



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Aleksandra Trawińska
Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Badanie synergistycznych właściwości mieszanin surfaktantów

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Investigation of synergistic properties in mixed surfactant systems

Promotor

Prof. dr hab. inż. Krystyna Mędrzycka

Gdańsk, rok 2015

*Pani prof. dr hab. inż. Krystynie Mędrzyckiej
za pomoc, cenne wskazówki i niezapomnianą życzliwość
Pracownikom Katedry Technologii Tłuszczów i Detergentów
za wspaniałą atmosferę pracy oraz ciepło i wszelką pomoc
Rodzicom, kochanemu Karolowi oraz wszystkim bliskim mi osobom
za mobilizację i ogromne wsparcie i nieskończoną cierpliwość przy realizacji niniejszej pracy*

*Z całego serca dziękuję
Aleksandra Trawińska*

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI	7
WYKAZ SKRÓTÓW NAZW SURFAKTANTÓW	9
WSTĘP	10
CZEŚĆ LITERATUROWA	11
ROZDZIAŁ 1	11
SURFAKTANTY TYPU GEMINI	
1.1 Budowa surfaktantów gemini	11
1.2 Porównanie właściwości surfaktantów gemini i surfaktantów konwencjonalnych	14
1.2.1 Obniżenie napięcia powierzchniowego i micelizacja	14
1.2.2 Upakowanie grup hydrofilowych na granicy międzyfazowej	15
1.2.3 Rozpuszczalność w wodzie, punkt Kraffta	15
1.2.4 Oddziaływania z surfaktantami o przeciwnym ładunku	16
1.2.5 Właściwości emulgujące	16
1.2.6 Właściwości pieniące	16
1.2.7 Właściwości zwilżające	17
1.2.8 Właściwości solubilizujące	17
1.2.9 Właściwości drażniące	18
1.2.10 Właściwości przeciwdrobnoustrojowe	18
1.2.11 Właściwości kondycjonujące	18
1.3 Zastosowanie surfaktantów gemini	19
ROZDZIAŁ 2	20
POLIOKSYETYLENOWANE SURFAKTANTY GEMINI	
2.1 Synteza niejonowych polioksyetylenowanych surfaktantów gemini	20
2.2 Właściwości fizykochemiczne niejonowych polioksyetylenowanych surfaktantów gemini	21
2.2.1 Rozpuszczalność w wodzie i temperatura zmętnienia	21
2.2.2 Krytyczne stężenie i swobodna energia micelizacji	23
2.2.3 Efekt dodatku soli oraz zmian pH na <i>cmc</i>	26
2.2.4 Micelarna liczba agregacji <i>N</i>	27
2.2.5 Adsorpcja na ciele stałym	28
2.2.6 Struktura micelarnych agregatów niejonowych surfaktantów gemini	29
ROZDZIAŁ 3	32
TEORIA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECzkOWYCH	
3.1 Wyznaczanie wartości parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych	33

3.2 Wpływ struktury chemicznej i środowiska na molekularne parametry oddziaływań	35
ROZDZIAŁ 4	38
SYNERGIZM W MIESZANINACH SURFAKTANTÓW	
4.1 Synergizm lub antagonizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego	38
4.2 Synergizm lub antagonizm w tworzeniu mieszanych micel w środowisku wodnym	40
4.3 Synergizm lub antagonizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego	41
4.4 Synergizm w powierzchniowych właściwościach o znaczeniu użytkowym	42
4.4.1 Synergizm w obniżaniu napięcia międzyfazowego	43
4.4.2 Synergizm w procesie detergencyjnym	43
4.4.3 Synergizm we właściwościach pieniających	44
4.4.4 Synergizm we właściwościach zwilżających	45
4.4.5 Synergizm w zdolności solubilizacji	45
4.5 Właściwości mieszanin surfaktantów gemini z surfaktantami konwencjonalnymi	46
4.5.1 Parametry oddziaływań w mieszaninach jonowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi i niejonowymi	46
4.5.2 Wpływ długości łącznika jonowego surfaktantu gemini na mieszaną micelizację	50
4.5.3 Wpływ długości łańcucha hydrofobowego jonowego surfaktantu gemini na mieszaną micelizację	52
4.5.4 Wpływ temperatury na micelizację mieszanin surfaktantów	53
4.5.5 Wybrane mieszaniny jonowych surfaktantów gemini z surfaktantami niejonowymi	54
4.5.6 Mieszaniny niejonowych surfaktantów gemini z konwencjonalnymi surfaktantami	56
PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ	58
CEL I ZAKRES PRACY	60
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	62
ROZDZIAŁ 5	62
STOSOWANE SUBSTANCJE ORAZ ICH PRZYGOTOWANIE	
5.1 Surfaktanty	62
5.2 Inne substancje	67
ROZDZIAŁ 6	68
METODYKI BADAWCZE	
6.1 Pomiar napięcia powierzchniowego i międzyfazowego	68
6.2 Pomiar wielkości micel	69
6.3 Badanie zwilżalności materiałów o różnej hydrofobowości	70

