

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII TŁUSZCZÓW I DETERGENTÓW

ROZPRAWA DOKTORSKA
BADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA
MONOACYLOGLICEROLI DO OTRZYMYWANIA UKŁADÓW
MIKROEMULSYJNYCH

mgr inż. Patrycja SZUMAŁA

Promotor
dr hab. inż. Halina Szelağ
prof. nadzw. PG



Gdańsk 2010

*Składam podziękowania Pani dr hab. inż. Halinie Szelaq, prof. nadz. PG
za udzieloną pomoc przy realizacji tej pracy.*

*Dziękuję wszystkim pracownikom Katedry Technologii Tłuszczów i
Detergentów, Wydziału Chemicznego PG za okazaną życzliwość.*

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	6
1. WSTĘP	10
2. PRZEGLĄD LITERATURY TEMATU	12
2.1. Budowa i typy mikroemulsji.....	12
2.2. Metody otrzymywania mikroemulsji.....	19
2.3. Kosurfaktanty i ich funkcje w układach mikroemulsyjnych.....	20
2.4. Zastosowanie mikroemulsji.....	23
2.5. Sposoby opisywania układów mikroemulsyjnych na diagramach fazowych	25
2.6. Monoestry glicerolu i kwasów tłuszczowych	29
2.6.1. Metody otrzymywania monoacylogliceroli	29
2.6.2. Właściwości i zastosowanie monoacylogliceroli.....	31
2.7. Pochodne monoacylogliceroli.....	35
3. CEL PRACY I PROGRAM BADAŃ.....	40
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	42
4.1. Stosowane materiały.....	42
4.2. Otrzymywanie mikroemulsji	44
4.3. Charakterystyka układów mikroemulsyjnych.....	45
4.3.1. Identyfikacja przemian strukturalnych mikroemulsji	45
4.3.2. Badanie rozmiarów cząstek mikroemulsji	46
4.3.3. Badanie stabilności mikroemulsji	46
4.3.4. Badanie napięcia międzyfazowego surfaktantów na granicy faz heksadekan/woda.....	47
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	49
5.1. Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli.....	49
5.1.1. Wpływ ilości monoacylogliceroli na tworzenie mikroemulsji	49

5.1.2. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji	56
5.1.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsji	59
5.1.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji	61
5.1.5. Wpływ obecności alkoholi mono- i wielowodorotlenowych na możliwość otrzymywania mikroemulsji.....	64
5.1.6. Określenie możliwości zastosowania oleju parafinowego i olejów roślinnych do tworzenia mikroemulsji.....	69
5.1.7. Stabilność mikroemulsji	73
5.2. <i>Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli w mieszaninie z dodecylosiarczanem sodu.....</i>	<i>74</i>
5.2.1. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na otrzymywanie i przemiany fazowe mikroemulsji.....	75
5.2.2. Wpływ temperatury na tworzenie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu	82
5.2.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsji stabilizowanej za pomocą mieszaniny MAG : SDS.....	85
5.2.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG:SDS	88
5.3. <i>Aktywność międzyfazowa monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu na granicy faz heksadekan/woda.....</i>	<i>91</i>
5.3.1. Aktywność międzyfazowa monoacylogliceroli na granicy faz heksadekan/woda.....	96
5.3.2. Aktywność międzyfazowa mieszaniny monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu na granicy faz heksadekan/woda.....	98
5.4. <i>Wpływ niejonowych surfaktantów na otrzymywanie mikroemulsji zawierających monoacyloglicerole.....</i>	<i>105</i>
5.4.1. Wpływ stężenia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych na otrzymywanie i przemiany fazowe mikroemulsji	105

5.4.2. Wpływ temperatury na tworzenie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów	107
5.4.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów	109
5.4.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów	111
5.4.5. Wpływ stężenia oksyetylenowanych monoacylogliceroli na możliwość tworzenia mikroemulsji.....	113
5.4.6. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą oksyetylenownych monoacylogliceroli	117
5.5. <i>Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą mieszaniny monoacylogliceroli i ich estrowych pochodnych</i>	119
5.5.1. Wpływ stężenia estrowych pochodnych monoacylogliceroli na możliwość tworzenia mikroemulsji	120
5.5.2. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji zawierających pochodne monoacylogliceroli.....	124
5.6. <i>Ocena statystyczna wyników</i>	126
6. WNIOSKI.....	128
7. SPIS RYSUNKÓW.....	131
8. SPIS TABEL	134
9. LITERATURA.....	136
10. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....	147
11. STRESZCZENIE	150

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

A_{min}	- minimalna powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę ZPC przy maksymalnym wypełnieniu powierzchni [nm^2],
AOT	- bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu,
BC	- struktura podwójnie ciągła,
c	- stężenie molowe [mol/dm^3],
C_1^0	- stężenie surfaktantu 1 w układzie zawierającym jeden związek powierzchniowo czynny, przy określonej wartości napięcia międzyfazowego [mol/dm^3],
C_2^0	- stężenie surfaktantu 2 w układzie zawierającym jeden związek powierzchniowo czynny, przy określonej wartości napięcia międzyfazowego [mol/dm^3],
C_1	- stężenie związku 1 w mieszaninie przy określonej wartości napięcia międzyfazowego [mol/dm^3],
C_2	- stężenie związku 2 w mieszaninie przy określonej wartości napięcia międzyfazowego [mol/dm^3],
$C_{1,2}$	- całkowite stężenie surfaktantów 1 i 2 w mieszaninie związków [mol/dm^3],
C_{30}	- stężenie surfaktantu potrzebne do obniżenia początkowego napięcia międzyfazowego o 30 mN/m [mol/dm^3],
C12	- dodekan,
C14	- tetradekan,
C15	- pentadekan,
C16	- heksadekan,
$C_{16-18}EO_{20}$	- oksyetylenowane alkohole tłuszczowe,
$C_{16}H_{34}:EtOH$	- stosunek wagowy heksadekanu do etanolu,
$C_{16}H_{34}:G$	- stosunek wagowy heksadekanu do glicerolu,
CITHREM	- estry mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym,
cmc	- krytyczne stężenie micelizacji [mol/dm^3],
cmc ₁	- krytyczne stężenie micelizacji związku 1 w mieszaninie surfaktantów [mol/dm^3],

cmc ₁ ^o	- krytyczne stężenie micelizacji związku 1 [mol/dm ³],
cmc ₂	- krytyczne stężenie micelizacji związku 2 w mieszaninie surfaktantów [mol/dm ³],
cmc ₂ ^o	- krytyczne stężenie micelizacji związku 2 [mol/dm ³],
cmc/C ₃₀	- zależność między micelizacją i adsorpcją,
CPP	- krytyczny parametr upakowania,
d	- gęstość fazy olejowej [g/cm ³],
d ₅₀	- gęstość fazy olejowej w temperaturze 50 °C [g/cm ³],
D	- gęstość fazy wodnej [g/cm ³],
DAG	- diacyloglicerole,
DLS	- dynamiczne rozpraszanie światła,
DLS	- skaningowa kalorymetria różnicowa,
D ₅₀	- gęstość fazy wodnej w temperaturze 50 °C [g/cm ³],
EMAG	- poli(20)oksyetylenowany monoester glicerolu i kwasu stearynowego,
EMAG : GP	- stosunek wagowy polioksyetylenowanego monoesteru glicerolu do glikolu propylenowego,
EtOH	- alkohol etylowy,
F	- współczynnik korelacyjny,
FDA	- Food and Drug Administration,
FT-IR	- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a,
G	- glicerol,
GML	- monolaurynian glicerolu,
GP	- glikol propylenowy,
GRAS	- Generally Recognized as Safe,
HLB	- równowaga hydrofilowo – lipofilowa,
H ₂ O:EtOH	- stosunek wagowy wody do etanolu,
LACTEM	- estry mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym,
LC	- faza ciekłokrystaliczna,
MAG	- monoacyloglicerole,
MAG:C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych,

MAG:CITREM	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do estrów mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym,
MAG:G	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do glicerolu,
MAG:GP	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do glikolu propylenowego,
MAG:LACTEM	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do estrów mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym,
MAG:PGE	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do monoacylopoliglicerolu,
MAG:SDS	- stosunek wagowy monoacylogliceroli do dodecylosiarczanu sodu,
ME	- mikroemulsja,
N_A	- liczba Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ [1/mol],
O:MAG+GP	- stosunek wagowy fazy olejowej do mieszaniny monoacylogliceroli i glikolu propylenowego,
o/w	- granica faz olej/woda,
O/W	- układ typu olej w wodzie,
pC_{30}	- ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia surfaktantu potrzebnego do obniżenia napięcia międzyfazowego o 30 mN/m,
PGE	- monoacylopoli(3)glicerole,
PIT	- temperatura inwersji faz,
R	- stała gazowa 8,314 [J/mol·K],
S	- odchylenie standardowe,
SDS	- dodecylosiarczan sodu,
T	- temperatura [°C],
T	- transmisja, średnia wartość intensywności światła przechodzącego przez próbkę [%],
TAG	- triacyloglicerole,
W/O	- układ typu woda w oleju,
X_1	- ułamek molowy związku 1 w mieszaninie surfaktantów w obszarze międzyfazowym,
X_1^M	- ułamek molowy związku 1 w mieszaninie surfaktantów w

	obszarze międzyfazowym po osiągnięciu krytycznego stężenia micelizacji,
ZPC	- związek powierzchniowo czynny,
α	- zawartość fazy wodnej w mieszaninie wody i oleju,
β	- zawartość surfaktantu w całym układzie mikroemulsyjnym,
$\beta^{\sigma_{LL}}$	- parametr oddziaływań międzycząsteczkowych między surfaktantami w mieszanej monowarstwie,
$\beta^{M_{LL}}$	- parametr oddziaływań międzycząsteczkowych między surfaktantami w mieszanej miceli,
$\Delta\gamma$	- różnica pomiędzy napięciem międzyfazowym układu heksadekan/woda, a napięciem międzyfazowym przy określonym stężeniu surfaktantu $\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$,
ΔG°_{ads}	- standardowa zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej) adsorpcji [kJ/mol],
ΔG°_{mic}	- standardowa zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej) micelizacji [kJ/mol],
γ	- napięcie międzyfazowe (z uwzględnieniem współczynnika korelacji) [mN/m],
γ_{cmc}	- napięcie międzyfazowe w punkcie krytycznego stężenia micelizacji [mN/m],
γ_0	- napięcie międzyfazowe dla układu heksadekan/woda bez surfaktantu [mN/m],
Γ	- nadmiar powierzchniowy [mol/m ²],
Γ_{max}	- maksymalny nadmiar powierzchniowy [mol/m ²],
Π_{cmc}	- ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant, przy stężeniu równym cmc [mN/m],
ω	- ilość moli wody w 1 dm ³ = 55,56 [mol/dm ³].

1. WSTĘP

Nanotechnologia i nanomateriały są dla wielu sektorów przemysłu zagadnieniami o wielkim znaczeniu, ponieważ oferują one potencjalne rozwiązania wielu bieżących problemów poprzez wykorzystanie mniejszych, lżejszych, szybszych i bardziej wydajnych podzespołów i systemów. Właściwości materiałów tj., właściwości chemiczne, mechaniczne, magnetyczne, optyczne i inne, zmieniają się, gdy zaczynają funkcjonować w postaci nanostrukturalnej. Gama dostępnych nanomateriałów jest systematycznie rozszerzana, dzięki czemu możliwa staje się, zależnie od potrzeb współczesnego rynku, ich modyfikacja. W efekcie liczba branż i gałęzi gospodarki, w których mogą zostać zastosowane stale rośnie. Ilość innowacji i dostępnych produktów handlowych wyprodukowanych z wykorzystaniem nanotechnologii oraz ich zastosowania stale poszerzają się, gdyż producenci coraz częściej sięgają po nanokomponenty. Ta relatywnie młoda dyscyplina naukowa obejmuje również otrzymywanie, analizy i zastosowanie układów mikroemulsyjnych.

Mikroemulsją (ME) nazywamy transparentny i termodynamicznie stabilny układ dyspersyjny składający się z fazy olejowej, fazy wodnej, surfaktantu oraz kosurfaktantu, którym zazwyczaj jest alkohol o średniej długości łańcucha węglowodorowego [1-6] Pionierami w otrzymywaniu mikroemulsji byli Schulman i jego współpracownicy [4], którzy zauważyli, że makroemulsje stabilizowane za pomocą jonowych związków powierzchniowo czynnych zmieniały się w układ transparentny po dodaniu średniołańcuchowego alkoholu. W 1943 roku po raz pierwszy w naukowy sposób opisali oni proces tworzenia tych układów. Stwierdzono, że izotropowa i optycznie przezroczysta dyspersja oleju w wodzie lub wody w oleju tworzy się spontanicznie w obecności surfaktantu i kosurfaktantu. Otrzymane układy nazwali oleofatowymi hydromicelami. Autorzy uważali mikroemulsje za dwufazowe emulsje, kinetycznie stabilne. W późniejszym okresie, Bowcott i Schulman nazwali te układy transparentnymi emulsjami. Dopiero w 1959 roku Danielssona i Lindmana wprowadzili termin mikroemulsji, który do dzisiaj jest powszechnie stosowany [1,4]. Obecnie układy mikroemulsyjne są niekiedy nazywane „*swollen micelles*”, czyli napęczniałymi micelami.

Średni rozmiar cząstek fazy rozproszonej mikroemulsji mieści się w przedziale od ok. 5 – 100 nm. Według Bayraka [7] średnica kropli mikroemulsji zawiera się w

zakresie od 5 nm do 140 nm, natomiast wg Bhargava [8] oraz Vandamma [9] przedział wielkości cząstek fazy wewnętrznej wynosi od 10 nm do 100 nm. Wymiar ten jest mniejszy od długości fali światła widzialnego, dlatego padające promienie światła białego nie ulegają załamaniu przechodząc przez mikroemulsje. Układy te tworzą się spontanicznie w trakcie dodawania odpowiednich ilości komponentów wchodzących w ich skład. Mikroemulsje powstają w szerokim zakresie stężeń surfaktantów oraz stosunku ilościowego fazy wodnej do olejowej. Posiadają dużą powierzchnię międzyfazową i zdolność do solubilizacji składników hydro- i liofilowych [2-4]. Cechą charakterystyczną mikroemulsji jest bardzo niska wartość napięcia międzyfazowego, rzędu $10^{-4} \div 10^{-2}$ mN/m, na granicy faz olej – woda, dzięki czemu są to układy termodynamicznie stabilne [2-5,10-13].

Stwierdzono, że budowa i rodzaj surowców wykorzystywanych do otrzymywania surfaktantów ma znaczący wpływ na ich możliwości zastosowania. Szczególne ograniczenia dotyczą stosowania związków powierzchniowo czynnych m.in. w przemyśle farmaceutycznym (Dz.U.07. Nr 75, poz.492) czy kosmetycznym (COLIPA – The European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association), a przede wszystkim spożywczym (Dz.U.09. Nr 17, poz.96). Większość badań oraz zastosowań mikroemulsji stabilizowanych niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi dotyczy bowiem układów zawierających głównie oksyetylenowane alkohole i kwasy tłuszczowe [14-17].

Inną grupę niejonowych surfaktantów stanowią natomiast monoacyloglicerole (MAG) i ich estrowe pochodne, otrzymywane z surowców odnawialnych, szeroko stosowane w skali przemysłowej, głównie w produktach spożywczych i kosmetycznych. Przy użyciu MAG otrzymuje się różnorodne układy dyspersyjne [18-21]. Brak jest jednak danych opisujących możliwość sporządzania mikroemulsji stabilizowanych za pomocą czystych monoacylogliceroli czy ich estrowych pochodnych w układach zawierających 1,2-alkanodiole oraz fazy olejowe w postaci m.in. olejów roślinnych. Wydaje się zatem, że dzięki wykorzystaniu związków ogólnie akceptowalnych przez przemysł kosmetyczny czy spożywczy możliwe będzie otrzymanie mikroemulsji, które potencjalnie stanowić mogą układy do kontrolowanego przenoszenia np. substancji aktywnej.

2. PRZEGLĄD LITERATURY TEMATU

2.1. Budowa i typy mikroemulsji

W zależności od charakteru fazy ciągłej i fazy wewnętrznej wyróżnia się trzy typy mikroemulsji:

- ❖ ME typu olej w wodzie (O/W),
- ❖ ME typu woda w oleju (W/O),
- ❖ ME podwójnie ciągła (*ang. BC – bicontinuous*) – zawierająca, w przybliżeniu, jednakowe ilości wody i oleju oraz dość duże stężenie surfaktantu w układzie (fazy te przenikają się wzajemnie, tworząc dwie fazy ciągłe).

Na typ mikroemulsji wpływa wiele czynników, m.in. stężenie i właściwości surfaktantu, stosunek ilości fazy olejowej i wodnej a także temperatura tworzenia układów. Winsor wprowadził pojęcie *wskaznika R* opisującego zależność energii kohezji cząsteczek surfaktantu, oleju i wody [2,6,10,22]:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (1)$$

lub

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{CW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (2)$$

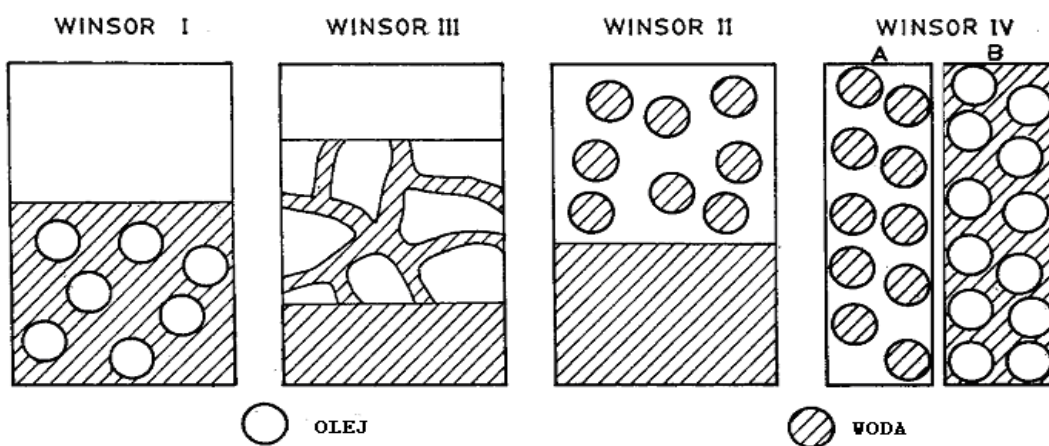
,gdzie:

- A_{WW} – energia kohezji pomiędzy cząsteczkami wody,
- A_{OO} – energia kohezji pomiędzy cząsteczkami oleju,
- A_{CW} – energia kohezji pomiędzy cząsteczkami surfaktantu i wody,
- A_{CO} – energia kohezji pomiędzy cząsteczkami surfaktantu i oleju,
- A_{LL} – energia kohezji pomiędzy częściami hydrofobowymi surfaktantu,
- A_{HH} – energia kohezji pomiędzy częściami hydrofilowymi surfaktantu.

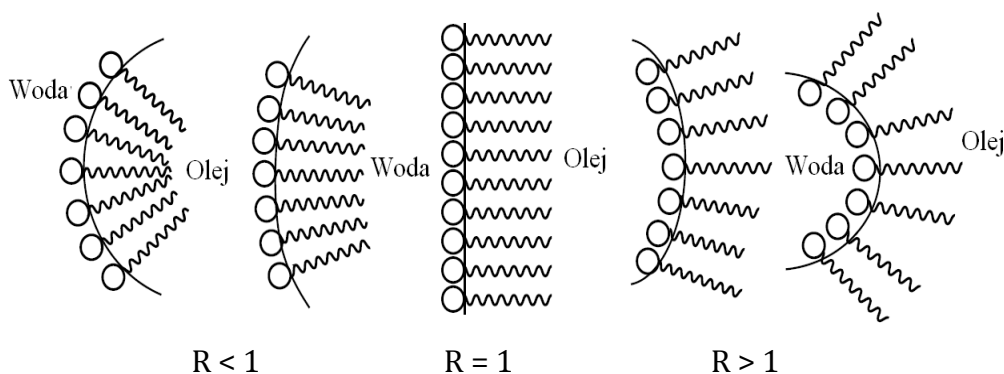
Wskaznik R określa tendencję do zmiany powierzchni kontaktu oleju z wodą, czego wynikiem jest dodatnie lub ujemne zakrzywienie powierzchni granicznej olej-woda, a co za tym idzie tworzenie mikroemulsji określonego typu. W zależności od wartości

wskaźnika R wyróżnia się, wg Winsora, następujące typy mikrodispersji, przedstawione na Rys. 1 i 2 [2,3,5,6,10]:

- ❖ Typ I, gdy $R < 0$; film tworzony przez surfaktant na granicy międzyfazowej jest zakrzywiony w kierunku fazy olejowej (zakrzywienie dodatnie), powstaje mikroemulsja typu O/W z nadmiarem fazy olejowej,
- ❖ Typ II, gdy $R > 0$; układ charakteryzuje się ujemnym zakrzywieniem powierzchni granicznej i uprzywilejowane jest tworzenie mikroemulsji typu W/O współistniejącej z nadmiarem fazy wodnej,
- ❖ Typ III, gdy $R = 1$; powinowactwo części hydrofilowej surfaktantu do fazy wodnej jest równoważone przez powinowactwo jego części hydrofobowej do fazy olejowej. Układ ten jest reprezentowany przez trzy fazy znajdujące się ze sobą w stanie równowagi. Mikroemulsję stanowi faza środkowa, która zawiera praktycznie całkowitą ilość surfaktantu oraz większą część oleju i wody. Pozostałe dwie fazy to faza górna i dolna, zawierające pozostałą ilość oleju i wody,
- ❖ Typ IV; homogeniczny, jednofazowy układ mikroemulsyjny typu O/W lub W/O.



Rys. 1. Typy mikroemulsji – klasyfikacja wg Winsora [3].



Rys. 2. Zmiana kierunku zakrzywienia granicy faz w zależności od wartości wskaźnika R [10].

Rodzaj surfaktantu, jego stężenie, zawartość elektrolitów oraz temperatura tworzenia mogą wpływać na przemiany fazowe układów woda – olej – surfaktant.

Mikrodyspersje stabilizowane za pomocą surfaktantów jonowych charakteryzują się przemianami zachodzącymi na skutek dodatku elektrolitu. Kiedy zwiększa się ilość soli w układzie, zmniejsza się siła elektrostatycznego odpychania grup hydrofilowych surfaktantu. W takich warunkach może nastąpić zmniejszenie obszaru zajmowanego przez te grupy na granicy międzyfazowej i w efekcie, zakrzywienie filmu w kierunku fazy wodnej. Zmiany te obserwujemy, jako przemiany mikroemulsji typu Winsor I, przez układ Winsor III do stanu układu typu Winsor II [5,6,13].

Polizelli i współautorzy [23] badali wpływ NaCl na tworzenie mikroemulsji typu W/O, w układach: olej sojowy / bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu (AOT) + fosfatydylocholina (PC) / woda lub roztwór chlorku sodu o stężeniach: 2%, 5%, 8%, 11%, 15%. Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia roztworu NaCl (do 11%) użytego do tworzenia układów, zwiększa się zakres występowania ME na diagramie fazowym.

Zhang i współautorzy [24] określili wpływ chlorku sodu na zdolność układu: bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu (AOT)/ *n*-pentanol, do solubilizacji wody. Wykazali, że ilość zsolubilizowanej fazy wodnej zmniejszała się wraz ze zwiększaniem stężenia elektrolitu (0,001 - 0,1 mol/dm³) użytego w układzie. Autorzy wyniki swoich badań porównali z pracą przedstawioną przez Li i współautorów [25], dotyczącą wpływu NaCl na układ AOT / *n*-heptan. Wpływ elektrolitu był znacznie

bardziej widoczny w przypadku mikrodyspersji zawierających węglowodór (*n*-heptan). W układach tych, stopień solubilizacji fazy wodnej był istotnie związany z zawartością w niej soli. Obserwowano początkowo wzrost stopnia solubilizacji wraz ze zwiększeniem stężenia NaCl do 0,01 mol/dm³, następnie maksimum zawartości fazy wodnej w układzie i kolejno jej zmniejszenie przy użyciu wyższych stężeń elektrolitu (> 0,01 mol/dm³). Autorzy wnioskują, że na solubilizację układu AOT/*n*-heptan wpływ mają dwa przeciwstawne czynniki. Z jednej strony, dodatek NaCl zmniejsza siły przyciągania pomiędzy kroplami fazy zdyspergowanej sprawiając, że warstwa międzyfazowa staje się bardziej sztywne, dzięki czemu obserwuje się wyższą zdolność do solubilizacji wody. Z drugiej strony, wzrost stężenia NaCl wpływa na zmniejszenie powierzchni polarnej grupy związku powierzchniowo czynnego, ponieważ, w tych warunkach, zmniejsza się grubość podwójnej warstwy elektrycznej wokół polarnej części surfaktantu. Obserwuje się wówczas zwiększenie ujemnego zakrzywienia granicy faz. Zatem, zmniejsza się liczba agregacji surfaktantu w układzie, co prowadzi do obniżenia zawartości zsolubilizowanej wody.

John i Rakshit [26] opisali wpływ chlorku sodu na zachowanie faz układów cykloheksan / dodecylosiarczan sodu (SDS) + propanol / woda. Układy zawierające 0,5 M NaCl sklasyfikowano jako układy typu Winsor IV oraz Winsor I. Autorzy wykazali, że zwiększenie stężenia chlorku sodu (od 0,5 do 1,0 M) wpływa wyraźnie na zmiany struktury układu. Stwierdzono obecność mikrodyspersji typu Winsor III, której nie obserwowano w przypadku otrzymywania układów przy użyciu fazy wodnej nie zawierającej elektrolitu. Ponadto, gdy zastosowano sól o stężeniu 3 mol/dm³, nie stwierdzono tworzenia się układów jednofazowych typu Winsor IV i trójfazowych typu Winsor III. Zachodzące zmiany tłumaczono faktem, iż obecność chlorku sodu obniża hydrofilowość surfaktantu. Istnieje wówczas możliwość utworzenia mikroemulsji typu Winsor III, czyli ME będącej w stanie równowagi z fazą wodną i olejową. Dodatek elektrolitu zmniejsza również oddziaływania odpychające pomiędzy naładowanymi cząsteczkami surfaktantu, co ma znaczny wpływ na zachowanie faz układów.

Cechą charakterystyczną niejonowych surfaktantów jest temperatura zmętnienia. Jest to temperatura, w której następuje mętnienie roztworów niejonowych surfaktantów w czasie ich ogrzewania [12]. Wartość temperatury zmętnienia ulegnie obniżeniu w obecności elektrolitu lub substancji polarnej. Sól, w

skład której wchodzi mały i słabo spolaryzowany anion, taki jak np.: SO_4^{2-} lub Cl^- sprawia, że wiązania wodorowe między wodą a związkami oksyetylenowanymi zostają zerwane, co powoduje obniżenie temperatury zmętnienia roztworu surfaktantu. Efekt ten nazywany jest wysalaniem typu *salting out* [27]. Odwrotny wpływ, zwany efektem *salting in*, objawiający się podwyższeniem temperatury zmętnienia, wykazują roztwory, w których zastosowano dodatek elektrolitów zawierających duże i wysoko spolaryzowane aniony np.: I^- , ClO_4^- lub SCN^- . Według siły wykazywanego efektu wysalania *salting out*, aniony można ułożyć w tzw. szereg Hofmeistera: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$ [27-29].

W przypadku układów mikroemulsyjnych tworzonych w obecności niejonowych surfaktantów, zmiany ich struktury mogą zachodzić pod wpływem zmian temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury w układzie, część polarna surfaktantu zajmuje mniej miejsca na powierzchni międzyfazowej, dzięki czemu możliwe jest wystąpienie ujemnego zakrzywienia filmu granicznego. Następstwem tych przemian jest inwersja faz, czyli zmiany typu wg Winsora: $\text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$. Mikroemulsje sporządzone z udziałem wyższych stężeń surfaktantu najczęściej tworzą typ Winsor IV, natomiast w układach zawierających bardzo wysokie stężenia ZPC, na przykład możliwe jest występowanie faz ciekłokrystalicznych [6,10,30-32].

Temperatura wpływa również na wartość równowagi hydrofilowo – liofilowej HLB (*ang. hydrophilic – lipophilic balance*) niejonowych surfaktantów, zawierających w swojej budowie grupy oksyetylenowane. W zakresie niskich temperatur (temp. pokojowa lub lekko podwyższona), hydrofilowa część surfaktantu, w wyniku obecności wiązań wodorowych pomiędzy epoksydowym tlenem grupy oksiranowej i wodorem pochodzącym z cząsteczki wody, wykazuje silne oddziaływanie z molekułami wody. Wraz ze wzrostem temperatury, oksyetylenowane surfaktanty stają się słabiej rozpuszczalne w wodzie, ponieważ osłabione zostają wiązania wodorowe, a tym samym oddziaływanie grup hydrofilowych surfaktantu z wodą. W tych warunkach hydrofobowość cząsteczek surfaktantu wzrasta, przez co następuje spadek stężenia związku powierzchniowo czynnego w fazie wodnej oraz jego wzrost w fazie olejowej [31,33,34].

Shinoda i Saito [6,35] wprowadzili pojęcie temperatury HLB lub temperatury inwersji faz PIT (*ang. phase inversion temperature*), opierając się na możliwych przemianach układów wg Winsora, w zależności od temperatury [35]. PIT to wartość

temperatury, w której utrzymuje się równowagowe stężenie surfaktantów, obserwuje się maksymalną solubilizację oleju w wodzie oraz bardzo niskie napięcie międzyfazowe układu. Mikroemulsje stabilizowane za pomocą niejonowych surfaktantów w temperaturze PIT zmieniają swój typ z O/W na typ W/O [31]. Shinoda i Saito zauważyli, że temperatura inwersji faz, wyznaczona dla mikrodyspersji złożonej z wody, oleju i polioksyetylenowanego surfaktantu, jest identyczna z wartością temperatury PIT dla makrodyspersji o tym samym składzie jakościowym. Stwierdzono, że na wartości PIT makro- i mikroemulsji wpływa zjawisko adsorpcji surfaktantu na powierzchni międzyfazowej woda – olej i zależność napięcia międzyfazowego woda – olej od temperatury. Adsorpcja zapewnia kinetyczną stabilność makroemulsji oraz wpływa na termodynamiczną stabilność mikroemulsji [6]. Według Mitsui i współautorów [36] czynnikami wpływającymi na temperaturę inwersji fazowej PIT są:

- właściwości hydrofilowe i lipofilowe surfaktantu,
- stężenie surfaktantu,
- stosunek fazy olejowej i wodnej,
- ilość grup oksyetylenowanych w cząsteczce surfaktantu.

W celu scharakteryzowania układów dyspersyjnych (w tym także mikroemulsji) oraz umożliwienia przeprowadzenia analizy wpływu struktury geometrycznej surfaktantów na właściwości tworzących się micel i emulsji, Mitchell i Ninham [37] wprowadzili tzw. parametr upakowania P, zdefiniowany analogicznie jak krytyczny parametr upakowania surfaktantów CPP (ang. *critical packing parameter*) [6,32,38]:

$$CPP = \frac{V_R}{A_p \cdot L_R} \quad (3)$$

,gdzie:

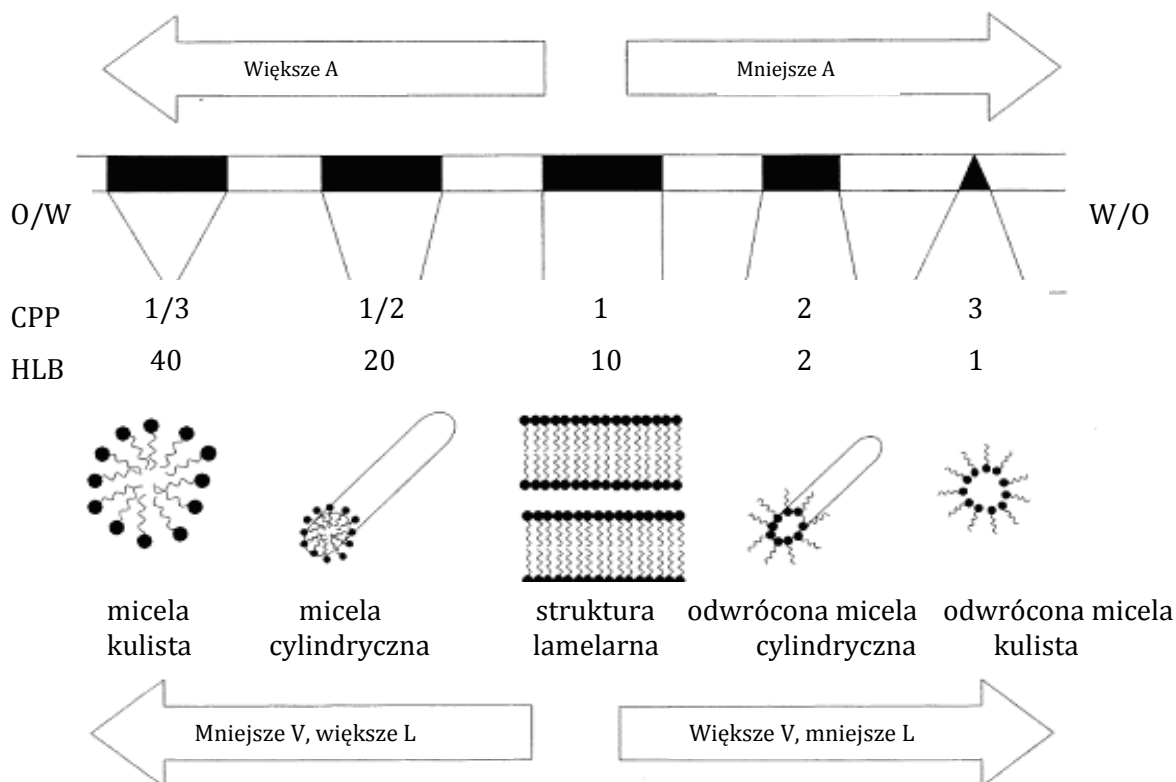
V_R – objętość hydrofobowego łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu,

L_R – długość hydrofobowego łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu,

A_R – optymalna powierzchnia grupy polarnej cząsteczki surfaktantu.

W przypadku, gdy (Rys. 3) [32,38]:

- ❖ $CPP < 1$, granica faz ma krzywiznę dodatnią, wówczas tworzy się mikroemulsja typu O/W lub micela kulista; charakteryzuje surfaktanty zawierające dużą część polarną i jeden łańcuch alkilowy,
- ❖ $CPP > 1$, granica faz ma krzywiznę ujemną, wówczas tworzy się mikroemulsja typu W/O lub micela odwrócona; występuje w przypadku zastosowania surfaktantów zbudowanych z dwóch łańcuchów węglowodorowych,
- ❖ $CPP = 1$, granica faz jest elastyczna, wykazuje zarówno dodatni jak i ujemny kierunek zakrzywienia; wówczas tworzą się micela o strukturze warstwowej (lamelarniej).



Rys. 3. Wpływ wartości CPP oraz budowy surfaktantu na strukturę i typy układów dyspersyjnych [38].

2.2. Metody otrzymywania mikroemulsji

Podstawowym warunkiem otrzymywania mikroemulsji jest bardzo mała wartość napięcia międzyfazowego na granicy faz [6]:

$$\gamma_c = \gamma_{o/w} - P \quad (4)$$

,gdzie:

γ_c - całkowite napięcie międzyfazowe w układzie: olej-woda-surfaktant,
 $\gamma_{o/w}$ - napięcie międzyfazowe na granicy faz: olej-woda bez surfaktantu,
 P - ciśnienie rozprzestrzeniania się surfaktantu na granicy faz olej - woda.

Warunkiem spontanicznego tworzenia się mikroemulsji jest ujemna wartość energii swobodnej układu, ΔG , zdefiniowana równaniem [6]:

$$\Delta G = \gamma_c \cdot \Delta A - T \cdot \Delta S \quad (5)$$

,gdzie:

ΔA - zmiana powierzchni międzyfazowej,
 ΔG - zmiana energii swobodnej układu,
 ΔS - zmiana entropii układu,
 T - temperatura bezwzględna.

Ze względu na dużą wielkość powierzchni międzyfazowej A , powyższy warunek będzie spełniony jedynie dla skrajnie małych wartości całkowitego napięcia międzyfazowego γ_c .

Istnieją dwie główne metody otrzymywania mikroemulsji [2,39]. Pierwszy sposób postępowania polega na miareczkowaniu za pomocą kosurfaktantu uprzednio otrzymanej makroemulsji złożonej z fazy wodnej, fazy olejowej i surfaktantu. Kosurfaktant dodaje się do momentu uzyskania transparentnego układu. W drugiej metodzie postępowanie jest odmienne, gdyż do trójskładnikowego układu składającego się z fazy olejowej, surfaktantu i kosurfaktantu, wprowadza się fazę wodną. Wodę dodaje się do momentu uzyskania maksymalnej solubilizacji, czyli do momentu, w którym dodanie kolejnej porcji fazy wodnej sprawi, że układ przestanie być transparentny.

2.3. Kosurfaktanty i ich funkcje w układach mikroemulsyjnych

Wprowadzenie kosurfaktantu ma na celu zmniejszenie ilości surfaktantu stosowanego do otrzymywania mikroemulsji, a jego obecność wpływa na upakowanie związku powierzchniowo czynnego w monowarstwie filmu granicznego. Dzięki amfifilowej naturze związanej z obecnością krótkiego łańcucha hydrofobowego oraz terminalnej grupy hydrofilowej, alkohole mają zdolność do umiejscawiania się pomiędzy cząsteczkami surfaktantów na granicy faz olej – woda, przez co mogą również, obok związków powierzchniowo czynnych, obniżać napięcie międzyfazowe [3,6].

Kahlweit, Strey i współautorzy [40,41] sugerują, że alkohole zawarte w układach mikroemulsyjnych powinny być rozpatrywane jako kosolwenty (czyli związki, które dodane do rozpuszczalnika, powodują podwyższenie jego mocy rozpuszczania). Autorzy stwierdzili, że związki te przenikają zarówno do fazy wodnej jak i olejowej oraz do granicy międzyfazowej, dzięki czemu obniżają hydrofilowość substancji amfifilowej, a podwyższają charakter hydrofobowy fazy olejowej. Twierdzenia swoje dokumentują faktem, iż alkohole słabo adsorbują się na granicy międzyfazowej w układzie nie zawierającym związku powierzchniowo czynnego. Obecność alkoholi może więc zmieniać skład chemiczny obu faz, a co za tym idzie, wpływać na względną hydro-lipofilowość układu.

Bansal, Shah i O'Connell [42,43] wprowadzili liczbową zależność pomiędzy długością łańcucha węglowodorowego cząsteczki związku stanowiącego fazę olejową, kosurfaktantu oraz surfaktantu, na zdolność solubilizacji wody w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą surfaktantów anionowymi. Zależność tę przedstawia poniższe równanie, nazwane równaniem BSO:

$$N_A + N_O = N_S \quad (6)$$

,gdzie:

N_A – liczba atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki kosurfaktantu (alkoholu),

N_O - liczba atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki oleju,

N_S - liczba atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki surfaktantu.

Według tej zależności, układ mikroemulsyjny będzie zawierał maksymalną ilość zsolubilizowanej wody, gdy suma atomów węgla cząsteczki oleju (N_0) oraz atomów węgla cząsteczki kosurfaktantu (N_A) będzie równa liczbie atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym cząsteczki surfaktantu (N_S). Ostatnie badania wykazują, iż równanie BSO można, z pewnymi ograniczeniami, zastosować również w odniesieniu do mikroemulsji stabilizowanych niejonowymi, oksyetylenowanymi surfaktantami [43].

Digout i współautorzy [13] otrzymywali mikroemulsje typu W/O składające się z chlorku heksadecylopirydyniowego jako surfaktantu, kosurfaktantów w postaci średniołańcuchowych alkoholi (1-butanol, 1-pentanol, 1-heksanol), wybranych faz olejowych (1-pentan, 1-oktan, 1-nonan, 1-dekan) i wody. Badano termodynamikę procesu przenoszenia kosurfaktantu do powierzchni międzyfazowej. Stwierdzono, że przeniesienie alkoholu z fazy objętościowej do granicy międzyfazowej jest procesem spontanicznym i zależy od długości łańcucha węglowodorowego zarówno alkoholu jak i alkanu. Podobne wyniki doświadczeń opisał Bayrak [7]. Autor badał wpływ długości łańcucha węglowodorów i alkoholi na zdolność układów mikroemulsyjnych do solubilizacji wody. Mikroemulsje tworzone były poprzez mieszanie różnych kompozycji niejonowych surfaktantów, n-alkanów (C_6-C_8, C_{10}) i benzenu oraz n-alkoholi (C_5-C_7) z wodą. Stwierdzono, że stosunek molowy alkohol / surfaktant na powierzchni międzyfazowej zwiększa się wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego fazy olejowej. W obecność długołańcuchowych alkanów uzyskano wyższą molową zawartość kosurfaktantów na granicy międzyfazowej mikroemulsji, w porównaniu do ich ilości w fazie wodnej i olejowej, co z kolei wpłynęło na wyższą solubilizację fazy wodnej w badanych układach.

Wiele z alkoholi średniołańcuchowych, np.: butanol czy propanol, wykazuje działanie drażniące na oczy, skórę czy drogi oddechowe. W związku z tym, podjęto próby zastąpienia ich 1,2-alkanodiolami oraz innymi polioli, które wykazują zbliżone właściwości do alkoholi alifatycznych, ale nie mają powyższych niekorzystnych właściwości [42,44]. Stwierdzono, iż w układzie, w którym woda została zastąpiona glikolem propylenowym (GP), zdolność do migracji tego polioli do granicy międzyfazowej może prowadzić do zmniejszenia zakresu tworzenia lub braku powstawania faz ciekłokrystalicznych (LC) [13,43]. Jest to efekt korzystny, ponieważ w powyższych warunkach, w miejscu tworzenia się struktury LC, najczęściej powstaje

układ ME. Zauważono również, że pewna ilość cząsteczek glikolu propylenowego może zostać wkomponowana do warstwy adsorpcyjnej surfaktantu, dzięki czemu zwiększa się płynność filmu obecnego na granicy międzyfazowej. Pozostała część glikolu propylenowego znajdująca się w fazie wodnej, może obniżać polarność wody. W takich warunkach, czyli w układzie, w którym użyto glikolu propylenowego w mieszaninie z wodą, może nastąpić wzrost rozpuszczalności surfaktantu, w porównaniu do układu zawierającego tylko fazę wodną. Glikol propylenowy, według FDA (ang. *U.S. Food and Drug Administration*), należy do grupy związków typu GRAS (ang. *Generally Recognized as Safe*), zatem może stanowić komponent preparatów w formie mikroemulsji o przeznaczeniu m.in. spożywczym czy kosmetycznym.

Dowiedziano, że obecność glikolu propylenowego w kompozycji z alkoholem etylowym wpływa na zwiększenie solubilizacji faz w układzie mikroemulsyjnym. Garti, Yaghmur i współpracownicy [45] badali pięcioskładnikowe układy zawierające wodę, fazy olejowe w postaci średniołańcuchowych triacylogliceroli, etanol, poliole (glikol propylenowy i glicerol) oraz niejonowe surfaktanty takie jak: oksyetylenowane estry sorbitanu, estry poliglicerolu, estrowe pochodne cukrowe, oraz surfaktant anionowy – fosfatydylocholinę. Autorzy stwierdzili, że alkohol etylowy w połączeniu z polioliami wpływa na zwiększenie zdolności do solubilizacji faz olejowych w badanych układach mikroemulsyjnych. Efekt ten jest spowodowany tym, że stosowane alkohole modyfikują krzywiznę międzyfazową oraz wpływają na elastyczność filmu tworzonego przez surfaktanty. Podobne wyniki przedstawili Zhang i współautorzy [46]. Autorzy badali możliwość zastosowania monolaurynianu glicerolu (GML) do tworzenia mikroemulsji typu O/W, które można wykorzystać do celów spożywczych.

Yaghmur i współautorzy [14] badali wpływ polioli, takich jak glikol propylenowy i glicerol oraz alkoholu etylowego, na zdolność solubilizacji wody i oleju w układach mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów. Zbadano układy, w których fazę wodną stanowiła mieszanina wody i glikolu propylenowego w stosunku wagowym (1:1), fazą olejową był (R)-1-metylo-4-(1-metyloetyleno)-cykloheksen (R-limonen) w kompozycji z etanolem w stosunku wagowym 1:1. W kolejnych układach zastępowano pochodną cykloheksenu nasyconymi węglowodorami takimi jak: heksan, heptan, nonan, dodekan, tetradekan, heksadekan. Surfaktantami były: poli(10)oksyetylenowany alkohol oleinowy - Brij

96v i polioksyetylenowany monostearynian sorbitanu - Tween 60. Autorzy wskazują, że etanol i poliole, dzięki zdolności do migracji w kierunku granicy międzyfazowej, wpływają na zwiększenie płynności granicznego filmu. Dzięki czemu w układzie może nastąpić destabilizacja fazy ciekłokrystalicznej (LC). Na diagramie fazowym opisującym układy po wprowadzeniu do nich etanolu i glikolu propylenowego, obserwowano obszar ME w miejscu wcześniej występującego regionu fazy LC (w układach nie zawierających wyżej wymienionych kosurfaktantów). Otrzymano zatem poszerzenie zakresu możliwych do wykorzystania stężeń poszczególnych składników w celu utworzenia ME. Stwierdzono również, że glikol propylenowy i etanol wpływają na wzrost solubilizacji wody lub oleju w danych układach. Badane kosurfaktanty mogą zmieniać polarność obu faz, co wpływa na spontaniczne zakrzywienie granicy międzyfazowej. Podobne wyniki tj. zwiększenie zdolności solubilizacyjnych układów utworzonych przy udziale etanolu i polioliu, otrzymał Fanun [47], który badał ME składające się z wody i glikolu propylenowego oraz benzaldehydu i etanolu (stanowiących fazę olejową) oraz estrów sacharozy jako surfaktantów.

2.4. Zastosowanie mikroemulsji

Mikroemulsje ze względu na swoje specyficzne właściwości znalazły szereg zastosowań w wielu gałęziach przemysłu.

Do jednych z wcześniejszych, technicznych zastosowań mikroemulsji należy ich wykorzystanie jako układów do przemysłowego mycia. Dzięki ich zdolności do solubilizacji komponentów rozpuszczalnych w oleju i wodzie możliwe stało się skrócenie procesu mycia o co najmniej jeden etap, jak również obniżenie temperatury medium myjącego, dzięki czemu uzyskuje się zmniejszenie kosztów związanych z zużyciem energii [12,48].

Również ze względu na zdolności solubilizacyjne, mikroemulsje znalazły zastosowanie w przemyśle tekstylnym do prania wełny i odtłuszczania skór. W przemyśle farb i lakierów stosowanie produktów w formie układów mikroemulsyjnych pozwala zmniejszyć ilość toksycznych rozpuszczalników potrzebnych do rozpuszczania barwników. Ponadto, lakiery z dodatkiem

surfaktantów wykazują zwiększoną odporność na zadrapania i tworzenie plam oraz bardziej intensywne barwy [49].

Mikroemulsje stosuje się również w przemyśle agrochemicznym. Preparaty, w których znajdują się zsolubilizowane pestycydy wykazują zwiększoną aktywność biobójczą oraz wyższy stopień dyspersji i zwilżalności powierzchni [39,50].

Mikrodyspersje znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, jako układy wykorzystywane do dawkowania leków w preparatach doustnych lub dożylnych, dzięki czemu uzyskuje się zwiększoną biodostępność związków trudno rozpuszczalnych zarówno w wodzie jak i w oleju [12,18,51-55]. Zalety takie jak m.in. klarowność, stabilność, możliwość sterylizacji oraz poprawa rozpuszczalności i zwiększenie stopnia uwalniania substancji leczniczych wraz z wydłużeniem czasu działania leku spowodowały, iż mikroemulsje wykorzystywane są do „kapsułkowania” i transportu leków. Aplikacja takiej formy układu dyspersyjnego zwiększa skuteczność zabiegu leczniczego, co pozwala na zmniejszenie dawki i zminimalizowanie niepożądanych efektów [39,56].

Mikroemulsje wykorzystywane są również w przemyśle kosmetycznym do przenoszenia substancji zapachowych, witamin, substancji aktywnych i innych związków wrażliwych na wysoką temperaturę [39,49]. Zdolność do zwiększania efektywności działania substancji aktywnych, elegancki wygląd, idealna transparentność i płynność również wpłynęły na zastosowanie tej formy układu zdyspergowanego jako produktu kosmetycznego [57].

