3.1. Stosowane materiały	30
3.1.1. Substraty reakcji estryfikacji.....	30
3.1.2. Charakterystyka faz olejowych stosowanych do otrzymywania emulsji	31
3.2. Metodyka badawcza	33
3.2.1. Określenie zawartości kwasów tłuszczowych.....	33
3.2.2. Określenie stężenia glikolu propylenowego i monoestrów GP w	34
mieszaniu reakcyjnej	34
3.2.3. Oznaczenie stężenia diestrów glikolu propylenowego	35
3.2.4. Wyznaczenie wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej.....	36
zsyntetyzowanych preparatów	36
3.2.5. Pomiar napięcia międzyfazowego zsyntetyzowanych preparatów	37
3.3. Otrzymywanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych.....	40
3.4. Otrzymywanie i badanie układów emulsyjnych.....	40
3.4.1. Badanie stabilności emulsji.....	41

3.5. Określenie rozmiarów cząstek mikroemulsji	42
3.6. Wyniki badań i ich omówienie	44
3.6.1. Estryfikacja glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C _{12:0} - C _{18:0} w ...	44
obecności surfaktantów	44
3.6.1.1. Wpływ rodzaju i stężenia surfaktantu na postęp reakcji estryfikacji.....	45
glikolu propylenowego kwasem dodekanowym	45
3.6.1.2. Określenie wpływu długości łańcucha węglowodorowego kwasu.....	55
tłuszczowego na postęp reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami	55
tłuszczowymi w obecności surfaktantów.....	55
3.6.2. Kinetyka reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C _{12:0} - C _{18:0} w	64
obecności związków powierzchniowo czynnych	64
3.6.2.1. Rząd reakcji estryfikacji.....	66
3.6.2.2. Stałe kinetyczne procesu estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C _{12:0} -	69
C _{18:0} w obecności SDS i PEG	69
3.6.3. Wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji GP kwasami.....	74
tłuszczowymi w obecności SDS	74
3.6.3.1. Określenie zależności wartości stałych kinetycznych estryfikacji GP	80
kwasem dodekanowym, realizowanej w obecności dodecylosiarczanu sodu, od.....	80
temperatury prowadzenia procesu	80
3.6.3.2. Energia aktywacji tworzenia monoestrów GP.....	84
3.6.4. Ocena stopnia zdyspergowania mieszaniny reakcyjnej.....	86
3.6.5. Właściwości powierzchniowe produktów estryfikacji.....	90
3.6.5.1. Wpływ rodzaju surfaktantu na aktywność emulgatorów	91
acylopropylenoglikolowych na granicy faz olej parafinowy/woda	91
3.6.5.2. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na aktywność emulgatorów	100
acylopropylenoglikolowych na granicy faz olej parafinowy/woda	100
3.6.6. Równowaga hydrofilowo – lipofilowa produktów estryfikacji GP kwasami	112
tłuszczowymi w obecności surfaktantów.....	112
3.6.7. Zbadanie możliwości zastosowania zsyntetyzowanych emulgatorów	116
acylopropylenoglikolowych do stabilizacji układów emulsyjnych.....	116
3.6.7.1. Otrzymywanie i badanie stabilności modelowych układów emulsyjnych.....	117
3.6.7.2. Określenie wpływu rodzaju fazy olejowej na trwałość emulsji	127
3.6.7.2.1. Zastosowanie tłuszczu shorea w emulsjach W/O otrzymywanych z	128

udziałem emulgatora acylopropylenoglikolowego zsyntetyzowanego w.....	128
obecności SDS.....	128
3.6.7.2.2. Zastosowanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych.....	136
modyfikowanych SDS do stabilizacji emulsji zawierających tłuszcze roślinne	136
3.6.7.2.3. Wykorzystanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych.....	143
modyfikowanych PEG do stabilizacji emulsji O/W zawierających w fazie	143
olejowej tłuszcze roślinne.....	143
4. ANALIZA STATYSTYCZNA	151
5. WNIOSKI	154
6. BIBLIOGRAFIA.....	157
7. SPIS RYSUNKÓW.....	165
8. SPIS TABEL	169
9. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	171
10. STRESZCZENIE	173
11. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM	175

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Akofine S	- uwodorniony olej sojowy
cmc	- krytyczne stężenie micelizacji
cmc/c ₃₀	- zależność między micelizacją, a adsorpcją
C ₁₂ E ₅	- eter monododecylo-pentaetylenoglikolowy
C ₁₄ TAAC	- octan tetradecylotrimetyloamoniowy
C ₁₄ TAB	- bromek tetradecylotrimetyloamoniowy
DAG	- diacyloglicerol
DAPG	- diacylopropylenoglikol (diester glikolu propylenowego)
G	- glicerol (1,2,3-propanotriol)
GE	- glikol etylenowy (1,2-etanodiol)
GP	- glikol propylenowy (1,2-propanodiol)
HLB	- równowaga hydrofilowo - lipofilowa
k ₁	- stała szybkości reakcji GP → MAPG [h ⁻¹]
k ₂	- stała szybkości reakcji MAPG → DAPG [h ⁻¹]
KT	- kwas tłuszczowy
Lipex 106	- tłuszcz shorea
Lipex 203	- olej mango
Lipex Genova	- olej palmowy
MAG	- monoacyloglicerol
MAEG	- monoacyloetylenoglikol (monoester glikolu etylenowego)
MAPG	- monoacylopropylenoglikol (monoester glikolu propylenowego)
MAPG _{max}	- maksymalna zawartość MAPG w produkcie [%wag.]
MK	- mydło potasu
MNa	- mydło sodu
MZn	- mydło cynku
TAG	- triacyloglicerol
t _{max}	- czas reakcji, po którym można osiągnąć MAPG _{max}
O	- faza olejowa
O/W	- emulsja (mikroemulsja) typu olej w wodzie
PEG	- monolaurynian polioksyetylenowanego glikolu etylenowego

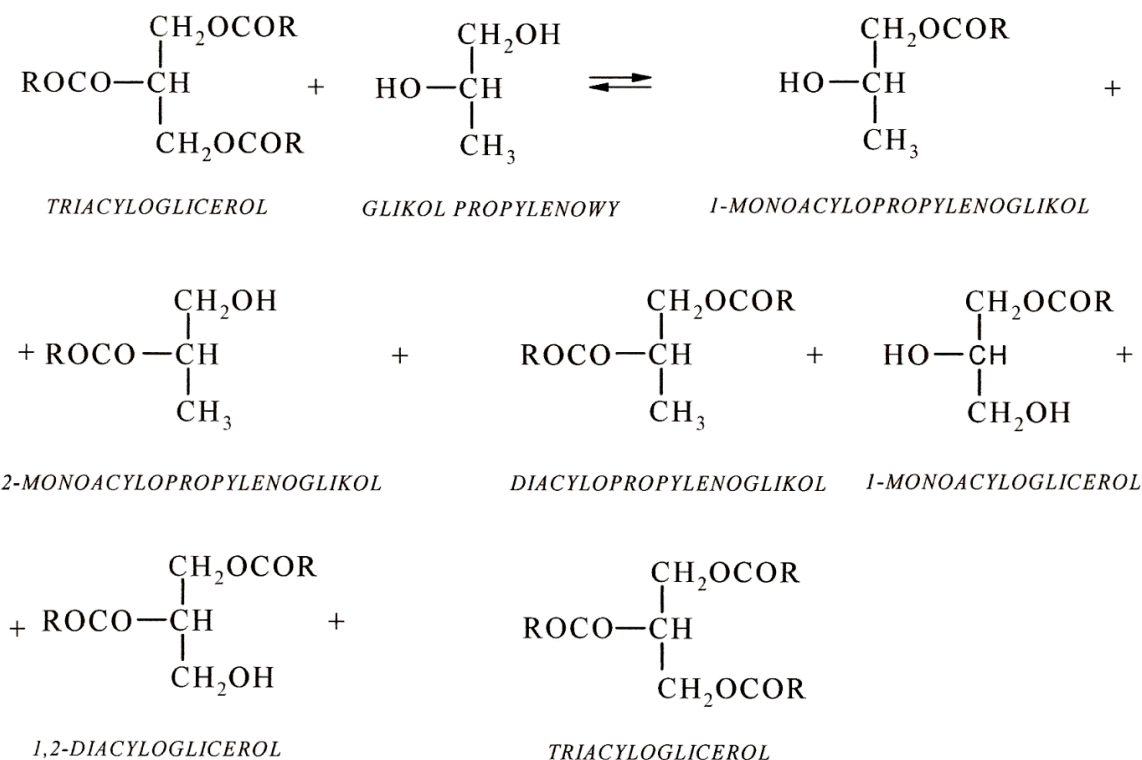
PIT	- temperatura inwersji faz emulsji (Phase Inversion Temperature)
SDS	- dodecylosiarczan sodu
W	- faza wodna
WHLB	- wymagana wartość HLB fazy olejowej emulsji
W/O	- emulsja (mikroemulsja) typu woda w oleju
γ	- napięcie międzyfazowe [mN/m]
γ_{cmc}	- wartość napięcia międzyfazowego odpowiadająca cmc [mN/m]
Π_{cmc}	- ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant przy cmc [mN/m]

1.WSTĘP

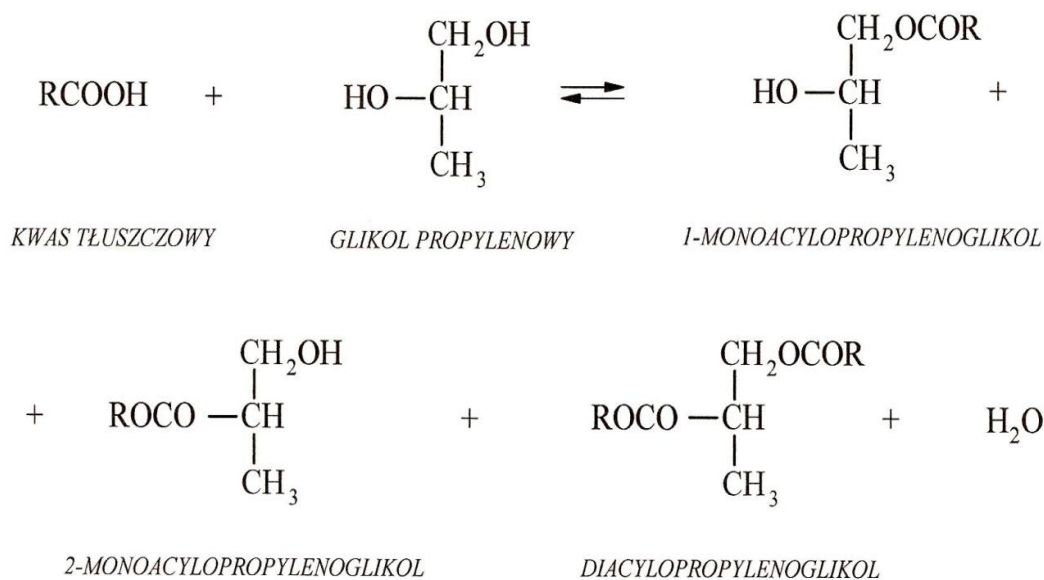
W ostatnich latach, w związku z koniecznością ochrony środowiska i źródeł naturalnych, wciąż poszukuje się nowych dróg syntezy wielu związków chemicznych, w tym także związków powierzchniowo czynnych. Ważnym elementem proponowanych metod syntez jest dobór takiej bazy surowcowej, aby odpowiadała wymogom biodegradowalności i była pozyskiwana ze źródeł odnawialnych. Pożądane jest również, aby reakcje przebiegały bez utworzenia uciążliwych dla środowiska produktów ubocznych. Nie bez znaczenia jest tu także zminimalizowanie wykorzystania energii oraz skrócenie czasu trwania syntezy.

Estrowe pochodne alkoholi polihydroksylowych i kwasów tłuszczowych należą do grupy niejonowych surfaktantów, które znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [1-5]. Do tej grupy związków należą m.in. estry glikolu propylenowego (1,2-propanodiolu), spośród których znaczącą rolę odgrywają monoacylopropylenoglikole (MAPG), będące przeważnie głównym składnikiem emulgatorów acylopropylenoglikolowych. Aktywność powierzchniowa MAPG wynika z obecności w ich cząsteczce hydrofobowego łańcucha węglowodorowego oraz części hydrofilowej, którą stanowią glikol propylenowy z wolnymi, niezestryfikowanymi grupami -OH i wiązanie estrowe. Ze względu na większe powinowactwo MAPG do fazy olejowej, związki te mogą być wykorzystywane do stabilizacji emulsji typu woda w oleju.

Komercyjne metody otrzymywania monoestrów polioli polegają na reakcji triacylogliceroli (TAG) z glikolem propylenowym (rys. 1) lub na bezpośredniej estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi (rys. 2). Uzyskane produkty, w zależności od zastosowanej metody syntezy, są mieszaninami mono- i diestrów glikolu propylenowego (w przypadku bezpośredniej estryfikacji) lub mono-, di- (DAG) i triacylogliceroli (w przypadku reakcji GP z TAG) oraz pewnej ilości nieprzereagowanych produktów. Metody te wymagają zastosowania wysokich temperatur (170 - 250°C) oraz katalizatorów, takich jak NaOH czy NaHCO₃ [2]. Zawartość monoestrów w takich produktach zawiera się w przedziale 55 - 60 %wag., a wyższe zawartości (75 - 90 %wag.) można uzyskać stosując destylację molekularną [6] lub ekstrakcję mieszaniny poreakcyjnej [7, 8].



Rys. 1. Schemat reakcji TAG z glikolem propylenowym [2].



Rys. 2. Schemat reakcji bezpośredniej estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi [2].

W syntezie związków powierzchniowo czynnych, podobnie jak w wielu innych reakcjach zachodzących z udziałem reagentów różniących się polarnością, pojawia się problem niekompatybilności substratów. Stosowano do tej pory różne metody rozwiązania tego zagadnienia. Jedną z nich było użycie rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników zdolnych do rozpuszczania różniących się polarnością komponentów. Użycie rozpuszczalników wiązało się jednak z ich wysoką toksycznością i często wysoką ceną. Aby zwiększyć powierzchnię kontaktu pomiędzy substratami reakcji, wykorzystywano także metodę przeniesienia międzyfazowego, w której stosowano czwartorzędowe sole amoniowe lub eteru koronowe. Związki te stały się przydatne w wielu reakcjach zachodzących w ośrodkach dwufazowych. Niestety użycie ich, a zwłaszcza eterów koronowych, okazało się niekorzystne ze względów ekonomicznych [9].

Alternatywą dla użycia jako środowiska reakcji układów dwufazowych oraz metody przeniesienia międzyfazowego stało się użycie układów mikroemulsyjnych. Powstanie mikroemulsji [10], związane z solubilizacją substratów w micelach sprawia, że rozpuszczalność wielu substancji trudnorozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych znacznie wzrasta. To z kolei wpływa na zwiększenie kontaktu pomiędzy reagentami różniącymi się polarnością. W związku z tym mikroemulsje mogą stanowić doskonałe środowisko reakcji, w którym rozpuszczać się będą zarówno hydrofobowe, jak i hydrofilowe składniki.

Zauważono, że reakcje w mikroemulsjach zachodzą ze znacznie większymi szybkościami, w porównaniu do reakcji przebiegających w roztworach wodnych [9, 11, 12]. W niektórych przypadkach użycie układów mikroemulsyjnych jako środowiska reakcji może posłużyć do badania kinetyki reakcji zachodzących w środowisku wodnym pomiędzy komponentami, które nie rozpuszczają się w wodzie. Zaletą stosowania mikroemulsji jest także możliwość wyeliminowania ze środowiska reakcji rozpuszczalników, które na ogół są szkodliwe dla człowieka i jego otoczenia.

Dowiedziano, iż transparentny układ mikroemulsyjny tworzy się *in situ* podczas estryfikacji alkoholi polihydroksylowych (glicerolu i glikoli: etylenowego i propylenowego) w obecności wybranych karboksylanów [13-15]. Obecność mydeł w środowisku reakcji wpływa przede wszystkim na zwiększenie szybkości reakcji.

Dodatkową korzyścią wynikającą z zastosowania w układzie reakcji związków powierzchniowo czynnych jest możliwość programowania właściwości hydrofilowo - lipofilowych otrzymywanych preparatów już na etapie syntezy, poprzez dobór rodzaju i stężenia karboksylanu, czasu trwania estryfikacji i temperatury procesu.

W światowej literaturze naukowej brak jest doniesień na temat estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności innych, niż karboksylany surfaktantów. Słusznym zatem wydaje się przeprowadzenie badań mających na celu określenie wpływu obecności wybranych anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na postęp reakcji oraz właściwości hydrofilowo - lipofilowe i powierzchniowe uzyskanych produktów.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Przegląd metod otrzymywania monoestrów glikolu propylenowego

Jak już wcześniej wspomniano, emulgatory acylopropylenoglikolowe otrzymywane metodą bezpośredniej estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi bądź na drodze reakcji triacylogliceroli z glikolem propylenowym, są zwykle mieszaninami komponentów. Spośród wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej najbardziej aktywne powierzchniowo są MAPG. Badania dotyczące sposobów syntezy skupiają się zatem przede wszystkim na możliwości otrzymania produktów o możliwie najwyższej zawartości monoacylopropylenoglikoli.

Z opisu patentowego US-6723863 B2 [16] znany jest sposób otrzymywania estrowych pochodnych glikolu propylenowego (bądź innych polioli) i kwasów tłuszczowych, polegający na tym, że mieszanina glikol propylenowy (poliol) - kwas tłuszczowy kondensuje się w obecności katalizatora, w temperaturze 180 - 280°C, w atmosferze gazu obojętnego lub pod ciśnieniem odpowiadającym prężności par glikolu propylenowego, czyli od ok. 0 do 34,5 bara. Reakcja przebiega poprzez kilka etapów, poczynając od wstępnego odgazowania surowców, następnie estryfikację, neutralizację katalizatora, usunięcie nadmiaru glikolu propylenowego (poliolu), na dezodoryzacji produktu kończąc. Opcjonalnie mieszaninę poreakcyjną traktuje się krzemionką w celu usunięcia ewentualnych pozostałości soli. Uzyskany produkt zawiera około 90 %wag. monoestrów glikolu propylenowego (poliolu) i charakteryzuje się jasną barwą.

Opisano także metodę estryfikacji dioli aromatycznymi i alifatycznymi kwasami tłuszczowymi w obecności $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeSO}_3\text{H}$ (AMA), bez użycia rozpuszczalników [17]. Badano wpływ temperatury, czasu i stosunku molowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeSO}_3\text{H}$ na wydajność reakcji mierzoną ilością powstających monoestrów dioli (glikoli: etylenowego i propylenowego, odpowiednio MAEG i MAPG). W przypadku estryfikacji glikolu etylenowego kwasem benzoesowym, najlepsze wyniki (wydajność 94%) uzyskano stosując $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeSO}_3\text{H}$ w stosunku molowym 1 : 5, prowadząc proces przez 7 minut i w temperaturze 80°C. Zastosowanie takich samych parametrów prowadzenia reakcji (czas i temperatura) i użycie H_2SO_4 jako katalizatora dało efekt negatywny. Konwersja substratów do produktów nie

nastąpiła także w sytuacji, kiedy jako katalizator zastosowano tylko Al_2O_3 . Estryfikacja glikolu propylenowego kwasem benzoesowym przebiegała z wydajnością 87%, przy czym uzyskano mieszaninę odpowiedniego monoestru (MAPG) i diestru glikolu propylenowego (DAPG) (9 : 1). Stwierdzono również, iż wydajność reakcji zmniejsza się wraz ze zwiększeniem wartości n w $1,n$ -diolach. Estryfikacja glikolu etylenowego kwasami alifatycznymi, w zależności od czasu, temperatury i stosunku molowego $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeSO}_3\text{H}$ przebiegała z wydajnością 87 - 98%.

Monoacylopropylenoglikole i inne monopochoodne polioli (monoacyloglicerole i monoacyloetylenoglikole) można także otrzymać w procesie estryfikacji katalizowanej enzymatycznie [18-20]. Przeprowadzone eksperymenty dowiodły, że enzymami, które skutecznie katalizują reakcje estryfikacji dioli kwasami tłuszczowymi są lipazy, a szybkość tworzenia monoestrów i diestrów odpowiednich dioli zależy m.in. od ilości wody i enzymu w układzie, od rodzaju mikroorganizmu wytwarzającego lipazę, od temperatury prowadzenia procesu i czasu trwania reakcji. Reakcje estryfikacji katalizowanej enzymatycznie przebiegają w łagodniejszych warunkach (niższa temperatura procesu: 25 - 65°C), niż reakcje realizowane konwencjonalnymi metodami. Reakcje estryfikacji dioli kwasami tłuszczowymi katalizowane enzymatycznie charakteryzuje wysoki stopień przemiany substratów (50 - 100%). Wymagają one jednak usunięcia katalizatora z układu reakcji. Wadą wydaje się być również czas reakcji – osiągnięcie stopni przemiany rzędu 50 - 100% wymaga prowadzenia procesu od 3 do nawet 24 godzin, w zależności od rodzaju i ilości zastosowanego enzymu.

Badano również, w jaki sposób rodzaj zastosowanego ogrzewania układu reakcyjnego wpływa na postęp reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi. Zbadano reakcję estryfikacji 1,2-propanodiolu (katalizowaną enzymatycznie), w której wykorzystano dwa systemy grzewcze: konwencjonalny, z wykorzystaniem łąźni wodnej oraz ogrzewanie mikrofalowe [21]. Stwierdzono, iż całkowita konwersja substratów do produktów, a zatem także szybkości reakcji były wyższe, kiedy zastosowano promieniowanie mikrofalowe (szybkość reakcji wzrosła o 33%). Zwiększenie szybkości reakcji prowadzonej z użyciem promieniowania mikrofalowego jest spowodowane najprawdopodobniej wzrostem częstości zderzeń reagujących cząsteczek i zwiększeniem entropii układu.

Badano także zdolność katalityczną soli metali wielowartościowych, m.in. cyrkonu, żelaza i glinu w reakcji otrzymywania pochodnych glicerolu. Monoestry glicerolu powstawały w procesie katalizowanym $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ i $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ z wydajnością 50 - 80%. Obecność soli siarczanowych żelaza i cyrkonu powodowała, że reakcja zachodziła w kierunku tworzenia diestrów [22].

Monoestry glikolu propylenowego (i innych polioli) i kwasów tłuszczowych można otrzymać także w reakcji prowadzonej w układzie mikroemulsyjnym. Ten sposób pozyskiwania monopochodnych alkoholi polihydroksylowych zostanie szerzej omówiony w punkcie 2.2.2.

2.2. Charakterystyka mikroemulsji jako środowiska reakcji chemicznych

2.2.1. Mikroemulsje – budowa i właściwości

W roku 1959 po raz pierwszy użyto określenia „mikroemulsja” (Hoar i Schulman) w celu nazwania homogenicznych mieszanin oleju i wody, stabilizowanych przez surfaktanty lub, w niektórych przypadkach, przez kosurfaktanty [9, 23-25].

Za najbardziej trafnie opisującą układ mikroemulsyjny definicję uznaje się definicję Danielssona i Lindmana: „mikroemulsja to układ oleju, wody i cząstki amfifilowej, który jest optycznie izotropowym i termodynamicznie stabilnym, ciekłym roztworem” [25]. Układ mikroemulsyjny to po prostu układ dyspersyjny o mniejszych, zawierających się w granicach 10 - 200 nm, rozmiarach cząstek, niż konwencjonalna emulsja, w której rozmiary cząstek wynoszą od 200 do 500 nm [12].

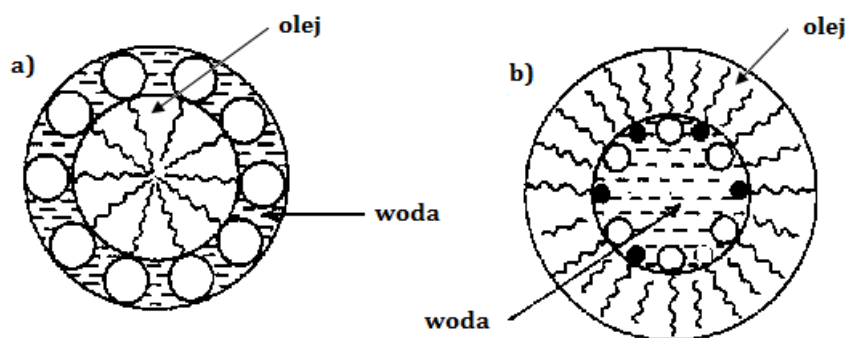
Istnieje prawdopodobieństwo, iż mikroemulsje odkryto na długo przed tym, jak odkrył je Schulman, tzn. przed rokiem 1959. Pierwsze mikrodyspersje, które znalazły zastosowanie jako środki do prania wełny, były mieszaninami składającymi się z wody, oleju eukaliptusowego, płatków mydlanych i metanolu. Za pierwszy handlowy produkt mikroemulsyjny uznaje się z kolei zdyspergowany w wodzie воск carnauba, używany jako pasta polerska do podłóg [25].

Mikroemulsja tworzy się wówczas, gdy do układu emulsyjnego złożonego z wody, oleju i emulgatora dodaje się alkohol (najczęściej o średniej długości

łańcucha węglowodorowego, np. pentanol lub heksanol), aż do pojawienia się transparentnej mikroemulsji. Przezroczystość mieszaniny jest pierwszym, widocznym objawem powstania układu mikroheterogenicznego. Utworzenie układu mikroemulsyjnego to skutek obniżenia się napięcia międzyfazowego do bardzo małych wartości, również do wartości ujemnych [26]. Mikroemulsje można też otrzymać w inny sposób: dodając małe porcje wody do układu składającego się z fazy olejowej i substancji emulgujących, intensywnie mieszając, aż do osiągnięcia utrzymującej się klarowności.

Wyróżnia się dwa typy mikroemulsji:

- mikroemulsje typu O/W – zbudowane z tzw. normalnych miceli, charakteryzujących się zdolnością do solubilizacji oleju w hydrofobowym rdzeniu (rys. 3a);
- mikroemulsje typu W/O – tworzące się w środowiskach niepolarnych i zawierające w swym składzie tzw. micelle odwrócone, wykazujące zdolność solubilizacji wody w rdzeniu (rys. 3b).



Rys. 3. Normalna micela (a) i odwrócona micela (b).

Do sporządzenia mikroemulsji stosuje się najczęściej surfaktanty jonowe lub mieszaniny surfaktantów jonowych z kosurfaktantami. Kosurfaktanty to zwykle alkohole o średniej długości łańcucha węglowodorowego. Używa się również niejonowych związków powierzchniowo czynnych, stanowiących kondensaty alkoholi i tlenku etylenu [27].

Jeśli napięcie międzyfazowe jest odpowiednio niskie, rzędu 10^{-3} - 10^{-2} mN/m, mikroemulsje tworzą się spontanicznie [28].

Jak założyli Ruckenstein i Chi [28], swobodną energię tworzenia mikroemulsji ΔG_m można opisać równaniem:

$$\Delta G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 - T\Delta S$$

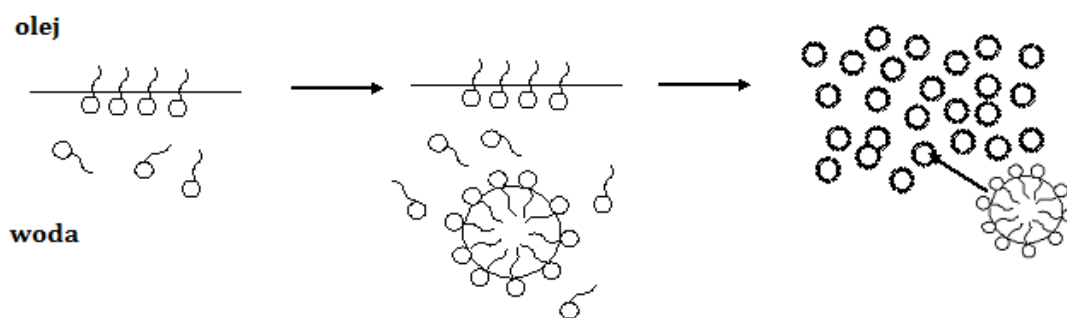
gdzie:

ΔG_1 - swobodna energia międzyfazowa, wynikająca z powiększania się całkowitej powierzchni międzyfazowej;

ΔG_2 - energia oddziaływania międzycząsteczkowego;

ΔG_3 - swobodna energia adsorpcji spowodowana gromadzeniem się surfaktantu na powierzchni międzyfazowej;

ΔS - entropia dyspergowania odpowiadająca przejściu kropli w fazę ciągłą.



Rys. 4. Tworzenie się mikroemulsji.

Energia oddziaływania międzycząsteczkowego jest bardzo mała, dlatego w obliczeniach można ją pominąć [26]. W związku z tym swobodna energia tworzenia mikroemulsji wynosi zero lub może przyjmować wartości ujemne, jeśli napięcie międzyfazowe osiąga niewielkie wartości (rzędu 10^{-3} - 10^{-2} mN/m) [10]. Należy dodać, że w mikroemulsji nie może być mowy o ujemnym napięciu międzyfazowym, bo to równałoby się wydzielaniu energii z jednoczesnym powiększaniem się powierzchni między fazami wodną i olejową. Ujemne napięcie międzyfazowe może pojawić się tylko podczas tworzenia się mikroemulsji, ale nigdy po osiągnięciu przez nią równowagi fazowej. Zanikanie i tworzenie się powierzchni międzyfazowej, powodujące niestabilność układu mikroemulsyjnego może sprawić, że wartość napięcia międzyfazowego będzie przyjmowała wartości bliskie lub równe zero.

2.2.2. Zastosowanie mikroemulsji w syntezie związków powierzchniowo czynnych

Przeprowadzone w ostatnich latach badania pokazały [9, 11, 12, 23, 24], że mikroemulsje są bardzo dobrymi ośrodkami reakcji zachodzących z udziałem komponentów różniących się polarnością. Ogromną zaletą mikroemulsji jest jej zdolność do solubilizacji obu reagujących ze sobą składników – zarówno polarnego, jak i niepolarnego. Duże rozwinięcie powierzchni międzyfazowej w mikroemulsji zdecydowanie polepsza kontakt (w porównaniu z tradycyjnie stosowanymi ośrodkami reakcji) pomiędzy dwoma, odmiennymi pod względem powinowactwa do faz olejowej lub wodnej, substratami. Skutkuje to zwiększeniem szybkości reakcji w porównaniu do reakcji prowadzonych w konwencjonalnych warunkach.

Istotną właściwością mikroemulsji jest także ich stabilność, zarówno termodynamiczna, jak i kinetyczna [23, 25, 26, 29]. Dowiedziono, że układy mikroemulsyjne są najbardziej stabilnymi termodynamicznie układami dyspersyjnymi. Termodynamiczna stabilność mikroemulsji jest skutkiem osiągnięcia bardzo małych wartości napięcia międzyfazowego między fazami olejową i wodną, równoważonych przez entropię dyspersji [26].

W przypadku stabilności kinetycznej można mówić o dwóch przypadkach [25]. Ponieważ krople mikroemulsji ulegają nieustannym zderzeniom, ich ilość w mikroemulsji ulega zmianom. Przy odpowiednio dużej sile zderzeń, film surfaktantowy może zostać uszkodzony. Sprzyja to łączeniu się mniejszych cząstek w większe, co może doprowadzić do destabilizacji układu. Mikroemulsję taką można uznać za niestabilną kinetycznie. Jeśli jednak rozproszone kropelki osiągają rozmiary poniżej 50 nm, koalescencję będzie ograniczać pewna bariera energetyczna. Układ utrzymuje postać dyspersji i klarowność przez długi okres czasu. O takich mikroemulsjach mówi się, że są kinetycznie stabilne.

Jak już nadmieniono, estryfikacja prowadząca do otrzymania emulgatorów acylopoliolowych przebiega z udziałem reagentów różniących się charakterem polarnym (hydrofilowe alkohole polihydroksylowe i hydrofobowe kwasy tłuszczowe). Z tej właśnie przyczyny zaczęto wykorzystywać układy

mikroemulsyjne, ze względu na ich charakterystyczne właściwości, jako ośrodki syntezy związków powierzchniowo czynnych i emulgatorów.

Jednym z przykładów wykorzystania mikroemulsji jako ośrodka syntezy surfaktantów jest wykorzystanie mikrodyspersji otrzymanej z udziałem surfaktantu niejonowego - eteru monododecylo-pentaetylenoglikolowego ($C_{12}E_5$) do otrzymywania decylosulfonianu sodu z halogenków alkilowych (1-bromodekan) i siarczynu sodu [30-32]. Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej, stosując różne stosunki wagowe fazy olejowej (dodekan) do wody. Zauważono, iż w układzie dwufazowym reakcja nie przebiegała w ogóle, jeśli prowadzono ją w temperaturze pokojowej. Zastosowanie mikroemulsji jako ośrodka reakcji spowodowało, iż nastąpiła konwersja substratów w produkty, przy zastosowaniu takich samych parametrów procesu (temperatura pokojowa). Stwierdzono, iż proces przebiega szybciej przy dużych stosunkach wagowych O/W oraz przy zastosowaniu nadmiaru 1-bromodekanu w stosunku do siarczynu sodu. Zastosowanie mniejszych ilości 1-bromodekanu, bądź użycie go w ilościach równowagowych powodowało jego przereagowanie tylko do pewnego poziomu, dalece odbiegającego od wartości wskazującej całkowitą przemianę. Jest to prawdopodobnie spowodowane zahamowaniem dyfuzji siarczynu sodu przez powierzchnię międzyfazową. Na powierzchni międzyfazowej tworzy się mieszany film powstającego w trakcie syntezy anionowego decylosulfonianu sodu i surfaktantu niejonowego ($C_{12}E_5$). Ten mieszany film surfaktantowy zyskuje ładunek ujemny i odpycha jony o takim samym ładunku, czyli jony siarczynowe, uniemożliwiając im tym samym dostęp do powierzchni międzyfazowej. Próbowano wyeliminować ten problem poprzez wprowadzenie do układu niewielkich ilości innych surfaktantów: anionowego (dodecylosiarczanu sodu - SDS) oraz kationowych (bromku tetradecylotrimetyloamoniowego $C_{14}TAB$ i octanu tetradecylotrimetyloamoniowego - $C_{14}TAAc$) [32]. Badania pokazały, iż użycie SDS i $C_{14}TAB$ skutkowało zmniejszeniem szybkości reakcji, natomiast obecność $C_{14}TAAc$ spowodowała zwiększenie stopnia przemiany substratów. Wynika to z mechanizmu wymiany jonów [33], według którego małe jony o dużej gęstości ładunku wykazują mniejszą tendencję do gromadzenia się na powierzchni międzyfazowej, niż jony duże o małej gęstości [34, 35]. Ważne jest zatem, aby wybrać taki jon, który nie będzie zbyt mocno reagował z powierzchnią

międzyfazową, pozwalając tym samym reagentowi o przeciwnym jonie na swobodną dyfuzję międzyfazową. W omawianej reakcji taki warunek został spełniony, kiedy w układzie obecny był C₁₄TAAc.

Jedną z metod stosowanych w celu pokonania niekompatybilności reagentów w reakcjach organicznych było zastosowanie w układzie czynników przeniesienia międzyfazowego. Porównanie szybkości reakcji w układach z czynnikiem przeniesienia międzyfazowego oraz w mikroemulsji pokazało, iż w niektórych przypadkach wartości stałych szybkości są porównywalne [32, 36], jednakże w większości analizowanych reakcji zastosowanie mikroemulsji prowadzi do uzyskania większej wartości stopnia przemiany reagentów.

W przypadku reakcji zachodzących z udziałem czynnikiem przeniesienia międzyfazowego reagent przenoszony jest do wnętrza fazy organicznej, gdzie ulega solwatacji i staje się wysoce reaktywny. W mikroemulsji nie następuje przeniesienie substratu z jednego środowiska do drugiego, wykorzystuje się natomiast znaczną powierzchnię międzyfazową olej/woda. Häger i Holmberg [37] podjęli próbę połączenia obu metod, prowadząc reakcję substytucji nukleofilowej w układzie mikroemulsyjnym zawierającym czynnik przeniesienia międzyfazowego – wodorosiarczan tetrabutylamoniowy. Badania pokazały, iż szybkość reakcji w mikroemulsji zawierającej wspomnianą czwartorzędową sól amoniową jest znacznie większa od szybkości reakcji prowadzonej w konwencjonalnym układzie dwufazowym zawierającym tą samą sól.

Ze względu na tendencję cząstek organicznych do orientowania się na powierzchni międzyfazowej w mikroemulsji, podjęto badania mające na celu wykorzystanie układu mikrozdyspergowanego do indukowania regiospecyficzności niektórych reakcji organicznych. Założono, iż substrat rozpuszczalny w wodzie będzie reagował z polarną częścią cząsteczki amfifilowej, natomiast reagent rozpuszczalny w oleju z częścią hydrofobową (np. łańcuchem węglowodorowym) amfifila, co pozwoli na kontrolowanie selektywności reakcji. Przykładem takiego procesu jest selektywne nitrowanie fenolu [38]. Stwierdzono, iż prowadzenie reakcji w mikroemulsji sprzyja powstawaniu produktów orto, podczas gdy proces realizowany w konwencjonalnych warunkach powoduje, iż preferowanym produktem reakcji jest produkt para. Badania zostały jednak zakwestionowane i jak dotąd nie udało się ich odtworzyć [39].

Dowiedziano, że zastosowanie w estryfikacji polioli kwasami tłuszczowymi surfaktantów: karboksylanów sodu, potasu i cynku pozwala prowadzić proces w układzie mikroemulsyjnym [13-15, 40].

Analiza przebiegu reakcji w obecności karboksylanów dowiodła, iż na postęp reakcji estryfikacji wpływają zarówno temperatura, w jakiej prowadzony jest proces, jak i długość łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego oraz ilość mydeł zastosowanych w reakcji.

Obecność w mieszaninie reakcyjnej mydeł cynku (MZn) pozwoliła prowadzić proces w układzie mikroemulsyjnym [40] – mikrodyspersja powstawała już w pierwszych minutach reakcji, bez względu na rodzaj użytego kwasu, temperaturę, czy ilość karboksylanów w układzie. Stopień przemiany glicerolu (G) i kwasów tłuszczowych (KT) zmniejszał się wraz z wydłużeniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego. Może to oznaczać, iż dłuższe kwasy są mniej reaktywne i mogą wpływać na strukturę tworzącej się mikroemulsji, a co za tym idzie – mogą determinować szybkość procesu. Zwiększenie temperatury estryfikacji oraz zwiększenie koncentracji MZn w układzie skutkowało zwiększeniem stopnia przereagowania zarówno glicerolu, jak i kwasów tłuszczowych. Badania kinetyki reakcji pokazały, iż proces przebiega według mechanizmu reakcji następczej pierwszego rzędu z utworzeniem trwałego produktu pośredniego – monoacyloglicerolu (MAG). Szybkość tworzenia MAG wzrastała wraz ze zwiększeniem temperatury i ilości MZn w układzie, a zmniejszała wraz z wydłużeniem długości łańcucha kwasu tłuszczowego stosowanego w procesie estryfikacji. Maksymalne stężenie MAG (MAG_{max}), jakie można było osiągnąć stosując mydła cynku nie przekraczało 47 %wag.

Reakcje estryfikacji glicerolu kwasami tłuszczowymi w obecności karboksylanów sodu (MNa) i potasu (MK) również przebiegały z utworzeniem transparentnego układu mikroemulsyjnego [13, 14]. Wykazano duży wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji z zastosowaniem mydeł sodu i potasu. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost wartości stałych szybkości reakcji. Zaobserwowano także, iż temperatura nie wpływa na maksymalną zawartość MAG w produkcie, ale wpływa na czas, po jakim można uzyskać MAG_{max} . Zwiększenie ilości MNa i MK w środowisku reakcji powodowało przyspieszenie procesu, co wynikało oczywiście z rozwinięcia powierzchni

międzyfazowej pomiędzy hydrofobowymi kwasami tłuszczowymi i hydrofilowym glicerolem. Badania pokazały, iż reakcja przebiega szybciej w obecności mydeł sodu, niż potasu. Maksymalne ilości MAG, jakie można uzyskać stosując w układzie obydwie rodzaje karboksylanów są porównywalne (47,0 – 47,6 %wag.), jednak użycie w procesie mydeł sodu skraca czas, po którym można osiągnąć produkty o najwyższej koncentracji MAG .

Zbadano także przebieg reakcji estryfikacji glikolu etylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności mydeł sodu [13]. Stwierdzono, iż podobnie jak w przypadku estryfikacji glicerolu kwasami tłuszczowymi w obecności karboksylanów, reakcja estryfikacji glikolu etylenowego w obecności mydeł sodu przebiega jako reakcja następcza pierwszego rzędu. Szybkość procesu oraz czas, po którym osiągnane jest maksymalne stężenie monoestrów glikolu etylenowego, wyraźnie zależały od udziału molowego MNa w układzie (0,07 – 0,11 mola) oraz od temperatury procesu (120, 130, 140 i 150°C). W zaproponowanych warunkach reakcji najwyższe stężenie MAEG nie przekraczało 51 %wag.

Przeprowadzono także reakcje estryfikacji glikolu propylenowego (GP) w obecności karboksylanów cynku (MZn) [15]. Podobnie jak w przypadku opisywanych wcześniej reakcji estryfikacji glicerolu i glikolu etylenowego w obecności mydeł kwasów tłuszczowych, estryfikacja GP w obecności MZn przebiegała z utworzeniem mikroemulsji. Wzrost udziału molowego karboksylanów cynku w układzie (od 0,00625 do 0,05 mola), podwyższenie temperatury procesu oraz budowa kwasu tłuszczowego wyraźnie wpłynęły na szybkość reakcji. Parametry te nie miały jednak istotnego wpływu na maksymalną ilość MAPG w produkcie, ale wpływały na skrócenie czasu niezbędnego do uzyskania najwyższej zawartości monopochodnej GP w preparacie.

2.3. Opis kinetyczny reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi

Rozpatrując nieodwracalną reakcję:



szybkość jej postępu można określić za pomocą wyrażenia :

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{dc_A}{dt} \quad (1)$$

gdzie:

- v - szybkość reakcji;
- c_A - stężenie składnika A;
- t - czas reakcji.

Zmiana stężenia może oczywiście dotyczyć dowolnego substratu. Szybkość reakcji chemicznych zależy od stężeń reagentów (oraz katalizatorów), a także od temperatury. Jeśli reakcja charakteryzuje się nieskomplikowanym mechanizmem, zależność szybkości tej reakcji od stężeń reagentów można opisać zależnością:

$$v = k^*[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma \quad (2)$$

Wskaźniki α , β , γ są charakterystyczne dla danej reakcji i określają **rzęd reakcji** względem danych reagentów. Suma tych współczynników określa sumaryczny rzęd reakcji. Wielkość **k** w równaniu oznacza **stałą szybkości reakcji**.

Jeśli w pewnej reakcji powstaje produkt przejściowy, który w dalszym etapie reakcji ulega przemianie w inny produkt, to mamy do czynienia ze szczególnym typem reakcji chemicznych, które określa się mianem **reakcji następczych**. W najprostszym przypadku reakcje następcze przebiegają według następującego schematu:



gdzie:

- k_1 - stała szybkości tworzenia produktu pośredniego B;
- k_2 - stała szybkości tworzenia produktu C.

Wyniki przeprowadzonych już badań dotyczących kinetyki reakcji estryfikacji glikolu etylenowego, a także glikolu propylenowego i glicerolu w obecności karboksylanów dowiodły, iż są to reakcje następcze pierwszego rzędu [13-15, 40] przebiegające wg schematu:



gdzie:

- GP - glikol propylenowy;
- MAPG - monoester glikolu propylenowego;
- DAPG - diester glikolu propylenowego;
- k_1 - stała szybkości tworzenia MAPG;
- k_2 - stała szybkości tworzenia DAPG.

Stałą szybkości reakcji względem glikolu propylenowego obliczyć można wykorzystując równanie reakcji pierwszego rzędu:

$$\frac{-d[GP]}{dt} = k_1[GP] \quad (5)$$

Dla $t=0$, $[GP] = [GP]_0$, $[MAPG] = 0$, $[DAPG] = 0$, otrzymuje się po przekształceniu:

$$\frac{[GP]}{[GP]_0} = \exp(-k_1 t) \quad (6)$$

gdzie:

- $[GP]$ - stężenie glikolu propylenowego w czasie „t” reakcji;
- $[GP]_0$ - początkowe stężenie glikolu propylenowego;
- k_1 - stała szybkości reakcji względem glikolu propylenowego [h^{-1}];
- t - czas reakcji [h].

Stałą szybkości tworzenia DAPG, czyli ubytku monoestrów glikolu propylenowego wyznacza się za pomocą równania opisującego reakcję następczą pierwszego rzędu:

$$\frac{d[MAPG]}{dt} = k_1[GP] - k_2[MAPG] \quad (7)$$

gdzie:

- $[MAPG]$ - stężenie monoestrów glikolu propylenowego w czasie „t” reakcji;
- k_2 - stała szybkości ubytku monoestrów glikolu propylenowego [h^{-1}].

Ponieważ:

$$[GP] = [GP]_0 \exp(-k_1 t) \quad (8)$$

oraz przy założeniu, że $k_1 \neq k_2$, $t = 0$, $[MAPG] = 0$, równanie po przekształceniu przybiera postać:

$$\frac{[MAPG]}{[GP]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (9)$$

Znając stałe szybkości reakcji k_1 i k_2 obliczyć można maksymalne stężenie monoestrów glikolu propylenowego ($MAPG_{\max}$) możliwe do osiągnięcia w danych warunkach reakcji oraz czas (t_{\max}), po którym można osiągnąć to maksimum.

Równanie krzywej obrazującej zmiany stężenia MAPG w czasie i wykazującej maksimum zawartości MAPG dla czasu $t = t_{\max}$ przedstawia się następująco:

$$\left(\frac{d[MAPG]}{dt} \right)_{t=t_{\max}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [GP]_0 [k_2 \exp(-k_2 t_{\max}) - k_1 \exp(-k_1 t_{\max})] = 0 \quad (10)$$

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (11)$$

$MAPG_{\max}$ można wyznaczyć z zależności:

$$[MAPG]_{\max} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [GP]_0 \left(\exp \left[\frac{-k_1 \ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] - \exp \left[\frac{-k_2 \ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \right] \right) \quad (12)$$

2.4. Właściwości i zastosowanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych

2.4.1. Charakterystyka monoacylopropylenoglikoli

Światowe i krajowe periodyki naukowe nie dostarczają wielu informacji na temat właściwości emulgatorów acylopropylenoglikolowych i modyfikowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych, jak również ich zachowania się w układach zdyspergowanych.

Wiadomo, iż produkty estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi są związkami o barwie białej, bądź białozółtej, o konsystencji zależnej od rodzaju kwasu tłuszczowego użytego do ich syntezy. Dyspergują w gorącej wodzie, nie dyspergują w zimnej, są rozpuszczalne w większości olejów i tłuszczów [41].

Emulgatory acylopropylenoglikolowe, np. stosowany powszechnie jako emulgator monostearynian GP, zostały uznane przez FDA (U.S. Food and Drug Administration) jako **GRAS** (**G**enerally **R**ecognized **A**s **S**afe), co oznacza, iż związki te są substancjami bezpiecznymi i mogą być stosowane zarówno w przemyśle spożywczym, jak i farmaceutycznym [42, 43]. Monoacylopropylenoglikole zostały uznane za bezpieczne także przez komisje ekspertów zajmujących się dodatkami do żywności: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [44] i Scientific Committee for Food [45]. Określono, iż dzienna, dopuszczalna dawka MAPG, przeliczana na czysty glikol propylenowy, wynosi 0,25 mg/kg masy ciała. Emulgatory acylopropylenoglikolowe znajdują się w systematycznie aktualizowanym indeksie emulgatorów dodawanych do żywności, sporządzonym przez Europejski Związek Producentów Emulgatorów do Żywności (European Food Emulsifier Manufacturers' Association (EFEMA)) [46]. Szczegółowe wymagania dotyczące emulgatorów acylopropylenoglikolowych stosowanych w żywności i przemyśle farmaceutycznym zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka monoacylopropylenoglikoli stosowanych w przemysłach: spożywczym i farmaceutycznym [46]

	EU	FAO/WHO	FCC
Całkowita zawartość MAPG	min. 85%	min. 85%	-
Całkowita zawartość GP	11-31%	min. 11%	-
Wolny GP	max. 5%	max. 1,5%	max. 1,5%
Dimery i trimery GP	max. 0,5%	max. 0,5%	-
Wolne kwasy tłuszczowe	max. 6%	-	-
Pył siarczanowy	max. 0,5%	max. 0,5%	-
Liczba kwasowa	-	max. 4	max. 4
Mydła	-	max. 7,0%	max. 7,0%
Pozostałość po spaleniu	-	-	max. 0,5%
Arszenik	max. 3mg/kg	-	-
Metale ciężkie	max. 10mg/kg	-	-
Ołów	max. 5mg/kg	max. 2mg/kg	max. 2mg/kg
Rtęć	max. 1mg/kg	-	-
Kadm	max. 1mg/kg	-	-

EU – Unia Europejska, FAO – Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (Food and Agriculture Organization), WHO – Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization), FCC – Food Chemicals Codex

Na podstawie badań dotyczących toksyczności monopochodnych 1,2-propanodiolu, w tym także produktów estryfikacji GP indywidualnymi kwasami tłuszczowymi C_{12:0} - C_{18:0} stwierdzono, iż są one także bezpiecznymi składnikami kosmetyków [47]. Wszystkie monoestry i diestry glikolu propylenowego mogą być wykorzystywane w kosmetykach produkowanych w krajach europejskich, zgodnie z obowiązującymi przepisami zawartymi w Dyrektywie Kosmetycznej Unii Europejskiej [48].

2.4.2. Właściwości hydrofilowo – lipofilowe emulgatorów acylopropylenoglikolowych

Jednym z najbardziej istotnych zagadnień związanych z otrzymywaniem trwałych emulsji jest dobór odpowiedniego emulgatora. W celu opisu zachowania się emulgatora w układzie emulsyjnym wykorzystuje się pojęcie równowagi hydrofilowo - lipofilowej HLB (ang. hydrophile - lipophile balance) [3, 49-54].

Wartość HLB jest miarą oddziaływania grup hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczce emulgatora i wyraża wielkość udziału procentowego części hydrofilowej związku powierzchniowo czynnego. Emulgatory o wartości HLB 3 - 6 wykazują właściwości hydrofobowe. Związki te rozpuszczają się w fazie olejowej i stabilizują emulsje typu W/O. Emulgatory o wartości HLB z zakresu 8 - 18 są rozpuszczalne w wodzie i mogą stabilizować emulsje typu O/W. Jeśli HLB emulgatora mieści się w zakresie 6 - 8, nie wykazuje on wyraźnego powinowactwa ani do fazy wodnej, ani olejowej, natomiast związki o HLB poniżej 3 lub powyżej 18 wykazują raczej tendencję do rozpuszczania się odpowiednio, w fazie olejowej lub wodnej, niż sytuowania się na granicy międzyfazowej [51, 52].

Ocena właściwości hydrofilowo - lipofilowych wyłącznie za pomocą wartości HLB obciążona jest pewnymi wadami. W koncepcji HLB nie bierze się bowiem pod uwagę funkcjonalnych właściwości surfaktantu wynikających ze zmian temperatury. W pewnych temperaturach surfaktant może być dobrym stabilizatorem emulsji typu W/O, a w innych typu O/W, mimo iż nie zmienia się jego struktura chemiczna [55]. Mimo to, klasyfikowanie surfaktantów na podstawie wartości HLB jest jak dotąd najbardziej popularną metodą.

Jako pierwszy pojęcie HLB wprowadził Griffin [49, 50, 56]. W swych badaniach zajmował się wyznaczaniem wartości HLB emulgatorów typu niejonowego, szczególnie polioksyetylenowanych pochodnych alkoholi tłuszczowych oraz estrów polioli i kwasów tłuszczowych. Znalazł także związek pomiędzy punktem zmętnienia oksyetylenowanych pochodnych, a wartością HLB [57]. Stwierdzono bowiem, że punkt zmętnienia wodnych roztworów surfaktantów w pełni odzwierciedla hydrofilowe właściwości surfaktantu [58]. Miarą HLB, uwzględniającą rodzaj i typ grup hydro- i lipofilowych, stężenie surfaktantu, objętość faz, itp., jest temperatura inwersji PIT (Phase Inversion Temperature - PIT) [59]. Dowiedziono, że bardzo dobra korelacja PIT - HLB zachodzi dla surfaktantów niejonowych [60, 61]. W przypadku jonowych związków powierzchniowo czynnych określenie PIT w sposób pozwalający na bezpośrednie powiązanie jej z wartością HLB wymaga wprowadzenia do roztworu surfaktantu odpowiednich soli bądź kosurfaktantów.

Greenwald [62] zaobserwował liniową zależność pomiędzy wartością HLB oksyetylenowanych surfaktantów, a ilością wody zużytej do miareczkowania 1%

heksanowo - dioksanowych roztworów tych surfaktantów. Miareczkowanie prowadził w stałej temperaturze, do momentu uzyskania trwałego zmętnienia.

Racz i Urban [63] do wyznaczania wartości HLB wykorzystali metodę kalorymetryczną, której zasada polega na pomiarze ciepła hydratacji oksyetylenowanych surfaktantów. Dla hydrofilowych, ciekłych związków powierzchniowo czynnych, korelację ciepłą uwodnienia Q z wartością HLB można wyrazić równaniem:

$$HLB = 0,42Q + 7,5$$

W przypadku surfaktantów stałych, użycie tej metody wymaga uwzględnienia bardziej złożonych zależności, ze względu na przemiany fazowe ciało stałe – ciecz, bezpośrednio wpływające na zmiany entalpii.