6.4 Odmywanie zanieczyszczeń olejowych z gleby	72
6.4.1 Oznaczanie składu granulometrycznego gleb metodą sitową	72
6.4.2 Oznaczanie substancji organicznych w glebie	73
6.4.3 Przygotowanie gleby	73
6.4.4 Metodyka procesu odmywania heksadekanu z gleby	73
6.4.5 Analiza chromatograficzna	74
ROZDZIAŁ 7	75
BADANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH	
7.1 Badanie właściwości mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z siarczanami alkilosodowymi (SRS)	75
7.1.1 Mieszanina S-10 z SDeS	76
7.1.2 Mieszanina S-10 z SDS	80
7.1.3 Mieszanina S-10 z STS	85
7.1.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego siarczanów alkilosodowych (SRS) na efekty synergistyczne w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini (S-10)	89
7.2 Badanie właściwości fizykochemicznych mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z siarczanami dodecyłowymi o różnym kationie (MeDS)	97
7.2.1 Mieszanina z LiDS	97
7.2.2 Mieszanina z CsDS	102
7.2.3 Wpływ rodzaju kationu siarczanów dodecyłowych na efekty synergistyczne	106
7.3 Badanie właściwości mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z sulfonianami alkilosodowymi (SRSO₃)	112
7.3.1 Mieszanina z SDeSO ₃	112
7.3.2 Mieszanina z SDSO ₃	116
7.3.3 Mieszanina z STSO ₃	120
7.3.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego sulfonianów alkilosodowych (SRSO ₃) na efekty synergistyczne w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini S-10	125
7.4 Badanie właściwości mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi o różnej długości łańcucha alkilowego	131
7.4.1 Mieszanina z DeTAB	132
7.4.2 Mieszanina z DTAB	136
7.4.3 Mieszanina z TTAB	140
7.4.4 Mieszanina z CTAB	144
7.4.5 Wpływ długości łańcucha alkilowego na efekty synergistyczne bromków alkilotrimetyloamoniowych (RTAB) w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini S-10	148
7.4.6 Wpływ rodzaju przeciwjonu na właściwości adsorpcyjne mieszanin S-10 z halogenkami heksadecylotrimetyloamoniowymi w układzie p/w	155

ROZDZIAŁ 8	161
ANALIZA WPLYWU RODZAJU GRUPY HYDROFILOWEJ SURFAKTANTÓW JONOWYCH O RÓŻNEJ DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHA ALKILOWEGO NA EFEKTY SYNERGISTYCZNE	
8.1 Synergizm w mieszanej micelizacji	161
8.2 Badanie rozkładu wielkości micel mieszanin surfaktantów	165
8.3 Synergizm w skuteczności i efektywności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego	169
ROZDZIAŁ 9	173
POSZUKIWANIE EFEKTÓW SYNERGISTYCZNYCH DLA NIEMICELIZUJĄCYCH NIEJONOWYCH SURFAKTANTÓW GEMINI W MIESZANINACH Z SURFAKTANTAMI JONOWYMI	
9.1 Mieszaniny niemielizujących surfaktantów gemini z surfaktantem kationowym – bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB)	174
9.2 Mieszaniny niemielizującego surfaktantu gemini Surfynolu 485 (S-30) z dodecylosiarczanem sodu (SDS)	179
ROZDZIAŁ 10	182
POSZUKIWANIE EFEKTÓW SYNERGISTYCZNYCH DLA INNYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH	
10.1 Badanie właściwości zwilżających wybranych mieszanin surfaktantów na powierzchniach o różnej hydrofobowości	182
10.1.1 Badanie zwilżalności powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi	183
10.1.2 Badanie zwilżalności powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory mieszanin S-10 z surfaktantami kationowymi	188
10.1.3 Wpływ rodzaju surfaktantu na właściwości zwilżające w mieszaninach z surfaktantem gemini S-10	191
10.1.4 Porównanie zdolności zwilżających z właściwościami adsorpcyjnymi	193
10.2 Odmywanie zanieczyszczeń olejowych z gleby za pomocą mieszanin alkilopoliglukozydów i surfaktantów gemini	194
10.2.1 Charakterystyka użytych gleb	195
10.2.2 Badanie usuwania heksadekanu z gleby torfowej	196
10.2.3 Badanie usuwania heksadekanu z gleby piaszczystej	198
PODSUMOWANIE I WNIOSKI	201
LITERATURA	206
STRESZCZENIE	216
SUMMARY	217
ANEKS	218