W przemyśle spożywczym mikroemulsje stosuje się w celu ułatwienia przyswajania hydrofobowych substancji smakowych, zapachowych, witamin i odżywek. Substancje słabo rozpuszczalne w wodzie mogą być wprowadzone za pomocą roztworów micelarnych lub mikroemulsji typu W/O. Zastosowanie mikroemulsji daje możliwość otrzymania produktów niskokalorycznych, jednocześnie zwiększając rozpuszczalność cennych składników pokarmowych [49,58,59]. Otrzymanie mikroemulsji spożywczych jest jednak ograniczone ze względu na możliwości zastosowania tylko pewnych rodzajów surfaktantów i kosurfaktantów oraz faz olejowych. Dodatkowy problem stanowi brak możliwości dostatecznego rozcieńczenia mikroemulsji z uwagi na to, iż ze wzrostem stężenia wody może nastąpić rozkład układu [58].

Mikroemulsje wykorzystuje się również w procesach wydobywczych ropy naftowej oraz remediacji i detoksyfikacji gleby [60], w technikach analitycznych, jako ciekłe membrany czy jako medium wielu syntez organicznych i nieorganicznych oraz innych reakcji chemicznych, takich jak reakcje polimeryzacji, fotochemiczne, elektrochemiczne, elektrokatalityczne, biotechnologiczne [61,62]. Reakcje zachodzą m.in. wewnątrz ME, które można traktować jako mikroreaktory. W układach takich możliwe jest również otrzymywanie cząstek koloidalnych pożądanego związku chemicznego, których średnica jest zbliżona do wielkości cząstek mikroemulsji [63].

2.5. Sposoby opisywania układów mikroemulsyjnych na diagramach fazowych

Istnieje wiele sposobów obrazowania składu jakościowego i ilościowego układów mikroemulsyjnych. Najczęściej wykorzystuje się diagramy fazowe, dzięki którym możliwe jest przedstawienie nie tylko składu, ale również typu i struktur tworzących się ME [2,6,64].

Zależnie od ilości stopni swobody danego układu można tworzyć różne typy diagramów fazowych. Reguła faz umożliwia określenie ilości czynników (lub stopni swobody) w zależności od składu układu i warunków jego tworzenia. Ilość możliwych stopni swobody F opisuje równanie:

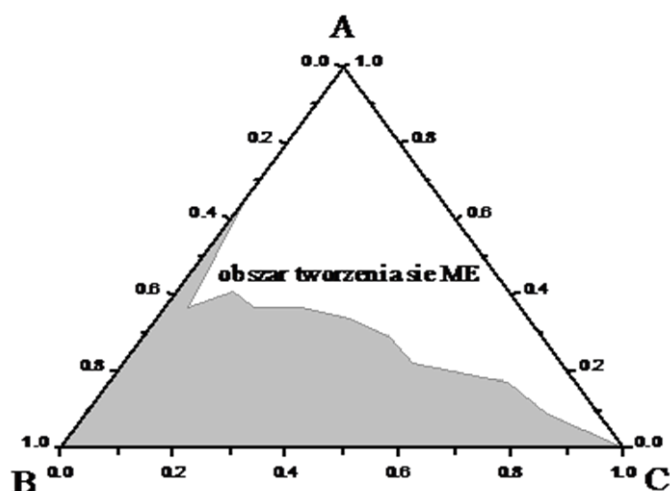
$$F = C - P + 2 \quad (7)$$

,gdzie:

C – ilość niezależnych składników chemicznych,

P – ilość obecnych w układzie faz.

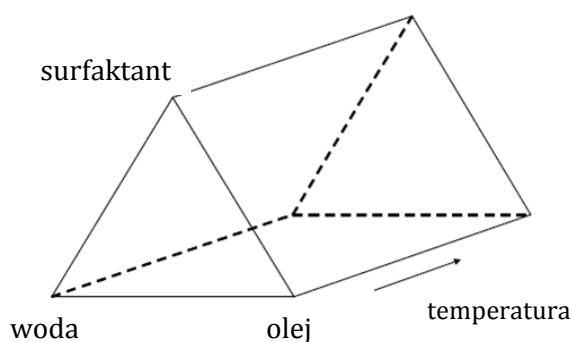
W skład mikroemulsji wchodzi co najmniej 3 komponenty, ale najczęściej niezbędna jest obecność czwartego składnika w postaci kosurfaktantu. Takie czteroskładnikowe układy mogą być jednak obrazowane za pomocą tzw. pseudo - trójkątnych diagramów fazowych, ponieważ najczęściej przyjmuje się stały stosunek ilościowy dwóch komponentów, np. kosurfaktantu do surfaktantu.



Rys. 4. Trójkątny diagram fazowy układu olej – woda – surfaktant; A,B i C- komponenty wchodzące w skład układu mikroemulsyjnego, ME - mikroemulsja.

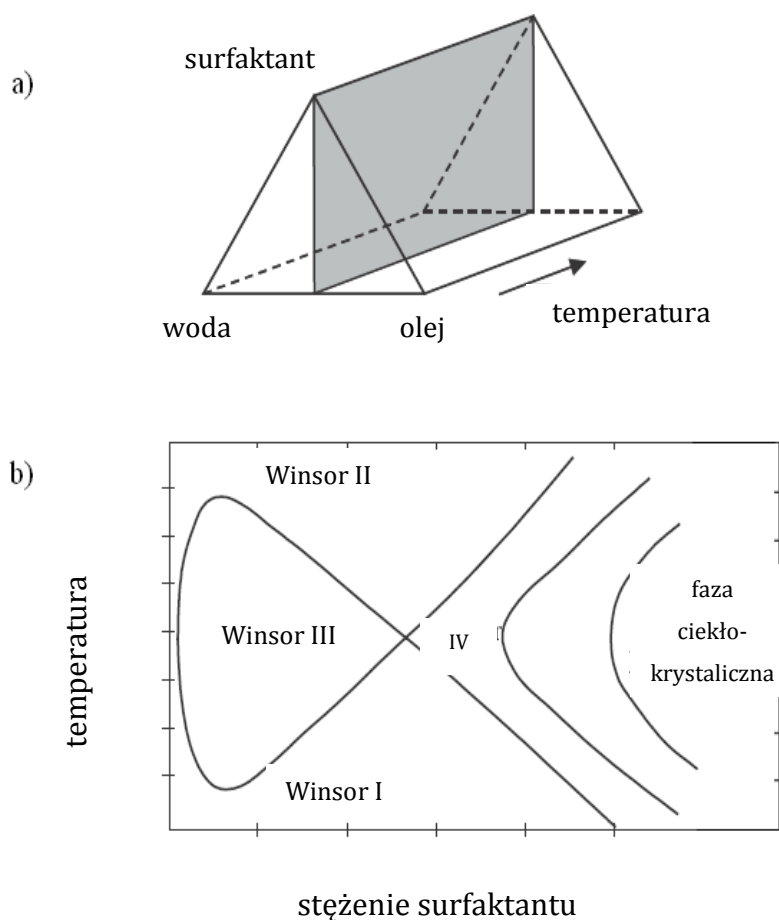
Trójkątne diagramy fazowe, które przede wszystkim stosuje się do opisu ME, w warunkach stałej temperatury i ciśnienia, przedstawiają się w postaci trójkątów Gibbsa [64]. Do konstruowania diagramu fazowego używa się stężeń poszczególnych składników w postaci ich ułamków molowych, wagowych lub udziałów procentowych (Rys. 4).

W warunkach stałego ciśnienia, zachowanie faz mikroemulsji, w zależności od temperatury, można przedstawić w postaci diagramu o budowie graniastosłupa (Rys. 5) [6].



Rys. 5. Diagram fazowy w formie graniastosłupa opisujący zachowanie faz w układzie trójskładnikowym, w warunkach stałego ciśnienia [6].

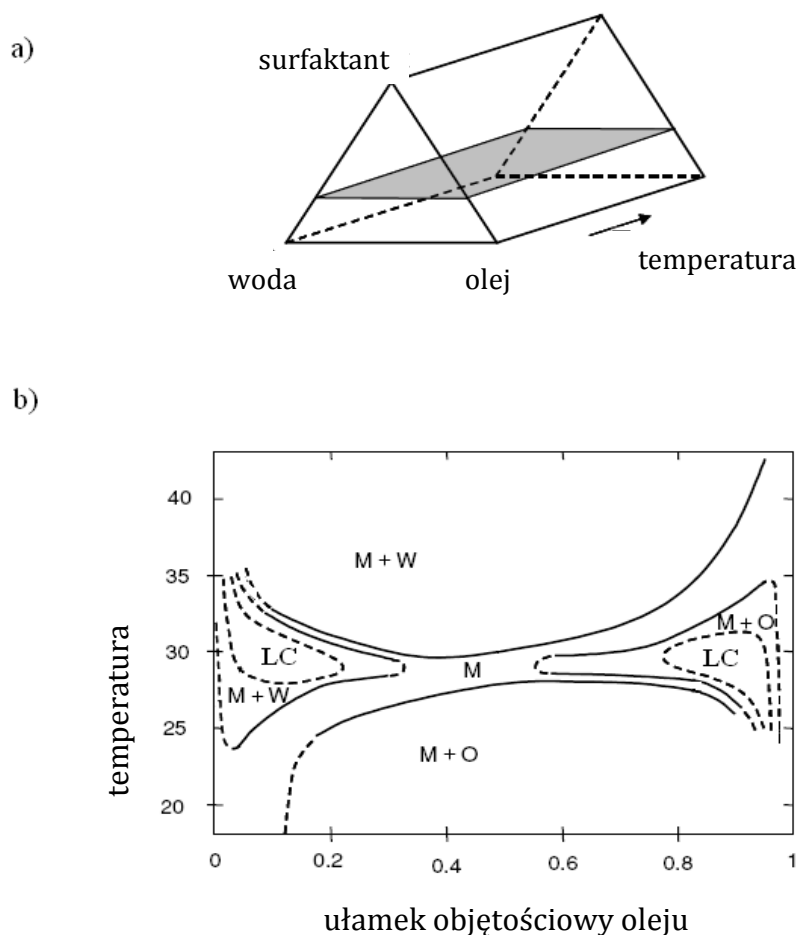
Jednakże utworzenie takiego diagramu jest bardzo czasochłonne i naraża na wiele problemów. Dogodniejsze warunki uzyskuje się poprzez uproszczenie układu w wyniku założenia stałości jednej ze zmiennych. W układach mikroemulsyjnych zawierających niejonowe surfaktanty, decydujący wpływ na charakter przemian układów ma zmiana temperatury. Wówczas można sporządzić dwuwymiarowe diagramy fazowe, które wykreśla się w wyniku przekroju poprzecznego diagramu w formie graniastostłupa, w punkcie charakteryzującym stosunek ilościowy wody do oleju równy 1:1 (Rys. 6a). Przy założeniu stałej wartości ciśnienia, otrzymuje się zależność stężenie surfaktantu od temperatury. Powstały, w wyżej opisany sposób diagram nazywany jest „rybką” Kahlweit’a (ang. „fish” phase diagram) (Rys. 6b) [64-67].



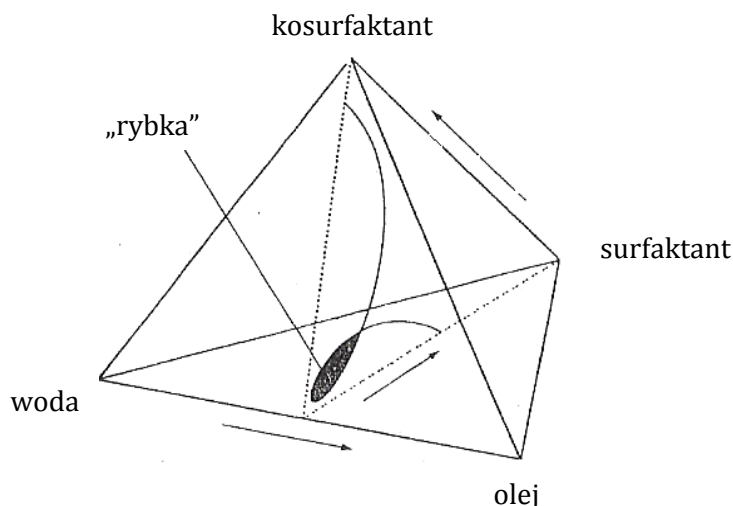
Rys. 6. Diagramy fazowe układów stabilizowanych za pomocą surfaktantów niejonowych: a) przekrój poprzeczny diagramu w formie graniastostłupa w punkcie charakteryzującym równe ilości oleju i wody w układzie, b) schematyczny diagram, określający wpływ temperatury i stężenia na obszary występowania różnych faz w układach [6].

Inny możliwy przekrój przez diagram fazowy w formie graniastosłupa, dla układu woda - olej - surfaktant niejonowy, obrazuje Rys. 7a. Zakładając stałe wartości stężenie surfaktantu i ciśnienia, można przedstawić zależność temperatury od zawartości wody i oleju w układzie (Rys. 7b) [6].

Przestrzenne obrazowanie składu mikroemulsji można osiągnąć również poprzez wykreślenie tetra- i heksagonalnych diagramów fazowych (Rys. 8). Zaletą takiego sposobu prezentowania wyników jest możliwość określenia zależności pomiędzy wszystkimi czterema składnikami układu oraz w przypadku diagramów heksagonalnych - dodatkowego parametru, np. temperatury tworzenia ME.



Rys. 7. a) Przekrój poprzeczny diagramu w formie graniastosłupa, przy założeniu stałego stężenia surfaktantu i wartości ciśnienia; b) diagram określający wpływ temperatury oraz zawartości oleju na obszary występowania różnych faz w układach: M - mikroemulsja, O - olej, W - woda, LC - faza ciekłokrystaliczna [6].



Rys. 8. Tetragonalny diagram fazowy układu zawierającego fazę wodną, olejową, surfaktant i kosurfaktant.

2.6. Monoestry glicerolu i kwasów tłuszczowych

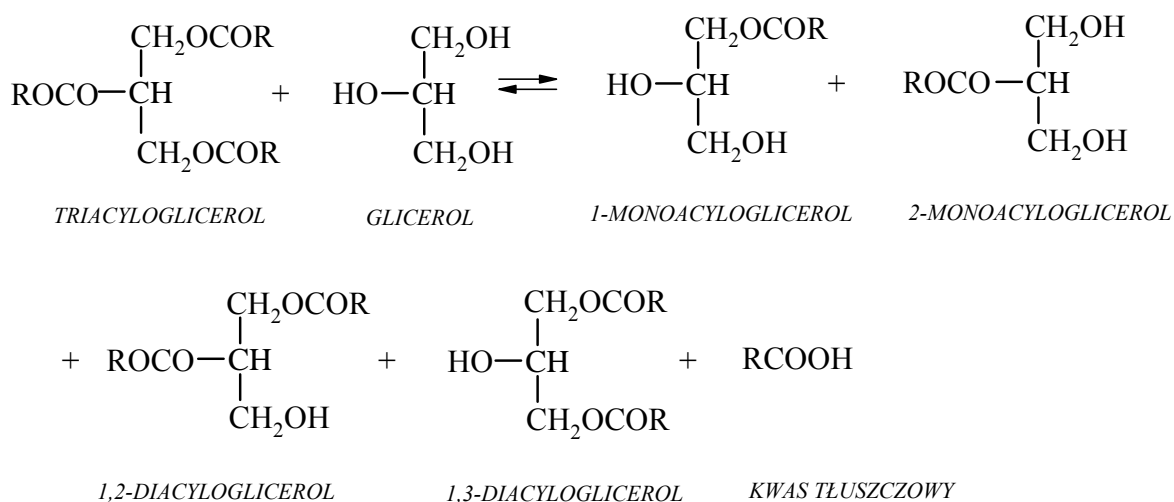
Spośród estrowych pochodnych glicerolu i kwasów tłuszczowych szczególne znaczenie mają monoacyloglicerole (MAG), będące głównymi składnikami emulgatorów acyloglicerolowych. Ich lipofilowy charakter związany z obecnością w cząsteczce długiego łańcucha węglowodorowego sprawia, że monoacyloglicerole stabilizują emulsje typu W/O [68]. MAG, mające status GRAS, mono- i diacyloglicerole oraz ich estrowe pochodne z kwasami octowym, mlekowym czy cytrynowym, stanowią ok. 75% całkowitej produkcji emulgatorów wykorzystywanych w produkcji żywności [19-21].

2.6.1. Metody otrzymywania monoacylogliceroli

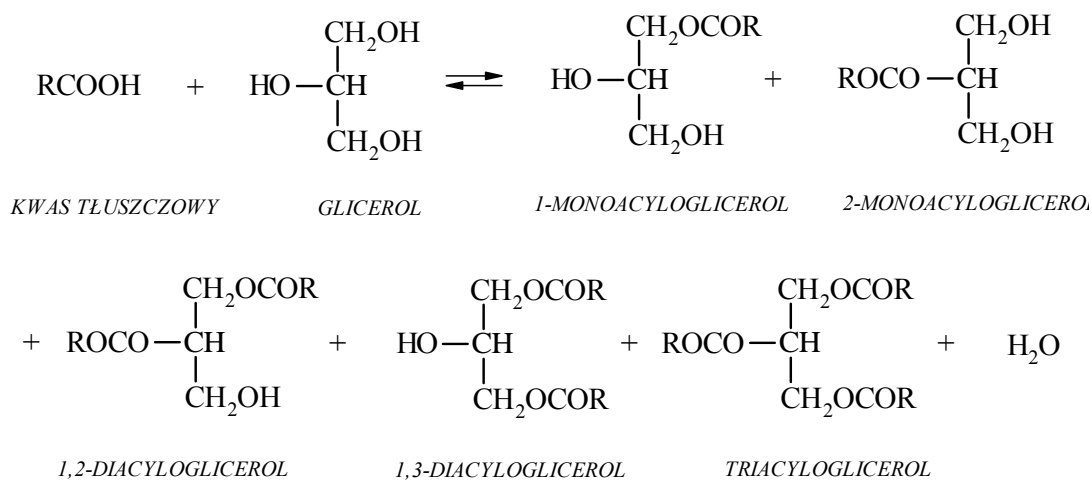
Otrzymywanie emulgatorów acyloglicerolowych w skali przemysłowej realizowane jest głównie dwiema metodami: alkoholizy tłuszczów naturalnych (triacylogliceroli) glicerolem, nazywanej powszechnie glicerolizą (Rys. 9a), i bezpośredniej estryfikacji glicerolu kwasami tłuszczowymi (Rys. 9b). Oba procesy prowadzą do otrzymania produktu, który w swoim składzie, poza monoacyloglicerolami, zawiera di- (DAG) i triacyloglicerole (TAG) oraz pewne ilości

nieprzereagowanych substratów reakcji [69]. Ilości tych związków w produkcie końcowym zależą od obecności i typu użytego katalizatora, jak również od warunków reakcji, takich jak temperatura i molowy stosunek substratów.

a)



b)



Rys. 9. Schemat reakcji: a) gliceroliza triacylogliceroli, b) estryfikacja glicerolu kwasami tłuszczowymi.

W preparatach uzyskiwanych tymi metodami, aktywność powierzchniową wykazują przede wszystkim MAG, dlatego parametry syntezy dobierane są w taki sposób, aby w produkcie otrzymać maksymalne stężenie tych związków [68].

Katalizatorami zwykle stosowanymi w reakcjach są wodorotlenek sodu lub wodorotlenek wapnia (mogą być również wodorotlenek potasu oraz alkoholany sodu i niższych alkoholi alifatycznych, czyli metanolu lub etanolu), a temperatura najczęściej sięga rzędu 150–250 °C [69]. Do reakcji bezpośredniej estryfikacji glicerolu kwasami tłuszczowymi można również wykorzystać katalizatory kwasowe, np. kwas p-toluenosulfonowy. Innym rozwiązaniem jest prowadzenie reakcji w niższych temperaturach w obecności enzymów jako katalizatorów [70].

Produkt końcowy o zawartości powyżej 90% monoacylogliceroli można otrzymać poddając otrzymane, w wyniku obu omówionych procesów, preparaty destylacji molekularnej [69,71].

2.6.2. Właściwości i zastosowanie monoacylogliceroli

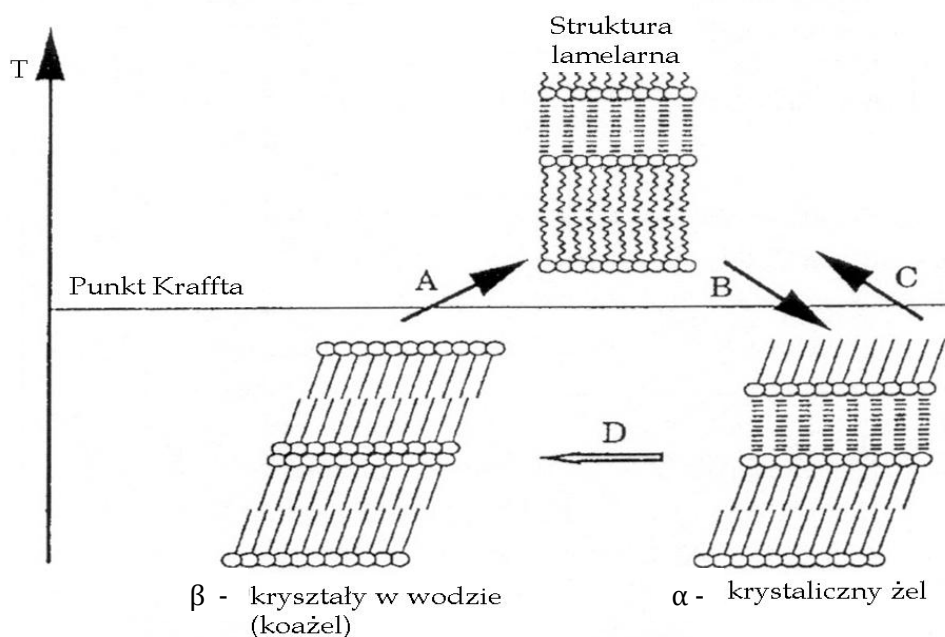
Monoacyloglicerole należą do grupy niejonowych, lipofilowych emulgatorów, stosowanych m.in. do produkcji emulsji spożywczych, kosmetycznych i farmaceutycznych. Po raz pierwszy związki te zostały opisane przez francuskiego chemika Berthelota w 1853 r., a na skalę przemysłową zaczęto je stosować od ok. 1930 r. do produkcji margaryny [69,72]. Monoacyloglicerole stosowane w emulsji typu W/O tworzą krystaliczny film na powierzchni kropli wody, w wyniku czego powstaje silna bariera przeciwdziałająca ich koalescencji [73].

MAG ulegają przemianom polimorficznym, czyli mogą występować w różnych formach krystalicznych zależnie od warunków temperaturowych. Poddane chłodzeniu ze stanu stopionego, MAG krystalizują w metastabilnej formie α . Dalsze chłodzenie powoduje zmianę formy α na „podformę α ”. Podczas przechowywania w temperaturze otoczenia MAG ulegają przemianie do stabilnej formy β [72].

Jedną z cech mających istotne znaczenie w przemysłowym wykorzystaniu MAG jest ich zdolność do tworzenia, w obecności wody, struktur ciekłokrystalicznych [72,74-77]. Podczas ogrzewania wodnej suspensji destylowanych molekularnie MAG (czystość > 95%) powyżej temperatury tzw. punktu Kraffta (temperatura topnienia łańcuchów węglowodorowych monoacylogliceroli [72]), mogą tworzyć się ciekłokrystaliczne mezofazy lamelarne (Rys. 10). Struktury te zbudowane są z podwójnych warstw lipidowych, złożonych z cząsteczek MAG, odseparowanych

warstwą wody. Części hydrofilowe MAG skierowane są w stronę wody, natomiast łańcuchy węglowodorowe tworzą hydrofobowe wnętrze podwójnej warstwy [75].

Oziębianie mezofazy lamelarniej do temperatury niższej niż temperatura krystalizacji łańcuchów węglowodorowych prowadzi do powstania krystalicznej struktury α -żelu (Rys. 10B). Forma ta występuje nadal w postaci podwójnych warstw lipidowych MAG odseparowanych warstwami wody. Struktura α -żelu nie jest termodynamicznie stabilna i po pewnym czasie ulega przemianom do formy β - krystalicznej zwanej koażelem (Rys. 10D) [75-77]. W zależności od składu MAG, sposobu wytwarzania żelu i temperatury, proces ten może trwać od kilku minut do kilku miesięcy. Powstawanie formy β - krystalicznej jest wynikiem tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi monoestru, co prowadzi do uwolnienia wody oddzielającej podwójne warstwy lipidowe MAG [75].



Rys. 10. Schemat przemian strukturalnych MAG w temperaturze punktu Kraffta (A,B,C) i poniżej temperatury punktu Kraffta (D) [74].

Aktywność powierzchniowa monoacylogliceroli wynika z obecności w ich cząsteczce hydrofobowego łańcucha węglowodorowego oraz części hydrofilowej będącej resztą glicerolu z niezestryfikowanymi grupami hydroksylowymi i wiązaniami

estrowego. Zachowanie MAG na granicy faz olej/woda opisane zostało m.in. przez Rodriguez Patino i wsp. [78]. Autorzy badali wpływ stężenia MAG oraz temperatury na zmiany wartości napięcia międzyfazowego. Zastosowano monolauryloglicerol, monopalmityloglicerol oraz monooleiloglicerol, przy stężeniu $1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-4}$ %wag. fazy olejowej. Zauważono, że niezależnie od rodzaju i stężenia MAG, oziębianie układu ($40 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$) wpływało na obniżenie wartości napięcia międzyfazowego. Jak podano, zjawisko to związane było z międzyfazową krystalizacją filmu MAG.

Wpływ stężenia MAG na zmiany napięcia międzyfazowego olej parafinowy / woda badany był także przez Szelağ i Zwierzykowskiego [79]. Autorzy stwierdzili m.in., że krytyczne stężenie micelizacji (cmc) monolauryloglicerolu wynosi w badanym układzie $5,26 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, natomiast w przypadku monostearylglicerolu $\text{cmc} = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Wartości napięć międzyfazowych powyższych surfaktantów na granicy badanych faz wynosiły odpowiednio 15,9 i 19,9 mN/m. W przypadku zastosowania mieszaniny monostearylglicerolu i stearynianu sodu (stosunek molowy 9:1), wyznaczona wartość napięcia międzyfazowego, przy stężeniu równym cmc, nie przekraczała 2 mN/m. Pomiar prowadzone były w temperaturze $45 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kuziemska [80] zajmowała się badaniem aktywności powierzchniowej wybranych surfaktantów m.in. czystych monoacylogliceroli o długości łańcucha C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , kwasów tłuszczowych i ich pochodnych (karboksylanów) o analogicznej długości łańcucha hydrofobowego oraz mieszanin tych związków w różnych stosunkach molowych. Badania przeprowadzono na granicy faz olej parafinowy/woda, w temperaturze $45 \text{ }^\circ\text{C}$. W pracy określono parametry oddziaływań międzycząsteczkowych w celu stwierdzenia ewentualnego synergizmu zachodzącego pomiędzy niejonowymi i anionowymi surfaktantami. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego MAG, następuje obniżenie ich wartości cmc w badanych układach. Obecność kwasu tłuszczowego w roztworze monoestru powoduje zwiększenie tendencji do adsorpcji w układzie. Dodatek karboksylanu zwiększa efektywność obniżania napięcia międzyfazowego, przy czym karboksylany potasu wykazują większy wpływ na micelizację monoacyloglicerolu w porównaniu do mydeł sodowych. Stwierdzono, że synergizm pod względem sprawności obniżania napięcia międzyfazowego występuje tylko dla niektórych

kompozycji MAG (C_{12} – C_{16}) z odpowiednim kwasem i tylko dla niektórych stosunków molowych tych mieszanin.

Fazy ciekłokrystaliczne tworzone z udziałem MAG znajdują szereg zastosowań, m.in. w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i chemii gospodarczej, jako struktury do solubilizacji wybranych składników czy „kapsułkowania” związków zapachowych. Wykorzystywane są przy produkcji np. maści i kremów leczniczych, kremów i lotionów kosmetycznych oraz ciekłych produktów detergentowych. Jednakże najważniejsze zastosowanie MAG znalazły w przemyśle spożywczym, dzięki czemu stały się jedną z najważniejszych grup dodatków do żywności [21,81,82].

W światowej literaturze znajdują się również nieliczne informacje na temat wykorzystania monoacylogliceroli do stabilizacji układów mikrozdyspergowanych o przeznaczeniu kosmetycznym i farmaceutycznym. Najczęściej stosowano surfaktanty będące mieszaniną mono- i diacylogliceroli oraz ich kompozycje z innymi związkami powierzchniowo czynnymi.

Constantinides i współautorzy [83] analizowali ME typu W/O, zawierające średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe (C_8 , C_{10} , C_{12}) lub ich sole, surfaktant będący mieszaniną mono- i diacylogliceroli, wodę lub roztwór elektrolitu. Do otrzymanych mikroemulsji wprowadzono barwnik fluorescencyjny - kalceinę. Stwierdzono, że kalceina zawarta w układzie mikroemulsyjnym wykazuje wyższą intensywność absorpcji oraz biodostępności w porównaniu do wartości tych właściwości jej wodnych roztworów. Kontynuując badania [84], autorzy analizowali również mikroemulsje, w których fazę olejową stanowiły średnio ($C_{8/10}$)- i długołańcuchowe ($C_{16/18}$) triacyloglicerole (TAG), natomiast jako surfaktantów użyto mieszaniny mono- i diacylogliceroli, estrów sorbitanu oraz Tween 80 - polioksyetylenowanego monooleinianu sorbitolu. Badania wykazały, że zastosowanie TAG o średniej długości łańcucha węglowodorowego wpływa korzystnie na tworzenie ME typu W/O. Ze względu na to, że stosowane fazy olejowe o długości łańcucha $C_{8/10}$ występują w postaci ciekłej, możliwe było otrzymanie ME w temperaturze pokojowej. Ponadto, charakteryzowały się one ponad 40% zawartością fazy wodnej. W mikroemulsjach złożonych z długołańcuchowych TAG, zawartość wody nie przekraczała 10% oraz należało zastosować podwyższoną temperaturę do ich tworzenia (40 – 60 °C).

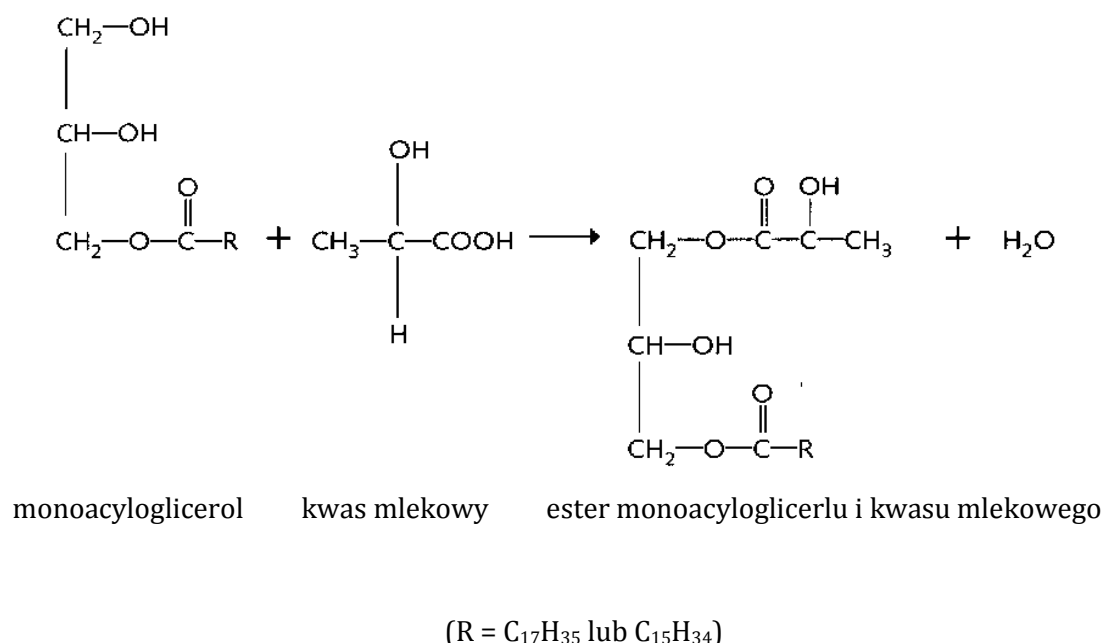
Sari i wsp. [51] badali stopień solubilizacji leków hydrofilowych i lipofilowych w układach ME stabilizowanych za pomocą mieszaniny mono- i diacylogliceroli. Stwierdzono, że otrzymane ME mogą zostać wykorzystane jako preparaty do kontrolowanego przenoszenia substancji aktywnych, ponieważ, zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym spełniają wymogi przemysłu farmaceutycznego.

Badaniami nad zwiększeniem biodostępności, a co za tym idzie polepszeniem antybakteryjnych właściwości monolaurynianu glicerolu (GML), poprzez wprowadzenia tego związku do układu mikroemulsyjnego, zajmowali się Fu i wsp. [85]. Mikroemulsje otrzymywano z udziałem GML, stanowiącym fazę olejową, Tween 20 i Tween 80 użyto jako surfaktantów, natomiast krótko- i średniołańcuchowe (C₂, C₅, C₈) alkohole jako kosurfaktanty. Określono wpływ stosunku wagowego surfaktantu do kosurfaktantu na stabilność tworzonych ME. Zbadano również wpływ różnych kompozycji poszczególnych składników oraz stężenia dodatkowego związku, w postaci sorbitanu potasu, na obszar występowania mikroemulsji typu O/W na diagramie fazowym. Wyniki wykazały, że najbardziej stabilne układy zawierały surfaktanty i kosurfaktanty w stosunku wagowym 3:2. Ponadto, wraz ze wzrostem stężenia sorbitanu potasu obserwowano wzrost powierzchni regionu charakteryzującego mikroemulsje na diagramie fazowym. Autorzy stwierdzili również, że GML znajdujący się w układzie mikrozdypergowanym charakteryzuje się lepszymi właściwościami antybakteryjnymi, w porównaniu do jego aktywności w formie niemikrozdypergowanej.

2.7. Pochodne monoacylogliceroli

Estry mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym, najczęściej oznaczanie skrótem LACTEM [21], stanowią niejonowy emulgator stosowany w wielu produktach spożywczych, głównie przemysłu piekarniczego [21,86] oraz w wyrobach kosmetycznych, takich jak kremy typu O/W oraz lotiony. Kwas mlekowy wykorzystywany w produktach kosmetycznych zapewnia ich działanie wygładzające, nawilżające, przeciwbakteryjne i przeciwstarzeniowe skóry [87]. LACTEM otrzymywane są w wyniku reakcji pomiędzy grupą karboksylową kwasu mlekowego

a grupami hydroksylowymi monoacylogliceroli (Rys. 11). Estry kwasu mlekowego z MAG mają niższe temperatury topnienia i większą rozpuszczalność w fazach olejowych, w porównaniu z monoacyloglicerolami. Kwas mlekowy może homopolimeryzować, zatem w trakcie reakcji estryfikacji mogą się tworzyć di- i trimleczany monoacylogliceroli. Handlowe estry monoacylogliceroli z kwasem mlekowym wykazują różny skład, ze względu na różne warunki ich reakcji otrzymywania i stosowane substraty reakcji [69].

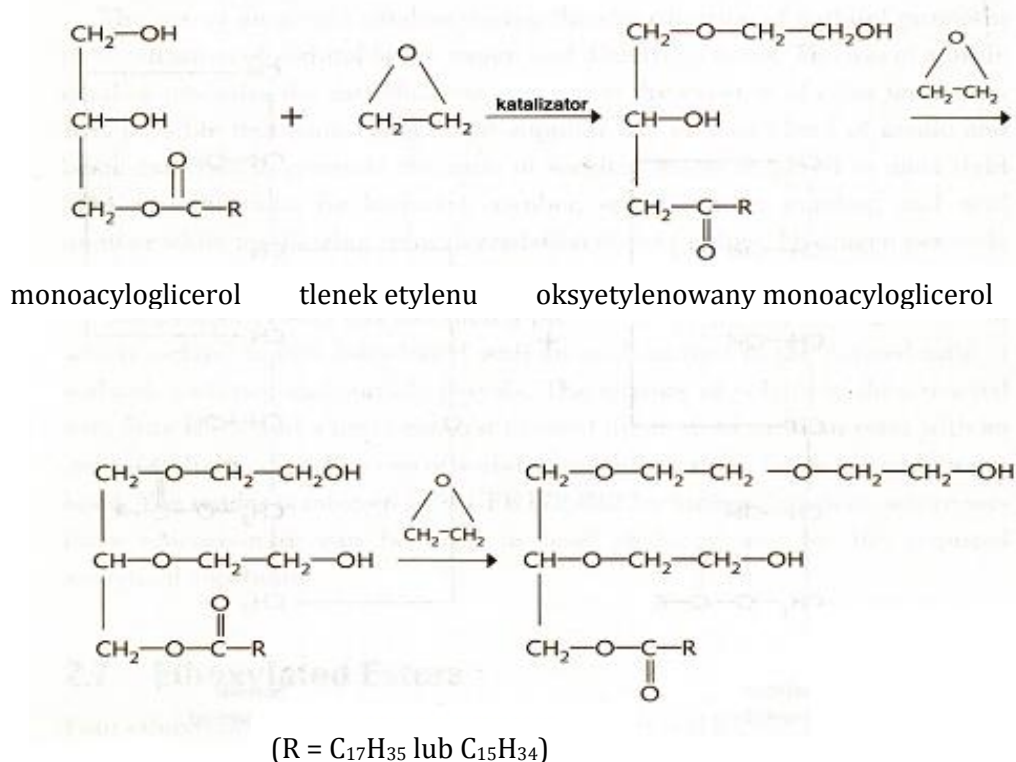


Rys 11. Reakcja otrzymywania estrów monoacylogliceroli z kwasem mlekowym [69].

Estry mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym (CITREM) znajdują zastosowanie w produktach przemysłu piekarniczego, pastach do smarowania pieczywa, sosach, produktach mięsnych [69]. Stanowią anionowy emulgator wykorzystywany w produktach kosmetycznych, takich jak kremy i lotiony do pielęgnacji skóry. Uwalniający się kwas cytrynowy, w wyniku hydrolizy w kontakcie ze skórą, stanowi naturalny czynnik nawilżający skórę (NMF – ang. *Natural Moisturizing Factor*). Badania kliniczne wykazały, iż preparat otrzymany z wykorzystaniem emulgatora CITREM znacznie poprawia gładkość, ujędrnia i nawilża

skórę. Nie wykazuje działania drażniącego ani uczulającego, dlatego też może stabilizować produkty kosmetyczne przeznaczone dla skóry wrażliwej [88].

Kolejną grupę emulgatorów będących pochodnymi MAG stanowią oksyetylenowane monoacyloglicerole (EMAG), które wg FDA mogą być stosowane jako dodatki do żywności. Otrzymywanie EMAG polega na działaniu gazowego tlenu etylenu na monoacyloglicerole, w warunkach podwyższonego ciśnienia, w obecności katalizatora alkalicznego (KOH) (Rys. 12). Jest to proces wysoce egzotermiczny, zatem należy zapewnić odpowiednie chłodzenie mieszaniny reakcyjnej w celu stałej kontroli temperatury przebiegu reakcji. Tlenek etylenu może ulegać polimeryzacji w trakcie trwania reakcji, w wyniku czego, produkt procesu oksyetylenowania monoestrów wykazuje bardzo złożony skład. Dzięki przyłączeniu grup oksiranowych do cząsteczki MAG, produkt końcowy wykazuje bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie [69].



Rys. 12. Reakcja otrzymywania oksyetylenowanych monoacylogliceroli [69].

Polioksyetylenowane monoacyloglicerole należą do grupy niejonowych emulgatorów stabilizujących emulsje typu O/W. W ostatnim czasie można zaobserwować wzrost zainteresowania tymi związkami do stabilizacji układów mikroemulsyjnych. Flanagan i wsp. [18] opisali otrzymywanie mikroemulsji przy użyciu m.in. oleju sojowego oraz oksyetylenowanych mono- i diacylogliceroli. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że mikroemulsje tworzyły się wyłącznie w obecności krótkołańcuchowego alkoholu pełniącego rolę kosurfaktantu. Otrzymano układy mikroemulsyjne przy udziale stosunkowo niskich stężeń EMAG (18,8 %), które mogłyby mieć zastosowanie do „kapsułkowania” w nich hydrofobowych substancji bioaktywnych. Gloukhova i wsp. [89] badali warunki tworzenia oraz właściwości mikroemulsji stabilizowanych za pomocą oksyetylenowanych acylogliceroli. Stwierdzono, że kompozycja otrzymywanych ME pozwala na ich zastosowanie w przemyśle kosmetycznym.

Układy mikroemulsyjne złożone z mieszaniny niejonowych surfaktantów, tj: oksyetylenowanych mono- i diacylogliceroli oraz laurynianu sacharozy, analizował Fanun [90]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że układy stabilizowane mieszaniną surfaktantów charakteryzują się większą ilością zsolubilizowanej fazy wodnej w stosunku do układów zawierających indywidualne, badane związki powierzchniowo czynne. Efekt ten tłumaczy się synergistycznym oddziaływaniem mieszaniny badanych surfaktantów na granicy międzyfazowej, w wyniku lepszej organizacji (orientacji) cząsteczek związków powierzchniowo czynnych wokół kropli fazy olejowej. Stwierdzono również wzrost stopnia solubilizacji modelowego leku wprowadzonego do układu mikroemulsyjnego, w porównaniu do jego stopnia rozpuszczalności zarówno w czystej fazie olejowej jak i wodnej.

Do estrowych pochodnych polioli należą również estry poligliceroli i kwasów tłuszczowych (PGE). Monoacylopoliglicerole otrzymywane są dwiema metodami: w wyniku bezpośredniej reakcji estryfikacji poligliceroli kwasami tłuszczowymi oraz w wyniku interestryfikacji triacyloglicerolami. Produkt reakcji interestryfikacji zawiera również mono- i diacyloglicerole. Inny jest też skład jakościowy i ilościowy estrów kwasów tłuszczowych wchodzących w skład preparatu końcowego, a niżeli w przypadku produktu otrzymanego na drodze bezpośredniej estryfikacji [69]. Acylopoliglicerole to niejonowe emulgatory mające zdolność do tworzenia faz ciekłokrystalicznych. Pochodne te stabilizują emulsje, piany oraz inne dyspersje,

które mogą być wykorzystane w przemyśle spożywczym [91], kosmetycznym [92] czy farmaceutycznym [93]. Ding i wsp. [94] zastosowali również PGE do otrzymania układów mikroemulsyjnych zawierających w swoim składzie benzynę jako fazę olejową.

Dokonany przegląd literatury tematu wykazał, że dostępne są prace opisujące wykorzystanie surfaktantów w postaci mieszaniny mono- i diacylogliceroli do tworzenia mikrodyspersji, których skład jakościowy i ilościowy pozwala na ich wykorzystanie w przemyśle farmaceutycznym. Należy jednak podkreślić, że w literaturze światowej brak jest wyników badań dotyczących możliwości zastosowania destylowanych molekularnie MAG lub ich estrowych pochodnych do stabilizacji mikroemulsji, które mogą służyć do kontrolowanego przenoszenia substancji aktywnych biologicznie czy leków. Nie opisano również oddziaływań MAG z innymi surfaktantami, np.: jonowymi, które wpływają na zachowanie faz otrzymanych z ich udziałem układów mikroemulsyjnych.

3. CEL PRACY I PROGRAM BADAŃ

Celem niniejszej pracy było opracowanie warunków do otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli oraz ich mieszaniny z wybranymi jonowymi i niejonowymi surfaktantami.

Założenia badawcze dotyczyły metod tworzenia i analizy mikrodyspersji oraz wpływu poszczególnych składników na maksymalną zawartość fazy wodnej w układach. Do realizacji założonego celu pracy przyjęto poniższy program badań:

- I. Opracowanie metody otrzymywania mikroemulsji, dobór pod względem jakościowym i ilościowym faz układu, jak również odpowiednich kosurfaktantów oraz wytypowania niejonowych i jonowych surfaktantów, które w mieszaninie z monoacyloglicerolami zostaną wykorzystane do sporządzania układów mikroemulsyjnych. Poszczególne składniki układów wybierano pod względem możliwości zastosowania tworzonych z ich udziałem mikroemulsji m.in. w warunkach przemysłowych.
- II. Określenie wpływu zawartości monoacylogliceroli na możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych. Wykonane doświadczenia powinny umożliwić dokonanie wyboru optymalnej kompozycji charakteryzującej się najwyższą zawartością fazy wodnej oraz stosunkowo niskim stężeniem mieszaniny surfaktant/kosurfaktant.
- III. Zbadanie wpływu jakościowego i ilościowego wybranych polioli (glikolu propylenowego i glicerolu) w kompozycji z etanolem na możliwość otrzymywania mikroemulsji stabilizowanej za pomocą monoacylogliceroli.
- IV. Wyznaczenie wpływu stężenia wybranych surfaktantów, np. jonowego i niejonowego użytych w kompozycji z monoacyloglicerolami, na maksymalną zawartość fazy wodnej oraz zachowanie faz tworzonych układów.
- V. Określenie wpływu temperatury na możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych, stabilizowanych za pomocą czystych monoacylogliceroli i ich mieszaniny z wybranym surfaktantem jonowym i niejonowym.
- VI. Zbadanie wpływ rodzaju fazy olejowej na tworzenie i przemiany fazowe układów złożonych ze składników opisanych powyżej. Przyjęto, że fazę olejową będą stanowiły węglowodory alifatyczne o długości łańcucha

węglowodorowego od C12 do C16 (dodekan, tetradekan, pentadekan, heksadekan) oraz olej parafinowy i oleje roślinne.

- VII. Określenie wpływu stężenia elektrolitu (NaCl) na maksymalną zawartość fazy wodnej w układach mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli i ich mieszanin z wybranym surfaktantem jonowym i niejonowym.
- VIII. Określenie aktywności międzyfazowej stosowanych surfaktantów tj.: monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu oraz ich mieszaniny, na granicy faz heksadekan/woda.
- IX. Określenie możliwości otrzymywania oraz wpływu temperatury na układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli i ich estrowych pochodnych, takich jak:
- poli(20)oksyetylenowany monoester glicerolu i kwasu stearynowego
 - monoacyloglicerole w mieszaninie z:
 - estrami mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym
 - estrami mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym
 - estrami poliglicerolu i kwasów tłuszczowych.

Aby zrealizować powyższe przyjęto, że mikroemulsje otrzymywane będą głównie poprzez miareczkowanie fazą wodną uprzednio sporządzonej makroemulsji (rozdz. 4.2.), a analiza typu i struktury utworzonych ME odbywać się będzie z zastosowaniem metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), spektroskopii z transformacją Fouriera (FTIR). Określenie rozmiarów cząstek w otrzymanych mikroemulsjach zostanie wykonana z wykorzystaniem techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS).

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Stosowane materiały

Do otrzymywania układów mikroemulsyjnych zostały wykorzystane następujące materiały:

Fazy olejowe:

- *Węglowodory:*

- ❖ dodekan ($C_{12}H_{26}$), cz. $\geq 98,0\%$, (FLUKA, Polska)
- ❖ tetradekan ($C_{14}H_{30}$), cz. $\geq 99,5\%$, (FLUKA, Polska)
- ❖ pentadekan ($C_{15}H_{32}$), cz. $\geq 98,0\%$, (SIGMA ALDRICH, Niemcy)
- ❖ heksadekan ($C_{16}H_{34}$), cz. $98,0\%$, (FLUKA, Polska)
- ❖ olej parafinowy (Ondina 934, Polska):
 - gęstość: 866 kg/m^3 (w temp. $15\text{ }^\circ\text{C}$)
 - lepkość dynamiczna: $185\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (w temp. $20\text{ }^\circ\text{C}$)
 - masa cząsteczkowa: 485 g/mol

- *Oleje roślinne:*

- ❖ olej oliwkowy (Olive Oil, AarhusKarlshamn, Szwecja)
- ❖ olej sojowy (Akorex U, AarhusKarlshamn, Szwecja)
- ❖ olej palmowy (Akorex Genowa, AarhusKarlshamn, Szwecja)

Faza wodna: woda destylowana, której wartość przewodnictwa właściwego wynosiła: $\kappa = 2,6\text{ }\mu\text{S/cm}$

Surfaktanty niejonowe:

1. ***Monoacyloglicerole:*** destylowane molekularnie monoacyloglicerole, MAG (MYVEROL RX GMS 95P, KERRY BIO-SCIENCE, Holandia), których całkowite stężenie w preparacie wynosi $93,8\%$ (średnia masa molowa: $M_{\text{śr.}} = 341,4\text{ g/mol}$). Produkt zawierał również wolne kwasy tłuszczowe w ilości $KT = 5,9\%$ oraz glicerol $G = 0,3\%$. Skład MAG, w zależności od rodzaju grupy alkilowej, zamieszczono w tabeli 1:

Tabela 1. Skład kwasowy monoacylogliceroli w preparacie Myverol RX GMS 95P

Kwas	Zawartość [%]
C _{12:0}	0,3
C _{14:0}	1,3
C _{15:0}	0,1
C_{16:0}	57,8
C _{17:0}	0,2
C_{18:0}	37,3
C _{18:1}	1,4
C _{18:2}	0,5
C _{19:0}	0,5
C _{20:0}	0,4
C _{20:1}	0,1
C _{22:0}	0,1

Oznaczenie zawartości monoacylogliceroli oraz glicerolu w produkcie handlowym Myverol RX GMS 95P polegało na przeprowadzeniu badanych związków w pochodne trimetylosililowe, które następnie poddano analizie za pomocą metody programowanej chromatografii gazowej z wewnętrzną standaryzacją [95]. Skład kwasów tłuszczowych określono metodą chromatografii gazowej, po przeprowadzeniu ich w estry metylowe metodą transestryfikacji metanolem w obecności trifluorku boru jako katalizatora (PN-EN ISO 5508:1996). Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych wyznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego według normy IUPAC [96], przy użyciu aparatu TitroLine Alpha Plus (Schott Instruments GmbH, Niemcy).