Jak powszechnie wiadomo, emulgatory są związkami składającymi się z dwóch, różniących się polarnością części: hydrofilowej głowy i hydrofobowego ogona. W związku z tym Becher i Birkmeier [64] zasugerowali, aby do oznaczenia wartości HLB emulgatorów zastosować metodę chromatograficzną, jako metodę wykorzystującą różnicę w polarności związków do ich efektywnej separacji. Za skuteczną metodę uznali tu chromatografię gaz-ciecz, w której wykorzystali dwa rozpuszczalniki o różnym charakterze polarnym, a mianowicie etanol (EtOH) i heksan. Zależność między wartością HLB, a współczynnikiem retencji (R_t) obu rozpuszczalników jest następująca:

$$HLB = \frac{R_t EtOH}{R_t heksan}$$

Do określania wartości HLB zastosowano także spektroskopię rezonansu magnetycznego H-NMR oraz metodę opierającą się o pomiar stałej dielektrycznej [65]. Wykorzystanie metody spektroskopowej polega na bezpośrednim pomiarze stosunku powierzchni sygnałów, jaki daje wodór, pochodzących od części hydro- i lipofilowej cząsteczki surfaktantu. Druga z wymienionych metod polega na pomiarze stałej dielektrycznej (ϵ) i powiązaniu jej z wartością HLB na podstawie równania prostej:

$$HLB = a \log C + b$$

Obie metody są odpowiednie do określania wartości HLB surfaktantów hydrofilowych. W przypadku zastosowania do wyznaczenia wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej spektroskopii H-NMR, uzyskane wartości HLB surfaktantów hydrofilowych niemal pokrywają się z wartościami literaturowymi. W przypadku lipofilowych związków powierzchniowo czynnych sygnał pochodzący od wodoru jest zbyt rozmyty i zbyt słaby, co utrudnia analizę ilościową. W przypadku pomiaru stałej dielektrycznej, liniową zależność obserwowano dla surfaktantów typu estrów i oksyetylenowanych estrów, natomiast w przypadku pochodnych eterowych takiej zależności nie odnotowano.

Inny z doświadczalnych sposobów określania wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej opiera się na korelacji między wartością HLB, a krytycznym stężeniem micelizacji (cmc), napięciem międzyfazowym oraz budową części hydrofobowej cząsteczki surfaktantu [66]. Stwierdzono, iż HLB surfaktantów zawierających łańcuchy rozgałęzione jest większe, niż HLB tych samych surfaktantów o budowie liniowej. Jeśli jednak rozpatrywać wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej w aspekcie oddziaływania surfaktantu na granicy faz olej/woda można zauważyć, iż surfaktanty o budowie rozgałęzionej wykazują większe powinowactwo do fazy olejowej, a co za tym idzie, charakteryzują się niższymi wartościami HLB, niż surfaktanty prostołańcuchowe. Ponadto odnotowano w takim przypadku zwiększenie wartości cmc. Próby wyeliminowania tych rozbieżności opierały się na doborze surfaktantu o takiej budowie, aby uzyskać pożądane zachowanie się na granicy faz olej/woda.

Wśród technik doświadczalnych określania wartości HLB bardzo popularną metodą jest metoda Griffina, zwana metodą optymalnej emulsji [49]. Opiera się ona na zasadzie, że dla każdego układu emulsyjnego istnieje pewien stan równowagi hydrofilowo - lipofilowej, który zapewnia uzyskanie emulsji o optymalnych właściwościach. W zależności od układu odniesienia można oznaczyć wartość HLB emulgatora lub tzw. wymaganą wartość HLB dla danej fazy olejowej (WHLB), względnie poszczególnych komponentów wchodzących w skład tej fazy. Znając WHLB fazy olejowej można przygotować serie emulsji zawierających mieszaninę emulgatorów: o znanym HLB i badanego (o nieznanym HLB),

zakładając wartości HLB emulgatora badanego. Za HLB analizowanego emulgatora przyjmuje się tę założoną uprzednio wartość, dla której uzyskano emulsję charakteryzującą się najwyższą stabilnością. Układ emulsyjny o optymalnych właściwościach typuje się metodą porównawczą.

Davies zaproponował teoretyczną metodą wyznaczania HLB surfaktantów [67], bazując na teoretycznych wartościach HLB grup hydrofilowych i lipofilowych analizowanego związku powierzchniowo czynnego. Davies, obliczając HLB danego surfaktantu, brał pod uwagę jego budowę chemiczną, a w szczególności rodzaj elementów strukturalnych wchodzących w skład związku powierzchniowo czynnego. Dla wielu grup funkcyjnych stanowiących składowe surfaktantów, wartości HLB zostały stabelaryzowane i są dostępne w licznych publikacjach [3, 51, 67-69]. Wartość współczynnika HLB oblicza się korzystając z zależności:

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{wartość HLB grup hydrofilowych}) \\ - \sum (\text{wartość HLB grup lipofilowych})$$

HLB mieszaniny emulgatorów o znanym składzie można wyznaczyć na zasadzie addytywności ich wartości:

$$\text{HLB}_M = \sum x_i \cdot \text{HLB}_i$$

gdzie:

HLB_M - wartość HLB mieszaniny związków powierzchniowo czynnych;

x_i - ułamek wagowy składnika „i” mieszaniny;

HLB_i - wartość HLB składnika „i” mieszaniny.

Emulgatory acylopropylenoglikolowe wykazują hydrofobowy charakter (HLB w zakresie 3,6 – 4,5, w zależności od długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego), w związku z czym mogą być wykorzystywane jako emulgatory emulsji typu W/O [2, 4, 55]. Jedną z metod modyfikacji właściwości hydrofilowo - lipofilowych MAPG jest sporządzenie mieszaniny emulgatorów, jednak metoda ta została uznana za nieopłacalną i pracochłonną. Można także, o czym wspomniano wcześniej, wykorzystać fakt zmiany wartości HLB wraz ze zmianą budowy cząsteczki emulgatora [66].

Znany jest z patentu [70] sposób otrzymywania emulgatora emulsji kosmetycznych typu olej - woda, polegający na estryfikacji wstępnie utlenionych kwasów tłuszczowych polioli, charakteryzujący się tym, iż frakcję kwasów tłuszczowych o długości łańcucha $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ i liczbie jodowej 2 - 10 utlenia się 30% wodnym roztworem wody utlenionej, użytym w ilości 5 - 10% wagowych w stosunku do kwasów tłuszczowych, w środowisku kwaśnym, w roztworze woda - aceton - octan etylu, zawierającym 50 - 80% objętościowych acetonu, 5 - 20% objętościowych octanu etylu i 2 - 15% objętościowych wody, w temperaturze 50 - 85°C przez 2 - 4 godzin. Kolejno poddaje się redukcji powstałe związki nadtlenowe 20% wodnym roztworem siarczynu sodowego przez 1 - 2 godzin w temperaturze 80 - 120°C w atmosferze gazu obojętnego i w obecności 1 - 2% wagowych kwasu p-toluenosulfonowego i kwasu solnego sporządzonych w stosunku wagowym 4 : 1. Następnie produkt poddaje się odbarwieniu 30% wodą utlenioną w ilości 5 - 10% wagowych w stosunku do masy estrów w temperaturze 60 - 80°C przez 1,5 - 2 godzin.

Opisywane już wcześniej zastosowanie surfaktantów w mieszaninie reakcyjnej okazało się skutecznym sposobem nie tylko na zwiększenie szybkości reakcji, ale także na modyfikację ich właściwości hydrofilowo - lipofilowych. W zależności od rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego w mieszaninie reakcyjnej oraz od zastosowanych parametrów syntezy (m.in. temperatura, czas reakcji) możliwe jest uzyskanie produktów o ściśle programowanych właściwościach. Podwyższenie wartości HLB emulgatorów acyloglicerolowych uzyskano prowadząc estryfikację glicerolu kwasami tłuszczowymi w obecności mydeł sodu i potasu [13, 14]. Uzyskane preparaty mogą być zatem stosowane nie tylko do stabilizowania emulsji typu woda w oleju, ale także typu olej w wodzie.

2.4.3. Zastosowanie monoacylopropylenoglikoli

Monoacylopropylenoglikole są związkami używanymi jako emulgatory w piekarnictwie (m.in. do produkcji ciast), a także do produkcji bezmlecznych wyrobów typu kremów, bitej śmietany w spray'u, itp. [71, 72]. Emulgatory acylopropylenoglikolowe, wykazujące tendencję do krystalizowania w formie α , są dodawane do emulsji spożywczych nie tyle w celu zapewnienia ich stabilności, ale

raczej w celu uzyskania trwałej, sztywnej piany. Acylopropylenoglikole powodują zlepianie się cząstek tłuszczu w aglomeraty, co jest rezultatem formowania ochronnej α -krystalicznej membrany wokół cząstek cieczy i przyczynia się do uzyskania wysokiego stopnia napowietrzenia układu, a co za tym idzie do uzyskania trwałej i stabilnej piany.

Początkowo MAPG, szczególnie monostearynian glikolu propylenowego, były wykorzystywane w produktach niskotłuszczowych. Uzyskanie pożądanego produktu wymagało użycia dużych ilości emulgatora w przeliczeniu na masę całego produktu. W trakcie badań okazało się jednak, iż bardziej skuteczna jest mieszanina MAPG z emulgatorami acyloglicerolowymi. Zawartość MAPG w mieszaninach do produkcji ciast (np. ciast w proszku) zawiera się w przedziale od 8 do 16%. Przy takiej zawartości MAPG ilość monoacylogliceroli wprowadzana do produktu wynosi od 2 do 6%. W półproduktach używanych w przemyśle piekarniczym zawartość MAPG i MAG zmniejsza się do zawartości odpowiednio 2,8 ÷ 8,5% i 4 ÷ 5,5% ze względu na to, iż produkty napowietrzane są podczas intensywnego mieszania.

W ciekłych wyrobach zawierających białka, MAPG wpływają na objętość i teksturę piany oraz zapobiegają synerezie. Zawartość MAPG w takich produktach wynosi od 0,2 do 1,5%.

MAPG uzyskane z nasyconych tłuszczów wykazują właściwości destabilizatorów piany i są wykorzystywane do produkcji lodów oraz nadziei do ciast.

Dopuszczalna ilość estrów kwasów tłuszczowych i glikolu propylenowego, stosowanych jako emulgatory i stabilizatory w przemyśle spożywczym jest zawarta w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach [73]. Szczegółowe dane zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Dopuszczalne zawartości pochodnych kwasów tłuszczowych i glikolu propylenowego w wybranych produktach spożywczych [73]

Środek spożywczy	Maksymalna dawka g/kg lub g/l
Produkty piekarskie delikatesowe i wyroby ciastkarskie	5
Emulsje tłuszczowe przeznaczone dla celów piekarskich	10
Produkty zastępujące mleko i śmietanę	5
Zabielacze do napojów	1
Lody i ich koncentraty	3
Wyroby cukiernicze	5
Desery	5
Ubite polewy do deserów inne niż śmietana	30
Produkty dietetyczne przeznaczone do spożycia pod kontrolą medyczną	1
Preparaty dietetyczne zastępujące posiłek lub całkowite dzienne posiłki, stosowane w dietach przeznaczonych do kontrolowania masy ciała	1

Monoestry glikolu propylenowego są również szeroko wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym. Ze względu na ich niewielką hydrofilowość są stosowane w połączeniu z surfaktantami o wyższej wartości HLB, np. z mydłami, siarczanami alkilowymi, związkami oksyetylenowanymi lub kationowymi surfaktantami. Użycie mieszanin tych związków pozwala uzyskać stabilne emulsje typu O/W. Indywidualne MAPG oraz w mieszaninie ze związkami powierzchniowo czynnymi o niskim HLB mogą być także stosowane do stabilizacji emulsji W/O. Estry kwasów tłuszczowych i GP są względnie stabilne w środowisku obojętnym, ale mogą ulegać powolnej hydrolizie w środowisku umiarkowanie kwaśnym, bądź zasadowym, co może przyczyniać się do destabilizacji układów emulsyjnych wraz z upływem czasu [74].

Za najbardziej wartościowe w przemyśle kosmetycznym uważane są estry GP i kwasu stearynowego. Przemysłowo ważne są dwa typy monosteariopropropylenoglikoli: czysty monosterynian GP oraz samoemulgujący monosterynian GP. Czysty monosterynian to związek charakteryzujący się silnie hydrofobowymi właściwościami (HLB ok. 3), co sprawia, że nie może on być wykorzystywany do stabilizacji emulsji. Stosuje się go często jako regulator lepkości w emulsjach, nadający im odpowiednią teksturę. Drugi typ monosteariopropropylenoglikolu to czysty monosterynian GP w mieszaninie z

emulgatorem hydrofilowym. Tego typu mieszanina stanowi już skuteczny emulgator i może być wykorzystywana do stabilizacji emulsji typu O/W [74].

2.5. Cel pracy i program badań

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości syntezy emulgatorów acylopropylenoglikolowych metodą bezpośredniej estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0}, realizowanej w obecności surfaktantów:

- anionowego - dodecylosiarczanu sodu (SDS);
- niejonowego - monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG).

Założono, iż syntezę emulgatorów acylopropylenoglikolowych można prowadzić na drodze bezpośredniej estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0}, w obecności SDS i PEG. Przyjęto, iż opracowanie optymalnych parametrów prowadzenia syntezy umożliwi projektowanie składu i właściwości hydrofilowo - lipofilowych uzyskanych preparatów.

Optymalizacja warunków prowadzenia procesu wymaga określenia wpływu temperatury, czasu reakcji, rodzaju i ilości użytego surfaktantu oraz budowy kwasu tłuszczowego na stopień przereagowania substratów.

Przyjęto, że wykonane zostaną badania kinetyki reakcji estryfikacji, biorące pod uwagę wpływ wymienionych powyżej parametrów na wartości stałych szybkości procesu oraz wartości energii aktywacji.

Znajomość wartości stałych kinetycznych procesu estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów pozwoli określić warunki prowadzenia syntezy umożliwiające otrzymanie produktów o maksymalnej zawartości MAPG i charakteryzujących się pożądanymi właściwościami hydrofilowo - lipofilowymi oraz powierzchniowymi.

Założono, iż oszacowane zostaną wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej zsyntetyzowanych preparatów oraz ich aktywność na granicy faz olej parafinowy/woda.

W celu określenia właściwości użytkowych uzyskanych produktów, zbadane zostaną możliwości ich zastosowania do stabilizacji układów emulsyjnych.

Przewidziano ocenę wpływu rodzaju emulgatora oraz stosunku faz olejowej i wodnej na trwałość i typ otrzymanych układów emulsyjnych. Przyjęto zbadanie efektywności otrzymanych emulgatorów w stabilizowaniu emulsji zawierających tłuszcze roślinne.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Stosowane materiały

3.1.1. Substraty reakcji estryfikacji

Do reakcji estryfikacji wykorzystano 1,2-propanodiol (glikol propylenowy – 99,7%), pochodzący z PPH Polskie Odczynniki Chemiczne oraz indywidualne kwasy tłuszczowe o czystości podanej przez producenta (Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG, Niemcy):

- kwas dodekanowy (laurynowy) C_{12:0} – 98%;
- kwas tetradekanowy (mirystynowy) C_{14:0} – 95%;
- kwas heksadekanowy (palmitynowy) C_{16:0} – 90%;
- kwas oktadekanowy (stearynowy) C_{18:0} – 95%.

Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych, określoną metodą chromatografii gazowej, przedstawiono w tabeli 3.

W reakcji estryfikacji glikolu propylenowego wykorzystano następujące surfaktanty:

- anionowy dodecylosiarczan sodu (SDS) (Apollo Scientific Limited, Wielka Brytania oraz Alfa Aesar GmbH & Co KG, Niemcy);
- niejonowy monolaurynian polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG) (Croda, Wielka Brytania).

Tabela 3. Skład stosowanych kwasów tłuszczowych

Kwas tłuszczowy	Zawartość [%]			
	Kwas laurynowy	Kwas mirystynowy	Kwas palmitynowy	Kwas stearynowy
C _{10:0}	0,3	-	0,2	-
C _{11:0}	0,1	-	-	-
C _{12:0}	98,8	0,8	0,9	0,1
C _{14:0}	0,8	98,9	1,8	0,2
C _{14:1}	-	-	-	-
C _{15:0}	-	-	0,1	-
C _{16:0}	-	0,1	91,5	4,0
C _{16:1}	-	-	0,2	-
C _{17:0}	-	-	0,3	0,2
C _{18:0}	-	0,2	5,0	92,2
C _{18:1}	-	-	-	1,7
C _{18:2}	-	-	-	0,1
C _{19:0}	-	-	-	-
C _{20:0}	-	-	-	1,1
C _{20:1}	-	-	-	0,2
C _{22:0}	-	-	-	0,1
C _{24:0}	-	-	-	0,1
Średnia masa cząsteczkowa	200,44	228,28	256,67	283,57

3.1.2. Charakterystyka faz olejowych stosowanych do otrzymywania emulsji

Do sporządzenia modelowych układów emulsyjnych wykorzystano jako fazę olejową mieszaninę oleju parafinowego (Shell Ondina 934, o czystości medycznej) i wosku parafinowego (Sigma-Aldrich) w stosunku wagowym 9:1.

Specyfikację oleju parafinowego, sporządzoną przez producenta zgodnie z wymogami Farmakopei Europejskiej (wydanie 4), Farmakopei Amerykańskiej (wydanie 25/NF 20) i Dyrektywy Unii Europejskiej EU 2002/72/EC, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka oleju parafinowego Shell Ondina 934

Właściwość	Wartość
Barwa (Saybolt)	+30 (biała)
Gęstość w 15 °C [kg/m ³]	866
Współczynnik załamania światła w 20 °C	1,475
Temperatura zapłonu [°C]	240
Temperatura płynięcia [°C]	-12
Lepkość dynamiczna w 20 °C [mPa*s]	185
Lepkość kinematyczna w 20, 40 i 100 °C [mm ² /s]	214
	68
	8,9
Zawartość siarki [%]	<0,001

Sporządzone zostały także emulsje zawierające w fazie olejowej następujące tłuszcze roślinne (AarhusKarlshamn, Szwecja):

- *Tłuszcz shorea (Lipex 106)* – tłuszcz roślinny z owocu rośliny *Shorea stenoptera*, stosowany głównie w przemyśle kosmetycznym do produkcji preparatów przeciwsłonecznych, kremów i lotionów. Wykazuje doskonałe właściwości zmiękczające.
- *Olej sojowy (Akofine S)* – uwodorniony, stały olej sojowy, wykorzystywany głównie w dermatologii.
- *Olej mango (Lipex 203)* – tłuszcz pozyskiwany z owoców mango (*Magnifera indica*), zawierający głównie kwas oleinowy. Stosowany w przemyśle kosmetycznym do produkcji balsamów, kremów, sztyftów oraz jako dodatek do preparatów odżywczych do włosów.
- *Olej palmowy (Lipex Genova)* – półpłynny emolient uzyskiwany z oleju palmowego, stosowany w celu polepszenia właściwości emulsji. Charakteryzuje się wysoką stabilnością oksydacyjną i odpornością na wysokie temperatury. Stosowany do produkcji kremów, balsamów i lotionów.

Skład kwasów tłuszczowych (%) stosowanych składników lipidowych zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Skład kwasowy stosowanych składników olejowych

Kwas tłuszczowy	Faza olejowa			
	Lipex 106	Akofine S	Lipex 203	Lipex Genova
< C _{14:0}	-	0,1	-	0,2
C _{14:0}	0,1	0,1	0,1	1,0
C _{16:0}	19,5	11,4	10,5	43,9
C _{16:1}	0,1	-	0,2	0,1
C _{16:2}	0,2	-	-	0,1
C _{18:0}	43,9	86,1	27,5	4,5
C _{18:1}	32,9	1,1	51,8	39,3
C _{18:2}	0,9	0,1	5,6	9,8
C _{18:3}	0,1	-	0,5	0,2
C _{20:0}	2,1	0,5	2,4	0,4
C _{20:1}	-	-	0,4	0,1
C _{22:0}	0,1	0,3	0,5	0,1

3.2. Metodyka badawcza

W celu określenia postępu reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów, analizowano skład mieszaniny reakcyjnej. W czasie reakcji pobierano, w odstępach jednogodzinnych, próbki mieszaniny reakcyjnej, w których oznaczano zawartość glikolu propylenowego, monoestrów GP oraz kwasów tłuszczowych.

Oszacowano także wartość równowagi hydrofilowo – lipofilowej zszyntetyzowanych preparatów, wykorzystując metodą optymalnej emulsji Griffina [49] oraz metodę Daviesa [67].

Zbadano aktywność otrzymanych produktów na granicy faz olej parafinowy/woda, stosując metodę pierścieniową Du Noüy.

Analizę statystyczną stosowanych metod analitycznych zamieszczono w pkt. 4.

3.2.1. Określenie zawartości kwasów tłuszczowych

Zawartość kwasów tłuszczowych w analizowanych próbach mieszaniny reakcyjnej oraz w produktach oznaczano stosując metodę miareczkowania

potencjometrycznego według normy IUPAC [75]. Do wyznaczania liczby kwasowej wykorzystano aparat do miareczkowania TitroLine Alpha Plus firmy Schott Instruments GmbH (Niemcy). Na podstawie uzyskanych wartości LK obliczono zawartość KT w mieszaninie reakcyjnej w funkcji czasu reakcji. Uwzględniając początkową zawartość kwasów tłuszczowych w mieszaninie reakcyjnej określono zmiany stopnia przereagowania kwasów tłuszczowych (α_{KT}) w czasie reakcji estryfikacji:

$$\alpha_{KT} = \frac{KT_0 - KT}{KT_0}$$

gdzie:

- KT - zawartość kwasów tłuszczowych [%wag.] w mieszaninie reakcyjnej w określonym czasie reakcji;
- KT₀ - zawartość kwasów tłuszczowych [%wag.] w mieszaninie reakcyjnej na początku reakcji.

3.2.2. Określenie stężenia glikolu propylenowego i monoestrów GP w mieszaninie reakcyjnej

Zawartość glikolu propylenowego i jego monoestrów w mieszaninie reakcyjnej określano metodą chromatografii gazowej [76].

Pierwszym etapem analizy było przeprowadzenie badanych związków w pochodne trimetylosililowe. W tym celu do kolby stożkowej o pojemności 50cm³ naważano produkt w ilości około 0,0200 g z dokładnością do 0,0001 g. Następnie dodawano 4cm³ roztworu standardu wewnętrznego, który stanowił n-pentadekan w mieszaninie heksanu i pirydyny w stosunku objętościowym 2 : 1. Stężenie standardu wewnętrznego powinno wynosić 2 mg/g mieszaniny. Po rozpuszczeniu próbki dodawano kolejno 2 cm³ heksametylodisilazanu i 2 cm³ trimetylochlorosilanu. Kolbę zamykano i pozostawiano na okres 1h do całkowitego przereagowania. Po upływie godziny dodawano 5 cm³ wody destylowanej i pozostawiano do momentu rozdzielenia faz. Następnie warstwę wodną oddzielano, a roztwór zawierający pochodne trimetylosililowe sączono przez bezwodny siarczan sodu i poddawano analizie metodą chromatografii gazowej.

Do analizy pochodnych trimetylosililowych zastosowano chromatograf gazowy zaopatrzony w detektor płomieniowo - jonizacyjny i dwie kolumny o długości 1m i średnicy 4mm, wypełnione 3% ww. fazy SE-30 na Chromosorbie W DMCS 80 - 100 mesh. Gazem nośnym był azot przepływający z szybkością 60 cm³/min. Program temperaturowy podczas oznaczania glikolu propylenowego: 4 minuty w temperaturze 30°C, a potem wzrost temperatury do 160°C z prędkością 4°C/min., natomiast w czasie oznaczania monoestrów glikolu propylenowego: 4 minuty w temperaturze 80°C, następnie wzrost temperatury z szybkością 4°C/min. do 270°C.

Na podstawie wykonanych analiz zawartości glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej, określono zmiany stopnia przereagowania tego diolu (α_{GP}) w funkcji czasu trwania reakcji:

$$\alpha_{GP} = \frac{GP_0 - GP}{GP_0}$$

gdzie:

GP - zawartość glikolu propylenowego [%wag.] w mieszaninie reakcyjnej w określonym czasie reakcji;

GP₀ - zawartość glikolu propylenowego [%wag.] w mieszaninie reakcyjnej na początku reakcji.

3.2.3. Oznaczenie stężenia diestrów glikolu propylenowego

Procentową zawartość diestrów glikolu propylenowego (DAPG) obliczono na podstawie znajomości stężeń pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej według poniższego wzoru:

$$DAPG = 100 - KT - MAPG - GP - S$$

gdzie:

DAPG - procentowa zawartość diacylopropylenoglikoli w mieszaninie reakcyjnej po określonym czasie reakcji;

KT, MAPG, GP - procentowa zawartość kolejno KT, MAPG i GP w mieszaninie reakcyjnej po określonym czasie reakcji;

S - procentowa zawartość surfaktantu w mieszaninie reakcyjnej.

3.2.4. Wyznaczenie wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej zsyntetyzowanych preparatów

W celu określenia wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej (HLB) zsyntetyzowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych wykorzystano dwie metody: doświadczalną Griffina [49] oraz teoretyczną Daviesa [67].

Metoda Griffina, zwana również metodą optymalnej emulsji, opiera się na założeniu addytywności wartości HLB i polega na ocenie stabilności emulsji preparowanych przy użyciu emulgatora badanego i standardowego. Stosując tę metodę można określić zarówno HLB emulgatora, jak i WHLB fazy olejowej (wymaganą wartość równowagi hydrofilowo - lipofilowej fazy olejowej).

Oznaczenie polegało na wykonaniu serii emulsji stabilizowanych przez mieszaninę emulgatorów: badanego i standardowego, a następnie porównaniu stabilności otrzymanych układów. Znając wartość WHLB (wyznaczoną eksperymentalnie) i HLB emulgatora standardowego oraz zakładając wartość emulgatora badanego, obliczano udziały masowe emulgatorów według zależności:

$$HLB_x = WHLB - \left(\frac{ES \times HLB_{ES}}{X} \right)$$

gdzie:

X - udział masowy emulgatora badanego [%wag.];

ES - udział masowy emulgatora standardowego [%wag.];

WHLB - wymagana wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej fazy olejowej;

HLB_{ES} - wartość równowagi hydrofilowo - lipofilowej emulgatora standardowego;

HLB_x - wartość równowagi hydrofilowo-lipofilowej emulgatora badanego.

Zakładając kolejno różne wartości HLB badanego preparatu, wyznaczano udziały masowe emulgatorów standardowego i badanego. Jako HLB analizowanego emulgatora przyjmowano tę założoną wartość HLB, przy której otrzymano najbardziej stabilną emulsję.

W skład sporządzanych emulsji wchodziły [%wag.]:

- faza wodna - 55;
- faza olejowa (olej parafinowy + воск parafinowy, 9:1 w/w) - 40;
- emulgatory (emulgator standardowy + emulgator badany) - 5.

Jako emulgatory standardowe stosowano Tween 60 (oksyetylenowany monostearynian sorbitanu, Sigma-Aldrich, Niemcy) i Span 60 (monolaurynian sorbitanu, Loba – Chemie, Austria).

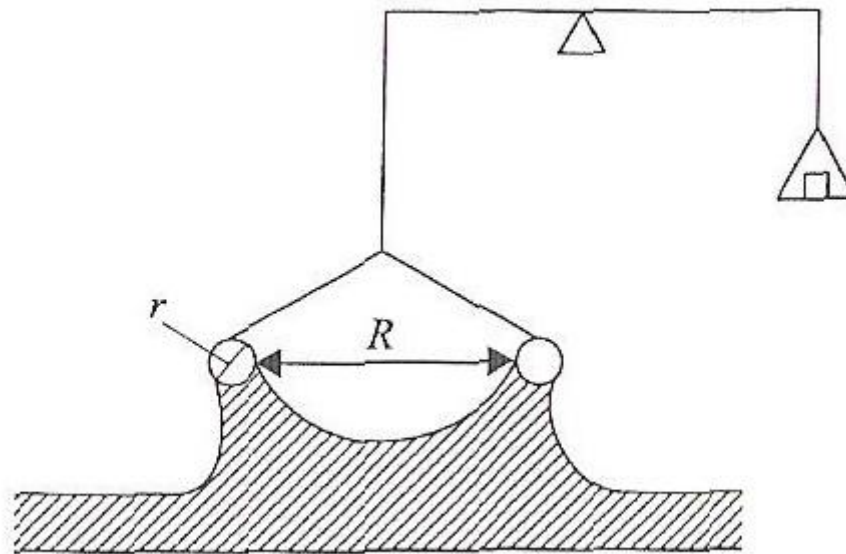
Zaraz po zakończeniu emulgowania dyspersje przenoszono do wykalibrowanych probówek i pozostawiano na okres 24 godzin. Po upływie doby porównywano stabilność układów na podstawie ilości wydzielonej fazy. W przypadku uzyskania stabilnych emulsji w pewnym zakresie HLB, stabilność preparatów badano porównawczo, stosując aparat Turbiscan Lab Expert, którego zasadę działania omówiono szczegółowo w rozdziale 3.4.1.

Teoretyczną wartość HLB zsyntetyzowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych określono wykorzystując metodę Daviesa (pkt. 2.4.2), która uwzględnia wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej poszczególnych składników każdego z emulgatorów.

3.2.5. Pomiar napięcia międzyfazowego zsyntetyzowanych preparatów

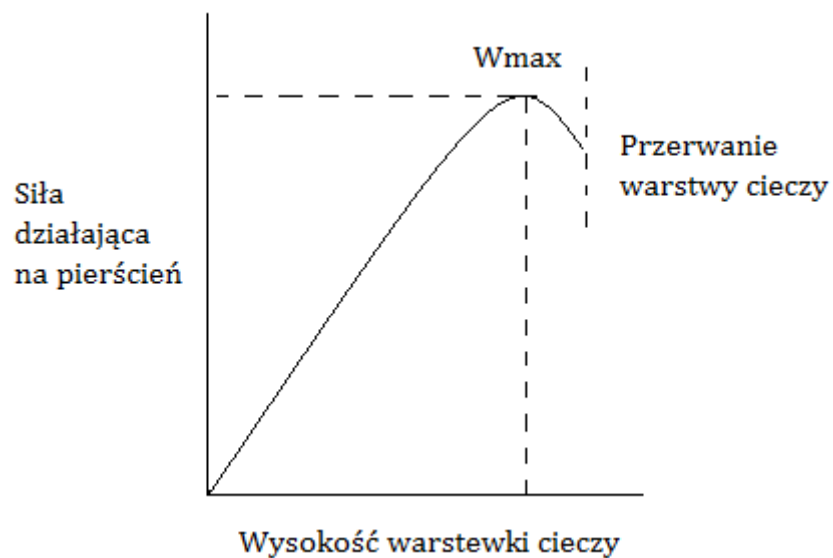
Badania aktywności powierzchniowej otrzymanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych zostały wykonane metodą pierścieniową Du Noüy. Pomiary prowadzono wykorzystując tensjometr K 10ST (Krüss, Germany), połączony z termostatem M3T (Lauda, Germany).

Pierwszym etapem wykonania pomiaru było napełnienie naczynka pomiarowego cieczą cięższą (woda) do połowy jego wysokości. Następnie dokładnie pod powierzchnię tej fazy zanurzano pierścień. Naczynko uzupełniano cieczą lżejszą (roztwór badanego emulgatora w oleju parafinowym) w ilości odpowiadającej objętości wody znajdującej się w naczynku. Schemat pomiaru napięcia międzyfazowego przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Schemat pomiaru napięcia międzyfazowego metodą Du Noüya [10].

Mierzona przez tensjometr wartość napięcia (γ^*) odpowiada sile (W_{\max}) potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni międzyfazowej. Na rys. 6 przedstawiona jest zależność siły działającej na pierścień w zależności od wysokości warstwy cieczy.



Rys. 6. Zależność siły działającej na pierścień w funkcji wysokości warstewki cieczy [10].

Wartość napięcia międzyfazowego (γ) została wyznaczona z zależności:

$$\gamma = \gamma^* F$$

gdzie:

γ - wartość absolutna napięcia międzyfazowego;

γ^* - wartość zmierzona napięcia międzyfazowego;

F - współczynnik korekcyjny.

Współczynnik korekcyjny obliczono z uwzględnieniem masy unoszonej cieczy i gęstości obu faz wg równania:

$$F = 0,725 + \sqrt{0,4036 \cdot 10^{-3} \frac{\gamma^*}{(D-d)}} + 0,0128$$

gdzie:

D - gęstość fazy cięższej (woda o gęstości $d = 0,998 \text{ g/dm}^3$ ($t = 20^\circ\text{C}$));

d - gęstość fazy lżejszej (olej parafinowy o gęstości $d = 0,861 \text{ g/dm}^3$ ($t = 20^\circ\text{C}$)).

Do pomiarów wykorzystano wodę redestylowaną na aparacie D4700 NANOpure Bioresearch Deionisation System firmy Barnstead. Napięcie powierzchniowe stosowanej wody w temperaturze 20°C wynosiło $72,2 \text{ mN/m}$, a wartość napięcia międzyfazowego dla układu olej parafinowy/woda - $51,8 \text{ mN/m}$.

Dla badanych stężeń emulgatorów wykonano każdorazowo po 3 pomiary napięcia międzyfazowego.

Czas potrzebny do ustalenia się równowagi na granicy faz olej parafinowy/woda wyznaczono doświadczalnie dla każdego badanego preparatu. Pomiary napięć międzyfazowych roztworów badanych emulgatorów w oleju parafinowym wykonano w temperaturze $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.3. Otrzymywanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych

Reakcję estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi prowadzono w kulistej kolbie trójściennej o pojemności 250 cm³, wyposażonej w mieszadło mechaniczne (200 obr/min), chłodnicę, termometr kontaktowy i kapilarę doprowadzającą gaz obojętny. Reakcję przeprowadzano w atmosferze azotu, pod stałym ciśnieniem wynoszącym 800 hPa. Temperatura reakcji wynosiła 150°C w przypadku estryfikacji w obecności surfaktantu niejonowego oraz 130, 140, 150 i 160°C, jeśli stosowano dodecylosiarczan sodu. Estryfikacje przebiegały przez okres 6h. Zarówno temperatura, jak i ciśnienie były stale kontrolowane w trakcie całego procesu estryfikacji.

Syntezy prowadzono przy stałym stosunku molowym glikolu propylenowego i kwasów tłuszczowych o długości łańcucha C_{12:0} – C_{18:0}, wynoszącym 1,25 : 1,00.

Udziały molowe surfaktantów: anionowego dodecylosiarczanu sodu i niejonowego monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego wynosiły 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

W pierwszym etapie syntezy kwasy tłuszczowe ogrzewano do temperatury topnienia. Następnie przy stałym mieszaniu dodawano jeden ze stosowanych surfaktantów. Po rozpuszczeniu się składników do kolby wprowadzano, w temperaturze reakcji, glikol propylenowy.

Każdą z reakcji przeprowadzono trzykrotnie, zachowując te same warunki prowadzenia procesu (udział molowy reagentów, temperatura, ciśnienie, czas reakcji).

3.4. Otrzymywanie i badanie układów emulsyjnych

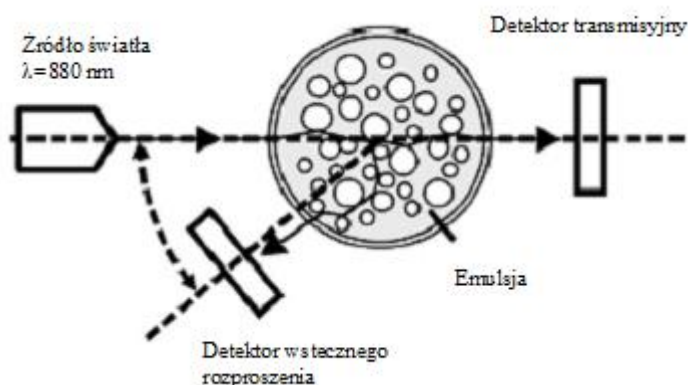
Układy emulsyjne były otrzymywane w sposób analogiczny, jak przy wyznaczaniu HLB emulgatorów (pkt. 3.2.4). Wykonane zostały modelowe emulsje o następującym udziale wagowym faz olejowej i wodnej (O/W): 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20. Emulgator stanowił 10 %wag. emulsji. Jako fazę olejową zastosowano mieszaninę oleju parafinowego i wosku parafinowego w stosunku wagowym 9:1.

Sporządzono także emulsje, w których jako fazę olejową wykorzystano naturalne surowce olejowe scharakteryzowane w punkcie 3.1.2. Do stabilizacji emulsji wykorzystano badane emulgatory, a także ich kompozycje z emulgatorem standardowym Span 60 (monostearynian sorbitanu, HLB = 4,7) oraz PEG (monolaurynian polioksyetylenowanego glikolu etylenowego, HLB = 13,3).

3.4.1. Badanie stabilności emulsji

Stabilność otrzymanych emulsji oceniono na podstawie wyników uzyskanych przy zastosowaniu urządzenia Turbiscan Lab Expert (Formulation, Francja). Turbiscan Lab Expert jest urządzeniem wykorzystywanym do charakteryzowania układów emulsyjnych o wysokiej koncentracji. Działanie urządzenia opiera się na pomiarze intensywności światła przechodzącego i wstecznie rozproszonego (ang. Back Scattering, BS) przez analizowaną próbkę. Podczas pomiaru głowica skanująca przesuwa się wzdłuż całej próbki (wysokość do 55 mm), rejestrując intensywność światła transmisyjnego i wstecznie rozproszonego, co 40 μm [77].

Badana dyspersja umieszczana jest w cylindrycznej celi pomiarowej. Źródłem światła jest dioda elektro – luminescencyjna, która emituje światło bliskie podczerwieni (długość fali 880 nm). Dwa detektory optyczne odbierają światło przechodzące przez analizowaną próbkę (180° od źródła światła) oraz światło wstecznie rozproszone przez próbkę (45° od źródła światła) [77].



Rys. 7. Zasada pomiaru urządzeniem Turbiscan Lab Expert [78].

Uzyskane na podstawie przeprowadzonych pomiarów wykresy odzwierciedlają stan analizowanej próbki w danym momencie czasowym. Przedstawiają zależność intensywności transmisji lub wstecznego rozproszenia światła (%) w funkcji wysokości próbki. Do analizowania próbki nieprzezroczystej wykorzystuje się wsteczne rozproszenie, zaś transmisję do analizowania próbek mętnych i przejrzystych [77].

Zastosowanie urządzenia Turbiscan Lab Expert umożliwia scharakteryzowanie zjawisk powodujących destabilizację emulsji, głównie kremowanie, śmietankowanie oraz koalescencję i flokulację cząstek. Z otrzymanych wykresów można uzyskać informacje na temat prędkości migracji cząstek, rozmiaru cząstek, ilości wydzielonej fazy. Analiza wykorzystywana jest do badania kinetyki zjawisk związanych z destabilizacją układów emulsyjnych [79, 80]. W porównaniu z innymi metodami optycznymi (np. mikroskopia, analiza rozmiaru cząstek czy analiza potencjału zeta), analiza emulsji przy użyciu aparatu Turbiscan Lab Expert nie powoduje destrukcji próbki, co czyni ją atrakcyjniejszą.

Badane emulsje były przechowywane w temperaturze pokojowej (około 25°C) oraz skanowane w temperaturze 25°C ± 0,5°C.

Dla wybranych emulsji wykonano także test stabilności w podwyższonej temperaturze (przyspieszony test stabilności). Próbki skanowane były w zakresie temperaturowym od 25°C do 45°C ± 0,5°C, a szybkość ogrzewania wynosiła 1°C na minutę.

3.5. Określenie rozmiarów cząstek mikroemulsji

W celu oszacowania rozmiarów cząstek mikroemulsji tworzącej się podczas procesu estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów wykorzystano aparat Zetasizer Nano ZS firmy Malvern (Wielka Brytania).

Pomiar rozmiarów cząstek z wykorzystaniem tego aparatu odbywa się na zasadzie nieinwazyjnego (bezkontaktowego) pomiaru promieniowania wstecznie rozproszonego (**NIBS** – *Non-Invasive Back Scattering*). Zakres średnic mierzonych cząstek: 0,6 nm – 6 μm. Stosując aparat Zetasizer Nano ZS można uzyskać nie tylko informacje na temat rozmiaru cząstek mikrodyspersji, ale także wartości

potencjału zeta i masy cząsteczkowej. Potencjał zeta mierzony jest w układach zdyspergowanych, w których rozmiary cząstek zawierają się w zakresie od 5 nm do 10 μm , na zasadzie analizy fazowej światła rozproszonego połączonej z efektem Dopplera (**M3-PALS** – *Phase Analysis Light Scattering*). Masa cząsteczkowa mierzona jest w zakresie od 1000 do 2×10^7 Da [81].

Pomiary wykonano dzięki współpracy z Instytutem Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

3.6. Wyniki badań i ich omówienie

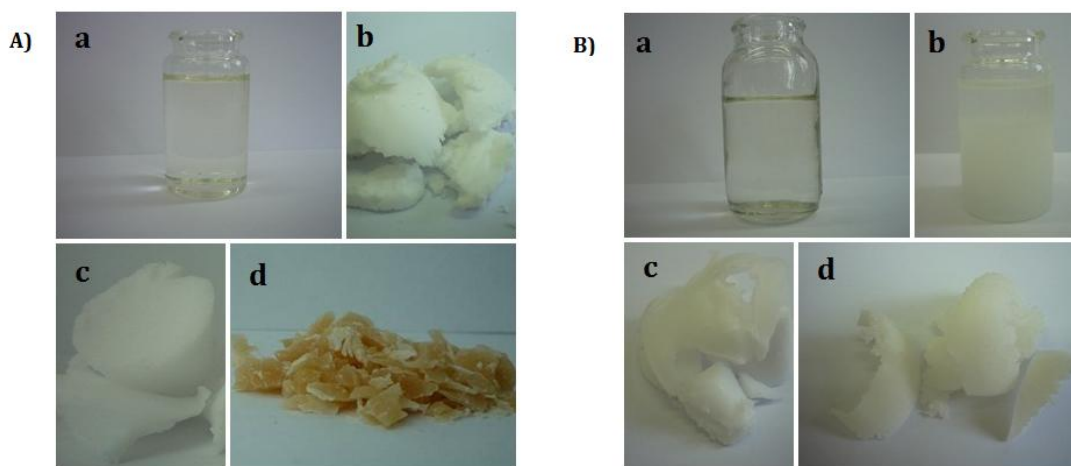
3.6.1. Estryfikacja glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ w obecności surfaktantów

Reakcje estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.3.

Zastosowanie związku powierzchniowo czynnego w środowisku reakcji pozwoliło prowadzić proces w układzie mikroemulsyjnym. Mikrodispersja powstawała już w pierwszych minutach reakcji. Układ pozostawał transparentny przez cały czas realizacji estryfikacji, bez względu na budowę kwasu tłuszczowego użytego w syntezie oraz rodzaj i stężenie surfaktantu wprowadzonego do układu.

Przypuszcza się, iż zarówno dodecylosiarczan sodu, jak i monolaurynian polioksyetylenowanego glikolu etylenowego dodany do środowiska reakcji powoduje zwiększenie powierzchni kontaktu pomiędzy hydrofobowym kwasem tłuszczowym, a hydrofilowym glikolem propylenowym. Podobne zjawisko zaobserwowano w trakcie syntezy emulgatorów acylopropylenoglikolowych i acyloglicerolowych w obecności mydeł sodu, potasu i cynku [13-15, 40]. Powstanie mikroemulsji wiąże się najprawdopodobniej z utworzeniem w trakcie przebiegu reakcji mieszanego filmu: wprowadzony surfaktant (SDS lub PEG)/surfaktant niejonowy (powstające MAPG) na granicy faz KT/GP. Skutkuje to obniżeniem wartości napięcia międzyfazowego do wartości umożliwiającej powstanie stabilnej mikroemulsji. Uważa się także, iż powstający na granicy faz film emulgatorowy jest miejscem estryfikacji MAPG do diestrów glikolu propylenowego [15].

W zależności od budowy kwasu tłuszczowego użytego w syntezie oraz rodzaju surfaktantu wprowadzonego do układu uzyskano produkty o różnej konsystencji i barwie od białej do żółtej (rys. 8).



Rys. 8. Emulgatory acylopropylenoglikolowe otrzymywane w reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} (a), C_{14:0}(b), C_{16:0}(c), C_{18:0}(d) w obecności dodecylosiarczanu sodu (A) i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (B).

Określono wpływ rodzaju i stężenia surfaktantu oraz budowy kwasu tłuszczowego na postęp reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi.

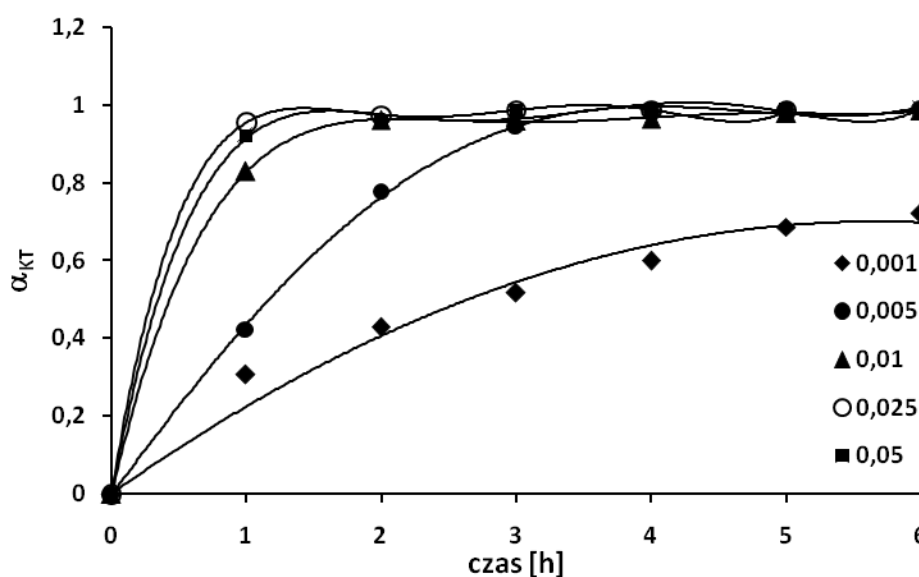
3.6.1.1. Wpływ rodzaju i stężenia surfaktantu na postęp reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym

W celu określenia postępu reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym w obecności surfaktantów, przeprowadzono analizy składu mieszaniny reakcyjnej. W próbach mieszaniny reakcyjnej pobieranych w odstępach jednogodzinnych oszacowano zawartość GP, KT oraz powstających mono- i diestrów GP, zgodnie z procedurami opisanymi w pkt. 3.2.

Otrzymane dane posłużyły do wykonania wykresów zależności stopni przemiany GP (α_{GP}) i KT (α_{KT}) w funkcji czasu. Na ich podstawie określono wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego na szybkość procesu, mierzoną ilością reagentów w mieszaninie reakcyjnej w poszczególnych jego etapach.

Stwierdzono, iż stężenie SDS w mieszaninie reakcyjnej wpływa w bardzo istotny sposób na stopień przereagowania zarówno kwasu dodekanowego, jak i glikolu propylenowego.

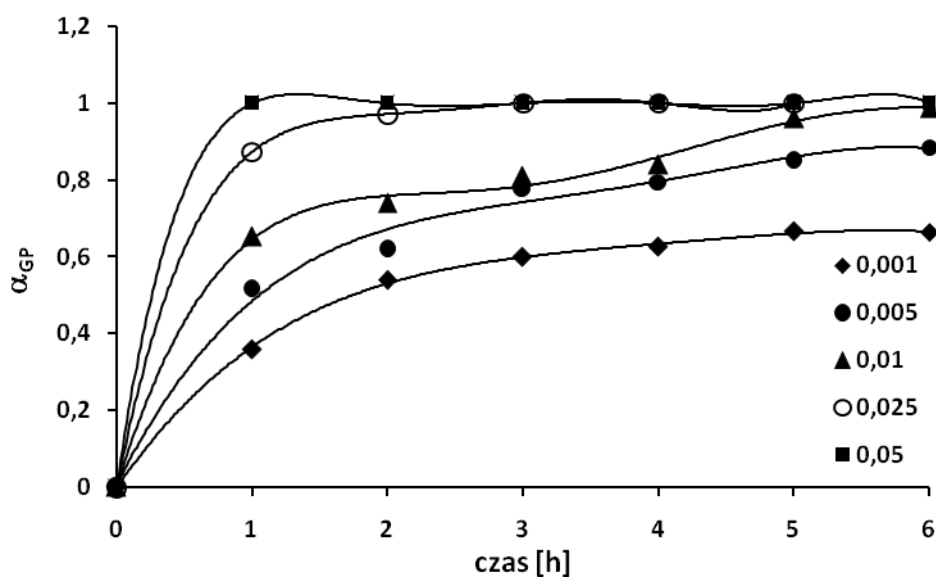
Przy udziale molowym tego anionowego surfaktantu wynoszącym 0,001 mola, po 6 godzinach trwania procesu zawartość kwasów tłuszczowych obniżyła się od początkowej wartości 67,8 %wag. do wartości 19,0 %wag., co odpowiada stopniowi przemiany równemu 0,72. Pięciokrotne zwiększenie zawartości SDS (do 0,005 mola) spowodowało, iż stopień przemiany wynoszący 0,78 osiągnięto już po ok. 2 godzinach trwania reakcji. Przy udziałach molowych SDS równych 0,01; 0,025 i 0,05 niemal cały kwas dodekanowy ($\alpha_{KT} \approx 0,99$) wprowadzony do układu przereagował po około 2 godzinach od momentu rozpoczęcia reakcji (rys. 9).



Rys. 9. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stopień przereagowania kwasu dodekanowego (α_{KT}). GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

Podobny wpływ stężenia SDS na wartości stopnia przemiany odnotowano dla glikolu propylenowego. Przy najmniejszym (0,001 mola) udziale molowym SDS w układzie, po upływie 60 minut oraz trzech i sześciu godzin od momentu rozpoczęcia reakcji, wartości stopnia przemiany wynosiły odpowiednio 0,36; 0,60 i 0,66. Pięciokrotne zwiększenie udziału molowego surfaktantu spowodowało zwiększenie α_{GP} do wartości 0,52; 0,77 i 0,88 po jednej, trzech i sześciu godzinach estryfikacji. W przypadku estryfikacji w obecności 0,01 mola SDS, po sześciu godzinach trwania procesu w mieszaninie reakcyjnej pozostało 0,4 %wag. GP ($\alpha_{GP} = 0,98$). Wprowadzenie do układu większych ilości SDS spowodowało, iż cały glikol propylenowy uległ reakcji w kierunku produktów. Stopień przemiany $\alpha_{GP} = 1$

uzyskano po trzech i jednej godzinie prowadzenia reakcji w obecności odpowiednio 0,025 i 0,05 mola tego związku powierzchniowo czynnego (rys. 10).



Rys. 10. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stopień przereagowania glikolu propylenowego (α_{GP}). GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

Wprowadzenie do układu reakcji surfaktantu niejonowego nie wpłynęło na stopień przereagowania substratów w tak znaczącym stopniu, jak wprowadzenie SDS.

Obecność PEG w mieszaninie reakcyjnej pozwoliła osiągnąć stopnie przemiany kwasu dodekanowego wynoszące nie więcej niż 0,67 (tabela 6).

Po pierwszej godzinie trwania procesu stopnie przereagowania kwasu dodekanowego wynosiły od 0,25 do 0,28, w zależności od ilości PEG w mieszaninie reakcyjnej. Największy stopień przereagowania, wynoszący 0,67 osiągnięto w obecności w układzie 0,001 mola surfaktantu niejonowego, po 6 godzinach trwania reakcji. Najmniejszy α_{KT} , wynoszący 0,62 otrzymano, kiedy udział molowy surfaktantu niejonowego w układzie wynosił 0,025, po 6 godzinach od momentu rozpoczęcia procesu.

Tabela 6. Wpływ obecności surfaktantu niejonowego (PEG) na stopień przemiany kwasu dodekanowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji

Czas reakcji [h]	Udział molowy PEG				
	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05
	Stopień przemiany kwasu dodekanowego (α_{KT})				
1	0,26	0,28	0,27	0,26	0,25
2	0,40	0,39	0,39	0,40	0,43
3	0,50	0,49	0,49	0,47	0,50
4	0,57	0,55	0,55	0,53	0,57
5	0,63	0,60	0,61	0,58	0,61
6	0,67	0,66	0,64	0,62	0,65

Jak wynika z tabeli 7, zawartość glikolu propylenowego również zależała od zawartości PEG w mieszaninie reakcyjnej. Wpływ ten jest jednak znacząco mniejszy, niż w przypadku procesów prowadzonych w obecności surfaktantu anionowego. Niemniej jednak zauważono, iż wraz ze wzrostem koncentracji surfaktantu niejonowego w układzie, maksymalne wartości stopnia przemiany GP (α_{GP}) wzrastały kolejno od wartości 0,52 do 0,67, kiedy zastosowano najmniejszy (0,001 mola) i największy (0,05 mola) udział molowy PEG.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można wysnuć wniosek, iż zarówno SDS, jak i surfaktant niejonowy działają, w momencie rozpoczęcia reakcji, jak emulgator. Napiecie międzyfazowe na granicy faz KT/GP zmniejsza się, następuje rozwinięcie powierzchni kontaktu i reakcja przebiega szybciej. Podobne zjawisko zaobserwowano m.in. w trakcie reakcji estryfikacji glicerolu kwasami tłuszczowymi w obecności karboksylanów cynku [40].