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

a	masa gleby po wysuszeniu (Rów. 18)
b	masa gleby po wyprażeniu (Rów. 18)
B_0, B_1, B_2	parametry z równania Maedy (Rów. 20)
c	masa początkowa gleby (Rów. 18)
C	stężenie surfaktantów
C_{12}	stężenie surfaktantów przy, którym wartość napięcia powierzchniowego wynosi 40 mN/m
$C_{12,ideal}$	stężenie surfaktantów przy, którym napięcie powierzchniowe wynosi 40 mN/m, wyznaczone na podstawie równania Clint'a
C_{gr}	graniczna wartość stężenia, przy θ_{min}
$C_{LL,12}$	stężenie surfaktantów przy, którym wartość napięcia międzyfazowego wynosi 22,5 mN/m
cmc	krytyczne stężenie micelizacji
cmc_{ideal}	cmc wyznaczone na podstawie równania Clint'a (Rów. 15)
cmc_{LL}	krytyczne stężenie micelizacji w układzie o/w
C_1^0, C_2^0	stężenie surfaktantów jonowego (1) i niejonowego (2) przy $\sigma = 40$ mN/m
$C_{LL,1}^0, C_{LL,2}^0$	stężenie surfaktantów jonowego (1) i niejonowego (2) przy $\gamma = 22,5$ mN/m
C_1^M, C_2^M	cmc surfaktantów jonowego (1) i niejonowego (2); układ p/w
$C_{LL,1}^M, C_{LL,2}^M$	cmc surfaktantów jonowego (1) i niejonowego (2); układ o/w
d	średnica powierzchni styku kropli z powierzchnią ciała stałego (Rów. 17)
d_M	średnica micel
d_z	średnica ziarna gleby
f_1, f_2	współczynniki aktywności surfaktantu jonowego (1) i niejonowego (2) w mieszanej miceli; układ p/w
$f_{LL,1}, f_{LL,2}$	współczynniki aktywności surfaktantu jonowego (1) i niejonowego (2) w mieszanej miceli; układ o/w
f_1^σ, f_2^σ	współczynniki aktywności surfaktantu jonowego (1) i niejonowego (2) w mieszanej monowarstwie; układ p/w
$f_{LL,1}^\sigma, f_{LL,2}^\sigma$	współczynniki aktywności surfaktantu jonowego (1) i niejonowego (2) w mieszanej monowarstwie; układ o/w
h	wysokość kropli w położeniu horyzontalnym (Rów. 17)
HLB	współczynnik hydrofilowo-lipofilowy
o/w	układ olej/woda
p/w	układ powietrze/woda
pC_{20}	ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m

pC_{30}	ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia międzyfazowego wody o 30 mN/m
PMMA	polimetakrylan metylu
R	długość łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu
R	stała gazowa 8,314 [J/mol·K] (Rów. 20)
S_{org}	zawartość substancji organicznej w glebie (Rów. 18)
T	temperatura [K] (Rów. 20)
X	udział jednego z surfaktantów w mieszanych micelach; układ p/w
X_{LL}	udział jednego z surfaktantów w mieszanych micelach; układ o/w
X^σ	udział jednego z surfaktantów w mieszanej monowarstwie; układ p/w
X_{LL}^σ	udział jednego z surfaktantów w mieszanej monowarstwie; układ o/w
α	ułamek molowy surfaktantu jonowego w mieszaninie
α_1	ułamek molowy surfaktantu 1 w mieszaninie (Rów. 15)
β	parametr oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów (Rów. 6, 13, 14)
β^M	parametr oddziaływań cząsteczek surfaktantów w mieszanej miceli w układzie p/w
β_{LL}^M	parametr oddziaływań cząsteczek surfaktantów w mieszanej miceli w układzie o/w
β^σ	parametr oddziaływań cząsteczek surfaktantów w mieszanej monowarstwie w układzie p/w
β_{LL}^σ	parametr oddziaływań cząsteczek surfaktantów w mieszanej monowarstwie w układzie o/w
γ	napięcie międzyfazowe
γ_{cmc}	napięcie międzyfazowe przy stężeniu równym cmc_{LL}
$\Delta G_{LL, Ma}^0$	swobodna energia micelizacji wyznaczona na podstawie modelu Maedy w układzie o/w
ΔG_{Ma}^0	swobodna energia micelizacji wyznaczona na podstawie modelu Maedy w układzie p/w
θ	kąt zwilżania
θ_{min}	minimalna wartość kąta zwilżania
σ	napięcie powierzchniowe
σ_{cmc}	napięcie powierzchniowe przy stężeniu równym cmc