2. Pochodne monoacylogliceroli:

- ❖ poli(20)oksyetylenowany monoester glicerolu i kwasu stearynowego - EMAG (Cutina E 24, COGNIS, Niemcy),
- ❖ estry mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym, CITHREM (Akoline GC, AarhusKarlshamn, Szwecja),

- ❖ estry mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym, LACTEM (Akoline LA, AarhusKarlshamn, Szwecja),
- ❖ monoacylopoli(3)glicerole, PGE (Akoline PG7, AarhusKarlshamn, Szwecja).

3. *Oksyetylenowane alkohole tłuszczowe*, C₁₆₋₁₈EO20 (CHEMCO, Polska).

Surfaktant anionowy:

1. *Dodecylosiarczan sodu*, SDS, cz. $\geq 99,0$ %, (APOLLO SCIENTIFIC, Wielka Brytania).

Kosurfaktanty:

- ❖ 1,2-propanodiol (glikol propylenowy, GP), cz. 99,7 %, (POCH, Polska),
- ❖ propano-1,2,3-triol (glicerol, G), cz.d.a., (Eurochem BGD, Polska),
- ❖ alkohol etylowy (etanol, EtOH,), cz. 96 %, (Eurochem BGD, Polska).

4.2. Otrzymywanie mikroemulsji

Układy mikroemulsyjne otrzymywano w termostatowanej kolbie szklanej, wyposażonej w mieszadło mechaniczne (Heidolph RZR 2021, Niemcy) z końcówką typu półksiężycowego. Stosowano kontrolowaną prędkość emulgowania wynoszącą 300 obr/min. Fazę olejową zawierającą surfaktant i kosurfaktant ogrzewano do przyjętej temperatury emulgowania (± 1 °C). Następnie do układu, przy ciągłym mieszaniu, dodawano małymi porcjami (0,5 cm³) fazę wodną (lub mieszaninę wody i kosurfaktantu) do momentu osiągnięcia maksimum solubilizacji (układ przestaje być transparentny). Każdorazowo po dodaniu kolejnej porcji wody dokonywano odczytu wartości przewodnictwa właściwego oraz wizualnej oceny układu. Temperatura tworzenia układów wynosiła najczęściej od 50 do 60 °C. Przedział stosowanych temperatur został wybrany ze względu na temperaturę topnienia podstawowego surfaktantu, tj. monoacylogliceroli. W niektórych przypadkach, gdy mikroemulsje otrzymywano bez udziału MAG, stosowano nieco niższe temperatury (do 40 °C).

Układy mikroemulsyjne sporządzano w następującym zakresie stosunku fazy olejowej (O) do mieszaniny surfaktant + kosurfaktant (S+K), czyli: O : S+K (% wag.) = 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10.

4.3. Charakterystyka układów mikroemulsyjnych

Za pomocą różnorodnych technik i metod analitycznych określono m.in. typ, struktury oraz rozmiar cząstek fazy zdyspergowanej otrzymanych mikroemulsji.

4.3.1. Identyfikacja przemian strukturalnych mikroemulsji

W celu określenia typu układu mikroemulsyjnego, w trakcie procesu emulgowania prowadzono ciągłą kontrolę temperatury i pomiar przewodnictwa elektrycznego układu. Zastosowano konduktometr (CC-551 Elmetron, Polska) wyposażony w elektrodę zakończoną przepływową komorą pomiarową, umożliwiającą dokonywanie pomiaru przewodnictwa elektrycznego układu w dynamicznych warunkach emulgowania.

Aby w pełni scharakteryzować przemiany strukturalne zachodzące podczas procesu otrzymywania mikrodyspersji zastosowano metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Analizy prowadzono z wykorzystaniem kalorymetru Mettler TA3000 (Mettler Instrument, Szwajcaria). Próbki mikroemulsji (15-30 mg) umieszczano w aluminiowych probówkach o pojemności 40 μ L i szczelnie zamykano. Tak przygotowane próbki chłodzono za pomocą ciekłego azotu do temperatury -60 °C, a następnie ogrzewano ze stałą szybkością ogrzewania (zazwyczaj 5 °C/min) do temperatury +70 °C. Pomiary prowadzono w obecności pustej fiolki stanowiącej próbkę odniesienia.

Strukturę otrzymanych mikroemulsji analizowano również na podstawie wyników otrzymanych przy użyciu technik spektroskopowych z transformacją Fourier'a (FT-IR) w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni, z wykorzystaniem spektrometru Nicolet 8700 (Thermo Electron Corporation, Madison, USA). Pomiary prowadzono w temperaturze odpowiadającej temperaturze tworzenia

poszczególnych układów (50, 55, 60 °C), w zakresie długości fal wynoszącym 4500-525 cm⁻¹.

4.3.2. Badanie rozmiarów cząstek mikroemulsji

Średnią wielkość oraz rozkład wielkości cząstek w otrzymanych układach mikroemulsyjnych określono przy zastosowaniu techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Wykorzystano aparat Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Wielka Brytania), działający na zasadzie nieinwazyjnego pomiaru intensywności światła rozproszonego (ang. *Non-Invasive Back Scatter*, NIBS). Analizator posiada helowo-neonowy laser emitujący światło o długości fali $\lambda = 633$ nm. Pomiary prowadzono w temperaturze odpowiadającej temperaturze tworzenia poszczególnych mikroemulsji (50 - 60 °C).

Pomiary wykonano w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

4.3.3. Badanie stabilności mikroemulsji

Ocena stabilności otrzymanych układów mikroemulsyjnych dokonana została na podstawie wyników uzyskanych przy zastosowaniu urządzenia Turbiscan LAB Expert (Formulaction, Francja), którego działanie opiera się na pomiarze intensywności światła wstecznie rozproszonego (ang. *Back Scattering*, BS) oraz światła przechodzącego przez badaną próbkę.

Analizowaną dyspersję umieszczano w cylindrycznej celi pomiarowej. Źródłem światła jest dioda elektro – luminescencyjna emitująca światło bliskie podczerwieni ($\lambda = 880$ nm). Dwa zsynchronizowane sensory optyczne odbierają odpowiednio światło przechodzące przez próbkę (180° od źródła światła) i światło wstecznie rozproszone przez próbkę (45° od źródła światła). Głowica optyczna urządzenia Turbiscan skanuje całą wysokość próbki (do 55 mm), zbierając światło transmisyjne i wstecznie rozproszone, co 40 μ m. Otrzymane krzywe przedstawiają intensywność transmisji lub wstecznego rozproszenia światła (%) w funkcji wysokości celi (w mm) i tworzą makroskopowy „odcisk palca” próbki w danym czasie. Pomiar transmisji

stosuje się w przypadku analizy próbek przejrzystych i mętnych, a wstecznego rozproszenia do próbek nieprzejrzystych.

4.3.4. Badanie napięcia międzyfazowego surfaktantów na granicy faz heksadekan/woda

Badania aktywności powierzchniowej wybranych surfaktantów zostały wykonane metodą pierścieniową Du Noüy'a. Pomiary napięcia międzyfazowego prowadzono przy użyciu tensjometru K 10ST (Krüss, Niemcy), połączonego z termostatem M3T (Lauda, Niemcy). Metoda pomiaru polega na zmierzeniu maksymalnej siły potrzebnej do oderwania pierścienia zanurzonego tuż pod granicą podziału faz. Pierścień wyciągany jest z fazy cięższej do fazy lżejszej. Mierzona przez tensjometr wartość napięcia (γ^*) odpowiada sile (W_{\max}) potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni międzyfazowej. Wartość napięcia międzyfazowego (γ) została wyznaczona z zależności:

$$\gamma = \gamma^* \cdot F \quad (8)$$

,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:

$$F = 0,725 + \sqrt{0,4036 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\gamma}{D-d} + 0,0128} \quad (9)$$

,gdzie:

D - gęstość fazy cięższej (woda o gęstości $d = 0,9881 \text{ g/dm}^3$ ($t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)),
 d - gęstość fazy lżejszej (heksadekan o gęstości $d = 0,7524 \text{ g/dm}^3$ ($t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$)).

Do pomiarów wykorzystano wodę redestylowaną otrzymaną dzięki wykorzystaniu aparatu D4700 NANOpure Bioresearch Deionisation System firmy Barnstead. Napięcie powierzchniowe oraz opór właściwy stosowanej wody w temperaturze 20

°C wynosiły odpowiednio 72,3 mN/m oraz 18,2 M Ω /cm, natomiast jej przewodnictwo właściwe miało wartość 1 μ S/m.

Wartość napięcia międzyfazowego dla układu heksadekan/woda wynosiła $40,1 \pm 0,2$ mN/m. Dla badanych stężeń surfaktantów wykonywano każdorazowo po 3 pomiary napięcia międzyfazowego. Wartości napięć wskazane przez tensjometr skorygowano a następnie uśredniono. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej (rozdz. 5.6.). Pomiary napięć międzyfazowych roztworów badanych surfaktantów na granicy faz heksadekan/woda wykonano w temperaturze $50 \pm 0,1$ °C, tj. odpowiadającej temperaturze otrzymywania wybranych ME.

Izotermy adsorpcji wyznaczono dla układów heksadekan/woda zawierających:

- monoacyloglicerole,
- dodecylosiarczan sodu,
- mieszaniny monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu w różnych stosunkach masowych.

W celu wyznaczenia powyższych izoterm zbadano:

1. Napięcia międzyfazowe na granicy faz *roztwór MAG w heksadekanie/woda*.
2. Napięcia międzyfazowe na granicy faz *heksadekan/roztwór SDS w wodzie*.
3. Napięcia międzyfazowe układów: *roztwór MAG w heksadekanie/roztwór SDS w wodzie*, w następujących proporcjach MAG do SDS:
 - 97,5 MAG : 2,5 SDS % wag. (stosunek molowy: 32,9 : 1),
 - 95 MAG : 5 SDS % wag. (stosunek molowy: 16,0 : 1),
 - 90 MAG : 10 SDS % wag. (stosunek molowy: 7,6 : 1).

Powyższe zawartości MAG i SDS w ich mieszaninie wybrano z uwagi na to, że identyczne stosunki wagowe MAG : SDS wykorzystano również do tworzenia mikroemulsji.

Zbadano czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi pomiędzy adsorpcją i desorpcją związków amfifilowych na granicy faz. Stwierdzono, że dla czystych związków: MAG, SDS i ich odpowiednich mieszanin, czas ten wynosi 30 minut.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

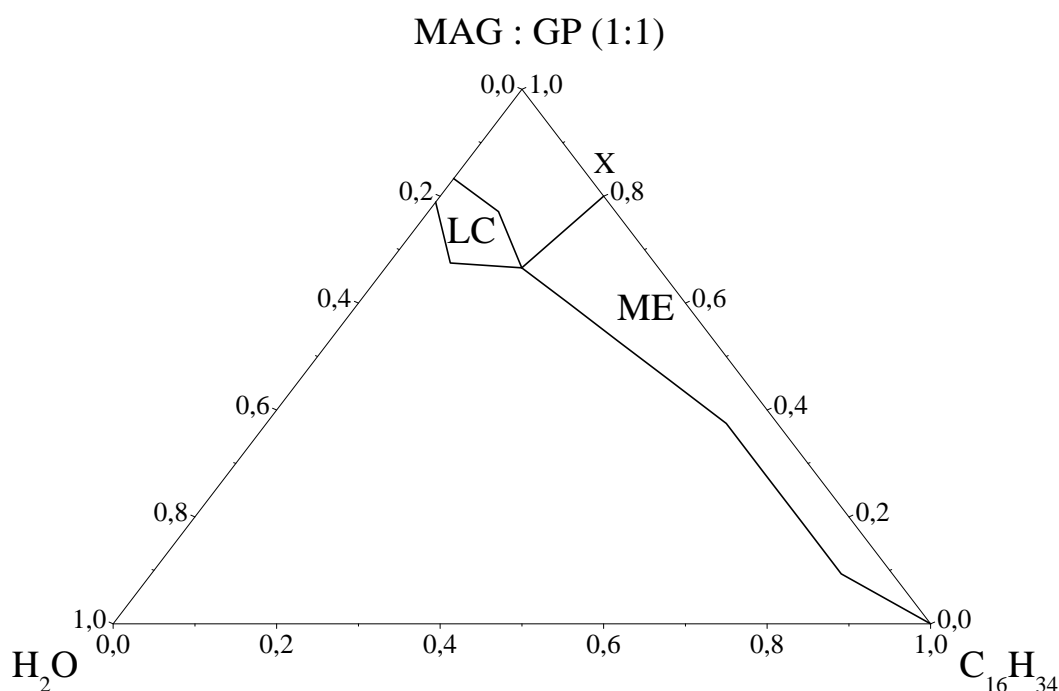
5.1. Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli

Otrzymywanie mikroemulsji polegało na tym, że układy złożone z fazy olejowej, MAG i kosurfaktant, przy ciągłym mieszaniu, ogrzewano do założonej temperatury (50, 55 lub 60 °C). Po osiągnięciu wymaganej temperatury, układy miareczkowano fazą wodą aż do momentu osiągnięcia maksymalnej solubilizacji, czyli do momentu, w którym układy przestawały być transparentne (rozdz. 4.2.).

Zbadano możliwość tworzenia oraz charakter przemian jakim ulegały układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli (MAG). W tym celu dokonywano ciągłej kontroli temperatury i przewodnictwa elektrycznego układów podczas procesu emulgowania. Typ i struktury otrzymanych układów określono przy użyciu technik DSC i FT-IR (rozdz. 4.3.1.). Dla badanych układów sporządzono trójkątne diagramy fazowe, obrazujące obszar występowania tworzonych ME w zależności od zawartości fazy olejowej, mieszaniny surfaktantu i kosurfaktantu oraz fazy wodnej.

5.1.1. Wpływ ilości monoacylogliceroli na tworzenie mikroemulsji

Mikroemulsje stabilizowane za pomocą MAG otrzymywano w temperaturze 60 °C, w obecności heksadekanu jako fazy olejowej, natomiast kosurfaktant stanowił glikol propylenowy (GP). Stosunek wagowy MAG do GP był stały i wynosił 1:1. Na Rys. 13 zaznaczono obszar występowania ME na diagramie fazowym. Maksymalna zawartość fazy wodnej w badanych układach wynosiła 16,7%, przy udziale 66,7% mieszaniny MAG:GP. Dalsze miareczkowanie układów mikroemulsyjnych powstałych przy użyciu wysokich stężeń mieszaniny MAG+GP, w porównaniu do fazy olejowej (O : MAG+GP - 0:100 i 10:90 %wag.), powodowało tworzenie się prawdopodobnie fazy ciekłokrystalicznej. Wizualnie były to układy nadal transparentne, ale o dużo wyższej lepkości w porównaniu do mikroemulsji. Podobne obserwacje opisali Sari i współpracownicy [51], którzy badali przemiany fazowe układów stabilizowanych za pomocą mieszaniny mono- i diacylogliceroli.

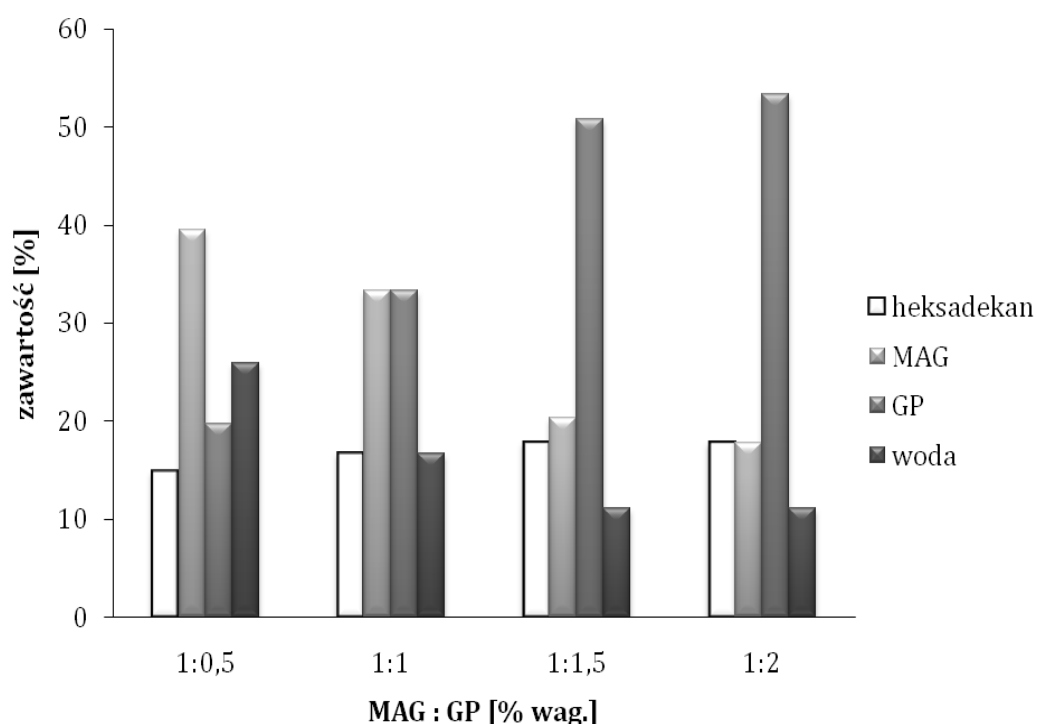


Rys. 13. Diagram fazowy układów: $C_{16}H_{34}$ / MAG:GP (1:1) / woda;
 ME – obszar występowania mikroemulsji, LC – obszar występowania fazy ciekłokrystalicznej,
 X – linia charakteryzująca tworzenie układu o największej zawartości fazy wodnej.

Istotnym wydało się zbadanie wpływu udziałów wagowych surfaktantu do kosurfaktanu (MAG : GP) w ich mieszaninie, na maksymalną solubilizację fazy wodnej. W związku z powyższym otrzymano wybrane ME stosując zmienny udział glikolu propylenowego do monoacylogliceroli. Analizie poddano układ, który przy równowagowym udziale MAG : GP zawierał najwięcej wody (oznaczony linią X na Rys. 13). Założone stosunki wagowe MAG : GP wynosiły odpowiednio: 1:0,5; 1:1,5; 1:2.

Składy ilościowe otrzymanych mikroemulsji przedstawiono na Rys. 14. Stwierdzono, że zmniejszenie ilości kosurfaktantu w układzie powoduje otrzymanie ME o wyższej zawartości fazy wodnej, jednakże przy zdecydowanie większym udziale surfaktantu (MAG). Natomiast znaczący spadek stopnia solubilizacji wody obserwowano w układach, w których zastosowano nadmiar GP w porównaniu do

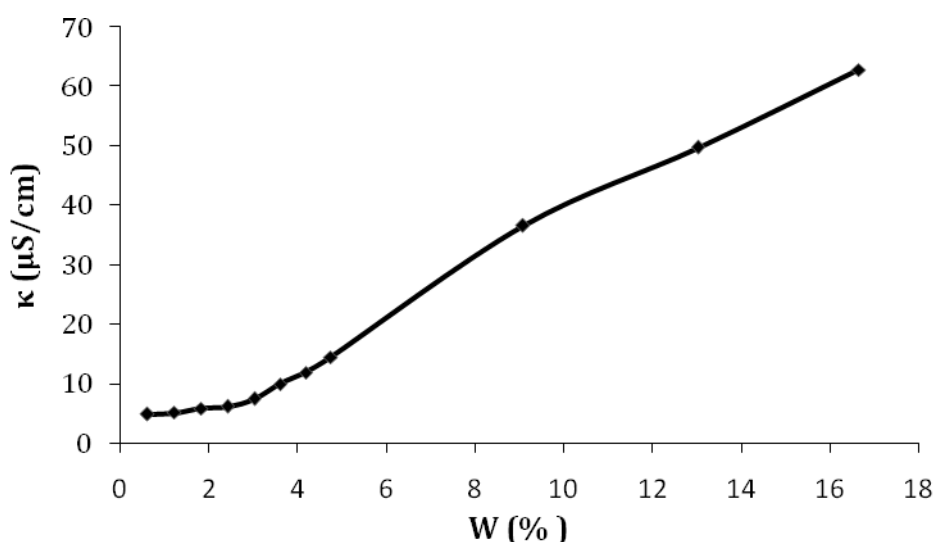
MAG, czyli odpowiednio 1:1,5 i 1:2. Z punktu widzenia zastosowania otrzymywanych ME, cechą korzystną i wskazaną jest by zawierały względnie niskie stężenie surfaktantów. Na podstawie otrzymanych wyników przyjęto, że najkorzystniejszym składem, pod względem zawartości fazy wodnej i surfaktantu, charakteryzowały się ME, w których stosunek wag. MAG : GP był równy 1:1. W związku z powyższym do dalszych badaniach wykorzystano układy zawierające równowagowe ilości surfaktantu do kosurfaktantu (MAG : GP).



Rys. 14. Zależność ilości glikolu propylenowego na maksymalną solubilizację fazy wodnej mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG.

Typ otrzymanych ME określono na podstawie zmierzonych wartości przewodnictwa właściwego [97,98]. Pomiar przewodnictwa elektrycznego mikroemulsji stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów, które jak wiadomo nie posiadają ładunków elektrycznych, wymaga dodatku elektrolitu o niskim stężeniu [99,100]. W badanych układach jako fazę wodną zastosowano zatem roztwór o stężeniu 0,05 % NaCl, którego przewodnictwo wynosiło 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Na Rys. 15 przedstawiono zmiany wartości przewodnictwa elektrycznego podczas

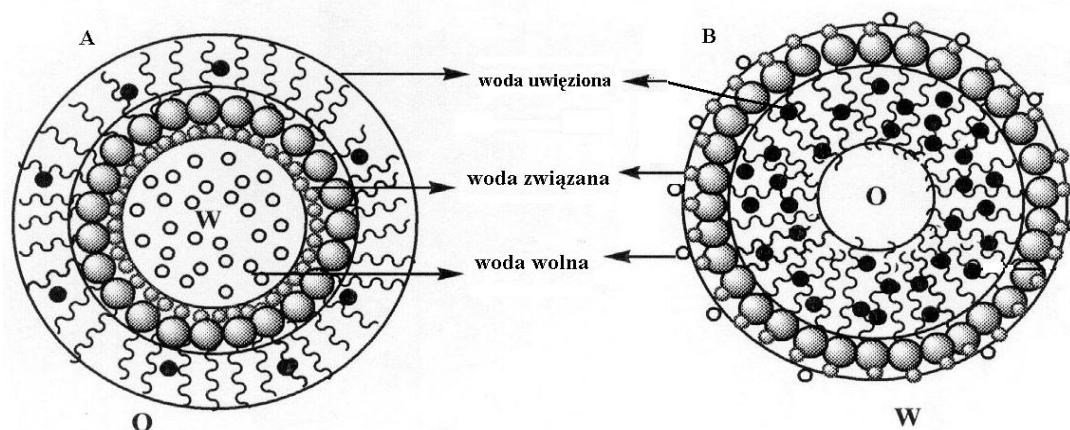
otrzymywania wybranego układu (heksadekan / MAG : GP / r-r NaCl oznaczonego linią X na Rys. 13), w funkcji zawartości fazy wodnej. Jak wynika z otrzymanej krzywej, wraz ze wzrostem ilości fazy wodnej następuje stopniowy wzrost przewodnictwa elektrycznego układu. Jednakże można zauważyć, że nawet w punkcie odpowiadającym najwyższej solubilizacji fazy wodnej (16,7%) przewodnictwo ME nie przekracza wartości 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Można zatem stwierdzić, że badane ME to układy typu W/O. W trakcie ich tworzenia nie zachodziła inwersja faz, nawet przy największym udziale wody w układzie.



Rys. 15. Zależność wartości przewodnictwa właściwego od zawartości fazy wodnej w układzie mikroemulsyjnym stabilizowanym za pomocą MAG.

Właściwości wody w mikroemulsjach analizuje się za pomocą różnych technik [3]. Badania wykazały, że istnieją różne stany wody w zależności od jej lokalizacji w układzie (Rys. 16). Model dwufazowy [101] wyróżnia dwa rodzaje fazy wodnej. Pierwszy rodzaj cząsteczek wody, który oddziałuje z granicą międzyfazową układu (ang. *bound, interfacial water*), charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizycznymi takimi jak struktura, mobilność, mikrolepkość, itd. [102] w porównaniu do czystej wody. Drugi stan to tzw. wolna faza wodna (ang. *bulk, free water*), której właściwości fizyczne są zbliżone do czystej wody. Kolejny zaproponowany to model trójfazowy [103]. W tym przypadku, woda zlokalizowana w pobliżu granicy faz rozpatrywana jest jako woda uwięziona pomiędzy grupami hydrofobowymi

surfaktantu oraz woda, której cząsteczki solwatuja części polarne związku powierzchniowo czynnego. Zainteresowanie badaczy identyfikacją różnych stanów fazy wodnej w mikroemulsjach wynika z różnorodnego zastosowania tych układów. Zmiany we właściwościach fizycznych fazy wodnej mogą powodować np. zmiany w szybkości reakcji niektórych procesów chemicznych. W zależności od lokalizacji reagentów w ME, stała szybkości reakcji może się zmieniać [104].



Rys. 16. Lokalizacja różnych stanów fazy wodnej w: A) ME typu W/O; B) ME typu O/W.

Aby scharakteryzować struktury otrzymanych układów, wybrane mikroemulsje zostały zbadane za pomocą metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) (rozdz. 4.3.1.). Zgodnie z metodą stosowaną przez Senatra [105] oraz Garti i współpracowników [106], identyfikacja i analiza stanów fazy wodnej w układach odbywać się może na podstawie wyników otrzymanych przy zastosowaniu metody DSC. W czasie analizy otrzymuje się endotermiczne piki charakterystyczne dla poszczególnych komponentów mikroemulsji.

Jak wcześniej wspomniano, założono, że woda w stanie wolnym powinna posiadać właściwości fizykochemiczne podobne do czystej wody, np.: zamarzać w temperaturze ok. 0 °C, a wartość pojemności cieplnej mieć zbliżoną do wartości lodu. Wolna woda jest zazwyczaj wykrywana, gdy układ charakteryzuje się wysoką wartością stosunku masowego woda/surfaktant, czyli, gdy surfaktant ulega pełnej hydratacji [107]. Międzyfazowa woda definiowana jest jako faza wodna znajdująca się w obszarze granicy międzyfazowej, np. w przypadku ME typu W/O - rozdzielającym

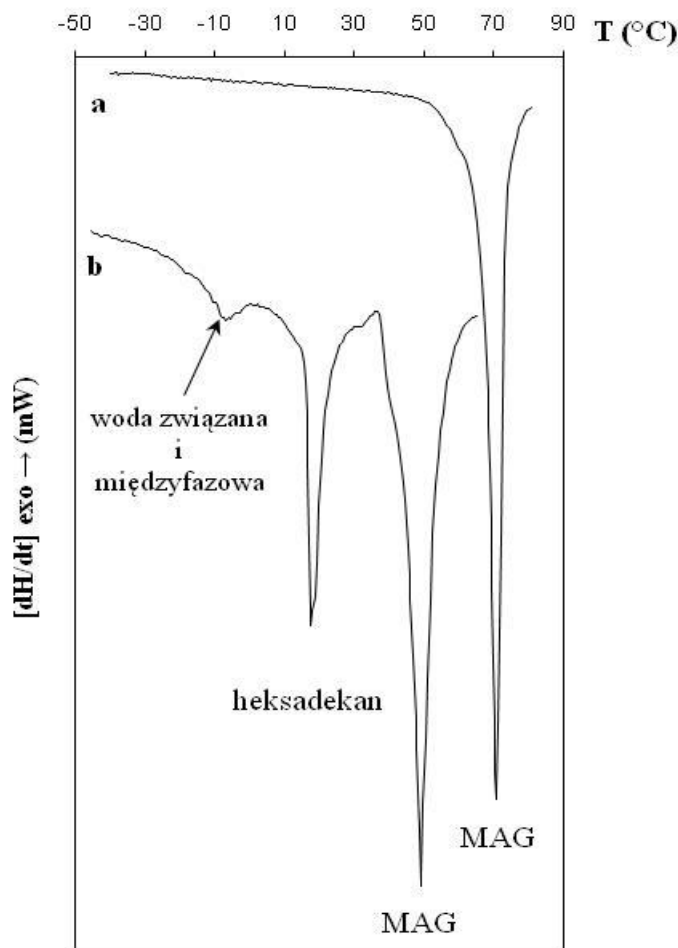
zdyspergowaną wodę od oleju, stanowiącego fazę rozpraszającą. Taka definicja wody międzyfazowej wskazuje na wpływ powierzchni kontaktu (pomiędzy składnikami układu a wodą) na właściwości fazy wodnej. Najbliższa powierzchnia kontaktu, złożona z innych komponentów układu, np. surfaktantów, może zmieniać termodynamiczne (m.in. punkt temperatury topnienia, entalpie i pojemność cieplną) oraz hydrodynamiczne i kinetyczne właściwości wody. W ten sposób woda obecna w układach, której właściwości różnią się od właściwości wody wolnej, może zostać zdefiniowana jako woda związana (lub międzyfazowa). Stwierdzono, że temperatura topnienia wody międzyfazowej mikroemulsji stabilizowanych za pomocą anionowych surfaktantów oraz oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, wynosi od $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [108,109]. Jako wodę związaną określa się wodę, która asocjuje hydrofilowe grupy surfaktantów i charakteryzuje się temperaturą topnienia poniżej $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Należy jednak zaznaczyć, że wodę międzyfazową i związaną nie zawsze można rozróżnić. W niektórych przypadkach suma zawartości wody wolnej i związanej nie jest równa całkowitej ilości wody dodanej do układu. Woda, której nie można wykryć za pomocą technik DSC nazywana jest wodą „niezamarzającą” (ang. *nonfreezable water*).

Wyniki analizy termicznej układu mikroemulsyjnego: heksadekan / MAG : GP /woda, zawierającego maksymalną ilość fazy wodnej oraz czystych monoacylogliceroli, przedstawiono w postaci termogramów na Rys. 17. Jak opisano w rozdz. 4.3.1., próbki zostały ochłodzone do temperatury $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a następnie ogrzane ze stałą prędkością. Otrzymane termogramy zawierają endotermiczne piki w zakresach temperatur topnienia i entalpii charakterystycznych dla wody, heksadekanu oraz surfaktantu.

Czyste MAG (pik a) charakteryzowały się temperaturą topnienia wynoszącą $+70,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gdy MAG znajdowały się w układzie mikroemulsyjnym, obserwowano przesunięcie endotermicznego piku surfaktantu w kierunku niższej temperatury topnienia, wynoszącej $+48,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pik b). Jak wynika z położenia piku charakteryzującego heksadekan, topnienie fazy olejowej zachodziło w temperaturze $+17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pik powstały w zakresie temperatur od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-6,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ prawdopodobnie charakteryzuje międzyfazową i związaną fazę wodną.

Brak endotermicznego piku w temperaturze $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ może być wynikiem wpływu kosurfaktantu. Glikol propylenowy obniża temperaturę zamarzania wody, ponieważ tworzy silnie wiązania wodorowe z cząsteczkami wody, przez co zapobiega jej

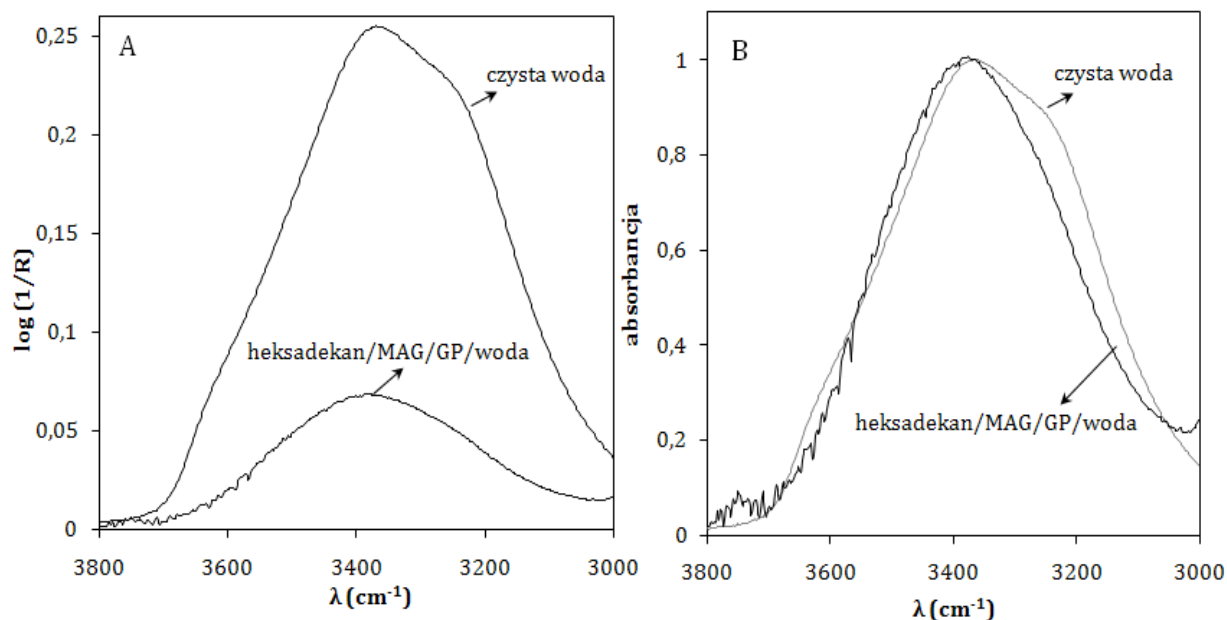
topnieniu w temperaturze 0 °C [110-112]. Obecny w badanym układzie GP może wpływać na przesunięcie zakresu temperaturowego otrzymanych pików. Analizie termicznej poddano zatem roztwór woda : GP, o stosunku wagowym identycznym jak w badanej mikroemulsji, wynoszącym 1:2. Jednak ze względu na zbyt duże stężenie polioliu nie udało się wyznaczyć temperatury zamrażania wody w tym roztworze.



Rys. 17. Termogram: a) czystych MAG, b) układu: heksadekan/MAG/GP/woda.

Na podstawie przedstawionych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić braku czy też obecności wolnej wody w układzie. Dlatego, aby w pełni określić rodzaje fazy wodnej w otrzymanych ME zastosowano metodę spektroskopii FT-IR. Rys. 18 przedstawia widmo układu heksadekan / MAG / PG / woda oraz widmo znormalizowane (w odniesieniu do wysokości pików), z zakresu długości fali 2600 – 4400 cm^{-1} . Dla porównania zbadano również absorbancję czystej wody w temperaturze 60 °C. Jak wynika z przedstawionych krzywych, zarówno faza wodna w

ME jak i czysta woda charakteryzują się absorpcją w praktycznie identycznym zakresie długości fal. Otrzymane wyniki wskazują, że woda w formie wolnej (niezwiązanej) jest również obecna w badanych mikroemulsjach.

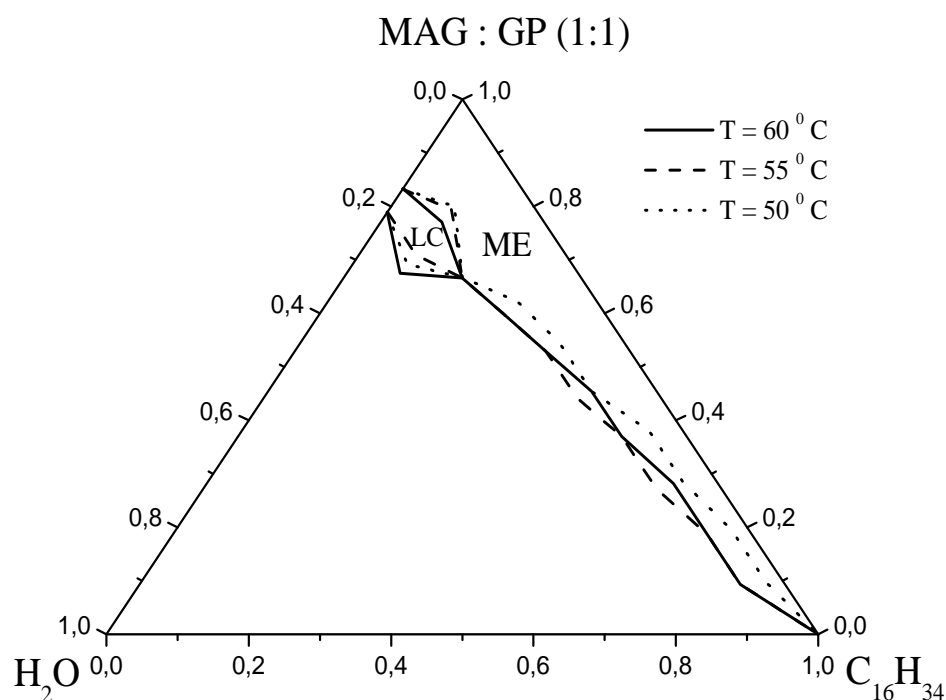


Rys. 18. A) widmo FT-IR oraz B) widmo znormalizowane; dla czystej wody oraz dla układu heksadekan/MAG:GP/woda

5.1.2. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji

Jak już wcześniej wspomniano (rozdz. 2.1.) zachowanie faz układów mikroemulsyjnych zależy od temperatury ich tworzenia. Z punktu widzenia ich praktycznego zastosowania, mikrodyspersje powinny charakteryzować się jak najmniejszą wrażliwością na zmiany temperaturowe, które mogą występować np. w trakcie ich przechowywania. Zgodnie z powyższym, zbadano możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą MAG również w temperaturach 55 i 50 °C, a wyniki porównano z wcześniej otrzymanymi ME w temp. 60 °C. Zakres temperatur został dobrany z uwagi na zakres temperatur topnienia stosowanych monoacylogliceroli.

Jak widać z danych zamieszczonych na diagramie fazowym (Rys. 19), w temperaturach 60 i 55 °C otrzymano bardzo zbliżone obszary występowania mikroemulsji. Najmniejszy stopień solubilizacji fazy wodnej obserwowano podczas tworzenia układów w temperaturze 50 °C. Różnice w granicach błędu statystycznego (rozdz. 5.6.) wykazują powierzchnie dwóch regionów odpowiadających występowaniu LC w temperaturach: 55 i 50 °C.



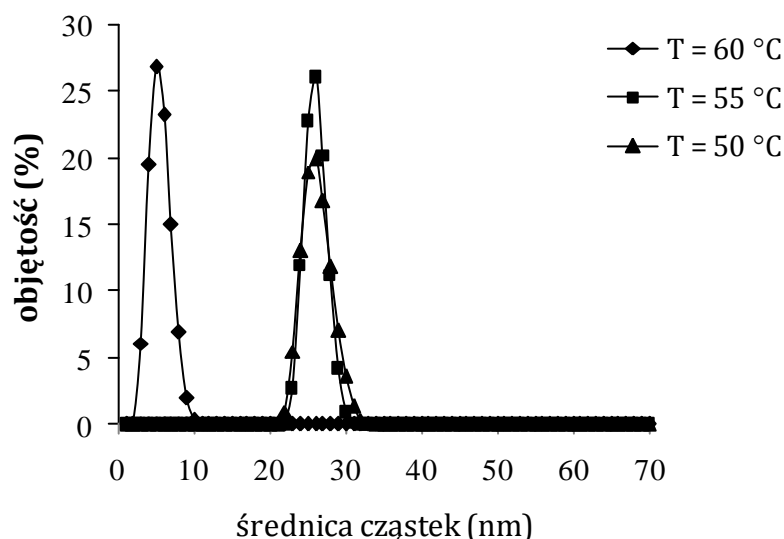
Rys. 19. Diagram fazowy układów: C₁₆H₃₄/ MAG:GP / woda, otrzymanych w temperaturze: 60, 55 oraz 50 °C.

Maksymalna ilość wody, jaką można było wprowadzić do mikroemulsji wynosiła 16,7% w całym zakresie stosowanych temperatur. Natomiast nieznacznie większy, całkowity obszar występowania ME na diagramie fazowym, czyli najszerszy zakres stężeń poszczególnych składników, przy użyciu których możliwe było utworzenie ME, otrzymano przy zastosowaniu temperatury 60 °C. W związku z powyższym, większość układów w dalszej części pracy eksperymentalnej została utworzona w temperaturze 60 °C.

Otrzymane mikroemulsje przechowywane w temperaturze otoczenia stają się układami nieprzezroczystymi, prawdopodobnie w wyniku krystalizacji MAG. Jednakże po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury ich tworzenia (60, 55 i 50 °C), ponownie zmieniają swój wygląd na optycznie jednorodny i transparentny.

Zbadano średnią wielkość oraz rozkład wielkości cząstek w układach mikroemulsyjnych zawierających maksymalne stężenia wody, przy zastosowaniu techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS) (rozdz. 4.3.2.). Pomiary prowadzono z stosowaniem temperatur zgodnych z temperaturami otrzymywania poszczególnych układów.

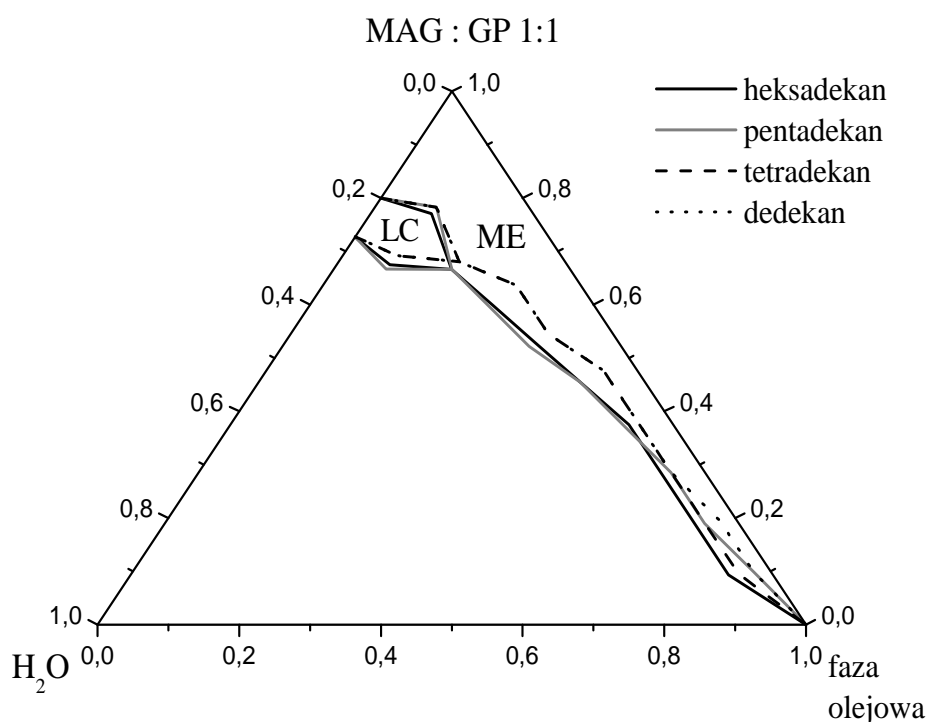
Wyniki badania DLS mikroemulsji zawierających MAG wykazały, że średnia wielkość cząstek tych układów mieści się w granicach od ok. 5 do ok. 30 nm. Na podstawie krzywych przedstawionych na Rys. 20 stwierdzono, że temperatura (od 60 do 50 °C) tworzenia ME wpływa na ich rozmiar kropeł. Układy otrzymane w temperaturach 55 i 50 °C charakteryzują się cząstkami o zbliżonej wielkości, jednakże zdecydowanie większymi (20 – 30 nm), w porównaniu do kropeł mikrodyspersji utworzonej w temperaturze wyższej, tj. 60 °C.



Rys. 20. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia ME stabilizowanych za pomocą MAG.

5.1.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsji

Przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu budowy fazy olejowej na otrzymywanie oraz solubilizację fazy wodnej w układach mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą MAG. Jako fazę olejową stosowano prostołańcuchowe węglowodory alifatyczne o długości łańcucha węglowodorowego C_{12} , C_{14} , C_{15} (dodekan, tetradekan, pentadekan). Otrzymane wyniki porównano z danymi otrzymanymi dla układów zawierających heksadekan (opisanych powyżej) i na ich podstawie sporządzono diagram fazowy obrazujący możliwość tworzenia mikroemulsji, w zależności od stężeń poszczególnych komponentów wchodzących w ich skład (Rys. 21).



Rys. 21. Diagram fazowy układów: olej/MAG:GP/woda, otrzymanych w temperaturze 60 °C.

Stwierdzono, że wraz ze zmniejszaniem się długości łańcucha alkilowego stosowanych węglowodorów (od C₁₆ do C₁₂) zmniejsza się również obszar występowania ME powstałych z ich udziałem. Regiony odpowiadające tworzeniu się ME z wykorzystaniem dodekanu i tetradekanu są analogiczne. Również układy zawierające penta- i heksadekan nie różniły się od siebie w sposób znaczny składem ilościowym, ale charakteryzowały się większą zawartością fazy wodnej w porównaniu do mikrodyspersji tworzonych z wykorzystaniem węglowodorów o krótszym łańcuchu alkilowym (C₁₂ i C₁₄). Obserwowany spadek stopnia solubilizacji fazy wodnej w fazie olejowej sugeruje, że obecność węglowodorów zbudowanych z dłuższych łańcuchów alkilowych wpływa korzystniej na samoasocjację MAG.

Wpływ stężenia monoacylogliceroli na solubilizację wody w obecności różnych faz olejowych przedstawiono na Rys. 22. Wprowadzone symbole dla czteroskładnikowego układu mikroemulsyjnego: olej (O) / surfaktant (S) : glikol propylenowy (GP) / woda (W) oznaczają:

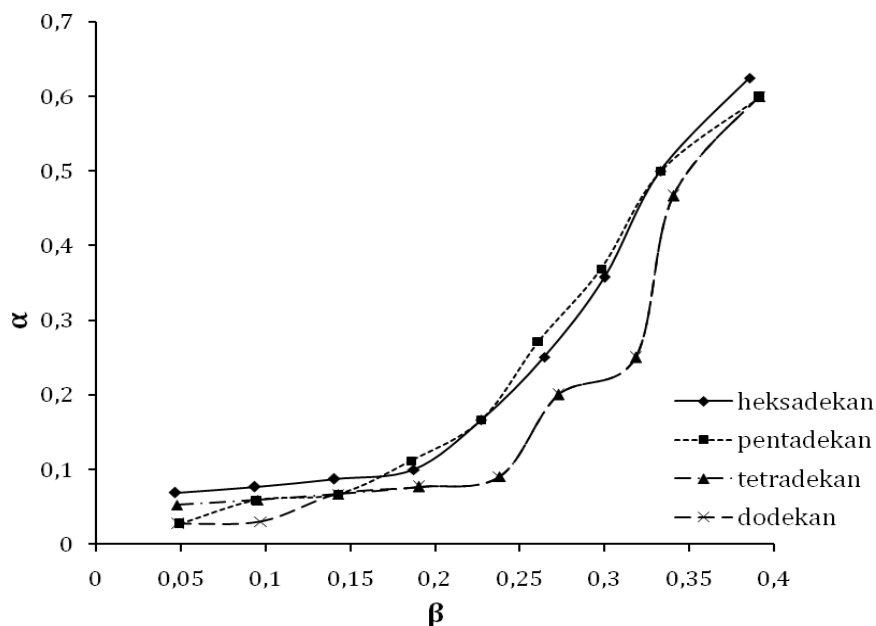
α - zawartość wag. fazy wodnej w mieszaninie wody i oleju:

$$\alpha = W/(O + W) \quad (10)$$

β – zawartość wag. surfaktantu w całym układzie:

$$\beta = S/(W+O+S+PG) \quad (11)$$

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w układach zawierających heksa- i pentadekan możliwe jest uzyskanie wyższego stopnia solubilizacji wody, przy niższym stężeniu surfaktantu, w porównaniu do ME otrzymanych z wykorzystaniem dodekanu i tetradekanu.



Rys. 22. Wpływ długości łańcuch węglowodorowej fazy olejowej na zależność α - β dla układów: węglowodór/MAG:GP/woda.