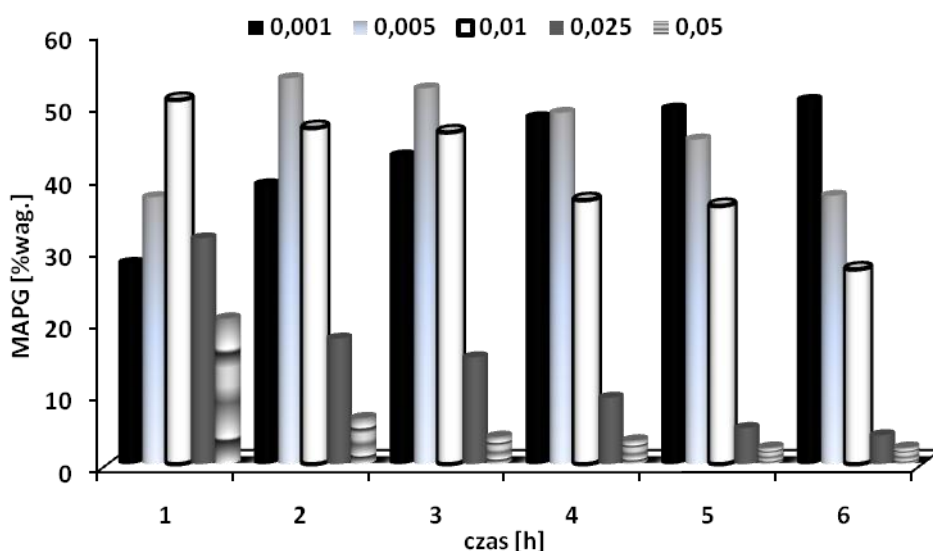
Tabela 7. Wpływ obecności surfaktantu niejonowego (PEG) na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji

Czas reakcji [h]	Udział molowy PEG				
	0,001	0,005	0,01	0,025	0,05
	Stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP})				
1	0,30	0,32	0,24	0,28	0,20
2	0,37	0,45	0,27	0,32	0,28
3	0,37	0,49	0,42	0,40	0,40
4	0,39	0,50	0,50	0,42	0,54
5	0,40	0,51	0,54	0,45	0,66
6	0,52	0,53	0,57	0,50	0,67

Rodzaj i stężenie surfaktantu wywarły także wpływ na ilość powstających monoestrów glikolu propylenowego.

W przypadku reakcji realizowanych w obecności surfaktantu anionowego, wraz ze zwiększaniem koncentracji tego surfaktantu w układzie od 0,001 do 0,005 mola, ilość MAPG w mieszaninie reakcyjnej również ulegała zwiększeniu (rys. 11). Zastosowanie SDS w ilości 0,001 mola umożliwiło uzyskanie produktu o zawartości 50,5 %wag. MAPG po 6 godzinach trwania procesu. Odpowiadało to stopniom przereagowania KT i GP równym 0,72 i 0,66. Prawdopodobne jest, iż dalsze prowadzenie reakcji spowodowałoby zwiększenie koncentracji monopochodnych GP w produkcie. W wyniku reakcji w obecności 0,005 mola dodecylosiarczanu sodu otrzymano preparat zawierający 53,5 %wag. MAPG, ale po 2 godzinach reakcji. Kontynuowanie procesu skutkowało obniżeniem zawartości MAPG w układzie na korzyść powstających diestrów GP. Widać zatem, iż zwiększanie udziału molowego SDS w układzie spowodowało nie tylko wzrost zawartości MAPG w produkcie, ale wpłynęło także na skrócenie czasu niezbędnego do uzyskania produktów z maksymalną ich ilością. Przy udziale molowym SDS równym 0,01 mola produkt o zawartości MAPG przekraczającej 50 %wag. uzyskano już po pierwszych 60 minutach estryfikacji.

Zastosowanie SDS w ilości 0,025 i 0,05 mola ewidentnie wpłynęło na postęp reakcji estryfikacji. Potwierdzeniem tego są maksymalne bądź prawie maksymalne wartości stopnia przemiany zarówno glikolu propylenowego, jak i kwasu dodekanowego (rys. 9 i 10). Obecność takich ilości SDS w układzie nie przyczyniła się jednak do zwiększenia zawartości MAPG w produkcie. Maksymalne ilości tych pochodnych osiągnęły wartości 31,3 oraz 20,2 %wag. w obecności 0,025 i 0,05 mola SDS, po upływie odpowiednio 30 minut i 1 godziny reakcji. Po tym czasie proces zachodził w kierunku tworzenia diestrów GP. Ze względu na możliwość wykorzystania uzyskanych preparatów do stabilizacji emulsji, sytuacja taka nie jest korzystna.



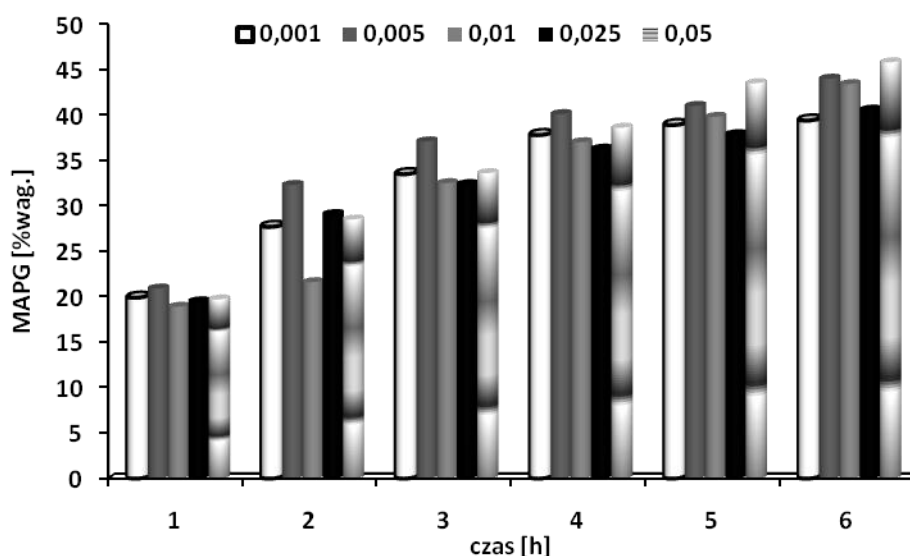
Rys. 11. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stężenie MAPG w mieszaninie reakcyjnej. GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

Badając mikroemulsje zawierające w swym składzie R(+)-limonen (4-izopropenylo-1-metylocykloheksen), oksyetylenowane pochodne sorbitanu bądź pochodne sacharozy oraz alkohole takie jak etanol czy butanol, Garti [82] wnioskował, że przemiany strukturalne mikroemulsji z typu W/O w O/W zachodzą w przypadku zastosowania do jej preparowania mieszaniny wody i glikolu propylenowego bądź wody i glicerolu, zamiast wody. Istnieje zatem prawdopodobieństwo, że w badanym układzie (GP/KT/SDS) powstają różne typy mikroemulsji, w zależności od ilości dodecylosiarczanu sodu w środowisku reakcji.

To z kolei może wpływać na wartości uzyskiwanych szybkości reakcji, a co za tym idzie, na ilość powstających MAPG.

Stężenie monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego także wpłynęło na ilość powstających MAPG (rys. 12). Wprowadzenie do układu 0,001 mola PEG pozwoliło uzyskać produkt o zawartości MAPG równej 39,4 %wag. (po 6 godzinach prowadzenia procesu). Rezultatem zwiększenia udziału molowego surfaktantu niejonowego w mieszaninie reakcyjnej do 0,005 i 0,01 mola było zwiększenie stężenia monopochodnych GP w produkcie do wartości odpowiednio 44,0 i 44,4 %wag. Produkt z największą zawartością monoestrów GP (45,8 %wag.) uzyskano przy najwyższym udziale molowym PEG (0,05 mola).

Na podstawie obserwacji przebiegu krzywych przedstawiających zależność zawartości MAPG w układzie od czasu przy różnych stężeniach PEG można przypuszczać, iż dalsze prowadzenie reakcji spowodowałyby zwiększenie zawartości monoestrów GP produkcie.

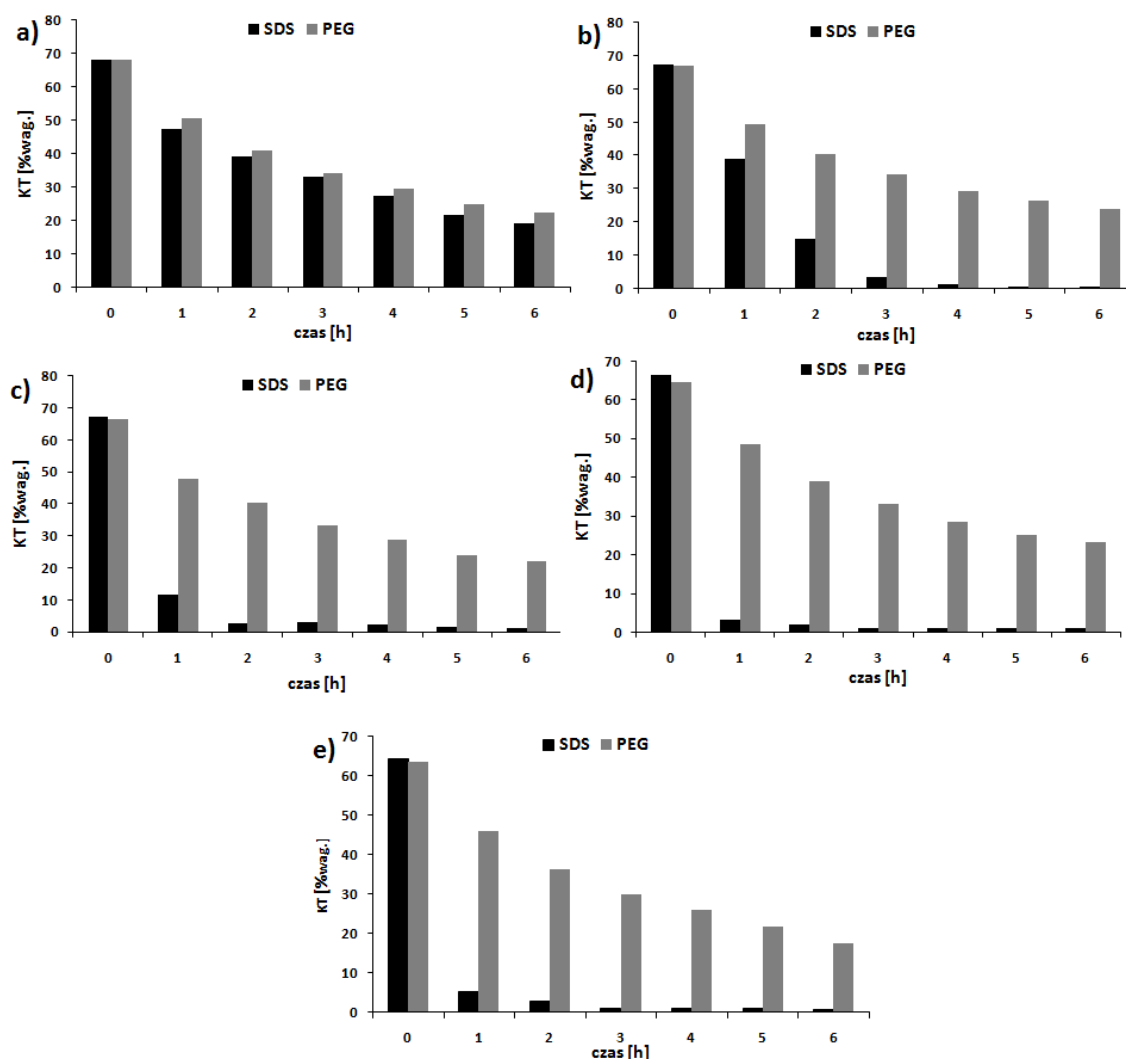


Rys. 12. Wpływ stężenia monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG) na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Udział molowy reagentów: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

Analizując uzyskane dane eksperymentalne, dotyczące zmian zawartości substratów w czasie estryfikacji GP w obecności SDS i PEG zauważyć można, iż nie tylko rodzaj surfaktantu wprowadzonego do układu, ale także jego stężenie

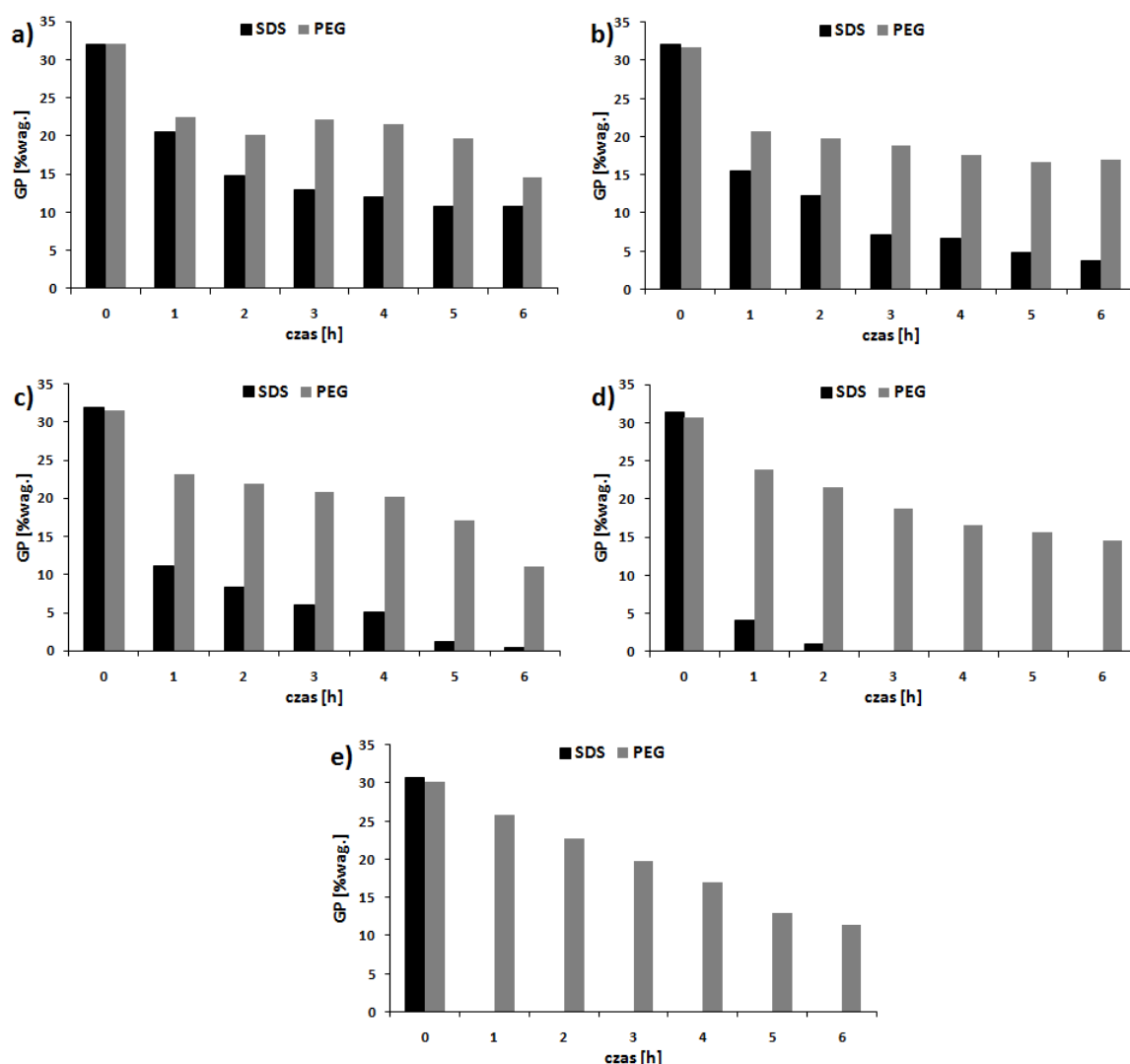
wywarło wpływ na ilość zarówno kwasu dodekanowego (KT, rys. 13), jak i glikolu propylenowego (GP, rys. 14).

Szczególnie wyraźny wpływ koncentracji związku powierzchniowo czynnego na postęp procesu widać w przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej surfaktantu anionowego. Wraz ze zwiększaniem ilości SDS w mieszaninie reakcyjnej szybkość przemiany substratów w produkty zwiększała się w istotny sposób.



Rys. 13. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość kwasów tłuszczowych w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C_{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).

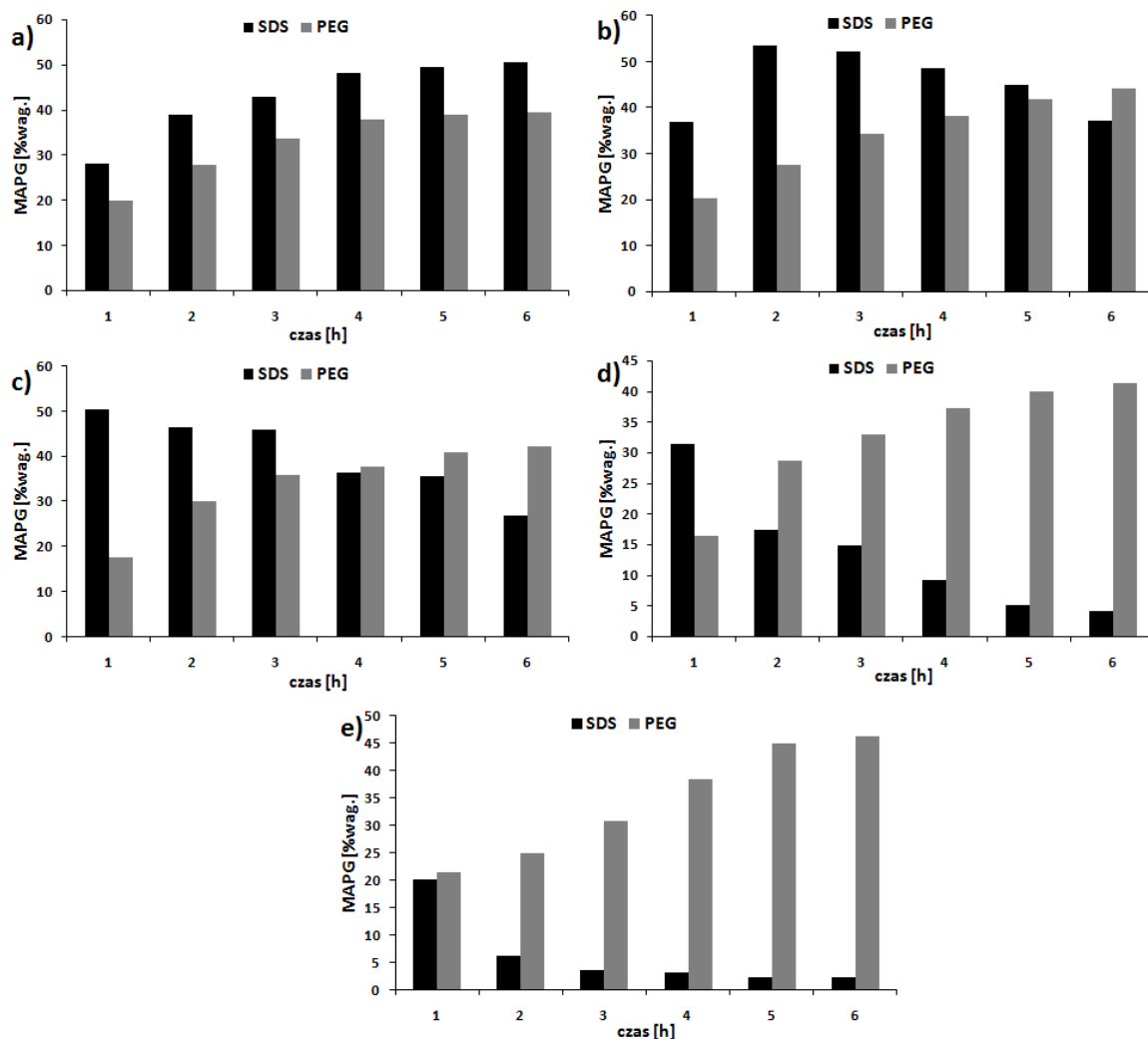
Przykładowo, przy udziale molowym tego surfaktantu w układzie wynoszącym 0,001 mola zawartości KT i GP obniżyły się od początkowych wartości równych odpowiednio 67,8 %wag. i 32,1 %wag., do wartości 19,0 %wag. i 10,8 %wag., po 6 godzinach trwania procesu (rys. 13a i 14a). Zwiększenie udziału molowego SDS w środowisku reakcji do 0,025 spowodowało, iż w mieszaninie reakcyjnej po sześciu godzinach realizowania reakcji pozostało 0,9 %wag. KT (rys. 13d), a glikol propylenowy uległ reakcji w 100 % ($\alpha_{GP} = 1$) już po 3 godzinach prowadzenia procesu (rys. 14d).



Rys. 14. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość GP w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C_{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).

W obecności niejonowego środka powierzchniowo czynnego reakcja przebiegała zdecydowanie wolniej. Uzyskano też mniejsze wartości stopni przemiany kwasu dodekanowego i glikolu propylenowego. Po sześciu godzinach prowadzenia procesu wartości stopni przemiany KT i GP zawierały się w przedziale 0,62 - 0,67 i 0,52 - 0,67, w zależności od ilości PEG w układzie. Odpowiadało to zawartościom KT i GP wynoszącym 23,9 - 21,9 %wag. oraz 15,2 - 10,3 %wag.

Porównując wpływ rodzaju i stężenia surfaktantu wprowadzonego do układu na ilość powstających MAPG (rys. 15) można wysnuć wniosek, iż bardziej korzystne jest prowadzenie procesu w obecności SDS. Przykładowo, realizowanie procesu w obecności 0,001 mola SDS, a zatem przy najmniejszym zastosowanym udziale molowym, pozwoliło uzyskać produkt zawierający 50,5 %wag. MAPG po 6 godzinach procesu. Wprowadzenie do środowiska reakcji analogicznej ilości PEG umożliwiło otrzymanie produktu zawierającego 39,4 %wag. MAPG po takim samym czasie prowadzenia reakcji (rys. 15a). Zwiększenie udziału molowego SDS i PEG do 0,005 mola spowodowało, iż maksymalna ilość MAPG w produktach zwiększyła się do wartości odpowiednio 53,5 i 44,0 %wag. (rys. 15b). W przypadku jednak reakcji realizowanych w obecności SDS produkt o takiej zawartości MAPG uzyskano po 2 h estryfikacji, a w przypadku PEG – po 6 godzinach trwania procesu. Oznacza to, iż wprowadzenie do układu dodecylosiarczanu sodu umożliwiłoby uzyskanie produktów o większej zawartości MAPG w krótszym czasie, niż w przypadku zastosowania surfaktantu niejonowego.



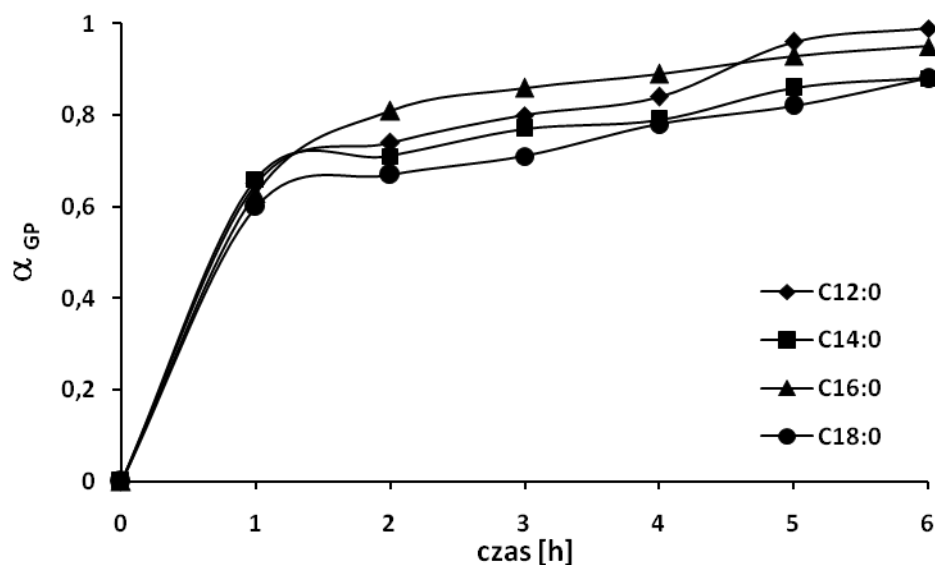
Rys. 15. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C_{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).

3.6.1.2. Określenie wpływu długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na postęp reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów

W celu określenia wpływu długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na postęp reakcji przeprowadzono szereg estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} - C_{18:0} w obecności 0,01 mola SDS i 0,05 mola PEG. Stężenia surfaktantów dobrano eksperymentalnie, biorąc pod uwagę maksymalną ilość MAPG, jaką można uzyskać po możliwie najkrótszym czasie prowadzenia procesu.

Porównując procesy estryfikacji glikolu propylenowego kwasami o różnej długości łańcucha węglowodorowego realizowane w obecności dodecylosiarczanu sodu można zauważyć, iż wartość stopnia przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w początkowej fazie reakcji była zbliżona we wszystkich rozpatrywanych procesach, bez względu na rodzaj stosowanego kwasu tłuszczowego (rys. 16). Dla przykładu, w reakcjach glikolu propylenowego z kwasami, kolejno $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$, stopnie przemiany glikolu propylenowego po pierwszej godzinie prowadzenia procesu wyniosły odpowiednio 0,65; 0,63; 0,63; 0,60.

Badania dowiodły również, że wraz z wydłużeniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego użytego w syntezie, maksymalny stopień przemiany GP zmniejszał się. Wartości α_{GP} po zakończeniu procesu wyniosły 0,99; 0,90, 0,90; 0,88 w obecności w mieszaninie reakcyjnej kwasów o długościach łańcucha wynoszących odpowiednio $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$.

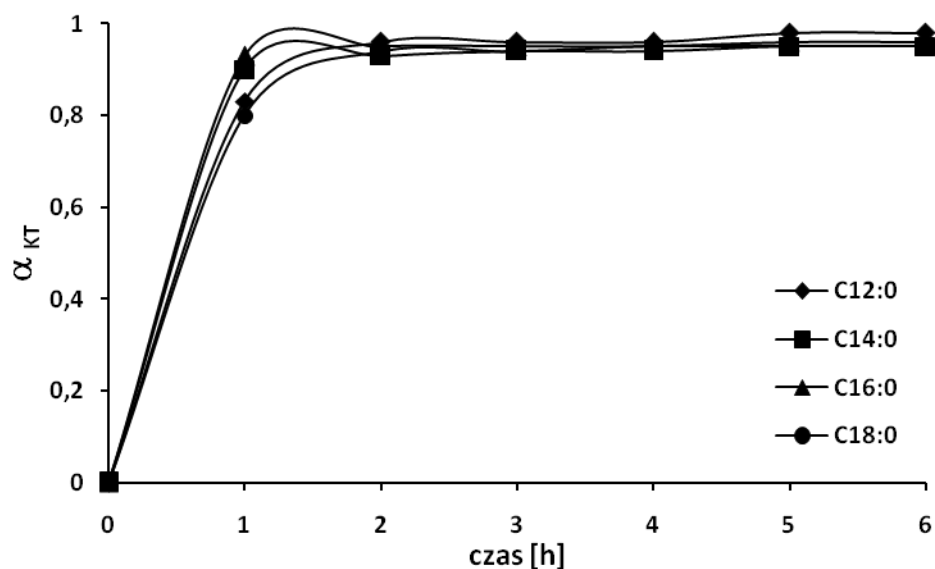


Rys. 16. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego ($C_{12:0}$ – $C_{18:0}$) na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.

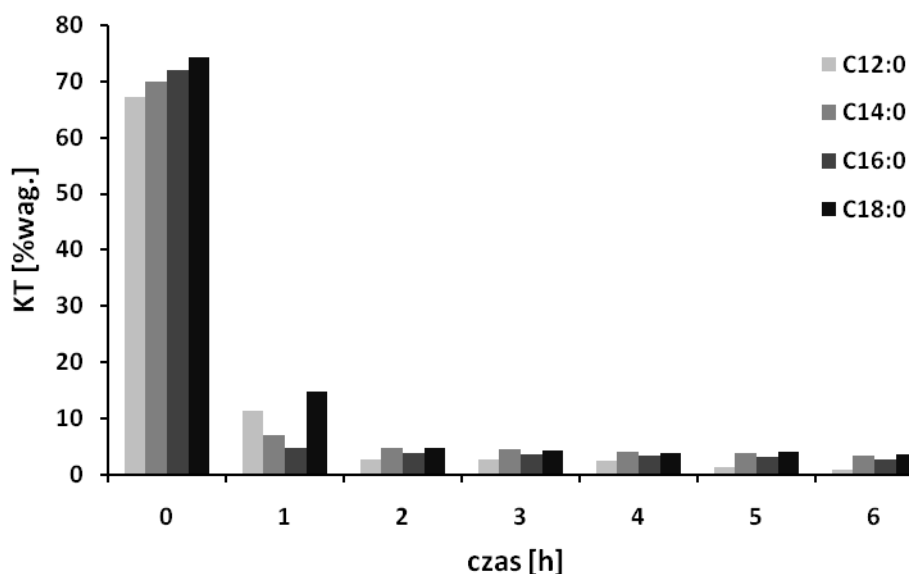
Analizując zmiany stopnia przemiany stosowanych kwasów tłuszczowych w trakcie estryfikacji w obecności SDS nie zauważono bezpośredniej zależności wartości stopnia przemiany KT od długości łańcucha węglowodorowego kwasu (rys. 17).

Przykładowo, w reakcjach glikolu propylenowego z kwasami kolejno C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0} i C_{18:0}, stopnie przemiany odpowiedniego kwasu po pierwszej godzinie prowadzenia procesu wyniosły 0,83; 0,90; 0,93; 0,80.

Po zakończeniu procesu wartości te zwiększyły się do wartości odpowiednio 0,98; 0,95; 0,96 i 0,95. W każdej z analizowanych reakcji nastąpiło więc niemal całkowite przereagowanie odpowiedniego KT, w wyniku którego powstały mono- i dipochodne GP, przy czym konwersji do odpowiednich produktów uległ w największym stopniu kwas dodekanowy ($\alpha_{KT} = 0,98$ po zakończeniu estryfikacji). Zmiany zawartości kwasów tłuszczowych w poszczególnych etapach reakcji przedstawiono także na rys. 18.



Rys. 17. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.



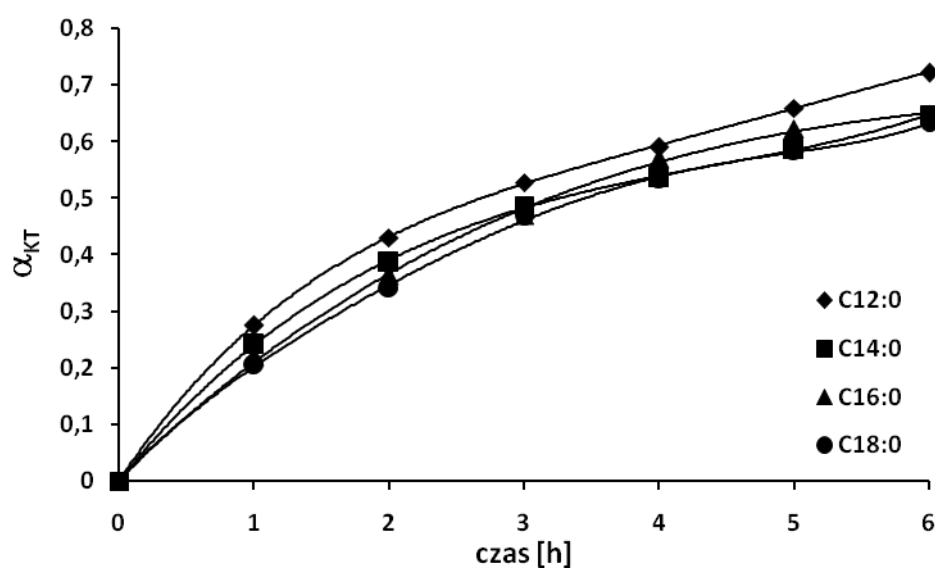
Rys. 18. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość kwasów tłuszczowych (KT) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.

W przypadku estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ prowadzonej w obecności surfaktantu niejonowego nie zaobserwowano jednoznacznej zależności stopnia przereagowania glikolu propylenowego - α_{GP} od długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego użytego do syntezy emulgatora (tabela 8). Przykładowo, po pierwszej godzinie od momentu rozpoczęcia syntezy, wartości α_{GP} wyniosły 0,15; 0,05; 0,22 i 0,04 dla reakcji przebiegających z użyciem kwasów tłuszczowych o długości łańcucha węglowodorowego odpowiednio $C_{12:0}$, $C_{14:0}$, $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$. Wartości maksymalnych stopni przemiany GP zawierały się w przedziale od 0,58 do 0,65, w zależności od budowy kwasu tłuszczowego wprowadzonego do środowiska reakcji i zostały osiągnięte po sześciu godzinach trwania syntezy.

W przypadku analizy zawartości kwasów tłuszczowych w mieszaninie reakcyjnej stwierdzono, że stopień przemiany KT (α_{KT}) maleje wraz z wydłużeniem długości łańcucha kwasu (rys. 19). Przykładowo, po 3 godzinach prowadzenia estryfikacji wartość α_{KT} zmniejszała się w szeregu $C_{12} \rightarrow C_{14} \rightarrow C_{16} \rightarrow C_{18}$ w kolejności 0,53; 0,48; 0,47 i 0,46. Po zakończeniu procesu osiągnięto stopnie przemiany kwasu tłuszczowego równe 0,72; 0,65; 0,65 i 0,63 dla reakcji prowadzonych z użyciem kwasów, kolejno dodekanowego ($C_{12:0}$), tetradekanowego ($C_{14:0}$), heksadekanowego ($C_{16:0}$) i oktadekanowego ($C_{18:0}$).

Tabela 8. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP w obecności PEG

Czas reakcji [h]	Kwas tłuszczowy			
	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}
	Stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP})			
1	0,15	0,05	0,22	0,04
2	0,25	0,20	0,25	0,11
3	0,34	0,28	0,45	0,37
4	0,44	0,52	0,54	0,46
5	0,57	0,57	0,59	0,59
6	0,62	0,58	0,61	0,65

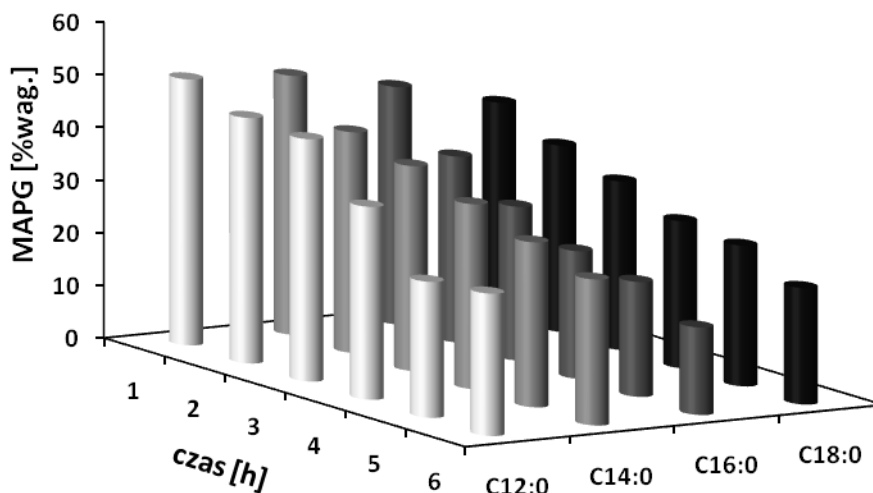


Rys. 19. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności PEG.

Budowa kwasu tłuszczowego wywarła wpływ także na ilość MAPG w mieszaninie reakcyjnej w trakcie estryfikacji zarówno w obecności SDS, jak i PEG.

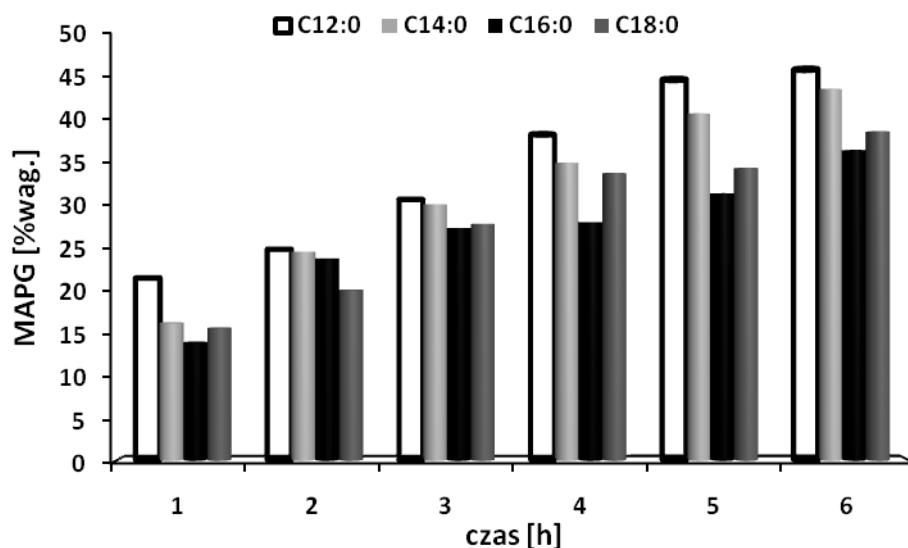
W przypadku procesów realizowanych z użyciem SDS, wraz ze zwiększaniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego, zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej zmniejszała się (rys. 20).

Przykładowo, po pierwszej godzinie estryfikacji GP kwasami C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0} i C_{18:0}, stężenie monoestrów GP w układzie wynosiło odpowiednio 50,5; 49,2; 45,1 oraz 40,1 %wag. Dalsze prowadzenie reakcji powodowało spadek zawartości MAPG w produkcie w każdym z omawianych przypadków.



Rys. 20. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.

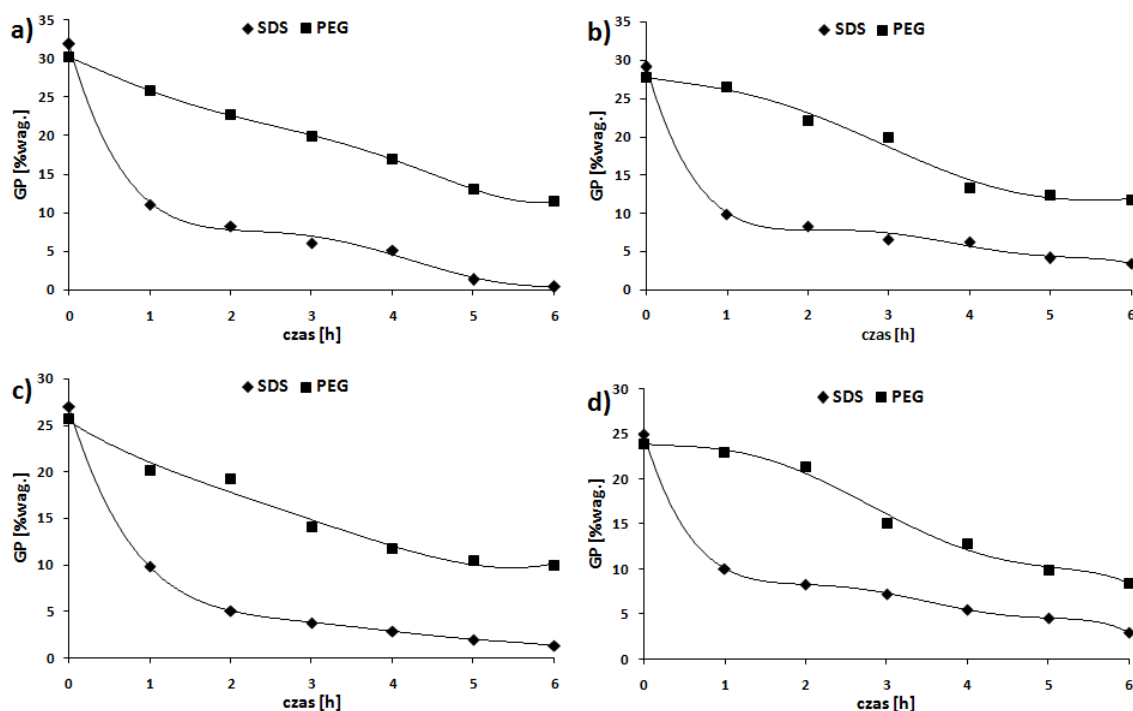
W przypadku estryfikacji GP w obecności PEG ilość monopochodnych glikolu propylenowego w układzie również zmniejszała się wraz z wydłużaniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego, ale od C_{12:0} do C_{16:0} (rys. 21). Po pierwszej godzinie prowadzenia procesu zawartości MAPG wynosiły odpowiednio 21,5; 16,2 i 13,9 %wag. i osiągnęły wartości równe 46,2; 43,8 i 36,6 %wag. po zakończeniu procesu. W wyniku estryfikacji GP kwasem stearynowym (C_{18:0}) otrzymano produkt zawierający 15,6 i 38,8 %wag. monopochodnych glikolu propylenowego po odpowiednio godzinie i sześciu godzinach reakcji.



Rys. 21. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w trakcie reakcji estryfikacji w obecności PEG.

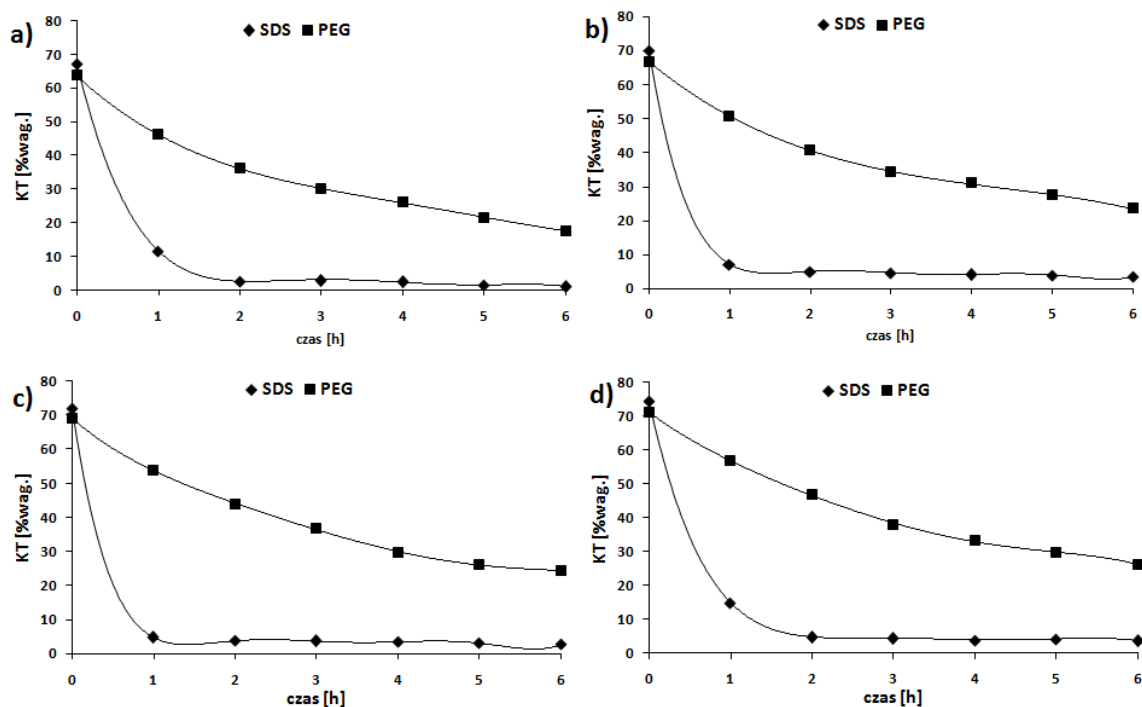
Jak już wcześniej wspomniano, w celu określenia wpływu budowy kwasu tłuszczowego na postęp reakcji estryfikacji GP, stężenie surfaktantu wprowadzanego do układu dobierano w taki sposób, aby w efekcie otrzymać produkt zawierający możliwie największą ilość monoestrów glikolu propylenowego. Z tego powodu procesy estryfikacji glikolu propylenowego kwasami $C_{12:0}$ – $C_{18:0}$ realizowano w obecności 0,01 mola SDS i 0,05 mola PEG. Utrudnia to możliwość porównania wpływu rodzaju kwasu tłuszczowego użytego do syntezy w zależności zarówno od rodzaju, jak i stężenia surfaktantu wprowadzonego do układu.

Niemniej jednak zauważyć można, że w przypadku reakcji prowadzonych z udziałem SDS, wraz z wydłużeniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego użytego w syntezie, ilość GP [%wag.] w produkcie wzrasta (rys. 22). Oznacza to oczywiście spadek maksymalnego stopnia przemiany GP w szeregu $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$. Analiza zawartości GP w poszczególnych etapach estryfikacji w obecności PEG nie wykazała jednoznacznej zależności ilości glikolu propylenowego od budowy kwasu tłuszczowego.



Rys. 22. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d).

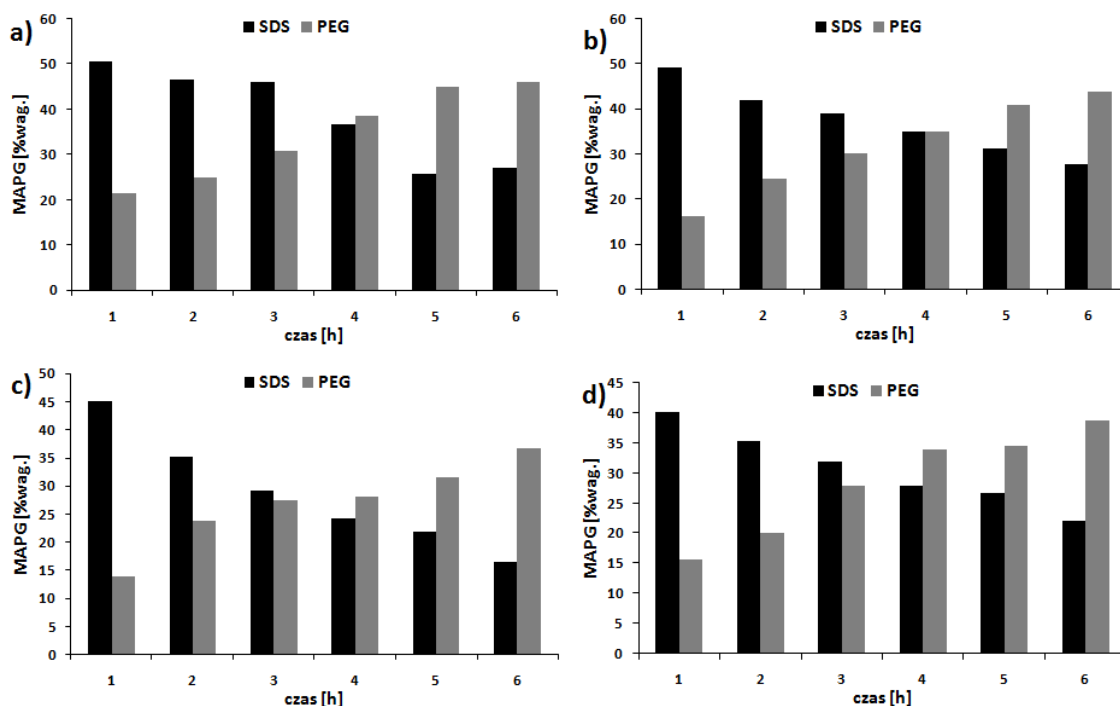
Analiza zawartości kwasów tłuszczowych wykazała z kolei, iż w przypadku reakcji estryfikacji realizowanej w obecności SDS nie da się określić bezpośredniego wpływu długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość odpowiedniego kwasu w produkcie (rys. 23). W przypadku zastosowania w reakcji surfaktantu niejonowego, zawartość KT w produkcie zwiększa się wraz z wydłużeniem długości łańcucha kwasu tłuszczowego. Wartościom stopni przemiany odpowiednich KT (α_{KT} kolejno C_{12:0}; C_{14:0}; C_{16:0} i C_{18:0}) wynoszącym 0,72; 0,65; 0,65 i 0,63 odpowiadają ilości tych kwasów równe 17,7; 23,5; 24,4 i 26,2 %wag.



Rys. 23. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość KT w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d).

Porównując wpływ budowy kwasu tłuszczowego na ilość MAPG w mieszaninie reakcyjnej zauważyć można, iż wydłużenie długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego powodowało spadek ilości MAPG w układzie (rys. 24). Taką zależność zaobserwowano w przypadku zarówno estryfikacji w obecności surfaktantu anionowego, jak i niejonowego.

Warto podkreślić, iż wprowadzenie do układu SDS w ilości 0,01 mola pozwoliło uzyskać produkty zawierające maksymalnie (w zależności od budowy KT) od 40,1 do 50,5 %wag. MAPG. Zastosowanie surfaktantu niejonowego umożliwiło otrzymanie preparatów o najwyższej zawartości MAPG, zależnej od rodzaju kwasu tłuszczowego, wynoszącej od 36,6 do 46,2 %wag. Aby jednak uzyskać produkty o takich zawartościach MAPG, należało zastosować PEG w ilości pięciokrotnie większej, niż ilość SDS, a czas reakcji był zdecydowanie dłuższy, niż czas reakcji realizowanej w obecności dodecylsulfianu sodu.



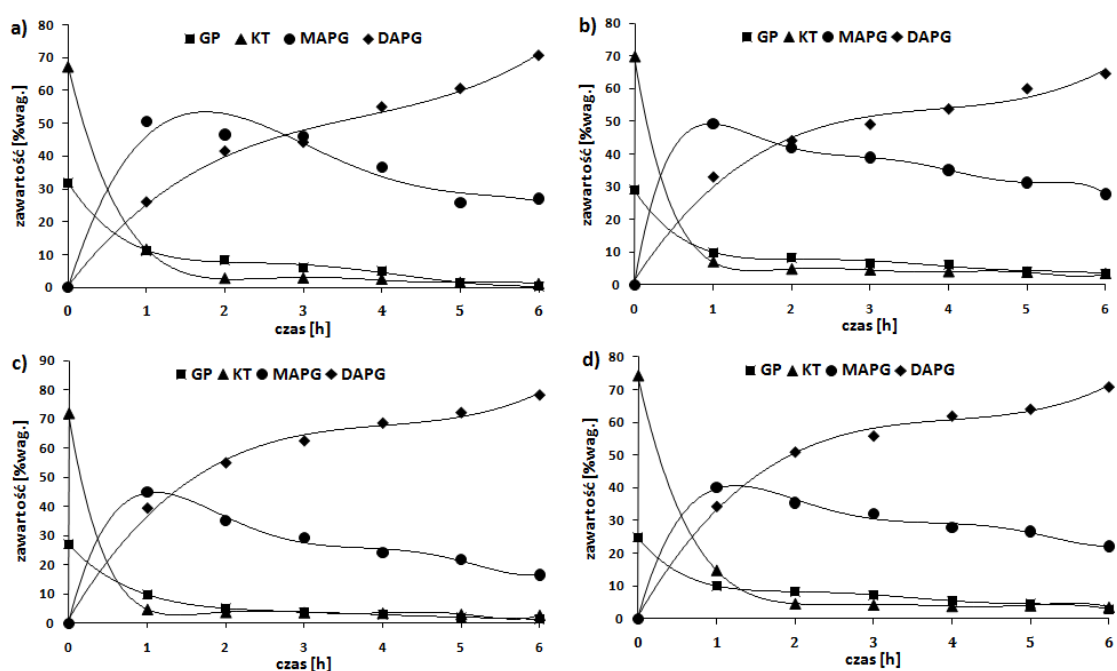
Rys. 24. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d).

3.6.2. Kinetyka reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} - C_{18:0} w obecności związków powierzchniowo czynnych

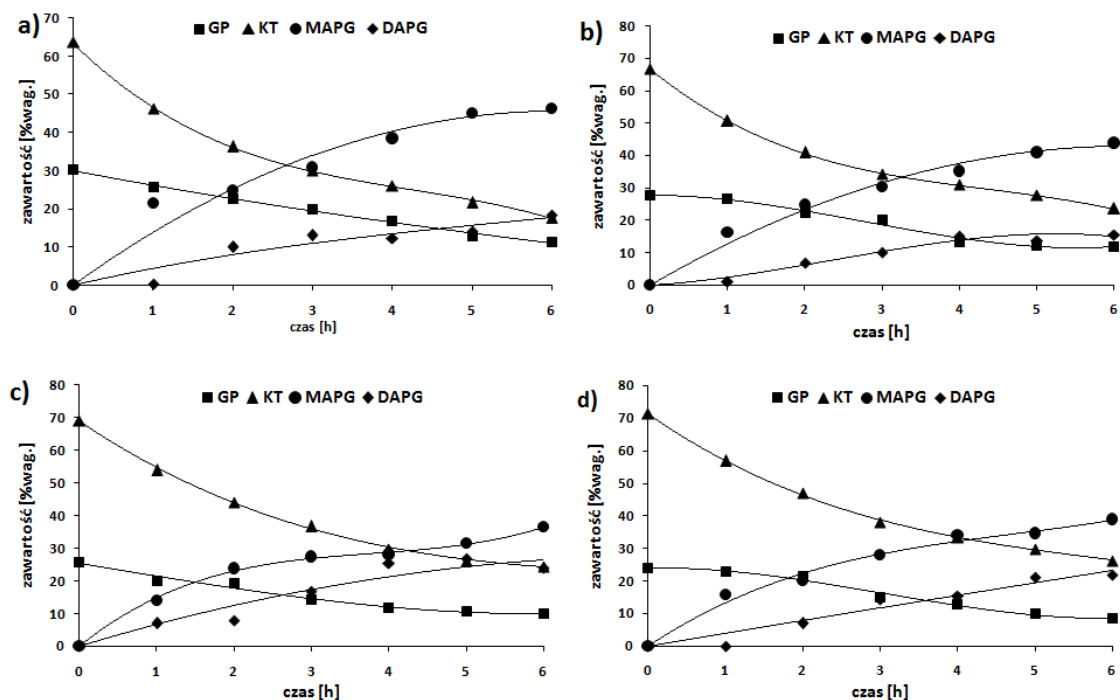
Obserwując krzywe przedstawiające zmiany zawartości substratów (GP i kwasów tłuszczowych) w mieszaninie reakcyjnej w trakcie estryfikacji zauważyć można, że ich stężenie maleje wykładniczo w czasie. Zawartość MAPG rośnie do pewnego momentu, osiąga maksimum po czym spada. Dalsze prowadzenie estryfikacji powoduje wzrost zawartości DAPG, zatem monoestry glikolu propylenowego są tylko produktem przejściowym. Stężenie DAPG w trakcie estryfikacji rośnie aż do momentu zakończenia procesu (rys. 25 i 26). Na podstawie zaprezentowanego wcześniej schematu reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi (rys. 2) oraz na podstawie zmian zawartości substratów i produktów przyjąć można zatem, iż podobnie jak estryfikacja w obecności karboksylanów, reakcje realizowane w obecności SDS i PEG są reakcjami następczymi pierwszego rzędu. Woda powstająca w trakcie estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi, która mogłaby być przyczyną hydrolizy wiązań estrowych

powstałych MAPG, jest usuwana z układu poprzez zastosowanie obniżonego ciśnienia. W związku z powyższym można założyć, iż reakcja przebiega w kierunku tworzenia estrów GP.