WYKAZ SKRÓTÓW NAZW SURFAKTANTÓW

CsDS	dodecylosiarczan cezu
CTAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
CTACl	chorek heksadecylotrimetyloamoniowy
CTAX	halogenek heksadecylotrimetyloamoniowy
DeTAB	bromek decylotrimetyloamoniowy
DTAB	bromk dodecylotrimetyloamoniowy
EnviroGem AD01	2,4,7,9-tetrametylodekano-4,7-diol
EnviroGem AE01	surfaktant typu 2,4,7,9-tetrametylodec-5-eno-4,7-diol
EnviroGem AE02	surfaktant typu 2,4,7,9-tetrametylodec-5-eno-4,7-diol
EnviroGem AE03	surfaktant typu 2,4,7,9-tetrametylodec-5-eno-4,7-diol
EO	grupa oksyetylenowa
LiDS	dodecylosiarczan litu
SDeS	decylosiarczan sodu
SDeSO ₃	decylosulfonian sodu
SDS	dodecylosiarczan sodu
SDSO ₃	dodecylosulfonian sodu
SDeS	decylosiarczan sodu
SDeSO ₃	decylosulfonian sodu
SDS	dodecylosiarczan sodu
SDSO ₃	dodecylosulfonian sodu
STS	tetradecylosiarczan sodu
STSO ₃	tetradecylosulfonian sodu
Surfynol 104	etoksylowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol
Surfynol 440	etoksylowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol
Surfynol 465 (S-10)	etoksylowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol
Surfynol 485 (S-30)	etoksylowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol
Surfynol 420	etoksylowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol
Triton BG10	surfaktant decylooktylopoliglukozyd
TTAB	bromek tetradecylotrimetyloamoniowy

WSTĘP

Surfaktanty stanowią bardzo szeroką grupę organicznych związków chemicznych otrzymywanych naturalnie lub syntetycznie. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku nastąpił intensywny wzrost produkcji syntetycznych surfaktantów, które pierwotnie miały zastępować mydła. Związki te mają niezwykle właściwości fizyko-chemiczne wynikające z ich budowy chemicznej. Charakterystycznymi właściwościami związków powierzchniowo czynnych (ZPC) jest duża aktywność powierzchniowa, która przejawia się obniżaniem napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, a co za tym idzie dobra zdolność zwilżająca, myjąca, piorąca, zdolność tworzenia stabilnych emulsji lub mikroemulsji [Zieliński, 2000]. Rolę surfaktantów szybko doceniono w wielu gałęziach przemysłu, głównie w przemyśle włókienniczym, metalurgicznym, wydobywczym, skórzanym, farmaceutycznym, kosmetycznym, gumowym, spożywczym i wielu pokrewnych. Oprócz tego surfaktanty stanowią bazę chemii gospodarczej, gdzie znajdują zastosowanie jako środki piorące, emulgujące, dezynfekujące, pieniące, zwilżające i inne.

Obecnie znanych jest kilkaset klas surfaktantów. Światową produkcję surfaktantów szacuje się na 12,7 mln ton rocznie, z czego 75% przypada na grupę wiodących surfaktantów anionowych i niejonowych. W sumie 58% wszystkich surfaktantów to produkty siarczanowania i sulfonowania, 38% to oksyetylaty, a tylko 8% stanowią pozostałe [Sulek, 2010].

W praktyce stosuje się najczęściej mieszaniny surfaktantów, zamiast roztworów pojedynczych związków. Ponadto wiele handlowych surfaktantów stanowi mieszaniny związków powierzchniowo czynnych uzyskanych na przykład na drodze syntezy z niehomogenicznych surowców wyjściowych oraz pochodzących z nie przereagowanych związków wyjściowych. W innych przypadkach celowo miesza się różne typy związków powierzchniowo czynnych w celu poprawy właściwości powierzchniowych finalnego produktu. Stosowanie mieszanin surfaktantów wykazujących efekty synergistyczne jest też korzystne z ekologicznego oraz ekonomicznego punktu widzenia, gdyż te same efekty powierzchniowe czy międzyfazowe uzyskać można stosując znacznie niższe stężenie mieszaniny w porównaniu do stężenia pojedynczych związków.