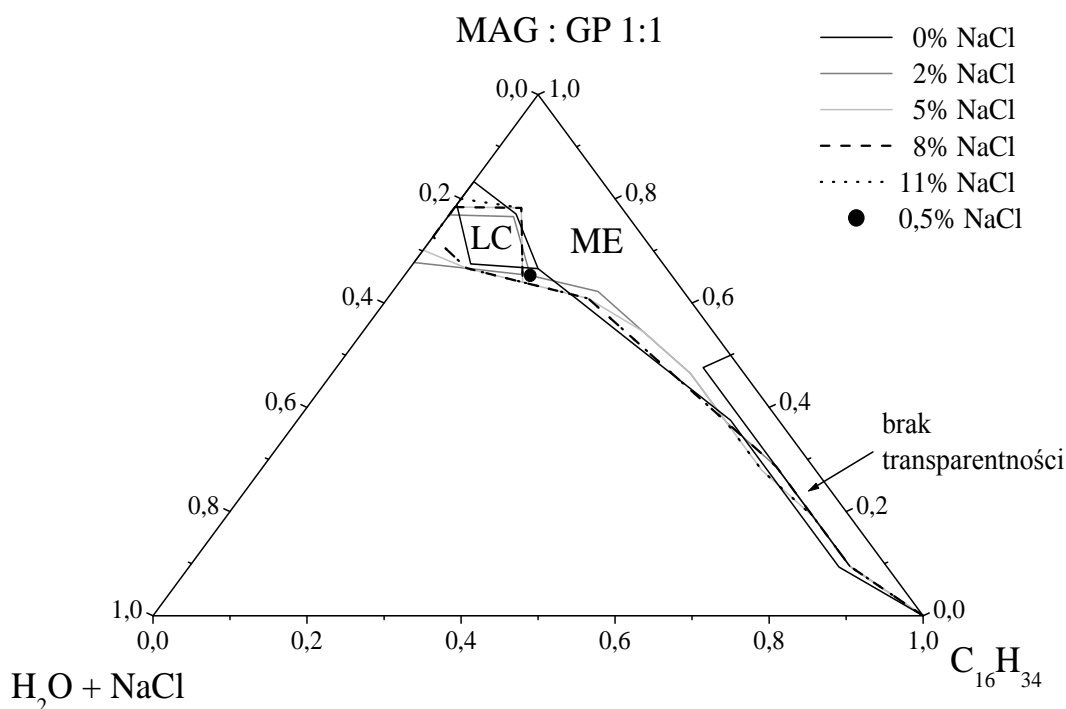
5.1.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji

Zbadano wpływ stężenia wybranego elektrolitu na skład ilościowy układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą MAG. W tym celu sporządzono ME z zastosowaniem roztworów chlorku sodu o stężeniach: 2%, 5%, 8%, 11%. Wyniki porównano z układami, w których fazę wodną stanowiła woda bez dodatku elektrolitu. Dla układu, charakteryzującego się największą zdolnością do solubilizacji fazy wodnej, zbadano również wpływ roztworu chlorku sodu o bardzo niskim stężeniu, tj. 0,5%.

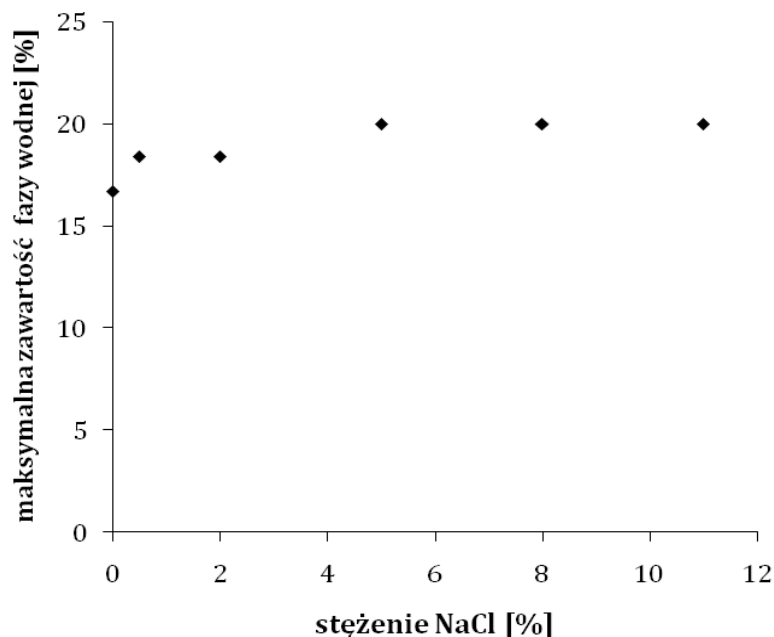
Diagram przedstawiony na Rys. 23 obrazuje obszar występowania ME w zależności od użytego stężenia NaCl. Wartości przewodnictwa właściwego (tab. 2) potwierdziły, że bez względu na skład ilościowy i jakościowy otrzymane ME były układami typu W/O. Analizując skonstruowany diagram fazowy można zauważyć, że niezależnie od stężenia elektrolitu, otrzymano bardzo zbliżony zakres stężeń poszczególnych składników, z których możliwe było utworzenie ME (regiony odpowiadające ME). Obserwowano natomiast, że nieznacznie rozszerzeniu ulega

obszar występowania fazy ciekłokrystalicznej. Miareczkując układy zawierające elektrolit oraz >50% fazy olejowej (w stosunku do mieszaniny MAG:GP) nie stwierdzono występowania przezroczystej dyspersji (obszar zaznaczony jako brak transparentności). Dopiero po dodaniu pewnej ilości fazy wodnej układ zmienił swój wygląd na transparentny.

Największą zdolnością do solubilizacji fazy wodnej charakteryzowały się układy, w których stosunek fazy olejowej do mieszaniny surfaktantu i kosurfaktantu ($C_{16}H_{34}$ / MAG:GP) wynosił 20/80 %wag.. Ich skład procentowy przedstawiono w tabeli 2. Zależność między maksymalną zawartością fazy wodnej w układach, a stężeniem chlorku sodu przedstawia również Rys. 24. Wyniki wskazują na stopniowe, aczkolwiek nieznaczne, zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej wraz ze wzrostem stężenia użytego NaCl do tworzenia ME. Maksymalna zawartości wody zwiększa się już przy zastosowaniu najniższego stężenia elektrolitu (0,5%).



Rys. 23. Diagram fazowy układów: $C_{16}H_{34}$ /MAG:GP/roztwór NaCl lub woda.



Rys. 24. Zależność maksymalnej zawartości fazy wodnej od stężenia roztworu NaCl w układzie: C₁₆H₃₄/MAG:GP/roztwór NaCl lub woda.

Tabela 2. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej w zależności od stężenia NaCl w układzie.

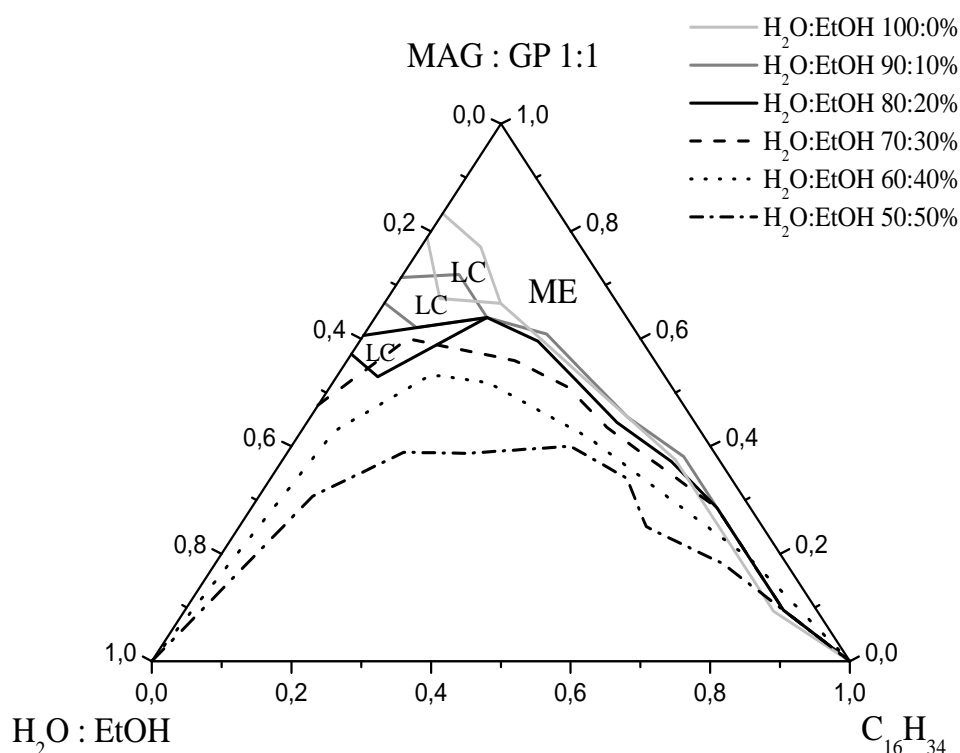
Stężenie NaCl [%]	Przewodnictwo właściwe fazy wodnej [mS/cm]	Zawartość składników ME [%]			Przewodnictwo właściwe ME [mS/cm]
		faza wodna	C ₁₆ H ₃₄	MAG:GP	
0	0,00478	16,7	16,7	66,6	0,0005
0,5	2,86	18,4	16,3	65,3	0,078
2,0	6,39	18,4	16,3	65,3	0,260
5,0	11,87	20,0	16,0	64,0	0,674
8,0	16,16	20,0	16,0	64,0	1,476
11,0	17,72	20,0	16,0	64,0	1,629

5.1.5. Wpływ obecności alkoholi mono- i wielowodorotlenowych na możliwość otrzymywania mikroemulsji

Na podstawie prac zreferowanych w rozdz. 2.3. można przyjąć, że poliole oraz etanol użyte jako kosurfaktanty, mogą wpływać na zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej w mikroemulsjach. W związku z tym zbadano możliwości otrzymywania układów zawierających MAG, heksadekan, kosurfaktanty (glikol propylenowy lub glicerol) oraz wodę w kompozycji z alkoholem etylowym. Mikroemulsje sporządzano stosując następujące stosunki wagowe wody do etanolu, H₂O:EtOH (% wag.): 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50. Wyniki porównano z danymi otrzymanymi dla układów nie zawierających etanolu.

Na przedstawionym diagramie (Rys. 25) zobrazowano zakres występowania ME o składzie C₁₆H₃₄ / MAG : GP (1:1) / H₂O:EtOH, w zależności od ilości poszczególnych komponentów wchodzących w ich skład. W przypadku wszystkich stosowanych roztworów etanolu, otrzymano mikroemulsje typu W/O. W układach, w których stosunek wagowy H₂O:EtOH wynosił odpowiednio: 90:10, 80:20, obserwowano występowanie fazy ciekłokrystalicznej (LC). Wraz ze wzrostem stężenia etanolu w układzie, zauważono stopniowe przesuwanie się regionu tworzenia LC w kierunku wierzchołka diagramu oznaczonego jako H₂O:EtOH, aż do jego całkowitego zaniku w układach zawierających powyżej 30% etanolu. Otrzymane dane wskazują, że wzrost udziału alkoholu etylowego w układzie powoduje zwiększenie obszaru występowania ME na diagramie fazowym. Największą solubilizacją fazy wodnej (62%) charakteryzowały się układy, w których stosunek H₂O:EtOH wynosił 50:50 %wag..

Układy zawierające duże stężenia mieszaniny MAG+GP (O : MAG+GP 10:90 i 0:100 %wag.) nie zmieniły swojego transparentnego wyglądu podczas ich miareczkowania 40 i 50% roztworem EtOH, przez co niemożliwe stało się zbadanie punktu końcowego miareczkowania. Stwierdzono, że te układy mieszają się z wyżej wspomnianą fazą wodną (H₂O:EtOH 60:40 i 50:50 %wag.) bez ograniczeń.



Rys. 25. Diagram fazowy układów: $C_{16}H_{34}/MAG:GP/H_2O:EtOH$.

Aby scharakteryzować wpływ rodzaju polioli na możliwość tworzenia mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG, podjęto próby zastosowania glicerolu (G) jako kosurfaktantu. Zbadano następujące układy mikroemulsyjne zawierające różne udziały glicerolu zarówno w stosunku do surfaktantu jak i do fazy olejowej:

- ❖ $C_{16}H_{34} / MAG:G (1:1) / H_2O$
- ❖ $C_{16}H_{34} / MAG:G (1:0,5) / H_2O$
- ❖ $C_{16}H_{34} / MAG:G (1:1) / H_2O:EtOH$
- ❖ $C_{16}H_{34}:G (1:0,5) / MAG / H_2O:EtOH$
- ❖ $C_{16}H_{34}:G (1:2) / MAG / H_2O:EtOH$

Jednak we wszystkich tych układach obserwowano brak lub znikomą solubilizację fazy wodnej, nawet przy wykorzystaniu wysokich stężeń etanolu.

Ostatecznie otrzymano stabilne układy ME, jednakże przy innym sposobie postępowania podczas ich tworzenia. Układy składały się z kompozycji heksadekanu i glicerolu ($C_{16}H_{34} : G$) w stosunku wag. równym 1:1 (kosurfaktant w mieszaninie z fazą olejowa zamiast mieszaniny surfaktant/kosurfaktant) oraz monoacylogliceroli, a do

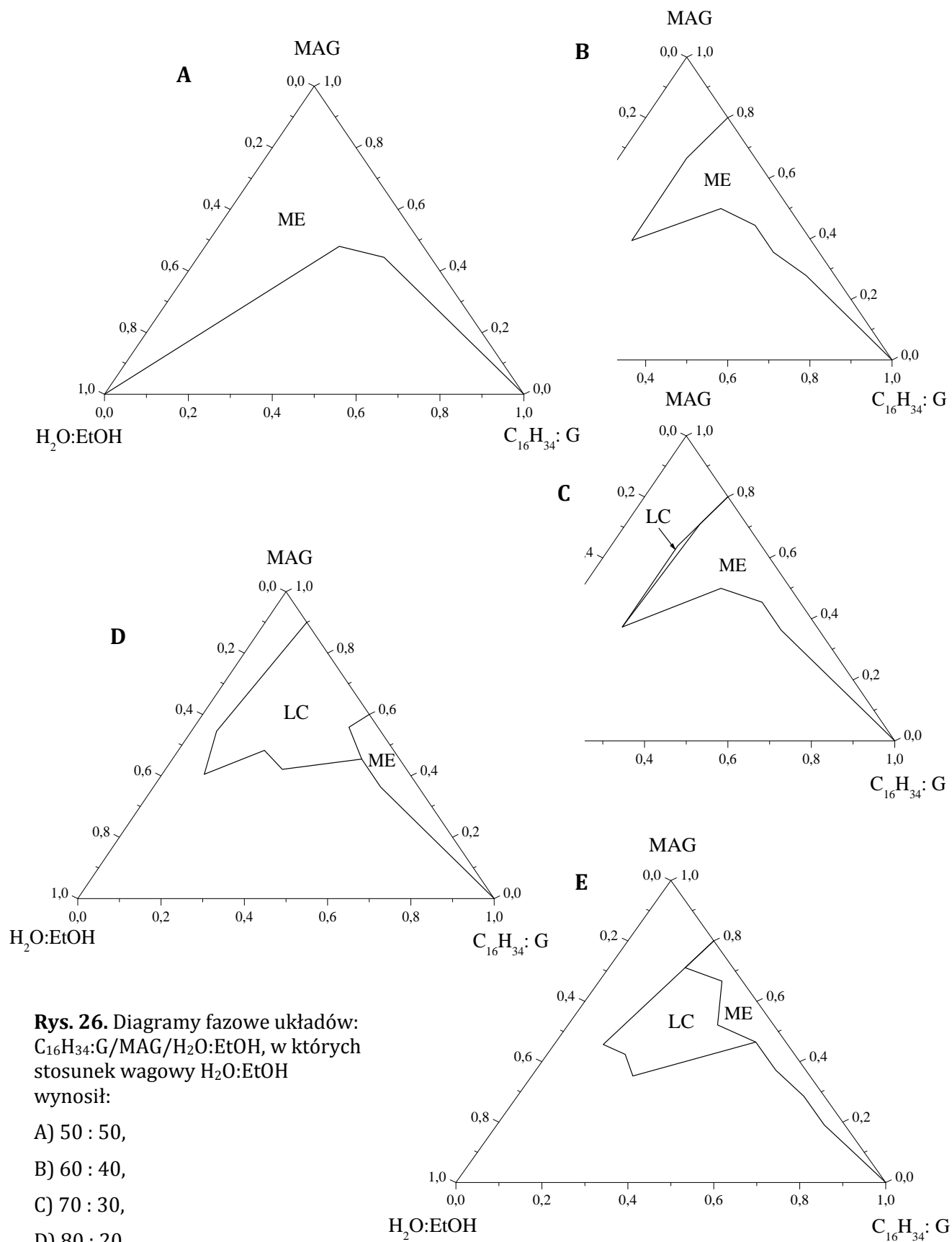
całej kompozycji dodawano mieszaninę wody i EtOH (90:10 ÷ 50:50 %wag.). Na Rys. 26 zaprezentowano diagramy fazowe otrzymanych mikroemulsji o wyżej wymienionym składzie, tj.: C₁₆H₃₄ : G (1:1) / MAG / H₂O : EtOH.

W układach, w których stosunki wagowe wody do etanolu wynosiły 90:10 – 70:30 obserwowano występowanie fazy ciekłokrystalicznej. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu etanolu od 30 do 50 %, następowało poszerzenie obszaru mikroemulsyjnego o zakres wcześniej tworzącego się regionu LC. Układy otrzymane w obecności 30 i 40 % EtOH charakteryzowały się praktycznie identycznym zakresem występowaniem obszaru ME na diagramie.

Mikroemulsja, w której możliwe było zsolubilizowanie największej ilości fazy wodnej (46,7%, z czego 32,7% wody i 14% etanolu) powstała przy udziale wody i etanolu w stosunku wag. wynoszącym 70:30 (Rys. 26 C). Największy obszar występowania ME otrzymano dla układów zawierających H₂O:EtOH równy 50:50 (% wag.) (Rys. 26 A). Podobnie jak to miało miejsce w przypadku tworzenia mikroemulsji zawierających GP, w układach o wysokiej zawartości monoacylogliceroli (70 - 100 %wag.) oraz stężeniu EtOH równym 50%, nie obserwowano punktu końcowego miareczkowania (Rys. 26 A) - kompozycja wody i etanolu miesza się bez ograniczeń z pozostałymi składnikami układów.

Zbadano również wpływ stężenia polioli, tj. glikolu propylenowego i glicerolu, na maksymalną zawartość fazy wodnej w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą MAG w obecności etanolu. W tym celu otrzymano wybrane mikroemulsje, w których stosunek wagowy MAG do GP wynosił 1:0,5 i 1:2. Wpływ G określono porównując ME, w których proporcje C₁₆H₃₄ do G wynosił (wag.): 1:0,5 i 1:2. Wybrano układy, (opisane powyżej, czyli zawierające stosunki wagowe odpowiednio: MAG:GP oraz C₁₆H₃₄:G równe 1:1), w których obserwowano maksymalną solubilizację fazy wodnej, przy udziale H₂O:EtOH wynoszącym: 90:10 ÷ 50:50 %wag.

Analizując dane zamieszczone w tabeli 3 stwierdzono, że tylko jeden układ, w którym zmniejszono zawartość GP, charakteryzował się wyższą ilością fazy wodnej w porównaniu do ME powstałej z użyciem mieszaniny MAG:GP w stosunku wag. 1:1. Do układu miareczkowanego kompozycją wody i etanolu w stosunku wag. 70:30, możliwe było wprowadzenie 30,6% wody, ale wiązało się to ze zwiększeniem zawartości surfaktantu w układzie.



Rys. 26. Diagramy fazowe układów: C₁₆H₃₄:G/MAG/H₂O:EtOH, w których stosunek wagowy H₂O:EtOH wynosił:

- A) 50 : 50,
- B) 60 : 40,
- C) 70 : 30,
- D) 80 : 20,
- E) 90 : 10.

Tabela 3. Wpływ stężenia glikolu propylenowego na maksymalną solubilizację wody w ME stabilizowanych za pomocą MAG

H ₂ O:EtOH [% wag.]	Zawartość [%]				
	H ₂ O	EtOH	MAG	GP	C ₁₆ H ₃₄
MAG : GP 1 : 0,5					
90 : 10	10,0	1,1	47,4	23,7	17,8
80 : 20	17,3	4,3	47,1	23,5	7,8
70 : 30	30,6	13,1	33,8	16,9	5,6
60 : 40	31,4	20,9	28,6	14,3	4,8
MAG : GP 1 : 1					
90 : 10	18,0	2,0	32,0	32,0	16,0
80 : 20	24,8	6,2	31,0	31,0	7,0
70 : 30	23,3	10,0	30,0	30,0	6,7
60 : 40	31,4	20,9	21,4	21,4	4,9
50 : 50	30,6	30,6	15,5	15,5	7,8
MAG : GP 1 : 2					
90 : 10	8,9	2,2	23,7	47,4	17,8
80 : 20	16,0	4,0	24,0	48,0	8,0
70 : 30	19,1	8,2	21,8	43,6	7,3
60 : 40	24,2	16,1	17,9	35,8	6,0
50 : 50	23,7	23,7	14,0	28,1	10,5

Tabela 4. Wpływ stężenia glicerolu na maksymalną solubilizację otrzymanych układów mikroemulsyjnych

H ₂ O:EtOH [% wag.]	Zawartość [%]				
	H ₂ O	EtOH	MAG	G	C ₁₆ H ₃₄
C₁₆H₃₄ : G 1 : 0,5					
90 : 10	2,2	0,2	58,6	13,0	26,0
80 : 20	1,9	0,5	48,8	16,3	32,5
70 : 30	19,1	8,2	50,9	7,3	14,5
60 : 40	4,2	2,8	65,1	9,3	18,6
C₁₆H₃₄ : G 1 : 1					
90 : 10	11,7	1,3	52,2	17,4	17,4
80 : 20	7,3	1,8	45,5	22,7	22,7
70 : 30	32,7	14,0	37,3	8,0	8,0
60 : 40	26,2	17,4	39,4	8,5	8,5
50 : 50	10,0	10,0	48,0	16,0	16,0
C₁₆H₃₄ : G 1 : 2					
90 : 10	2,2	0,2	58,6	26,0	13,0
80 : 20	3,8	0,9	47,6	31,8	15,9
70 : 30	12,9	5,5	57,1	16,3	8,2
60 : 40	13,8	9,3	53,8	15,4	7,7
50 : 50	17,7	17,7	45,2	12,9	6,5

W przypadku układów, w których ilość GP została zwiększona, obserwowano pogorszenie możliwości solubilizacyjnych, w porównaniu do ME zawierających mieszaninę MAG : GP w stosunku wag. 1:1.

Z technologicznego punktu widzenia, szczególnie w przemysłach spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym, dąży się do zmniejszenia ilości surfaktantów przy tworzeniu układów mikroemulsyjnych. Z drugiej strony, ważne jest by ME charakteryzowały się wysoką zdolnością do solubilizacji poszczególnych faz. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że optymalną kompozycję stanowią układy, w których stosunek wag. MAG : GP wynosi 1:1.

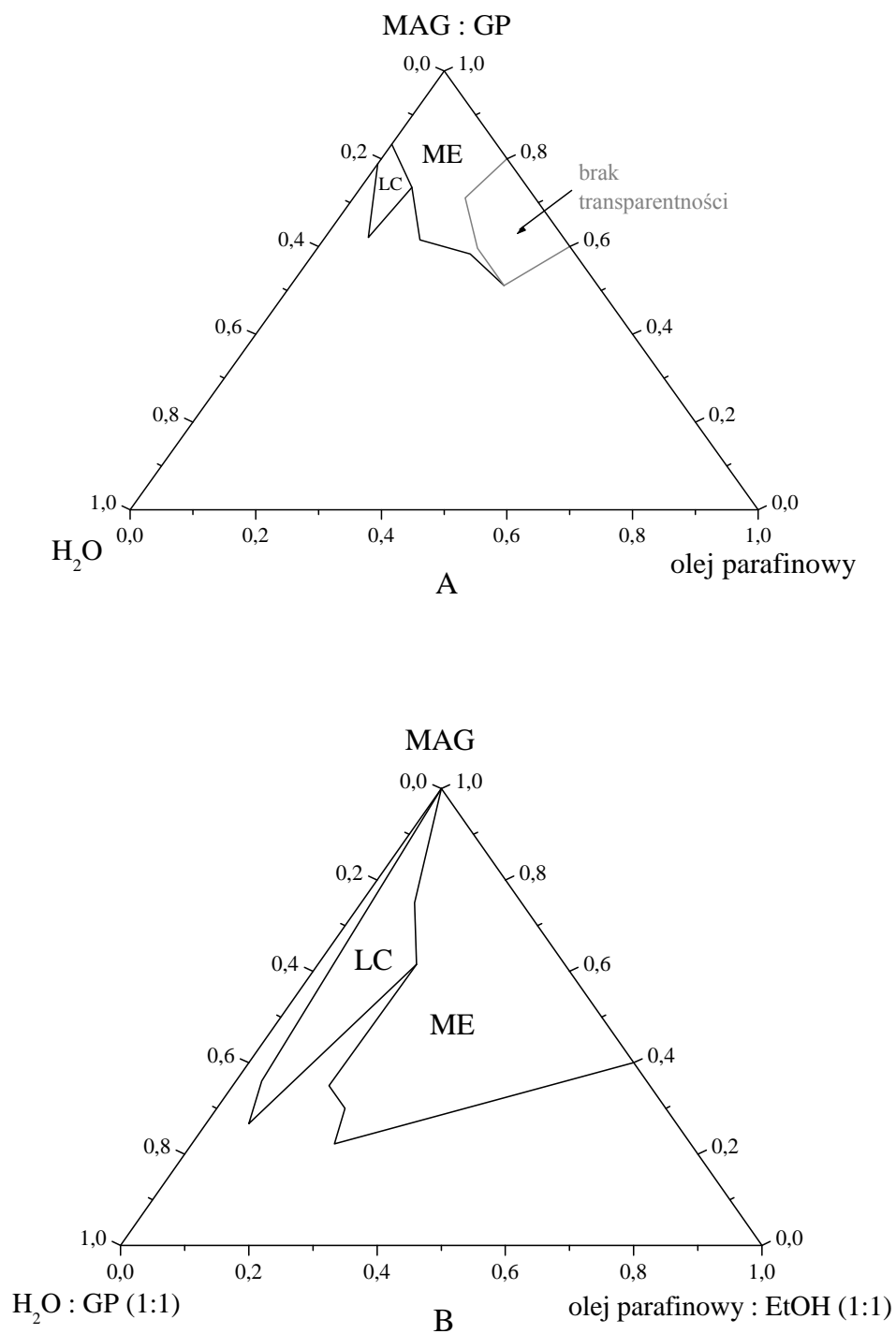
Porównywalne wyniki uzyskano dla układów zawierających zmienne ilości glicerolu. Zmniejszenie czy zwiększenie zawartości tego poliolu, w porównaniu do układów zawierających równowagowy stosunek $C_{16}H_{34}$: G, nie prowadzi do otrzymania wyższej solubilizacji fazy wodnej (tab. 4). W większości układów największą ilość fazy wodnej zawierały ME złożone z kompozycji heksadekan : glicerol równej 1:1. Wyjątek stanowi układ $C_{16}H_{34}$: G (1:2) / MAG / H₂O : EtOH (50:50 %wag.).

5.1.6. Określenie możliwości zastosowania oleju parafinowego i olejów roślinnych do tworzenia mikroemulsji

Ponieważ większość produktów przemysłowych posiada złożony skład fazy olejowej, zbadano również możliwość otrzymywania mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG, w których fazę olejową stanowiły olej mineralny oraz oleje roślinne. W skład mikroemulsji wchodziły MAG oraz GP w stosunku wagowym 1:1, olej oraz woda. Wybrany olej mineralny stanowił olej parafinowy, który jest często stosowany w przemyśle farmaceutycznym (do wyrobu emulsji i maści), kosmetycznym i spożywczym.

Na Rys. 27A przedstawiono zakres występowania na diagramie fazowym ME utworzonych z udziałem oleju parafinowego. Dane zamieszczone na poniższym diagramie wskazują na znaczne ograniczenie możliwości wykorzystania szerokiego zakresu stężenia tej fazy olejowej do tworzenia mikrodyspersji. Do ME możliwe było wprowadzenie max. 34% oleju parafinowego. Na wykresie region odpowiadający powstawaniu ME jest znacznie mniejszy, w porównaniu z obszarem ME

zawierających heksadekan (Rys. 13). Może to wynikać z różnej aktywności międzyfazowej MAG na granicy faz olej parafinowy/woda i heksadekan/woda.



Rys. 27. Diagram fazowy układów: A) olej parafinowy/MAG:GP/woda;

B) olej parafinowy:EtOH (1:1)/MAG/ woda:GP (1:1).

Z badań przeprowadzonych przez Kuziemską [80] wynika, że na granicy faz olej parafinowy/woda, przy zastosowaniu MAG o długości łańcucha węglowodorowego C₁₆ i C₁₈ niemożliwe było wyznaczenie pC₃₀ – sprawności obniżania napięcia międzyfazowego, ponieważ w danym zakresie stężeń stosowanych przez autorkę, następowała micelizacja w układach. W związku z wynikami otrzymanymi na granicy faz heksadekan / woda (rozdz. 5.3.1.) można stwierdzić, że MAG wykazują wyższą sprawność obniżania napięcia międzyfazowego w układzie zawierającym heksadekan, co znacząco wpływa na możliwość wykorzystania szerszego zakresu stężeń tej fazy do tworzenia ME. Możliwe było natomiast wprowadzenie większej ilości fazy wodnej, tj.: 23%, w porównaniu do jej zawartości w ME powstałej z użyciem C₁₆H₃₄ (16,7%). Układ o maksymalnej objętości fazy wodnej zawierał również 15% oleju parafinowego oraz 31% MAG i 31% GP.

Zbadano również wpływ alkoholu etylowego na możliwości tworzenia ME zawierających badany olej mineralny. Na podstawie licznych doświadczeń stwierdzono, że największy obszar tworzenia ME na diagramie fazowym otrzymano w układzie, w którym zastosowano kompozycję oleju parafinowego z etanolem w ilości równowagowej, czyli: olej parafinowy:EtOH (1:1) / MAG / woda : GP (1:1) (Rys. 27B).

Dodatek EtOH w sposób znaczący wpływa na zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej, którą w tych układach stanowiła mieszanina H₂O:GP (1:1). Mikroemulsja charakteryzująca się największą zawartością fazy wodnej składała się z 11% oleju parafinowego, 11% etanolu, 22% MAG, 28% wody, 28% GP. W związku z powyższym można stwierdzić, że zastosowanie kosurfaktantu w postaci krótkołańcuchowego alkoholu spowodowało zwiększenie zawartości wody w układzie oraz zmniejszenie stężenia MAG i GP użytych do jego otrzymania. Jednakże powoduje to również zmniejszenie ilości stosowanej fazy olejowej, w porównaniu do układu nie zawierającego EtOH.

Niektóre oleje pozyskiwane z roślin tropikalnych znajdują przemysłowe zastosowanie jako składniki produktów kosmetycznych, w szczególności preparatów pielęgnacyjnych typu *personal care*. Ze względu na wzrost zainteresowania tego typu fazami olejowymi, podjęto próby wykorzystania ich w układach mikroemulsyjnych. Jako fazy olejowe wykorzystano olej parafinowy z dodatkiem olejów roślinnych, tj.: oleju palmowego, oleju mango oraz tłuszczu z nasion rośliny *Shorea stenoptera*, które

to oleje wykorzystywane są w produkcji kremów, balsamów i lotionów. Wykonano serie różnorodnych układów różniących się zawartością powyższych faz olejowych. Najkorzystniejsze wyniki pod względem możliwości wprowadzania do ME znaczących ilości zarówno fazy wodnej jak i olejowej otrzymano w układach o następujących składach:

- olej parafinowy : olej roślinny (90:10)/MAG:GP (1:1)/woda,
- olej parafinowy : olej roślinny (80:20)/MAG:GP (1:1)/woda,
- olej parafinowy : olej roślinny (90:10)/MAG:GP (1:1)/woda:EtOH (2:1),
- olej parafinowy : olej roślinny (80:10)/MAG:GP (1:1)/woda:EtOH (2:1).

Tabela 5 przedstawia procentową zawartość poszczególnych składników otrzymanych ME. Maksymalna ilość wody w układach bez udziału etanolu wynosiła 14%, ale ich tworzenie odbywało się w obecności dość znacznych stężeń surfaktantu. Wprowadzenie EtOH powoduje zwiększenie stopnia solubilizacji wody, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia MAG w układach. Natomiast maleje również zawartość fazy olejowej.

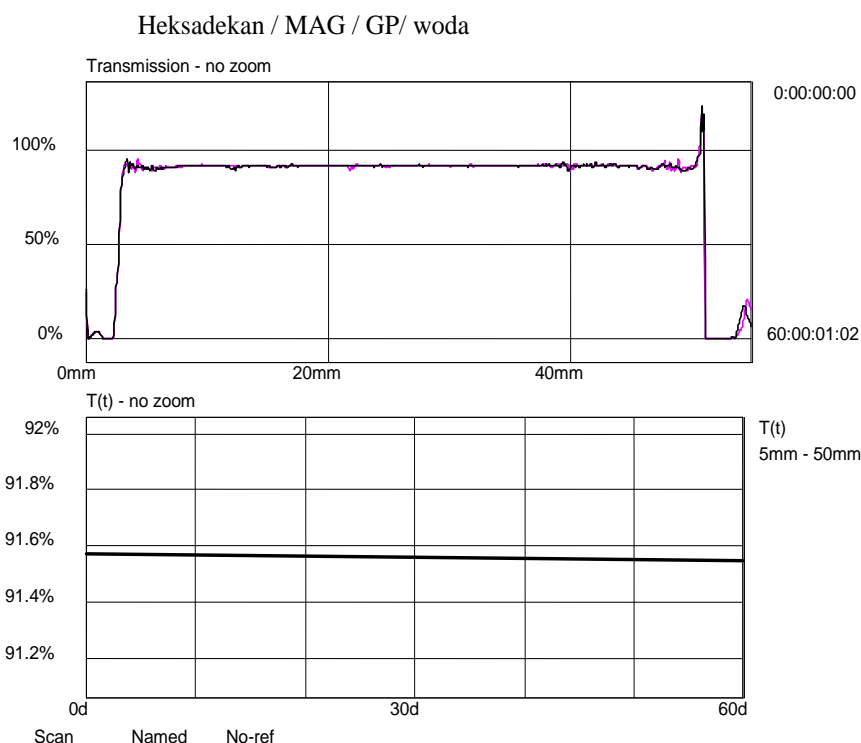
Tabela 5. Skład procentowy składników układów mikroemulsyjnych utworzonych z udziałem olejów roślinnych

Zawartość [%]					
olej parafinowy	olej roślinny	MAG	GP	H ₂ O	EtOH
olej palmowy					
11.2	1.2	37.3	37.3	13.0	-
8.3	2.1	37.8	37.8	14.0	-
5.9	0.7	21.7	21.7	33.3	16.7
5.8	1.5	28.6	28.6	23.7	11.8
olej mango					
11.2	1.2	37.3	37.3	13.0	-
8.3	2.1	37.8	37.8	14.0	-
6.3	0.7	26.4	26.4	26.8	13.4
5.8	1.5	28.6	28.6	23.7	11.8
tłuszcz z nasion rośliny <i>Shorea stenoptera</i>					
11.0	1.2	36.9	36.9	14.0	-
8.3	2.1	37.8	37.8	14.0	-
6.3	0.7	26.4	26.4	26.8	13.4
5.8	1.5	28.6	28.6	23.7	11.8

5.1.7. Stabilność mikroemulsji

Mikroemulsje z definicji są układami stabilnymi pod względem termodynamicznym i kinetycznym. Ewentualne zmiany struktury otrzymanych mikroemulsji zbadano zatem na podstawie oceny transparentności układów podczas ich przechowywania.

Ocena stabilności ME dokonana została na podstawie wyników uzyskanych przy zastosowaniu urządzenia Turbiscan LAB, którego działanie opiera się na pomiarze intensywności światła wstecznie rozproszonego oraz przechodzącego przez badaną próbkę (rozdz. 4.3.3.) Pomiary wykonano w temperaturach tworzenia poszczególnych układów ($60, 55, 50 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$) zaraz po sporządzeniu układów mikrozdyspergowanych oraz po 60 dniach ich przechowywania. Wyniki przedstawiono za pomocą wykresów obrazujących zależność T (transmisji, czyli średniej wartości intensywności światła przechodzącego przez próbkę, mierzonej dla zakresu wysokości celi pomiarowej równej 5 – 50 mm, wyrażonej w %) od czasu przechowywania (dni).



Rys. 28. Zależność transmisji (T) od czasu (t) [dni] dla układu mikroemulsyjnego: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}/\text{MAG}:\text{GP}/\text{woda}$, otrzymanego w temperaturze $60 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Rys. 28 przedstawia wyniki zależności wartości $T = f(t)$ dla wybranej próby mikroemulsji otrzymanej w układzie: $C_{16}H_{34}/MAG:GP/H_2O$. Zarówno po sporządzeniu jak i po 60 dniach przechowywania próby, wartość transmisji osiąga bardzo wysokie wartości tj. powyżej 90%. Świadczy to o transparentności i stabilności badanego układu mikroemulsyjnego. Na podstawie dokonanej oceny pozostałych układów mikroemulsyjnych stwierdzono, iż są to układy stabilne; wartości transmisji są porównywalne z wynikami wybranej, zaprezentowanej próby mikroemulsji.

5.2. Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą monoacylogliceroli w mieszaninie z dodecylosiarczanem sodu

W różnorodnych aplikacjach przemysłowych najczęściej stosuje się mieszaniny związków powierzchniowo czynnych. Stwierdzono m.in., że użycie kompozycji surfaktantów zwiększa ich rozpuszczalność w porównaniu do rozpuszczalności indywidualnych związków, dzięki czemu uzyskuje się wyższy stopień podziału cząsteczek substancji powierzchniowo czynnych na granicy faz olej/woda. Ponadto, uważa się, że użycie mieszaniny surfaktantów wpływa na zwiększenie stabilności amfifilowego filmu. Efekt poprawy trwałości granicznego filmu wpływa na parametr upakowania (CPP) mieszaniny ZPC i w rezultacie może powodować zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej w układach mikroemulsyjnych [32,113-115].

Anionowe surfaktanty stanowią główne składniki detergentów do prania, ale znajdują również zastosowanie w produkcji środków do czyszczenia powierzchni, jak również preparatów do pielęgnacji skóry czy formulacji farmaceutycznych [32,116,117]. Aby uzyskać wymagane właściwości produktów, np. odpowiednie obniżenie wartości napięcia powierzchniowego czy międzyfazowego lub oczekiwany stopień solubilizacji substancji niepolarnych, najczęściej do ich tworzenia wykorzystuje się mieszaniny anionowego surfaktantu z innymi anionowymi lub niejonowymi ZPC. Możliwe jest wówczas uzyskanie np. synergistycznego działania zastosowanych surfaktantów [118,119].

Dodecylosiarczan sodu (SDS) jest hydrofilowym, anionowym surfaktantem, powszechnie wykorzystywanym w przemyśle, m.in. do produkcji proszków do prania, płynnych środków piorących, płynów do mycia naczyń, mycia powierzchni

twardych czy środków higieny osobistej (szampony, pasty do zębów) [120]. Ten jonowy surfaktant jest również często stosowany do tworzenia różnorodnych, modelowych układów dyspersyjnych (makro- i mikroemulsji) [121-124]. W związku z powyższym zbadano wpływ tego anionowego ZPC na zdolność do solubilizacji oraz przemiany fazowe mikroemulsji w układzie: $C_{16}H_{34}$ / MAG : SDS / GP / woda. Stosunek wagowy mieszaniny surfaktantów do kosurfaktantu czyli: MAG : SDS / GP był stały i wynosił 1/1.

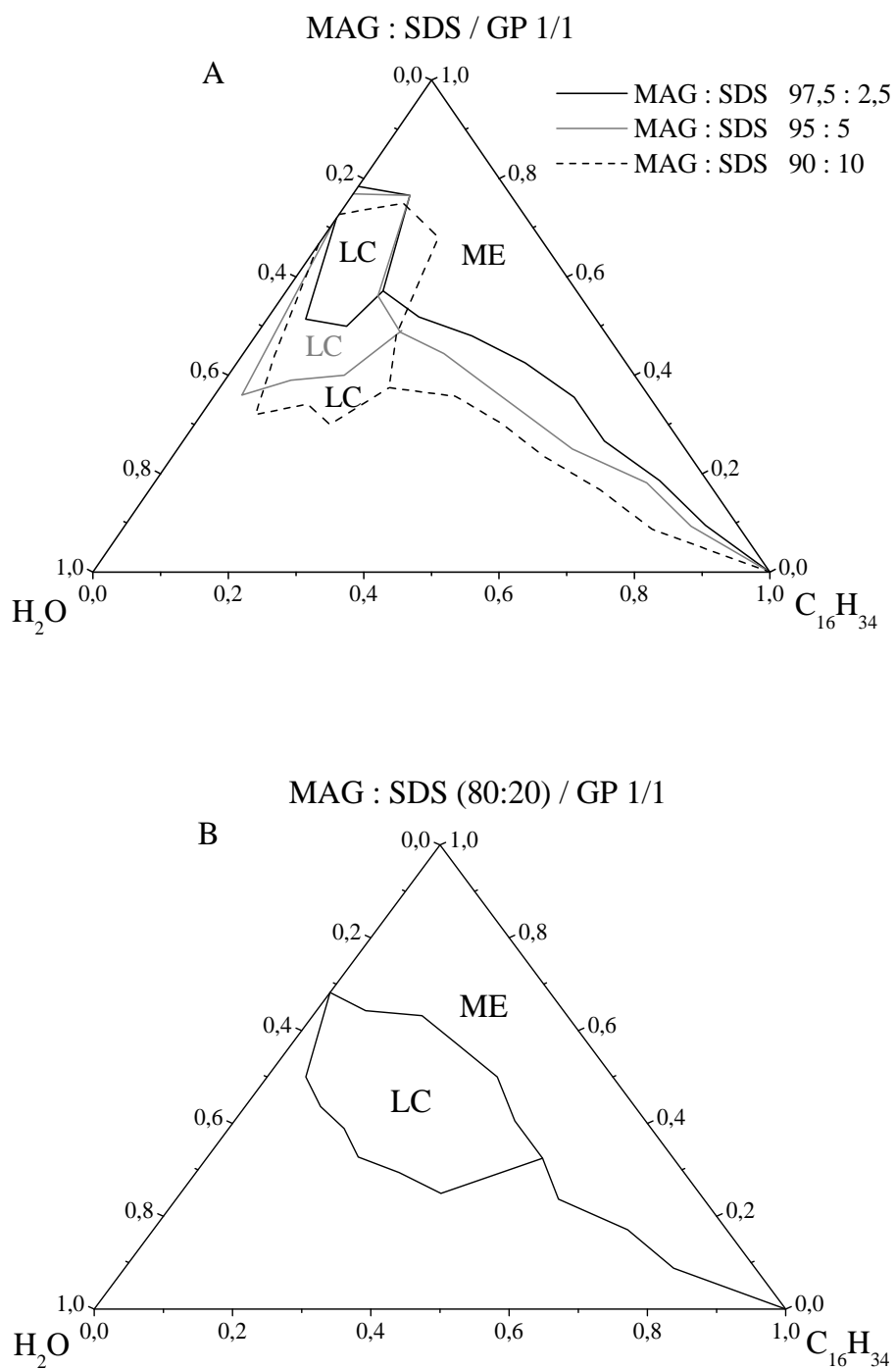
5.2.1. Wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na otrzymywanie i przemiany fazowe mikroemulsji

Do otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych mieszaniną surfaktantów anionowego (SDS) i niejonowego (MAG) stosowano następujące stosunki wagowe MAG:SDS: 97,5:2,5; 95:5; 90:10; 80:20. Emulgowanie prowadzono w temperaturze 60 °C.

Rys. 29A przedstawia diagram fazowy, z którego wynika, że wraz ze zwiększaniem ilości SDS, od 2,5 do 10 %wag., zwiększa się obszar występowania układów mikroemulsyjnych jak i fazy ciekłokrystalicznej. W przypadku układów zawierających 20 %wag. SDS (Rys. 29B) otrzymano mniejszą powierzchnię charakteryzującą ME, w porównaniu do układów powstałych z mniejszym udziałem anionowego ZPC. Natomiast obserwowano znaczne powiększenie regionu odpowiadającemu tworzeniu się LC. W związku z powyższym, ME złożone z SDS w ilości 20 %wag. nie będą badane w dalszej części pracy.

Tabela 6. Wpływ SDS na maksymalną zawartością fazy wodnej w układach

MAG : SDS [% wag.]	Zawartość [%]		
	H ₂ O	MAG : SDS / GP	C ₁₆ H ₃₄
97,5 : 2,5	28,6	57,1	14,3
95 : 5	30,2	48,8	21,0
90 : 10	37,5	37,5	25,0
80 : 20	21,0	63,2	15,8

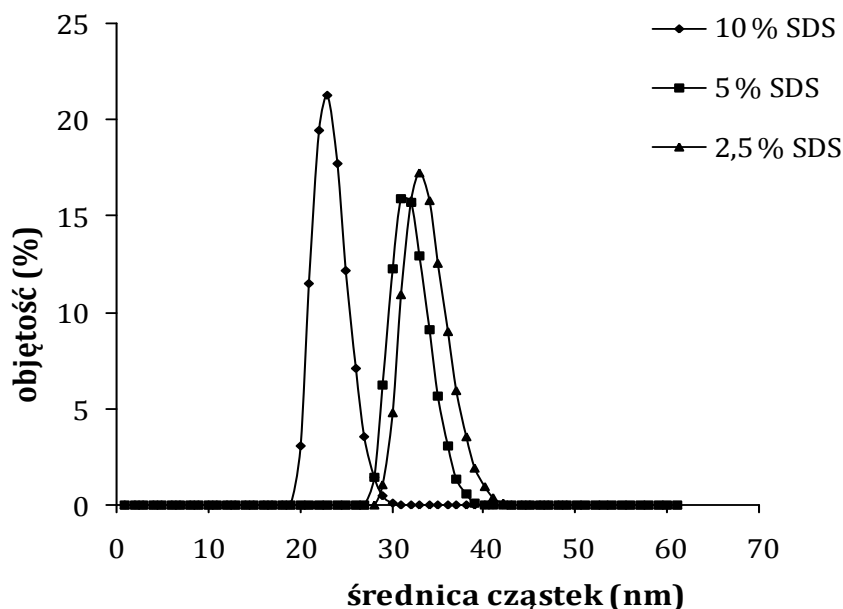


Rys. 29. Diagramy fazowe układów: $C_{16}H_{34}$ / (MAG : SDS) / GP / woda, utworzonych przy udziale mieszanki surfaktantów: A) 97,5:2,5; 95:5; 90:10; B) 80:20.

Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że wprowadzenie do układu anionowego surfaktantu, tj. dodecylsulfanu sodu, może powodować

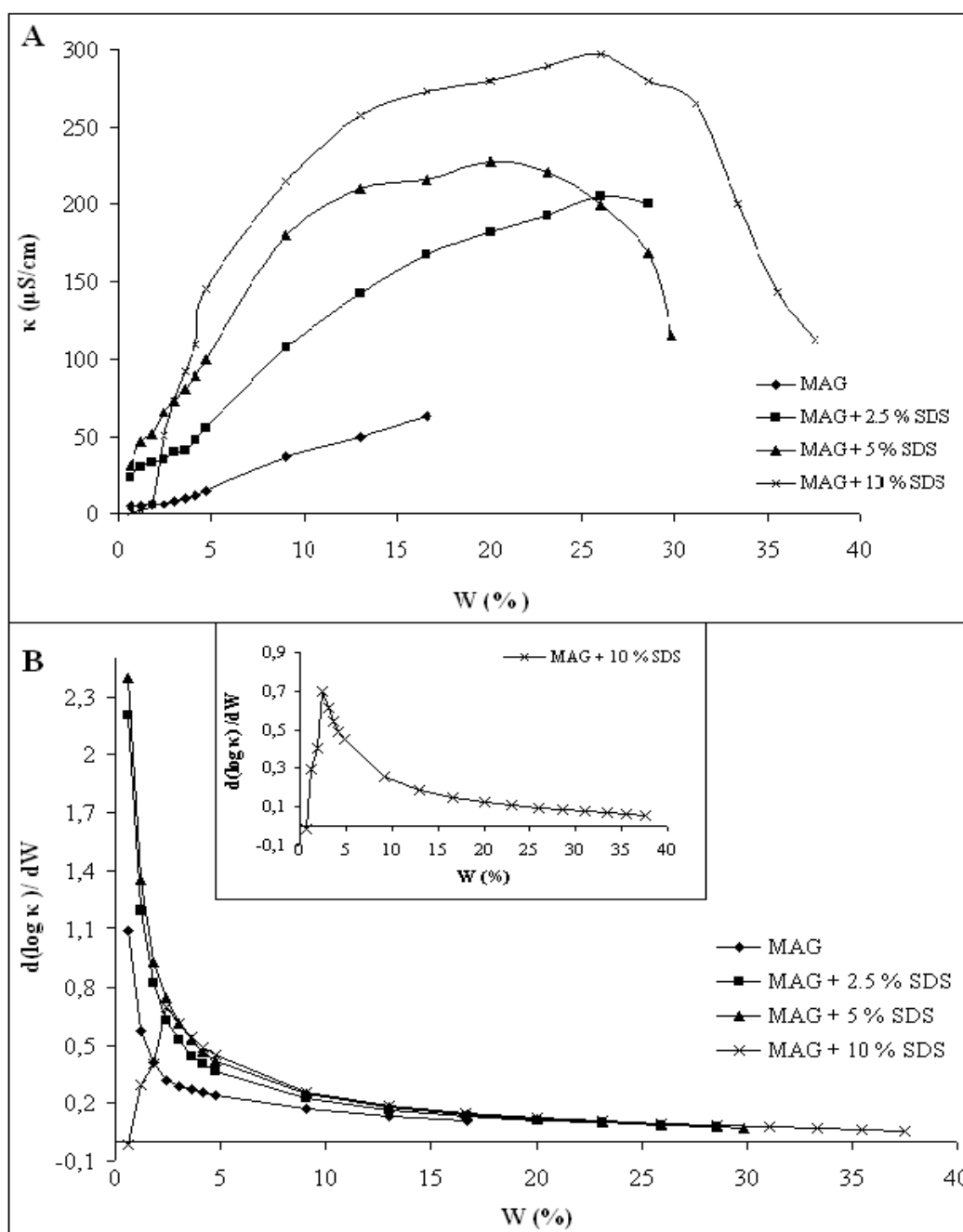
zmianę spontanicznego zakrzywienia granicy faz, dzięki czemu wpływa on na zwiększenie zdolności solubilizacyjnych badanych układów, w porównaniu do ME otrzymanych z udziałem MAG. Jednak efekt ten występuje tylko w pewnym zakresie stosowanych stężeń SDS. Największą zawartością wody charakteryzowały się układy zawierające 10 %wag. SDS (Tab. 6).