Zależności kinetyczne estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ w obecności surfaktantów anionowego i niejonowego określono na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej w poszczególnych etapach reakcji. Określono rząd reakcji, wyznaczono stałe szybkości tworzenia mono- i diestrów GP (odpowiednio k_1 i k_2), maksymalną zawartość MAPG ($MAPG_{max}$) oraz czas, po którym można uzyskać produkt z maksymalną zawartością monoestrów GP (t_{max}).



Rys. 25. Zmiany zawartości glikolu propylenowego (GP), kwasu tłuszczowego (KT), monoestrów glikolu propylenowego (MAPG) i diestrów GP (DAPG) w trakcie estryfikacji. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. KT : $C_{12:0}$ (a); $C_{14:0}$ (b); $C_{16:0}$ (c); $C_{18:0}$ (d). Temperatura: 150°C.



Rys. 26. Zmiany zawartości glikolu propylenowego (GP), kwasu tłuszczowego (KT), monoestrów glikolu propylenowego (MAPG) i diestrów GP (DAPG) w trakcie estryfikacji. Udział molowy reagentów: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05. KT : C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d). Temperatura: 150°C.

3.6.2.1. Rząd reakcji estryfikacji

Na podstawie zmian stężenia substratu w czasie reakcji wyznaczono rząd reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności SDS i niejonowego związku powierzchniowo czynnego [13, 15]. W obliczeniach wykorzystano powszechnie stosowane równania opisujące zależności postępu reakcji w funkcji czasu dla reakcji pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu.

Prostoliniowy przebieg, dla kinetyki określonego rzędu, wykazują następujące zależności:

$$\text{reakcja I rzędu: } \ln p = f(t)$$

$$\text{reakcja II rzędu: } 1/p = f(t)$$

$$\text{reakcja III rzędu: } 1/p^2 = f(t)$$

gdzie:

p - postęp reakcji;

t - czas reakcji.

Postęp reakcji estryfikacji dla zmian stężenia glikolu propylenowego (p_{GP}) oblicza się ze wzoru:

$$p_{GP} = \frac{[GP] \times m}{100 \times M_{GP}} \cdot \frac{m_{GP}}{M_{GP}} \quad (13)$$

gdzie:

[GP] - zawartość glikolu propylenowego w czasie „t” reakcji [%];

m - masa mieszaniny reakcyjnej [g];

M_{GP} - masa molowa glikolu propylenowego [g/mol];

m_{GP} - masa glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej [g].

Dla funkcji odpowiadających określonemu rzędowi reakcji wyznacza się współczynniki korelacji prostych. Rząd reakcji opisuje ta prosta, której współczynnik korelacji jest najbliższy jedności.

Na podstawie danych zawartych w tabeli 9 oraz przy założeniu, że rząd reakcji opisuje prosta, której współczynnik korelacji jest najbliższy jedności można przyjąć, iż opisywane reakcje estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ w obecności dodecylosiarczanu sodu i PEG są reakcjami pierwszego rzędu.

Tabela 9. Współczynniki korelacji prostych $\alpha_{GP} = f(t)$ wyznaczonych dla reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami C_{12:0} - C_{18:0} w obecności SDS i PEG

Stosunek molewy reagentów	Rząd reakcji		
	I	II	III
GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01			
130°C	0,990	0,932	0,933
140°C	0,975	0,953	0,950
150°C	0,975	0,884	0,737
160°C	0,972	0,938	0,805
GP : C_{14:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01			
130°C	0,971	0,968	0,941
140°C	0,946	0,938	0,929
150°C	0,986	0,985	0,974
160°C	0,969	0,920	0,857
GP : C_{16:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01			
130°C	0,959	0,838	0,795
140°C	0,966	0,902	0,745
150°C	0,980	0,934	0,744
160°C	0,968	0,869	0,743
GP : C_{18:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01			
130°C	0,953	0,888	0,803
140°C	0,954	0,887	0,786
150°C	0,969	0,878	0,799
160°C	0,945	0,840	0,868
GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,001	0,948	0,843	0,689
GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005	0,999	0,985	0,933
GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,01	0,996	0,982	0,932
GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,025	0,999	0,978	0,931
GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05	0,971	0,939	0,887
GP : C_{14:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05	0,964	0,953	0,932
GP : C_{16:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05	0,981	0,971	0,969
GP : C_{18:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05	0,973	0,956	0,913

3.6.2.2. Stałe kinetyczne procesu estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ – $C_{18:0}$ w obecności SDS i PEG

Opierając się na założeniu, iż estryfikacja glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności SDS i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego przebiega według mechanizmu reakcji następczej pierwszego rzędu, wyznaczono:

- stałe szybkości tworzenia mono- i diestrów GP: k_1 i k_2 ;
- maksymalną zawartość monoestrów możliwą do uzyskania w danej reakcji estryfikacji: $MAPG_{max}$;
- czas, po jakim można otrzymać produkt z maksymalną ilością MAPG: t_{max} .

Wartości stałych szybkości k_1 i k_2 oraz wartości $MAPG_{max}$ i t_{max} zamieszczono w tabelach 10-13.

W obliczeniach posłużono się równaniami opisanymi w pkt. 2.3.

Jak wynika z tabeli 10, wraz ze zwiększaniem stężenia SDS w układzie, wartości szybkości reakcji zarówno tworzenia mono- (k_1) jak i diestrów (k_2) glikolu propylenowego zwiększały się. Zwiększenie udziału molowego SDS z 0,001 do 0,01 spowodowało podwyższenie wartości k_1 od $7,9 \times 10^{-5}$ do $19,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a wartości stałej k_2 od $5,0 \times 10^{-5}$ do $9,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Przy maksymalnym udziale molowym SDS (0,05 mola) stałe szybkości tworzenia MAPG i DAPG osiągnęły wartości odpowiednio $87,3 \times 10^{-5}$ i $108,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, zatem były prawie 11 i 22 razy większe, niż w obecności 0,001 mola SDS.

Zawartość dodecylosiarczanu sodu wpływała nie tylko na wartości stałych szybkości, ale także na maksymalną zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej oraz czas potrzebny do osiągnięcia $MAPG_{max}$. Przykładowo, gdy udział SDS w środowisku reakcji wynosił 0,001 mola, maksymalne stężenie monoacylopropylenoglikoli równe 47,2 %wag. osiągnięto po upływie 4,4 h godziny od momentu rozpoczęcia reakcji. Z kolei przy zawartości tego surfaktantu wynoszącej 0,01 mola uzyskano produkt zawierający 54,3 %wag. MAPG, już po 1,9 h prowadzenia procesu (tabela 10). Wprowadzenie do układu 0,05 mola SDS pozwoliło uzyskać produkt o maksymalnej koncentracji

monoacylopropylenoglikoli po 18 minutach estryfikacji (0,3 h). Wartość $MAPG_{max}$ obniżyła się jednak do 34,7 %wag.

Wraz ze zwiększaniem zawartości SDS w układzie, stosunek k_1/k_2 wskazujący preferowany kierunek reakcji rośnie do osiągnięcia maksimum, a potem znowu maleje (tabela 10). Maksimum osiągane jest przy udziale molowym SDS równym 0,01. Produkt uzyskany w obecności takiej ilości surfaktantu anionowego charakteryzuje się najwyższą zawartością MAPG. Udział molowy reagentów wynoszący GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01 można więc uznać za optymalny w danych warunkach prowadzenia procesu (KT – C_{12:0}, t = 150°C).

Tabela 10. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym w obecności dodecylosiarczanu sodu. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05. T = 150°C

Stałe szybkości reakcji		MAPG _{max} [%]	t _{max} [h]	k ₁ /k ₂
k ₁ x 10 ⁵ [s ⁻¹]	k ₂ x 10 ⁵ [s ⁻¹]			
GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001				
7,9	5,0	47,2	4,4	1,6
GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,005				
13,9	7,2	52,8	2,7	1,9
GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01				
19,9	9,8	54,3	1,9	2,0
GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,025				
78,1	51,3	48,2	0,4	1,5
GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,05				
87,3	108,3	34,7	0,3	0,8

W przypadku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności PEG, wraz ze zwiększaniem zawartości tego surfaktantu w układzie stwierdzono wzrost wartości stałych szybkości tworzenia zarówno MAPG (k₁), jak i DAPG (k₂) (tabela 11), podobnie jak w przypadku reakcji realizowanych w obecności SDS. Najwyższą

wartość stałej k_1 ($5,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) uzyskano stosując największy udział molowy (0,05 mola) PEG w środowisku reakcji. Wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej coraz większych ilości PEG (0,001 do 0,05 mola) wpłynęło także na zwiększenie maksymalnej zawartości MAPG w produkcie, przy jednoczesnym zmniejszeniu wartości t_{\max} . Przykładowo, w obecności 0,001 i 0,05 mola PEG uzyskano produkty zawierające, odpowiednio 42,7 i 44,4 %wag. monoestrów GP po 9 i 6,5 godzinach prowadzenia procesu.

Tabela 11. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym w obecności PEG

Stałe szybkości reakcji		MAPG _{max} [%]	t _{max} [h]	k ₁ /k ₂
k ₁ x 10 ⁵ [s ⁻¹]	k ₂ x 10 ⁵ [s ⁻¹]			
GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,001				
3,2	2,9	42,7	9,0	1,3
GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005				
3,7	2,9	44,8	8,2	1,3
GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,01				
4,0	3,0	44,1	7,7	1,3
GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,025				
4,2	3,4	43,1	7,3	1,2
GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05				
5,2	3,4	44,4	6,5	1,5

Porównując przebieg reakcji estryfikacji GP kwasami o różnej długości łańcucha węglowodorowego w obecności SDS i PEG zauważyć można, iż budowa KT wpłynęła zarówno na wartości stałych szybkości tworzenia MAPG i DAPG, jak i na wartości MAPG_{max} (tabele 12 i 13).

Analizując wartości stałych szybkości estryfikacji prowadzonej z zastosowaniem SDS zaobserwowano, iż wartości k_1 zmniejszały się, przy jednoczesnym zwiększaniu wartości stałej szybkości tworzenia diestrów GP (k_2) w

szeregu C_{12:0} – C_{18:0}. Znalazło to oczywiście odbicie w ilości MAPG w produkcji. Preparat o najwyższej zawartości monoestrów GP (54,3 %wag.) uzyskano w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym (C_{12:0}). Odpowiada to wartościom k₁ i k₂ wynoszącym odpowiednio 19,9x10⁻⁵ i 9,8x10⁻⁵ s⁻¹. Zastosowanie kwasów kolejno tetra-, hekso- i oktadekanowego spowodowało spadek wartości k₁/k₂, czego skutkiem był także spadek zawartości MAPG w produktach (odpowiednio 44,4; 45,4; 40,9 %wag.). Bez względu na typ kwasu zastosowanego w syntezie, czas potrzebny do uzyskania produktu o maksymalnej zawartości MAPG nie zmieniał się i wynosił około 2 h.

Tabela 12. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} w obecności dodecylosiarczanu sodu

Kwas tłuszczowy*	Stałe szybkości reakcji		MAPG _{max}	t _{max}	k ₁ /k ₂
	k ₁ x10 ⁵ [s ⁻¹]	k ₂ x10 ⁵ [s ⁻¹]			
C _{12:0}	19,9	9,8	54,3	1,9	2,0
C _{14:0}	14,3	11,9	44,4	2,0	1,2
C _{16:0}	15,8	12,6	45,4	2,0	1,2
C _{18:0}	13,9	14,1	40,9	2,0	0,9

* Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. T = 150°C

W przypadku procesu prowadzonego w obecności surfaktantu niejonowego najwyższą wartość stałej szybkości tworzenia monoestrów GP (k₁ = 5,2x10⁻⁵ s⁻¹) uzyskano w reakcji GP z kwasem dodekanowym (tabela 13). Wydłużenie długości łańcucha do C_{14:0} spowodowało zmniejszenie wartości k₁ (do wartości 4,3x10⁻⁵ s⁻¹), ale wraz z dalszym zwiększaniem zawartości atomów węgla w cząsteczce kwasu tłuszczowego, wartości k₁ również się zwiększały, przy jednoczesnym zwiększaniu wartości stałej k₂. Zmniejszenie stosunku k₁/k₂ wraz z wydłużaniem łańcucha węglowodorowego KT od C_{12:0} do C_{16:0} skutkowało zmniejszeniem wartości MAPG_{max}. Maksymalne zawartości monoestrów glikolu propylenowego wynosiły: 44,4 %wag. dla kwasu dodekanowego, 41,4 i 40,4 %wag. dla kwasów odpowiednio tetradekanowego i heksadekanowego.

W przypadku użycia kwasu oktadekanowego stosunek k_1/k_2 zwiększył się ($k_1 = 4,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), a co za tym idzie, zwiększyła się również maksymalna zawartość MAPG w produkcie (do 42,9 % wag.).

Tabela 13. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności PEG

Kwas tłuszczowy*	Stałe szybkości reakcji [s ⁻¹]		MAPG _{max}	t _{max}	k ₁ /k ₂
	k ₁ ×10 ⁵	k ₂ ×10 ⁵			
C _{12:0}	5,2	3,4	44,4	6,5	1,5
C _{14:0}	4,3	3,7	41,4	6,9	1,2
C _{16:0}	4,5	4,2	40,4	6,3	1,1
C _{18:0}	4,8	4,1	42,9	6,2	1,2

* Udział molowy reagentów: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05. T = 150°C

Przedstawione powyżej wyniki badań kinetyki procesu estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów pokazują, iż rodzaj i stężenie surfaktantu wywarły istotny wpływ na wartości stałych szybkości reakcji. Zauważyć można, iż reakcja przebiegała zdecydowanie szybciej, kiedy do układu reakcji wprowadzano SDS. Przykładowo, dla procesu estryfikacji GP kwasem dodekanowym, przy udziale molowym SDS i PEG wynoszącym 0,001 mola, wartości stałych szybkości tworzenia MAPG (k_1) wynosiły odpowiednio 7,9 i $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. W obecności dodecylsulfanu sodu reakcja w kierunku tworzenia monoestrów GP zachodziła zatem 2,5 razy szybciej, niż w obecności surfaktantu niejonowego. Wartości stałych szybkości tworzenia DAPG równe były w tym przypadku odpowiednio 5,0 i $2,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Przy maksymalnej zawartości związku powierzchniowo czynnego w mieszaninie reakcyjnej (0,05 mola), szybkość reakcji estryfikacji GP kwasem C_{12:0} realizowanej w obecności SDS była już niemal 17 razy większa (w kierunku tworzenia MAPG) oraz 31,8 razy większa (reakcja MAPG→DAPG), niż w przypadku zastosowania surfaktantu niejonowego. Wartości k_1 wynosiły odpowiednio 87,3 i $5,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a $k_2=108,3$ i $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Otrzymanie produktu charakteryzującego się maksymalną zawartością MAPG wymagało wprowadzenia do układu GP/kwas dodekanowy 0,05 mola PEG oraz 0,01 mola SDS. Wartości $MAPG_{max}$ wynosiły odpowiednio 44,4 oraz 54,3 %wag. Należy więc podkreślić, iż przy pięciokrotnie mniejszym udziale SDS w mieszaninie reakcyjnej, w porównaniu do zawartości PEG w analogicznym układzie, uzyskano produkt zawierający więcej MAPG. Ponadto czas potrzebny do uzyskania preparatów o takiej zawartości monoestrów GP był krótszy w przypadku obecności w układzie dodecylosiarczanu sodu (1,9 i 6,5 h w przypadku reakcji w obecności odpowiednio SDS i PEG).

Analiza wpływu budowy kwasu tłuszczowego na wartości stałych kinetycznych procesu wykazała, iż w przypadku estryfikacji w obecności SDS, wraz z wydłużaniem łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego wartości stałych szybkości k_1 i k_2 odpowiednio zmniejszały się i zwiększały, przy jednoczesnym zmniejszaniu maksymalnej ilości monoestrów GP w produkcie. W przypadku reakcji w obecności PEG nie zaobserwowano jednoznacznej zależności wartości stałych szybkości k_1 i k_2 , wartości $MAPG_{max}$ i t_{max} od budowy KT.

Przypuszcza się, iż w analizowanym układzie reakcji, na powierzchni międzyfazowej GP/KT, występuje zjawisko synergizmu w procesie obniżania napięcia międzyfazowego pomiędzy powstającymi monoestrami glikolu propylenowego, a wprowadzonymi surfaktantami. Napięcie międzyfazowe obniżane jest tym bardziej, im większe jest podobieństwo strukturalne pomiędzy syntetyzowanymi w trakcie reakcji monopochodnymi glikolu propylenowego, a zastosowanymi surfaktantami. Zarówno SDS, jak i PEG wykazują największe analogie w budowie łańcucha węglowodorowego z monoestrami GP i kwasu dodekanowego. W związku z powyższym, estryfikacja GP kwasem dodekanowym przebiega najszybciej.

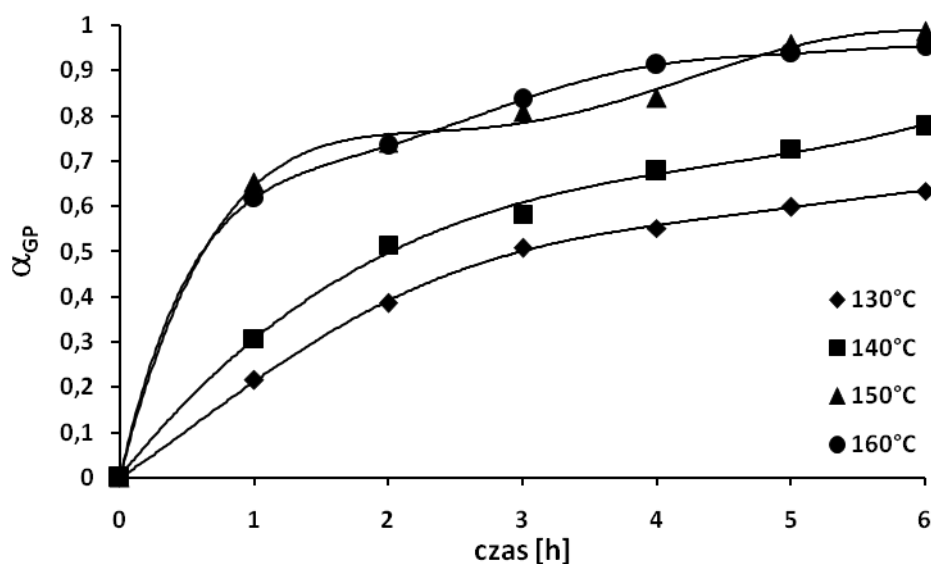
3.6.3. Wpływ temperatury na postępowanie reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności SDS

W celu określenia wpływu temperatury na postępowanie reakcji, estryfikację GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ w obecności SDS prowadzono w temperaturach

130; 140; 150 i 160°C. Stosunek molowy GP : KT wynosił 1,25 : 1,0, a udział molowy surfaktantu - 0,01 mola.

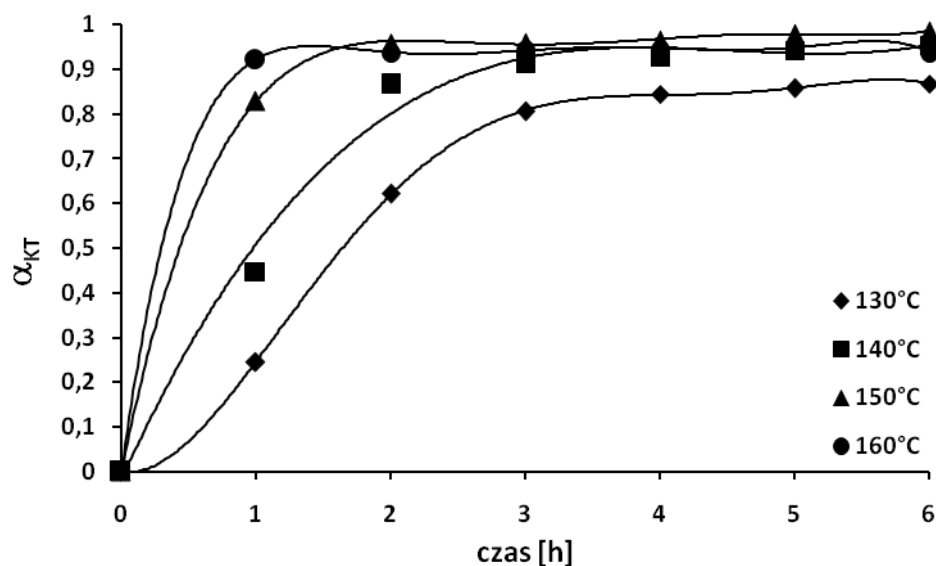
Jak wynika z rys. 27 i 28, wraz ze wzrostem temperatury stopień przereagowania zarówno GP, jak i KT w trakcie estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym również wzrastał.

Prowadzenie reakcji w 130°C sprawiło, iż maksymalny stopień przemiany GP wyniósł 0,63 (rys. 27). Podniesienie temperatury o 20 stopni (do 150°C) spowodowało, iż zawartość GP zmniejszyła się od początkowej wartości równej 31,9 %wag. do 0,4 %wag. ($\alpha_{GP} = 0,99$).



Rys. 27. Wpływ temperatury na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,01 mola SDS.

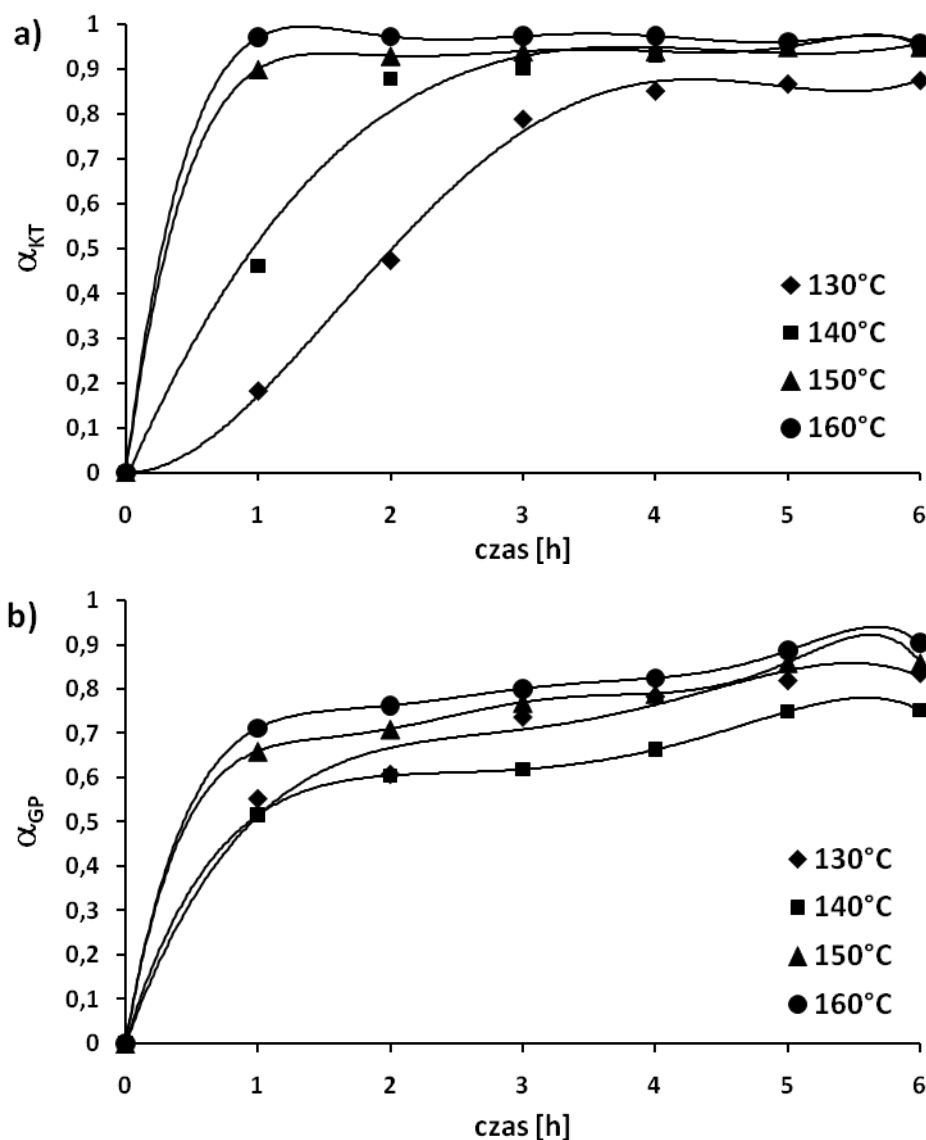
Zwiększenie temperatury reakcji o 10°C (od temperatury 130°C do 140°C) sprawiło, iż wartość α_{KT} zwiększyła się od 0,20 do 0,45 (rys. 28), po pierwszej godzinie od momentu rozpoczęcia reakcji. W temperaturze 160°C, po 60 minutach prowadzenia estryfikacji w mieszaninie reakcyjnej pozostało 5,3 %wag. kwasu dodekanowego, co odpowiada $\alpha_{KT} = 0,93$.



Rys. 28. Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,01 mola SDS.

Podobne zależności stopni przereagowania substratów (GP i KT) od temperatury prowadzenia procesu zaobserwowano w reakcjach prowadzonych z udziałem pozostałych kwasów.

W reakcji glikolu propylenowego z kwasem tetradekanowym, wraz ze zwiększaniem temperatury prowadzenia procesu o 10°C (od temperatury 130°C do 160°C) wartości α_{KT} również wzrastały. Przykładowo, po pierwszej godzinie prowadzenia procesu stopnie przereagowania KT wynosiły odpowiednio 0,18; 0,46; 0,90 i 0,97, a po jego zakończeniu: 0,87; 0,94; 0,95 i 0,96 (rys. 29a). Zmiana temperatury prowadzenia procesu wpłynęła także na zawartość glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej (rys. 29b). Przykładowo, kiedy reakcję realizowano w temperaturze 130°C , po dwóch godzinach reakcji w układzie pozostało 22,9 %wag. GP ($\alpha_{GP} = 0,61$). Podniesienie temperatury reakcji o 20°C skutkowało zmniejszeniem ilości GP w układzie do 8,3 %wag (po dwóch godzinach realizowania procesu), co odpowiada wartości $\alpha_{GP} = 0,71$. Po zakończeniu procesu wartości stopni przereagowania GP wynosiły odpowiednio 0,83 (130°C) i 0,87 (150°C).

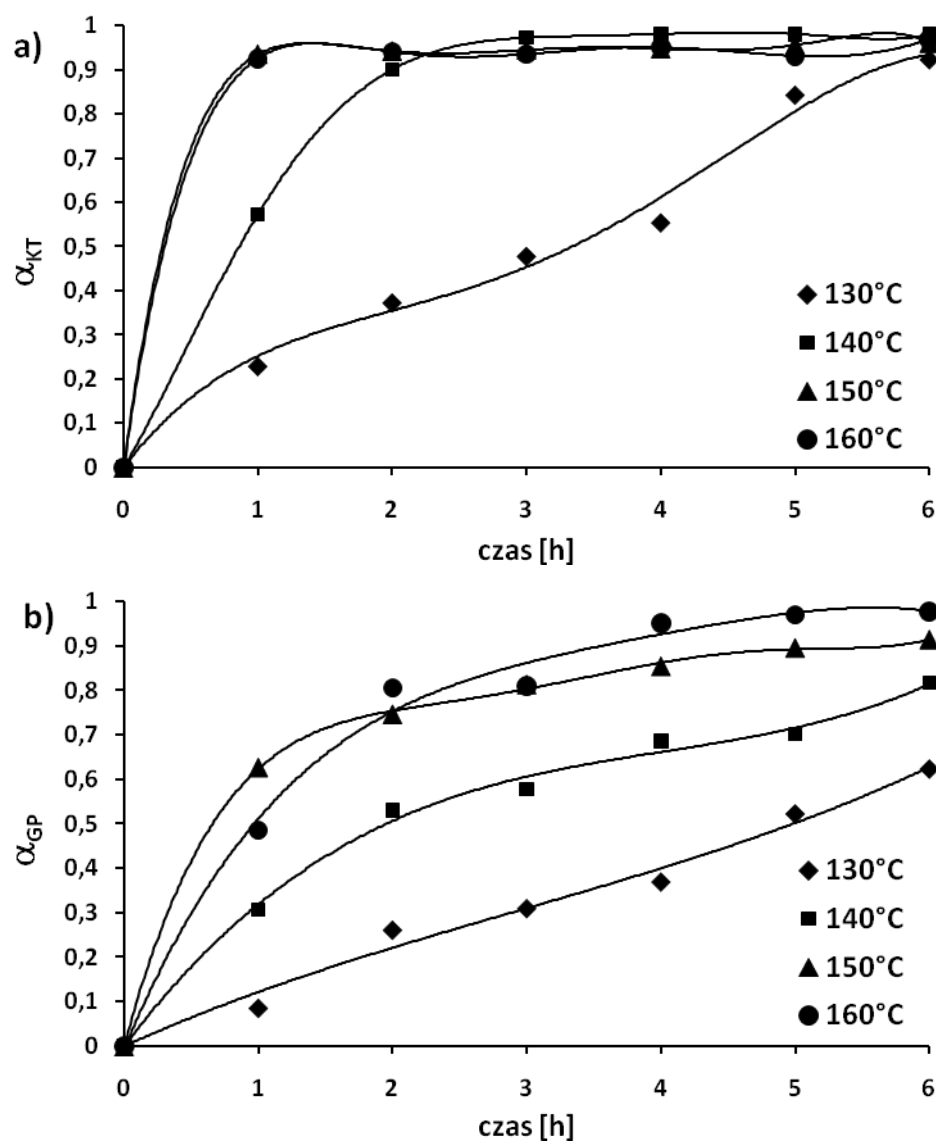


Rys. 29. Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem tetradekanowym w obecności 0,01 mola SDS.

W przypadku reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$ również zaobserwowano wzrost wartości stopni przereagowania kwasu tłuszczowego i GP wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu (rys. 30 i 31).

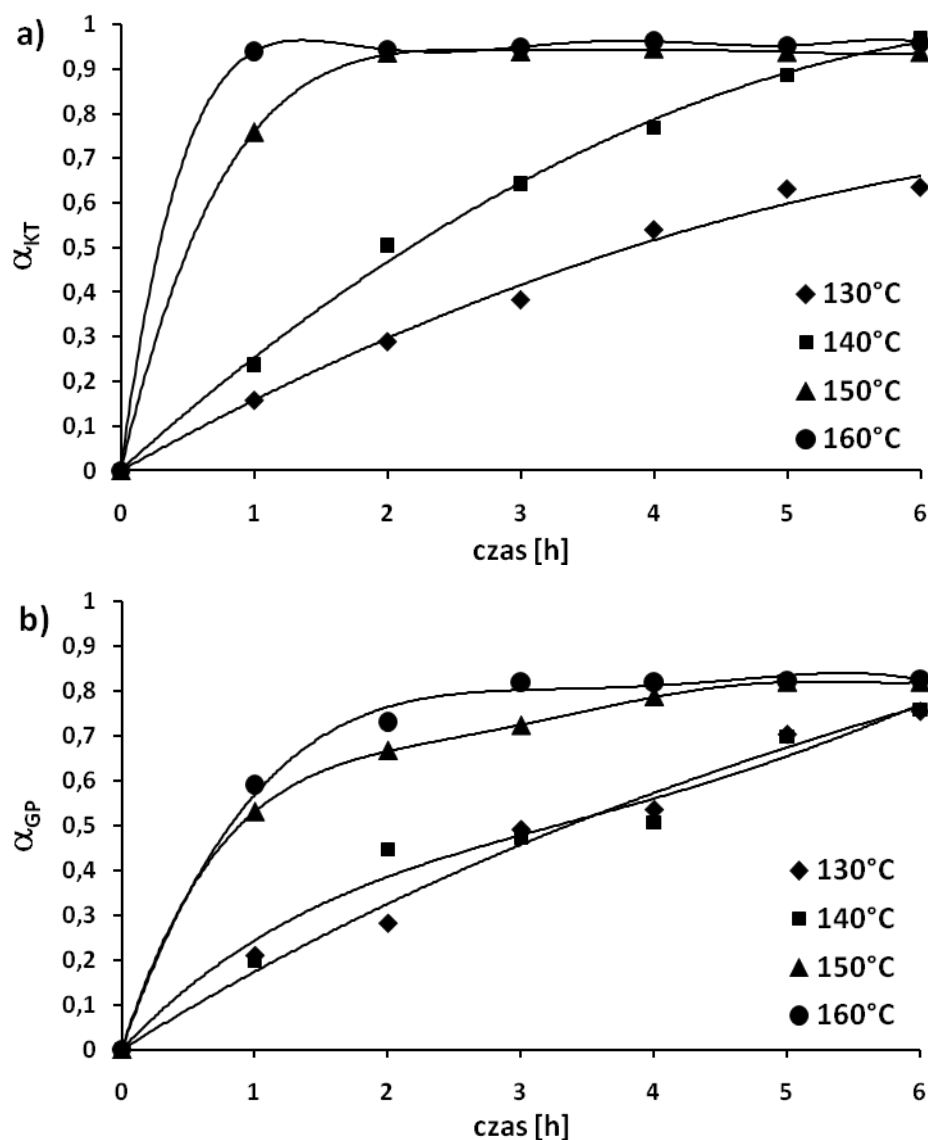
Wpływ temperatury na stopnie przereagowania substratów w reakcji GP z kwasem heksadekanowym widać najwyraźniej po pierwszej godzinie prowadzenia procesu. I tak, zawartość KT zmieniała się w kolejności 55,7; 30,9; 5,4 i 4,7 %wag. (temperatura 130 - 160°C), co odpowiadało stopniom przemiany α_{KT} równym

0,23; 0,57; 0,92 i 0,93 (rys. 30a). Ilość GP w układzie wraz ze wzrostem temperatury (130 – 160°C) zmieniała się w następujący sposób (po pierwszej godzinie realizowania reakcji): 24,5; 18,6; 10,0; 13,8 %wag., co odpowiadało wartościom $\alpha_{GP} = 0,09; 0,31; 0,63$ i $0,49$. Po zakończeniu procesu wartości stopni przereagowania GP wynosiły 0,62; 0,82; 0,91; 0,98 (rys. 30b).



Rys. 30. Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estyfikacji GP kwasem heksadekanowym w obecności 0,01 mola SDS.

Analogiczną zależność ilości substratów od temperatury w mieszaninie reakcyjnej zaobserwowano w reakcji GP z kwasem oktadekanowym (rys. 31). Przykładowo, po pierwszej godzinie prowadzenia procesu i po jego zakończeniu ($t = 130^{\circ}\text{C}$), wartości α_{KT} wynosiły 0,16 i 0,64 (rys. 31a). Podniesienie temperatury reakcji o 20°C spowodowało, że wartości stopni przemiany KT po godzinie i sześciu godzinach od momentu rozpoczęcia reakcji wzrosły i wynosiły 0,64 i 0,94. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększała się także wartość α_{GP} (rys. 31b). Podwyższenie temperatury o 20°C (od 140 do 160°C) skutkowało zwiększeniem wartości stopnia przemiany glikolu propylenowego od wartości 0,19 ($t = 140^{\circ}\text{C}$) do 0,59 ($t = 160^{\circ}\text{C}$) po pierwszej godzinie prowadzenia reakcji oraz od wartości 0,76 ($t = 140^{\circ}\text{C}$) do 0,83 ($t = 160^{\circ}\text{C}$) po sześciu godzinach realizowania procesu.



Rys. 31. Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem oktadecanowym w obecności 0,01 mola SDS.

3.6.3.1. Określenie zależności wartości stałych kinetycznych estryfikacji GP kwasem dodekanowym, realizowanej w obecności dodecylosiarczanu sodu, od temperatury prowadzenia procesu

Analiza wpływu temperatury na wartości stałych kinetycznych procesu wykazała, że bez względu na budowę kwasu zastosowanego w syntezie, wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia reakcji (od 130°C do 160°C) wartości stałych szybkości tworzenia zarówno MAPG (k_1), jak i DAPG (k_2) wzrastały (tabela 14).

W reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym, zwiększenie temperatury o 10°C (130 → 140°C) spowodowało wzrost wartości k_1 z $5,9 \times 10^{-5}$ do $8,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a k_2 z $3,8 \times 10^{-5}$ do $4,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Podniesienie temperatury o kolejne 20°C (do 160°C) skutkowało wzrostem wartości k_1 do $22,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a k_2 do $14,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Stosunek k_1/k_2 wzrastał wraz ze wzrostem temperatury od 130°C do 150°C. Wiązało się to oczywiście ze zwiększaniem wartości MAPG_{max} w układzie wraz ze zwiększaniem temperatury. Najwyższą zawartość MAPG (54,3 %wag.) uzyskano w reakcji prowadzonej w temperaturze 150°C. W 160°C wartość k_1/k_2 zmniejszyła się do wartości 1,5, co równało się obniżeniu wartości MAPG_{max} do 48,3 %wag. Podwyższanie temperatury prowadzenia procesu powodowało, że czas potrzebny do uzyskania produktów o maksymalnej zawartości MAPG zmniejszał się (5,8 h w 130°C i 1,5 h w 160°C).

Jak wynika z tabeli 14, optymalną temperaturą prowadzenia reakcji estryfikacji GP : C_{14:0} : SDS jest temperatura 150°C. W takich warunkach osiągnięto produkt z możliwą do osiągnięcia maksymalną zawartością MAPG (44,4 %wag.), w stosunkowo krótkim czasie (2,0 h). W temperaturach 130 i 140°C uzyskano produkty zawierające więcej MAPG (odpowiednio 51,8 i 49,5 %wag.), ale czas potrzebny do uzyskania emulgatorów o takiej zawartości monoestrów GP był dłuższy (odpowiednio 6,5 i 4,5 h). Wartości stałych szybkości dla reakcji w temperaturze 150°C wynosiły $k_1 = 14,3 \times 10^{-5}$ i $k_2 = 11,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. W temperaturze 160°C wartości k_1 i k_2 zwiększyły się, przy jednoczesnym zmniejszeniu stosunku k_1/k_2 , czego rezultatem było obniżenie maksymalnej koncentracji monoestrów GP w produkcie.

Biorąc po uwagę możliwość osiągnięcia produktu o możliwie maksymalnej zawartości MAPG, optymalną temperaturą prowadzenia estryfikacji GP kwasem C_{16:0} jest, podobnie jak w przypadku estryfikacji GP kwasami dodekanowym i tetradekanowym, temperatura 150°C. W takich warunkach osiągnięto korzystny stosunek stałych szybkości $k_1/k_2 = 1,2$ ($k_1 = 15,8 \times 10^{-5}$ i $k_2 = 12,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), a co za tym idzie stosunkowo wysoką wartość MAPG_{max} (45,4 %wag.). Jak wynika z tabeli 14, produkt o wyższej koncentracji MAPG (54,4 %wag.) w układzie można osiągnąć prowadząc proces w 130°C, jednak wymaga to prowadzenia reakcji przez 9,3 h (w 150°C $t_{\text{max}} = 2,0 \text{ h}$). Dalsze zwiększanie temperatury realizowania procesu

powodowało zwiększenie wartości tworzenia MAPG (k_1), ale ze względu na jednoczesny spadek wartości k_1/k_2 , ilość MAPG w produkcji zmniejszała się.

Synteza emulgatora oktadecylopropylenoglikolowego również przebiegała szybciej wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu, o czym świadczy wzrost wartości stałych szybkości zarówno k_1 , jak i k_2 (tabela 14). Spośród wszystkich omówionych powyżej procesów estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi, zastosowanie kwasu oktadekanowego skutkowało osiągnięciem produktów o najmniejszej zawartości MAPG. Zwiększanie temperatury procesu powodowało, że stosunek k_1/k_2 zmniejszał się, co było jednoznaczne z obniżeniem zawartości MAPG w produkcji. Największą ilość tych monopochoodnych GP (42,9 %wag.) uzyskano prowadząc proces w temperaturze 130°C, przez 5,6 h (tabela 14). Stałe szybkości reakcji wynosiły: $k_1 = 5,2 \times 10^{-5}$ i $k_2 = 4,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Mimo to prowadzenie procesu w 150°C wydaje się być korzystniejsze, bo w wyniku tej reakcji uzyskuje się produkt o zawartości 40,9 %wag. (a więc tylko o 2,0 %wag mniej, niż w temperaturze 140°C) po 2 h reakcji.

Podobny wpływ zależności wartości stałych kinetycznych zaobserwowano dla reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi prowadzonych w obecności karboksylanów cynku [15]. Również w przypadku tych reakcji odnotowano wzrost wartości k_1 i k_2 wraz ze wzrostem temperatury. W przeciwieństwie jednak do reakcji prowadzonych w obecności SDS, maksymalna ilość MAPG (54,5 – 56,7 %wag.) w produkcji tylko w nieznacznym stopniu zależała od temperatury. Podobnie natomiast temperatura reakcji wpływała na wartość t_{\max} . W przypadku reakcji realizowanych w obecności karboksylanów zwiększenie temperatury procesu powodowało zmniejszenie wartości t_{\max} , a więc analogicznie jak w przypadku estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi przebiegających z udziałem SDS.

Tabela 14. Wpływ temperatury na wartość stałych szybkości reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} w obecności dodecylosiarczanu sodu. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.

Kwas tłuszczowy	Temperatura [°C]	Stałe szybkości reakcji		MAPG _{max}	t _{max}	k ₁ /k ₂
		k ₁ ×10 ⁵ [s ⁻¹]	k ₂ ×10 ⁵ [s ⁻¹]			
C _{12:0}	130	5,9	3,8	48,6	5,8	1,6
	140	8,5	4,8	51,3	4,3	1,8
	150	19,9	9,8	54,3	1,9	2,0
	160	22,3	14,7	48,3	1,5	1,5
C _{14:0}	130	5,6	3,2	51,8	6,5	1,7
	140	7,7	4,9	49,5	4,5	1,6
	150	14,3	11,9	44,4	2,0	1,2
	160	21,6	19,0	42,7	1,4	1,1
C _{16:0}	130	4,0	2,1	54,4	9,3	1,9
	140	8,2	7,9	41,5	3,4	1,0
	150	15,8	12,6	45,4	2,0	1,2
	160	18,9	18,1	41,7	1,5	1,0
C _{18:0}	130	5,2	4,8	42,9	5,6	1,1
	140	6,3	5,9	42,6	4,6	1,1
	150	13,9	14,1	40,9	2,0	0,9
	160	16,5	23,3	34,4	1,1	0,7

3.6.3.2. Energia aktywacji tworzenia monoestrów GP

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury można opisać równaniem Arrheniusa:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

gdzie:

- k - stała szybkości reakcji [1/h];
- E - energia aktywacji [J/mol];
- R - stała gazowa [J/mol K];
- T - temperatura [K];
- lnA - stała całkowania.

W przypadku odchyień od powyższego równania stosuje się różniczkową postać równania Arrheniusa, różniczkując znaną eksperymentalnie wartość lnk od temperatury:

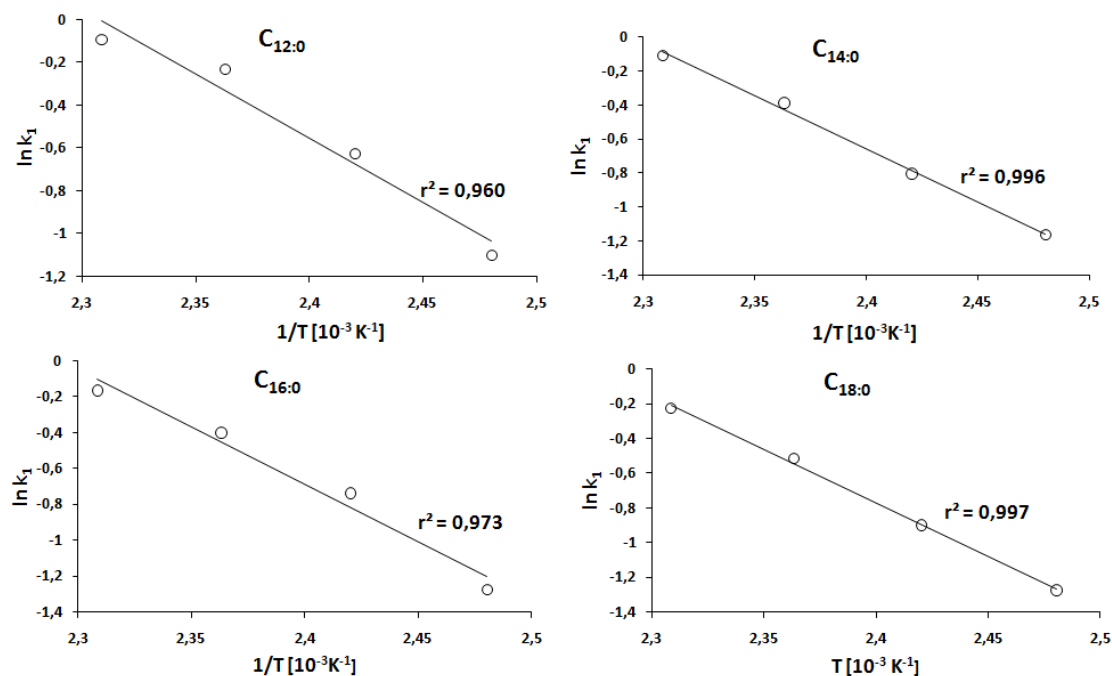
$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

Korzystając z powyższych równań oraz na podstawie wartości stałych szybkości k_1 procesów estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} - C_{18:0} w obecności SDS, prowadzonych w temperaturach 130; 140; 150 i 160°C, wyznaczono wartości energii aktywacji tworzenia MAPG. Wyniki zamieszczono w tabeli 15.

Tabela 15. Wartość energii aktywacji tworzenia monoestrów glikolu propylenowego w procesie estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} w obecności 0,01 mola SDS, wyznaczone na podstawie wartości stałej szybkości reakcji k₁ (130-160 °C)

Kwas tłuszczowy	Energia aktywacji [kJ/mol]
C _{12:0}	48,52
C _{14:0}	52,26
C _{16:0}	53,57
C _{18:0}	51,53

Jak wynika z rys. 32, przedstawiającego zależność stałej szybkości reakcji k₁ od temperatury w układzie Arrheniusa ($\ln k_1 = f(1/T)$), wartość współczynnika korelacji prostej (r^2) jest bliska 1. Świadczy to o ich prostoliniowym przebiegu i spełnieniu równania Arrheniusa [83].



Rys. 32. Zależność $\ln k_1 = f(1/T)$ dla reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} w obecności SDS. GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. Temperatura 130 – 160 °C.

W przypadku analogicznej reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi (stearyna Radiacid 0416) prowadzonej w obecności karboksylanów cynku (GP : KT : MZn 1,25 : 1,0 : 0,025), wartość energii aktywacji tworzenia MAPG wynosiła 53,02 kJ/mol [15]. Energie aktywacji tworzenia MAEG w reakcji estryfikacji glikolu etylenowego w obecności mydeł sodu równe były z kolei 54,91; 53,11 i 54,28 kJ/mol, w zależności od udziału molowego mydeł sodu (odpowiednio, 0,07; 0,11 i 0,15 mola) [13]. Porównując te wartości z wartościami energii aktywacji otrzymanymi dla procesu estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności dodecylosiarczanu sodu można zauważyć, iż są one zbliżone, co oznacza, iż w celu zapoczątkowania reakcji w kierunku tworzenia MAPG wymagany jest analogiczny nakład energetyczny.

3.6.4. Ocena stopnia zdyspersgowania mieszaniny reakcyjnej

Jak zostało już wspomniane, estryfikacja polioli kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów przebiega z utworzeniem układu mikroemulsyjnego. We wszystkich omawianych reakcjach zachodzących z udziałem SDS i surfaktantu niejonowego, mikrodyspersja powstawała w temperaturze reakcji (130 - 160°C), już w momencie rozpoczęcia procesu, bez względu na ilość i rodzaj surfaktantu wprowadzonego do reakcji oraz budowę KT stosowanego do syntezy emulgatora.

W przypadku reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym (C_{12:0}), w obecności obu surfaktantów, produkty pozostały transparentne przez kolejne trzy lata przechowywania ich w temperaturze pokojowej.

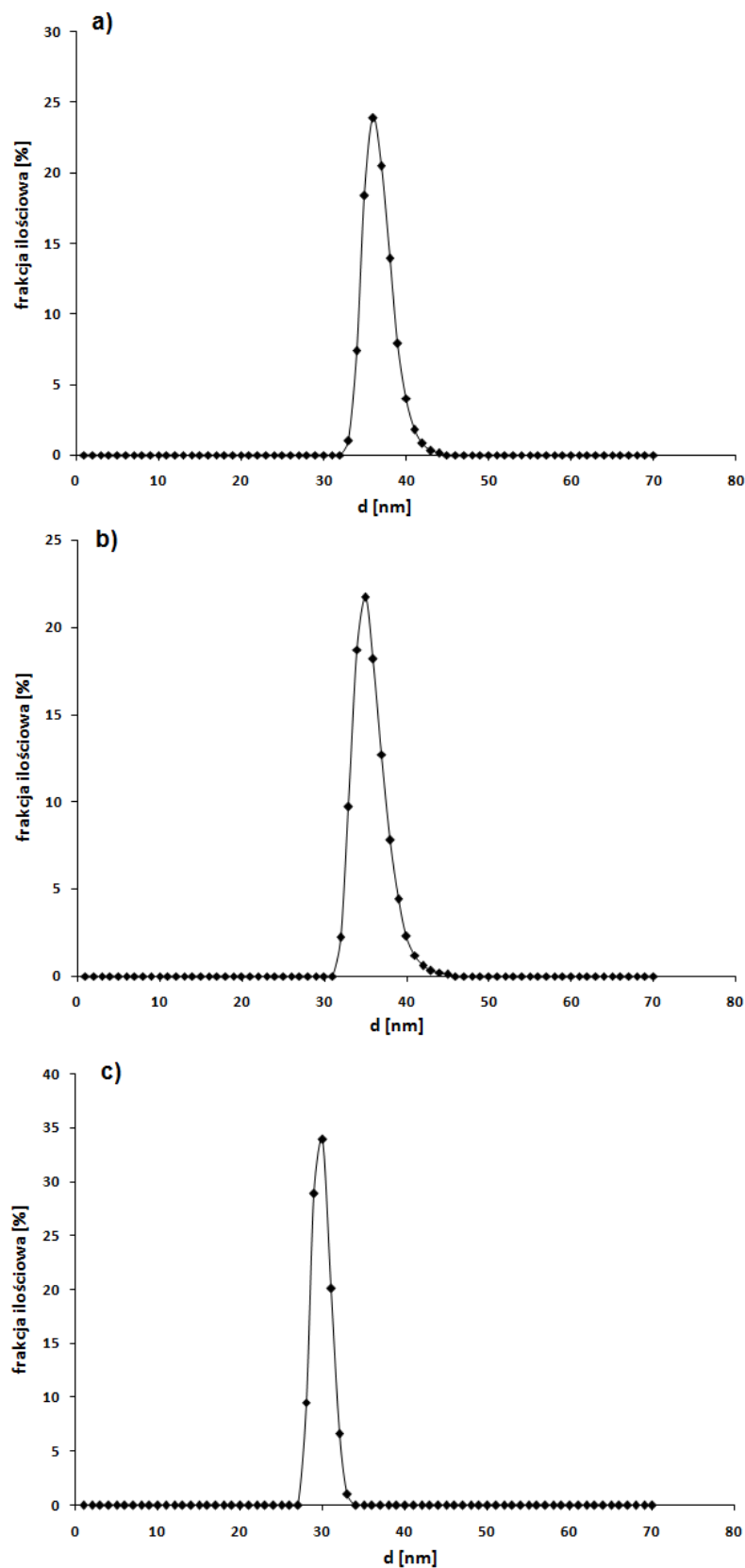
Interesującym zatem stało się określenie rozmiarów cząstek fazy zdyspersgowanej w uzyskanych układach i potwierdzenie, czy są one rzeczywiście mikrodyspersjami.

Badaniom poddano produkty otrzymane w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności SDS i PEG. Udział molowy reagentów: GP : KT : surfaktant 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

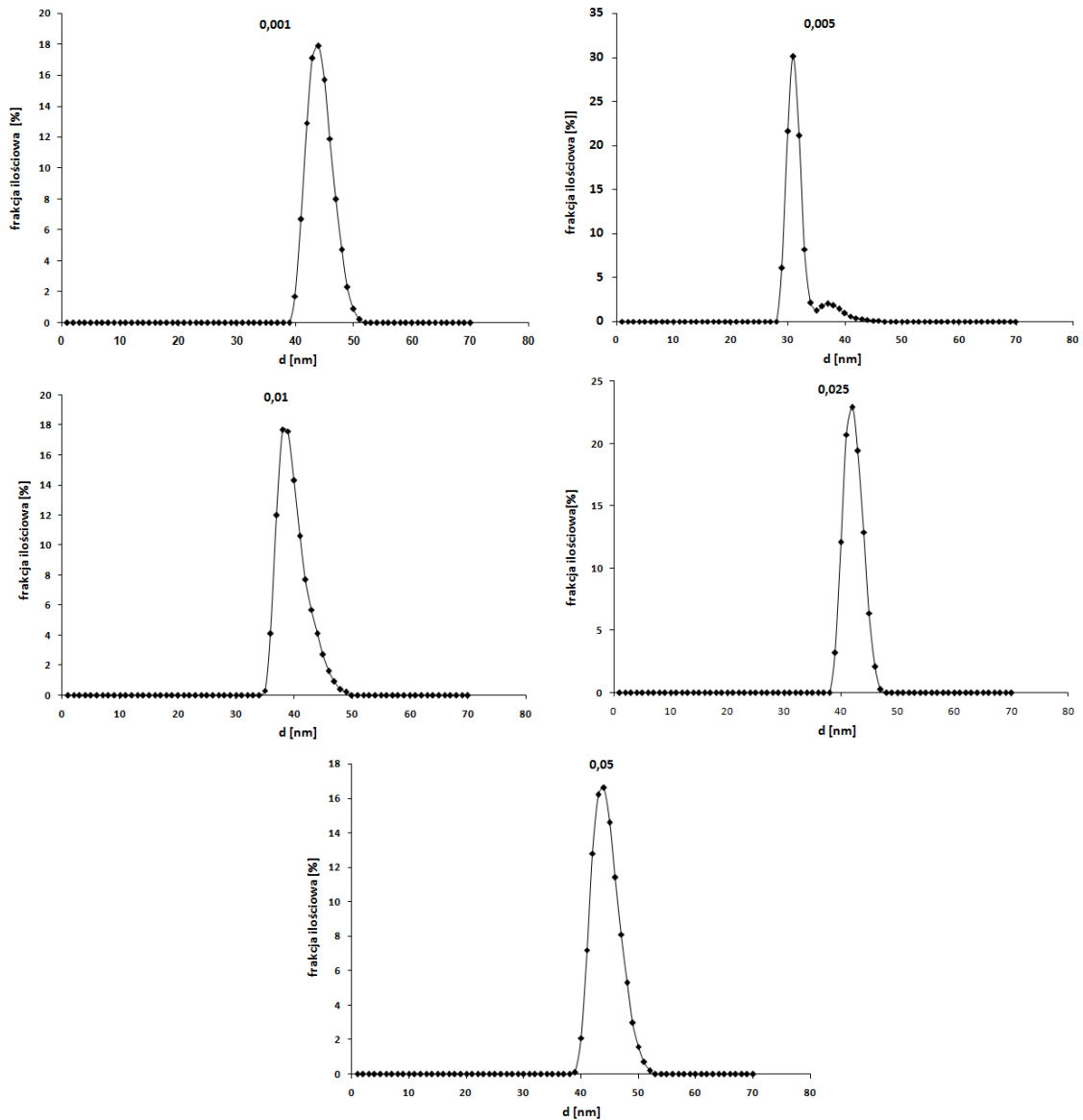
Przedział wielkości cząstek fazy zdyspersgowanej w odpowiednich preparatach określono zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.5.

Stwierdzono, iż rozmiar cząstek fazy zdyspersgowanej mikroemulsji zależał zarówno od rodzaju, jak i stężenia surfaktantu wprowadzonego do układu.

Przy stężeniach dodecylosiarczanu sodu w środowisku reakcji wynoszących 0,001; 0,005 i 0,01 mola, średnia wielkość cząstek zawierała się w przedziale od 25 do 45 nm, w zależności od ilości anionowego surfaktantu (SDS) w układzie (rys. 33). W obecności w układzie analogicznych ilości surfaktantu niejonowego, wielkość cząstek fazy zdyspergowanej mikroemulsji zawierała się w przedziale od około 28 do 50 nm (rys. 34). Wartości te są charakterystyczne dla mikroemulsji, zatem otrzymane preparaty można traktować jako układy mikrodyspergowane. Zwiększenie ilości surfaktantu niejonowego w układzie (powyżej 0,01 mola) powodowało nieznaczne zwiększanie rozmiarów cząstek fazy zdyspergowanej mikroemulsji, jednak średnica cząstek nie przekroczyła wartości 50 nm. Przy stężeniach SDS wynoszących 0,025 i 0,05 mola, wielkość cząstek przekraczała wartości typowe dla mikroemulsji. W związku z tym, iż preparaty uzyskane w obecności 0,025 i 0,05 mola SDS pozostawały transparentne i w temperaturze reakcji, i w temperaturze pokojowej można wnioskować, iż przy takich stężeniach surfaktantu w układzie mogła utworzyć się nanoemulsja (zakres wielkości cząstek fazy rozproszonej 100 ÷ 500 nm).



Rys. 33. Wpływ stężenia SDS na rozkład wielkości cząstek mikroemulsji tworzącej się *in situ* w trakcie estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym. Udział molowy SDS: 0,001 (a); 0,005 (b) i 0,01 (c).



Rys. 34. Wpływ stężenia PEG na rozkład wielkości cząstek mikroemulsji tworzącej się *in situ* w trakcie estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym. Udział molowy SDS: 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.

3.6.5. Właściwości powierzchniowe produktów estryfikacji

W ramach prac związanych z realizacją rozprawy doktorskiej zbadano aktywność powierzchniową zsyntetyzowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych.

Działanie emulgatora w układzie zdyspergowanym związane jest z adsorpcją jego aktywnych, amfifilowych składników na granicy faz: faza ciągła/faza rozproszona [13]. Skutkiem utworzenia warstwy adsorpcyjnej jest obniżenie napięcia międzyfazowego (γ) na granicy faz, co umożliwia uzyskanie trwałego układu zdyspergowanego. Ważne jest zatem, aby utworzona warstwa charakteryzowała się maksymalnym upakowaniem cząsteczek surfaktantu, odpowiednią trwałością i wytrzymałością mechaniczną.

Wysycenie powierzchni międzyfazowej, odpowiadające powstaniu monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej, zależy m.in. od ilości surfaktantu w roztworze. Przy pewnym stężeniu związku powierzchniowo czynnego w roztworze ustanawia się bowiem równowaga pomiędzy cząsteczkami orientującymi się (adsorbującymi się) na powierzchni międzyfazowej, a cząsteczkami przechodzącymi do roztworu. Powyżej tego stężenia, zwanego krytycznym stężeniem micelizacji (critical micelle concentration, cmc) w roztworze tworzą się skupiska cząstek zwane micelami, a utworzone układy zawierające micle – koloidami asocjacyjnymi bądź układami micelnymi. W niektórych przypadkach micle mogą tworzyć się zanim nastąpi całkowite upakowanie cząsteczek surfaktantu na powierzchni międzyfazowej, co jest zjawiskiem niekorzystnym biorąc pod uwagę możliwość uzyskania trwałych emulsji.

Efektywność adsorpcji emulgatora można zobrazować wykonując dla wybranego układu olej/woda wykresy zależności wartości napięcia międzyfazowego w funkcji stężenia. Na ich podstawie określa się krytyczne stężenie micelizacji (cmc). Bazując na wartości cmc można oszacować kolejne parametry micelizacji, takie jak wartość napięcia międzyfazowego odpowiadającą cmc (γ_{cmc}) oraz ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant przy cmc (Π_{cmc}), stanowiące różnicę pomiędzy wartością napięcia międzyfazowego dla

układu olej parafinowy/woda bez dodatku surfaktantu i wartością napięcia międzyfazowego, przy którym osiągnięto cmc.

Zależność pomiędzy micelizacją a adsorpcją, określającą efektywność emulgatora na granicy faz, wyraża się stosunkiem cmc do stężenia surfaktantu przy którym następuje obniżenie napięcia międzyfazowego o 30 mN/m (cmc/c_{30}). Według Rosena i Murphy'ego [84, 85] obniżenie γ o wartość 30 mN/m jest warunkiem całkowitego wysycenia powierzchni międzyfazowej przez cząsteczki związku powierzchniowo czynnego, równoznaczne z powstaniem monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. Zmniejszanie stosunku cmc/c_{30} wskazuje na zahamowanie adsorpcji w danym układzie i tendencję do micelizacji.

Pomiary napięcia międzyfazowego roztworów zsyntetyzowanych emulgatorów (roztwory w oleju parafinowym) przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w pkt. 3.2.5.

Określono wpływ rodzaju surfaktantu wprowadzonego do układu reakcyjnego na aktywność powierzchniową produktów estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym. Wyznaczono zmiany napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji stężenia badanego preparatu.

Zbadano także wpływ budowy kwasu użytego do syntezy emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS na ich zdolność obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda.

3.6.5.1. Wpływ rodzaju surfaktantu na aktywność emulgatorów acylopropylenoglikolowych na granicy faz olej parafinowy/woda

Analizie poddano produkty estryfikacji GP kwasem dodekanowym prowadzonych w obecności SDS (SDS-APG-C_{12:0}) i PEG (PEG-APG-C_{12:0}). Udział molowy reagentów wynosił GP : C_{12:0} : surfaktant 1,25 : 1,0 : 0,025. W celach porównawczych zanalizowano także emulgator acylopropylenoglikolowy (APG-C_{12:0}) otrzymany na drodze bezpośredniej estryfikacji GP bez udziału surfaktantu. Skład badanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Charakterystyka badanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych

Emulgator	Stosunek molowy	ZAWARTOŚĆ [%wag.]				
		KT	GP	MAPG	DAPG	SURFAKTANT
SDS-APG-C _{12:0}	GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,25	8,1	12,7	40,4	36,4	2,4
PEG-APG-C _{12:0}	GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,25	23,0	14,5	41,3	16,5	4,7
APG-C _{12:0}	GP : KT 1,25 : 1,0	21,3	8,3	40,2	30,2	-

Pomiary napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda przeprowadzono w następujących przedziałach stężeń odpowiednich emulgatorów w fazie olejowej:

- 0,010 - 0,900 g/dm³ dla emulgatora modyfikowanego SDS (SDS-APG-C_{12:0});
- 0,010 - 0,132 g/dm³ dla emulgatora modyfikowanego PEG (PEG-APG-C_{12:0});
- 0,012 - 0,170 g/dm³ dla emulgatora APG-C_{12:0}.

Dobór zastosowanych stężeń wynikał z właściwości badanych preparatów. Powyżej badanych zakresów stężeń roztwory emulgatorów w oleju parafinowym przyjmowały postać żelu, co praktycznie uniemożliwiało dalsze pomiary.

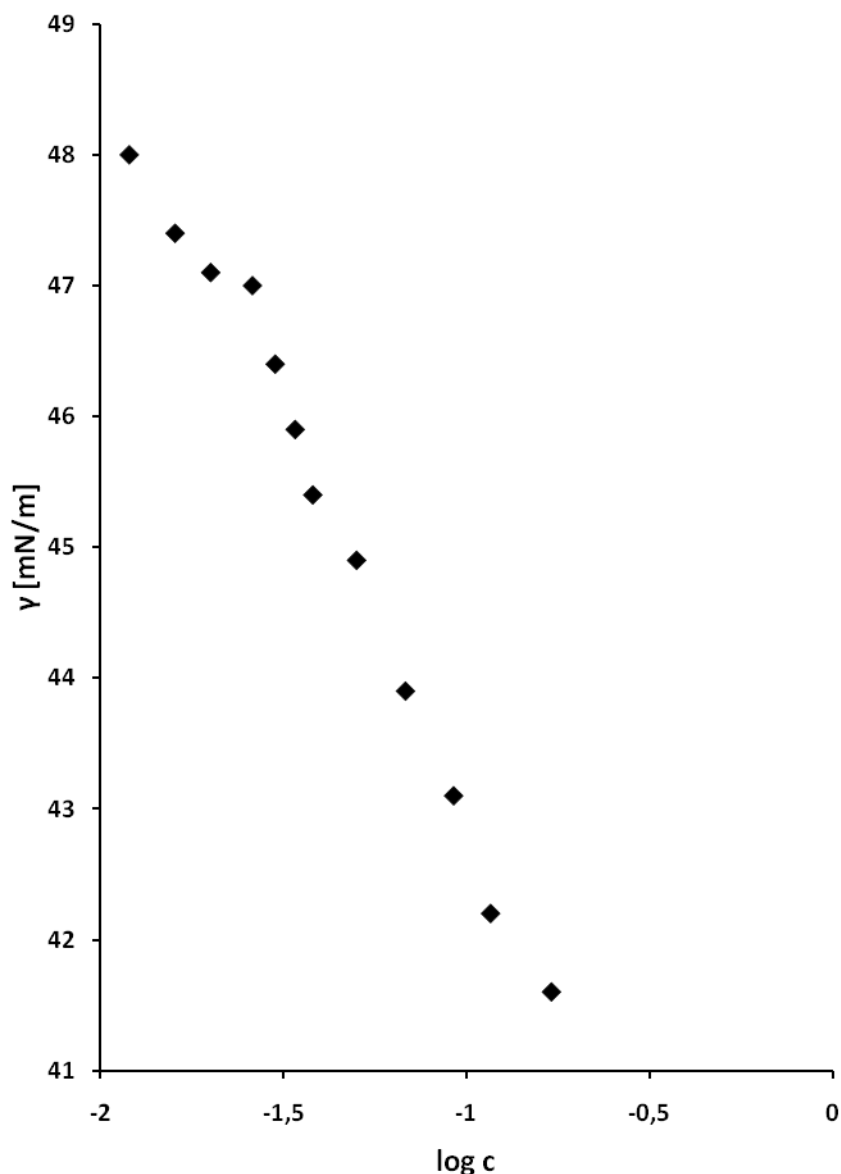
Wartości napięcia międzyfazowego γ , uwzględniające współczynnik korekcyjny (pkt. 3.2.5), stanowią średnią arytmetyczną trzech pomiarów. Uzyskane wyniki eksperymentalne zamieszczono w tabelach 17 - 19. Na ich podstawie sporządzono izotermy napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmu ze stężenia badanych emulgatorów (rys. 35 - 37).

W tabeli 17 umieszczono wyniki uzyskane dla emulgatora otrzymanego bez udziału surfaktantu. W badanym przedziale stężeń (0,012 - 0,170 g/dm³) zdolność obniżania napięcia międzyfazowego przez emulgator APG-C_{12:0} wzrastała wraz ze wzrostem jego stężenia w fazie olejowej. Przy minimalnej koncentracji emulgatora (0,012 g/dm³) uzyskano wartość napięcia równą $\gamma = 48$ mN/m, co odpowiadało obniżeniu napięcia o $\Delta\gamma = 3,8$ mN/m, w porównaniu z wartością γ uzyskaną na granicy faz olej parafinowy/woda ($\gamma = 51,8$ mN/m). Przy największym stężeniu 0,170 g/dm³ uzyskano obniżenie napięcia o $\Delta\gamma = 10,2$ mN/m.

Tabela 17. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora APG-C_{12:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięcie międzyfazowe γ [mN/m]
0,012	-1,92	48,0
0,016	-1,76	47,4
0,020	-1,70	47,1
0,026	-1,59	47,0
0,030	-1,52	46,4
0,034	-1,47	45,9
0,038	-1,42	45,4
0,050	-1,30	44,9
0,068	-1,17	43,9
0,092	-1,03	43,1
0,116	-0,94	42,2
0,170	-0,77	41,6

Na podstawie uzyskanej krzywej $\gamma = f(\log c)$ (rys. 35) można przypuszczać, iż w badanym układzie nie zachodzi proces micelizacji. Nie występują na niej bowiem załamania charakterystyczne dla miejsca wyznaczającego krytyczne stężenie micelizacji. Wyjściowe napięcie na granicy faz olej parafinowy/woda obniżyło się do wartości 41,6 mN/m ($\Delta\gamma = 10,2$), co może wskazywać na niecałkowite upakowanie powstałej warstwy adsorpcyjnej.



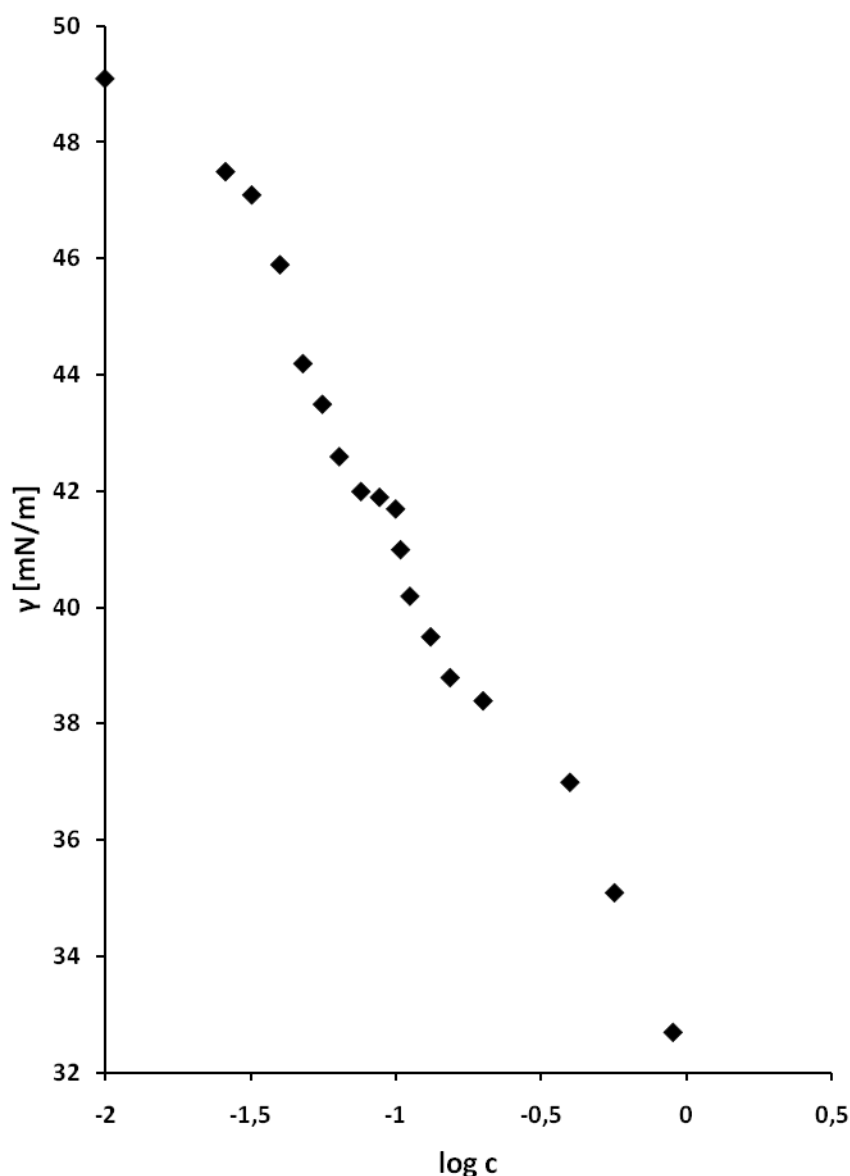
Rys. 35. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora APG-C_{12:0}.

Na podstawie danych eksperymentalnych zamieszczonych w tabeli 18 stwierdzono, że w przedziale stężeń 0,010 - 0,900 g/dm³ zdolność obniżania napięcia międzyfazowego przez emulgator SDS-APG-C_{12:0} wzrastała ze wzrostem stężenia emulgatora w fazie olejowej, czyli analogicznie jak w przypadku emulgatora APG-C_{12:0}. Przy minimalnym stężeniu emulgatora wynoszącym 0,010 g/dm³ uzyskano wartość napięcia równą $\gamma = 49,1$ mN/m, co odpowiadało obniżeniu napięcia o $\Delta\gamma = 2,7$ mN/m. Dla największego przebadanego stężenia (0,900 g/dm³) uzyskano obniżenie napięcia międzyfazowego o $\Delta\gamma = 19,1$ mN/m.

Tabela 18. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C_{12:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięciemędzyfazowe γ [mN/m]
0,010	-2,00	49,1
0,026	-1,59	47,5
0,032	-1,49	47,1
0,040	-1,40	45,9
0,048	-1,32	44,2
0,056	-1,25	43,5
0,064	-1,19	42,6
0,076	-1,12	42,0
0,088	-1,06	41,9
0,100	-1,00	41,7
0,104	-0,98	41,0
0,112	-0,95	40,2
0,132	-0,88	39,5
0,154	-0,81	38,8
0,200	-0,70	38,4
0,398	-0,40	37,0
0,566	-0,25	35,1
0,900	-0,05	32,7

W przedziale stężeń (0,076 - 0,100 g/dm³) uzyskano zbliżone wartości napięć międzyfazowych (41,7 - 42,0 mN/m), dlatego też na izotermie (rys. 36) dla emulgatora SDS-APG-C_{12:0} można zauważyć niewielkie załamanie. Ze względu na skomplikowany skład badanego emulgatora trudno wnioskować, czy jest to miejsce na krzywej charakterystyczne dla załamania wyznaczającego krytyczne stężenie micelizacji, czy jest to wynik zachodzących konkurencyjnie procesów adsorpcji i desorpcji. Podjęto jednakże próbę wyznaczenia wartości kolejno c_{cmc} , γ_{cmc} oraz Π_{cmc} , które wynosiły odpowiednio 0,068 g/dm³; 42,1 mN/m oraz 9,7 mN/m. W badanym układzie nie odnotowano obniżenia wartości napięcia międzyfazowego o 30 mN/m, co uniemożliwiło wyznaczenie zależności pomiędzy micelizacją, a adsorpcją.



Rys. 36. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{12:0} modyfikowanego dodecylosiarczanem sodu.

W trakcie badań aktywności powierzchniowej kolejnego z emulgatorów – PEG-APG-C_{12:0} zauważono, analogicznie do pozostałych związków, podobną zależność zdolności obniżania napięcia międzyfazowego od stężenia emulgatora (tabela 19). Tutaj także wraz ze wzrostem koncentracji PEG-APG-C_{12:0} w fazie olejowej uzyskiwano coraz niższe wartości γ . Przy minimalnym stężeniu emulgatora wynoszącym 0,010 g/dm³ uzyskano wartość napięcia międzyfazowego równą 45,5 mN/m ($\Delta\gamma = 6,3$ mN/m). Dla największego przebadanego stężenia (0,132 g/dm³) uzyskano obniżenie napięcia o $\Delta\gamma = 18,8$ mN/m.

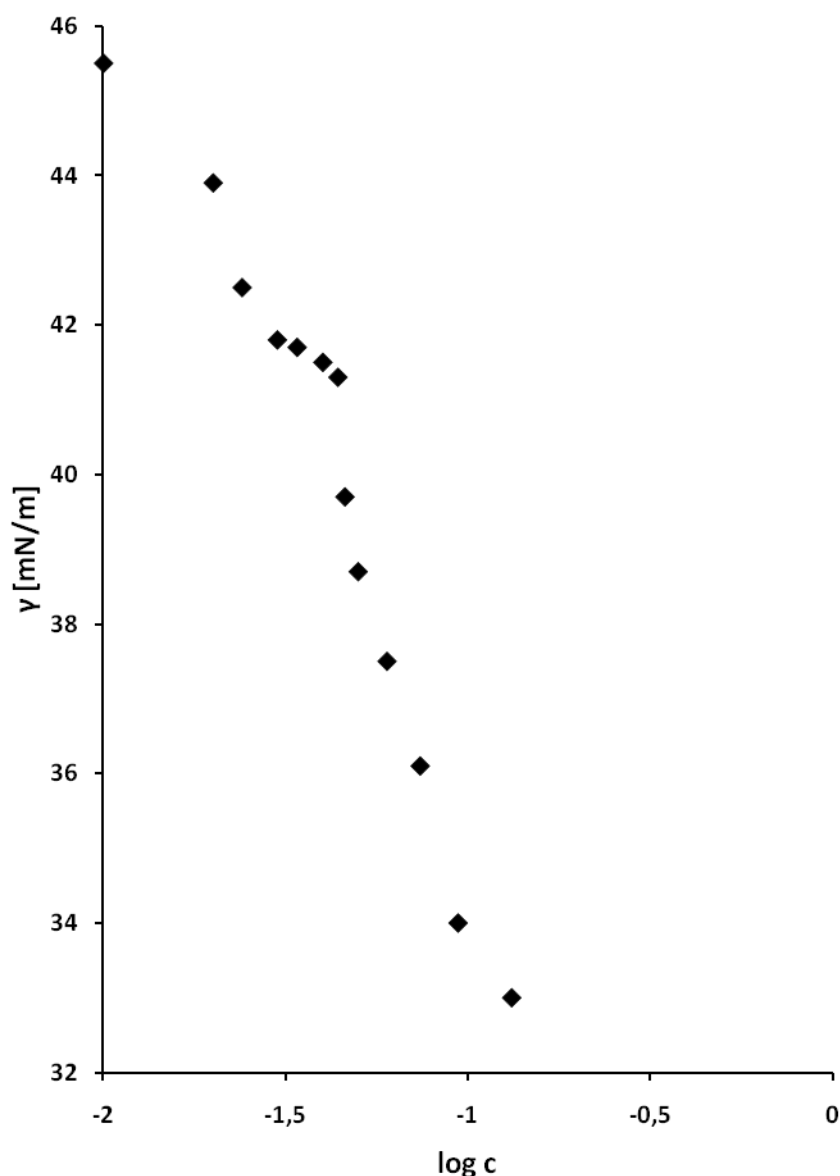
Tabela 19. Dane eksperymentalne dla emulgatora PEG-APG-C_{12:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięciemędzyfazowe γ [mN/m]
0,010	-2,00	45,5
0,020	-1,70	43,9
0,024	-1,62	42,5
0,030	-1,52	41,8
0,034	-1,47	41,7
0,040	-1,40	41,5
0,044	-1,36	41,3
0,046	-1,34	39,7
0,050	-1,30	38,7
0,060	-1,22	37,5
0,074	-1,13	36,1
0,094	-1,03	34,0
0,132	-0,88	33,0

Na krzywej zależności $\gamma = f(\log c)$ widoczne jest niewielkie załamanie, będące wynikiem uzyskania w przedziale stężeń emulgatora acylopropylenoglikolowego od 0,030 do 0,044 g/dm³ zbliżonych wartości napięć międzyfazowych (rys 37). Podobnie jak w przypadku analizowanym powyżej, trudno w jednoznaczny sposób wnioskować, czy jest to miejsce na krzywej, na podstawie którego można wyznaczyć cmc i pozostałe parametry micelizacji. Mimo to tutaj także oszacowano: $cmc = 0,025 \text{ g/dm}^3$; $\gamma_{cmc} = 42,0 \text{ mN/m}$; $\Pi_{cmc} = 9,8 \text{ mN/m}$. Ponieważ nie uzyskano obniżenia wartości napięcia międzyfazowego o 30 mN/m można przypuszczać, iż w badanym układzie nie powstała monocząsteczkowa warstwa adsorpcyjna odpowiadająca całkowitemu upakowaniu cząsteczek emulgatora na granicy faz. Przy maksymalnym obniżeniu wartości napięcia międzyfazowego o $\Delta\gamma = 18,8 \text{ mN/m}$ niemożliwe było wyznaczenie cmc/c_{30} .

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że obecność w mieszaninie reakcyjnej surfaktantów jonowego i niejonowego doprowadziła do powstania produktów reakcji charakteryzujących się większą zdolnością obniżania napięcia międzyfazowego, niż emulgator otrzymywany bez udziału surfaktantu. Największe obniżenie napięcia międzyfazowego, od wartości 51,8 do wartości 33,0 mN/m, uzyskano wprowadzając do fazy olejowej emulgator otrzymany w obecności surfaktantu niejonowego ($c = 0,132 \text{ g/dm}^3$). Podobną wartość (32,7

mN/m) uzyskano stosując emulgator SDS-APG-C_{12:0}, ale przy jego maksymalnym stężeniu w fazie olejowej równym 0,900 g/dm³. Świadczy to o mniejszej zdolności obniżania napięcia międzyfazowego przez ten emulgator w porównaniu z PEG-APG-C_{12:0}. Emulgator syntetyzowany bez dodatku surfaktantu najmniej efektywnie obniżał napięcie międzyfazowe, gdyż przy maksymalnym badanym stężeniu (0,170 g/dm³) tego związku w fazie olejowej uzyskano wartość napięcia równą 41,6 mN/m ($\Delta\gamma = 10,2$ mN/m).



Rys. 37. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora PEG-APG-C_{12:0}.

Badane emulgatory są skomplikowanymi mieszaninami składników o różnej aktywności powierzchniowej – monoestrów i diestrów glikolu propylenowego a także nieprzereagowanych KT i GP (tabela 16), co może wpływać na różnice w ich właściwościach powierzchniowych.

Wśród badanych związków emulgator dodecylopropylenoglikolowy otrzymywany w obecności surfaktantu niejonowego i charakteryzujący się największą spośród analizowanych związków aktywnością na granicy faz olej parafinowy/woda, zawiera najwięcej składników najbardziej aktywnych powierzchniowo (MAPG) – 41,3 %wag. oraz najmniej diestrów glikolu propylenowego (16,5 %wag.), w porównaniu do innych emulgatorów. Dwa pozostałe emulgatory: APG-C_{12:0} i SDS-APG-C_{12:0}, zawierające zbliżone ilości monoestrów (odpowiednio 40,2 i 40,4 %wag.) i nieaktywnych powierzchniowo diestrów glikolu propylenowego (odpowiednio 30,2 i 36,4 %wag.) wykazują mniejszą aktywność powierzchniową.

Porównując emulgatory SDS-APG-C_{12:0} i PEG-APG-C_{12:0} można mniemać, że na zwiększenie aktywności powierzchniowej emulgatora PEG-APG-C_{12:0} mogła też wpłynąć większa ilość surfaktantu wprowadzona do układu reakcji. Emulgator SDS-APG-C_{12:0} zawiera bowiem 2,4 %wag. surfaktantu anionowego, czyli prawie o połowę mniej niż emulgator PEG-APG-C_{12:0}, w którym zawartość związku powierzchniowo czynnego wynosi 4,7 %wag.

Największą efektywność obniżania napięcia międzyfazowego w badanym układzie charakteryzującą emulgator PEG-APG-C_{12:0} potwierdzają także oszacowane parametry micelizacji (tabela 20). Miarą tej efektywności jest bowiem wartość Π_{cmc} , która dla omawianego emulgatora wynosi 9,8 mN/m. Wartość ta jest zbliżona do wartości uzyskanej dla emulgatora acylopropylenoglikolowego zsyntetyzowanego w obecności SDS. Podobne są dla tych obu emulgatorów również wartości γ_{cmc} , jednak wartości cmc im odpowiadające różnią się dość znacznie. Proces micelizacji zachodzi bowiem przy stężeniach emulgatorów zsyntetyzowanych w obecności SDS i PEG równych odpowiednio 0,068 i 0,025 g/dm³.

W żadnym z omawianych przypadkach nie nastąpiło obniżenie napięcia międzyfazowego o wartość warunkującą powstanie monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej, a więc o 30 mN/m.

Tabela 20. Wybrane parametry micelizacji emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych w układzie olej parafinowy/woda

Emulgator	cmc [g/dm³]	γ_{cmc} [mN/m]	Π_{cmc} [mN/m]
SDS-APG-C _{12:0}	0,068	42,1	9,7
PEG-APG-C _{12:0}	0,025	42,0	9,8

3.6.5.2. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na aktywność emulgatorów acylopropylenoglikolowych na granicy faz olej parafinowy/woda

Do badań wykorzystano emulgatory uzyskane w wyniku estryfikacji glikolu propylenowego kwasami: dodekanowym (C_{12:0}), tetradekanowym (C_{14:0}), heksdekanowym (C_{16:0}) i oktadekanowym (C_{18:0}) w obecności 0,01 mola dodecylosiarczanu sodu (SDS). Skład produktów przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Charakterystyka badanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych

Emulgator	Zawartość [%wag.]				
	KT	GP	MAPG	DAPG	SDS
SDS-APG-C _{12:0}	4,3	13,8	45,6	35,4	0,9
SDS-APG-C _{14:0}	4,2	8,1	45,2	41,6	0,9
SDS-APG-C _{16:0}	3,6	9,2	46,0	40,3	0,9
SDS-APG-C _{18:0}	5,9	11,0	41,4	41,0	0,7

Pomiary napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda przeprowadzono w następujących przedziałach stężeń odpowiednich emulgatorów w fazie olejowej:

- 0,016 - 0,964 g/dm³ dla emulgatora dodecylopropylenoglikolowego (SDS-APG-C_{12:0});
- 0,014 - 1,054 g/dm³ dla emulgatora tetradecylopropylenoglikolowego (SDS-APG-C_{14:0});

- 0,010 - 0,132 g/dm³ dla emulgatora heksadecylopropylenoglikolowego (SDS-APG-C_{16:0});
- 0,012 - 0,170 g/dm³ dla emulgatora oktadecylopropylenoglikolowego (SDS-APG-C_{18:0}).

Powyżej badanych zakresów stężeń wykonywanie pomiarów nie było możliwe. Roztwory przyjmowały bowiem, podobnie jak w przypadku opisywanych w punkcie 3.6.5.1 roztworów, postać żelu.

Uzyskane wyniki eksperymentalne zamieszczono w tabelach 22 - 25. Wartości napięcia międzyfazowego γ , uwzględniające współczynnik korekcyjny, stanowią średnią arytmetyczną trzech pomiarów. Na ich podstawie sporządzono izotermy napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmu ze stężenia badanych emulgatorów. Wykresy zależności $\gamma = f(\log c)$ przedstawione są na rys. 38 - 41.

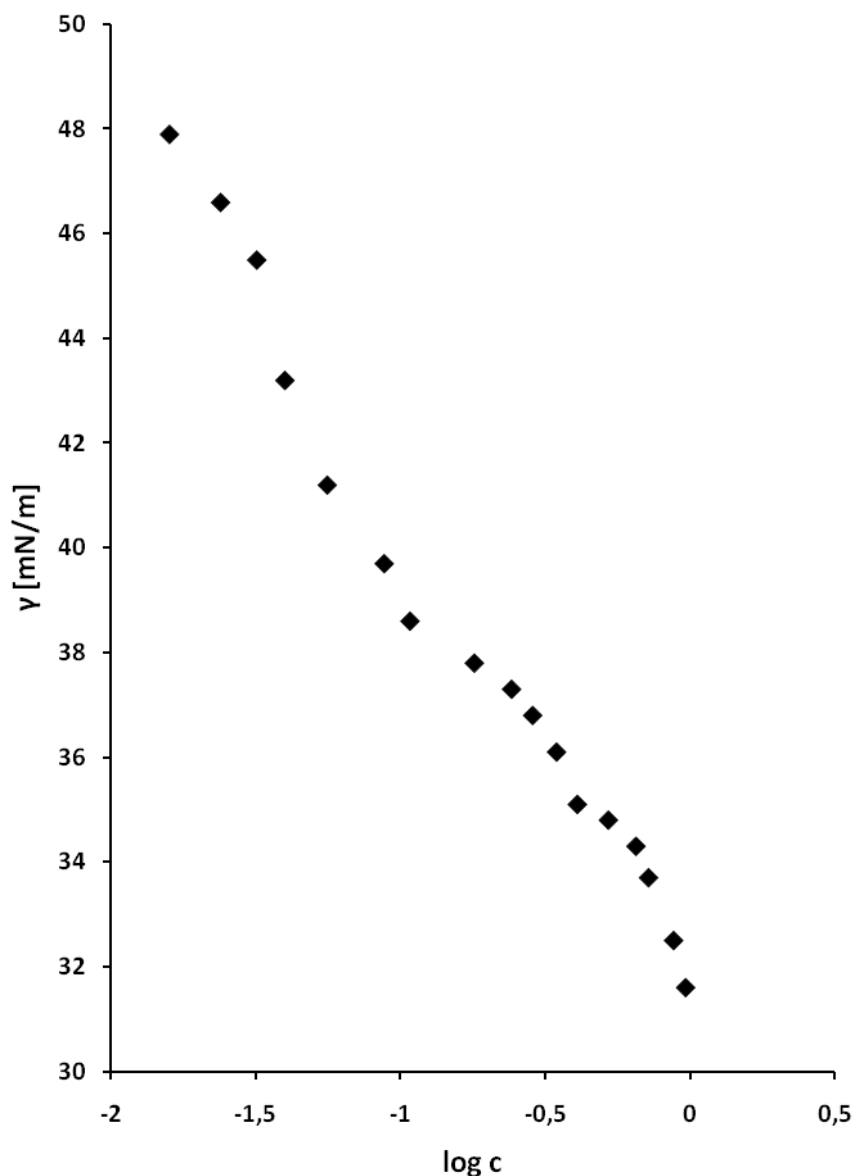
W tabeli 22 umieszczono wyniki uzyskane dla emulgatora otrzymanego w reakcji GP i kwasu dodekanowego uzyskanego w obecności 0,01 mola SDS. W badanym przedziale stężeń (0,016 - 0,964 g/dm³) zdolność obniżania napięcia międzyfazowego przez emulgator SDS-APG-C_{12:0} wzrastała wraz ze wzrostem jego stężenia w fazie olejowej. Przy minimalnej koncentracji emulgatora w fazie olejowej (0,016 g/dm³) uzyskano wartość napięcia równą $\gamma = 47,9$ mN/m, co odpowiadało obniżeniu napięcia o $\Delta\gamma = 3,9$ mN/m.

Przy największym stężeniu tego emulgatora w fazie olejowej (0,964 g/dm³) uzyskano obniżenie napięcia o $\Delta\gamma = 20,2$ mN/m. Obniżenie napięcia badano względem wartości napięcia międzyfazowego uzyskanej dla układu olej parafinowy/woda i wynoszącej 51,8 mN/m.

Na krzywej zależności napięcia międzyfazowego w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{12:0} nie występują załamania, które mogłyby wskazywać występowanie krytycznego stężenia micelizacji (rys. 38). Nie wyznaczono więc ani krytycznego stężenia micelizacji, ani pozostałych parametrów micelizacji. Nie uzyskano także obniżenia wartości napięcia międzyfazowego o 30 mN/m. Może to wskazywać, iż w badanym układzie nie powstała warstwa adsorpcyjna charakteryzująca się całkowitym upakowaniem cząsteczek emulgatora na powierzchni międzyfazowej. W związku z powyższym wyznaczenie wartości cmc/c_{30} również nie było możliwe.

Tabela 22. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C_{12:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięcie międzyfazowe γ [mN/m]
0,016	-1,79	47,9
0,024	-1,62	46,6
0,032	-1,49	45,5
0,040	-1,39	43,2
0,056	-1,25	41,2
0,088	-1,06	39,7
0,108	-0,97	38,6
0,180	-0,74	37,8
0,242	-0,61	37,3
0,286	-0,54	36,8
0,346	-0,46	36,1
0,408	-0,39	35,1
0,522	-0,28	34,8
0,650	-0,19	34,3
0,718	-0,14	33,7
0,876	-0,06	32,5
0,964	-0,02	31,6



Rys. 38. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG- $C_{12:0}$.

Aktywność międzyfazową emulgatora zsyntetyzowanego w reakcji estryfikacji GP kwasem tetradekanowym ($C_{14:0}$) zbadano w przedziale stężeń 0,014 – 1,054 g/dm³ (tabela 23). Również w tym przypadku maksymalne stężenie zostało określone przez właściwości roztworu, który przy stężeniu badanego emulgatora przekraczającym 1,054 g/dm³ stawał się mętny i przybierał konsystencję gęstego żelu, uniemożliwiając tym samym dalsze pomiary.

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 23, wraz ze zwiększaniem koncentracji badanego emulgatora w fazie olejowej, wzrastała jego zdolność do obniżania napięcia na granicy faz olej parafinowy/woda. Przy stężeniu

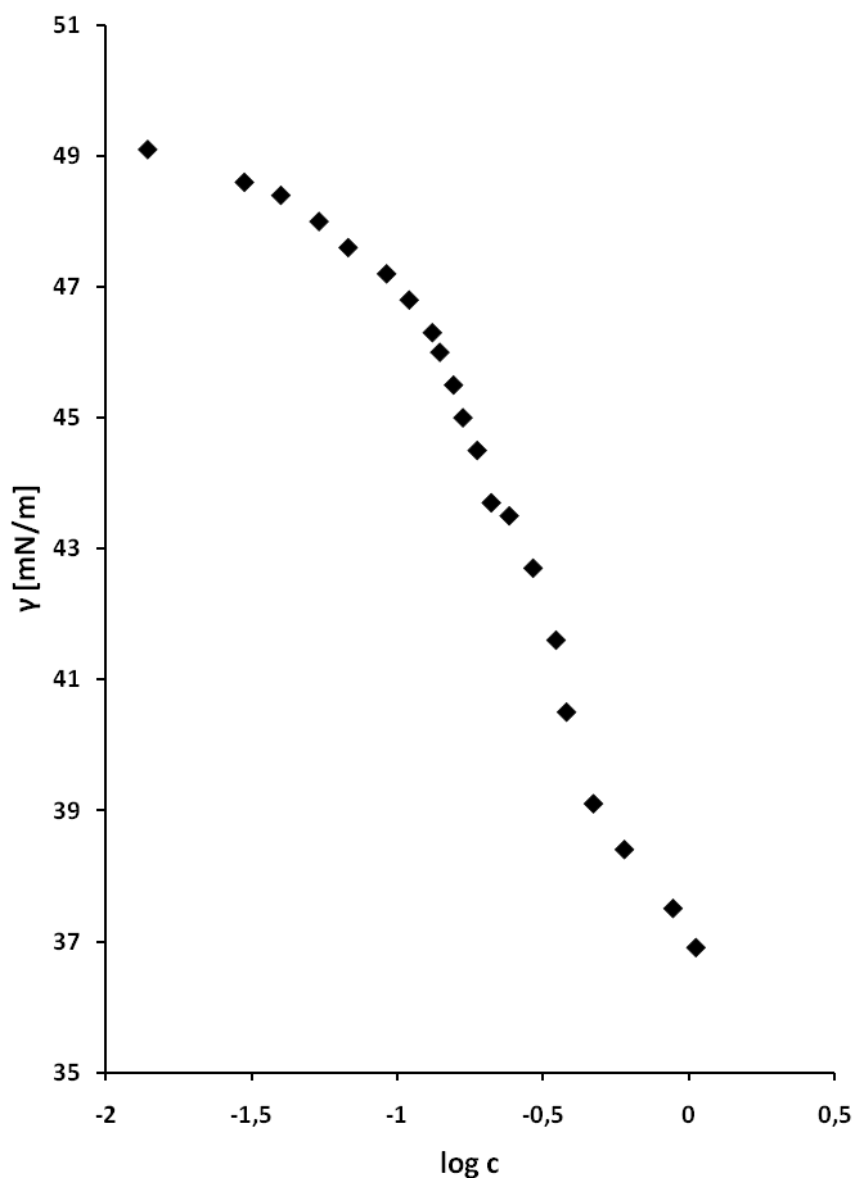
wynoszącym $0,014 \text{ g/dm}^3$, nastąpiło obniżenie napięcia międzyfazowego o $2,7 \text{ mN/m}$. Wartość ta jest mniejsza, niż wartość jaką uzyskano stosując emulgator SDS-APG-C_{12:0}, przy podobnym jego stężeniu w fazie olejowej ($0,016 \text{ g/dm}^3$, $\Delta\gamma = 3,9 \text{ mN/m}$). Przy takim samym stężeniu obu emulgatorów (SDS-APG-C_{12:0} i SDS-APG-C_{14:0}) wynoszącym $0,242 \text{ g/dm}^3$ napięcie międzyfazowe obniżyło się o odpowiednio $14,5 \text{ mN/m}$ i $8,3 \text{ mN/m}$.

Tabela 23. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C_{14:0}

Stężenie $c \text{ [g/dm}^3\text{]}$	$\log c$	Napięcie międzyfazowe $\gamma \text{ [mN/m]}$
0,014	-1,85387	49,1
0,030	-1,52288	48,6
0,040	-1,39794	48,4
0,054	-1,26761	48,0
0,068	-1,16749	47,6
0,092	-1,03621	47,2
0,110	-0,95861	46,8
0,132	-0,87943	46,3
0,140	-0,85387	46,0
0,156	-0,80688	45,5
0,168	-0,77469	45,0
0,188	-0,72584	44,5
0,210	-0,67778	43,7
0,242	-0,61618	43,5
0,292	-0,53462	42,7
0,350	-0,45593	41,6
0,380	-0,42022	40,5
0,470	-0,32790	39,1
0,600	-0,22185	38,4
0,880	-0,05552	37,5
1,054	-0,02284	36,9

Największe obniżenie napięcia międzyfazowego ($14,9 \text{ mN/m}$) uzyskano przy najwyższym stężeniu ($1,054 \text{ g/dm}^3$) emulgatora SDS-APG-C_{14:0}. Wartość ta jest mniejsza o $6,6 \text{ mN/m}$ od wartości uzyskanej w przypadku emulgatora uzyskanego w reakcji z kwasem dodekanowym. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{14:0} przedstawiono na rys. 39.

Analogicznie jak w przypadku emulgatora SDS-APG-C_{12:0}, również tutaj nie udało się wyznaczyć ani cmc, ani pozostałych wartości charakteryzujących proces micelizacji oraz wartości parametru wskazującego zależność między micelizacją, a adsorpcją. Na krzywej zależności $\gamma = f(\log c)$ nie występują bowiem charakterystyczne załamania odpowiadające krytycznemu stężeniu micelizacji, a maksymalne obniżenie napięcia międzyfazowego jest niższe, niż 30 mN/m.



Rys. 39. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{14:0}.

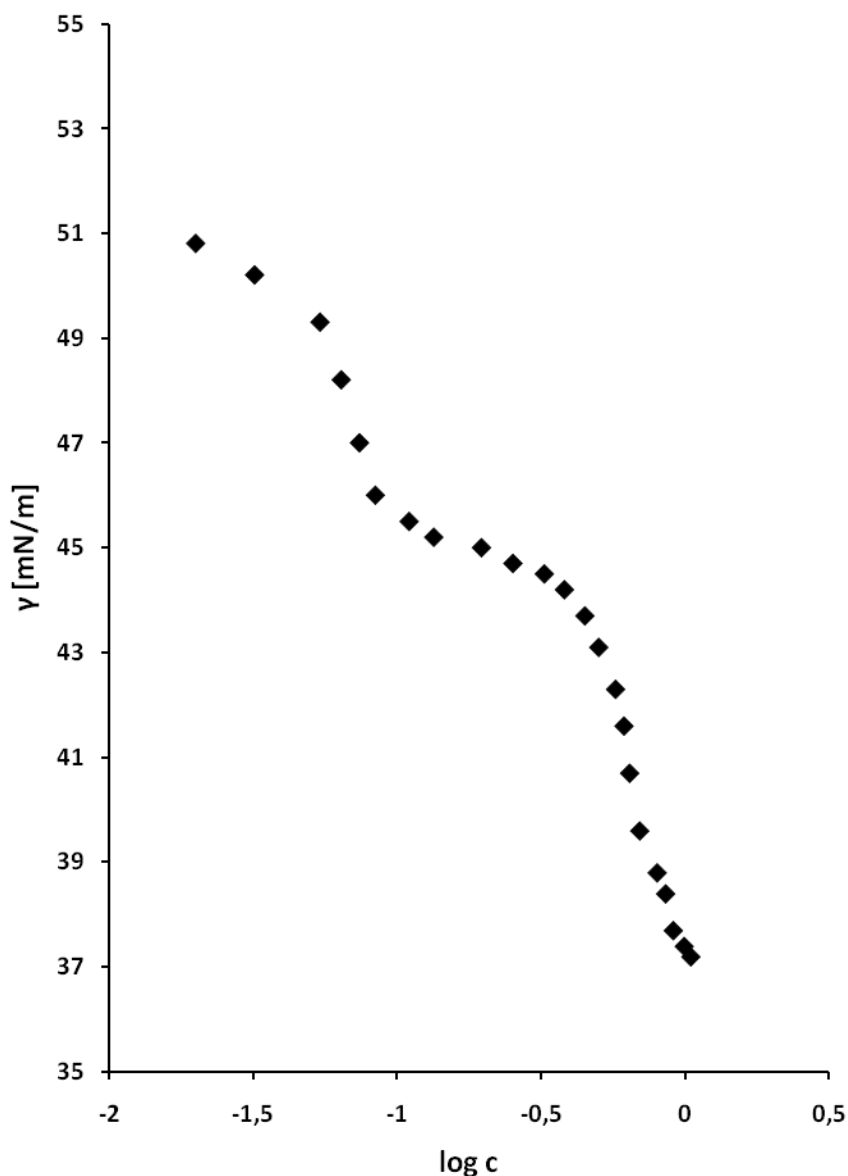
Kolejny z emulgatorów, uzyskany w reakcji kwasu heksadekanowego z glikolem propylenowym w obecności 0,01 mola dodecylosiarczanu sodu (SDS-APG-C_{16:0}), zbadano w przedziale stężeń 0,020 – 1,044 g/dm³. Jak wynika z tabeli

24 i rys. 40, wzrost stężenia emulgatora SDS-APG-C_{16:0} w fazie olejowej skutkowało obniżeniem napięcia na granicy faz olej parafinowy/woda. W porównaniu jednak z emulgatorami otrzymanymi w reakcji z kwasami dodekanowym i tetradekanowym, obniżenie napięcia międzyfazowego nastąpiło w mniejszym stopniu.

Tabela 24. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C_{16:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięcie międzyfazowe γ [mN/m]
0,020	-1,69897	50,8
0,032	-1,49485	50,2
0,054	-1,26761	49,3
0,064	-1,19382	48,2
0,074	-1,13077	47,0
0,084	-1,07572	46,0
0,110	-0,95861	45,5
0,134	-0,87290	45,2
0,196	-0,70774	45,0
0,252	-0,59860	44,7
0,324	-0,48945	44,5
0,380	-0,42022	44,2
0,448	-0,34872	43,7
0,500	-0,30103	43,1
0,572	-0,24260	42,3
0,612	-0,21235	41,6
0,640	-0,19382	40,7
0,694	-0,15864	39,6
0,798	-0,09800	38,8
0,854	-0,06854	38,4
0,908	-0,04191	37,7
0,990	-0,00436	37,4
1,044	-0,01870	37,2

Dla przykładu, przy najmniejszym stężeniu SDS-APG-C_{16:0} (0,020 g/dm³) uzyskano napięcie międzyfazowe równe 50,8 mN/m, a więc jego wartość obniżyła się tylko o 1 mN/m. Przy maksymalnej koncentracji emulgatora SDS-APG-C_{16:0}, nastąpiło obniżenie wartości napięcia do wartości 37,2 mN/m, co oznacza spadek o 14,6 mN/m.



Rys. 40. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{16:0}.

W pewnym przedziale stężeń (0,084 - 0,380 g/dm³) uzyskano zbliżone wartości napięć międzyfazowych, dlatego też na izotermie napięcia dla emulgatora SDS-APG-C_{16:0} (rys. 40) zauważyć można załamanie. Wnioskowanie na podstawie przedstawionych danych, iż w badanym układzie zachodzi proces micelizacji nie jest jednoznacznie uzasadnione. Mimo to określono wartości parametrów micelizacji, które wynosiły: $cmc = 0,087$ g/dm³; $\gamma_{cmc} = 45,7$ mN/m i $\Pi_{cmc} = 6,1$ mN/m. Oszacowanie wartości cmc/c_{30} nie było możliwe, ponieważ w układzie nie nastąpiło obniżenie wartości γ o 30 mN/m. Na podstawie przeprowadzonych badań można twierdzić, iż w analizowanym układzie preferowanym zjawiskiem

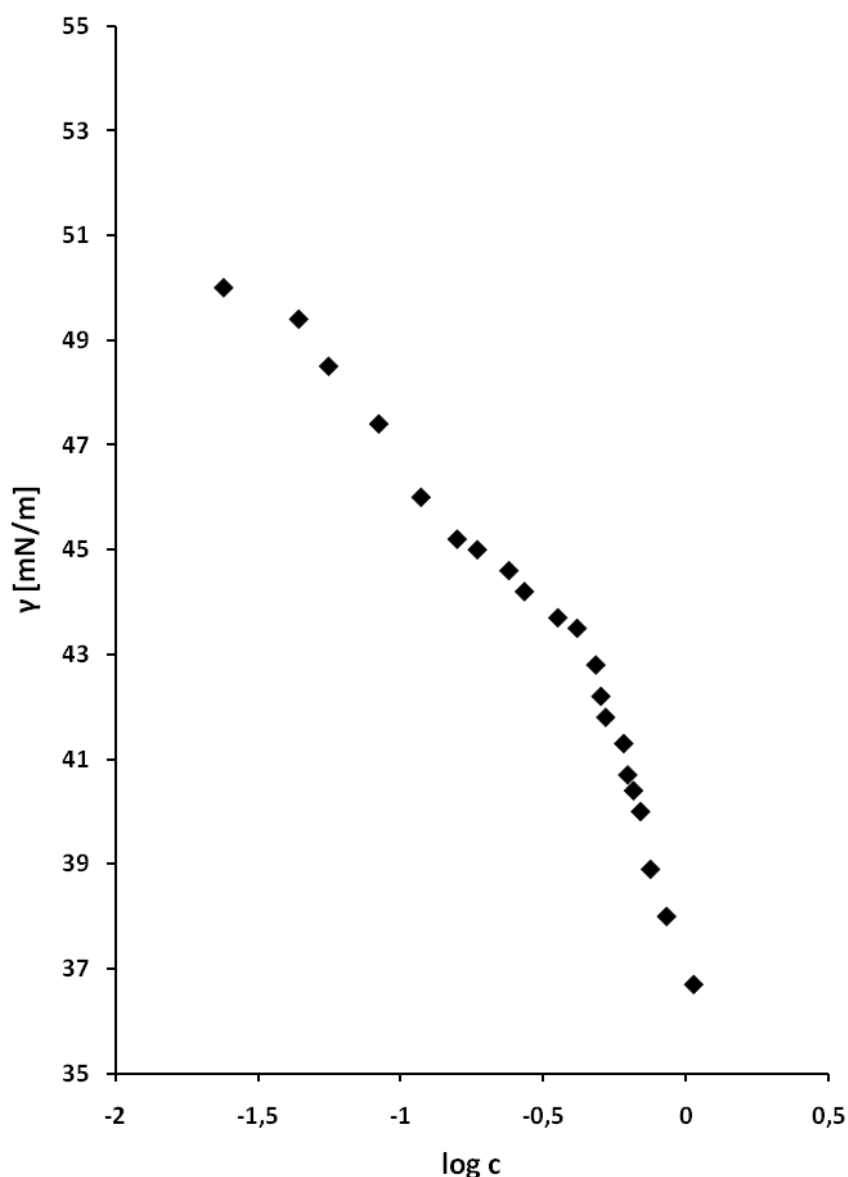
jest zjawisko micelizacji. Amfifilowe składniki emulgatora adsorbują się co prawda na powierzchni międzyfazowej, o czym świadczy spadek wartości napięcia na granicy faz olej parafinowy/woda wraz ze zwiększaniem stężenia emulgatora w fazie olejowej. Ze względu jednak na maksymalne obniżenie wartości γ równe 14,6 mN/m można przypuszczać, iż wysycenie powierzchni międzyfazowej przez cząsteczki emulgatora jest tylko częściowe.