Stwierdzono, że ilość surfaktantu anionowego, użytego w mieszaninie z MAG do stabilizacji mikroemulsji wpływa znacząco na rozmiar cząstek tych układów. Jak wynika z przykładowych krzywych zamieszczonych na Rys. 30 wraz ze wzrostem stężenia SDS, zmniejsza się średnica kropli otrzymanych ME (od ok. 35 do 25 nm). Efekt ten jest spowodowany prawdopodobnie tym, że wyższe stężenie surfaktantu anionowego w układzie powoduje zwiększenie powierzchni międzyfazowej oraz zmniejszenie napięcia międzyfazowego na granicy faz powstałych mikroemulsji [125]. Przypuszczenia te potwierdzono badaniami aktywności międzyfazowej mieszaniny MAG i SDS na granicy faz heksadekan/woda, które przedstawiono w dalszej części pracy (rozdz. 5.3.).



Rys. 30. Wpływ stężenia SDS na wielkości cząstek mikroemulsji stabilizowanych mieszaniną MAG + SDS, otrzymanych w temperaturze 60 °C.

Mierzone wartości przewodnictwa właściwego układów: heksadekan / MAG : SDS (97,5:2,5; 95:5; 90:10 %wag.) / PG / 0,05% roztwór NaCl, posłużyły do określenia typu tworzących się ME. W trakcie procesu emulgowania obserwowano stopniowy wzrost wartości κ wraz ze zwiększaniem się zawartości fazy wodnej w układach (Rys. 31).

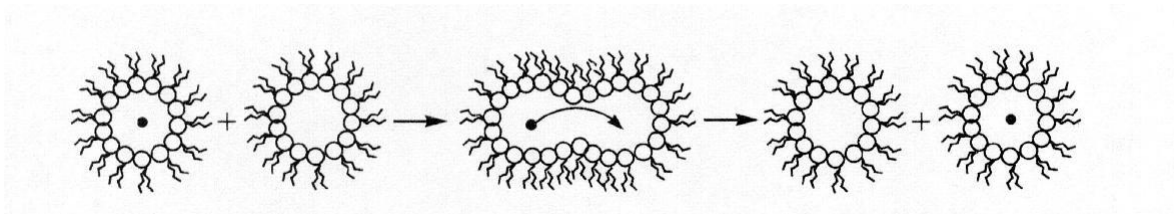


Rys. 31. A) Przewodnictwo właściwe κ mikroemulsji w funkcji zawartości fazy wodnej (W %) układów: heksadekan / MAG lub MAG + SDS / GP / roztwór 0,05 % NaCl, otrzymanych w temp. 60 °C; B) Zależność $d(\log \kappa) / dW$ w funkcji zawartości fazy wodnej układów prezentowanych na wykresie A.

Jednak nawet, gdy układy zawierał ok. 40% fazy wodnej, przewodnictwo właściwe układów nie przekroczyło wartości $300 \mu\text{S}/\text{cm}$ (κ 0,05% roztworu NaCl wynosiło $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$). Po osiągnięciu wartości maksymalnej przewodnictwo ME zmniejsza się, prawdopodobnie na skutek obserwowanego wzrostu lepkości układów. Stwierdzono, że otrzymane mikroemulsje charakteryzują się mikrostrukturą, która nawet w obecności wysokiego stężenia fazy wodnej nie ulega inwersji.

Rys. 31B przedstawia zależność $d(\log \kappa)/d(W)$ w funkcji zawartości fazy wodnej w układach. Charakterystyczne dla tej zależności maksimum, obserwowane tylko w układzie powstałym przy udziale 10 %wag. SDS, określa skład ME, w którym układ zmienia typ W/O na strukturę podwójnie ciągłą (BC). Wydaje się, że pozostałe układy (MAG, MAG + 2,5% SDS oraz MAG + 5% SDS) nie wykazują „punktu maksymalnego”, ponieważ prawdopodobnie charakteryzują się strukturą BC, nawet przy udziale tylko 1% fazy wodnej.

Niektórzy autorzy [114,126,127], którzy studiowali przewodnictwo elektryczne mikroemulsji, sugerują model wyjaśniający zależność $d(\log \kappa)/d(W)$ w funkcji zawartości fazy wodnej. Model ten zakłada, że przewodnictwo osiąga niskie wartości tylko do określonej ilości fazy wodnej w układzie (w badanym układzie $W_c = 2,4\%$). Należy podkreślić, że poniżej wartości W_c krople w układzie typu woda w oleju są od siebie odseparowane i znajdują się w nieprzewodzącej, ciągłej fazie olejowej. Dlatego też układ wykazuje tak niskie wartości przewodnictwa. Jednakże, powyżej pewnej objętości fazy wodnej w układzie (ang. *percolation threshold*) krople fazy rozproszonej zaczynają łączyć się ze sobą tworząc swego rodzaju klastery (Rys. 32).



Rys. 32. Schemat łączenia się kropli fazy zdyspergowanej w mikroemulsji typu W/O [128].

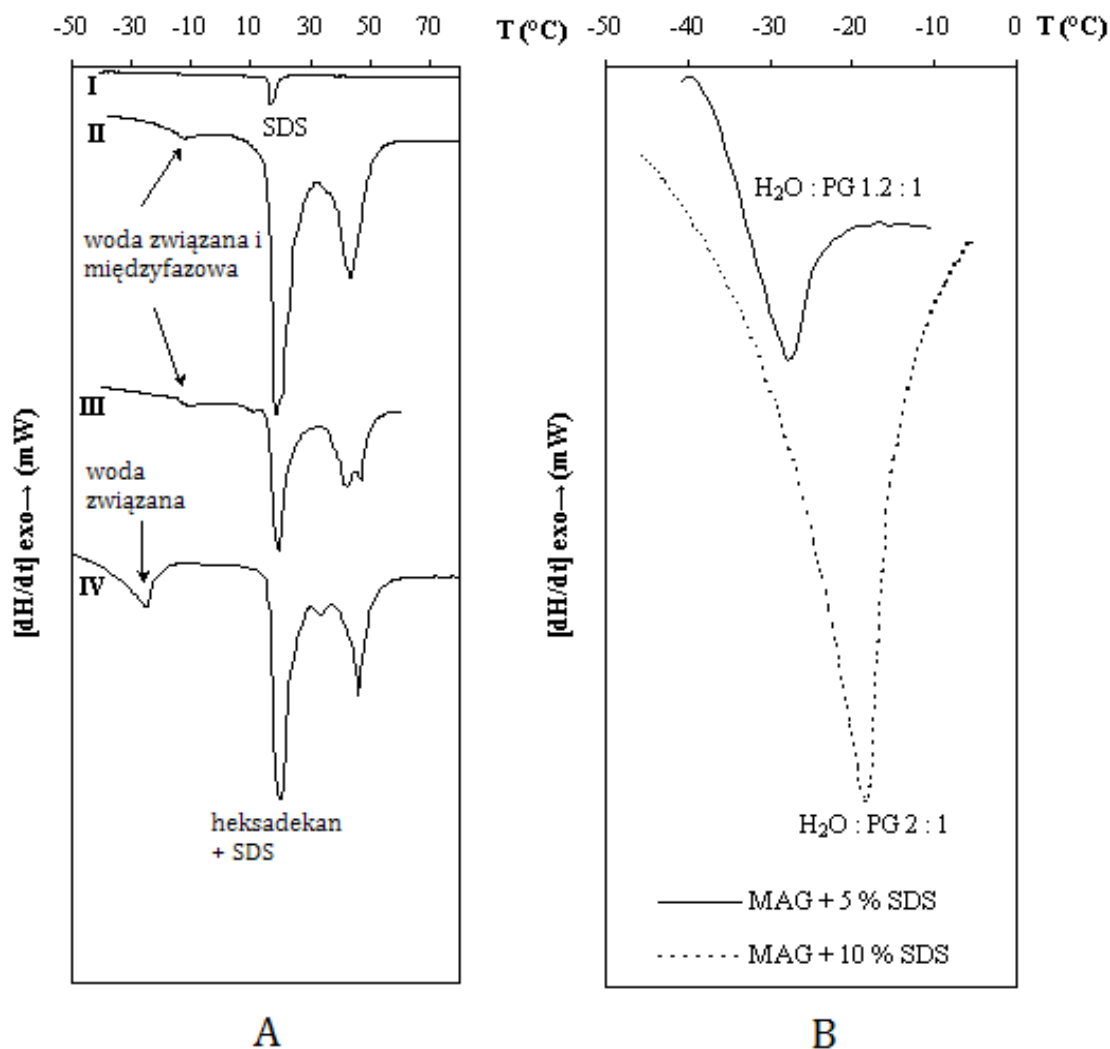
Zmiany przewodnictwa w ME zostały po raz pierwszy zinterpretowane przez Lagues [129], który za wynik łączenia się kropli fazy wewnętrznej przyjął efekt występowania ruchów Browna. Lang i współautorzy [130] stwierdzili, że

wyjaśnieniem zjawiska zmiany struktury ME mogą być "lepkie" zderzenia kropeł (ang. "sticky" collisions). Odpowiada to procesowi, w którym w szybkim czasie następuje tworzenie znacznej ilości klasterów (agregatów) kropeł fazy wodnej. W tych warunkach, tj. łączenia, a następnie ponownego zdyspergowania, może następować „przemieszczanie się” jonów z jednej kropli do drugiej albo ich przeniesienie do niepolarniej fazy w wyniku następującego mechanizmu: "przejściowe połączenie - wymiana masy – rozszczepienie" [131,132].

Struktury fazy wodnej obecnej w otrzymanych ME zbadano za pomocą metody DSC. Na Rys. 33A przedstawiono termogramy dla mikroemulsji utworzonych z udziałem różnych ilości SDS i zawierających maksymalne stężenia wody. Temperatura topnienia czystego SDS wyniosła +16,7 °C (Rys. 33A I). Natomiast termiczna analiza mikroemulsji zawierających SDS wskazuje, że w izotropowym układzie zakres temperatur topnienia anionowego surfaktantu pokrywa się z temperaturą topnienia fazy olejowej (od + 17,9 do + 19,9 °C). Dlatego na termogramie widoczny jest jeden wspólny pik dla SDS i heksadekanu. Piki pojawiające się w temperaturach: od + 30 do + 70 °C, reprezentują topnienie MAG. Na termogramach mikroemulsji zawierających 2,5 i 5 %wag. SDS, obserwuje się występowanie pików w temperaturach poniżej 0°C (odpowiednio: -12 °C i -11 °C) charakterystycznych dla wody w formie międzyfazowej i związanej (Rys. 33A II, III). Zwiększenie zawartości SDS do 10 %wag. powoduje, że na krzywej analizy termicznej pojawia się nowy pik w temperaturze -25 °C, który przypisano wodzie w stanie związanym.

Jak już wcześniej wspomniano, obecny w układach GP może wpływać na przesunięcie zakresu temperatur zamarzania wody w ME. Analizie termicznej poddano zatem roztwory H₂O-GP, o stosunkach wagowych identycznym jak w badanych z ich udziałem mikroemulsjach, czyli H₂O:GP równym 1,2:1 w układzie zawierającym 2,5 i 5 %wag. SDS oraz H₂O:GP równym 2:1 w układzie powstałym przy udziale 10 %wag. anionowego surfaktantu (Rys. 33B). Wyniki badań potwierdziły, że temperatura topnienia wody, która w badanym układzie jest silnie związana z cząsteczkami polioliu, została obniżona do wartości -27 °C w roztworze zawierającym ok. 80% GP (Rys. 33B; H₂O:PG 1,2:1) oraz do wartości -18,5 °C w roztworze zawierającym 50% GP (Rys. 33B; H₂O:PG 2:1). Uwzględniając powyższe, nie można z całą pewnością stwierdzić, że wolna woda nie jest obecna w tych układach. Dlatego,

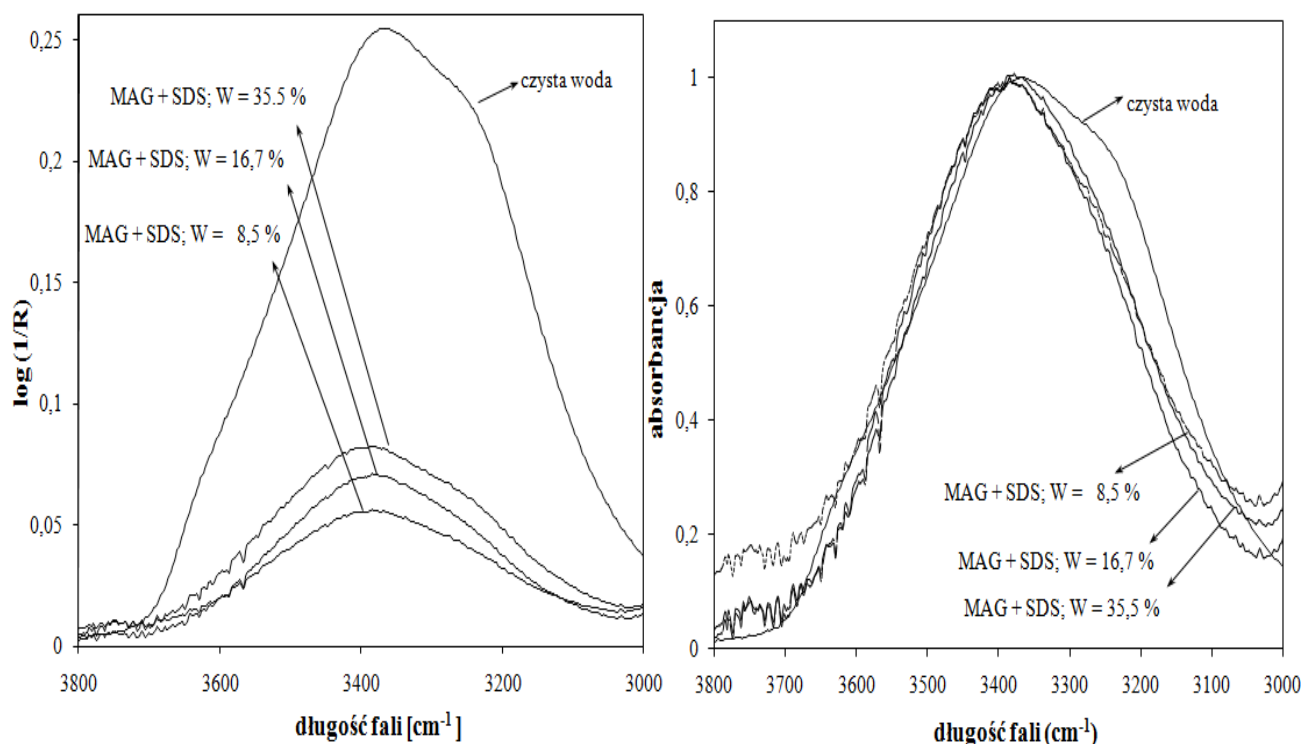
aby przedstawić pełną charakterystykę struktur fazy wodnej w otrzymanych ME zastosowano metodę spektroskopii FT-IR.



Rys. 33. Termogramy A) I) SDS; układów heksadekan / MAG : SDS / GP / woda, gdzie stosunek wagowy MAG : SDS wynosił: II) 97,5 : 2,5 III) 95 : 5 IV) 90 : 10; B) analiza termiczna roztworów woda – glikol propylenowy, w których stosunek wagowy składników odpowiada proporcji w tworzonych z ich udziałem ME. Analizie poddano układy zawierające maksymalne ilości fazy wodnej.

Rys. 34 przedstawia wybrane widma układów: heksadekan / MAG : SDS (90:10) / PG / woda w zależności od zawartości fazy wodnej oraz widmo znormalizowane (w odniesieniu do wysokości pików), z zakresu długości fali 2600 – 4400 cm^{-1} . Dla porównania zbadano również absorbancję czystej wody w temperaturze 60 °C. Jak wynika z przedstawionych krzywych, (dla pozostałych układów, czyli zawierających

2,5 i 5 %wag. SDS otrzymano identyczne wyniki, dlatego nie zostały one umieszczone na rysunku) niezależnie od ilości wody, zarówno faza wodna w ME jak i czysta woda charakteryzują się absorbancją w identycznym zakresie długości fal. Otrzymane wyniki wskazują, że woda w formie wolnej (niezwiązanej) jest również obecna w badanych mikroemulsjach.

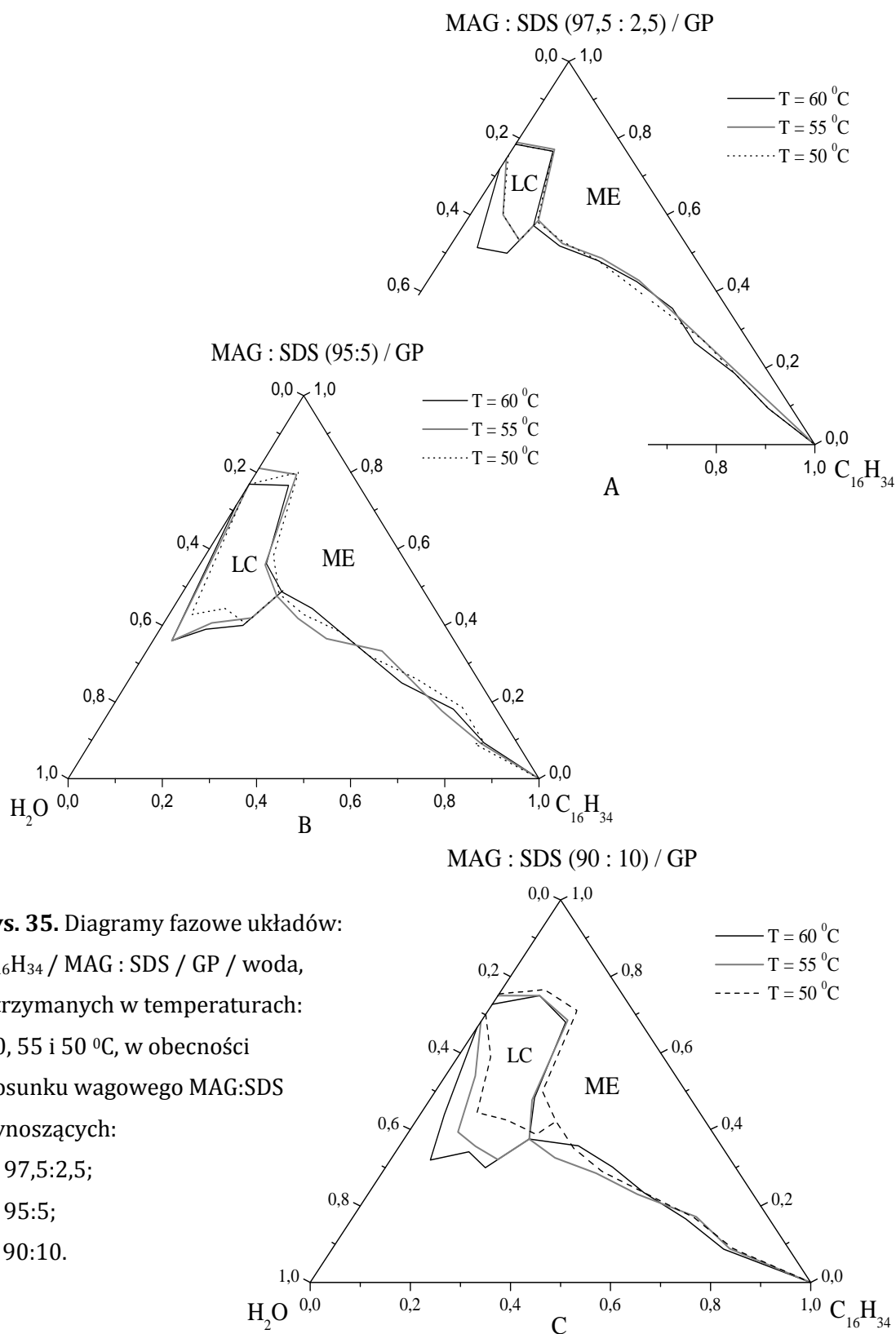


Rys. 34. A) Widmo FT-IR oraz B) znormalizowane widmo czystej wody oraz układów: heksadekan/MAG:SDS (90:10)/GP/woda, przy udziale różnych zawartości fazy wodnej (W).

5.2.2. Wpływ temperatury na tworzenie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu

Zbadano również możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą MAG:SDS w temperaturach niższych niż 60 °C, tj.: 55 i 50 °C.

Jak widać z danych zamieszczonych na Rys. 35 A,B,C, temperatura tworzenia układów z udziałem od 2,5 do 10 %wag. SDS nie wpływa znacząco na zakres występowania ME na diagramach fazowych.



Rys. 35. Diagramy fazowe układów:

C₁₆H₃₄ / MAG : SDS / GP / woda,

otrzymanych w temperaturach:

60, 55 i 50 °C, w obecności

stosunku wagowego MAG:SDS

wynoszących:

A) 97,5:2,5;

B) 95:5;

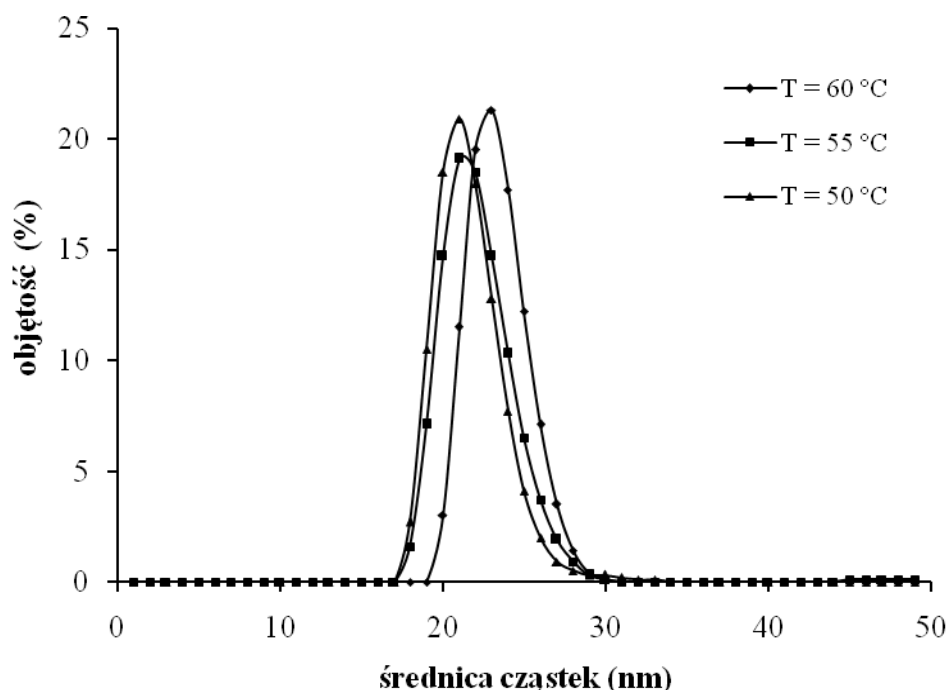
C) 90:10.

W temperaturach 60 i 55 °C otrzymano bardzo zbliżone lub identyczne wartości stopnia solubilizacji fazy wodnej. Różnice natomiast wykazują powierzchnie regionów odpowiadających na diagramie występowaniu LC. Skład ME charakteryzujących się największą solubilizacją fazy wodnej, w zależności od zawartości SDS oraz temperatury tworzenia poszczególnych układów, przedstawia tab. 7.

Tabela 7. Skład układów zawierających maksymalne ilości fazy wodnej w zależności od stężenia SDS i temperatury ich tworzenia

T [°C]	Zawartość [%]		
	C ₁₆ H ₃₄	MAG:SDS / PG 1 / 1	H ₂ O
MAG : SDS (97,5 : 2,5)			
60	14,3	57,1	28,6
55	14,7	58,5	26,8
50	14,5	58,2	27,3
MAG : SDS (95 : 5)			
60	21,0	48,8	30,2
55	20,5	47,7	31,8
50	20,7	48,3	31,0
MAG : SDS (90 : 10)			
60	25,0	37,5	37,5
55	25,0	37,5	37,5
50	28,1	42,1	29,8

Zbadano również wpływ temperatury na wielkość kropeł mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG i anionowego surfaktantu. W układach powstałych przy użyciu MAG + SDS nie obserwowano znaczącego wpływu temperatury tworzenia układów na ich rozmiar cząstek. Na Rys. 36 przedstawiono przykładowy rozkład wielkości cząstek układów zawierających 10 %wag. SDS, z którego wynika, że niezależnie od temperatury tworzenia mikroemulsji, rozmiar cząstek mieścił się w przedziale od ok. 20 do ok. 30 nm.



Rys. 36. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG + 10% SDS.

5.2.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsji stabilizowanej za pomocą mieszaniny MAG : SDS

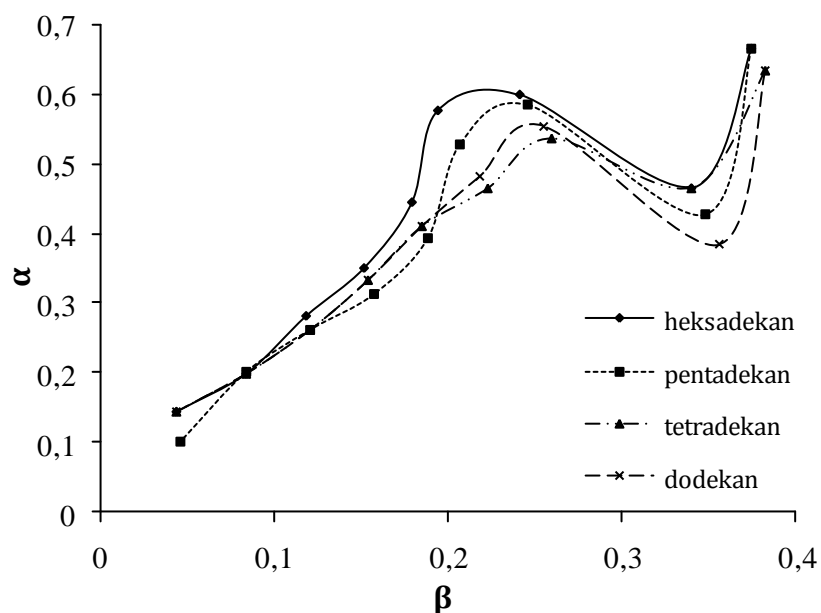
Zbadano wpływ długości łańcucha węglowodorowego fazy olejowej (węglowodory C₁₂, C₁₄, C₁₅, C₁₆) na możliwość tworzenia oraz solubilizację fazy wodnej w układach: węglowodór (faza olejowa) / MAG : SDS / GP / woda.

Z danych prezentowanych na diagramach fazowych (Rys. 37) wynika, że największy obszar występowania ME stabilizowanych za pomocą MAG i SDS otrzymano przy użyciu heksadekanu do ich tworzenia. W przypadku układów zawierających 2,5 i 5 %wag. dodatku anionowego surfaktantu obserwowano identyczny, maksymalny stopień solubilizacji fazy wodnej, niezależnie od stosowanej fazy olejowej. Dane zawarte w tabeli 8 wskazują, że do układu stabilizowanego za pomocą MAG + 10% SDS możliwe było wprowadzenie największej ilości fazy wodnej przy zastosowaniu heksadekanu jako fazy olejowej.

Tabela 8. Skład ilościowy układów: olej / MAG : SDS (90:10) / GP / woda, charakteryzujących się maksymalną solubilizacją fazy wodnej

Faza olejowa	Zawartość [%]		
	H ₂ O	MAG	SDS
C ₁₆ H ₃₄	35,5	17,4	1,9
C ₁₅ H ₃₂	31,0	18,6	2,1
C ₁₄ H ₃₀	25,9	20,0	2,2
C ₁₂ H ₂₆	27,2	19,6	2,2

Wpływ stężenia mieszaniny surfaktantów, tj.: MAG:SDS 90:10 (przy udziale której otrzymywano największe zawartości wody w ME) na solubilizację w obecności różnych węglowodorów alifatycznych przedstawiono w postaci zależności α - β (rozdz. 5.1.3) (Rys. 38). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, analogicznie jak w przypadku ME stabilizowanych jedynie za pomocą MAG, że w układach zawierających heksadekan możliwe jest uzyskanie najwyższego stopnia solubilizacji wody, przy udziale najniższego stężenia mieszaniny surfaktantów, w porównaniu do ME otrzymanych z wykorzystaniem dodekanu i tetradekanu.

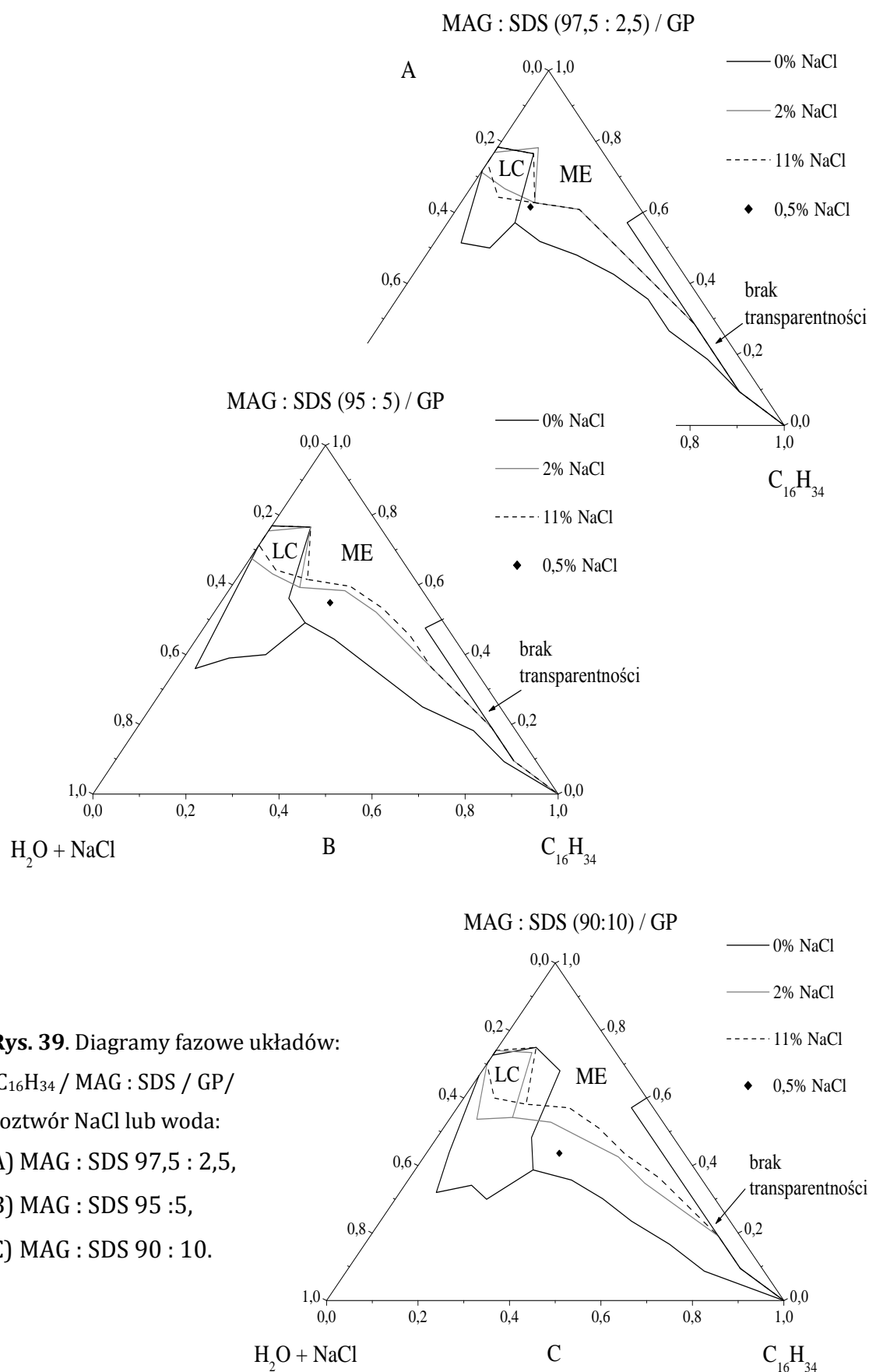
**Rys. 38.** Wpływ długości łańcucha węglowodorowego fazy olejowej na zależność α - β dla układów: węglowódor/MAG:SDS (90:10)/GP/woda.

Część powyższych wyników badań, dotyczących wpływu dodecylosiarczanu sodu na otrzymywanie i przemiany fazowe układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli, zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Surfactant and Detergents* [133].

5.2.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszanki MAG:SDS

Zbadano również wpływ NaCl na zawartość fazy wodnej w układach mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli i anionowego surfaktantu (SDS). Układy zawierające czyste MAG (Rys. 23) nie wykazywały znaczących zmian w wielkości obszaru występowania ME na diagramie fazowym wraz ze zmianą stosowanego stężenia elektrolitu. Dlatego do tworzenia układów zawierających mieszaninę ZPC wykorzystano fazę wodną w postaci 2 oraz 11% roztworu chlorku sodu. Dzięki czemu określony zostanie wpływ najniższego i najwyższego stosowanego stężenia NaCl na tworzenie i występowanie ME na diagramie fazowym. Układy wcześniej utworzone przy użyciu czystej wody i charakteryzujące się największą zdolnością do solubilizacji, otrzymano również z dodatkiem roztworu soli o stężeniu 0,5%. Wyniki porównano z danymi otrzymanymi dla układów nie zawierających dodatku elektrolitu.

Po zastosowaniu dodatkowego, jonowego związku powierzchniowo czynnego do otrzymywania ME z udziałem NaCl można dostrzec, że elektrolit ma dużo większy wpływ na tworzenie tych układów w porównaniu do ME stabilizowane jedynie za pomocą MAG. Zgodnie z krzywymi przedstawionymi na diagramach fazowych na Rys. 39, w układach, w których wodę zastąpiono roztworem elektrolitu zauważono znaczny spadek zakresu występowania LC, a niekiedy część tego obszaru została zastąpiona obszarem mikroemulsyjnym. Obserwowano również znaczne zmniejszenie obszaru występowania ME zawierających NaCl, przy czym stężenie zastosowanego roztworu elektrolitu nie wpłynęło na skład ilościowy tylko ME utworzonych przy udziale 2,5 %wag. SDS (krzywe na wykresie nakładają się na siebie) (Rys. 39A).



Rys. 39. Diagramy fazowe układów:

C₁₆H₃₄ / MAG : SDS / GP /

roztwór NaCl lub woda:

A) MAG : SDS 97,5 : 2,5,

B) MAG : SDS 95 : 5,

C) MAG : SDS 90 : 10.

W układach zawierających 5 i 10 %wag. anionowego ZPC, wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu następowało kolejne zmniejszenie zakresu występowania mikroemulsji.

Największą zdolność do solubilizacji, jaką wykazywały poszczególne układy przedstawia tabela 9. Analizując otrzymane dane można stwierdzić wyraźne zmniejszenie ilości zsolubilizowanej fazy wewnętrznej, wraz ze zwiększaniem stężenia elektrolitu w układach, w porównaniu do ME utworzonych bez dodatku NaCl.

Tabela 9. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej, w zależności od ilości SDS oraz stosowanego stężenia NaCl

Stężenie NaCl [%]	Przewodnictwo właściwe fazy wodnej [mS/cm]	Zawartość poszczególnych składników w ME [%]			Przewodnictwo właściwe ME [mS/cm]
		H ₂ O	C ₁₆ H ₃₄	MAG:SDS /GP 1/1	
MAG : SDS 97,5 : 2,5					
0	0,00478	28,6	14,3	57,1	0,090
2	6,39	21,6	15,7	62,7	0,416
11	17,72	21,6	15,7	62,7	1,832
MAG : SDS 95 : 5					
0	0,00478	29,8	21,1	49,1	0,156
2	6,39	25,9	14,8	59,3	0,399
11	17,72	23,1	15,4	61,5	1,973
MAG : SDS 90 : 10					
0	0,00478	35,5	25,8	38,7	0,240
2	6,39	32,2	13,6	54,2	0,651
11	17,72	27,3	14,5	58,2	2,57

Pojedyncze punkty naniesione na poszczególnych diagramach fazowych wskazują skład mikroemulsji otrzymanych przy udziale 0,5% roztworu soli. Wybrano tylko te układy, które wcześniej analizowane, charakteryzowały się najwyższą solubilizacją wody (bez NaCl). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że

nawet niewielki dodatek elektrolitu (0,5%) wpływa na pogorszenie możliwości wprowadzania fazy wodnej do badanych układów. Stosując powyższe stężenie soli otrzymano mniejsze o 6, 8 i 10,5% zawartości fazy wodnej, w porównaniu do układów nie zawierających NaCl i stabilizowanych za pomocą kolejno 2,5; 5 i 10 %wag. SDS.

5.3. Aktywność międzyfazowa monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu na granicy faz heksadekan/woda

Warunkiem koniecznym do otrzymania ME jest osiągnięcie przez układ bardzo niskiego napięcia międzyfazowego. Aby wnioskować o przemianach fazowych badanych układów mikroemulsyjnych korzystne jest zatem dokonanie oceny aktywności międzyfazowej stosowanych surfaktantów na granicach faz. Zgodnie z powyższym zbadano aktywności monoacylogliceroli oraz ich kompozycji z dodecylosiarczanem sodu na granicy faz heksadekan/woda (stosowanych do otrzymywania wyżej opisanych ME), w temperaturze 50 °C. Kompozycja MAG : SDS stanowiła mieszaninę zawierającą identyczne stosunki wagowe obu surfaktantów jak w przypadku tworzenia z ich udziałem układów mikroemulsyjnych. Temperatura pomiaru została wybrana na podstawie wyników opisanych powyżej. Stwierdzono bowiem, że w temp. 50 °C mikroemulsje stabilizowane za pomocą MAG i SDS charakteryzowały się taką samą lub zbliżoną wartością maksymalnej solubilizacji fazy wodnej, jak w temperaturach wyższych. Ponadto, w wybranej temperaturze minimalizuje się efekt parowania wody podczas pomiaru. W stosowanych warunkach wartość napięcia międzyfazowego na granicy faz heksadekan/woda wynosiła: $\gamma_0 = 40,2 \pm 0,2$ mN/m.

Wyznaczone eksperymentalnie wartości napięć międzyfazowych na granicy faz heksadekan/woda posłużą do wyznaczenia parametrów adsorpcji i micelizacji, pozwalających ocenić aktywność międzyfazową badanych związków powierzchniowo czynnych [134,135].

Proces adsorpcji opisują następujące parametry:

- Γ_{\max} - maksymalny nadmiar powierzchniowy [mol/m²], wyznaczony graficznie z równania izotermy Gibbsa:

$$\Gamma_{\max} = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta\gamma}{\delta c} \right)_{T,p} \quad (12)$$

Jest to podstawowe równanie opisujące adsorpcję surfaktantów, które umożliwia określenie nadmiaru powierzchniowego ZPC w zależności od jego stężenia w roztworze. Jeżeli:

- $(\delta\gamma/\delta c) < 0$, to uprzywilejowanym procesem jest gromadzenie się molekuł ZPC tuż przy powierzchni podziału faz. Wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej maleje wartość napięcia międzyfazowego, a nadmiar powierzchniowy przyjmuje wartość dodatnią,
 - $(\delta\gamma/\delta c) > 0$, to substancja rozpuszczona usuwana jest z obszaru międzyfazowego i wciągana w głąb fazy. Nadmiar powierzchniowy w tym przypadku przyjmuje wartość ujemną.
- A_{\min} - minimalna powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę ZPC przy maksymalnym wypełnieniu powierzchni [nm^2]:

$$A_{\min} = \frac{10^{18}}{N_A \cdot \Gamma_{\max}} \quad (13)$$

- pC_{30} - ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia surfaktantu potrzebnego do obniżenia napięcia międzyfazowego o 30 mN/m (parametr określający sprawność obniżania napięcia międzyfazowego przez dany surfaktant).

Proces micelizacji opisują:

- cmc - krytyczne stężenie micelizacji [mol/dm^3], czyli stężenie, przy którym cząsteczki związku powierzchniowo czynnego tworzą monowarstwę o maksymalnym upakowaniu. Równocześnie w roztworze tworzą się agregaty cząsteczek surfaktantu, czyli micide. cmc jest często wyznaczone jako stężenie ZPC w punkcie przecięcia się dwóch linii wykresu $\gamma = f(\log c)$,
- γ_{cmc} - napięcie międzyfazowe w punkcie krytycznego stężenia micelizacji [mN/m],
- Π_{cmc} - ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant przy stężeniu równym cmc [mN/m]:

$$\Pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc} \quad (14)$$

Według Rosena i Murphy'ego [134,135], zależność między procesem adsorpcji i micelizacji dobrze opisuje iloraz cmc/C_{30} . Śledząc zmianę wartości tego stosunku (po wprowadzeniu do układu nowego surfaktantu), zaobserwowano następujące prawidłowości:

- a) jeżeli w układzie, w którym zachodzi jednocześnie adsorpcja i micelizacja, po wprowadzeniu dodatkowego związku, iloraz cmc/C_{30} wzrasta oznacza, że adsorpcja molekuł amfifilowych na granicy faz jest procesem uprzywilejowanym, a micelizacja w roztworze ulega spowolnieniu,
- b) jeżeli w opisanych powyżej warunkach stosunek cmc/C_{30} maleje, to proces adsorpcji jest hamowany, a dominującym staje się micelizacja.

Procesy adsorpcji i micelizacji mogą być także określone ilościowo, poprzez **parametry termodynamiczne** (ΔG°_{mic} , ΔG°_{ads}). W celu porównania standardowych zmian entalpii swobodnych zachodzących procesów, można posłużyć się poniższymi zależnościami [135,136]:

- ΔG°_{mic} - standardowa zmiana entalpii swobodnej micelizacji [kJ/mol]:

$$\Delta G^{\circ}_{mic} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{cmc}{\omega}\right) \quad (15)$$

- ΔG°_{ads} - standardowa zmiana entalpii swobodnej adsorpcji [kJ/mol]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{cmc}{\omega}\right) - \Pi_{cmc} \cdot A_{min} \cdot 10^{-26} \cdot N_A \quad (16)$$

lub

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_{30}}{\omega}\right) - 30 \left[\frac{mN}{m} \right] \cdot A_{min} \cdot 10^{-26} \cdot N_A \quad (17)$$

W układach rzeczywistych częściej stosuje się mieszaninę związków powierzchniowo czynnych niż indywidualne surfaktanty. Molekuły w mieszaninie mogą charakteryzować się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi, np. właściwościami hydrofilowo – lipofilowym, innym powinowactwem do warstwy adsorpcyjnej, różnym oddziaływaniem względem siebie. W zależności od morfologii związków powierzchniowo czynnych i ich stężenia obserwuje się efekt poprawy lub

pogorszenia właściwości powierzchniowych ich mieszaniny, w porównaniu do właściwości indywidualnych związków (wskutek synergizmu bądź antagonizmu). W celu określenia stopnia oddziaływań między molekułami różnych surfaktantów wprowadzono następujące parametry [137]:

- β_{LL}^{σ} - parametr oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy surfaktantami w mieszanej monowarstwie:

$$\beta_{LL}^{\sigma} = \frac{\ln\left(\frac{C_1}{C_1^0 \cdot X_1}\right)}{(1 - X_1)^2} \quad (18)$$

- β_{LL}^M - parametr oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy surfaktantami w mieszanej miceli:

$$\beta_{LL}^M = \frac{\ln\left(\frac{cmc_1}{cmc_1^0 \cdot X_1^M}\right)}{(1 - X_1^M)^2} \quad (19)$$

W celu obliczenia parametru β_{LL}^{σ} konieczne jest wyznaczenie ułamka molowego X_1 zaadsorbowanego związku w mieszanej warstwie adsorpcyjnej z zależności:

$$\frac{X_1^2 \cdot \ln\left(\frac{C_1}{C_1^0 \cdot X_1}\right)}{(1 - X_1)^2 \cdot \ln\left(\frac{C_2}{C_2^0 \cdot (1 - X_1)}\right)} = 1 \quad (20)$$

Do wyznaczenia wartości parametru β_{LL}^M , ułamek molowy X_1^M oblicza się z równania:

$$\frac{(X_1^M)^2 \cdot \ln\left(\frac{cmc_1}{cmc_1^0 \cdot X_1^M}\right)}{(1 - X_1^M)^2 \cdot \ln\left(\frac{cmc_2}{cmc_2^0 \cdot (1 - X_1^M)}\right)} = 1 \quad (21)$$

Według Rosena, ujemna lub dodatnia wartość parametru β_{LL} określa charakter oddziaływań między zaadsorbowanymi na granicy faz lub w głębi roztworu surfaktantami. Wartość ujemna charakterystyczna jest dla oddziaływań przyciągających, a wartość dodatnia dla odpychających [137].