Ostatni z emulgatorów, emulgator oktadecylopropylenoglikolowy, zbadano w przedziale stężeń od 0,024 do 1,066 g/dm³ (tabela 25). Podobnie jak w przypadkach opisywanych powyżej, wzrost stężenia tego emulgatora w fazie olejowej powodował zwiększenie jego aktywności na granicy faz olej parafinowy/woda.

Tabela 25. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C_{18:0}

Stężenie c [g/dm ³]	log c	Napięcie międzyfazowe γ [mN/m]
0,024	-1,61979	50,0
0,044	-1,35655	49,4
0,056	-1,25181	48,5
0,084	-1,07572	47,4
0,118	-0,92812	46,0
0,158	-0,80134	45,2
0,186	-0,73049	45,0
0,240	-0,61979	44,6
0,272	-0,56543	44,2
0,356	-0,44855	43,7
0,416	-0,38091	43,5
0,484	-0,31515	42,8
0,504	-0,29757	42,2
0,524	-0,28067	41,8
0,606	-0,21753	41,3
0,626	-0,20343	40,7
0,656	-0,18310	40,4
0,694	-0,15864	40,0
0,752	-0,12378	38,9
0,856	-0,06753	38,0
1,066	-0,02776	36,7

Przy stężeniach równych np. 0,118 i 0,416 g/dm³ napięcie międzyfazowe obniżyło się do wartości odpowiednio 46,0 i 43,5 mN/m, a więc o 5,8 i 8,3 mN/m. Maksymalne obniżenie napięcia międzyfazowego (o 15,1 mN/m) odnotowano dla najwyższego stężenia SDS-APG-C_{18:0} w fazie olejowej, wynoszącego 1,066 g/dm³ (rys. 41).



Rys. 41. Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{18:0}.

Przy zbliżonych stężeniach emulgatorów uzyskanych w reakcji GP z kwasami C_{12:0} – C_{18:0} napięcie międzyfazowe obniżyło się do wartości 32,5 mN/m (C_{12:0}, c = 0,876 g/dm³); 37,5 mN/m (C_{14:0}, c = 0,880 g/dm³); 38,4 mN/m (C_{16:0}, c =

0,854 g/dm³) i 38,0 mN/m (C_{18:0}, c = 0,856 g/dm³). Można więc wnioskować, iż wraz z wydłużaniem długości łańcucha węglowodorowego KT stosowanego do syntezy emulgatora napięcie międzyfazowe na granicy faz olej parafinowy/woda obniżane jest w mniejszym stopniu.

Analogicznie, jak w przypadku emulgatora SDS-APG-C_{16:0}, na izotermie napięcia dla emulgatora SDS-APG-C_{18:0} można zauważyć załamanie. Na tej podstawie określono wartość krytycznego stężenia micelizacji, wartość napięcia międzyfazowego odpowiadającą cmc oraz ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant przy cmc. Wartości tych parametrów wynosiły odpowiednio: 0,144 g/dm³; 45,4 mN/m i 6,4 mN/m. Wyznaczenie cmc/c₃₀ nie było możliwe, gdyż przy maksymalnym stężeniu badanego emulgatora nastąpiło obniżenie wartości napięcia międzyfazowego o 15,1 mN/m. Również w tym przypadku można przypuszczać, iż nie powstała warstwa adsorpcyjna wynikająca z maksymalnego upakowania składników emulgatora na granicy faz.

Jak już uprzednio wspomniano, badane emulgatory są mieszaniną związków o różnej aktywności powierzchniowej, takich jak monoestry glikolu propylenowego, wprowadzony surfaktant, glikol propylenowy i kwasy tłuszczowe. Aktywność tych preparatów na granicy faz będzie zatem uzależniona od ich składu oraz zachowania się poszczególnych komponentów na powierzchni międzyfazowej.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż emulgatorem obniżającym w największym stopniu napięcie międzyfazowe na granicy faz olej parafinowy/woda jest emulgator dodecylopropylenoglikolowy (SDS-APG-C_{12:0}). Ta zwiększona aktywność w porównaniu z pozostałymi omawianymi preparatami może wynikać z jego składu. Zawiera on bowiem 45,6 %wag. monoestrów glikolu propylenowego i najmniej nieaktywnych powierzchniowo diestrów GP. Może być też wynikiem synergizmu zachodzącego pomiędzy składnikami emulgatora zawierającymi w swej budowie łańcuch węglowodorowy o podobnej długości. W analizowanym przypadku podobieństwo strukturalne wykazują dodecylosiarczan sodu i monododecylopropylenoglikol.

Tabela 26 przedstawia wartości napięć międzyfazowych, jakie uzyskano podczas pomiarów z wykorzystaniem emulgatorów modyfikowanych SDS i surfaktantem niejonowym (PEG), występujących w jednakowym stężeniu w fazie

olejowej ($0,100 \text{ g/dm}^3$). Do porównania wykorzystano wyniki wcześniej przeprowadzonych eksperymentów (punkt 3.6.5.1). Emulgatory oznaczone w tabeli 25 jako SDS-APG- $C_{12:0}$ i SDS'-APG- $C_{12:0}$ otrzymano w reakcji GP z kwasem dodekanowym w obecności odpowiednio 0,01 i 0,025 mola SDS. Najlepszą aktywność międzyfazową wykazał emulgator otrzymany w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,025 mola PEG (PEG-APG- $C_{12:0}$), ponieważ przy analizowanym stężeniu ($0,100 \text{ g/dm}^3$) nastąpiło największe obniżenie napięcia na granicy faz olej parafinowy/woda ($\Delta\gamma = 18,2$), w porównaniu do pozostałych emulgatorów. Należy podkreślić jednak, iż wprowadzenie do układu reakcji zarówno PEG, jak i SDS wpłynęło na zwiększenie aktywności zsyntetyzowanych preparatów na granicy faz olej parafinowy/woda w porównaniu z aktywnością emulgatora otrzymanego bez udziału związku powierzchniowo czynnego.

Tabela 26. Porównanie aktywności międzyfazowej emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych modyfikowanych surfaktantem anionowym i niejonowym. Stężenie emulgatora w fazie olejowej – $0,100 \text{ g/dm}^3$

L.p.	Emulgator/ udział molowy reagentów	γ [mN/m]
1	APG- $C_{12:0}$	42,8
2	SDS-APG- $C_{12:0}$ *	38,9
3	SDS'-APG- $C_{12:0}$ **	41,7
4	PEG-APG- $C_{12:0}$	33,6

* GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01

** GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,025

Porównując parametry micelizacji emulgatorów zsyntetyzowanych z wykorzystaniem kwasów heksa- i oktadecanowego można zaobserwować, że zarówno wartości napięć międzyfazowych odpowiadające cmc (γ_{cmc}), jak i wartości Π_{cmc} są zbliżone. Należy jednak zauważyć, że w przypadku emulgatora heksadecylopropylenoglikolowego micelle w roztworze zaczynają się pojawiać przy mniejszym stężeniu ($\text{cmc} = 0,087 \text{ g/dm}^3$), niż w przypadku emulgatora uzyskanego z wykorzystaniem kwasu oktadecanowego ($\text{cmc} = 0,144 \text{ g/dm}^3$).

Wprowadzenie analizowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych do układu olej parafinowy/woda nie umożliwiło obniżenia początkowej wartości

napięcia międzyfazowego o 30 mN/m, co jest warunkiem powstania monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. Można na tej podstawie wnioskować, iż analizowane emulgatory wykazują słabą efektywność w procesie adsorpcji.

Tabela 27. Wybrane parametry micelizacji emulgatorów acylopropylenoglikolowych C_{12:0} – C_{18:0} syntetyzowanych w obecności SDS, w układzie olej parafinowy/woda

Emulgator	cmc [g/dm ³]	γ_{cmc} [mN/m]	Π_{cmc} [mN/m]
SDS-APG-C _{16:0}	0,087	45,7	6,1
SDS-APG-C _{18:0}	0,144	45,4	6,4

3.6.6. Równowaga hydrofilowo – lipofilowa produktów estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów

Zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 3.2.4. określono wartość równowagi hydrofilowo - lipofilowej zsyntetyzowanych emulgatorów.

Oceniono wpływ stężenia SDS i PEG na wartość HLB produktów reakcji glikolu propylenowego z kwasem dodekanowym.

Zbadano wpływ budowy kwasu tłuszczowego na właściwości hydrofilowo - lipofilowe związków zsyntetyzowanych w obecności surfaktantu anionowego.

Badaniom poddano preparaty uzyskane w wyniku estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C_{12:0} - C_{18:0} w obecności SDS oraz PEG. Estryfikacje prowadzono korzystając z wyznaczonych uprzednio danych kinetycznych, czyli stałych szybkości reakcji, MAPG_{max} i t_{max}. Syntezy prowadzono do momentu uzyskania produktów zawierających możliwie najwyższą zawartość monoestrów GP. Szczegółowy skład analizowanych produktów reakcji oraz wyznaczone wartości HLB przedstawione zostały w tabelach 28 i 29.

Uzyskane doświadczalnie wartości HLB emulgatorów uzyskanych w obecności SDS zawierają się w przedziale od 3,0 do 5,8, co wskazuje na możliwość zastosowania ich do stabilizacji emulsji typu W/O (tabela 28). Najbardziej

hydrofobowym związkim (HLB = 3) okazał się preparat otrzymany w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,025 mola SDS.

Jak wynika z tabeli 28, wraz ze zwiększaniem zawartości SDS w mieszaninie reakcyjnej a więc także w produkcie syntezy, wartość HLB wyznaczona metodą Daviesa wzrasta. Wartości te różnią się od tych uzyskanych eksperymentalnie, a więc określonych metodą Griffina.

Przy najwyższym udziale molowym SDS (0,05 mola) wartość HLB wyznaczona doświadczalnie wynosi bowiem 4,0, a przy najmniejszym (0,001 mola) – 4,1. Wartości HLB wyznaczone metodą Daviesa dla tych samych emulgatorów równe są 9,0 i 5,4. Podobne różnice zaobserwowano analizując wpływ długości łańcucha KT użytego do syntezy emulgatorów acylopropylenoglikolowych na wartość HLB zsyntetyzowanych preparatów.

Tabela 28. Wartości HLB emulgatorów syntetyzowanych w obecności SDS

Emulgator	Zawartość [% wag.]					HLB metoda Griffina	HLB metoda Daviesa
	KT	GP	MAPG	SDS	DAPG		
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001	19,9	24,0	50,0	0,1	6,0	4,1	5,4
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,005	4,3	5,8	45,6	0,5	43,8	4,0	5,7
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	3,1	6,7	50,2	0,9	39,1	5,0	5,7
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,025	10,4	5,3	39,7	2,4	42,2	3,0	6,4
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,05	7,9	3,1	23,8	4,6	60,6	4,0	9,0
GP : C _{14:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	4,2	8,1	45,2	0,9	41,6	3,4	5,0
GP : C _{16:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	3,6	9,2	46,0	0,9	40,3	5,6	4,3
GP : C _{18:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	5,9	11	41,4	0,9	41	5,8	3,8

Wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej (wyznaczone eksperymentalnie) emulgatorów otrzymanych w wyniku reakcji z kwasami kolejno C_{12:0}, C_{14:0}, C_{16:0} i C_{18:0} wynoszą odpowiednio 5,0; 3,4; 5,6 i 5,8. Wartości

wyznaczone metodą Daviesa równe są z kolei 5,7; 5,0; 4,3 i 3,8, widać zatem spadek wartości HLB wraz z wydłużeniem długości łańcucha kwasu tłuszczowego.

Różnice w wartościach HLB oszacowanych z wykorzystaniem opisywanych metod wynikają prawdopodobnie ze sposobu postępowania (pkt. 3.2.4). Zsyntetyzowane preparaty są skomplikowaną mieszaniną związków o różnej aktywności powierzchniowej, a ich współadsorpcja na granicy O/W istotnie wpływa na stabilność porównywanych emulsji. Metoda Daviesa nie uwzględnia oddziaływania składników na granicy faz, tylko budowę chemiczną cząsteczki związku powierzchniowo czynnego.

Właściwości hydrofilowo-lipofilowe określono również dla emulgatorów uzyskanych w wyniku estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym w obecności PEG. Wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej wyznaczono, podobnie jak w przypadku emulgatorów otrzymywanych w obecności SDS, metodami: Griffina i Daviesa. Szczegółowy skład analizowanych związków oraz uzyskane wartości HLB przedstawione zostały w tabeli 29.

Tabela 29. Wartości HLB emulgatorów syntetyzowanych w obecności PEG

Stosunek molowy reagentów GP : KT : PEG	Zawartość [%wag.]					HLB metoda Griffina	HLB metoda Daviesa
	KT	GP	MAPG	DAPG	PEG		
1,25 : 1,0 : 0,005	23,0	16,4	42,4	17,2	1,0	14-40	5,5
1,25 : 1,0 : 0,010	20,2	21,0	43,1	12,9	1,9	15-40	5,3
1,25 : 1,0 : 0,025	18,9	25,2	42,1	9,1	4,7	20-40	6,3
1,25 : 1,0 : 0,050	21,9	17,9	40,1	11,2	8,9	26-40	6,2

Wyznaczone doświadczalnie wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej produktów syntezy prowadzonej w obecności surfaktantu niejonowego - monoalurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego zawierają się w zakresie od 14 do 40, w zależności od koncentracji surfaktantu niejonowego w mieszaninie reakcyjnej. Wartość dolnej granicy zakresu HLB badanych związków zwiększała się wraz ze zwiększaniem ilości surfaktantu wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej. Dolną granicę zakresu określono na podstawie badań stabilności emulsji uzyskanych przy zakładanych wartościach równowagi

hydrofilowo – lipofilowej. Poniżej tej wartości otrzymywano niestabilne dyspersje. We wszystkich podanych zakresach, powyżej dolnych wartości HLB, uzyskiwano stabilne emulsje, a pomiary stabilności emulsji metodą pomiaru intensywności światła wstecznie rozproszonego (pkt. 3.4.1) nie pozwoliły na jednoznaczne określenie wartości HLB. Uzyskane wartości HLB wskazują na możliwość wykorzystania analizowanych produktów do stabilizacji układów emulsyjnych typu O/W.

Wartości HLB wyznaczone metodą Griffina różnią się, podobnie jak w przypadku wartości HLB wyznaczonych dla emulgatora modyfikowanego SDS, od wartości uzyskanych metodą Daviesa. Przypuszcza się, iż tutaj również różnice te wynikają prawdopodobnie ze złożonego składu zsyntetyzowanych emulgatorów, zawierających składniki charakteryzujące się odmiennym sposobem zachowania się na granicy faz olej parafinowy/woda.

Modyfikowanie emulgatorów będących pochodnymi polioli (GP i glicerolu) wybranymi karboksylanami pozwoliło uzyskać produkty znajdujące zastosowanie do stabilizacji emulsji typu W/O, ale także do stabilizacji dyspersji odwrotnego typu [13, 15]. W zależności od rodzaju i stężenia surfaktantu wprowadzonego do układu reakcji możliwe było zsyntetyzowanie emulgatora o programowanych wartościach hydrofilowo - lipofilowch.

Wprowadzenie do środowiska reakcji dodecylosiarczanu sodu w znacznym stopniu wpłynęło na szybkość reakcji. W przypadku zastosowania w procesie surfaktantu niejonowego nie zauważono z kolei dużego wpływu obecności surfaktantu na kinetykę procesu. Stwierdzono jednak, iż realizowanie estryfikacji z udziałem SDS pozwala uzyskać produkty charakteryzujące się właściwościami hydrofobowymi (HLB od 3,0 do 5,8), o wartości HLB zależnej od ilości surfaktantu wprowadzonego do układu. Produkty estryfikacji w obecności PEG wykazują silnie hydrofilowy charakter, przy czym wartość HLB poszczególnych emulgatorów także w tym przypadku zależy od ilości związku powierzchniowo czynnego w mieszaninie reakcyjnej.

Porównując wartości HLB emulgatorów acylopropylenoglikolowych zawierające w swym składzie jednakową ilość surfaktantu zauważyć można, iż różnią się one zawartością MAPG (tabele 28 i 29). Emulgatory syntetyzowane w obecności np. 0,01 mola SDS lub PEG zawierają odpowiednio 50,2 i 43,1 %wag.

MAPG. Wartości HLB wyznaczone eksperymentalnie i teoretycznie wynoszą dla tych związków 5,0 i 5,7 (dla emulgatora modyfikowanego SDS) oraz 15 – 40 i 5,3 (dla emulgatora otrzymywanego w obecności PEG). Wartość HLB (wyznaczona eksperymentalnie) uzyskana dla emulgatora zawierającego w swym składzie surfaktant niejonowy wskazuje na możliwość otrzymania stabilnych emulsji w szerokim zakresie wartości równowagi hydrofilowo – lipofilowej. Wynika z tego jednoznacznie, iż związek ten jest bardziej efektywny jako stabilizator makroemulsji, niż emulgator zsyntetyzowany w obecności SDS, mimo iż zawiera mniejszą ilość monopochodnych GP.

Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych w syntezie emulgatorów acylopropylenoglikolowych niesie zatem ze sobą dwie korzyści. Sprzyja, po pierwsze, tworzeniu układu mikroemulsyjnego, co wpływa na zwiększenie szybkości reakcji. Po drugie, dobierając odpowiednie stężenie i rodzaj surfaktantu można zsyntetyzować emulgator o oczekiwanych właściwościach hydrofilowo - lipofilowych. Jest to wyjątkowo korzystna sytuacja, ponieważ w jednostopniowym procesie przebiegającym bez powstawania szkodliwych produktów ubocznych, możliwe jest uzyskanie emulgatorów, które znajdą zastosowanie do stabilizacji emulsji typu W/O lub O/W. Można zatem także, prowadząc syntezę w odpowiednich warunkach, otrzymać emulgator o takiej pożądanej wartości HLB, która dokładnie odpowiada wymaganej wartości HLB fazy olejowej, jaką chcemy wprowadzić do układu emulsyjnego.

3.6.7. Zbadanie możliwości zastosowania zsyntetyzowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych do stabilizacji układów emulsyjnych

W celu określenia właściwości użytkowych emulgatorów acylopropylenoglikolowych, zbadano możliwość zastosowania ich do preparowania emulsji.

Wykorzystano emulgatory otrzymane w wyniku estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ – $C_{18:0}$, w obecności dodecylosiarczanu sodu i kwasem dodekanowym w obecności PEG. Szczegółowy skład wszystkich emulgatorów zamieszczono w tabelach 28 i 29.

Określono wpływ stężenia SDS i PEG, budowy kwasu stosowanego do syntezy emulgatorów oraz rodzaju fazy olejowej na stabilność przygotowanych dyspersji.

3.6.7.1. Otrzymywanie i badanie stabilności modelowych układów emulsyjnych

Zgodnie z procedurą opisaną w pkt. 3.4 sporządzono modelowe układy emulsyjne. Wykonane zostały emulsje o następującym udziale wagowym faz olejowej (O) i wodnej (W):

- W/O: 20/80; 40/60; 50/50; 60/40; 80/20, kiedy zastosowano emulgatory modyfikowane SDS (tabela 28);
- O/W: 20/80; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80:20, kiedy do stabilizacji emulsji wykorzystywano emulgatory otrzymywane w obecności PEG (tabela 29).

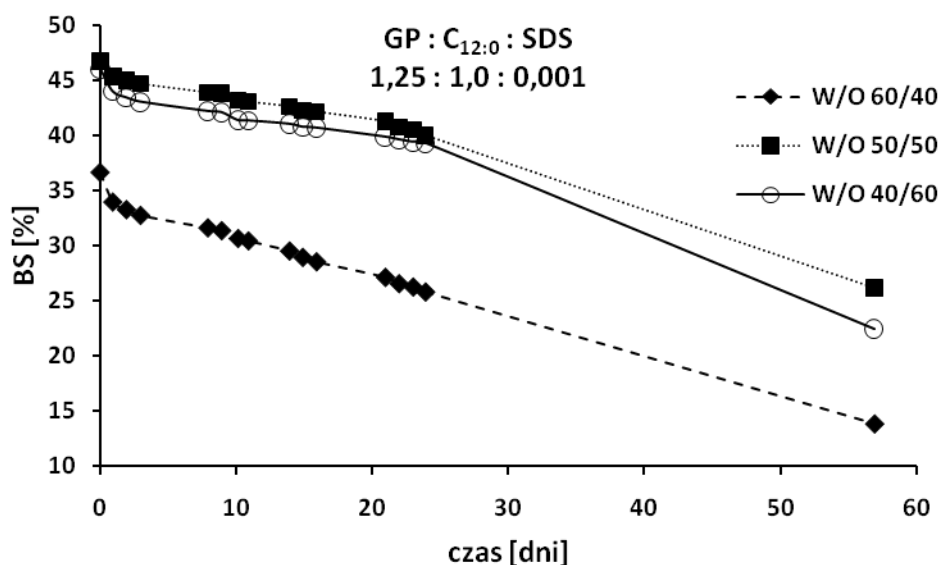
Emulgator stanowił 10 %wag. emulsji. Jako fazę olejową zastosowano mieszaninę oleju parafinowego i wosku parafinowego (9:1 w/w).

Oceny stabilności otrzymanych emulsji dokonano metodą pomiaru promieniowania wstecznie rozproszonego, stosując urządzenie Turbiscan Lab Expert (Formulacion, Francja), którego działanie opisano w pkt. 3.4.1. Pomiary zostały wykonane w temperaturze $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, zaraz po zakończeniu emulgowania oraz po określonym czasie ich przechowywania w temperaturze pokojowej. Na podstawie otrzymanych wyników zostały sporządzone wykresy przedstawiające zależność BS (średnia wartość intensywności światła wstecznie rozproszonego mierzonego dla zakresu wysokości celi pomiarowej równej 5 – 55 mm, wyrażona w %) od czasu. (rys. 42 - 46).

Bez względu na rodzaj emulgatora zastosowanego do stabilizacji emulsji, ilość fazy zdyspergowanej w istotny sposób wpłynęła na ich stabilność.

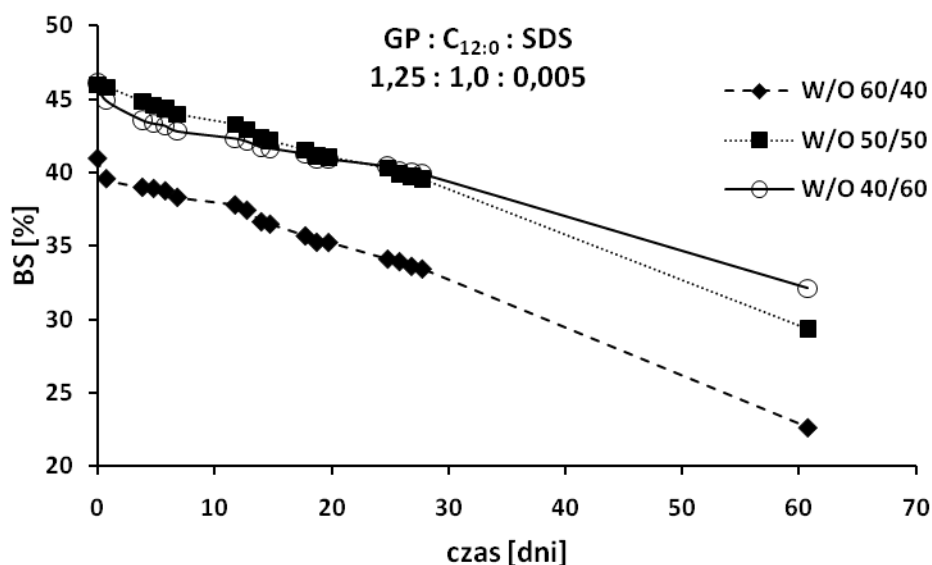
Emulsje, w których faza olejowa stanowiła 20 i 80 %wag., otrzymane z udziałem emulgatorów modyfikowanych SDS (tabela 28), uległy destabilizacji zaraz po zakończeniu emulgowania. Trwałe emulsje, w których nie zaobserwowano wydzielania się żadnej z faz, uzyskano przy udziałach fazy wodnej do olejowej równych 60/40; 50/50 i 40/60.

Jak wynika z rys. 42, najbardziej korzystnym składem spośród emulsji stabilizowanych emulgatorem dodecylopropylenoglikolowym syntetyzowanym w obecności 0,001 mola SDS, charakteryzowała się emulsja zawierająca równe ilości fazy wodnej i olejowej. Zaraz po zakończeniu emulgowania wartość promieniowania wstecznie rozproszonego, będącego miarą stabilności emulsji, wynosiła 46,8% i obniżyła się do wartości 26,2% po 60 dniach przechowywania ($\Delta BS = 20,6$). Spadek wartości BS w czasie jest znaczny, jednak najmniejszy spośród analizowanych przypadków. Dla emulsji, w których zawartość fazy wodnej stanowiła 40 i 60 %wag., ΔBS wynosiły (po około 60 dniach przechowywania), odpowiednio 22,9 (spadek BS do wartości 13,9%) i 23,6% (spadek BS do wartości 22,5%).



Rys. 42. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001.

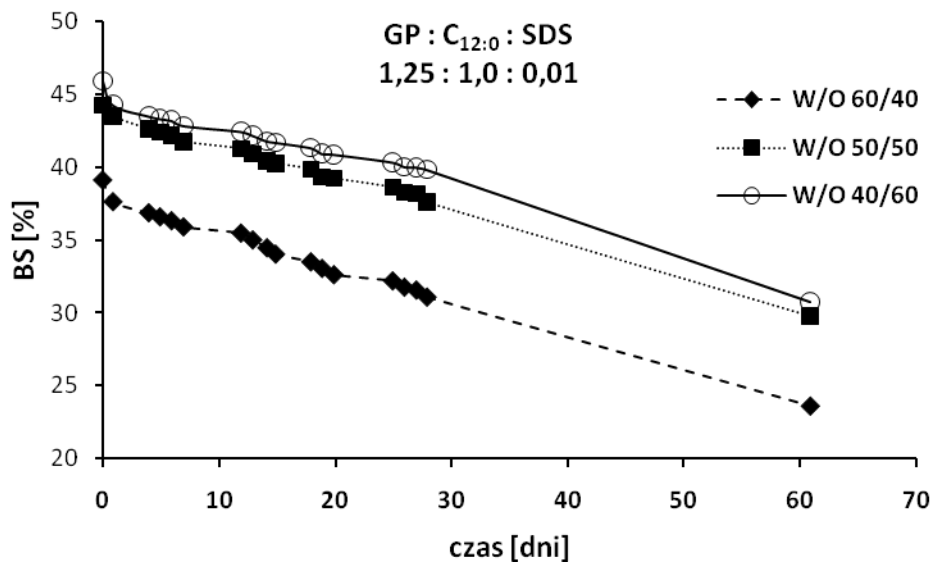
W przypadku emulsji stabilizowanych emulgatorem powstałym na drodze estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,005 mola SDS, najbardziej stabilną okazała się emulsja zawierająca 60 %wag. fazy olejowej (rys. 43). W ciągu 60 dni przechowywania w temperaturze pokojowej nastąpił co prawda spadek trwałości emulsji ($\Delta BS = 14\%$), ale nie zaobserwowano wydzielania się żadnej z faz. Obniżanie zawartości fazy olejowej w kolejnych emulsjach skutkowało zwiększeniem wartości ΔBS wraz z upływem czasu przechowywania.



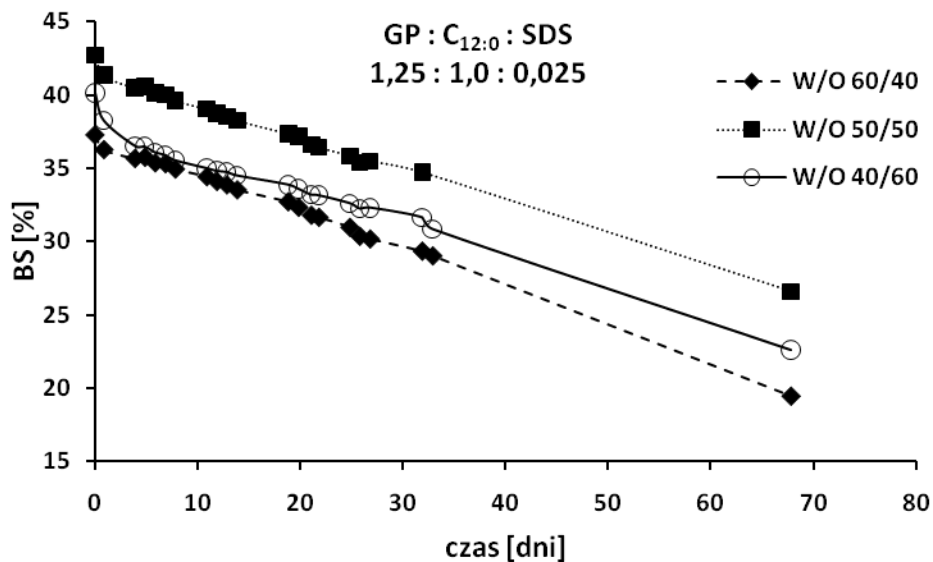
Rys. 43. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,005.

Podobną zależność stabilności emulsji od zawartości fazy olejowej zaobserwowano dla emulsji otrzymanych z udziałem emulgatora dodecylopropylenoglikolowego uzyskanego w obecności 0,01 mola SDS. Tutaj również wraz ze zmniejszaniem zawartości fazy olejowej w układzie następowało zmniejszanie stabilności emulsji (rys. 44).

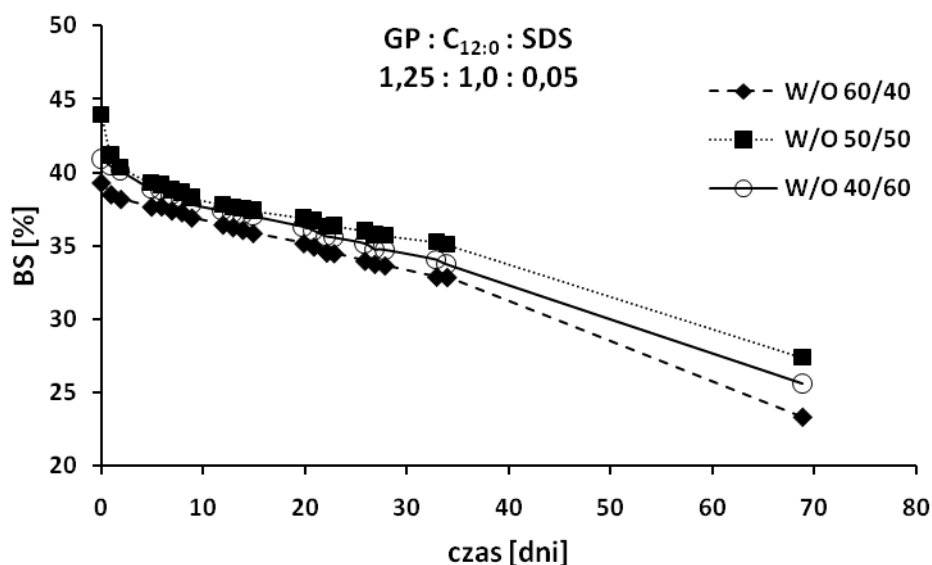
Stwierdzono, iż w przypadku emulsji stabilizowanych emulgatorami zsintetyzowanymi w obecności 0,025 i 0,05 mola dodecylosiarczanu sodu najbardziej stabilne emulsje uzyskano stosując równe ilości faz wodnej i olejowej (rys. 45 i 46). Przy takim udziale wagowym W/O, wartości BS po zakończeniu procesu emulgowania wynosiły dla odpowiednich emulsji 42,7% (rys. 45) i 43,9% (rys. 46). Po 70 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej natężenie promieniowania wstecznie rozproszonego (BS) obniżyło się do wartości 26,6 i 27,4%. W obu przypadkach zwiększenie bądź zmniejszenie stosunku zawartości fazy olejowej do wodnej powodowało obniżenie trwałości dyspersji sporządzonych z użyciem omawianych emulgatorów.



Rys. 44. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.



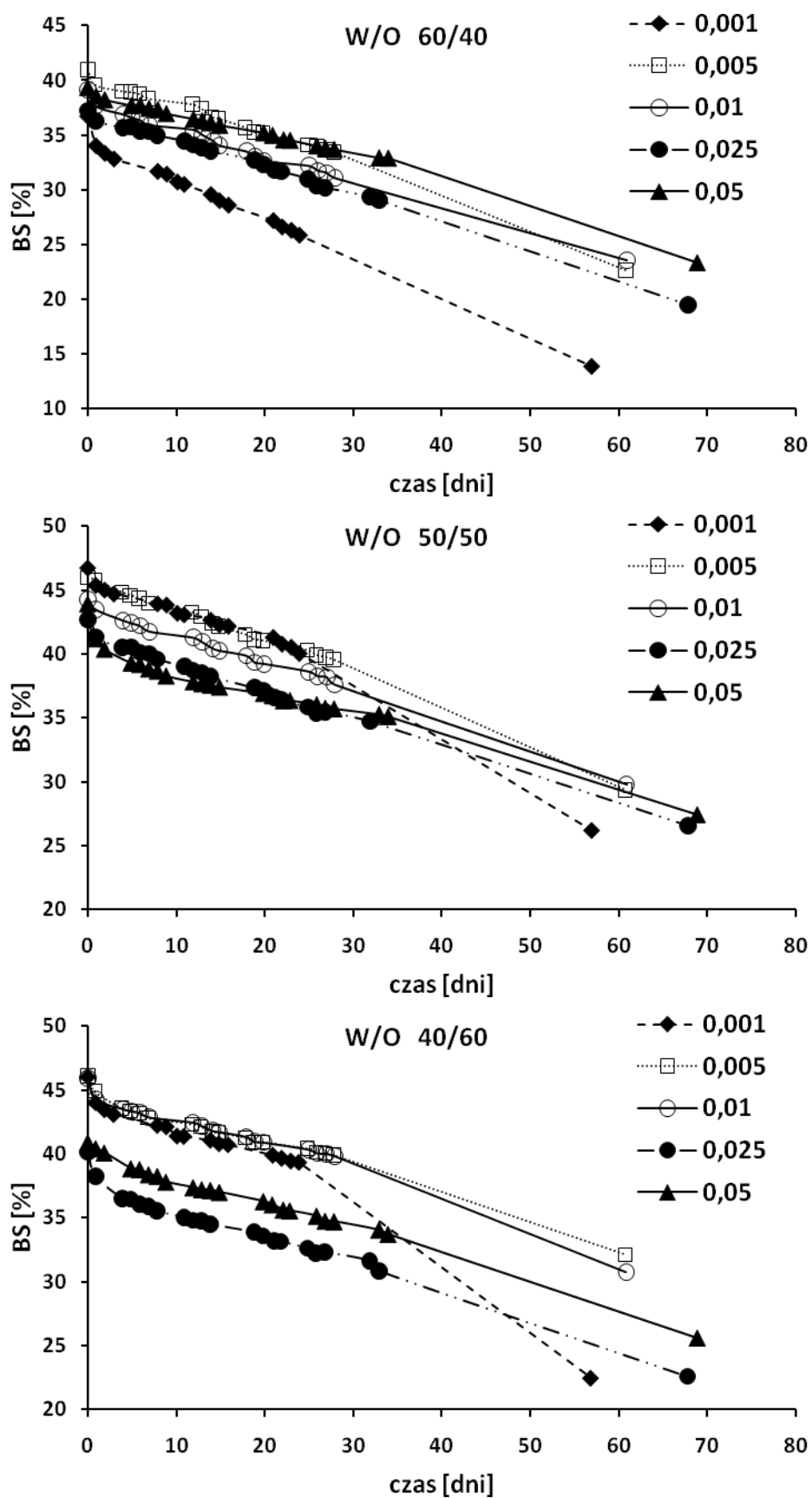
Rys. 45. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,025.



Rys. 46. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,05.

Na podstawie przeprowadzonych badań stabilności emulsji sporządzonych z udziałem emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych zsyntetyzowanych w obecności SDS nie można sformułować jednoznacznej zależności trwałości emulsji od stężenia tego anionowego surfaktantu w mieszaninie reakcyjnej (rys. 47).

Ze względu na skomplikowany skład emulgatorów (tabela 28) w ocenie stabilności układów emulsyjnych, jako kryterium porównawcze przyjąć można zawartość najbardziej aktywnego składnika, czyli monoestrów glikolu propylenowego (MAPG).



Rys. 47. Wpływ stężenia SDS w mieszaninie reakcyjnej na stabilność emulsji W/O sporządzonych z udziałem emulgatora dodecylopropylenoglikolowego.

Emulgatory zawierające porównywalne zawartości MAPG (50,0; 45,6 i 50,2 %wag), a więc te otrzymane w obecności odpowiednio 0,001; 0,005 i 0,01 mola SDS, wykazują najlepsze właściwości emulgujące. Spośród nich najbardziej skutecznym stabilizatorem jest związek uzyskany w obecności 0,005 mola surfaktantu anionowego. Emulsje otrzymane z jego udziałem wykazują bowiem najmniejszy spadek Δ BS wraz z upływem czasu (rys. 43 i 47).

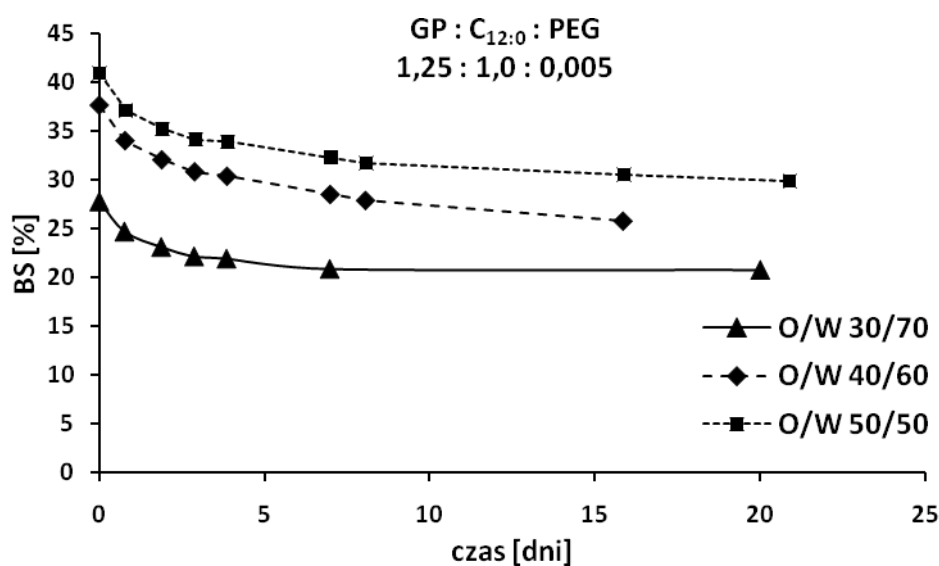
Obserwując zachowanie się emulsji stabilizowanych emulgatorami acylopropylenoglikowymi modyfikowanymi dodecylosiarczanem sodu w czasie jej przechowywania można zauważyć, iż układy te nie są zbyt stabilne. Maksymalna wartość BS spośród wszystkich analizowanych układów wynosi niewiele ponad 45% (w momencie otrzymania emulsji), podczas gdy emulsję można uznać za stabilną przy wartości $BS > 50\%$. Dla każdej z emulsji następuje też znaczny spadek wartości BS w czasie. Omawiane emulgatory można więc uznać za niezbyt skuteczne stabilizatory dyspersji typu W/O, co wyklucza ich wykorzystanie jako samodzielnych emulgatorów. Mogą być one stosowane do stabilizacji jedynie lekkich emulsji kosmetycznych typu mleczko kosmetyczne albo jako koemulgatory emulsji typu W/O.

Spośród emulgatorów uzyskanych w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (tabela 29) tylko dwa z uzyskanych związków okazały się efektywnie działającymi emulgatorami w układzie olej parafinowy : wosk parafinowy (9:1 w/w)/woda – emulgatory otrzymane w wyniku estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,01 i 0,005 mola PEG. Bez względu na udział fazy olejowej do wodnej, każda z emulsji otrzymywana z udziałem preparatów zsyntetyzowanych w obecności 0,025 i 0,05 mola surfaktantu niejonowego uległa destabilizacji już po zakończeniu emulgowania.

W przypadku zastosowania do otrzymywania emulsji produktów estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,005 i 0,01 mola PEG udało się jednak uzyskać trwałe dyspersje tylko wtedy, kiedy stosunek O/W wynosił 30/70; 40/60 i 50/50 (rys. 48 i 49). Przy udziale wagowym faz olejowej do wodnej równych 20/80; 60/40; 70/30 i 80/20 nie udało uzyskać się stabilnych emulsji.

Jak wynika z rysunku 48, najbardziej trwałą emulsję w obecności w układzie emulgatora dodecylopropylenoglikolowego otrzymanego w obecności

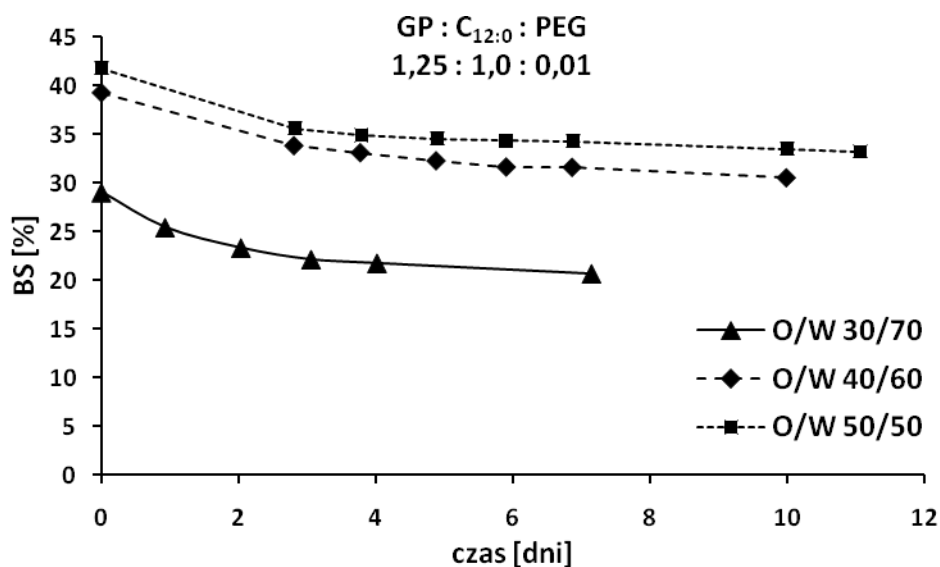
0,005 mola PEG uzyskano przy udziale O/W wynoszącym 50/50. Po około 21 dniach przechowywania emulsji sporządzonej z udziałem tego emulgatora nastąpił spadek wartości natężenia promieniowania wstecznie rozproszonego o $\Delta BS = 20\%$. Wraz ze zwiększaniem udziału fazy wodnej następował spadek stabilności emulsji, mierzony wartością BS. Przy O/W = 40/60 i 30/70 po zakończeniu emulgowania wartości BS wynosiły odpowiednio 37,7 i 27,8%, a po około 2 tygodniach badania stabilności – 25,8 i 20,8%.



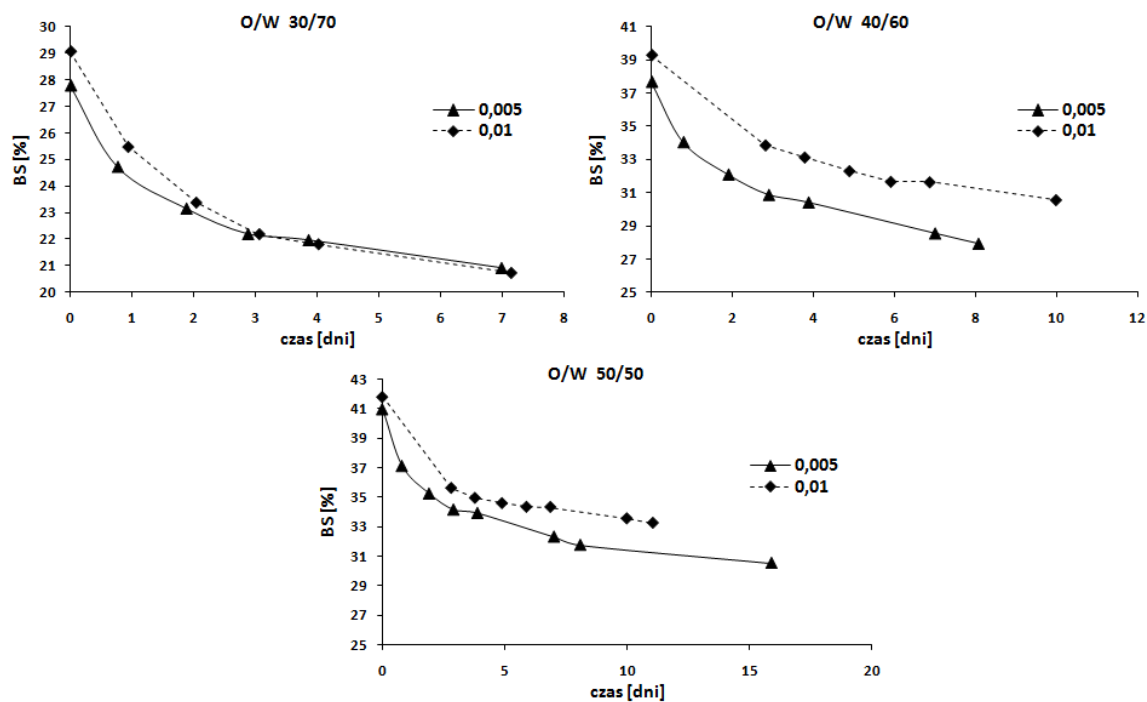
Rys. 48. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu O/W stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005.

Podobną zależność stabilności emulsji od stosunku wagowego O/W odnotowano dla emulsji przygotowywanych z udziałem emulgatora będącego produktem estryfikacji GP kwasem C_{12:0} w obecności 0,01 mola surfaktantu niejonowego. Tutaj również wraz ze zwiększaniem udziału wagowego wody w emulsji następował spadek jej stabilności w funkcji czasu (rys. 49).

Należy jednak podkreślić, iż emulsje sporządzone z udziałem produktu estryfikacji GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,01 charakteryzują się większą trwałością, niż emulsje stabilizowane emulgatorem otrzymanym obecności 0,005 mola surfaktantu niejonowego (rys. 50). Przykładowo, dla najbardziej stabilnych emulsji (O/W 50/50), wartości BS po zakończeniu emulgowania wynosiły 41,8 i 40,9% w przypadku obecności odpowiednio 0,01 i 0,005 mola PEG w emulgatorze.



Rys. 49. Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu O/W stabilizowanych emulgatorem uzyskany w reakcji GP : C₁₂:0 : PEG 1,25 : 1,0 : 0,01.



Rys. 50. Wpływ stężenia PEG w mieszaninie reakcyjnej na stabilność emulsji O/W sporządzonych z udziałem emulgatora dodecylopropylenoglikolowego.

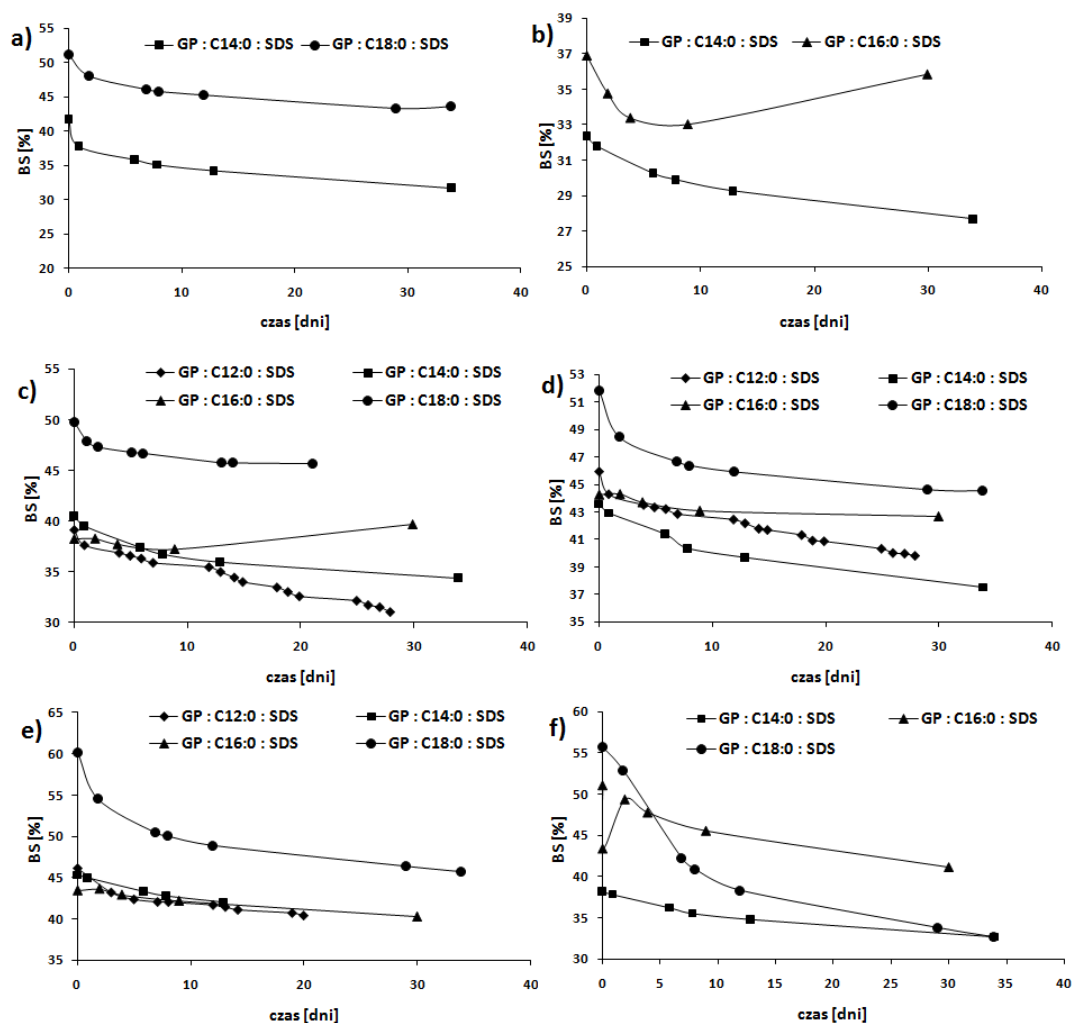
Badania stabilności emulsji sporządzonych z udziałem emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych zsyntetyzowanych zarówno w obecności SDS, jak i PEG wskazują jednoznacznie, iż związki te nie mogą być wykorzystywane jako samodzielne emulgatory emulsji odpowiednio W/O i O/W. Tak słaba efektywność w stabilizowaniu emulsji przez analizowane emulgatory jest adekwatna do wyników badań aktywności tych związków na granicy faz olej parafinowy/woda (pkt. 3.6.5.1).

W kolejnym etapie badań sporządzono emulsje, w których jako emulgatory wykorzystano produkty estryfikacji GP kwasami $C_{12:0}$ – $C_{18:0}$ w obecności 0,01 mola SDS (tabela 28). Jak wynika z uzyskanych danych, bez względu na rodzaj kwasu użytego do syntezy emulgatora acylopropylenoglikolowego w obecności surfaktantu anionowego, najbardziej korzystny skład emulsji to taki, w którym udział faz wodnej do olejowej wynosił 40/60 i 30/70. Taki skład dyspersji zapewnił uzyskanie możliwie najbardziej stabilnych emulsji i najmniejszy spadek wartości BS w trakcie przechowywania emulsji w warunkach temperatury pokojowej.

Jak wynika z rys. 51, najbardziej trwałe emulsje uzyskano stosując do ich stabilizacji produkt syntezy GP : $C_{18:0}$: SDS (udział molowy reagentów: 1,25 : 1,0 : 0,01). Przykładowo, przy udziale faz wodnej do olejowej równej 40/60, wartość BS emulsji otrzymanej z udziałem tego emulgatora wynosiła 44,5% po 34 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej. Dla porównania, wartości BS dla emulsji stabilizowanych emulgatorami tetra- i heksadecylopropylenoglikolowym wynosiły odpowiednio 37,5 i 42,7% po takim samym okresie przechowywania. Najmniej skutecznym stabilizatorem emulsji okazał się produkt syntezy z kwasem dodekanowym. Na rysunku 51 przedstawiono wykresy zależności $BS = f(t)$ dla emulsji, w których nie zaobserwowano wydzielenia się żadnej z faz.

Zastosowanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych uzyskanych w wyniku estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi $C_{12:0}$ - $C_{18:0}$ w obecności 0,01 mola SDS umożliwiło otrzymanie stabilnych emulsji, w których nie obserwowano wydzielenia się żadnej z faz. Wartość BS tych dyspersji nie przekraczała jednak, w żadnym z analizowanych przypadków, wartości 50% (po określonym czasie przechowywania) zatem emulsje te nie charakteryzują się wysoką trwałością. Uzyskane dane znajdują odzwierciedlenie w badaniach aktywności

zsyntetyzowanych emulgatorów na granicy fazy olej parafinowy/woda (pkt. 3.6.5.2).



Rys. 51. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na stabilność emulsji W/O otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Udział fazy wodnej do olejowej w emulsjach W/O: 80/20 (a); 70/30 (b); 60/40 (c); 40/60 (d); 30/70 (e) i 20/80 (f).

3.6.7.2. Określenie wpływu rodzaju fazy olejowej na trwałość emulsji

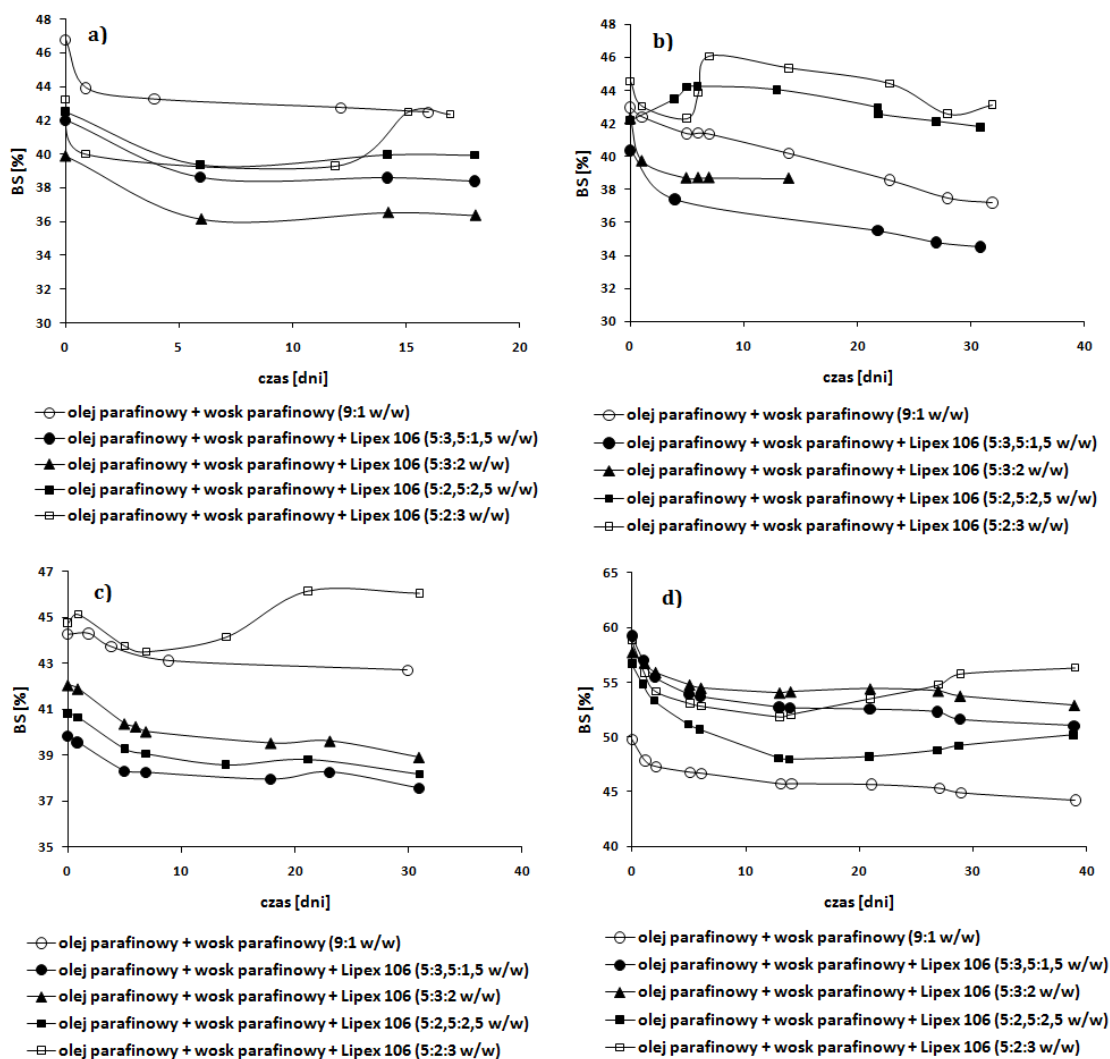
Kolejny etap pracy obejmował zbadanie wpływu składu fazy olejowej na stabilność emulsji sporządzonych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych zsyntetyzowanych w obecności dodecylsulfanu sodu i surfaktantu niejonowego. Fazę olejową omawianych emulsji stanowiły

mieszaniny (w różnym stosunku wagowym) oleju parafinowego, wosku parafinowego oraz składników pochodzenia naturalnego, m.in. tłuszczu shorea, tłuszczu z owocu mango, oleju sojowego i oleju palmowego. Szczegółowy skład faz olejowych zamieszczono w tabeli 5 (pkt. 3.1.2). Emulgator stanowił 10 %wag. każdej z przygotowanych emulsji.

3.6.7.2.1. Zastosowanie tłuszczu shorea w emulsjach W/O otrzymywanych z udziałem emulgatora acylopropylenoglikolowego zsyntetyzowanego w obecności SDS

Na rysunku 52 przedstawiono wykresy zależności BS w funkcji czasu dla emulsji, w których fazę olejową stanowiły mieszaniny oleju parafinowego, wosku parafinowego i tłuszczu z owocu rośliny *Shorea stenoptera* (Lipex 106). Udział faz wodnej do olejowej wynosił 40/60 i 30/70, natomiast stosunek wagowy oleju parafinowego, wosku i tłuszczu naturalnego zmieniano do momentu, w którym wosk parafinowy całkowicie zastąpiono tłuszczem shorea. Skład zastosowanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych otrzymywanych w reakcji GP z kwasami C_{12:0} – C_{18:0} w obecności 0,01 mola SDS zawarto w tabeli 28.

Przeprowadzone badania stabilności emulsji (W/O 40/60) dowiodły, iż stopniowe wprowadzanie do układu większych ilości tłuszczu shorea zamiast wosku parafinowego powodowało zmniejszenie bądź zwiększanie stabilności emulsji, w zależności od rodzaju zastosowanego emulgatora. W przypadku użycia do stabilizacji emulsji emulgatora dodecylopropylenoglikolowego (rys. 52a) najbardziej trwałą dyspersję (spadek wartości BS od 46,8 do 42,5% po ok. 20 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej) uzyskano stosując jako fazę olejową mieszaninę olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w).



Rys. 52. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.

Wprowadzenie do układu tłuszczu shorea w ilości 25 i 30 %wag. (w przeliczeniu na fazę olejową) skutkowało otrzymaniem emulsji, dla których wartość BS przekraczała 40% w obu przypadkach po ok. 20 dniach przechowywania. Zmniejszenie zawartości tłuszczu shorea w fazie olejowej (do 15 i 20 %wag.) spowodowało spadek stabilności emulsji (BS poniżej 39% w obu przypadkach po ok. 20 dniach przechowywania). Stosując jako fazę olejową mieszaninę oleju parafinowego i tłuszczu shorea (9:1 w/w) nie uzyskano stabilnej emulsji.

W przypadku emulsji stabilizowanych emulgatorem tetradecylopropylenoglikolowym (rys. 52b) wprowadzenie do fazy olejowej 15 i 20 %wag. Lipexu 106 skutkowało nieznacznym spadkiem stabilności tych emulsji w funkcji czasu (Δ BS odpowiednio 3,6 i 3,5% po 2 miesiącach przechowywania w temperaturze pokojowej), podobnie jak w przypadku opisanym powyżej. Różnica polegała jednak na tym, iż dalsze zwiększanie zawartości tego tłuszczu naturalnego w układzie umożliwiło uzyskanie emulsji charakteryzujących się większą trwałością, niż emulsji, w których jako fazę olejową zastosowano mieszaninę oleju parafinowego i wosku parafinowego (9:1 w/w). Tutaj również nie udało się otrzymać trwałej dyspersji, w której fazę olejową stanowiła mieszanina oleju parafinowego i tłuszczu shorea.

W przypadku zastosowania do stabilizacji emulsji produktu reakcji estryfikacji GP kwasem heksadekanowym najbardziej trwale dyspersje otrzymano wprowadzając do układu 30 %wag. (w przeliczeniu na fazę olejową) tłuszczu shorea (rys. 52c). Podobną trwałością charakteryzowały się emulsje otrzymane przy użyciu jako fazy olejowej mieszaniny oleju parafinowego i wosku parafinowego (9:1 w/w). Wartości Δ BS wynosiły odpowiednio 1,5 i 1,3%, po około 30 dniach przechowywania dyspersji w temperaturze pokojowej.

Najtrwalsze emulsje otrzymano stosując jako emulgator produkt syntezy glikolu propylenowego z kwasem C_{18:0}. Wartości BS zawierały się w przedziale od 44,9 do 57,7%, bez względu na stosunek wosku parafinowego do tłuszczu shorea w fazie olejowej (rys. 52d). Najkorzystniejszy skład fazy olejowej emulsji (przy udziale W/O 40/60) to mieszanina oleju parafinowego, wosku parafinowego i Lipexu 106 w stosunku wagowym 5:2:3. Wartość Δ BS po 40 dniach przechowywania emulsji w temperaturze pokojowej wyniosła dla tego układu 1,2%.

Rezultatem zwiększenia stosunku wagowego fazy wodnej do olejowej (z 40/60 do 30/70) było zwiększenie stabilności wszystkich sporządzonych emulsji, bez względu na stosunek wosku parafinowego do tłuszczu shorea w fazie olejowej (rys. 53).

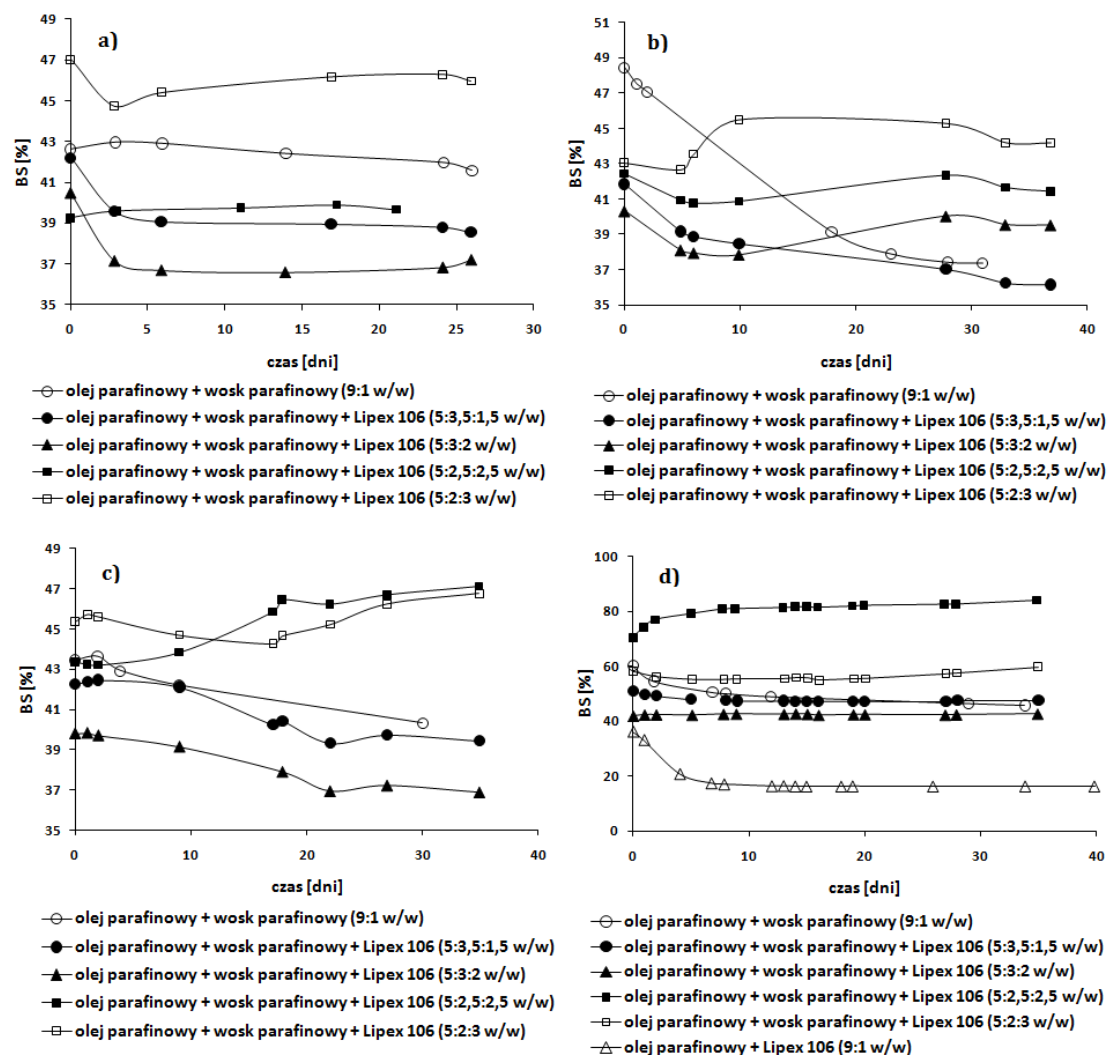
Najtrwalsze dyspersje w przypadku zastosowania jako emulgatora produktu estryfikacji GP kwasem dodekanowym, uzyskano przy udziale wagowym wosku parafinowego do tłuszczu shorea wynoszącym 5:2:3 (w/w). Po 26 dniach

przechowywania emulsji wartość BS zmniejszyła się od wartości 47 do 46%. Najmniej stabilną emulsję (wartość BS ok. 37%) otrzymano wprowadzając do fazy olejowej 20% tłuszczu shorea (rys. 53a).

Emulsje stabilizowane emulgatorem tetradecylopropylenoglikolowym (rys. 53b) wykazały najwyższą stabilność, jeśli w skład fazy olejowej wchodziła mieszanina oleju parafinowego, wosku parafinowego i Lipexu 106 w stosunku wagowym 5:2:3 (wzrost wartości BS od 43 do 44,2% po około 40 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej). Przy zawartościach tłuszczu shorea równych 20 i 25%wag. (w przeliczeniu na fazę olejową) po upływie ok. 40 dni od momentu sporządzenia emulsji, wartość BS zawierała się w przedziale od 39,5 do 41,4%. Najmniej stabilną dyspersję otrzymano wprowadzając do fazy olejowej 15 %wag. tłuszczu shorea.

Użycie emulgatora heksadecylopropylenoglikolowego i wprowadzanie do układu tłuszczu shorea powodowało wzrost stabilności emulsji zawierających powyżej 20 %wag. tego tłuszczu, w porównaniu do emulsji zawierających w fazie olejowej tylko olej parafinowy i wosk parafinowy (rys. 53c). Zmniejszanie ilości tłuszczu shorea w fazie olejowej (poniżej 20 %wag.) skutkowało zmniejszeniem trwałości dyspersji w funkcji czasu.

Emulsje stabilizowane produktem syntezy GP : C_{18:0} : SDS, w których jako fazę olejową zastosowano mieszaniny oleju parafinowego, wosku parafinowego i tłuszczu shorea, charakteryzowały się najwyższą, spośród wszystkich analizowanych emulsji trwałością (rys. 53d). Najwyższą wartość BS, wynoszącą ok. 80% w trakcie całego okresu badań stabilności, uzyskano dla emulsji, w której fazą olejową była mieszanina oleju parafinowego, wosku parafinowego i tłuszczu shorea w stosunku wagowym 5:2,5:2,5. Wprowadzenie do układu 15 i 30 %wag. tłuszczu shorea również pozwoliło uzyskać stabilne emulsje (BS równe odpowiednio 47,6 i 60,7% po 40 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej). Zastosowanie emulgatora oktadecylopropylenoglikolowego umożliwiło ponadto otrzymanie dyspersji (W/O 30/70), w której fazę olejową stanowiła mieszanina olej parafinowy/tłuszcz shorea (9:1 w/w). Emulsja ta charakteryzowała się niezbyt wysoką trwałością (spadek wartości BS od 36 do 16% po 40 dniach przechowywania), jednak nie zaobserwowano wydzielania się żadnej z faz.



Rys. 53. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.

Jak wynika z przeprowadzonych badań, różnice w stabilności kolejnych emulsji wynikają z budowy kwasów tłuszczowych użytych do syntezy emulgatora, proporcji składników fazy olejowej oraz stosunku W/O.

Biorąc pod uwagę rodzaj kwasu tłuszczowego wchodzącego w skład emulgatora zaobserwowano, że wraz z wydłużeniem długości łańcucha węglowodorowego kwasu (od C_{12:0} do C_{18:0}) uzyskuje się bardziej stabilne emulsje. Może to wynikać z możliwości efektywniejszego upakowania na powierzchni międzyfazowej cząsteczek emulgatora zawierającego dłuższy łańcuch

węglowodorowy w porównaniu z emulgatorem zawierającym w swym składzie krótszy kwas tłuszczowy.

Zawartość tłuszczu shorea w fazie olejowej emulsji również wpłynęła na ich stabilność. W większości przypadków zastosowanie jako fazy olejowej mieszaniny olej parafinowy/tłuszcz shorea nie pozwoliło uzyskać trwałej dyspersji. Może to wynikać to ze składu kwasowego tłuszczu shorea (tabela 5, pkt. 3.1.2). Lipex 106 jest bowiem mieszaniną kwasów nasyconych i nienasyconych (głównie C_{16:0}, C_{18:0} i C_{18:1}) ze stosunkowo dużą zawartością kwasu oleinowego (C_{18:1}) wynosząca 32,9 %wag. Uzyskanie stabilnej emulsji przy jednoczesnym udziale tłuszczu shorea jest możliwe w przypadku, jeśli w fazie olejowej obecny jest także воск parafinowy.

Badania stabilności emulsji z wykorzystaniem emulgatorów zsyntetyzowanych w obecności SDS wskazują jednak na możliwość ich zastosowania do otrzymywania układów zawierających w fazie olejowej składniki pochodzenia naturalnego. Emulsje charakteryzujące się najwyższą spośród sporządzonych układów trwałością, zebrano w tabelach 30 i 31.

Tabela 30. Charakterystyka emulsji W/O (40/60 w/w) otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS

Emulgator	Faza olejowa	Czas przechowywania w temperaturze pokojowej [dni]	BS [%]
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	20	42,5
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	18	40,1
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	17	42,4
GP : C _{14:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	22	38,6
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	30	41,2
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	32	43,1
GP : C _{16:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	30	42,7
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3:2 w/w)	31	38,9
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	31	46,1
GP : C _{18:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	29	44,9
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3,5:1,5 w/w)	52	51,2
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3:2 w/w)	53	53,2
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	52	48,0
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	53	57,7

Tabela 31. Charakterystyka emulsji W/O (30/70 w/w) otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS

Emulgator	Faza olejowa	Cza przechowywania w temperaturze pokojowej [dni]	BS [%]
GP : C _{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	26	41,6
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	21	39,7
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	26	46,0
GP : C _{14:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	31	37,4
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	36	41,4
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	37	44,2
GP : C _{16:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	30	40,3
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3,5:1,5 w/w)	35	39,5
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	35	47,1
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	35	46,8
GP : C _{18:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01	Olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w)	33	45,7
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3,5:1,5 w/w)	40	47,6
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:3:2 w/w)	40	42,7
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2,5:2,5 w/w)	40	84,2
	Olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex 106 (5:2:3 w/w)	40	60,7

3.6.7.2.2. Zastosowanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS do stabilizacji emulsji zawierających tłuszcze roślinne

W dalszym etapie badań sporządzono emulsje (W/O 40/60 i 30/70), w których jako fazę olejową zastosowano mieszaniny oleju parafinowego z tłuszczem shorea (9:1 w/w), olejem sojowym (Akofine S, 9:1 w/w) i olejem mango (Lipex Genova, 9:1 w/w) (rys. 54 i 55). Dla porównania na rysunkach zamieszczono też wykresy zależności $BS = f(\text{czas})$ dla emulsji, w których fazę olejową stanowiła mieszanina olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w). Do otrzymania emulsji wykorzystano emulgatory takie, jak w pkt. 3.6.7.2.1.

Jak wynika z rys. 54 i 55, na których przedstawiono wykresy $BS = f(t)$ tylko dla tych dla emulsji, w których nie zaobserwowano wydzielania się żadnej z faz, trwałe emulsje z wykorzystaniem wszystkich czterech emulgatorów (dodecylo-, tetradecylo-, heksadecylo- i oktadecylopropylenoglikolowego) otrzymano tylko w przypadku zastosowania jako fazy olejowej mieszaniny olej parafinowy/wosk parafinowy (9:1 w/w).

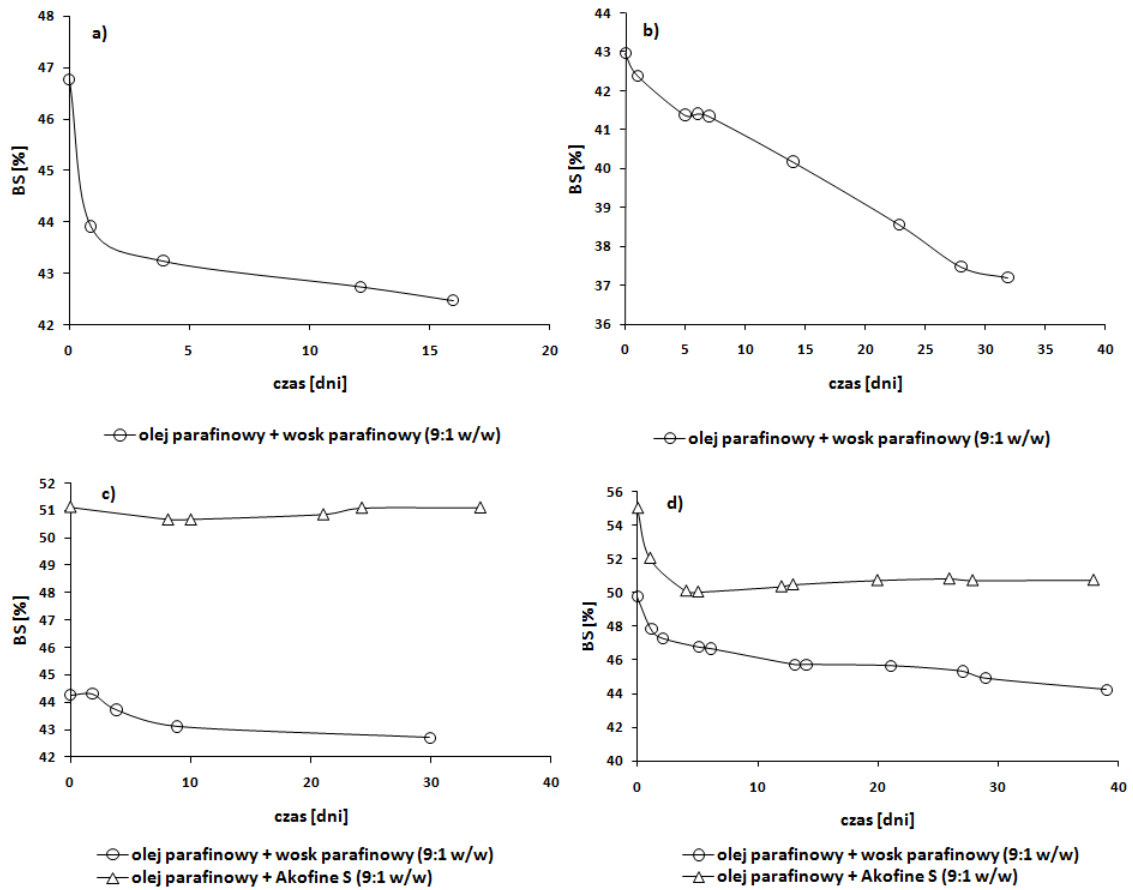
W przypadku użycia do stabilizacji emulsji emulgatorów dodecylo- i tetradecylopropylenoglikolowego, już po kilku dniach przechowywania w temperaturze pokojowej zaobserwowano wydzielanie się fazy olejowej, bez względu na stosunek W/O i rodzaj tłuszczu roślinnego wprowadzonego do fazy olejowej.

Zastąpienie wosku parafinowego jednym z tłuszczów naturalnych umożliwiło uzyskanie stabilnych emulsji przy zastosowaniu jako emulgatorów produktów estryfikacji GP kwasami $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$. Należy podkreślić jednak, iż emulgatory heksadecylo- i oktadecylopropylenoglikolowy okazały się skutecznymi emulgatorami tylko wtedy, kiedy jako fazę olejową zastosowano mieszaninę olej parafinowy/uwodorniony olej sojowy (Akofine S, 9:1 w/w). Może to wynikać ze składu kwasowego Akofine S, będącego mieszaniną głównie nasyconych kwasów tłuszczowych $C_{16:0}$ i $C_{18:0}$ (tabela 5, pkt. 3.1.2). Przykładowo, dla emulsji uzyskanej z użyciem emulgatora heksadecylopropylenoglikolowego (W/O 40/60) wartość BS po 34 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej wynosiła 51,1%, co oznaczało że jej stabilność (mierzona wartością BS) praktycznie nie uległa zmianie (wartość BS po zakończeniu emulgowania = 51,2%). Emulsję otrzymaną przy

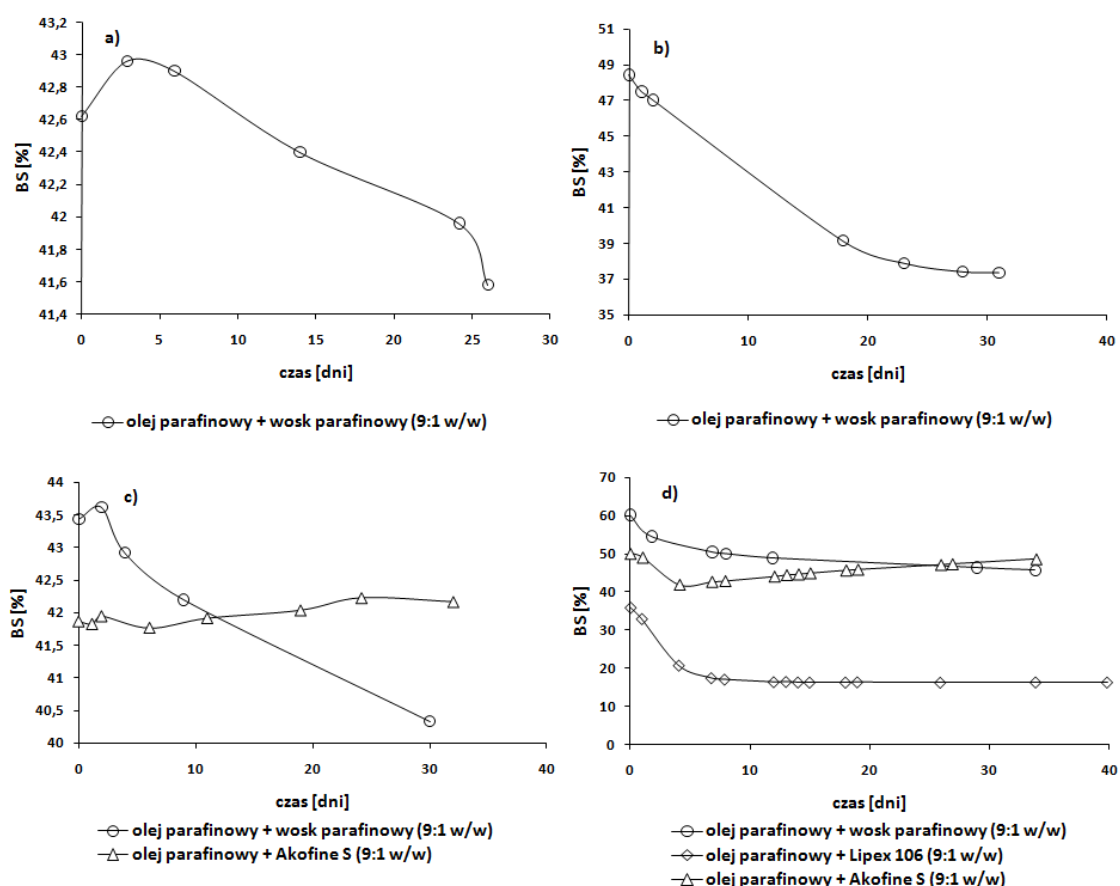
użyciu produktu reakcji GP : C_{18:0} : SDS charakteryzowała wartość BS równa 51,2% po 50 dniach od momentu zakończenia emulgowania. Przy udziale W/O równym 30/70 (rys. 55), wartości BS wyniosły: dla emulsji stabilizowanej emulgatorem heksadecylopropylenoglikolowym – 42,2%, a oktadecylopropylenoglikolowym 54,4% (po około 35 dniach przechowywania emulsji w temperaturze pokojowej).

Wprowadzenie do fazy olejowej oleju palmowego zamiast wosku parafinowego skutkowało albo gwałtownym spadkiem stabilności emulsji, albo całkowitą jej destabilizacją. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku zastosowania jako fazy olejowej mieszaniny oleju parafinowego i tłuszczu shorea. Tylko w przypadku użycia emulgatora oktadecylopropylenoglikolowego, w obecności w układzie tłuszczu shorea (Lipex 106) uzyskano emulsję (W/O 30/70), w której nie zaobserwowano wydzielania się żadnej z faz po 40 dniach przechowywania, mimo że stabilność tej emulsji wyraźnie się obniżyła ($\Delta BS = 20\%$) (rys. 55d).

Stwierdzono [86, 87], iż stopień podobieństwa strukturalnego pomiędzy fragmentami węglowodorowymi fazy olejowej i emulgatora odgrywa istotną rolę w uzyskaniu stabilnej emulsji. W omawianych powyżej przypadkach trwałe emulsje uzyskano tylko wtedy, kiedy jako emulgatory stosowano produkty uzyskane w estryfikacji GP kwasami C_{16:0} i C_{18:0} oraz z wykorzystaniem jako fazy olejowej mieszaniny oleju parafinowego i uwodornionego oleju sojowego (Akofine S). Olej parafinowy jest mieszaniną nasyconych węglowodorów, natomiast uwodorniony olej sojowy zawiera w swym składzie głównie kwasy C_{16:0} i C_{18:0}. Można zatem przypuszczać, że za stabilność uzyskanych emulsji odpowiada zarówno struktura użytych emulgatorów, jak i ich strukturalne analogie z fazą olejową.



Rys. 54. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.



Rys. 55. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT ($C_{12:0}$ (a); $C_{14:0}$ (b), $C_{16:0}$ (c) i $C_{18:0}$ (d)) : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.

Badania możliwości otrzymywania emulsji zawierających w fazie olejowej tłuszcz shorea wykazały, iż stabilne dyspersje można uzyskać wprowadzając go do układu razem z woskiem parafinowym. Zastosowanie bowiem, jako fazy olejowej, mieszaniny olej parafinowy/tłuszcz shorea nie pozwoliło, w większości przypadków, otrzymać trwałych emulsji. Podobna sytuacja miała miejsce, kiedy jako fazę olejową wykorzystano mieszaninę oleju parafinowego z olejem palmowym. Biorąc pod uwagę powyższe, w kolejnym etapie badań sporządzono układy zawierające w fazie tłuszczowej mieszaniny oleju parafinowego, wosku parafinowego i oleju palmowego (Lipex Genowa).

Tłuszcz pozyskiwany z oleju palmowego, podobnie jak tłuszcz shorea, zawiera duże ilości (39,3 %wag.), nienasyconych kwasów tłuszczowych, zatem aby uzyskać stabilną emulsję należy wprowadzać go do układu wraz ze składnikami

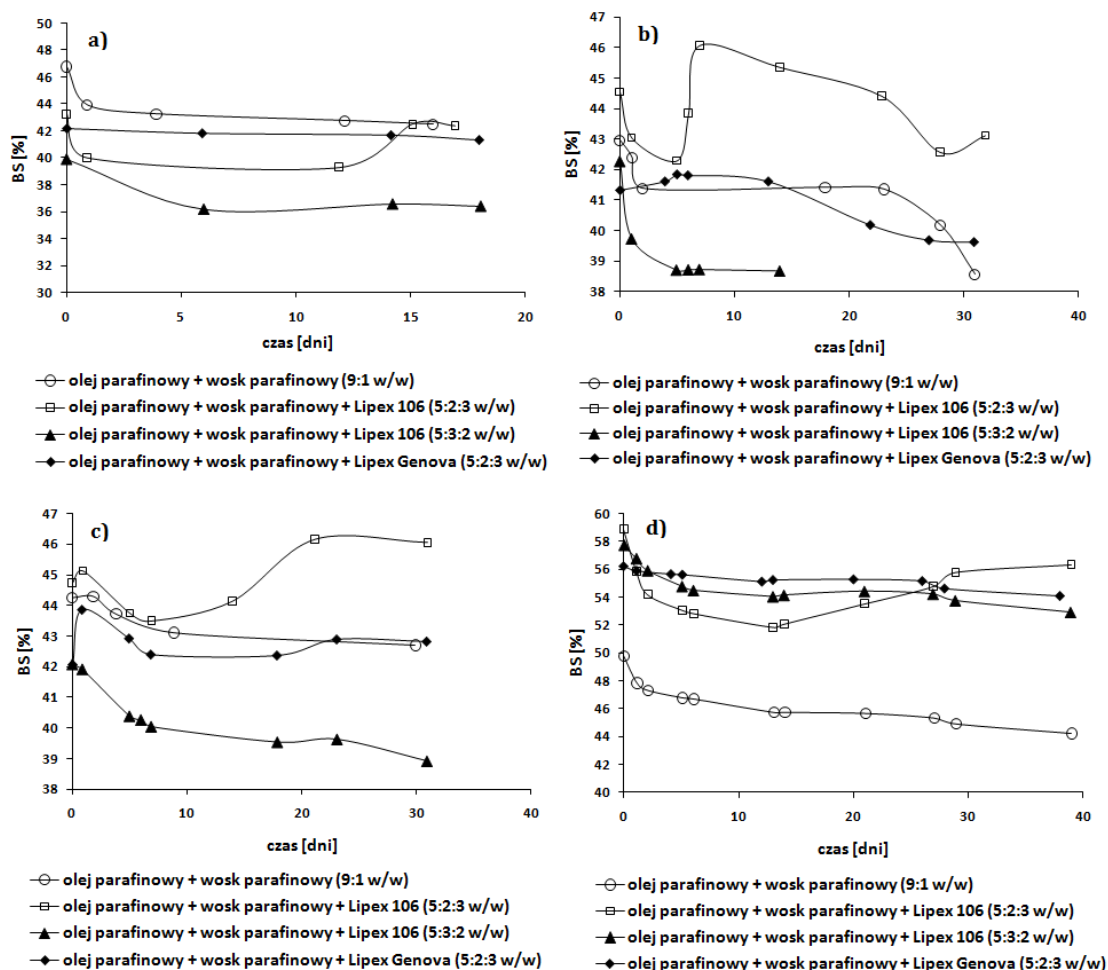
tłuszczowymi zawierającymi nasycone kwasy tłuszczowe bądź nasycone węglowodory. W toku badań okazało się, iż wykorzystując jako fazę olejową olej palmowy można uzyskać stabilne emulsje pod warunkiem, że zostanie on wprowadzony do układu razem z woskiem parafinowym (rys. 56 i 57). Dla porównania na wykresach zamieszczono także krzywe zależności $BS = f(\text{czas})$ dla emulsji, które zawierały w fazie olejowej tłuszcz shorea.

Zastosowanie jako fazy olejowej mieszaniny olej parafinowy/wosk parafinowy/olej palmowy w stosunku wagowym 5:2:3 (W/O 40/60), pozwoliło uzyskać emulsje, dla których wartość BS, będąca miarą stabilności tych emulsji, w większości przypadków nie spadła poniżej 40% (rys. 56). W zależności od budowy kwasu tłuszczowego użytego do syntezy emulgatora, dla kolejnych emulsji sporządzonych z ich udziałem odnotowano niewielki spadek wartości BS w czasie, a w przypadku obecności w układzie emulgatora heksadecylopropylenoglikolowego wzrost wartości BS (od $BS = 42,1$ do $42,9\%$ po 31 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej). Największą trwałością charakteryzowała się emulsja stabilizowana produktem reakcji GP : $C_{18:0}$: SDS. Po 52 dniach badania stabilności, wartość BS tej emulsji wynosiła $54,3\%$.

Przy udziale wagowym W/O równym 30/70 i zastosowaniu analogicznej jak wyżej fazy olejowej (olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex Genova 5:2:3 w/w) otrzymano równie stabilne emulsje, dla których wartość BS zawierała się w przedziale 39,6 do $56,9\%$, w zależności od rodzaju emulgatora użytego do stabilizacji emulsji i długości czasu przechowywania. Tutaj również najbardziej stabilną emulsję (BS po 66 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej = $56,9\%$) uzyskano w obecności w układzie emulgatora oktadecylopropylenoglikolowego (rys. 57).

Jak wynika z rysunku 56 i 57, emulsje zawierające w fazie olejowej olej palmowy (30 %wag) charakteryzują się podobną stabilnością co emulsje otrzymywane z udziałem tłuszczu shorea wprowadzonego do układu w takiej samej ilości.

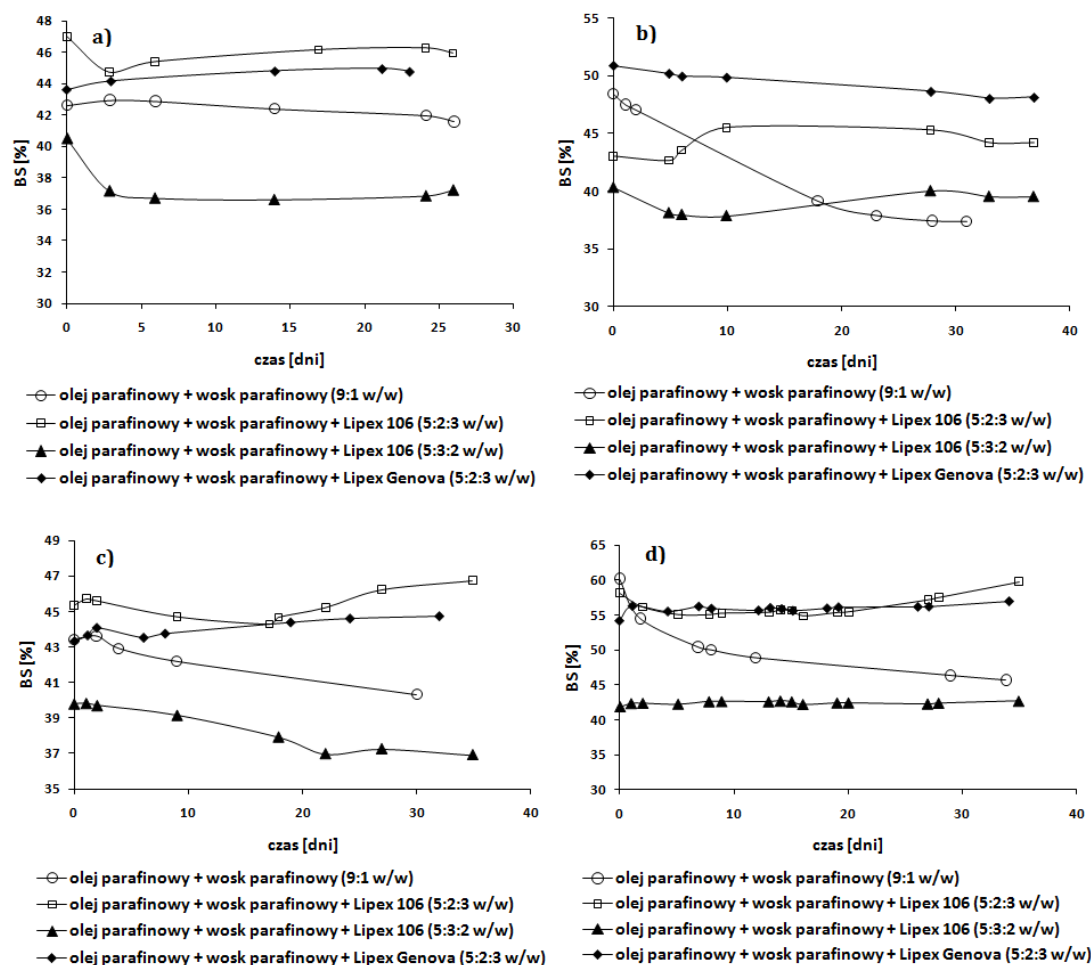
Wartości BS najbardziej stabilnych emulsji otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS i zawierających w fazie olejowej olej mango (Lipex Genova) zestawiono w tabelach 32 i 33.



Rys. 56. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01.

Tabela 32. Stabilność emulsji W/O (40/60 w/w) otrzymanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex Genova 5:2:3 w/w

Emulgator	Czas przechowywania [dni]	BS [%]
GP:C _{12:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	18	41,3
GP:C _{14:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	31	39,6
GP:C _{16:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	31	42,9
GP:C _{18:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	52	54,3



Rys. 57. Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01.

Tabela 33. Stabilność emulsji W/O (30/70 w/w) otrzymanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS. Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex Genova 5:2:3 w/w

Emulgator	Czas przechowywania [dni]	BS [%]
GP:C _{12:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	23	44,8
GP:C _{14:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	37	48,1
GP:C _{16:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	32	44,7
GP:C _{18:0} :SDS 1,25:1,0:0,01	66	56,9

3.6.7.2.3. Wykorzystanie emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych PEG do stabilizacji emulsji O/W zawierających w fazie olejowej tłuszcze roślinne

Kolejnym etapem prac obejmował określenie możliwości otrzymywania emulsji O/W z wykorzystaniem emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych modyfikowanych PEG i faz olejowych pochodzenia roślinnego.

Do otrzymywania pierwszej serii emulsji użyto emulgatora będącego produktem reakcji glikolu propylenowego i kwasu dodekanowego, przebiegającej w obecności 0,05 mola PEG (8,9 %wag.). Szczegółowy skład tego emulgatora zamieszczono w tabeli 29. Związek ten okazał się nieskuteczny do preparowania emulsji zawierających w fazie olejowej olej parafinowy i воск parafinowy (w stosunku wagowym 9:1). Interesującym zatem wydawało się ocenić, czy niestabilność emulsji sporządzonych z udziałem tego związku wynika tylko z jego małej aktywności na granicy faz olej/woda, czy wpływ na uzyskanie trwałej dyspersji ma również rodzaj fazy olejowej. Fazę olejową w analizowanym przypadku stanowiła mieszanina olej parafinowy/(wosk parafinowy/tłuszcz shorea) w stosunku wagowym 1:1. Stosunek wagowy wosku parafinowego i tłuszczu shorea wynosił – 70/30; 60/40; 50/50 i 40/60. Udział fazy olejowej do fazy wodnej O/W: 80/20; 70/30; 60/40; 40/60; 30/70 i 20/80.

Istotny wpływ na stabilność emulsji miał stosunek wagowy fazy olejowej do wodnej. Układy emulsyjne o składzie O/W 80/20, 60/40, 40/60, stabilizowane emulgatorem syntetyzowanym w obecności 0,05 mola PEG uległy destabilizacji po kilku dniach przechowywania w temperaturze pokojowej, albo nastąpiła separacja faz w momencie zakończenia emulgowania. Dla pozostałych układów zauważono jednak, że wraz ze wzrostem zawartości tłuszczu shorea w fazie olejowej wzrastała wartość BS, charakteryzująca trwałość dyspersji. Najwyższą stabilnością charakteryzowała się emulsja O/W 30/70 (BS powyżej 60%), w której fazę olejową stanowiła mieszanina olej parafinowy/(wosk parafinowy/tłuszcz shorea (40/60 w/w)) w stosunku 1:1.

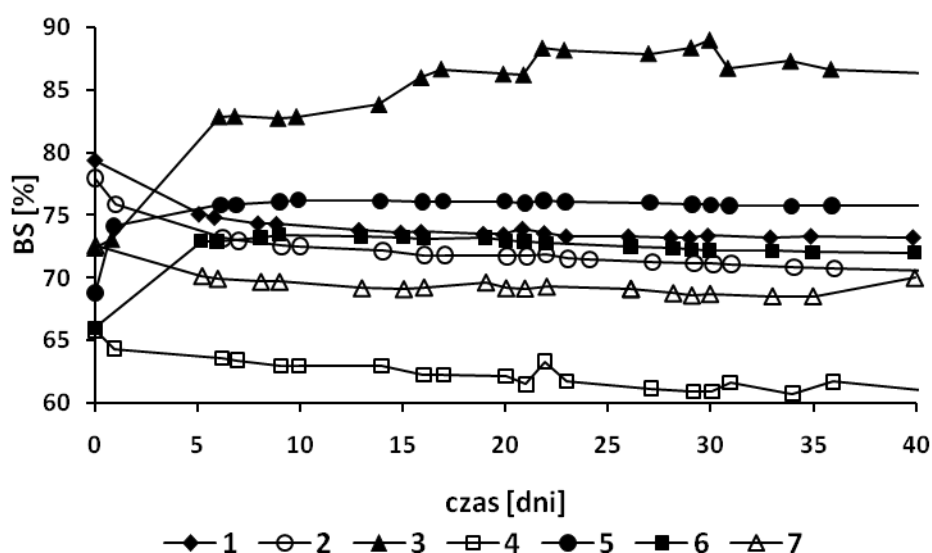
Jak wiadomo, działanie emulgatorów polega na tworzeniu filmu wokół kropeł fazy zdyspergowanej emulsji, co sprzyja utworzeniu stabilnej dyspersji. Stwierdzono, że trwałość filmu surfaktantowego, a co za tym idzie trwałość emulsji

można osiągnąć poprzez zastosowanie mieszaniny emulgatorów: hydrofilowego i hydrofobowego [88-90]. Niezmiernie ważny jest tu jednak dobór emulgatorów. Zmieszanie bowiem związków powierzchniowo czynnych o skrajnie hydrofilowych i skrajnie hydrofobowych właściwościach może spowodować, że związek o wysokim HLB rozpuści się całkowicie w fazie wodnej, a o niskim w fazie olejowej. Może to doprowadzić do zniszczenia filmu surfaktantowego i w konsekwencji do destabilizacji emulsji [88]. Uzyskanie stabilnej emulsji wymaga także utworzenia mieszaniny emulgatorów o takiej wartości równowagi hydrofilowo - lipofilowej, aby odpowiadała wymaganej wartości HLB fazy olejowej.

Gullapalli i Sheth badali wpływ składu mieszaniny emulgatorów na stabilność emulsji zawierających w fazie olejowej albo olej mineralny, albo olej z oliwek [91]. Jako emulgatory zastosowali mieszaniny monooleinianu polioksyetylenowanego sorbitanu (Tween 80) z monopalmitynianem sorbitanu (Span 40) oraz monopalmitynianu polioksyetylenowanego sorbitanu (Tween 40) z monolaurynianem sorbitanu (Span 20). Stwierdzili, że stabilność emulsji, bez względu na rodzaj zastosowanej fazy olejowej, zależy przede wszystkim od proporcji Tween/Span w układzie. Mieszaniny emulgatorów sporządzano tak, aby HLB mieściło się w zakresie 5 - 15. Najbardziej trwałe dyspersje uzyskano przy HLB wynoszącym 10, która to wartość uznano za najkorzystniejszą w badanych układach. Autorzy stwierdzili ponadto, o czym wspomniano już wcześniej, że na trwałość emulsji ma również wpływ strukturalne podobieństwo pomiędzy mieszaniną emulgatorów (emulgatorem), a zastosowaną fazą olejową.

W związku z powyższym, w kolejnym etapie badań do stabilizacji układów emulsyjnych zastosowano mieszaninę zawierającą badany emulgator (produkt estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,005 mola PEG, HLB = 14 - 40) i monostearynian sorbitanu (Span 60), o HLB wynoszącym 4,7, w stosunku wagowym 1:1. Użycie mieszaniny emulgatorów spowodowane było faktem, iż emulgator dodecylopropylenoglikolowy, stosowany samodzielnie, wykazywał słabą zdolność stabilizacji emulsji, mimo iż jest on mieszaniną związków o różnej aktywności powierzchniowej i odmiennych właściwościach hydrofilowo - lipofilowych. Udziały wagowe fazy olejowej do fazy wodnej wynosiły 30/70 (rys. 58) i 20/80 (rys. 59). W skład fazy olejowej sporządzonych emulsji wchodziły tłuszcze naturalne (pkt. 3.1.2), olej parafinowy i wosk parafinowy.

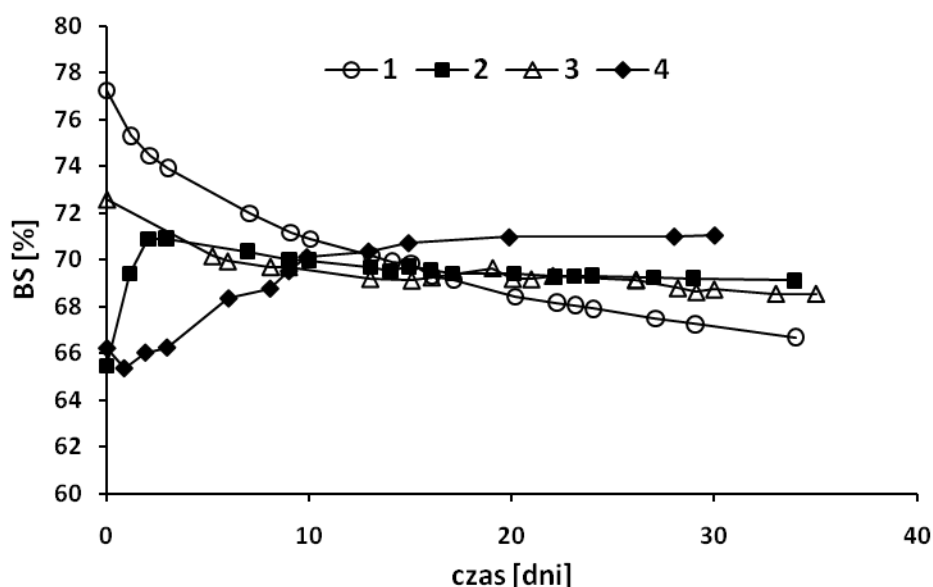
Na podstawie rysunków 58 i 59 można stwierdzić, że otrzymane emulsje charakteryzują się wysoką stabilnością (BS powyżej 60%) podczas ich przechowywania w temperaturze 25°C, przez okres około 40 dni. Tak wysoka trwałość emulsji może wynikać z obecności w układzie synergistycznie oddziaływujących emulgatorów – hydrofobowych MAPG i Spanu oraz hydrofilowego PEG, mimo iż różnice we właściwościach hydrofilowo - lipofilowych tych związków się dość znaczne. Trwałość układów może także zależeć od zastosowanych surowców olejowych. Wzrost wartości BS [%] nastąpił dla emulsji zawierających w swoim składzie uwodniony olej sojowy (Akofine S, pkt. 3.1.2), wykazujący strukturalne podobieństwo do Spanu, zaś dla pozostałych emulsji wartość BS [%] malała w czasie. Żadna z analizowanych dyspersji nie uległa destabilizacji w trakcie przechowywania jej w temperaturze pokojowej.



Rys. 58. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 30/70, różniących się składem fazy olejowej. Emulgator: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005 mola / Span 60 1:1 w/w. Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy 9:1 w/w (1); olej parafinowy/Lipex 106 9:1 w/w (2); Lipex 106 (3); Lipex 203 (4); Lipex Genova (5); Lipex 203/Akofine S 9:1 w/w (6) i Lipex 203/Lipex 106 1:1 w/w (7).

W dalszym etapie badań sporządzono mieszaniny emulgatorów, zawierające produkt estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,005 mola PEG, monolaurynian sorbitanu (Span 60) oraz stosowany w trakcie syntezy monolaurynian polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG). Skład

zastosowanych mieszanin emulgatorów został przedstawiony w tabeli 34. Otrzymane mieszaniny wykorzystano do preparowania emulsji, w których udział faz olejowej do wodnej O/W wynosił 30/70 i 20/80. Jako fazę olejową zastosowano mieszaninę olej parafinowy/tłuszcz shorea (Lipex 106) w stosunku wagowym 9:1.



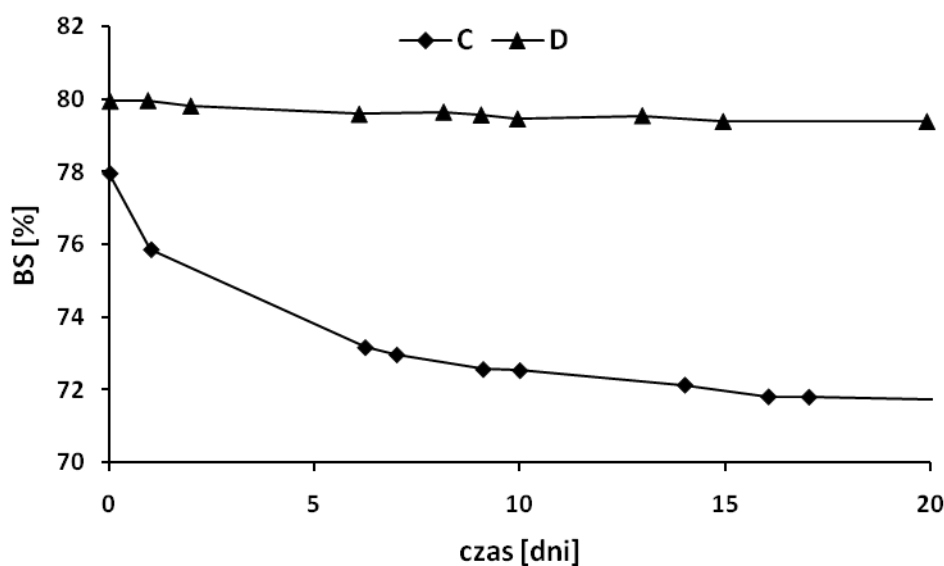
Rys. 59. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 20/80. Emulgator: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005 mola/emulgator Span 60 1:1 w/w. Faza olejowa: olej parafinowy/Lipex 106 9:1 w/w (1); Lipex 203/Akofine S 9:1 w/w (2); Lipex 203/Lipex 106 1:1 w/w (3) i Lipex 203/Lipex 106/Akofine S 6:2:3 w/w (4).