Za pomocą parametrów oddziaływań β_{LL}^σ i β_{LL}^M można określić:

1. Sprawność obniżania napięcia międzyfazowego przez mieszaninę surfaktantów w układzie ciecz/ciecz. Jest to całkowite stężenie związków powierzchniowo czynnych, potrzebne do obniżenia początkowej wartości tego napięcia. Synergizm w badanym układzie występuje wtedy, gdy mieszanina surfaktantów zdolna jest obniżyć wartość początkowego napięcia międzyfazowego do wartości niższej, od tej uzyskanej przy zastosowaniu pojedynczego związku. Warunkiem koniecznym wystąpienia synergizmu jest spełnienie zależności [137]:

$$\bullet \beta_{LL}^\sigma < 0, \quad (22)$$

$$\bullet \left| \ln\left(\frac{C_1^0}{C_2^0}\right) \right| < |\beta_{LL}^\sigma| \quad (23)$$

2. Zdolność tworzenia micel mieszanych. W układzie zawierającym dwa surfaktanty, synergizm w tworzeniu micel mieszanych ma miejsce, gdy krytyczne stężenie tworzenia miceli mieszaniny związków jest niższe niż krytyczne stężenie micelizacji pojedynczych ZPC, wchodzących w skład tej mieszaniny (na tej samej granicy faz). W celu zaistnienia tego rodzaju synergizmu konieczne jest spełnienie zależności [137]:

$$\bullet \beta_{LL}^M < 0, \quad (24)$$

$$\bullet \left| \ln \left(\frac{cmc_1}{cmc_2} \right) \right| < |\beta_{LL}^M| \quad (25)$$

3. Efektywność obniżania napięcia międzyfazowego układu dwuskładnikowego. Określa się jako obniżenie wartości tego napięcia dla krytycznego stężenia tworzenia miceli. Synergizm zachodzi wtedy, gdy przy stężeniu równym cmc dla mieszaniny, wartość napięcia międzyfazowego jest niższa od tej osiągniętej przez układ z pojedynczym surfaktantem. O efektywności obniżania napięcia międzyfazowego świadczy spełnienie poniższych zależności [137]:

$$\bullet \beta_{LL}^\sigma < 0, \\ \bullet \beta_{LL}^\sigma - \beta_{LL}^M < 0, \quad (26)$$

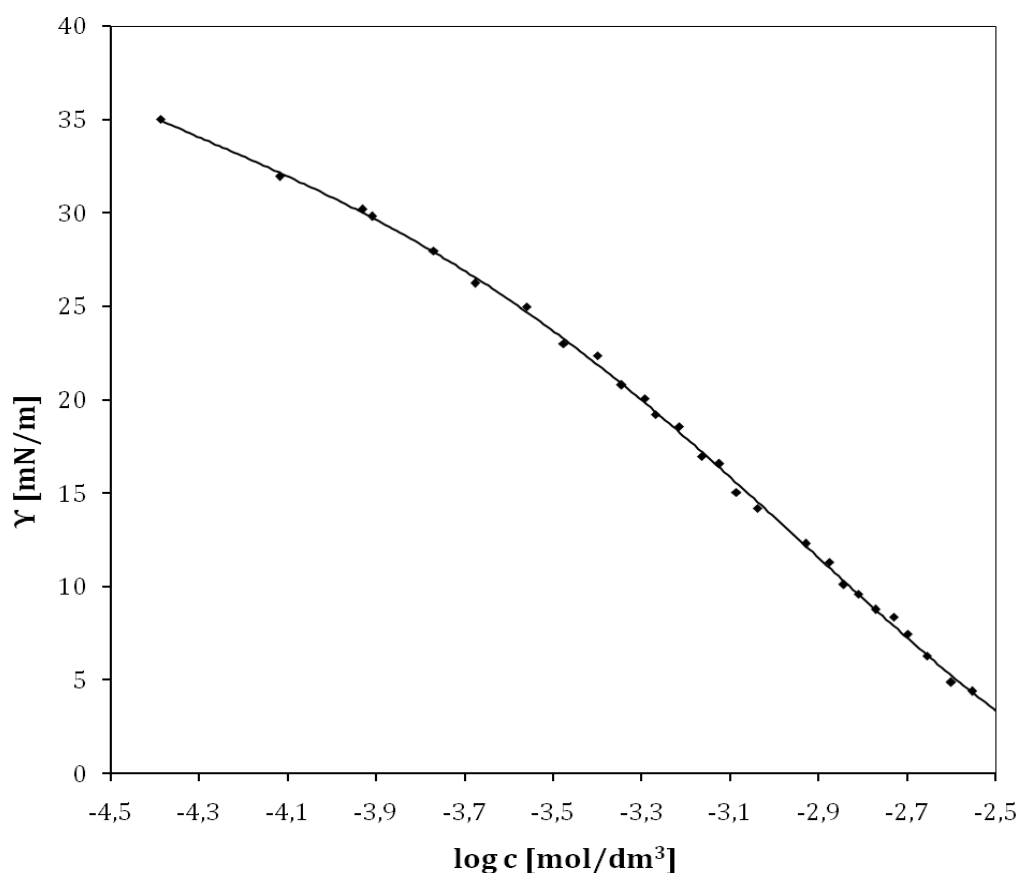
$$\bullet \left| \frac{\gamma_{cmc_1^0} - \gamma_{cmc_2^0}}{S} \right| < |\beta_{LL}^\sigma - \beta_{LL}^M| \quad (27)$$

,gdzie: S – współczynnik nachylenia krzywej $\gamma = f(\log c)$ dla indywidualnego surfaktantu posiadającego wyższą wartość napięcia międzyfazowego przy cmc.

5.3.1. Aktywność międzyfazowa monoacylogliceroli na granicy faz heksadekan/woda

Określenie wpływu stężenia monoacylogliceroli na zmianę napięcia międzyfazowego układów polegało na sporządzeniu roztworów MAG w heksadekanie w zakresie stężeń od $0,41 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ do $28 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i wyznaczeniu wartości napięć międzyfazowych. Stężenie maksymalne to najwyższa wartość stężenia roztworu surfaktantu, którą udało się uzyskać lub dla której możliwe było zmierzenie napięcia międzyfazowego przez stosowany aparat. Dla badanych stężeń surfaktantów wykonywano każdorazowo po 3 pomiary napięcia międzyfazowego. Wartości napięć wskazane przez tensjometr, skorygowano a następnie uśredniono. Wyniki pomiarów przedstawia izoterma adsorpcji na Rys. 40.

Dla badanego zakresu stężeń wartość napięcia międzyfazowego obniżyła się z 35 mN/m ($\Delta\gamma = 5,2$ mN/m) do 4,4 mN/m ($\Delta\gamma = 35,8$ mN/m). Z przebiegu izotermy adsorpcji (Rys. 40) wynika, że funkcja nie osiąga plateau, nie zachodzi micelizacja, zatem nie możliwe jest określenie cmc dla podanego zakresu stężeń i otrzymanych napięć międzyfazowych. Można sądzić, że w badanych warunkach nie otrzymuje się zatem całkowicie zapełnionej monowarstwy adsorpcyjnej. Z tego wynika, że cząsteczki MAG bardzo chętnie adsorbują się na granicy międzyfazowej heksadekan/woda, nawet przy dużych stężeniach surfaktantu.



Rys. 40. Zależność $\gamma = f(\log c)$ dla układu: heksadekan/woda/MAG; c – stężenie surfaktantu.

Tabela 10. Wybrane właściwości MAG na granicy faz heksadekan/woda

<i>Parametry adsorpcji</i>				<i>Parametry termodynamiczne</i>
$\Gamma_{\max} 10^6$ [mol/m ²]	A_{\min} [nm ²]	$C_{30} \times 10^4$ [mol/dm ³]	pC_{30}	ΔG^0_{ads} [kJ/mol]
7,42	0,224	14,75	2,83	-28,38

We wszystkich przypadkach, gdzie nie uzyskiwano maksymalnego zapełnienia monowarstwy adsorpcyjnej, parametry Γ_{\max} i A_{\min} wyznaczano dla badanego zakresu stężeń MAG. Należy zaznaczyć, że zastosowana metoda pomiaru nie pozwalała na zbadanie bardzo małych napięć międzyfazowych.

Z badań przeprowadzonych przez Szela [68] wynika, że w badanym zakresie stężeń, czyste MAG C18:0 ulegają micelizacji w układzie olej parafinowy/woda a ich krytyczne stężenie micelizacji wynosi $2,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Zourab i Miller [138] zbadali napięcia międzyfazowe układu zawierającego m.in. heksadekan, w funkcji stężenia niejonowego surfaktantu, tj. poli(6)oksyetylenowanego alkoholu laurylowego. Stwierdzono, że w punkcie cmc wartość napięcia międzyfazowego wynosiła $\ll 0,1 \text{ mN/m}$, która to wartość umożliwia otrzymanie mikroemulsji przy udziale tego surfaktantu. Można zatem przypuszczać, że dla badanych układów zawierających MAG, otrzymano by porównywalną, bardzo niską wartości (ponieważ otrzymano z ich udziałem układy ME), pomimo że oksyetylenowany alkohol laurylowy i monoacyloglicerole różnią się, m.in. właściwościami hydrofilowo – lipofilowymi oraz innym powinowactwem do granicy międzyfazowej.

5.3.2. Aktywność międzyfazowa mieszaniny monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu na granicy faz heksadekan/woda

Określono wpływ stężenia dodecylosiarczanu sodu na zmiany napięcia międzyfazowego układów zawierających monoacyloglicerole. Wartości napięć międzyfazowych dla tych układów wyznaczono poprzez sporządzenie roztworów wodnych SDS i roztworów MAG w heksadekanie, w odpowiednich zakresach stężeń surfaktantów oraz stosunkach wagowych MAG : SDS, identycznych do tych, które stosowano podczas otrzymywania z ich udziałem ME. Dla porównania, zbadano również wartości napięć międzyfazowych dla dodecylosiarczanu sodu na granicy faz heksadekan/woda, stosując roztwory wodne SDS o stężeniu C od $0,485 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ do $14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Zmiany napięcia międzyfazowego w zależności od stężenia SDS

Lp.	c_2^0 [g/dm ³]	$C_2^0 \times 10^4$ [mol/dm ³]	$\log C_2^0$	$\gamma_{\text{śr.}}$ [mN/m]
1.	0,014	0,49	-4,314	31,9
2.	0,029	1,01	-3,998	29,7
3.	0,046	1,60	-3,797	28,5
4.	0,096	3,33	-3,478	26,8
5.	0,164	5,69	-3,245	25,7
6.	0,192	6,66	-3,177	25,6
7.	0,196	6,80	-3,168	25,4
8.	0,200	6,94	3,159	25,5
9.	0,206	7,14	-3,146	25,5
10.	0,210	7,28	-3,138	21,1
11.	0,220	7,63	-3,118	21,2
12.	0,226	7,84	-3,106	21,1
13.	0,244	8,46	-3,073	21,2
14.	0,302	10,47	-2,980	21,3
15.	0,404	14,01	-2,854	21,3

Dla badanego zakresu stężeń SDS, napięcie międzyfazowe obniżyło się z wartości 31,9 mN/m ($\Delta\gamma = 8,3$ mN/m) do 21,1 mN/m ($\Delta\gamma = 19,1$ mN/m). Stężenie odpowiadające cmc, wyznaczone metodą graficzną, wynosiło $7,28 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Przed osiągnięciem przez funkcję plateau, następuje nagły spadek napięcia międzyfazowego o 4,4 mN/m. Taki gwałtowny spadek napięcia świadczy zwykle o obecności zanieczyszczeń lub innych aktywnych powierzchniowo związków w danym produkcie. Do powyższych badań stosowano czysty SDS (wg producenta czystość wynosi ≥ 99 %) i nie analizowano jego składu. Należy podkreślić, że pomiary przeprowadzono dla tego samego dodecylosiarczanu sodu, który wykorzystywano do sporządzania mikroemulsji. Preparat nie był dodatkowo oczyszczany.

Porównując układy zawierające indywidualne surfaktanty, tj. opisany uprzednio MAG (rozdz. 5.3.1.) oraz SDS, poniżej stężenia $1,58 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, niższe wartości γ uzyskiwano dla układu zawierającego SDS. Ponadto stwierdzono, że dla stężenia surfaktantów $> 7,28 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, w układzie zawierającym MAG zachodziła adsorpcja molekuł na granicy faz, a w układzie z udziałem SDS uprzywilejowanym procesem jest micelizacja cząsteczek w fazie wodnej. W badanym

zakresie stężeń, anionowy ZPC silniej adsorbował się na granicy podziału faz w porównaniu do monoacylogliceroli. Świadczyć może o tym ponad dziesięciokrotnie wyższy maksymalny nadmiar powierzchniowy, wynoszący $\Gamma_{\max} = 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ i $\Gamma_{\max} = 79,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ odpowiednio dla układów zawierających MAG i SDS oraz niższa wartość standardowej zmiany entalpii swobodnej ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -28,38 \text{ kJ/mol}$ oraz $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -30,20 \text{ kJ/mol}$, Tabela 10, Tabela 12)

Tabela 12. Parametry opisujące układ heksadekan/woda/SDS

<i>Parametry adsorpcji</i>			
$\Gamma_{\max} \times 10^6$ [mol/m ²]	A_{\min} [nm ²]	$C_{30} \times 10^4$ [mol/dm ³]	pC_{30}
79,07	0,021	—	—
<i>Parametry micelizacji</i>			
$\text{cmc} \times 10^4$ [mol/dm ³]	γ_{cmc} [mN/m]	Π_{cmc} [mN/m]	
7,28	21,1	19	
<i>Parametry termodynamiczne</i>			
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ [kJ/mol]	$\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ [kJ/mol]		
-30,20	-30,20		

Napięcia międzyfazowe dla układów heksadekan/woda zbadano w zakresie następujących stężeń całkowitych mieszanin surfaktantów:

- MAG : SDS 97,5 : 2,5 % wag.; $C_{\text{MAG:SDS}} = 0,589 \cdot 10^{-4} \div 29,426 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
- MAG : SDS 95 : 5 % wag.; $C_{\text{MAG:SDS}} = 0,311 \cdot 10^{-4} \div 29,747 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$;
- MAG : SDS 90 : 10 % wag.; $C_{\text{MAG:SDS}} = 0,418 \cdot 10^{-4} \div 26,367 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

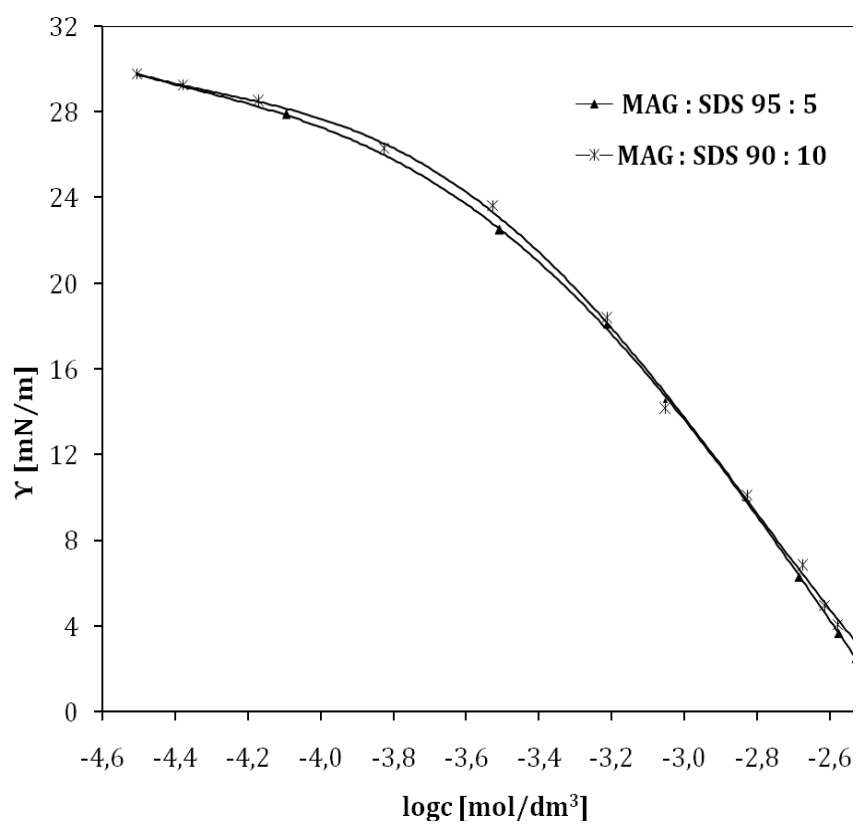
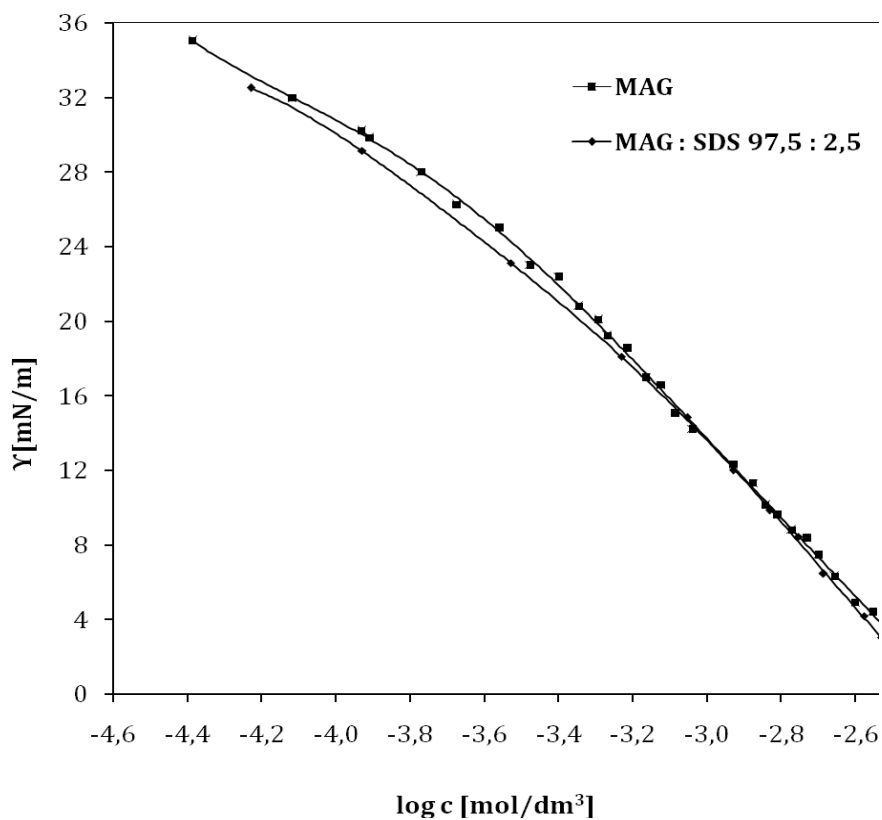
Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji (Rys. 41), natomiast wartości parametrów opisujących poszczególne układy zestawiono w tabeli 13. Na podstawie otrzymanych danych stwierdzono, że stosując mieszaniny monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu otrzymuje się niższe wartości napięć międzyfazowych, w porównaniu do wartości układów zawierających indywidualne surfaktanty, stosując ich analogiczne stężenia. Różnice w wartościach napięć międzyfazowych poszczególnych układów były najbardziej widoczne podczas

stosowania małych całkowitych stężeń surfaktantów, tj. do stężenia $C_{\text{MAG:SDS}} \sim 4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Można zatem wnioskować, że w układach zawierających niskie stężenia całkowite badanych ZPC, to SDS w głównej mierze wpływa na obniżenie wartości napięcia międzyfazowego na granicy faz. Jest to spowodowane wyższą aktywnością powierzchniową tego surfaktantu, w obecności małych stężeń MAG.

W układach zawierających wyższe stężenia całkowite surfaktantów ($C_{\text{MAG:SDS}} > 7,94 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³), rośnie znacząco ilość MAG w ich mieszaninie. Wskutek czego, obserwuje się coraz mniejsze różnice w wartościach napięć międzyfazowych dla poszczególnych układów. W przedziale stężeń całkowitych $C_{\text{MAG:SDS}}$: $7,94 - 8,07 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ uzyskuje się praktycznie taką samą wartość napięcia γ dla wszystkich układów zawierających mieszaniny monoestrów glicerolu, niezależnie od ilości SDS. Należy wnioskować, że w tym przedziale stężeń surfaktantów, SDS nie ma wpływu na obniżanie napięcia międzyfazowego. Dodatkowo, dla mieszanin zawierających 5 i 10 %wag. SDS, nie stwierdzono znaczących zmian w wartości napięć międzyfazowych, w całym zakresie stężeń.

Najniższe wartości napięć międzyfazowych w całym zakresie badanych stężeń surfaktantów obserwowano dla układu zawierającego MAG : SDS 95 : 5 (%wag). Dla tego też układu uzyskano najniższą spośród wszystkich badanych układów (różniących się stosunkiem wag. MAG:SDS) wartość napięcia międzyfazowego równą $\gamma = 2,5$ mN/m ($\Delta\gamma = 37,7$ mN/m) i stężenia $C_{30} = 1,44 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Stąd wniosek, że zwiększanie stężenia dodecylosiarczanu sodu w mieszaninie z monoacyloglicerolami powyżej 5 %wag., nie wpływa na dalsze obniżenie wartości napięć międzyfazowych tych układów na granicy faz heksadekan/woda. Przykładowo, obniżenie napięcia międzyfazowego do 20 mN/m można uzyskać przy stężeniu równym $4,36 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla mieszaniny MAG : SDS 95:5 %wag. i $4,79 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ dla mieszaniny MAG : SDS 90:10 %wag.

Wraz ze zwiększeniem ilości SDS w układach mieszanych wzrasta również adsorpcja cząsteczek amfifilowych na granicy podziału faz. Świadczy o tym chociażby maksymalny nadmiar powierzchniowy rosnący od wartości $7,36 \cdot 10^{-6}$ mol/m² dla układu zawierającego 2,5% SDS, do wartości $1,01 \cdot 10^{-5}$ mol/m² dla układu z 10% dodatkiem SDS oraz malejąca minimalna powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę surfaktantu od wartości 0,224 nm² dla układu z indywidualnymi MAG, do wartości 0,164 nm² dla układu z 10% SDS.



Rys. 41. Zależność $\gamma = f(\log c)$ dla układów: heksadekan/woda/MAG oraz MAG:SDS.

Tabela 13. Porównanie parametrów adsorpcji, micelizacji oraz termodynamicznych układów zawierających MAG, SDS oraz ich mieszaniny

Parametry adsorpcji					
Surfaktanty		$\Gamma_{\max} \times 10^6$ [mol/m ²]	A_{\min} [nm ²]	$C_{30} \times 10^3$ [mol/dm ³]	pC_{30}
MAG		7,42	0,224	1,48	2,83
SDS		79,07	0,021	—	—
MAG:SDS %wag	97,5 : 2,5	7,36	0,220	1,45	2,84
	95 : 5	9,77	0,170	1,44	2,84
	90 : 10	10,13	0,164	1,46	2,84
Parametry micelizacji					
		$cmc \times 10^4$ [mol/dm ³]	Υ_{cmc} [mN/m]	Π_{cmc} [mN/m]	
MAG		—	—	—	
SDS		7,28	21,1	19,0	
MAG:SDS %wag	97,5 : 2,5	—	—	—	
	95 : 5	—	—	—	
	90 : 10	—	—	—	
Parametry termodynamiczne					
		ΔG^0_{ads} [kJ/mol]	ΔG^0_{mic} [kJ/mol]		
MAG		-28,38	—		
SDS		-30,20	-30,20		
MAG:SDS %wag	97,5 : 2,5	-28,39	—		
	95 : 5	-28,32	—		
	90 : 10	-28,28	—		

Obserwuje się zatem coraz większe upakowanie monowarstwy adsorpcyjnej przez cząsteczki ZPC. Należy przypuszczać, że granica międzyfazowa zajmowana jest głównie przez cząsteczki MAG. Wartości standardowych zmian entalpii swobodnych adsorpcji dla wszystkich układów mieszanych były porównywalne i wynosiły od -28,39 do -28,28 kJ/mol (tab. 13).

W celu obliczenia parametru oddziaływań $\beta^{\sigma_{LL}}$ należało odczytać z izoterm adsorpcji stężenia C_{MAG}^0 , C_{SDS}^0 , C_{MAG} , C_{SDS} , przy określonej wartości napięcia międzyfazowego. Najniższa wartość napięcia międzyfazowego, dla którego możliwe było odczytanie powyższych stężeń wynosiła $\Gamma_{cmc} = 21,1$ mN/m. Dla układów zawierających indywidualne surfaktanty, stężenia C_{MAG}^0 i C_{SDS}^0 wynosiły odpowiednio $C_{MAG}^0 = 4,403 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $C_{SDS}^0 = 7,282 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Obliczone wyniki zamieszczono w tabeli 14. Analogicznych parametrów dla miceli mieszanych nie

udało się wyznaczyć, ponieważ te układy w większości nie ulegały procesowi micelizacji.

Tabela 14. Porównanie parametrów współadsorpcji układów zawierających mieszaniny MAG : SDS

MAG : SDS %wag	$\ln(C_{MAG}^0/C_{SDS}^0)$	$C_{MAG} \times 10^4$ [mol/dm ³]	$C_{SDS} \times 10^4$ [mol/dm ³]	$C_{MAG:SDS} \times 10^4$ [mol/dm ³]	X_{MAG}	β_{LL}^σ
97,5 : 2,5	-0,503	3,783	0,115	3,898	0,887	-2,450
95 : 5		3,621	0,226	3,847	0,858	-2,071
90 : 10		3,726	0,490	4,216	0,862	-0,967

Otrzymane wyniki wskazują, że w każdym układzie zawierającym mieszaninę surfaktantów o wartości napięcia 21,1 mN/m, monowarstwę adsorpcyjną tworzą głównie cząsteczki monoacylogliceroli (w 85,8 – 88,7% molowych). Skład monowarstwy nie zmieniał się znacząco wraz ze wzrostem stężenia SDS w układzie. Dotyczy to szczególnie układów zawierających 5 i 10 %wag. SDS (X_{MAG} wynosił odpowiednio 0,858 i 0,862). Największy udział anionowego surfaktantu na granicy międzyfazowej występuje dla układu zawierającego 5 %wag. SDS. Udział ten stanowił 14,2% molowych. Jednakże, obecność cząsteczek obu ZPC w monowarstwie świadczy o ich współadsorpcji na granicy międzyfazowej.

Obliczone parametry oddziaływań międzycząsteczkowych przyjmują wartości ujemne, co świadczy o wzajemnym przyciąganiu się cząsteczek obu surfaktantów w obszarze międzyfazowym. Jednak ta tendencja maleje wraz ze wzrostem stężenia SDS w układzie (parametr β_{LL}^σ rośnie). Może to wskazywać na rosnącą konkurencję pomiędzy cząsteczkami MAG i SDS. Stwierdzono również, że dla wszystkich układów wskutek współadsorpcji cząsteczek amfifilowych zachodzi synergizm w sprawności obniżania napięcia międzyfazowego w badanym zakresie stężeń, ponieważ spełnione są poniższe zależności:

$$\beta_{LL}^\sigma < 0 \quad \text{oraz} \quad \left| \ln \left(\frac{C_1^0}{C_2^0} \right) \right| < |\beta_{LL}^\sigma|$$

5.4. Wpływ niejonowych surfaktantów na otrzymywanie mikroemulsji zawierających monoacyloglicerole

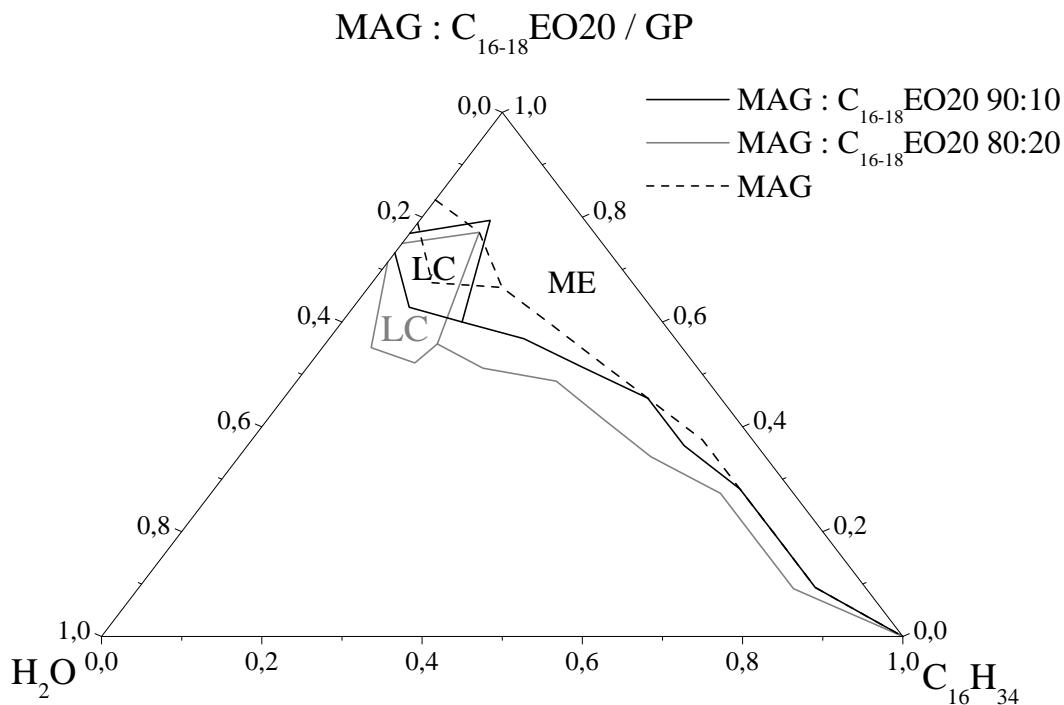
Jako dodatkowy niejonowy surfaktant wybrano oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, ponieważ ta grupa ZPC jest najczęściej wykorzystywane w przemyśle. Produkowane są one z surowców naturalnych (oleju kokosowego, oleju palmowego i oleju z ziaren palmowych) jak i surowców pochodzenia petrochemicznego. Oksyetylenowane alkohole znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle chemii gospodarczej, m.in. przy produkcji środków piorących (gdzie zwykle stosuje się alkohole o długości łańcucha węglowodorowego C₁₂-C₁₆) i środków czyszczących oraz przemyśle kosmetycznym [22,32].

5.4.1. Wpływ stężenia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych na otrzymywanie i przemiany fazowe mikroemulsji

Mikroemulsje tworzono przy udziale oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o średniej długości łańcucha węglowodorowego C₁₆-C₁₈ oraz 20 grupach oksiranowych (C₁₆₋₁₈EO₂₀), w temperaturze 60 °C. Stosowano mieszaniny MAG : C₁₆₋₁₈EO₂₀ w stosunkach wagowych 90:10 oraz 80:20. Tak jak poprzednio – fazę olejową stanowił heksadekan, a kosurfaktantem był glikol propylenowy.

Na sporządzonym diagramie fazowym (Rys. 42) widać, że 10% dodatek alkoholi oksyetylenowanych wpływa na zwiększenie zakresu występowania ME tylko w obszarze charakteryzującym układy powstałe z wysokim udziałem mieszaniny surfaktantów, w porównaniu do układów stabilizowanych czystym MAG. Mikroemulsje utworzone z większymi zawartościami fazy olejowej (pow. 50 %wag.) nie różniły się składem ilościowym wraz ze zmianą pojedynczego surfaktantu na ich mieszaninę (linie na diagramie się pokrywają). Do układów stabilizowanych za pomocą MAG i 20 %wag. C₁₆₋₁₈EO₂₀ możliwe było wprowadzenie większych ilości fazy wodnej w całym zakresie stosowanych proporcji poszczególnych składników. Maksymalne stopnie solubilizacji badanych mikroemulsji umieszczono w tabeli 15. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych

w mieszaninie z MAG, obserwuje się zwiększenie maksymalnej solubilizacji fazy wodnej w badanych układach.

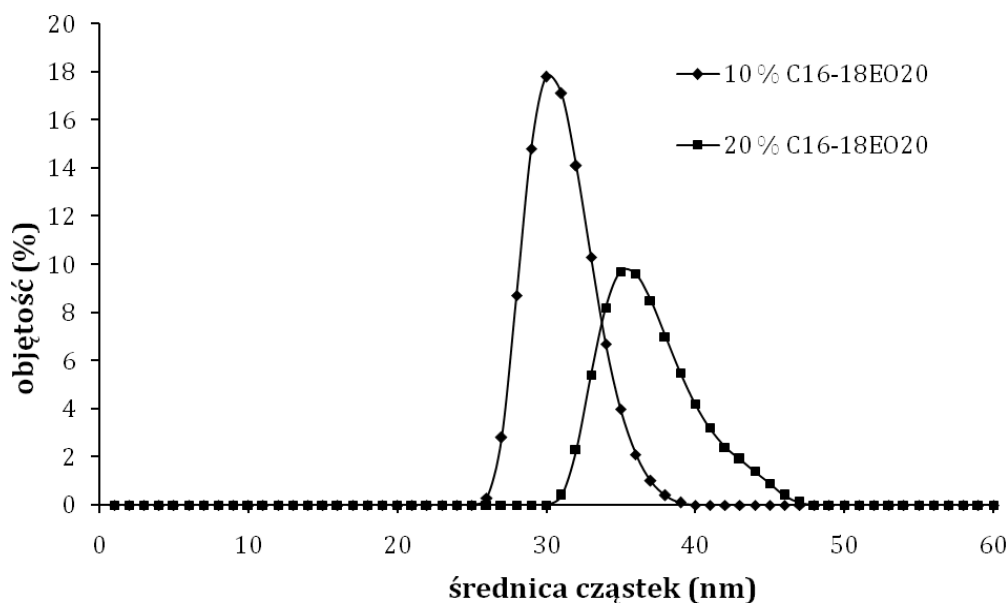


Rys. 42. Diagram fazowy układu: C₁₆H₃₄ / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 / GP / woda.

Tabela 15. Skład ME charakteryzujących się najwyższym stopniem solubilizacji fazy wodnej w zależności od udziału C₁₆₋₁₈EO20

MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 [% wag.]	Zawartość [%]		
	H ₂ O	MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 / GP 1/1	C ₁₆ H ₃₄
90 : 10	25,0	60,0	15,0
80 : 20	30,2	55,8	14,0

Mikroemulsje zawierające dodatek niejonowego surfaktantu w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, charakteryzowały się wzrostem wielkości cząstek wraz ze zwiększeniem udziału C₁₆₋₁₈EO20 w mikroemulsji (od ok. 30 do ok.35 nm) (Rys. 43). Jest to prawdopodobnie spowodowane dużym rozmiarem cząsteczek dodatkowego, niejonowego surfaktantu.

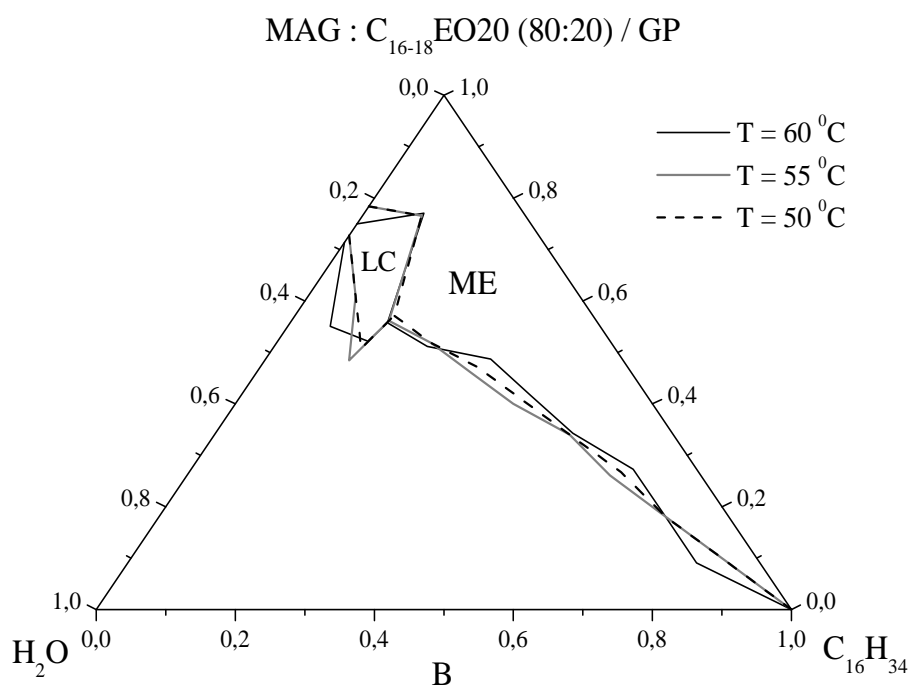
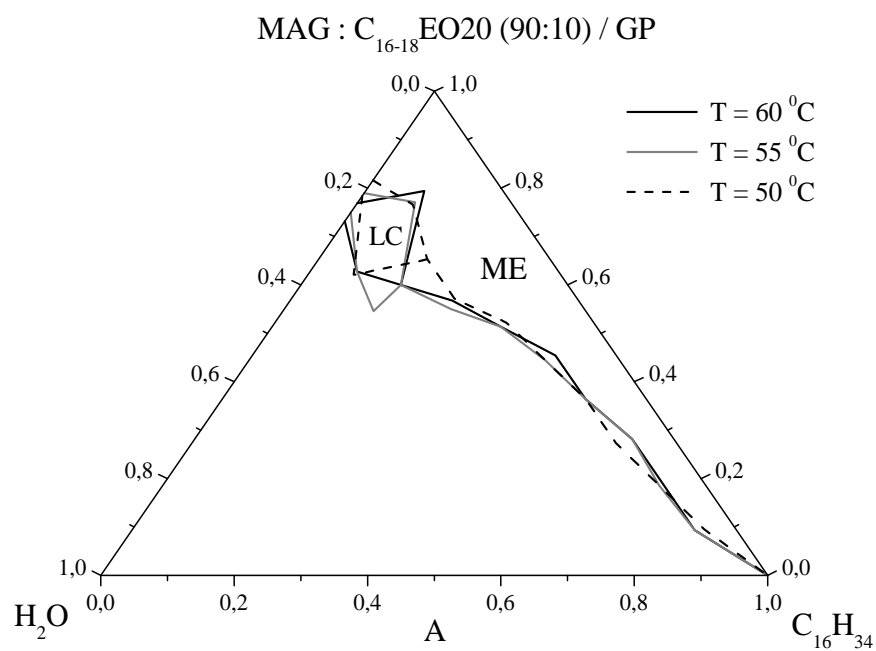


Rys. 43. Zależność wielkości cząstek od stężenia C₁₆₋₁₈EO₂₀ w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG:C₁₆₋₁₈EO₂₀, otrzymanych w temperaturze 60 °C.

5.4.2. Wpływ temperatury na tworzenie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów

Zmiana temperatury tworzenia układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą niejonowych związków powierzchniowo czynnych może wpływać na przemiany fazowe oraz ich zdolność do solubilizacji faz. W związku z czym, otrzymano również ME z użyciem mieszaniny niejonowych surfaktantów, tj.: MAG : C₁₆₋₁₈EO₂₀ (90:10; 80:20 %wag.), w temperaturach 55 i 50 °C.

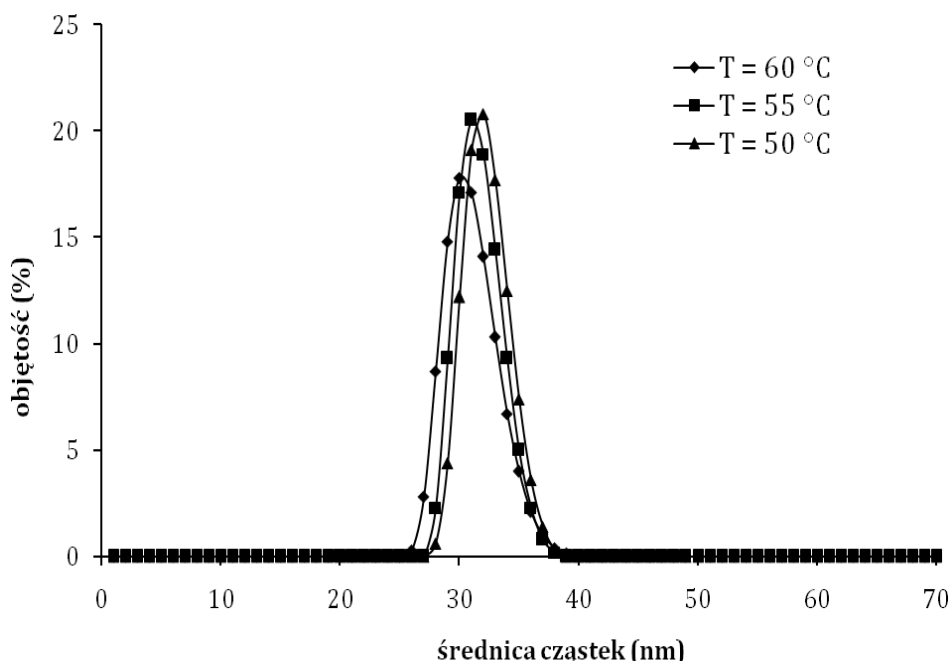
Zakres występowania poszczególnych układów w zależności od ilości C₁₆₋₁₈EO₂₀ oraz temperatury ich tworzenia przedstawiono na Rys. 44. Z diagramu charakteryzującego ME otrzymane przy udziale 10 %wag. oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych (Rys. 44 A) można zauważyć, że w zakresie temp. 60 – 55 °C otrzymano bardzo zbliżone zakresy występowania tych układów. Dalsze obniżenie temperatury do 50 °C spowodowało nieznaczne zmiany pod względem składu ilościowego tylko w układzie zawierającym duże ilości mieszaniny ZPC i kosurfaktantu.



Rys. 44. Diagramy fazowe układów A) C₁₆H₃₄ / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 (90:10) / GP / woda; B) C₁₆H₃₄ / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 (80:20) / GP / woda, otrzymanych w temperaturach 60, 55 oraz 50 °C.

Do układów stabilizowanych za pomocą 20 %wag. $C_{16-18}EO_{20}$ (Rys. 44B) we wszystkich trzech stosowanych temperaturach możliwe było wprowadzenie praktycznie identycznych ilości fazy wodnej (różnice są na poziomie wartości błędu statystycznego) w całym zakresie użytych proporcji poszczególnych składników.

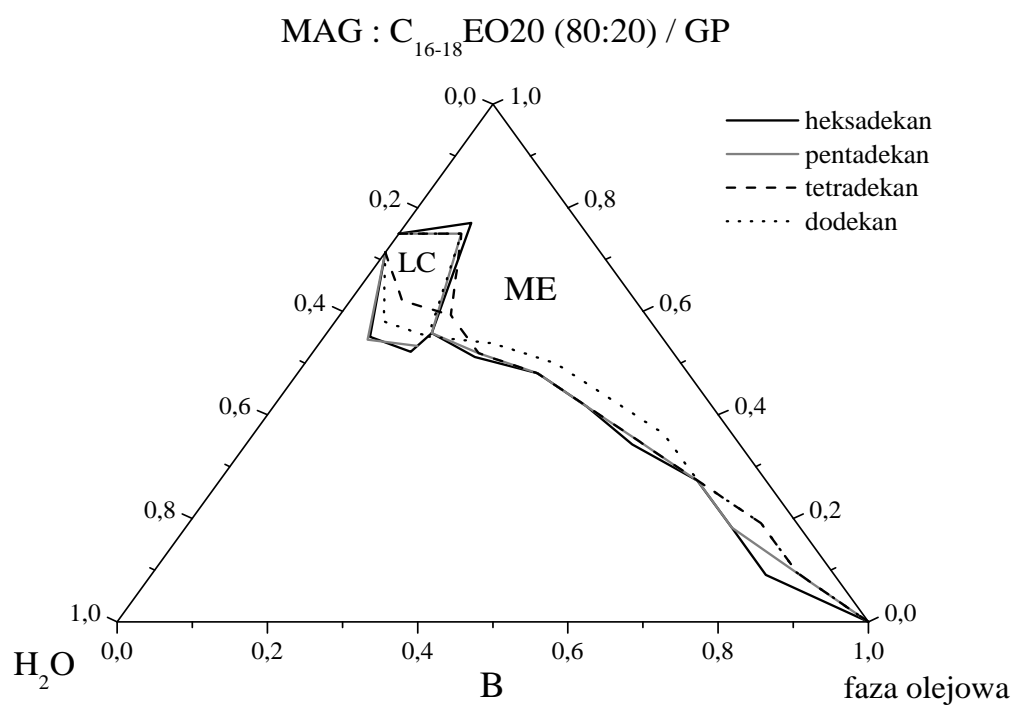
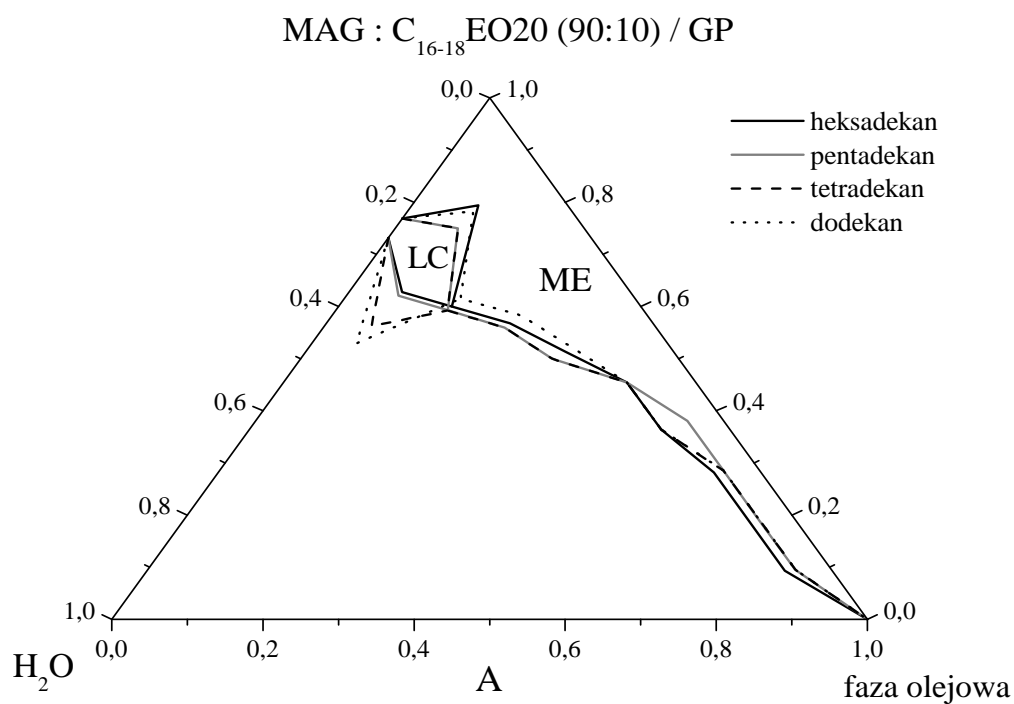
Stwierdzono, że w przypadku analizowanych układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą mieszaniny niejonowych surfaktantów, zmiana temperatury tworzenia nie wpływa znacząco na ich skład ilościowy, ich możliwości do solubilizacji wody oraz na rozkład średnich wielkości kropeł w ME (Rys. 45).



Rys. 45. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG + 10 % $C_{16-18}EO_{20}$.

5.4.3. Wpływ rodzaju fazy olejowej na solubilizację fazy wodnej w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów

Zbadano jak wpływa budowa fazy olejowej, w postaci węglowodorów o długości łańcucha alkilowego C_{12} , C_{14} , C_{15} i C_{16} , na możliwość tworzenia ME stabilizowanych za pomocą mieszaniny niejonowych surfaktantów (MAG: $C_{16-18}EO_{20}$).



Rys. 46. Diagramy fazowe układów A) olej / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 (90:10) / GP / woda; B) olej / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 (80:20) / GP / woda, otrzymanych w temperaturze 60 °C.

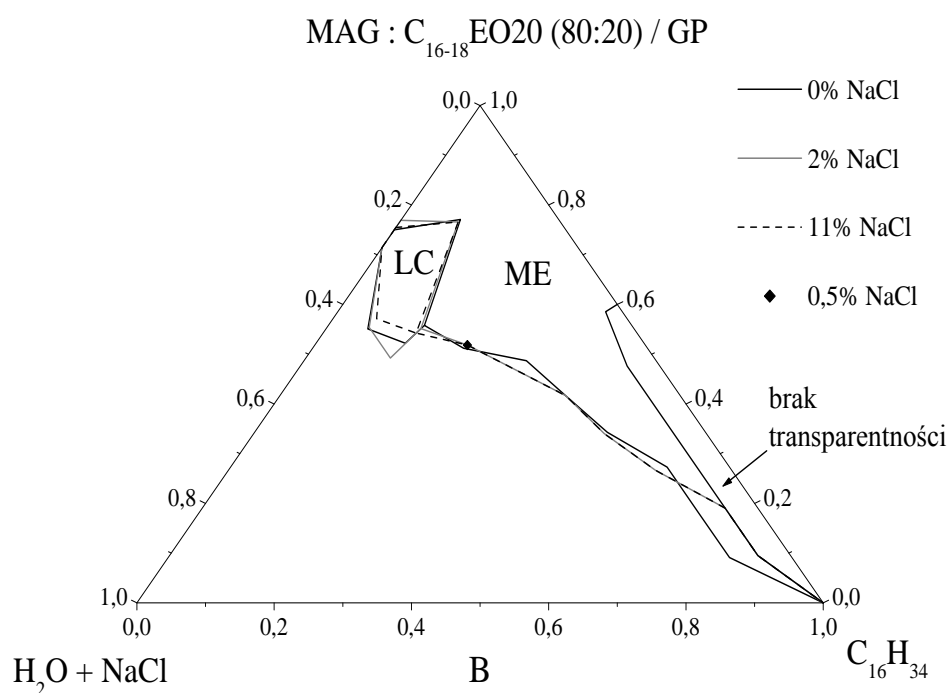
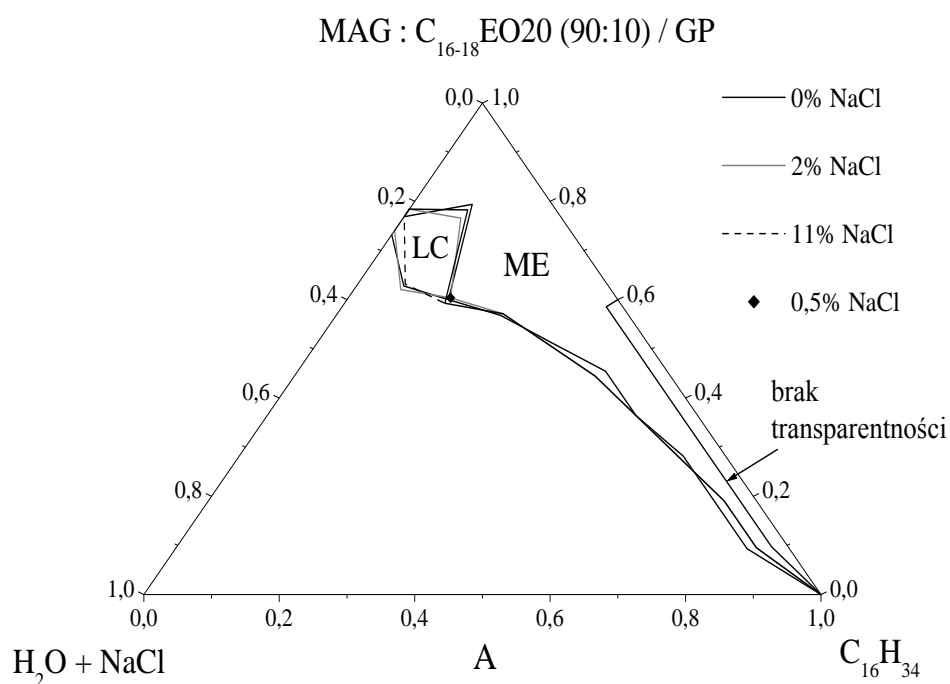
Na podstawie sporządzonych diagramów fazowych (Rys. 46) można stwierdzić, że najmniejszym obszarem występowania ME charakteryzują się układy otrzymane z wykorzystaniem alkanu o najkrótszym łańcuchu węglowodorowym, czyli dodekanu. ME otrzymane przy udziale pozostałych badanych faz olejowych, praktycznie nie różniły się swoim składem ilościowym. Wyniki otrzymano dla układów zawierających 10% jak i 20%wag. dodatek oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych.