Tabela 34. Skład zastosowanych kompozycji emulgatorów

Oznaczenie emulgatora	EMULGATOR [% wag.]		
	Emulgator badany	Span 60	PEG-9
A	100	-	-
B	50	-	50
C	50	50	-
D	20	30	50

Najbardziej stabilną emulsję (BS = 79,9% w momencie zakończenia emulgowania, Δ BS = 0,54 po 20 dniach badania stabilności) spośród

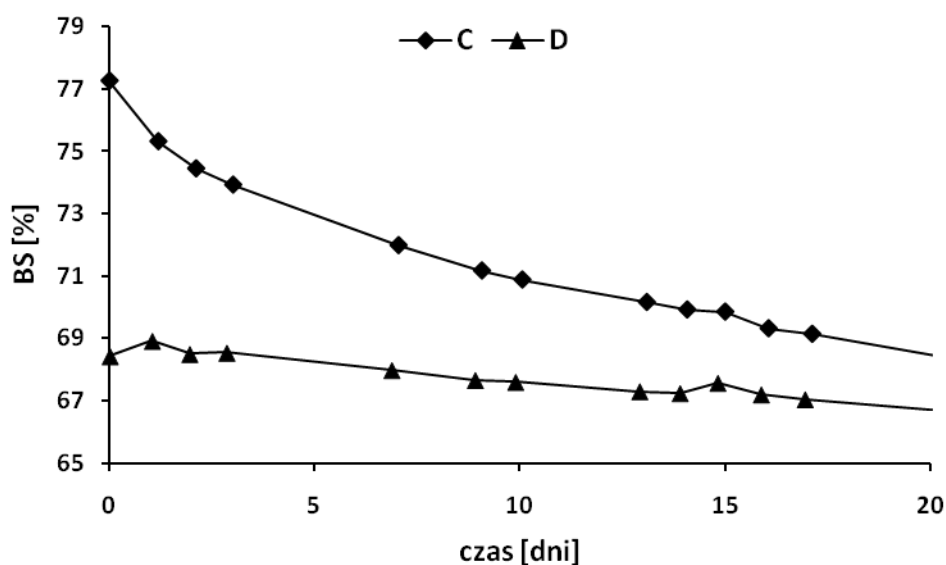
sporządzonych układów, w których procentowy udział faz O/W wynosił 30/70, otrzymano przy użyciu do preparowania emulsji emulgatora będącego mieszaniną produktu estryfikacji GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005, Spanu 60 i PEG w stosunku wagowym 2:3:5 (emulgator D, tabela 34). Nawet po upływie 20 dni od momentu zakończenia emulgowania odnotowano tylko minimalny spadek stabilności tej dyspersji (rys. 60). Emulsja stabilizowana emulgatorem C charakteryzowała się również wysoką stabilnością (BS = 77,9% po zakończeniu emulgowania i 71,8% po 20 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej). Dyspersja sporządzona z wykorzystaniem mieszaniny emulgatorów oznaczonej B była niestabilna, wartość BS spadła o ponad 10% w ciągu 24 godzin i nastąpiło rozdzielenie faz. Najbardziej nietrwały okazał się układ emulsyjny stabilizowany wyłącznie badanym emulgatorem (emulgator A w tabeli 34), który uległ destabilizacji w ciągu 24 godzin od momentu zakończenia emulgowania.



Rys. 60. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 30/70, w których fazę olejową stanowiła mieszanina: olej parafinowy/Lipex 106 (9:1 w/w), stabilizowanych mieszaniną emulgatorów (tabela 34).

W przypadku emulsji O/W, w których udział fazy olejowej do wodnej wynosił 20/80, najwyższą wartością BS (po zakończeniu emulgowania) charakteryzowała się emulsja stabilizowana emulgatorem będącym mieszaniną produktu estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,005 mola PEG i

monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego w stosunku 1:1 (emulgator B, tabela 34). Niestety, po upływie około 10 dni zaobserwowano wydzielanie się fazy wodnej. Emulsje charakteryzujące się wysoką trwałością, w których nie nastąpił rozdział faz, uzyskano z użyciem emulgatorów C i D. Po 20 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej wartość BS dla emulsji stabilizowanej emulgatorem C wynosiła 68,4%, co odpowiada wartości $\Delta BS = 8,8\%$. Kiedy do otrzymywania emulsji stosowano emulgator D, po 20 dniach badania stabilności wartość BS obniżyła się od wartości 68,4% do 66,8%. Mimo, iż w obu przypadkach nastąpił spadek stabilności emulsji, wartość $BS > 60\%$, co pozwala uznać te dyspersje za stabilne. Emulsja stabilizowana samym tylko emulgatorem zsyntetyzowanym w obecności w mieszaninie reakcyjnej 0,005 mola PEG (emulgator A, tabela 34), uległa całkowitej destabilizacji już po zakończeniu emulgowania.



Rys. 61. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 20/80, w których fazę olejową stanowiła mieszanina: olej parafinowy/Lipex 106 (9:1 w/w), stabilizowanych mieszaniną emulgatorów (tabela 34).

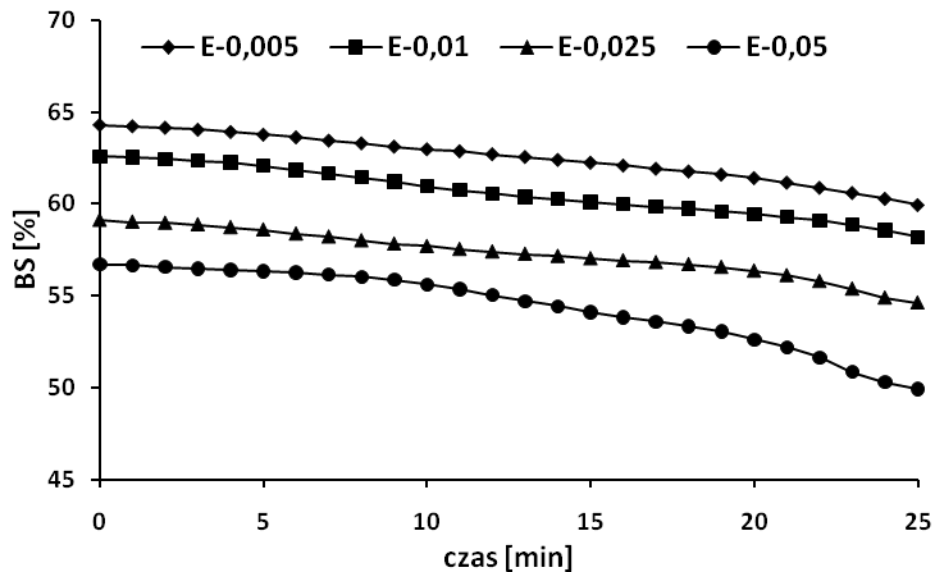
Jak wynika z przeprowadzonych badań, emulsje o wysokiej trwałości uzyskano wówczas, gdy do układu zawierającego emulgator acylopropylenoglikolowy modyfikowany monolaurynianem polioksyetylenowanego glikolu etylenowego została wprowadzona odpowiednia ilość emulgatora zawierającego długi łańcuch węglowodorowy (monostearynian sorbitanu) lub mieszanina monostearynianu sorbitanu i monolaurynianu

polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG). Przyczyną takiego stanu rzeczy mogło być utworzenie przez emulgatory bariery sterycznej oraz tworzenie wiązań wodorowych zapobiegających destabilizacji emulsji [92].

Spośród wykonanych emulsji wybrano układ charakteryzujący się wysoką trwałością, wzrastającą w trakcie przechowywania i poddano go przyspieszonemu testowi stabilności w podwyższonej temperaturze. Układ składał się z 70 %wag. fazy wodnej, 30 %wag. fazy olejowej (olej mango/uwodorniony olej sojowy, 9:1 w/w) oraz mieszaniny emulgatorów (emulgator dodecylopropylenoglikolowy zsyntetyzowany w obecności PEG/Span 60, 1:1 w/w) stanowiącej 10% wagowych obydwu faz emulsji. Wykorzystano w tym teście emulgatory dodecylopropylenoglikolowe otrzymane w obecności 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05 mola surfaktantu niejonowego. Mieszaniny emulgatorów oznaczono odpowiednio E-0,005; E-0,01; E-0,025 i E-0,05. Sporządzone emulsje skanowano co minutę w zakresie temperatury od 25°C do 45°C ± 0,5 °C przez 20 minut oraz co minutę w temperaturze 45°C przez 5 minut.

Jak wynika z rys. 62, stabilność badanych emulsji nieznacznie spadała wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku emulsji stabilizowanych emulgatorami E-0,025; E-0,01 i E-0,005 wartość BS zmniejszyła o około 4,5%. Największy spadek stabilności zaobserwowano dla emulsji stabilizowanej emulgatorem E-0,05 ($\Delta BS = 6,8\%$). Układy emulsyjne nie uległy jednak destabilizacji, nie zaobserwowano wydzielania się ani fazy olejowej, ani wodnej. Zaobserwować można również zależność wartości BS (będącej miarą stabilności emulsji) badanych układów od ilości wprowadzonego surfaktantu niejonowego – wraz ze wzrostem koncentracji PEG w mieszaninie reakcyjnej wartość BS również wzrastała.

Przeprowadzony test wskazuje na stosunkowo wysoką trwałość sporządzonych emulsji, która może wynikać z dużej efektywności emulgującej zastosowanych mieszanin emulgatorów.



Rys. 62. Wpływ podwyższonej temperatury na stabilność emulsji O/W stabilizowanych mieszaniną emulgatorów: emulgator dodecylopropylenoglikolowy otrzymany w obecności PEG/Span 60 w stosunku wagowym 1:1.

4. ANALIZA STATYSTYCZNA

W oparciu o rozkład *t*-Studenta do określania błędów systematycznych [93] wyznaczono przedziały ufności oznaczania liczby kwasowej oraz zawartości 1,2-propanodiolu i monoacylopropylenoglikolu przy ich zmiennym stężeniu w badanych preparatach.

Wyznaczone miary położenia i rozproszenia w teście *t*-Studenta:

a) wartość średnia

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

gdzie:

x_i - wartość średnia *i*-tego pomiaru;

n - liczba pomiarów.

b) odchylenie standardowe próby

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

b) przedział ufności

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$$

gdzie:

α - odchylenie wartości funkcji z rozkładu *t*-Studenta dla założonego poziomu ufności (założono $p = 0,95$);

μ - wartość rzeczywista.

Przedział ufności szacowano na podstawie pięciokrotnego oznaczenia zawartości danej substancji wchodzącej w skład mieszaniny reakcyjnej oraz zsyntetyzowanych produktów. Wyniki przedstawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Analiza statystyczna wyników oznaczenia zawartości kwasu tłuszczowego, glikolu propylenowego i monoacylopropylenoglikolu dla jednej próbki

Oznaczana substancja	Średnia arytmetyczna	Przedział ufności $\pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
kwas tłuszczowy (oznaczenie liczby kwasowej)	62,1	0,1
glikol propylenowy (zawartość [%wag.])	24,5	0,9
monoacylopropylenoglikol (zawartość [%wag.])	14,9	0,9

W celu określenia powtarzalności reakcji otrzymywania emulgatorów acylopropylenoglikolowych, analizie poddano także wyniki oznaczeń liczby kwasowej oraz zawartości glikolu propylenowego i monoacylopropylenoglikoli po określonym czasie trwania reakcji, dla trzech niezależnych syntez przeprowadzonych w analogicznych warunkach. Wyniki podano w tabeli 36.

Tabela 36. Analiza statystyczna wyników oznaczenia zawartości kwasu tłuszczowego, glikolu propylenowego i monoacylopropylenoglikolu dla trzech niezależnych syntez prowadzonych w analogicznych warunkach

Oznaczana substancja	Średnia arytmetyczna	Przedział ufności $\pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
kwas tłuszczowy (oznaczenie liczby kwasowej)	87,4	0,1
glikol propylenowy (zawartość [%wag.])	22,5	1,1
monoacylopropylenoglikol (zawartość [%wag.])	16,3	0,7

Analizie statystycznej poddano także pomiary napięcia międzyfazowego. Przedział ufności, oszacowany na podstawie pięciokrotnego oznaczenia badanego parametru, przedstawiono w tabeli 37.

Tabela 37. Analiza statystyczna wyników oznaczenia napięcia międzyfazowego

γ^* [mN/m]	Średnia arytmetyczna	Przedział ufności $\gamma^* \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
41,5	41,5	41,5±0,2
41,2		
41,6		
41,5		
41,7		

5. WNIOSKI

Przedstawione powyżej wyniki badań dotyczące możliwości syntezy i zastosowania emulgatorów acylopropylenoglikolowych, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- estryfikacja glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi może być realizowana w obecności dodecylosiarczanu sodu (SDS) i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG);
- przeprowadzone badania kinetyki reakcji dowodzą, iż estryfikacja glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi o długości łańcucha węglowodorowego C_{12:0} - C_{18:0} w obecności SDS i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego przebiega zgodnie z kinetyką reakcji następczej pierwszego rzędu;
- zwiększenie temperatury reakcji (130 - 160°C) wpływa w istotny sposób na zwiększenie stałych szybkości reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności SDS;
- w przypadku estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności SDS, maksymalna zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej (MAPG_{max}) zawiera się w przedziale od 34,4 do 54,4 %wag., w zależności od stężenia SDS w układzie, budowy kwasów tłuszczowych i temperatury prowadzenia procesu;
- prowadzenie estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności PEG umożliwia uzyskanie preparatów o zawartości MAPG wynoszącej od 40,4 do 44,8 %wag., w zależności od stężenia PEG w mieszaninie reakcyjnej i od budowy kwasu tłuszczowego;
- wydłużanie długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego wpływa na obniżenie wartości stałej szybkości tworzenia MAPG (k_1), wzrost wartości stałej szybkości tworzenia DAPG (k_2) oraz zmniejszenie zawartości MAPG_{max} w produkcie w przypadku reakcji realizowanej w obecności SDS, nie zaobserwowano natomiast wpływu budowy KT na wartość t_{max} (wartość t_{max} praktycznie nie uległa zmianie bez względu na typ kwasu tłuszczowego użytego w syntezie);

- w reakcji prowadzonej z wykorzystaniem PEG nie odnotowano jednoznacznej zależności wartości stałych szybkości k_1 i k_2 , wartości $MAPG_{max}$ i t_{max} od budowy KT;
- przedstawiony model kinetyczny reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności surfaktantów pozwala programować warunki prowadzenia procesu w sposób umożliwiający otrzymanie produktów o założonej zawartości monoestrów GP w określonym czasie;
- emulgatory acylopropylenoglikolowe można syntetyzować na drodze jednostopniowego procesu, przebiegającego bez utworzenia szkodliwych produktów ubocznych, wykorzystując jako substraty reakcji surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych;
- obecność w układzie reakcji dodecylosiarczanu sodu i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego zapewnia powstanie układu mikroemulsyjnego;
- wprowadzenie do układu GP/kwas dodekanowy od 0,001 do 0,01 mola SDS skutkuje utworzeniem mikroemulsji, której rozmiary cząstek mieszczą się w przedziale 25 – 45 nm; powyżej zawartości SDS równej 0,01 mola średnica cząstek fazy zdyspergowanej mikroemulsji przekracza wartość 50 nm;
- rozmiary cząstek fazy zdyspergowanej mikroemulsji tworzącej się *in situ* w trakcie estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności PEG zawierają się w przedziale od 28 do 50 nm, w zależności od ilości surfaktantu obecnego w mieszaninie reakcyjnej;
- emulgatory syntetyzowane w obecności SDS i PEG wykazują większą aktywność na granicy faz olej parafinowy/woda, niż emulgator otrzymywany bez udziału związku powierzchniowo czynnego;
- obniżenie napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda zachodzi skuteczniej w obecności w układzie emulgatora modyfikowanego surfaktantem niejonowym;
- analiza izoterm $\gamma = f(\log c)$ nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, że w badanych układach zawierających modyfikowane emulgatory acylopropylenoglikolowe zachodzi proces micelizacji;

- w badanych układach nie stwierdzono obniżenia napięcia międzyfazowego o 30 mN/m, czyli o wartość warunkującą powstanie monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej, co wskazuje na małą efektywność zsyntetyzowanych emulgatorów w procesie adsorpcji;
- emulgatory zsyntetyzowane w obecności SDS wykazują charakter hydrofobowy ($3,0 < \text{HLB} < 5,8$), co wskazuje na możliwość ich zastosowania do stabilizacji emulsji typu W/O;
- wartość równowagi hydrofilowo - lipofilowej preparatów otrzymanych z udziałem surfaktantu niejonowego zawiera się w przedziale $14 \div 40$, zatem mogą być one stosowane jako emulgatory emulsji typu O/W;
- emulgatory acylopropylenoglikolowe modyfikowane surfaktantami: anionowym i niejonowym, stosowane do stabilizacji emulsji (w ilości 10% wag.) nie mogą być wykorzystywane jako samodzielne emulgatory w układzie olej parafinowy/woda;
- najbardziej stabilne emulsje uzyskano przy udziałach wagowych W/O równych 40/60 i 30/70 w przypadku zastosowania emulgatorów modyfikowanych SDS i przy udziałach O/W wynoszących 30/70 i 20/80, jeśli wykorzystywano preparaty uzyskane w obecności PEG;
- trwałość emulsji można zwiększyć poprzez zastosowanie mieszaniny emulgatorów, co może wynikać z lepszego upakowania związków o różnej budowie na granicy faz olej parafinowy/woda;
- użycie emulgatorów acylopropylenoglikolowych otrzymywanych w obecności SDS i PEG umożliwi uzyskanie stabilnych emulsji zawierających w fazie olejowej tłuszcze roślinne.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Garti N., "Food emulsifiers: structure-reactivity relationships, design and applications", in: Marangoni A.G., Narine S.S, (Eds.), "Physical properties of lipids", Marcel Dekker, New York, 2002, 265-387.
- [2] Zieliński R.J., "Synthesis and composition of food-grade emulsifiers", In: Hasenhuettl G.L., (Ed.), Hartel R.W., "Food emulsifiers and their applications", Chapman & Hall, New York, 1997, 15-18.
- [3] Stauffer C.E., "Emulsifiers", Eagan Press, St. Paul. Mn, 1999, 36-39.
- [4] Krog N. J., "Food emulsifiers and their chemical and physical properties", in: Friberg S.E., Larsson K., (Eds.). "Food emulsions", fourth ed., Marcel Dekker, New York, 2004 ,45-93.
- [5] Krog N. J., "Food emulsifiers", in: Gunstone F.D., Padley F.B., (Eds.), "Lipid technologies and applications", second ed., Wiley-VCH, New York, 1999, 521-535.
- [6] Seiden P., „Purifying propylene glycol monoesters using vacuum distillation”, US Patent Nr. 3669848, 1972.
- [7] Kolstad J.J., Bensos R.D., Bloomer S.C., Tsobanakis P., „Method for preparation of purified glycerides and products”, US Patent Nr. 959128, 1999.
- [8] Kolstad J.J., Bensos R.D., Bloomer S.C., Tsobanakis P., „Method for preparation of purified glycerides and products”, US Patent Nr. 2002128500, 2002.
- [9] Sjöblom J., Lindberg R., Friberg S.E., „Microemulsions - phase equilibria characterization, structure, applications and chemical reactions.”, Adv. Colloid Interface Sci., 1996, 95, 125-287.
- [10] Dutkiewicz E.T., "Fizykochemia powierzchni", WNT, Warszawa, 1998, 208-210.
- [11] Holmberg K., „Organic reactions in microemulsions“, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2003, 8, 187-196.
- [12] Cassado H., Izquierdo C., Fuentes S., Moya M.L., "Microemulsions as a new working medium in physical chemistry", J. Chem. Educ., 1994, 71, 446.

- [13] Szelał H., „Emulgatory acyloglicerolowe o modyfikowanych wartościach równowagi hydrofilowo-lipofilowej. Synteza i właściwości”, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia XXXIX*, 1998, 37.
- [14] Szelał H., Zwierzykowski W., „Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of sodium and potassium soaps”, *Fett/Lipid*, 1998, 100, 302-307.
- [15] Macierzanka A., „Synteza i właściwości emulgatorów - estrowych pochodnych glicerolu i glikolu propylenowego, otrzymywanych w obecności wybranych karboksylanów”, *Rozprawa Doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Gdańsk*, 2004.
- [16] Inmok L., Poppe G., „Methods for the preparation of propylene glycol fatty acid esters”, *US Patent Nr. 6723863 B2*, 2004.
- [17] Sharghi H., Sarvari M.H., “Al₂O₃/MeSO₃H (AMA) as a new reagent with high selective ability for monoesterification of diols”, *Tetrahedron*, 2003, 59, 3627-3633.
- [18] Jei-Fu S., Hui-Zen W., Chwen-Jen S., “Optimized enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate by direct esterification”, *Food Chemistry*, 2003, 81, 91-96.
- [19] Macris J.B., Stamatis H., Kolisis F.N., “Microemulsion as a tool for the regioselective lipase-catalysed esterification of aliphatic diols”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1996, 46, 521-523.
- [20] Klyachko N.L., Levashov A., “Bioorganic synthesis in reverse micelles and related systems”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, 2003, 8, 179-186.
- [21] Ganapati D. Yanaw, Lathi Piyush S., “Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation: Kinetics of forwards and reverse reactions”, *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, 38, 814-820.
- [22] Nakamura R., Komura K., Sugi Y., “The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi valents metal salts. Selective formation of mono and dilaurins”, *Catal. Commun.*, 2008, 9, 511-515.
- [23] Tadros F.T., „Applied surfactants. Principles and applications”, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2005, 309-335.

- [24] Hellweg T., „Phase structures of microemulsions”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2002, 7, 50-56.
- [25] Eastoe J., “Microemulsions”, in: Cosgrove T., (Ed.), “Colloid science: principles, methods and applications”, second ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2010, 91-117.
- [26] Naraniecki B., “Ciecze mikroemulsyjne- podstawy tworzenia i ważniejsze techniczne zastosowania”, *Przem Chem*, 1999, 78, 127-131.
- [27] Daoud M., Williams C.E., (Eds.), „Soft Matter Physics”, Springer-Verlag Berlin, Germany, 1999, 2-4, 150, 188-204.
- [28] Ruckenstein E., Chi J.C., “Stability of microemulsions”, *Faraday Trans. 2*, 1975, 71, 1690-1707.
- [29] Becher P., “Encyclopedia of emulsion technology”, vol. 1, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1983, 287-337.
- [30] Oh Seong-Geun, Kizling J., Holmberg K., “Microemulsions as reaction media for the synthesis of sodium decyl sulfonate. 1. Role of microemulsion composition.”, *Colloids Surf.*, 1995, 97, 169-179.
- [31] Gutfelt S., Kizling J., Holmberg K., “Microemulsions as reaction media for surfactant synthesis”, *Colloids Surf.*, 1997, 128, 265-271.
- [32] Oh Seong-Geun, Kizling J., Holmberg K., „Microemulsions as reaction media for synthesis of sodium decyl sulfonate. 2. Role of ionic surfactants.”, *Colloids Surf.*, 1995, 104, 217-222.
- [33] Quina F.H., Chaimovich H., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 1844-1850.
- [34] Quina F.H., Politi M.J., Cuccovia I.M., Baumgarten E., Martins-Franchetti S.M., Chaimovich H., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 361-365.
- [35] Bartet D., Gamboa C., Sepulveda L., *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 272-275.
- [36] Menger F.M., Erlington A.R., “Organic reactivity in microemulsion system”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 9621-9624.
- [37] Häger M, Holmberg K., „A substitution reaction in an oil-in-water microemulsion catalyzed by a phase transfer catalyst”, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 1245-1248.
- [38] Chhatre A.S., Joshi R.A., Kulkarni B.D., „Microemulsions as media for organic synthesis: selective nitration of phenol to ortho-nitrophenol using dilute nitric acid”, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, 158, 183-187.

- [39] Currie F., Holmberg K., Westman G., „Regioselective nitration of phenols and anisols in microemulsion”, *Colloids Surf. A*, 2001, 182, 321-327.
- [40] Szeląg H., Macierzanka A., „Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates. Preparation of modified acylglycerol emulsifiers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 7744-7753.
- [41] Hui Y.H., (Ed.), “Handbook of food science, technology and engineering”, Vol.2, CRC Press, Boca Raton, 2006, 83, 94.
- [42] Artman, N.R., „Safety of emulsifiers in fats and oils”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1975, 52, 49-52.
- [43] Propylene glycol monostearate, Report No.27, Database of Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Reviews, 1973.
- [44] Toxicological evaluation of some food additives including anticaking agents, antimicrobials, antioxidants, emulsifiers and thickening agents, WHO Food Additives Series No. 5, 1974, 275-277.
- [45] Reports of the Scientific Committee for Food, Seventh Series, 1978.
- [46] European Food Emulsifier Manufacturers' Association (EFEMA) index of food emulsifiers, 5th ed., 2009.
- [47] Johnson W., „Final Report on the Safety Assessment of Propylene Glycol (PG) Dicaprylate, PG Dicaprylate/Dicaprate, PG Dicocoate, PG Dipelargonate, PG Isostearate, PG Laurate, PG Myristate, PG Oleate, PG Oleate SE, PG Dioleate, PG Dicaprate, PG Diisostearate, and PG Dilaurate”, *Int. J. Toxicol.*, 1999, 18, 35-52.
- [48] Cosmetic Directive of the European Union, 76/768/EEC, 1976.
- [49] Griffin W. C., „Classification of surface-active agents by HLB”, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1949, 1, 311.
- [50] Pasquali R.C., Taurozzi M.P., Bregni C., “Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system”, *Int. J. Pharm.*, 2008, 356, 44.
- [51] Tadros T.F., Vincent B., „Emulsion stability”, In: „Encyclopedia of emulsion technology”, Becher P., (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1983, vol. 1, 217-222.
- [52] Binks P.B., “Modern aspects of emulsion science”, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 1998, 179-184, 221-223.

- [53] Rosen M.J., Dahanayake M., "Industrial utilization of surfactants: principles and practice", AOCs Press, Champaign, 2000, 80, 101-106.
- [54] Laughlin R.G., "The aqueous phase behavior of surfactants", Academic Press, Londyn, 1996, 149-150, 354-355.
- [55] Mc Clements D.J., „Food emulsions: principles, practice and techniques”, CRC Press, Boca Raton, 1999, 107-109.
- [56] Sowada R., Mc Gowan J.C., „Calculation of HLB values”, Tenside Surf. Det., 1992, 29, 109-113.
- [57] Griffin W.C., Off. Dig. Fed. Paint varn. Prod. Clubs, 1956, 28, 466.
- [58] Shinoda K., Kunieda H., „Phase properties of emulsion: PIT and HLB”, In: „Encyclopedia of emulsion technology”, Becher P. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1983, vol. 1, 348-355.
- [59] Shinoda K., Arai H., J. Colloid Interface Sci., 1967, 24, 4.
- [60] Shinoda K., Saito H., J. Colloid Interface Sci., 1967, 24, 56.
- [61] Saito H., Shinoda K., „The stability of W/O type emulsion as a function of temperature and of the hydrophilic chain length of emulsifier”, J. Colloid Interface Sci., 1970, 32, 647-651.
- [62] Greenwald H.L., Brown G.L., Fineman M.N., "Determination of the hydrophilic - lipophilic character of surface active agents and oils by a water titration", Anal. Chem., 1956, 28, 1693-1697.
- [63] Racz I., Urban E., J. Colloid Sci., 1965, 20, 99.
- [64] Becher P., Birkmeier R.L., J. Amer. Oil Chemists Soc., 1964, 41, 169.
- [65] Rabaron A., Cavé G., Puisieux F., Seiller M., „Physical methods for measurement of the HLB of ether and ester non-ionic surface-active agents: H-NMR and dielectric constant”, Int. J. Pharm., 1993, 99, 29-36.
- [66] Graciaa A., Barakat Y., El-Emary M., Fortney L., Schechter L.S., Yiv S., Wade W.H., „HLB, CMC and phase behavior as related to hydrophobe branching”, J. Colloid Interface Sci., 1982, 89, 209-216.
- [67] Davies J.T., "A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent", University Lecturer in Chem. Engineering, Cambridge, 1947, 409-421.

- [68] Zieliński R, „Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2000, 375-384.
- [69] Bergenståhl B., „Pphysicochemical aspects of an emulsifier functionality”, In: Hasenhuettl G.L., (Ed.), Hartel R.W., “Food emulsifiers and their applications”, Chapman & Hall, New York, 1997, 163-165.
- [70] Tkacz B., Budner Z., Klimiec J., Morawiec B., „Sposób wytwarzania emulgatora do emulsji kosmetycznych typu olej – woda” PL 151675, 1991.
- [71] O’Brien R.D., „Fats and oils: formulating and processing for application”, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2000, 271-317.
- [72] Hui Y.H., (Ed.), “Handbook of food science, technology and engineering”, Vol.2, CRC Press, Boca Raton, 2006, 83-34.
- [73] Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach, Dz. U. z 2001 r. Nr 9, poz. 72.
- [74] Idson B., „Surfactants for cosmetic emulsions: properties and application”, in: Rieger M., (Ed.), „Surfactants in cosmetics”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, 23-27.
- [75] IUPAC, 1979 (International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Oils, Fats and Derivatives). Determination of the Acid Value (A. V.) and the Acidity. In: Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives. Part 1 (Section 1 and 2), 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 52.
- [76] Szelaż H., Zwierzykowski W., „Oznaczanie zawartości monoacylogliceroli, monoacyletylenoglikoli oraz glicerolu i glikolu etylenowego w produktach odpowiednich syntez”, Pollena-Tłuszcze, Środki Piorące, Kosmetyki, 1992, 36, 337-341.
- [77] Turbiscan Lab user guide, Formulation, Toulouse, Francja, 2004.
- [78] Pizzino A., Catte M., Hecke E., Salager J.L., Aubry J.M., “On-line light backscattering tracking of the transitional phase inversion of emulsions”, Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 1-7.

- [79] Mengual O., Meunier G., Cayre I., Puech K., Snabre P., „Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000”, *Colloids Surf. A*, 1999, 152, 111-123.
- [80] Mengual O., Meunier G., Cayre I., Puech K., Snabre P., „TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis”, *Talanta*, 1999, 50, 445-456.
- [81] Materiały informacyjne dostępne na stronie producenta:
www.malvern.co.uk/labeng/products/zetasizer/zetasizer.htm
- [82] Garti N., “Improved oil solubilization in oil/water food grade microemulsions in the presence of polyols and ethanol”, *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 2552-2562.
- [83] Emanuel N.M., Knorr D.G., „Kinetyka chemiczna w układach jednorodnych”, PWN, Warszawa, 1983, 50-53, 181-191.
- [84] Rosen M.J., Murphy D.S., “Effect of the nonaqueous phase in interfacial properties of surfactants. 1. Thermodynamics and interfacial properties of the zwitterionic surfactant in hydrocarbon/water systems”, *J. Psych. Chem.*, 1988, 92, 2870 – 2873.
- [85] Rosen M. J., Murphy D.S., “Effect of the nonaqueous phase in interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water systems”, *Langmuir*, 1991, 7, 2630 – 2635.
- [86] Petrowski G.E., „Emulsion stability and its relation to food”, In: Chichester C.O., Mrak E.M., Stewart G.S., (Eds.), “Advances in food research”, Academic Press, New York, 1976, 22, 309-359.
- [87] Garti N., “Relationship between nature of vegetable oil, emulsifier and the stability of W/O emulsion”, *J. Food Technol.*, 19, 1984, 711-717.
- [88] Shinoda K., Yoneyama T., Tsutsumi H., “Evaluation of emulsifier blending”, *J. Disp. Sci. Technol.*, 1, 1980, 1-12.
- [89] Rieger M., Rhein L.D., (Ed.), “Surfactant in cosmetics”, Marcel Dekker, Inc., New York, 1997, 183-207.
- [90] Arct J., Pytkowska K., „Emulsje kosmetyczne”, *Wiadomości PTK*, 3, 2000, 9.

- [91] Gullapalli R.P., Sheth B.B., "Influence of an optimized non-ionic emulsifier blend on properties of oil-in-water emulsions", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 48, 1999, 233-238.
- [92] Rosen M.J., "Surfactants and interfacial phenomena", John Wiley & Sons, 3 ed., 2004, 304-310.
- [93] Czermiński J.B., Iwaszkiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., „Metody statystyczne dla chemików”, PWN, Warszawa, 1992, 104, 410-411.

7. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Schemat reakcji TAG z glikolem propylenowym [2].....	2
Rys. 2. Schemat reakcji bezpośredniej estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi [2].	2
Rys. 3. Normalna micela (a) i odwrócona micela (b).....	8
Rys. 4. Tworzenie się mikroemulsji.....	9
Rys. 5. Schemat pomiaru napięcia międzyfazowego metodą Du Noüy'a [10].	38
Rys. 6. Zależność siły działającej na pierścień w funkcji wysokości warstewki cieczy [10].	38
Rys. 7. Zasada pomiaru urządzeniem Turbiscan Lab Expert [78].	41
Rys. 8. Emulgatory acylopropylenoglikolowe otrzymywane w reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C _{12:0} (a), C _{14:0} (b), C _{16:0} (c), C _{18:0} (d) w obecności dodecylosiarczanu sodu (A) i monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (B).....	45
Rys. 9. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stopień przereagowania kwasu dodekanowego (α_{KT}). GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.....	46
Rys. 10. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stopień przereagowania glikolu propylenowego (α_{GP}). GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.	47
Rys. 11. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na stężenie MAPG w mieszaninie reakcyjnej. GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.	50
Rys. 12. Wpływ stężenia monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego (PEG) na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Udział molowy reagentów: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05.	51
Rys. 13. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość kwasów tłuszczowych w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C _{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).	52
Rys. 14. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość GP w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C _{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).	53
Rys. 15. Wpływ rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : C _{12:0} : związek powierzchniowo czynny (SDS/PEG) 1,25 : 1,0 : 0,001 (a); 0,005 (b); 0,01 (c); 0,025 (d) i 0,05 (e).	55
Rys. 16. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego (C _{12:0} – C _{18:0}) na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.....	56
Rys. 17. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS... ..	57
Rys. 18. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość kwasów tłuszczowych (KT) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.	58
Rys. 19. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji w obecności PEG... ..	59
Rys. 20. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w trakcie reakcji estryfikacji w obecności SDS.....	60
Rys. 21. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w trakcie reakcji estryfikacji w obecności PEG.	61
Rys. 22. Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość glikolu propylenowego w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C _{12:0} (a); C _{14:0} (b); C _{16:0} (c); C _{18:0} (d).	62

- Rys. 23.** Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość KT w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d)..... 63
- Rys. 24.** Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na zawartość MAPG w mieszaninie reakcyjnej. Stosunek molowy reagentów: GP : KT : SDS/PEG 1,25 : 1,0 : 0,01/0,05. KT: C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d)..... 64
- Rys. 25.** Zmiany zawartości glikolu propylenowego (GP), kwasu tłuszczowego (KT), monoestrów glikolu propylenowego (MAPG) i diestrów GP (DAPG) w trakcie estryfikacji. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. KT : C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d). Temperatura: 150°C..... 65
- Rys. 26.** Zmiany zawartości glikolu propylenowego (GP), kwasu tłuszczowego (KT), monoestrów glikolu propylenowego (MAPG) i diestrów GP (DAPG) w trakcie estryfikacji. Udział molowy reagentów: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,05. KT : C_{12:0} (a); C_{14:0} (b); C_{16:0} (c); C_{18:0} (d). Temperatura: 150°C..... 66
- Rys. 27.** Wpływ temperatury na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,01 mola SDS. 75
- Rys. 28.** Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem dodekanowym w obecności 0,01 mola SDS. 76
- Rys. 29.** Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem tetradekanowym w obecności 0,01 mola SDS. 77
- Rys. 30.** Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem heksadekanowym w obecności 0,01 mola SDS. 78
- Rys. 31.** Wpływ temperatury na stopień przemiany kwasu tłuszczowego (α_{KT}) i glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP kwasem oktadekanowym w obecności 0,01 mola SDS. 80
- Rys. 32.** Zależność $\ln k_1 = f(1/T)$ dla reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} w obecności SDS. GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. Temperatura 130 – 160°C..... 85
- Rys. 33.** Wpływ stężenia SDS na rozkład wielkości cząstek mikroemulsji tworzącej się *in situ* w trakcie estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym. Udział molowy SDS: 0,001 (a); 0,005 (b) i 0,01 (c)..... 88
- Rys. 34.** Wpływ stężenia PEG na rozkład wielkości cząstek mikroemulsji tworzącej się *in situ* w trakcie estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym. Udział molowy SDS: 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05. 89
- Rys. 35.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora APG-C_{12:0}. 94
- Rys. 36.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{12:0} modyfikowanego dodecylosiarczanem sodu..... 96
- Rys. 37.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora PEG-APG-C_{12:0}..... 98
- Rys. 38.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{12:0}. 103
- Rys. 39.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{14:0}. 105
- Rys. 40.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{16:0}. 107
- Rys. 41.** Zależność napięcia międzyfazowego na granicy faz olej parafinowy/woda w funkcji logarytmu ze stężenia emulgatora SDS-APG-C_{18:0}. 109
- Rys. 42** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001. 118

- Rys. 43.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,005. 119
- Rys. 44.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01. 120
- Rys. 45.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,025. 120
- Rys. 46.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu W/O stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : SDS 1,25 : 1,0 : 0,05. 121
- Rys. 47.** Wpływ stężenia SDS w mieszaninie reakcyjnej na stabilność emulsji W/O sporządzonych z udziałem emulgatora dodecylopropylenoglikolowego. 122
- Rys. 48.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu O/W stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005. 124
- Rys. 49.** Zależność BS od czasu dla układów emulsyjnych typu O/W stabilizowanych emulgatorem uzyskanym w reakcji GP : C_{12:0} : PEG 1,25 : 1,0 : 0,01. 125
- Rys. 50.** Wpływ stężenia PEG w mieszaninie reakcyjnej na stabilność emulsji O/W sporządzonych z udziałem emulgatora dodecylopropylenoglikolowego. 125
- Rys. 51.** Wpływ budowy kwasu tłuszczowego na stabilność emulsji W/O otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Udział fazy wodnej do olejowej w emulsjach W/O: 80/20 (a); 70/30 (b); 60/40 (c); 40/60 (d); 30/70 (e) i 20/80 (f). 127
- Rys. 52.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 129
- Rys. 53.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 132
- Rys. 54.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 138
- Rys. 55.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 139
- Rys. 56.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 40/60. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 141
- Rys. 57.** Wpływ rodzaju fazy olejowej na stabilność emulsji preparowanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych syntetyzowanych w obecności SDS. Stosunek wagowy W/O 30/70. Emulgator: GP : KT (C_{12:0} (a); C_{14:0} (b), C_{16:0} (c) i C_{18:0} (d)) : SDS 1,25:1,0 : 0,01. 142
- Rys. 58.** Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 30/70, różniących się składem fazy olejowej. Emulgator: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005 mola / Span 60 1:1 w/w. Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy 9:1 w/w (1); olej parafinowy/Lipex 106 9:1 w/w (2); Lipex 106 (3); Lipex 203 (4); Lipex Genowa (5); Lipex 203/Akofine S 9:1 w/w (6) i Lipex 203/Lipex 106 1:1 w/w (7). 145
- Rys. 59.** Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 20/80. Emulgator: GP : KT : PEG 1,25 : 1,0 : 0,005 mola/emulgator Span 60 1:1 w/w. Faza olejowa: olej parafinowy/Lipex 106 9:1 w/w (1); Lipex 203/Akofine S 9:1 w/w

(2); Lipex 203/Lipex 106 1:1 w/w (3) i Lipex 203/Lipex 106/Akofine S 6:2:3 w/w (4).	146
Rys. 60. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 30/70, w których fazę olejową stanowiła mieszanina: olej parafinowy/Lipex 106 (9:1 w/w), stabilizowanych mieszaniną emulgatorów (tabela 34).	147
Rys. 61. Zależność wartości BS w funkcji czasu dla układów emulsyjnych o składzie O/W 20/80, w których fazę olejową stanowiła mieszanina: olej parafinowy/Lipex 106 (9:1 w/w), stabilizowanych mieszaniną emulgatorów (tabela 34).	148
Rys. 62. Wpływ podwyższonej temperatury na stabilność emulsji O/W stabilizowanych mieszaniną emulgatorów: emulgator dodecylopropylenoglikolowy otrzymany w obecności PEG/Span 60 w stosunku wagowym 1:1.....	150

8. SPIS TABEL

Tabela 1. Charakterystyka monoacylopropylenoglikoli stosowanych w przemysłach: spożywczych i farmaceutycznym [46]	19
Tabela 2. Dopuszczalne zawartości pochodnych kwasów tłuszczowych i glikolu propylenowego w wybranych produktach spożywczych [73]	26
Tabela 3. Skład stosowanych kwasów tłuszczowych	31
Tabela 4. Charakterystyka oleju parafinowego Shell Ondina 934	32
Tabela 5. Skład kwasowy stosowanych składników olejowych	33
Tabela 6. Wpływ obecności surfaktantu niejonowego (PEG) na stopień przemiany kwasu dodekanowego (α_{KT}) w trakcie reakcji estryfikacji	48
Tabela 7. Wpływ obecności surfaktantu niejonowego (PEG) na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji	49
Tabela 8. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego kwasu tłuszczowego na stopień przemiany glikolu propylenowego (α_{GP}) w trakcie reakcji estryfikacji GP w obecności PEG	59
Tabela 9. Współczynniki korelacji prostych $\alpha_{GP} = f(t)$ wyznaczonych dla reakcji	68
Tabela 10. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem dodekanowym w obecności dodecylosiarczanu sodu. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,001; 0,005; 0,01; 0,025 i 0,05. T = 150 °C	70
Tabela 11. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasem	71
Tabela 12. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi C _{12:0} – C _{18:0} w obecności dodecylosiarczanu sodu	72
Tabela 13. Stałe szybkości reakcji estryfikacji glikolu propylenowego kwasami tłuszczowymi w obecności PEG	73
Tabela 14. Wpływ temperatury na wartość stałych szybkości reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C _{12:0} – C _{18:0} w obecności dodecylosiarczanu sodu. Udział molowy reagentów: GP : KT : SDS 1,25 : 1,0 : 0,01.	83
Tabela 15. Wartość energii aktywacji tworzenia monoestrów glikolu propylenowego w procesie estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C _{12:0} – C _{18:0} w obecności 0,01 mola SDS, wyznaczone na podstawie wartości stałej szybkości reakcji k ₁ (130-160 °C)	85
Tabela 16. Charakterystyka badanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych	92
Tabela 17. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora APG-C _{12:0}	93
Tabela 18. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C _{12:0}	95
Tabela 19. Dane eksperymentalne dla emulgatora PEG-APG-C _{12:0}	97
Tabela 20. Wybrane parametry micelizacji emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych w układzie olej parafinowy/woda	100
Tabela 21. Charakterystyka badanych emulgatorów acylopropylenoglikolowych	100
Tabela 22. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C _{12:0}	102
Tabela 23. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C _{14:0}	104
Tabela 24. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C _{16:0}	106
Tabela 25. Dane eksperymentalne pomiaru napięcia międzyfazowego uzyskane dla emulgatora SDS-APG-C _{18:0}	108
Tabela 26. Porównanie aktywności międzyfazowej emulgatorów dodecylopropylenoglikolowych modyfikowanych surfaktantem anionowym i niejonowym. Stężenie emulgatora w fazie olejowej – 0,100 g/dm ³	111
Tabela 27. Wybrane parametry micelizacji emulgatorów acylopropylenoglikolowych C _{12:0} – C _{18:0} syntetyzowanych w obecności SDS, w układzie olej parafinowy/woda	112

Tabela 28. Wartości HLB emulgatorów syntetyzowanych w obecności SDS	113
Tabela 29. Wartości HLB emulgatorów syntetyzowanych w obecności PEG	114
Tabela 30. Charakterystyka emulsji W/O (40/60 w/w) otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS	134
Tabela 31. Charakterystyka emulsji W/O (30/70 w/w) otrzymywanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS	135
Tabela 32. Stabilność emulsji W/O (40/60 w/w) otrzymanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex Genova 5:2:3 w/w.....	141
Tabela 33. Stabilność emulsji W/O (30/70 w/w) otrzymanych z udziałem emulgatorów acylopropylenoglikolowych modyfikowanych SDS. Faza olejowa: olej parafinowy/wosk parafinowy/Lipex Genova 5:2:3 w/w.....	142
Tabela 34. Skład zastosowanych kompozycji emulgatorów	146
Tabela 35. Analiza statystyczna wyników oznaczenia zawartości kwasu tłuszczowego, glikolu propylenowego i monoacylopropylenoglikolu dla jednej próbki	152
Tabela 36. Analiza statystyczna wyników oznaczenia zawartości kwasu tłuszczowego, glikolu propylenowego i monoacylopropylenoglikolu dla trzech niezależnych syntez prowadzonych w analogicznych warunkach	152
Tabela 37. Analiza statystyczna wyników oznaczenia napięcia międzyfazowego	153

9. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Część wyników przedstawionych w tej rozprawie zostało zaprezentowane w formie publikacji oraz w formie posterów i wystąpień na krajowych konferencjach, warsztatach i targach.

1. Publikacje w czasopismach:

- Szelał H., **Sadecka E.**, „The influence of sodium dodecyl sulfate presence on esterification of propylene glycol with lauric acid”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 8313-8319.

2. Publikacje w materiałach konferencyjnych:

- Szelał H., **Sadecka E.**, Szumała P., „Otrzymywanie i właściwości pochodnych kwasów tłuszczowych w układach mikrozdypergowanych”, *Materiały Kongresowe VI Kongresu Technologii Chemicznej*, 21 – 25 czerwca 2009, Warszawa, 93 – 95;

- Szelał H., **Sadecka E.**, „Synthesis of acylpropyleneglycol emulsifiers in microemulsion system”, *Materiały konferencyjne Konferencji Naukowej „Surfaktanty i układy zdyspergowane w teorii i praktyce - SURUZ 2007”*, organizowanej przez Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej we współpracy z siecią naukową SURUZ, 22-24 maja 2007, Książ, 2007, 267-270.

3. Doniesienia konferencyjne

- Szelał H., **Sadecka E.**, Szumała P., „Application of fats from the exotic plants as components of macro- and microemulsions”, *Kongres Home and Personal Care Ingredients*, 24-25 listopada 2009, Warszawa;

- Szelał H., **Sadecka E.**, „Influence of selected surfactants on synthesis of propylene glycol esters in microemulsion”, *Materiały konferencyjne 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society*, 31 sierpnia – 5 września 2008, Kraków, P159, 397;

- Szelał H., **Sadecka E.**, „Surface activity and hydrophilic-lipophilic properties of modified acylpropyleneglycol emulsifiers”, *Materiały z warsztatów dla młodych doktorantów: „Functional Interfaces in Technology”*, organizowanych przez

Katedrę Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej w ramach sieci SURUZ, 23-29 maja 2008 w Sudomiu, 29;

- **Sadecka E.**, „Microemulsions as media for the chemical reactions”, Materiały z warsztatów dla młodych doktorantów: „Wetting and Surface Modification”, organizowanych przez Katedrę Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej w ramach sieci SURUZ, 15-21 czerwca 2007 w Sudomiu, 19.

4. Zgłoszenia patentowe

- Szelaąg H., **Sadecka E.**, „Sposób wytwarzania emulgatora acylopropylenoglikolowego”, Zgłoszenie patentowe nr P389903.

5. Granty

- Współwykonawca grantu badawczego własnego pt. „Estrowe pochodne kwasów tłuszczowych i polioli otrzymywane w układach mikrodyspergowanych i ich właściwości”, N N205 273935, 2008-2010.

10. STRESZCZENIE

Emulgatory acylopropylenoglikolowe należą do grupy niejonowych surfaktantów szeroko stosowanych w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i spożywczym do otrzymywania różnego typu emulsji.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości syntezy emulgatorów acylopropylenoglikolowych na drodze bezpośredniej estryfikacji glikolu propylenowego (GP) kwasami tłuszczowymi (KT) C_{12:0} – C_{18:0} w obecności surfaktantów: anionowego dodecylosiarczanu sodu i niejonowego monolaurynianu polioksyetylenowanego glikolu etylenowego.

Wprowadzenie do środowiska reakcji wymienionych powyżej związków powierzchniowo czynnych umożliwia realizowanie procesu w układzie mikroemulsyjnym, co znacznie zwiększa kontakt między reagentami oraz skraca czas reakcji. Stwarza ponadto warunki do modyfikacji właściwości powierzchniowych i hydrofilowo – lipofilowych syntetyzowanych związków już na etapie syntezy, co ma ogromne znaczenie biorąc pod uwagę zastosowanie otrzymanych produktów do stabilizacji układów zdyspergowanych.

Na podstawie przeprowadzonych analiz składu mieszanin reakcyjnych określono wpływ rodzaju i stężenia stosowanych surfaktantów, budowy kwasu tłuszczowego użytego w syntezie oraz temperatury procesu na postęp reakcji estryfikacji glikolu propylenowego.

Wyznaczono rząd reakcji oraz stałe szybkości poszczególnych reakcji. Stwierdzono, iż omawiany proces przebiega według mechanizmu reakcji następczej pierwszego rzędu. Powstający monoacylopropylenoglikol (MAPG) jest produktem przejściowym, który w toku reakcji może ulec przemianie w diacylopropylenoglikol (DAPG). Na podstawie wartości stałych kinetycznych określono maksymalną zawartość monopochodnej glikolu propylenowego (MAPG_{max}), jaką można uzyskać w produkcie prowadząc proces w określonych warunkach oraz czas (t_{max}), po jakim można osiągnąć MAPG_{max}.

Stwierdzono, iż postęp reakcji estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi C_{12:0} – C_{18:0} zależy od rodzaju i stężenia surfaktantu wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej oraz od budowy kwasu tłuszczowego zastosowanego do syntezy. Należy podkreślić jednak, iż wpływ wymienionych parametrów na przebieg analizowanej

reakcji estryfikacji jest bardziej zauważalny, kiedy reakcja przebiega w obecności surfaktantu anionowego.

Zaobserwowano, iż zwiększanie temperatury procesu (130 - 160°C) estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi w obecności SDS powoduje wzrost wartości stałych szybkości tworzenia mono- i diestrów glikolu propylenowego (odpowiednio k_1 i k_2).

Zbadanie wpływu poszczególnych parametrów reakcji (rodzaj i stężenie surfaktantu, budowa kwasu tłuszczowego, temperatura reakcji, czas reakcji) na jej postęp, umożliwiło określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu, pozwalających uzyskać produkt o pożądanym składzie i właściwościach.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, iż wprowadzenie do układu związków powierzchniowo czynnych powoduje zwiększenie aktywności otrzymanych preparatów na granicy faz olej parafinowy/woda w porównaniu z aktywnością emulgatora uzyskiwanego na drodze estryfikacji GP kwasami tłuszczowymi bez udziału surfaktantów.

Ustalono, iż preparaty modyfikowane dodecylosiarczanem sodu charakteryzują się właściwościami hydrofobowymi, co wskazuje na możliwość ich wykorzystania do stabilizacji emulsji typu W/O. Emulgatory uzyskane w obecności surfaktantu niejonowego wykazują z kolei charakter hydrofilowy, zatem mogą być wykorzystywane do otrzymywania emulsji typu O/W.

W celu określenia właściwości użytkowych zsyntetyzowanych związków sporządzono serie emulsji, w których jako fazę olejową zastosowano mieszaniny oleju parafinowego i wosku parafinowego oraz mieszaniny oleju parafinowego, wosku parafinowego oraz tłuszczów roślinnych (oleju sojowego, tłuszczu shorea, oleju palmowego i oleju mango).

11. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

Acylpropyleneglycol emulsifiers belong to the group of nonionic surfactants, which are widely used in cosmetic, pharmaceutical and food industries to obtain a different type emulsions.

In this work the results of experiments related to possibility to obtain acylpropyleneglycol emulsifiers by direct esterification of propylene glycol (PG) with fatty acids (FA) C_{12:0} – C_{18:0} in the presence of sodium dodecyl sulphate (SDS) and polyoxyethylated ethylene glycol monolaurate (PEG) were presented.

The addition of surface active agent to the reaction mixture creates possibility to conduct the process in the microemulsion system, what significantly increases reactions rate. There is also possibility to modify hydrophilic – lipophilic and surface properties of synthesized products on reactions stage, what is very important taking into consideration use of these compounds as emulsifiers.

To determine the influence of surfactant type and concentration, fatty acid structure and the temperature of the process on reaction progress, the composition of the reaction mixture was evaluated.

Basing on analytical data the reaction order and rate constants of propylene glycol monoesters (PGME, k_1) and diesters of propylene glycol (PGDE, k_2) formation were determined. Taking into consideration k_1 and k_2 values, the maximal amount of PGME (PGME_{max}), which can be obtained in the product and time (t_{max}) needed to obtain PGME_{max} were calculated.

It was found that under applied conditions esterification of PG with fatty acids in the presence of SDS and PEG occurs as first order consecutive reaction. The PGME formed during esterification is intermediate product, which can convert to diacylpropyleneglycol (PGDE) in course of the reaction.

It was stated that the progress of esterification of propylene glycol with fatty acids C_{12:0} – C_{18:0} depends on surfactant type and concentration and fatty acids structure. However, it must be emphasized that influence of discussed parameters on reaction progress is significantly more noticeable when esterification occurs in the presence of anionic surfactant.

It was observed that increasing the temperature of the esterification of PG with fatty acids in the presence of SDS from 130 to 160°C causes increase of both (k_1 and k_2) reaction rate constants.

The examination of influence of the particular parameters (type and concentration of surfactant, fatty acid structure, temperature and time of the reaction) on reaction progress creates possibility to definite optimal conditions of the reaction leading to obtain products with desired composition and properties.

The surface activity of acylpropyleneglycol emulsifiers was also examined. It was found that acylpropyleneglycol emulsifiers obtained in the presence of SDS and PEG are more surface-active at the paraffin oil/water interface in comparison to acylpropyleneglycol emulsifier synthesized without surfactant.

Basing on experimental data it was stated that emulsifiers modified with SDS characterize hydrophobic properties so they can be used as water in oil emulsions stabilizers. The emulsifiers obtained in the presence of nonionic surfactant reveal hydrophilic properties, so there is a possibility to use this products to stabilize O/W emulsions.

To determine usefulness of the synthesized emulsifiers the O/W and W/O emulsions were prepared. As the oil phase of the emulsions, mixtures of paraffin oil, paraffin wax and vegetable fats, e.g. soybean oil, palm oil and mango oil were used.