5.4.4. Wpływ stężenia elektrolitu na skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą niejonowych surfaktantów

Zbadano wpływ NaCl na zawartość fazy wodnej oraz zachowanie faz w układach mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą monoacylogliceroli z dodatkiem niejonowego surfaktantu – oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Fazę wodną stanowił 2% oraz 11% roztwór chlorku sodu. Dla układów charakteryzujących się największą zdolnością do solubilizacji wody zbadano również wpływ roztworu soli o stężeniu 0,5%. Wyniki porównano ze składami układów nie zawierających dodatku NaCl.

Na Rys. 47 przedstawiono trójkatne diagramy fazowe układów, w których oksyetylenowane alkohole tłuszczowe stanowią 10 i 20 %wag. mieszaniny surfaktantów. Zauważono, że dodatek elektrolitu, bez względu na jego stężenie, ma znikomy wpływ na obszary występowania fazy ciekłokrystalicznej i mikroemulsji (krzywe wyznaczone dla układów zawierających roztwory chlorku sodu o stężeniu 2 i 11% w większości się pokrywają).

Skład układów charakteryzujących się największą zawartością fazy wodnej przedstawiony jest w tabeli 16. Wartości maksymalnych ilości zsolubilizowanej fazy wodnej są bardzo zbliżone dla poszczególnych układów, a wszelkie odchylenia mieszczą się w granicach błędu statystycznego. Również dodatek roztworu soli o stężeniu 0,5% nie wpływa na możliwości solubilizacyjne otrzymanych ME (punkty charakteryzujące te układy znajdują się w pobliżu lub na linii wyznaczającej skład układów otrzymanych przy użyciu pozostałych stężeń NaCl, czyli 2 i 11%).



Rys. 47. Diagramy fazowe układów: C₁₆H₃₄ / MAG : C₁₆₋₁₈EO20 /GP/roztwór NaCl lub woda;
 A) MAG : C₁₆₋₁₈EO20 90:10 %wag.; B) MAG : C₁₆₋₁₈EO20 80:20 %wag.

Tabela 16. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej, w zależności od ilości C₁₆₋₁₈EO20 oraz stosowanego stężenia NaCl

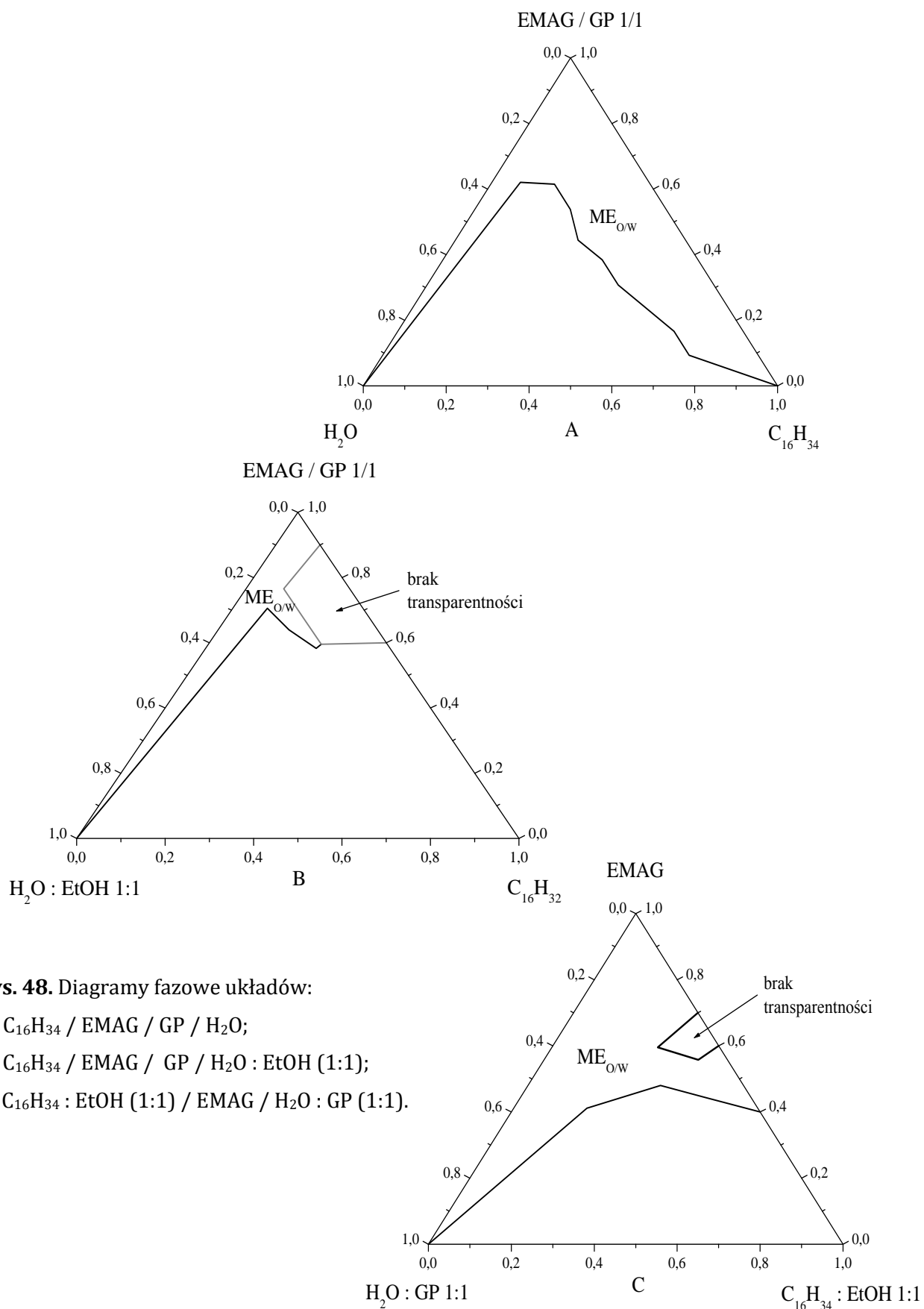
Stężenie NaCl [%]	Przewodnictwo właściwe fazy wodnej [mS/cm]	Zawartość poszczególnych składników w ME [%]			Przewodnictwo właściwe ME [mS/cm]
		faza wodna	C ₁₆ H ₃₄	MAG:C ₁₆₋₁₈ EO20/GP 1/1	
MAG : C₁₆₋₁₈EO20 90 : 10					
0	0,00478	25,0	15,0	60,0	0,0057
2	6,39	24,5	15,1	60,4	0,280
11	17,72	25,9	14,8	59,3	1,652
MAG : C₁₆₋₁₈EO20 80 : 20					
0	0,00478	30,2	14,0	55,8	0,0062
2	6,39	31,0	13,8	55,2	2,5
11	17,72	32,2	13,6	54,2	12,1

5.4.5. Wpływ stężenia oksyetylenowanych monoacylogliceroli na możliwość tworzenia mikroemulsji

Określono również możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą oksyetylenowanych monoacylogliceroli (EMAG) (poli(20)oksyetylenowanego monostearynianu glicerolu) w temperaturze 60 °C.

Zbadano wpływ zawartości EMAG na tworzenie układów mikroemulsyjnych zawierających heksadekan, glikol propylenowy wodę lub wodę i etanol. W zależności od zastosowanej kompozycji poszczególnych składników otrzymano różne powierzchnie występowania tych układów na diagramach fazowych, co za tym idzie zróżnicowany skład ilościowy otrzymanych mikroemulsji (Rys. 48). Jednakże każdy badany układ zidentyfikowano jako typ O/W.

Największym regionem występowania ME na diagramie charakteryzowały się układy: C₁₆H₃₄ / EMAG / GP / H₂O (Rys. 48A). Wprowadzenie etanolu do powyższych układów (Rys. 48 B,C), wpływa na zmniejszenie możliwości wykorzystania szerszego zakresu stężeń poszczególnych składników do utworzenia tych ME.



Rys. 48. Diagramy fazowe układów:

- A) C₁₆H₃₄ / EMAG / GP / H₂O;
 B) C₁₆H₃₄ / EMAG / GP / H₂O : EtOH (1:1);
 C) C₁₆H₃₄ : EtOH (1:1) / EMAG / H₂O : GP (1:1).

Z danych zawartych w tabeli 17 wynika jednoznacznie, że mikroemulsje powstałe z udziałem EtOH zawierają mniejsze ilości wody i oleju oraz wymagały zastosowania wyższych stężeń surfaktantu, w porównaniu do układów utworzonych bez dodatku krótkołańcuchowego alkoholu.

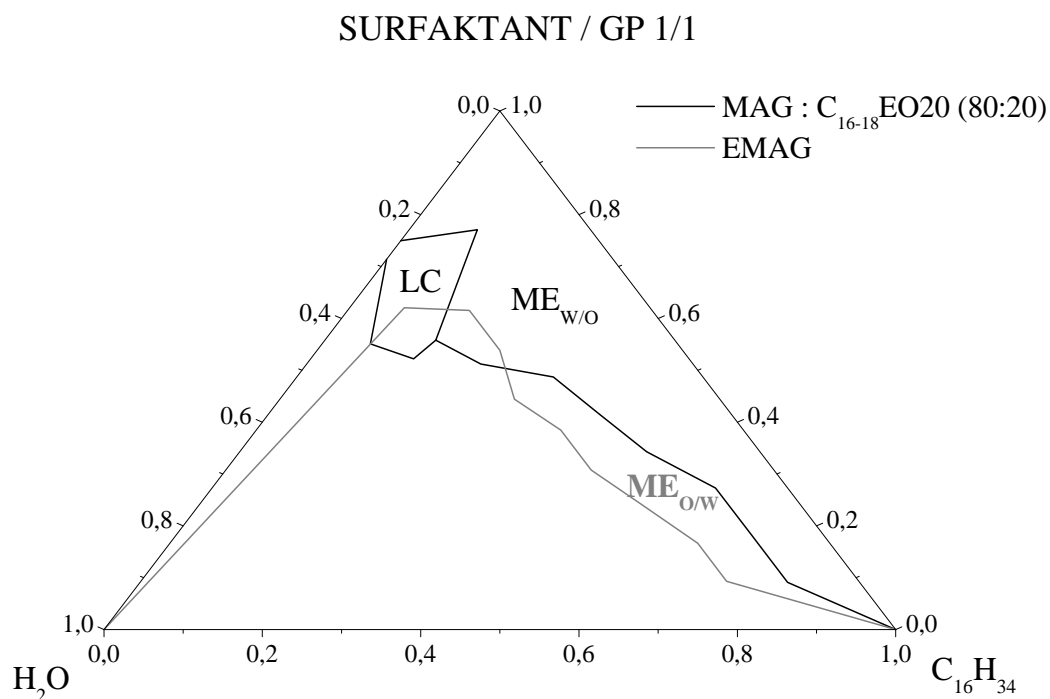
Tabela 17. Skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą EMAG

Zawartość [%]				
H ₂ O	GP	EMAG	C ₁₆ H ₃₄	EtOH
<i>C₁₆H₃₄ / EMAG : GP (1:1) / H₂O</i>				
31,0	31,0	31,0	7,0	-
23,0	30,8	30,8	15,4	-
23,1	26,6	26,6	23,7	-
26,0	22,2	22,2	29,6	-
23,1	16,2	16,2	38,5	-
23,1	15,4	15,4	46,1	-
20,0	12,0	12,0	56,0	-
16,7	8,3	8,3	66,7	-
16,7	4,6	4,6	74,1	-
<i>C₁₆H₃₄ / EMAG : GP (1:1) / H₂O : EtOH (1:1)</i>				
10,8	35,3	35,3	7,8	10,8
10,0	32,0	32,0	16,0	10,0
8,3	29,2	29,2	25,0	8,3
7,5	29,7	29,7	25,6	7,5
<i>C₁₆H₃₄ : EtOH (1:1) / EMAG / H₂O : GP (1:1)</i>				
20,6	20,6	41,2	8,8	8,8
10,0	10,0	48,0	16,0	16,0
5,6	5,6	44,4	22,2	22,2

Zbadano również powyższe układy pod względem ich tworzenia w obecności innej fazy olejowej, tj. oleju parafinowego. Jednakże możliwe było otrzymanie mikroemulsji charakteryzujących się bardzo niewielką zawartością fazy wodnej lub ME w ogóle nie powstawała, nawet przy udziale wysokich stężeń surfaktantu.

Obecność grup oksyetylenowanych w układzie mikroemulsyjnym może oddziaływać w różny sposób na przemiany fazowe tych układów. Jest to zależne od rodzaju użytego związku powierzchniowo czynnego, którego cząsteczki zawierają

ugrupowania oksiranowe. W związku z powyższym na Rys. 49 porównano skład otrzymanych ME stabilizowanymi za pomocą MAG:C₁₆₋₁₈EO20 oraz EMAG (EMAG zawiera również średnio 20 ugrupowań pochodzących od tlenku etylenu).



Rys. 49. Diagram fazowy mikroemulsji zawierających oksyetylenowane surfaktanty.

Jak można zauważyć, większym całkowitym obszarem występowania ME na diagramie fazowym charakteryzują się układy stabilizowane za pomocą EMAG. Istotnym wydaje się również fakt, że mikroemulsje powstałe z udziałem EMAG są typu O/W. Różnica w obserwowanym różnym typie badanych mikroemulsji zawierających surfaktanty z ugrupowaniem oksyetylenowanym może wynikać z tego, że w przypadku układów złożonych z C₁₆₋₁₈EO20, większość w mieszaninie surfaktantów stanowią MAG (stabilizujące układy typu W/O). Większą maksymalną zawartość fazy wodnej otrzymano w ME zawierającej MAG : C₁₆₋₁₈EO20. Układ ten składał się z 30,2% wody, 55,8% mieszaniny MAG : C₁₆₋₁₈EO20 / GP oraz 14% fazy olejowej. Natomiast układ stabilizowany za pomocą EMAG i charakteryzujący się

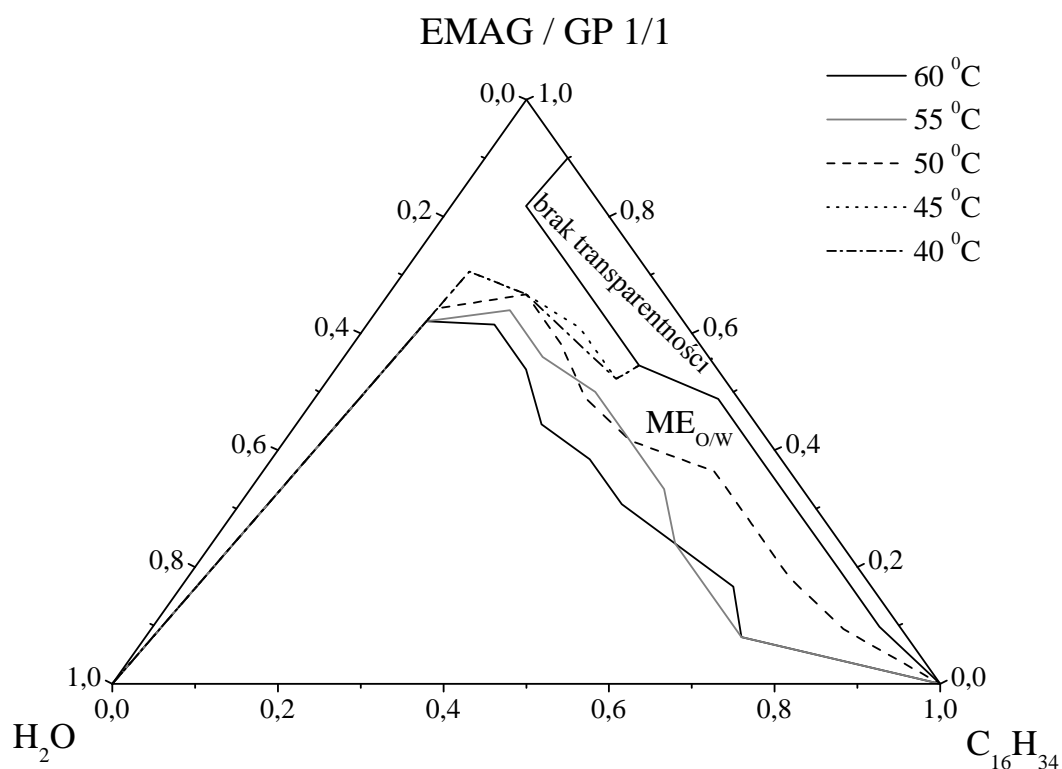
największą ilością wody (25,9%) zawierał, w porównaniu do wyżej przedstawionej ME, znacznie większą ilość fazy olejowej i mniejszy udział mieszaniny surfaktant/kosurfaktant, tj. odpowiednio 29,7% i 44,4%.

5.4.6. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą oksyetylenowych monoacylogliceroli

W celu określenia wpływu temperatury na tworzenie mikroemulsji stabilizowanych za pomocą EMAG oraz ich zdolność do solubilizacji faz, otrzymano szereg układów stosując następujące temperatury: 40, 45, 50, 55 i 60 °C. Analizowano układy złożone z: C₁₆H₃₂ / EMAG : GP (1:1) / H₂O (ponieważ ta kompozycja składników charakteryzuje się najszerszym obszarem ME na diagramie fazowym (Rys. 48 A)

Największy obszar występowania ME na diagramie fazowym otrzymano, gdy układy tworzone w temperaturze 60 °C. Kolejne obniżanie temperatury powodowało, że do układów możliwe było wprowadzanie mniejszych ilości fazy wodnej (tab. 18), co za tym idzie, charakteryzowały się mniejszą powierzchnią na diagramie (Rys. 50). Obserwowano również pogorszenie możliwości do solubilizacji fazy olejowej wraz ze spadkiem temperatury tworzenia poszczególnych układów. Przy zastosowaniu warunków temperaturowych wynoszących 45 - 40 °C utworzenie ME możliwe było tylko przy udziale do 40 %wag. C₁₆H₃₄ (Rys. 51). Jest to spowodowane prawdopodobnie zmianą stopnia rozpuszczalności badanego surfaktantu w poszczególnych fazach, wraz ze zmianą temperatury.

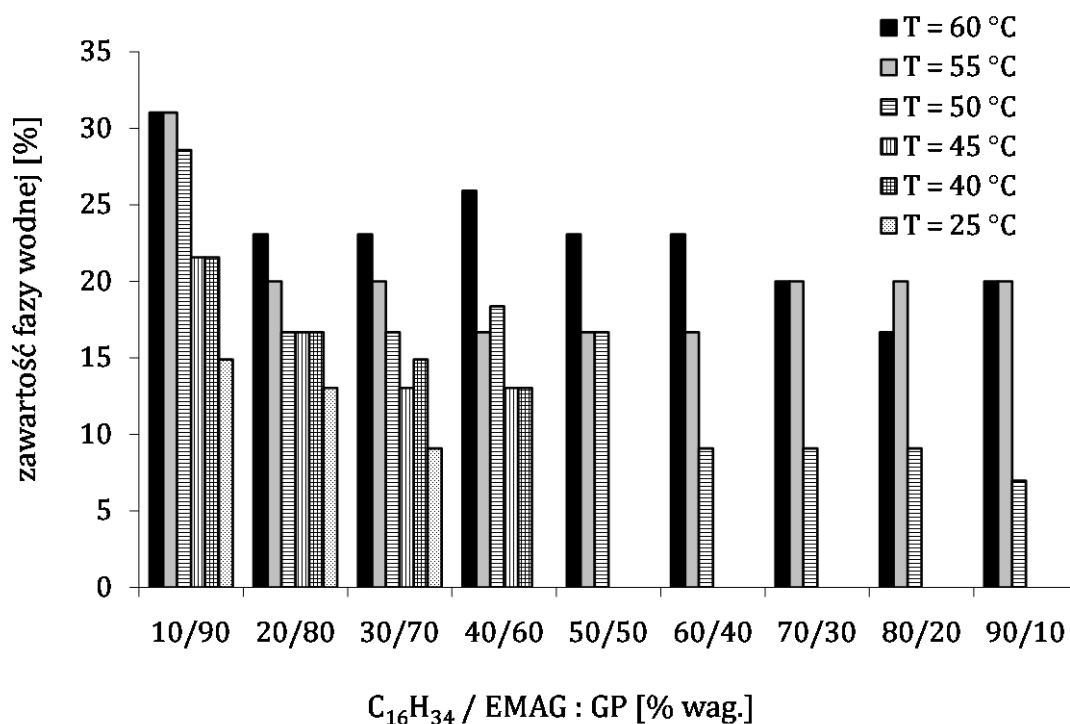
Ze względu na otrzymanie praktycznie identycznych ME w temperaturach 45 i 40 °C, pod względem ich składu jakościowego i ilościowego, kolejne układy, dla porównania, zbadano w temperaturze otoczenia (25 ± 2 °C). Z wyników zawartych na Rys. 51 można zauważyć, że ME w temperaturze otoczenia tworzyły się tylko przy wysokim udziale EMAG:GP (C₁₆H₃₄ / EMAG : GP równe 10/90 ÷ 30/70 %wag.) oraz zawierały maksymalnie 14,9% fazy wodnej.



Rys. 50. Diagram fazowy układów: $C_{16}H_{34}$ / EMAG / GP / H_2O , otrzymanych w temperaturach 60 - 40 °C.

Tabela 18. Skład układów ME stabilizowanych za pomocą EMAG otrzymanych w różnych temperaturach oraz zawierających maksymalną ilość wprowadzonej fazy wodnej

T [°C]	Zawartość [%]		
	$C_{16}H_{34}$	EMAG/PG 1/1	H_2O
60	6,9	62,1	31,0
55	6,9	62,1	31,0
50	7,1	64,3	28,6
45	7,8	70,6	21,6
40	7,8	70,6	21,6
25	8,5	76,6	14,9



Rys. 51. Zawartość procentowa fazy wodnej w ME utworzonych w zmiennych temperaturach oraz przy udziale różnych stosunków wagowych C₁₆H₃₄ / EMAG : GP.

5.5. Układy mikroemulsyjne stabilizowane za pomocą mieszaniny monoacylogliceroli i ich estrowych pochodnych

Mono- i diacyloglicerole oraz ich estrowe pochodne, na przykład z kwasami octowym, mlekowym czy cytrynowym, stanowią ok. 75% całkowitej produkcji emulgatorów wykorzystywanych w produkcji żywności. Ze względu na powszechne zastosowanie w różnych układach zdyspergowanych, zbadano również możliwość ich użycia do tworzenia mikroemulsji.

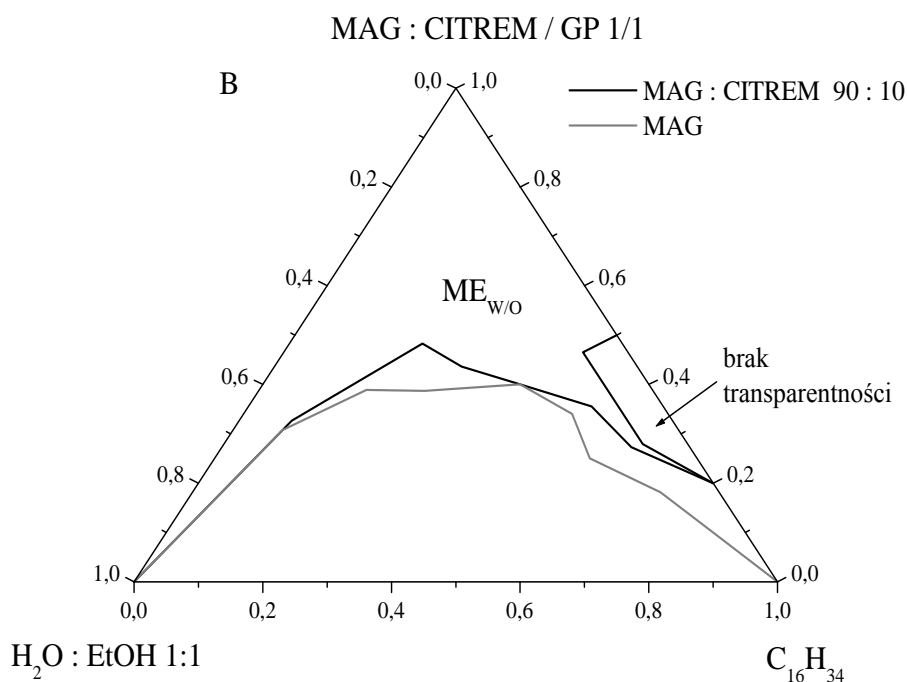
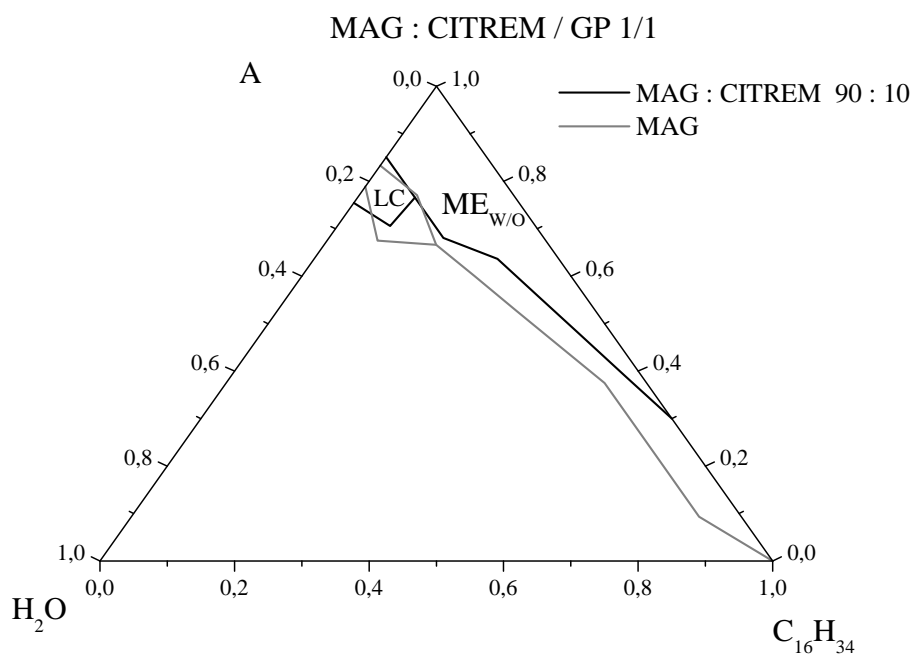
Do badań wykorzystano estry mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym (CITREM), estry mono- i diacylogliceroli z kwasem mlekowym (LACTEM) oraz monoacylopoli(3)glicerole (PGE). Ze względu na to, że przy użyciu każdego z wyżej wymienionych surfaktantów z osobna nie otrzymano transparentnej dyspersji w układzie: heksadekan / surfaktant / GP / woda / etanol, do otrzymywania ME zastosowano mieszaninę surfaktantów, tj. MAG i ich estrowych pochodnych, w stosunku wag. 90:10.

5.5.1. Wpływ stężenia estrowych pochodnych monoacylogliceroli na możliwość tworzenia mikroemulsji

Diagram fazowy przedstawiony na Rys. 52A charakteryzuje układy mikroemulsyjne stabilizowane mieszaniną MAG : CITREM oraz, dla porównania, ME otrzymane przy udziale czystych MAG, w temperaturze 60 °C. Stwierdzono, że dodatek estrów mono- i diacylogliceroli z kwasem cytrynowym wpływa na zmniejszenie obszaru występowania ME na diagramie, co oznacza również pogorszenie zdolności do solubilizacji fazy wodnej w porównaniu do układów zawierających tylko monoacyloglicerole. W przypadku zastosowania pozostałych badanych emulgatorów (LACTEM oraz PGE) otrzymano identyczne wyniki (nie przedstawiono na rysunku).

Za względu na uprzednio obserwowany wpływ etanolu na możliwości wprowadzania większych ilości fazy wody do analizowanych układów (Rys. 25), otrzymano również ME przy udziale mieszaniny MAG : CITREM oraz dodatku EtOH w stosunku wag. do fazy wodnej, wynoszącym 1:1. Jak widać na prezentowanym Rys. 52B, układ: heksadekan / MAG : CITHREM / GP / H₂O : EtOH, również zajmuje mniejszą powierzchnię na diagramie fazowym, w porównaniu do kompozycji stabilizowanych za pomocą czystych MAG (identyczne wyniki otrzymano w przypadku układów zawierających pozostałe badane pochodne MAG).

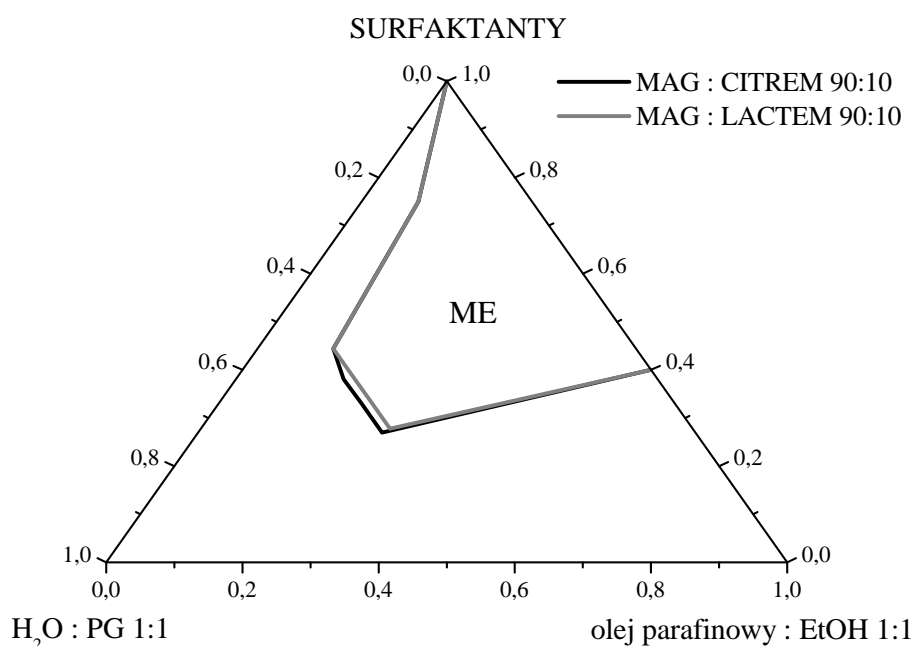
Najbardziej zbliżony skład ilościowy ME zawierających tylko MAG jak i mieszaninę MAG + estrowa pochodna otrzymano w układach, w których etanol został wprowadzony do fazy olejowej (stosunek wag. 1:1), natomiast fazę wodną stanowił roztwór wody i glikolu propylenowego (stosunek wag. 1:1), czyli układy: C₁₆H₃₄ : EtOH (1:1) / surfaktanty / H₂O : GP (1:1) (Rys. 53). Taka kompozycja zapewnia również najszerszy zakres możliwych do wykorzystania stężeń poszczególnych składników, z których możliwe było otrzymanie układów mikroemulsyjnych. Krzywe na przedstawionym diagramie praktycznie się pokrywają, to znaczy, że rodzaj stosowanej pochodnej MAG nie wpływa na powierzchnie obszarów występowania mikroemulsji utworzonych z ich udziałem.



Rys. 52. Diagramy fazowe układów: A) $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ / MAG : CITHREM / GP / woda;
B) $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ / MAG : CITHREM / GP / woda:EtOH.

Ze względu na to, że poszczególne składniki tworzonych układów mikroemulsyjnych są powszechnie stosowane w m.in. przemyśle spożywczym czy kosmetycznym, zbadano również możliwość otrzymywania wybranych ME przy użyciu oleju parafinowego. Tą fazą olejową zastąpiono stosowany poprzednio węglowodór, czyli heksadekan.

Otrzymane wyniki, przedstawione na Rys. 54, wskazują, że ME zawierające olej parafinowy zajmują mniejszy obszar na diagramie fazowym, w porównaniu do układów tworzonych przy udziale $C_{16}H_{34}$. Obserwowano natomiast niewielki wzrost maksymalnego stopnia solubilizacji fazy wodnej, przy niższym, niż w powyżej opisanych, udziale surfaktantów w układach. Układy te, czyli zawierające najwięcej wody, charakteryzowały się również większą ilością wprowadzonego oleju parafinowego w porównaniu do ME złożonych z heksadekanu, co wiązało się również z udziałem większych ilości EtOH (tabela 20).



Rys. 54. Diagram fazowy układów: olej parafinowy : EtOH (1:1) / MAG : estrowa pochodna MAG (90:10) / H₂O : GP (1:1).

Tabela 20. Zawartość poszczególnych składników układów: olej parafinowy : EtOH (1:1) / MAG : estrowa pochodna MAG (90:10) /woda : GP (1:1), zawierających maksymalną ilość fazy wodnej

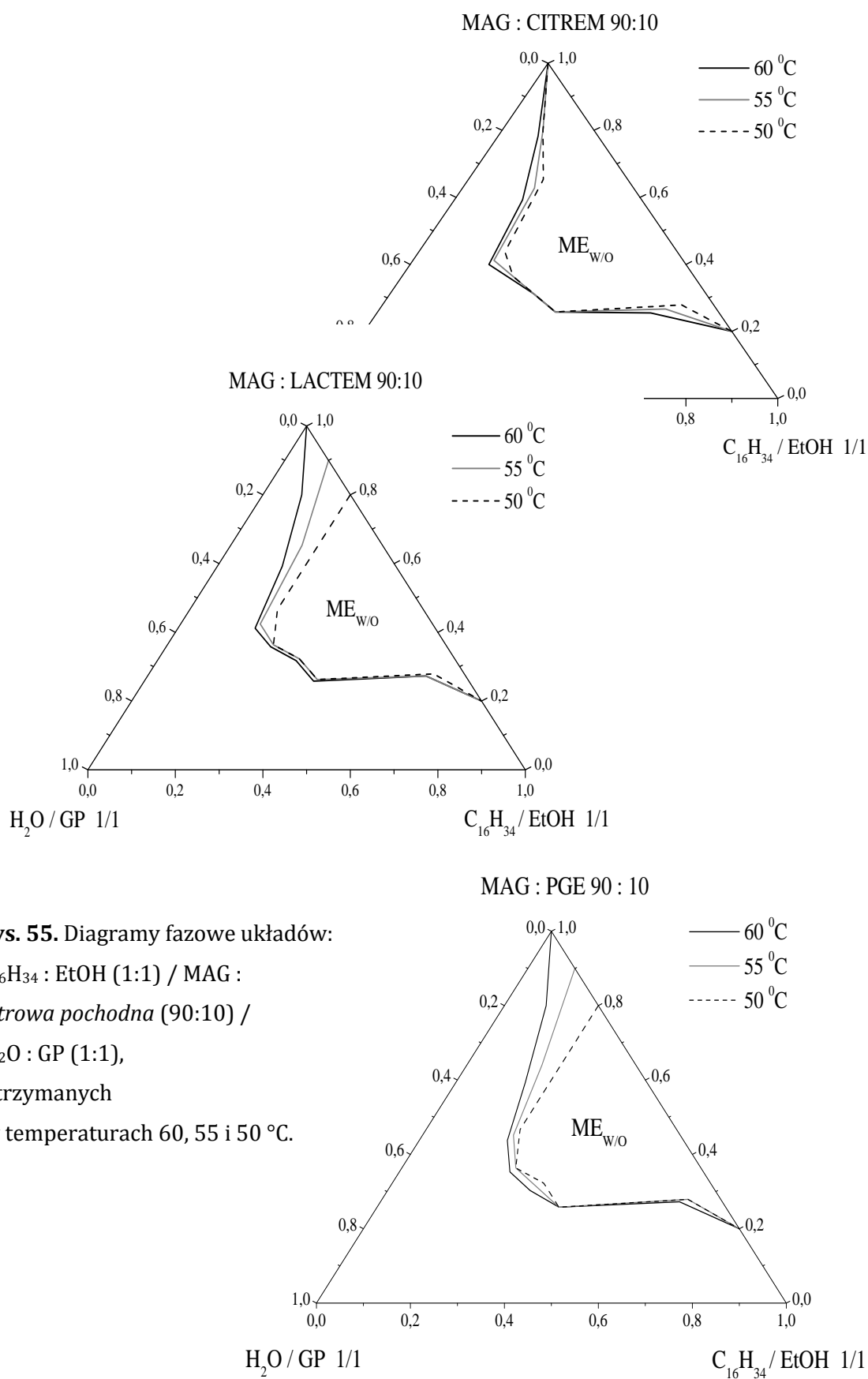
SURFAKTANTY	Zawartość [%]				
	H ₂ O	GP	surfaktanty	olej parafinowy	EtOH
MAG : CITREM	23,0	23,0	27,0	13,5	13,5
MAG : LACTEM	22,0	22,0	28,0	14,0	14,0

5.5.2. Wpływ temperatury na otrzymywanie mikroemulsji zawierających pochodne monoacylogliceroli

Zbadano możliwość otrzymywania układów mikroemulsyjnych stabilizowanych za pomocą estrowych pochodnych MAG w zakresie temperatur: $T = 50 - 60$ °C, ze względu na brak lub ograniczoną rozpuszczalność użytych surfaktantów poniżej temperatury 50 °C (Rys. 55).

W układach, w których stosowano wysokie stężenia surfaktantów (90 – 80 %wag. w stosunku do kompozycji C₁₆H₃₄ : EtOH) dalsze miareczkowanie powstałej już ME powodowało zmianę układu na strukturę fazy ciekłokrystalicznej (LC). Intensywne pienienie układu podczas emulgowania uniemożliwiło jednak wizualne określenie momentu końcowego miareczkowania, dlatego też obszaru LC nie zaznaczono na diagramie.

Stwierdzono, że zmiana temperatury, w której otrzymywano układy zawierające pochodną MAG i kwasu cytrynowego (CITREM), nie wpływa na obszary występowania mikroemulsji na diagramie fazowym. W przypadku układów stabilizowanych za pomocą MAG : LACTEM oraz MAG : PGE, obniżenie temperatury poniżej 60 °C spowodowało, że utworzenie mikroemulsji możliwe było dopiero przy udziale większych ilości mieszaniny fazy olejowej i etanolu (powyżej 10 %wag. w przypadku układów powstałych w temp. 55 °C oraz powyżej 20 %, gdy temperatura tworzenia wynosiła 50 °C). W pozostałym obszarze tworzenia mikroemulsji nie obserwowano znaczących zmian, tj. otrzymano układy o tym samym składzie ilościowym, niezależnie od stosowanej wartości temperatury.



Rys. 55. Diagramy fazowe układów:

$\text{C}_{16}\text{H}_{34} : \text{EtOH} (1:1) / \text{MAG} :$

estrowa pochodna (90:10) /

$\text{H}_2\text{O} : \text{GP} (1:1),$

otrzymanych

w temperaturach 60, 55 i 50 °C.

5.6. Ocena statystyczna wyników

I. Ocena statystyczna metody otrzymywania układów mikroemulsyjnych:

Analizie statystycznej poddano ilość wprowadzanej fazy wodnej (czystej wody lub jej kompozycji z alkoholem etylowym czy glikolem propylenowym) do wybranych układów mikroemulsyjnych podczas procesu emulgowania.

W oparciu o rozkład t-Studenta wyznaczono przedziały ufności:

$$\bar{x} - t \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (28)$$

a odchylenie standardowe obliczono z następującego wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (29)$$

,gdzie:

\bar{x} - średnia arytmetyczna n pomiarów,

n - liczba pomiarów,

t - odchylenie wartości funkcji z rozkładu t-Studenta dla założonego poziomu ufności (założono p = 0,95) równa 2,571,

S - odchylenie standardowe,

x_i - wynik i-tego pomiaru,

μ - wartość rzeczywista.

Przy sporządzaniu diagramów fazowych mikroemulsji, ocenie statystycznej poddano wartość ilości wprowadzonej fazy wodnej, dla których obserwowano poszczególne przemiany fazowe układów w czasie ich dyspergowania. Na podstawie analizy pięciokrotnego preparowania określonych układów mikroemulsyjnych wykazano, że maksymalny przedział ufności odczytu ilości wody dla poszczególnych przemian, jakim ulegały układy wynosił $\pm 0,6 \text{ cm}^3$, co odpowiada wartości 1,4%.

II. Ocena statystyczna metody pomiaru napięcia międzyfazowego:

Przeprowadzono również analizę statystyczną pomiarów napięcia międzyfazowego. Oceny statystycznej ewentualnych błędów grubych popełnionych podczas pomiaru metodą pierścieniową dokonano za pomocą testu Q - Dixona, a oceny błędów systematycznych za pomocą testu t - Studenta.

Wykonano pięć pomiarów napięcia międzyfazowego układu bez surfaktantów. Parametry Q dla skrajnych wartości napięć obliczono z poniższych równań:

$$Q_1 = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_5 - \gamma_1} \quad (30)$$

$$Q_5 = \frac{\gamma_5 - \gamma_4}{\gamma_5 - \gamma_1} \quad (31)$$

Dla założonego poziomu ufności $P = 0,95$, wartość $Q_{kr} = 0,64$. Na podstawie otrzymanych wyników testu Q – Dixona stwierdzono, że skrajne wyniki pomiarów należą do elementów próby, natomiast za pomocą testu t – Studenta obliczono, że przedział ufności analizowanych pomiarów wynosi $\Delta\gamma = \pm 0,19$ mN/m.

Niepewności wyznaczania takich parametrów jak: maksymalny nadmiar powierzchniowy, minimalna powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę oraz standardowych zmian entalpii adsorpcji i micelizacji zostały wyznaczone z poniższej zależności:

$$\Delta y_{\max} \approx \pm \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\delta y}{\delta x_i} \cdot \Delta x_i \right| \right) \quad (32)$$

,gdzie:

$\frac{\delta y}{\delta x_i}$ - pochodna cząstkowa funkcji $y = f(x_i)$,

Δx_i - maksymalny błąd przypadkowy mierzonych wartości x_i .

Niepewności pomiarowe obliczonych parametrów zamieszczono w poniższej tabeli.

Tabela 21. Przedziały ufności obliczonych parametrów

Parametr	Wartość błędu, Δx
Γ_{\max} [mol/m ²]	$\pm 0,25$
A_{\min} [nm ²]	$\pm 0,074$
ΔG_{ads} [kJ/mol]	$\pm 0,58$
ΔG_{mic} [kJ/mol]	$\pm 0,58$

Niepewność pomiaru Π_{cmc} wynosi $2 \times \Delta\gamma = \pm 0,38$ mN/m.

6. WNIOSKI

Przedstawione powyżej wyniki badań dotyczące możliwości zastosowania monoacylogliceroli, ich mieszanin z wybranymi surfaktantami oraz estrowych pochodnych monoacylogliceroli do otrzymywania układów mikroemulsyjnych, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Wykonane badania umożliwiły określenie warunków otrzymywania różnorodnych ME stabilizowanych indywidualnymi monoacyloglicerolami oraz ich mieszaninami z innymi surfaktantami.
2. Mikroemulsje otrzymywane w temperaturach: 50, 55 i 60 °C, stabilizowane za pomocą czystych MAG i zawierające węglowodory C₁₂, C₁₄, C₁₅ i C₁₆ jako fazę olejową oraz kosurfaktant w postaci glikolu propylenowego, charakteryzowały się maksymalną zawartością fazy wodnej równą 16,7%, przy udziale 66,7% mieszaniny MAG : GP (1:1). Najszerszy zakres stężeń poszczególnych składników, przy użyciu których możliwe było utworzenie ME, otrzymano przy zastosowaniu temperatury 60 °C oraz heksadekanu jako fazy olejowej.
3. Obecność elektrolitu w fazie wodnej mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG nieznacznie zwiększa stopień jej solubilizacji. Maksymalna zawartości fazy wodnej zwiększa się już przy zastosowaniu najniższego, badanego stężenia elektrolitu (0,5%).
4. Wprowadzenie dodatkowego kosurfaktantu w postaci etanolu do ME zawierających MAG i GP wpływa na zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej. Stosując fazę wodno – etanolową zawierającą 50 %wag. etanolu, można otrzymać mikroemulsję zawierającą aż 62% tej fazy.
5. Możliwe było utworzenie stabilnych ME również przy udziale glicerolu jako kosurfaktantu w układzie: C₁₆H₃₄ : G (1:1) / MAG / H₂O : EtOH. Najwyższym stopniem solubilizacji fazy wodnej oraz największym obszarem występowania mikrodyspersji na diagramie fazowym, charakteryzowały się układy zawierające mieszaninę H₂O : EtOH 50:50 %wag..
6. Otrzymano ME stabilizowane za pomocą MAG oraz zawierające fazy olejowe w postaci oleju parafinowego oraz jego mieszaniny z olejami roślinnymi, których skład jakościowy i ilościowy pozwala na ich wykorzystanie np. w przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym.

7. W układach utworzonych przy udziale mieszaniny SDS z MAG obserwowano zwiększanie obszaru występowania ME na diagramie fazowym oraz zmniejszanie się średnic kropeł wraz ze zwiększaniem ilości jonowego surfaktantu (od 2,5 do 10 %wag.). Natomiast zmiana temperatury otrzymywania poszczególnych układów praktycznie nie wpływa znacząco na ich skład ilościowy.
8. Największy stopień solubilizacji fazy wodnej wykazywał układ powstały przy udziale 10 %wag. SDS oraz heksadekanu jako fazy olejowej.
9. Struktura ME stabilizowanych za pomocą MAG oraz ich mieszaniny z SDS charakteryzuje się budową BC, a faza wodna występuje w formie zarówno związanej jak i wolnej.
10. W układach, w których fazą wodną był roztwór elektrolitu zauważono znaczne zmniejszenie możliwości solubilizacji tej fazy w ME. W układach zawierających 5 i 10 %wag. SDS, wraz ze wzrostem stężenia soli następowało kolejne zmniejszenie zakresu występowania ME na diagramie.
11. Badania aktywności międzyfazowej MAG na granicy faz heksadekan/woda wykazały, że dla badanego zakresu stężeń wartość napięcia międzyfazowego układu obniżyła się aż do wartości 4,4 mN/m ($\Delta\gamma = 35,8$ mN/m).
12. Wykazano, że stosując mieszaniny MAG i SDS otrzymuje się niższe wartości napięć międzyfazowych na granicy faz heksadekan/woda, w porównaniu do wartości układów zawierających indywidualne surfaktanty. Dzięki ich współadsorpcji na granicy międzyfazowej, obserwowano synergizm w sprawności obniżania napięcia międzyfazowego w tych układach.
13. Dla układu zawierającego MAG : SDS 95 : 5 (%wag) uzyskano najniższą wartość napięcia międzyfazowego $\gamma = 2,5$ mN/m i stężenia $C_{30} = 14,411 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³. Zwiększanie stężenia SDS w mieszaninie z MAG do 90 %wag. nie wpływało na dalsze obniżenie wartości napięć międzyfazowych.
14. Układy zawierające 20 %wag. C₁₆₋₁₈EO₂₀ w mieszaninie z MAG charakteryzują się większą ilością wprowadzonej fazy wodnej, w porównaniu do ME stabilizowanych za pomocą czystych MAG.
15. Na obszar występowania ME powstałych z udziałem C₁₆₋₁₈EO₂₀ praktycznie nie wpływa zmiana temperatury ich tworzenia w zakresie 50-60 °C, zmiana fazy

olejowej w postaci węglowodorów od C₁₂-C₁₆ oraz wprowadzanie różnych stężeń elektrolitu.

16. Układy stabilizowane za pomocą oksyetylenowanych monoacylogliceroli: C₁₆H₃₄/EMAG/GP/H₂O charakteryzowały się większym całkowitym regionem ME na diagramie, w porównaniu do układów zawierających oksyetylenowane kwasy tłuszczowe w mieszaninie z MAG. Wprowadzenie etanolu do układów stabilizowanych za pomocą EMAG nie wpływa na zwiększenie możliwości solubilizacyjnych tych ME.
17. Kolejne obniżanie temperatury tworzenia układów zawierających EMAG od 60 do 40 °C powodowało, że możliwe było wprowadzanie mniejszych ilości fazy wodnej. Obserwowano również pogorszenie możliwości do solubilizacji fazy olejowej.
18. Kompozycje ME zawierające estrowe pochodne MAG, tj. C₁₆H₃₄ : EtOH (1:1) / surfaktanty / H₂O: GP (1:1) charakteryzowały się zbliżonymi powierzchniami na diagramach oraz maksymalnymi zawartościami wody, niezależnie od rodzaju stosowanych surfaktantów będących pochodną MAG. Otrzymano również powyższe ME zawierające olej parafinowy, jako fazę olejową.
19. Otrzymane mikroemulsje przechowywane w temperaturze otoczenia stają się układami nieprzezroczystymi, prawdopodobnie w wyniku krystalizacji stosowanych surfaktantów. Jednakże po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury ich tworzenia (60, 55 i 50 °C), ponownie zmieniają swój wygląd na optycznie jednorodny i transparentny.

Przedstawione wyniki badań stanowią modelowe doświadczenia związane z analizą składu i budowy oraz wpływu poszczególnych komponentów na warunki otrzymywania mikroemulsji. Mogą zatem stanowić podstawę do przyszłego określenia możliwości produkcji i aplikacji omawianych układów w warunkach przemysłowych.

Różnorodność pod względem doboru poszczególnych składników badanych układów (zastosowania różnych mieszanin surfaktantów i kosurfaktantów) pozwala na wykorzystanie otrzymanych mikroemulsji w wielu gałęziach przemysłu chemicznego.

7. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Typy mikroemulsji – klasyfikacja wg Winsora [3].....	13
Rys. 2. Zmiana kierunku zakrzywienia granicy faz w zależności od wartości wskaźnika R [10].....	14
Rys. 3. Wpływ wartości CPP oraz budowy surfaktantu na strukturę i typy układów dyspersyjnych [38].....	18
Rys. 4. Trójkątny diagram fazowy układu olej – woda – surfaktant; A,B i C-komponenty wchodzące w skład układu mikroemulsyjnego, ME - mikroemulsja.	26
Rys. 5. Diagram fazowy w formie graniastosłupa opisujący zachowanie faz w układzie trójskładnikowym, w warunkach stałego ciśnienia [6].	26
Rys. 6. Diagramy fazowe układów stabilizowanych za pomocą surfaktantów niejonowych: a) przekrój poprzeczny diagramu w formie graniastosłupa w punkcie charakteryzującym równe ilości oleju i wody w układzie, b) schematyczny diagram, określający wpływ temperatury i stężenia na obszary występowania różnych faz w układach [6].....	27
Rys. 7. a) Przekrój poprzeczny diagramu w formie graniastosłupa, przy założeniu stałego stężenia surfaktantu i wartości ciśnienia; b) diagram określający wpływ temperatury oraz zawartości oleju na obszary występowania różnych faz w układach: M - mikroemulsja, O - olej, W - woda, LC - faza ciekłokrystaliczna [6].	28
Rys. 8. Tetragonalny diagram fazowy układu zawierającego fazę wodną, olejową, surfaktant i kosurfaktant.....	29
Rys. 9. Schemat reakcji: a) gliceroliza triacylogliceroli, b) estryfikacja glicerolu kwasami tłuszczowymi.....	30
Rys. 10. Schemat przemian strukturalnych MAG w temperaturze punktu Kraffta (A,B,C) i poniżej temperatury punktu Kraffta (D) [74].....	32
Rys 11. Reakcja otrzymywania estrów monoacylogliceroli z kwasem mlekowym [69].	36
Rys. 12. Reakcja otrzymywania oksyetylenowanych monoacylogliceroli [69].....	37
Rys. 13. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ / MAG:GP (1:1) / woda;	50

Rys. 14. Zależność ilości glikolu propylenowego na maksymalną solubilizację fazy wodnej mikroemulsji stabilizowanych za pomocą MAG.	51
Rys. 15. Zależność wartości przewodnictwa właściwego od zawartości fazy wodnej w układzie mikroemulsyjnym stabilizowanym za pomocą MAG.....	52
Rys. 16. Lokalizacja różnych stanów fazy wodnej w: A) ME typu W/O; B) ME typu O/W.	53
Rys. 17. Termogram: a) czystych MAG, b) układu: heksadekan/MAG/GP/woda.	55
Rys. 18. A) widmo FT-IR oraz B) widmo znormalizowane; dla czystej wody oraz dla układu heksadekan/MAG:GP/woda	56
Rys. 19. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ / MAG:GP / woda, otrzymanych w temperaturze: 60, 55 oraz 50 °C.....	57
Rys. 20. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia ME stabilizowanych za pomocą MAG.....	58
Rys. 21. Diagram fazowy układów: olej/MAG:GP/woda, otrzymanych w temperaturze 60 °C.	59
Rys. 22. Wpływ długości łańcuch węglowodorowego fazy olejowej na zależność α - β	61
Rys. 23. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ /MAG:GP/roztwór NaCl lub woda.....	62
Rys. 24. Zależność maksymalnej zawartości fazy wodnej od stężenia roztworu NaCl w układzie: C ₁₆ H ₃₄ /MAG:GP/roztwór NaCl lub woda.....	63
Rys. 25. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ /MAG:GP/H ₂ O:EtOH.	65
Rys. 26. Diagramy fazowe układów: C ₁₆ H ₃₄ :G/MAG/H ₂ O:EtOH, w których stosunek wagowy H ₂ O:EtOH wynosił:.....	67
Rys. 27. Diagram fazowy układów: A) olej parafinowy/MAG:GP/woda;	70
Rys. 28. Zależność transmisji (T) od czasu (t) [dni] dla układu mikroemulsyjnego: C ₁₆ H ₃₄ /MAG:GP/woda, otrzymanego w temperaturze 60 °C.	73
Rys. 29. Diagramy fazowe układów: C ₁₆ H ₃₄ / (MAG:SDS) / GP / woda, utworzonych przy udziale mieszaniny surfaktantów: A) 97,5:2,5; 95:5; 90:10; B) 80:20.....	76
Rys. 30. Wpływ stężenia SDS na wielkości cząstek mikroemulsji stabilizowanych mieszaniną MAG + SDS, otrzymanych w temperaturze 60 °C.	77
Rys. 31. A) Przewodnictwo właściwe κ mikroemulsji w funkcji zawartości fazy wodnej (W %) układów: heksadekan / MAG lub MAG + SDS / GP / roztwór 0,05	

% NaCl, otrzymanych w temp. 60 °C; B) Zależność $d(\log \kappa) / d(W)$ w funkcji zawartości fazy wodnej układów prezentowanych na wykresie A.	78
Rys. 32. Schemat łączenia się kropeł fazy zdyspergowanej w mikroemulsji typu W/O [128].	79
Rys. 33. Termogramy A) I) SDS, układów heksadekan / MAG : SDS / GP / woda, gdzie stosunek wagowy MAG : SDS wynosił: II) 97,5: 2,5 III) 95 : 5 IV) 90:10; B) analiza termiczna roztworów woda – glikol propylenowy, w których stosunek wagowy składników odpowiada proporcji w tworzonych z ich udziałem ME. Analizie poddano układy zawierające maksymalne ilości fazy wodnej.	81
Rys. 34. A) Widmo FT-IR oraz B) znormalizowane widmo czystej wody oraz układów: heksadekan/MAG:SDS (90:10)/GP/woda, przy udziale różnych zawartości fazy wodnej (W).	82
Rys. 35. Diagramy fazowe układów:.....	83
Rys. 36. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG + 10% SDS.	85
Rys. 37. Diagramy fazowe układów:.....	86
Rys. 38. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego fazy olejowej na zależność α - β	87
Rys. 39. Diagramy fazowe układów:.....	89
Rys. 40. Zależność $\gamma = f(\log c)$ dla układu: heksadekan/woda/MAG; c – stężenie surfaktantu.....	97
Rys. 41. Zależność $Y = f(\log c)$ dla układów: heksadekan/woda/MAG oraz MAG:SDS.	102
Rys. 42. Diagram fazowy układu: C ₁₆ H ₃₄ / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀ / GP / woda.	106
Rys. 43. Zależność wielkości cząstek od stężenia C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀ w mikroemulsjach stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG:C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀ , otrzymanych w temperaturze 60 °C.....	107
Rys. 44. Diagramy fazowe układów A) C ₁₆ H ₃₄ / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀ (90:10) /GP / woda; B) C ₁₆ H ₃₄ / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀ (80:210) /GP / woda, otrzymanych w temperaturach 60, 55 oraz 50 °C.	108
Rys. 45. Zależność wielkości cząstek od temperatury tworzenia mikroemulsji stabilizowanych za pomocą mieszaniny MAG + 10 % C ₁₆₋₁₈ EO ₂₀	109

Rys. 46. Diagramy fazowe układów A) olej / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 (90:10) / GP / woda; B) olej / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 (80:210) / GP / woda, otrzymanych w temperaturze 60 °C.....	110
Rys. 47. Diagramy fazowe układów: C ₁₆ H ₃₄ / MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 /GP/roztwór NaCl lub woda; A) MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 90:10 %wag.; B) MAG : C ₁₆₋₁₈ EO20 80:20 %wag....	112
Rys. 48. Diagramy fazowe układów:.....	114
Rys. 49. Diagram fazowy mikroemulsji zawierających oksyetylenowane surfaktanty.	116
Rys. 50. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ / EMAG / GP / H ₂ O, otrzymanych w temperaturach 60 - 40 °C.....	118
Rys. 51. Zawartość procentowa fazy wodnej w ME utworzonych w zmiennych temperaturach oraz przy udziale różnych stosunków wagowych C ₁₆ H ₃₄ / EMAG : GP.....	119
Rys. 52. Diagramy fazowe układów: A) C ₁₆ H ₃₄ / MAG : CITHREM / GP/ woda;.....	121
Rys. 53. Diagram fazowy układów: C ₁₆ H ₃₄ : EtOH / surfaktanty/ woda : GP.....	122
Rys. 54. Diagram fazowy układów: olej parafinowy : EtOH (1:1) / MAG : <i>estrowa pochodna</i> MAG (90:10) / H ₂ O : GP (1:1).....	123
Rys. 55. Diagramy fazowe układów:.....	125

8. SPIS TABEL

Tabela 1. Skład kwasowy monoacyloglicoli w preparacie Myverol RX GMS 95P	43
Tabela 2. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej w zależności od stężenia NaCl w układzie.....	63
Tabela 3. Wpływ stężenia glikolu propylenowego na maksymalną solubilizację wody w ME stabilizowanych za pomocą MAG	68
Tabela 4. Wpływ stężenia glicerolu na maksymalną solubilizację otrzymanych układów mikroemulsyjnych	68
Tabela 5. Skład procentowy składników układów mikroemulsyjnych utworzonych z udziałem olejów roślinnych	72
Tabela 6. Wpływ SDS na maksymalną zawartością fazy wodnej w układach	75

Tabela 7. Skład układów zawierających maksymalne ilości fazy wodnej w zależności od stężenia SDS i temperatury ich tworzenia	84
Tabela 8. Skład ilościowy układów: olej / MAG : SDS (90:10) / GP / woda, charakteryzujących się maksymalną solubilizacją fazy wodnej	87
Tabela 9. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej, w zależności od ilości SDS oraz stosowanego stężenia NaCl	90
Tabela 10. Wybrane właściwości MAG na granicy faz heksadekan/woda	97
Tabela 11. Zmiany napięcia międzyfazowego w zależności od stężenia SDS	99
Tabela 12. Parametry opisujące układ heksadekan/woda/SDS	100
Tabela 13. Porównanie parametrów adsorpcji, micelizacji oraz termodynamicznych układów zawierających MAG, SDS oraz ich mieszaniny	103
Tabela 14. Porównanie parametrów współadsorpcji układów zawierających mieszaniny MAG : SDS	104
Tabela 15. Skład ME charakteryzujących się najwyższym stopniem solubilizacji fazy wodnej w zależności od udziału C ₁₆₋₁₈ EO20	106
Tabela 16. Skład mikroemulsji zawierających maksymalną ilość fazy wodnej, w zależności od ilości C ₁₆₋₁₈ EO20 oraz stosowanego stężenia NaCl	113
Tabela 17. Skład mikroemulsji stabilizowanych za pomocą EMAG	115
Tabela 18. Skład układów ME stabilizowanych za pomocą EMAG otrzymanych w różnych temperaturach oraz zawierających maksymalną ilość wprowadzonej fazy wodnej	118
Tabela 19. Zawartość poszczególnych składników układów: heksadekan : EtOH (1:1) / MAG : estrowa pochodna MAG (90:10) /woda : GP (1:1), zawierających maksymalną ilość fazy wodnej	122
Tabela 20. Zawartość poszczególnych składników układów: olej parafinowy : EtOH (1:1) / MAG : estrowa pochodna MAG (90:10) /woda : GP (1:1), zawierających maksymalną ilość fazy wodnej	124
Tabela 21. Przedziały ufności obliczonych parametrów	127

9. LITERATURA

- [1] DANIELSSON I., LINDMAN B., The definition of microemulsion, *Colloid Surf*, 3, 1981, 391-392.
- [2] BOURREL M., SCHECHTER R.S., *Microemulsion and Related Systems*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [3] PAUL B.K., MOULIK S.P., Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv Colloid Interface Sci*, 78, 1998, 99-195.
- [4] FRIBERG S.E., LINDMAN B., Microemulsion – a Historical Overview, in: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, ed. KUMAR P., MITTAL K.L., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [5] RUCKENSTEIN E., Thermodynamics of Microemulsions II, in: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, ed. KUMAR P., MITTAL K.L., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [6] EASTOE J., Microemulsion, in: *Colloid Science: Principles, Methods and Application*, ed. COSGROVE T., Wiley, Chippenhams, 2010.
- [7] BAYRAK Y., Interfacial composition and formation of w/o microemulsion with different amphiphiles and oils, *Colloids Surf A*, 247, 2004, 99–103.
- [8] BHARGAVA H.N., Chemical and physical parameters for tears relevant for the design of ocular delivery formulation, *Pharm Acta Helvetiae*, 72, 1997, 191-202.
- [9] VANDAMME Th.F., Microemulsions as drug ocular delivery systems: recent development and future challenges, *Prog Retinal Eye Res*, 21, 2002, 15-34.
- [10] RAKSHIT A.K., MOULIK S.P., Physicochemistry of W/O Microemulsion: Properties and Application, in: *Microemulsions: Properties and Applications*, ed. FANUN M., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [11] KEGEL W.K., OVERBEEK J.T.G., LEKKERKERKER H.N.W., Thermodynamics of Microemulsions I, in: *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, ed. KUMAR P., MITTAL K.L., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [12] SJÖBLOM J., LINDBERG R., FRIBERG S.E., Microemulsion – phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions, *Adv Colloid Interface Sci*, 95, 1996, 125-287.
- [13] DIGOUT L., BREN K., PALEPU R., MOULIK S.P., Interfacial composition, structural parameters and thermodynamic properties of water-in-oil microemulsions, *Colloid Polym Sci*, 279, 2001, 655-663.
- [14] YAGHMUR A., ASERIN A., GARTI N., Phase behavior of microemulsions based on food-grade nonionic surfactants: effect of polyols and short-chain alcohols, *Colloids Surf A*, 209, 2002, 71-81.

- [15] WARISNOICHAROEN W., LANSLEY A.B., LAWRENCE M.J., Nonionic oil-in-water microemulsions: the effect of oil type on phase behavior, *Int J Pharm*, 198, 2000, 7-27.
- [16] LI P., GHOSH A., WAGNER R.F., KRILL S., JOSHI Y.M., SERAJUDDIN A.T.M., Effect of combined use of nonionic surfactant on formation of oil-in-water microemulsion, *Int J Pharm*, 288, 2005, 27-34.
- [17] HOU Z., LI Z., WANG H., Solubilization of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfonate/octane/butanol/water reverse microemulsion, *Colloids Surf A*, 168, 2000, 109-113.
- [18] FLANGAN J., KORTEGAARD K., PINDER D.N., RADES T., SINGH H., Solubilization of soybean oil in microemulsions using various surfactants, *Food Hydrocolloids*, 20, 2006, 253-260.
- [19] AKOH C.C., KIM B.H., Structured Lipids, in: *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, ed. AKOH C.C., MIN D.B., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [20] SAGALOWICZ L., LERER M.E., WATZKE H.J., MICHEL M., Monoglyceride self-assembly structures as delivery vehicles, *Trends in Food Sci Technology*, 17, 2006, 204-214.
- [21] LESER M.E., SAGALOWICZ L., MICHEL M., WATZKE H.J., Self-assembly of polar food lipids, *Adv Colloid Interf Sci*, 123, 2006, 125-136.
- [22] ZIELIŃSKI R., *Surfaktanty: Budowa, Właściwości, Zastosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań, 2009.
- [23] POLIZELLI M. A., dos SANTOS A. L., FEITOSA E., The effect of sodium chloride on the formation of W/O microemulsions in soy bean oil/surfactant/water systems and the solubilization of small hydrophilic molecules, *Colloids Surf A*, 315, 2008, 130-135.
- [24] ZHANG X., DONG J., ZHANG G., HONG X., LI X., The effect of additives on the water solubilization capacity and conductivity in n-pentanol microemulsions, *J Colloid Interface Sci*, 285, 2005, 336-341.
- [25] LI Q., LI T., WI J., Water solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives, *Colloids Surf A*, 197, 2002, 101-109.
- [26] JOHN A.C., RAKSHIT A.K., Phase behavior and properties of a microemulsion in the presence of NaCl, *Langmuir*, 10, 1994, 2084-2087.
- [27] KABALNOV A., OLSSON J.U., WENNERSTROM H., Salt effects on nonionic microemulsions are driven by adsorption /depletion at the surfactant monolayer, *J Phys Chem*, 99, 1995, 6220-6230.

- [28] LEONTIDIES E., Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 7, 2002, 81-91.
- [29] KUNIEDA H., ARAMAKI K., ISHITOBI M., TAGAWA T., Effect of added salt on three-phase behavior in a sucrose monoalkanoate system, *Langmuir*, 13 1997, 2266-2270.
- [30] HOLMBERG K., Progress and New Horizons in Microemulsions, in: *Micelles, Microemulsions and Monolayers*, ed. SHAH D.O., Marcel Dekker, Nowy Jork, 1998.
- [31] RUCKENSTEIN E., Phase inversion temperatures of macro – and microemulsions, *Langmuir*, 13, 1997, 2494-2497.
- [32] SCHMIEDEL P., VON RYBINSKI W., Applied Theory of Surfactants, in: *Chemistry and Technology of Surfactants*, ed. FARN R.J., Blackwell Publishing, Oxford, 2006.
- [33] ARAMAKI K., OZAWA K., KUNIEDA H., Effect of temperature on phase behavior of ionic-nonionic microemulsions, *J Colloid Interface Sci*, 196, 1997, 74-78.
- [34] ANGELES M., ARAMAKI K., NAKAMURA N., KUNIEDA H., Temperature – insensitive microemulsions in a sucrose monoalkanoate system, *J Colloid Interface Sci*, 178, 1996, 666-672.
- [35] MARSZALL L., The comparison of phase behavior of oil-water-nonionic surfactant systems in constant and changing temperature, *Pharmacy*, 34, 1985, 427-432.
- [36] MITSUI T., MACHIDA Y., HARUSAWA F., An application of the phase-inversion-temperature method to the emulsification of cosmetics. Factors affecting the phase-inversion temperature, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43, 1970, 3044-3048.
- [37] MITCHELI D.J., NINHAM B.W., Micelles, vesicles and microemulsions *J Chem Soc, Faraday Trans II*, 77,1981, 601-629.
- [38] ISRAELACHVILI J., The science and application of emulsions — an overview, *Colloids Surf A*, 91, 1994, 1-8.
- [39] NARANIECKI B., Ciecze mikroemulsyjne – podstawy tworzenia i ważniejsze techniczne zastosowania, *Przem Chem* 4, 1999, 127-131.
- [40] KAHLWEIT M., STREY R., BUSSE G., Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsion, *J Phys Chem*, 95, 1995, 5344-5352.
- [41] STREY R., JONSTRÖMER M., Role of medium-chain alcohols in interfacial films of nonionic microemulsions, *J Phys Chem*, 96, 1992, 4537-4542.

- [42] GARTI N., ASERIN A., FANUN M., Non-ionic sucrose esters microemulsions for food applications. Part 1. Water solubilization, *Colloids Surf A*, 164, 2000, 27-38.
- [43] GARTI N., ASERIN A., EZRAHI S., WACHTEL E., Water solubilization and chain length compatibility in nonionic microemulsions, *J Colloid Interface Sci*, 169, 1995, 428-436.
- [44] BAUDUIN P., TOURAUD D., KUNZ W., Design of low-toxic and temperature-sensitive anionic microemulsions using short propyleneglycol alkyl ethers as cosurfactants, *Langmuir* 21, 2005, 8138-8145.
- [45] GARTI N., YAGHMUR A., LESER M.E., CLEMENT V., WATZKE H.J., Improved oil solubilization in oil/water food grade microemulsions in the presence of polyols and ethanol, *J Agric Food Chem*, 49, 2001, 2552-2562.
- [46] ZHANG H., FENG F., LI J., ZHAN X., WEI H., LI H., WANG H., ZHENG X., Formulation of food-grade microemulsions with glycerol monolaurate: effect of short-chain alcohols, polyols, salts and nonionic surfactants, *Eur Food Res Technol*, 226, 2008, 613-619.
- [47] FANUN M., Phase behavior, transport, diffusion and structural parameters of nonionic surfactants microemulsions, *J Mol Liq*, 139, 2008, 14-22.
- [48] SOLANS C., PONS R., KUNIEDA H., Overview of Basic Aspects of Microemulsions, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [49] PAUL B.K., MOULIK S.P., Uses and applications of microemulsions, *Curr Sci*, 80, 2001, 990-1001.
- [50] TADROS Th.F., Microemulsions in Agrochemicals, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [51] SARI P., RAZZAK M., TUCKER I., Isotropic medium chain mono- diglyceride /oil / water formulation for solubilization of lipophilic and hydrophilic drugs, *Int J Pharm*, 270, 2004, 287-296.
- [52] YAGHMUR A., ASERIN A., ABBAS A., GARTI N., Reactivity of furfural–cysteine model reaction in food-grade five-component nonionic O/W microemulsions, *Colloids Surf A*, 253, 2005, 223–234.
- [53] PODLOGAR F., GAŠPERLIN M., TOMŠI M., JAMNIK A., BEŠTER M., Structural characterisation of water–Tween 40®/Imwitor 308®–isopropyl myristate microemulsions using different experimental methods, *Int J Pharm*, 276, 2004, 115–128.
- [54] LAWRENTS M.J., REES G.D., Microemulsion-based media as novel drug delivery systems, *Adv Drug Delivery Rev*, 45, 2000, 89–121.

- [55] KREILGAARD M., Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery, *Adv Drug Delivery Rev* 54 Suppl, 1, 2002, 77–98.
- [56] GASCO M.R., Microemulsions In the Pharmaceutical Field: Perspectives and Applications, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [57] NAKAJIMA H., Microemulsions In Cosmetics, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [58] DUNGAN S.R., Microemulsions in Foods: Properties and Applications, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [59] GARTI N., Microemulsions as microreactors for food applications, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 8, 2003, 197-211.
- [60] ABE M., Microemulsions In Enhanced Oil Recovery: Middle - Phase Microemulsion Formation with Some Typical Anionic Surfactants, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [61] HAO J., Effect of the structures of microemulsions on chemical reactions, *Colloid Polym Sci*, 278, 2000, 150-154.
- [62] LÓPEZ-QUINTELA M.A., TOJO C., BLANCO M.C., GARCIA RIO L., LEIS J.R., Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 9, 2004, 264-278.
- [63] PILLAI V., SHAH D.O., Microemulsions as Nanosize Reactors for the Synthesis of Nanoparticles of Advanced Materials, in: *Industrial Application of Microemulsions*, ed. SOLANS C., KUNIEDA H., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [64] FRIBERG S.E., AIKENS P.A., A Phase Diagram Approach to Microemulsions, in: *Microemulsions: Properties and Applications*, ed. FANUN M., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [65] HELLWEG T., Phase structures of microemulsions, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 7, 2002, 50-56.
- [66] FÖRSTER T, VON RYBINSKI W., Application of Emulsion, in: *Modern Aspects of Emulsion Science*, ed. BINKS B.P., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [67] QUESTE S.ALAGER J.L., STREYC R., AUBRY J.M., The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams, *J Colloid Interface Sci*, 312, 2007, 98–107.

- [68] SZELAĞ H., Emulgatory Acyloglicerolowe o modyfikowanych wartościach równowagi hydrofilowo - lipofilowej. Synteza i własności, Zeszyty Naukowe 568, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1998.
- [69] ZIELIŃSKI, R.J., Synthesis and Composition of Food-grade Emulsifiers, in: Food Emulsifiers and their Applications, ed. HASENHUETTL, G.L., HARTEL, R.W., Chapman & Hall, New York, 1997.
- [70] BELLOT J.C., CHOISNARD L., CASTILLO E., MARTY, A., Combining solvent engineering and thermodynamic modeling to enhance selectivity during monoglyceride synthesis by lipase- catalyzed esterification, Enzyme Microb Technol, 28, 2001, 362-369.
- [71] SZELAĞ H., ZWIERZYKOWASKI W., Molecular distillation of selected fatty acid derivatives, SÖFW J, 121, 1995, 444-452.
- [72] KROG N.J., Food Emulsifiers and their Chemical and Physical Properties, in. Food Emulsions, ed. FRIBERG S.E., LARSSON K., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [73] MACIERZANKA, A., SZELAĞ, H., MOSCHAKIS, T., MURRAY, B.S., Phase transitions and microstructure of emulsion systems prepared with acylglycerols/zinc stearate emulsifier, Langmuir, 22, 2006, 2487-2497.
- [74] KROG N., Crystallization Properties and Lyotropic Phase Behavior of Food Emulsifiers, Relation to Technical Applications, in: Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems, ed. GARTI N., SATO K., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [75] SEIN A., VERHEIJ J.A., AGTEROF W.G.M., Rheological characterization, crystallization and gelation behavior of monoglyceride gels, J Colloid Interface Sci, 249, 2002, 412-422.
- [76] CASSIN G., de COSTA C., van DUYNHOVEN J.P.M., AGTEROF W.G.M., Investigation of the gel to coagel phase transition in monoglyceride-water systems, Langmuir 14, 1998, 5757-5763.
- [77] van DUYNHOVEN J.P.M., BROEKMANN I., SEIN A., van KEMPEN G.M.P., GOUDAPPEL GL.W., VEEMAN W.S., Microstructural investigation of monoglyceride-water coagel systems by NMR and CryoSEM, J Colloid Interface Sci, 285, 2005, 703-710.
- [78] RODRIGEZ PATINO J.M., RODRIGEZ NINO M.R., CERRERA SANCHEZ C., NAVARRO GARCIA J.M., RODRIGUEZ MATEO G., CEJUDO FERNANDEZ M., The effect of temperature on food emulsifiers at fluid-fluid interfaces, Colloids Surf B, 21, 2001, 87-99.
- [79] SZELAĞ H., ZWIERZYKOWSKI W., Oddziaływania komponentów modyfikowanych emulgatorów acyloglicerolowych na granicy faz olej-woda, Przem Chem, 82, 2003, 1184 -1186.

- [80] KUZIEMSKA A., Aktywność powierzchniowa wybranych estrów polioli na granicy faz olej/woda, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2007.
- [81] McCLEMENTS D.J., Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [82] HEERTJE I., ROIJERS E.C., HENDRICKX H.A.C.M., Liquid crystalline phases in the structuring of food products, *Lebensm-Wiss u-Technol*, 31, 1998, 387-396.
- [83] CONSTANTINIDES P.P., WELZEL G., ELLRNS H., SHITH P.L., STURGIS S., YIV S.H., OWEN A.B., Water-in-oil microemulsions containing medium chain fatty acids/salts: Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation, *Pharm Res*, 13, 1996, 210-215.
- [84] CONSTANTINIDES P.P., SCALART J-P., Formulation on physical characterization of water-in-oil microemulsions containing long- versus medium-chain glycerides, *Int J Pharm*, 158, 1997, 57-68.
- [85] FU X., FENG F., HUANG B., Physicochemical characterization and evaluation of a microemulsion system for antimicrobial activity of glycerol monolaurate, *Int J Pharm*, 321, 2006, 171-175.
- [86] DICKINSON E., Food emulsions and foams: Stabilization by particles, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 15, 2010, 40-49.
- [87] www.aak.com/upload/akoline_la_0601.pdf
- [88] http://www.karlshamns.com/upload/akoline_gc_0510.pdf
- [89] GLOUKHOVA, T.V., KIENSKAYA, K.I., MYAKON'KII A.G., KIM V., Formation and properties of microemulsions stabilized by ethoxylated glycerides, *Colloid J*, 67, 2005, 291-294.
- [90] FANUN M., Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions, *J Mol Liq*, 135, 2007, 5-13.
- [91] MICHAEL M., MARIA S.A., ANOKFINA M.G., Calorimetric study of the interaction between small-molecule surfactants and sodium caseinate with reference to the foaming ability of their binary mixtures, *Food Hydrocolloids*, 19, 2005, 441-53.
- [92] SHIMA M., KOBAYASHI Y., KIMURA Y., ADACHI S., MATSUNO R., Effect of the hydrophilic surfactants on the preparation and encapsulation efficiency in course and fine W/O/W type emulsions. *Colloids Surf A*, 238, 2004, 83-90.
- [93] TAKATORI T., SHIMONO N., HIGAKI K., KIMURA T., Evaluation of sustained release suppositories prepared with fatty base including solid fats with high melting points, *Int J Pharm*, 278, 2004, 275-82.

- [94] DING Z., HAO A., WANG Z., Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters, *Fuel*, 86, 2007, 597–602.
- [95] SZELAĞ H., ZWIERZYKOWSKI W., Oznaczanie zawartości monoacylogliceroli, monoacyletylenoglikoli oraz glicerolu i glikolu etylenowego w produktach odpowiednich syntez, *Pollena - Tłuszcze, Środki Piorące, Kosmetyki*, 36, 1992, 337-341.
- [96] 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, Fat and Derivatives. Part 1 (Section 1 and 2)*, 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 52.
- [97] GEORGES J., CHEN J., Microemulsions studies: Correlation between viscosity, electrical conductivity and electrochemical and fluorescent probe measurements, *Colloid Polym Sci*, 264, 1986, 896-902.
- [98] BUMAJDAD A., EASTOE J., Conductivity of water-in-oil microemulsions stabilized by mixed surfactants, *J Colloid Interf Sci*, 274, 2004, 268-276.
- [99] EICKE H.F., MEIER W., HAMMERICH H., On electric conductivity of infinite clusters in water-in-oil microemulsions, *Langmuir*, 10, 1994, 2223 – 2227.
- [100] GARTI N., CLEMENT V., FANUN M., LESER M.E., Some Characteristics of Sugar Ester Nonionic Microemulsions in View of Possible Food Applications, *J Agric Food Chem*, 48, 200, 3945-3956.
- [101] IKUSHIMA Y., SAITO N., ARAI M., The nature and structure of water/AOT/ethane (W/O) microemulsion under supercritical conditions studied by high-pressure FT-IR spectroscopy, *J Colloid Interface Sci*, 186, 1997, 254-263.
- [102] RITER R.E., UNDIKIS E.P., LEVINGER N.E., Impact of counterion on water motion in aerosol OT reverse micelles, *J Am Chem Soc*, 120, 1998, 6062-6067.
- [103] GOTO A., YOSHIOKA H., KISHIMOTO H., FUJITA T., Calorimetric studies on the state of water in reversed micelles of sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate in various solvents, *Langmuir*, 8, 1992, 441-445.
- [104] LÓPEZ-CORNEJO P., PÉREZ P., GARCIA F., De La VEGA R., SÁNCHEZ F., Use of the pseudophase model in the interpretation of reactivity under restricted geometry conditions. An application to the study of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+} + \text{S2O8}^{2-}$ 2-electron-transfer reaction in different microheterogeneous systems, *J Am Chem Soc*, 124, 2002, 5154-5164.
- [105] SENATRA D., GABRIELLI G., CAMINATI G., GUARINI G.G.T., in: *Surfactants in Solution*, ed. MITTAL K.L., Plenum Press, New York, 1989.

- [106] GARTI N., ASERIN A., TIUNOVA I., FANUN M., A DSC study of water behavior in water-in-oil microemulsions stabilized by sucrose esters and butanol, *Colloids Surf A*, 170, 2000, 1-18.
- [107] EZRAHI S., ASERIN A., FANUN M., GARTI N., Sub-zero Temperature Behavior of Water in Microemulsions, in: *Thermal Behavior of Dispersed Systems*, ed. GARTI N., DEKKE W., New York, 2001.
- [108] SENATRA D., LENDINARA L., GIVI G.M., W/O microemulsions as model systems for the study of water confined in microenvironments: Low resolution ^1H magnetic resonance relaxation analysis, *Prog Colloid Polym Sci*, 84, 1991, 122-128.
- [109] GARTI N., ASERIN A., EZRAHI S., TIUNOVA I., BERKOVIC G., Water behavior in nonionic surfactant systems I: Subzero temperature behavior of water in nonionic microemulsions studied by DSC, *J Colloid Interf Sci*, 178, 1996, 60-68.
- [110] TANOJO H., BOUWSTRA J.A., JUNGINGER H.E., BODDÉ H.E., Thermal analysis studies on human skin and skin barrier modulation by fatty acids and propylene glycol, *J Therm Anal Cal*, 57, 1999, 313-322.
- [111] MEHL P.M., SHI F.G., Thermodynamic strength of the glassy state and the maximum enthalpy stored in the propylene glycol-D₂O system, *Thermochim Acta*, 280/281, 1996, 501-509.
- [112] YAGHMUR A., ASERIN A., TIUNOVA I., GARTI N., Sub-zero temperature behavior of non-ionic microemulsions in the presence of propylene glycol by DSC, *J Therm Anal Cal*, 69, 2002, 163-177.
- [113] RODRÍGUEZ C., ACHARYA D.P., HINATA S., ISHITOBI M., KUNIEDA H., Effect of ionic surfactants on the phase behavior and structure of microemulsion in sucrose fatty acid systems, *J Colloid Interf Sci*, 262, 2003, 500-505.
- [114] FANUN M., A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity, *J Mol Liq*, 142, 2008, 103-110.
- [115] FUKUDA K., OLSSON U., UENO M., Microemulsion formed by alkyl polyglucoside and an alkyl glycerol ether with weakly charged films, *Colloids Surf B*, 20, 2001, 129-135.
- [116] ACOSTA E.J., YUAN J.S., BHAKTA A.S., The characteristic curvature of ionic surfactants, *J Surfactants Deterg*, 11, 2008, 145-158.
- [117] SCHEIBEL J.J., The evolution of anionic surfactant technology to meet the requirements of the laundry detergent industry, *J Surfactants Deterg*, 7, 2004, 319-328.

- [118] KHAN A., MARQUES E.F., Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems, *Curr Opin Colloids Interf Sci*, 4, 1999, 402-410.
- [119] KAHLWEIT M., FAULHABER B., BUSSE G., Microemulsions with mixtures of nonionic and ionic amphiphiles, *Langmuir*, 10, 1994, 2528-2532.
- [120] PRZONDO J., Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom, 2007.
- [121] KARTSEV V.N., SHTYKOV S.N., SHTYKOVA L.S., Precision dilatometry of microemulsions with anionic surfactants, *Colloid J*, 67, 2005, 431-436.
- [122] KARTSEV V.N., SHTYKOV S.N., SINEVA A.V., TSEPULIN V.V., SHTYKOVA L.S., Volumetric and transport properties of water-n-octane-sodium dodecyl sulfate-n-pentanol microemulsions, *Colloid J*, 65, 2003, 394-397.
- [123] KARTSEV V.N., SHTYKOV S.N., TSEPULIN V.V., SHTYKOVA L.S., Bulk properties of n-heptane - water - sodium dodecyl sulfate - n-pentanol microemulsions, *Colloid J*, 62, 2000, 780-783.
- [124] CHAI J.L., ZHAO J.R., GAO Y.H., YANG X.D., WU C.J., Studies on the phase behavior of the microemulsions formed by sodium dodecyl sulfonate, sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate with a novel fishlike phase diagram, *Colloids Surf A*, 302, 2007, 31-35.
- [125] KUNIEDA H., NAKANO A., PES M.A., Effect of oil on the solubilization in microemulsion systems including nonionic surfactant mixtures, *Langmuir*, 11, 1995, 3302.
- [126] MEHTA S.K., DEWAN R.K., Percolation phenomenon and the study of conductivity, viscosity, and ultrasonic velocity in microemulsions, *Phys Rev E*, 50, 1994, 4759-4762.
- [127] SAFRAN S.A., GRETT G.S., BUG A.L.R., Percolation in interacting systems, in: *Microemulsion system*, ed. ROSANO H., CLAUSSE M., Marcel Dekker, New York, 1987.
- [128] MEHTA S.K., SHARMA S., Temperature-induced percolation behavior of AOT reverse micelles affected by poly(ethylene glycol)s, *J Colloid Interf Sci*, 296, 2006, 690-699.
- [129] LAGUES M., Study of structure and electrical conductivity in microemulsions: Evidence for percolation mechanism and phase inversion, *J Phys Lett*, 39, 1978, L487-L491.
- [130] JADA A., LANG J., ZANA R., Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material between droplets in water in oil microemulsions, *J Phys Chem*, 93, 1989, 10-12.

- [131] HAIT S.K., SANYAL A., MOULIK S.P., Physicochemical studies on microemulsions. The effects of aromatic methoxy hydrotropes on droplet clustering and understanding of the dynamics of conductance percolation in water/ oil microemulsion systems, *J Phys Chem B*, 106, 2002, 12642-12650.
- [132] MOULIK S.P., DE D.C., BHOWMIK B.B., PANDA A.K., Physicochemical studies on microemulsions; VI. Phase behaviors, dynamics of percolation and energetics of droplet clustering in water / AOT / n-heptane system, influenced by additives (sodium cholate and sodium salicylate), *J Phys Chem B* 103, 1999, 7122-7129.
- [133] SZELAĞ H., SZUMAŁA P, Effect of alkyl sulfate on the phase behavior of microemulsions stabilized with monoacylglycerols, *J Surfactants Deterg*, Accepted: 24 June 2010 – dostępny online.
- [134] ROSEN M.J., MURPHY D.S., Effect of the nonaqueous phase in interfacial properties of surfactants. 1. Thermodynamics and interfacial properties of a zwitterionic surfactant in hydrocarbon/water systems, *J Phys Chem*, 92, 1988, 2870–2873
- [135] 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*, 7, 1991, 2630–2635.
- [136] ROSEN M.J., COHEN A.W., DAHANAYAKE M., HUA X.Y., Relationship of structure to properties in surfactants. 10. Surface and thermodynamic properties of 2-dodecyloxypropyl(ethenoxyethanol)s, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$ in aqueous solution, *J Phys Chem*, 86, 1982, 541–545.
- [137] ROSEN M.J. DAHANAYAKE M., *Industrial Utilization of surfactants Principles and Practis*, Ch. 5: Enhancing the Performance of Surfactants, AOCs PRESS, Champaign, Illinois, 2000.
- [138] ZOURAB S.M., MILLER C.A., Equilibrium and dynamic behavior for systems containing nonionic surfactants, n – hexadecane, triolein and oleyl alcohol, *Colloids Surf*, 95, 1995, 173 – 183.

10. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

W czasie Studium Doktoranckiego prezentowałam część przedstawionych w tej rozprawie doktorskiej wyników, w formie publikacji w czasopismach recenzowanych oraz wystąpień na konferencjach krajowych oraz warsztatach dla młodych naukowców:

1. Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej:

- Szelaż, H. **Szumała P.**, „*Effect of alkyl sulfate on the phase behavior of microemulsions stabilized with monoacylglycerols*”, J Surfactants Deterg, przyjęty do druku: 24.06.2010 – dostępny online.
- Macierzanka A., Szelaż H., **Szumała P.**, Pawłowicz R., Mackie A.R., Ridout M.J., *Effect of crystalline emulsifier composition on structural transformations of water-in-oil emulsions: Emulsification and quiescent conditions*, Colloids Surf A, 334, 2009, 40-52.

2. Publikacje w recenzowanych materiałach konferencyjnych:

- Szelaż H., **Szumała P.**, Bykowska E., *The possibility of use monoacylglycerols in a stabilization of microemulsion systems*, Materiały konferencyjne Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Surfactants and Dispersed System in Theory and Practice – SURUZ 2007”, 22-24.05.2007, Książ, s. 263-266.
- Szelaż H., **Szumała P.**, *Effect of temperature and oils on the phase behavior of microemulsions stabilized by nonionic and anionic surfactants*, Materiały Konferencyjne 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, 31.08– 5.09.2008, Kraków, s. 398-400.
- Szelaż H., Sadecka E., **Szumała P.**, *"Otrzymywanie i właściwości pochodnych kwasów tłuszczowych w układach mikrodyspergowanych"*, Materiały VI Kongresu Technologii Chemicznej, 21 – 25.06.2009, Warszawa, s.93-95.

3. Doniesienia konferencyjne:

- **Szumała P.**, *Application of amphiphilic compounds to obtain the microemulsion systems*, Materiały z warsztatów dla młodych doktorantów: “Wettin and Surface Modification” - SURUZ, 15-21.06.2007 w Sudomiu, s.22.

- **Szumała P.**, *Effect of temperature on the properties of microemulsions stabilized by ionic and nonionic surfactants*, Materiały z warsztatów dla młodych doktorantów: „Functional Interfaces in Technology” - SURUZ, 23 – 29.05.2008 w Sudomiu, s.32.
- Szelaąg H., **Szumała P.**, *Application of surfactants synthesized from renewable sources for microemulsion preparation*, HPCI - Congress (Home and Personal Care Ingredients), 25-26.11.2008 , Warszawa.
- Szelaąg H., Sadecka E., **Szumała P.**, *„Application of fats from the exotic plants as components of macro- and microemulsions”*, HPCI – Congress (Home and Personal Care Ingredients), 24-25.11.2009, Warszawa.
- **Szumała P.**, *Effect of anionic surfactant on the phase behavior and structure of monoacylglycerols / propylene glycol / water /oil systems*, Materiały z warsztatów dla młodych doktorantów: „Interfacial phenomena in theory and practice” - SURUZ, 27.06. –3.07.2010 w Sudomiu.
- **Szumała P.**, *Badanie możliwości zastosowania monoacylogliceroli do otrzymywania układów mikroemulsyjnych*, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 24-25.09.2007 (s. 110), 22-23.09.2008 (s. 114), 21-22.09.2009 (s.130).

4. Zgłoszenia patentowe:

- Szelaąg H., **Szumała P.**, Zgłoszenie wniosku patentowego nr P391710, pt.: „Mikroemulsje”.

5. Granty:

- Współwykonawca projektu badawczego własnego pt.: *„Estrowe pochodne kwasów tłuszczowych i polioli otrzymywane w układach mikrozdypergowanych i ich właściwości*„, nr umowy N N205 273935, kierownik projektu: dr hab. inż. Halina Szelaąg, prof. nadzw. PG.
- Główny wykonawca projektu grantowego promotorskiego pt.: *„Zastosowanie acylogliceroli ich pochodnych do otrzymywania mikroemulsji”*, nr umowy N N209 335237, kierownik projektu: dr hab. inż. Halina Szelaąg, prof. nadzw. PG.

6. Wyróżnienia:

- Wyróżnienie za poster: Szelań H., **Szumała P.**, *Application of surfactants synthesized from renewable sources for microemulsion preparation*, przedstawiony na kongresie HPCI - Congress (Home and Personal Care Ingredients), 25-26.11.2008 w Warszawie, przyznane przez Polski Związek Pracodawców Prywatnych Branży Kosmetycznej.
- Nagroda w konkursie INNOWACJE 2010: Szelań H., **Szumała P.**, *Otrzymywanie mikroemulsji z wykorzystaniem surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych*, przyznana na 6 Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji: TECHNICON – INNOWACJE 2010.

11. STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano wyniki badań na temat możliwości zastosowania monoacylogliceroli, ich mieszanin z dodecylosiarczanem sodu i oksyetylenowanymi alkoholami tłuszczowymi oraz estrowych pochodnych monoacylogliceroli do stabilizacji układów mikroemulsyjnych. Na podstawie przeprowadzonych badań otrzymano szereg różnorodnych mikroemulsji, w skład których wchodziły wyżej wymienione surfaktanty, prostoańcuchowe węglowodory oraz olej parafinowy i wybrane oleje roślinne jako fazy olejowe, kosurfaktanty w postaci glikolu propylenowego, glicerolu oraz alkoholu etylenowego, a także woda lub roztwór elektrolitu. Celem pracy było m.in. uzyskanie układów charakteryzujących się jak największą zawartością fazy wodnej i/lub olejowej, przy udziale stosunkowo niskiego stężenia stosowanych związków powierzchniowo czynnych. Ponadto, skład jakościowy i ilościowy otrzymywanych ME dobierano pod względem ich ewentualnego wykorzystania np.: w przemyśle kosmetycznym, spożywczym czy farmaceutycznym.

Wyniki badań wykazały, że monoacyloglicerole można zastosować do stabilizacji układów mikroemulsyjnych, zawierających węglowodory oraz olej mineralny w kompozycji z tłuszczami pochodzenia roślinnego. Stwierdzono, że dodatek etanolu w kompozycji z poliolami wpływa na zwiększenie stopnia solubilizacji fazy wodnej tych układów.

Wprowadzenie do powyższych układów dodatkowego, jonowego surfaktantu w postaci dodecylosiarczanu sodu wpływa na zwiększenie obszaru występowania mikroemulsji na diagramie fazowym. Oznacza to, że otrzymano szerszy zakres możliwych do wykorzystania stężeń poszczególnych składników, z użyciem których otrzymywano stabilne mikroemulsje. Wykazano, że mieszanina surfaktantów, tj. monoacylogliceroli i dodecylosiarczanu sodu, bardziej obniża napięcie międzyfazowe na granicy faz węglowodór (heksadekan) / woda, w porównaniu do układów zawierających indywidualne ZPC. Stwierdzono również, że wskutek współadsorpcji cząsteczek powyższych związków amfifilowych na granicy faz, zachodzi synergizm w sprawności obniżania napięcia międzyfazowego w badanym zakresie stężeń.

Mikroemulsje tworzone w obecności mieszaniny monoacylogliceroli i oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych charakteryzowały się również większą zawartością fazy wodnej (wyższym stopniem solubilizacji), niż układy stabilizowane jedynie za pomocą monoacylogliceroli. Stwierdzono również, że na skład powyższych układów znacząco nie wpływa dodatek elektrolitu, zmiana temperatury ich tworzenia czy budowa wykorzystywanych faz olejowych.

Otrzymano również szereg stabilnych mikroemulsji zawierających m.in. popularne emulgatory spożywcze w postaci estrowych pochodnych monoacylogliceroli z kwasem cytrynowym i mlekowym oraz oksyetylenowane monoacyloglicerole.

Otrzymane mikroemulsje przechowywane w temperaturze otoczenia stają się układami nieprzezroczystymi, prawdopodobnie w wyniku krystalizacji stosowanych surfaktantów. Natomiast po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury ich tworzenia (60, 55 i 50 °C), ponownie zmieniają swój wygląd na optycznie jednorodny i transparentny.

SUMMARY

Monoacylglycerols are nonionic surfactants that are derived from biorenewable resources offering interesting physicochemical properties for application in dispersed systems.

In this dissertation the application of monoacylglycerols, their mixtures with sodium dodecyl sulphate, ethoxylated fatty alcohols and esters of monoacylglycerols with citric and lactic acids were studied and used to prepare the microemulsion systems. Microemulsions contained surfactants presented above, different hydrocarbons (from C₁₂ to C₁₆), paraffin oil and vegetable oils as oil phase, propylene glycol, glycerol and ethanol as cosurfactant and distilled water or aqueous electrolyte as water phase.

The objective of the research was to select the conditions to obtain the microemulsions with maximum phase (water and/or oil) solubilization, in the presence of comparatively small amount of surfactants. Moreover, quantitative and qualitative concentration of applied components is expected to play a key role in

producing those microemulsions as delivery systems of active substances for cosmetic, pharmaceutical or detergent products.

It was stated that MAG might be used to stabilize microemulsion systems, which contains hydrocarbons or mineral oil in the composition with vegetable fats. It was also observed that addition of ethanol to those systems promoted an increase in the volume of solubilized water.

Sodium dodecyl sulphate presence in the systems impact advantageously on the formation of microemulsion regions in the phase diagrams, contrary to the systems containing pure MAG. It was proved that mixture of surfactants (MAG + SDS) lowers more the interfacial tension in the hexadecane-water system in comparison to the system with individual surfactants.

It has been noticed that presence of ethoxylated fatty alcohols in mixture with MAG causes that microemulsions may solubilize more water phase, contrary to the systems containing pure MAG. It has been stated that salinity, temperature and structure of oil phases influences slightly on the extent of those microemulsion regions.

It was also possible to obtain stable microemulsion systems with popular food emulsifiers i.e. mono- and diacylglycerols with citric and lactic acids or ethoxylated monoacylglycerols.

This four component systems are homogeneous waxy solids at room temperature and, therefore can immobilize, protect, inactivate, or slow the activities of solubilized water-soluble matter during storage. The solid system will liquefy and convert or restore spontaneously into microemulsions upon heating.