Surfaktanty typu gemini znane są szerzej od lat dziewięćdziesiątych XX w. Związki te cieszą się szerokim zainteresowaniem badaczy z całego świata ze względu na wiele różnych potencjalnych zastosowań przemysłowych. Jak dotąd praktycznie wszystkie badania mieszanin surfaktantów gemini z klasycznymi jonowymi i niejonowymi surfaktantami dotyczyły kationowych i anionowych surfaktantów gemini. Mieszaniny te wykazywały efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel, efektywności oraz skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego. Jednakże w ostatnich latach coraz większą popularnością środowiska naukowego i przemysłowego cieszą się niejonowe surfaktanty gemini. Większość doniesień naukowych dotyczy syntezy i właściwości fizykochemicznych tych związków, jednak brak jest danych na temat mieszanin niejonowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi, a można byłoby oczekiwać podobnie korzystnych efektów, jak przy stosowaniu mieszanin zawierających jonowe surfaktanty gemini.

CZEŚĆ LITERATUROWA

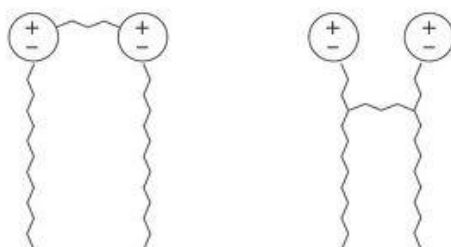
Rozdział 1

Surfaktanty typu gemini

Surfaktanty typu gemini stanowią stosunkowo nową klasę związków powierzchniowo czynnych. Związki te znane są od lat 90-tych XX wieku. Znaczne zainteresowanie nimi wynika z ogromnych możliwości modyfikacji ich struktury, a co za tym idzie, także ich niezwykłych właściwości fizykochemicznych i możliwości licznych zastosowań przemysłowych. Zebrany poniżej przegląd literaturowy przedstawia ogólną charakterystykę tych związków, ze szczególnym uwzględnieniem niejonowych surfaktantów.

1.1 Budowa surfaktantów gemini

Surfaktanty gemini (nazywane również dimerycznymi lub bliźniaczymi) składają się z dwóch amfifilowych monomerów mających kowalencyjne połączenie na poziomie grup hydrofilowych lub w ich sąsiedztwie. Łącznik pomiędzy tymi grupami może być hydrofilowy lub hydrofobowy, giętki albo sztywny [Zana, 1998; Acharya, 2005]. Uproszczona struktura surfaktantu gemini przedstawiona jest na rysunku 1:

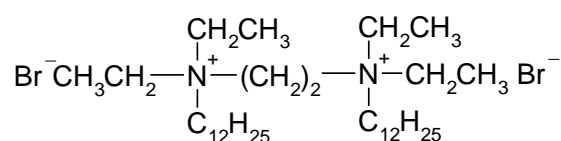


Rys. 1. Struktura surfaktantu typu gemini z łącznikiem na poziomie grup hydrofilowych lub w pobliżu grup hydrofilowych

Struktura syntezowanych surfaktantów gemini zależy od natury obu łańcuchów alkilowych cząsteczki amfifilowej (alkilowe, alkilo-arylowe, perfluorowane, identyczne lub

różnej długości), od rodzaju grupy hydrofilowej (jonowa, amfoteryczna, niejonowa), oraz od rodzaju i długości łącznika. Większość zsyntetyzowanych dotąd surfaktantów gemini posiada łańcuch łączący obie grupy hydrofilowe, a takie surfaktanty przedstawia się w uproszczeniu w postaci *m-s-m* gdzie *m* oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym, zaś *s* liczbę atomów węgla w łączniku. Budowa łącznika ma duży wpływ na właściwości fizykochemiczne surfaktantów gemini, zwłaszcza typu kationowego.

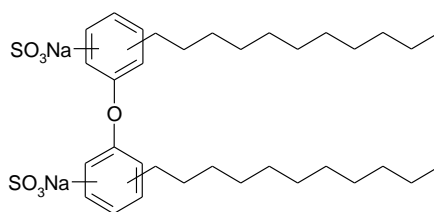
Badania prowadzone przez Tinga wykazały, że **kationowe surfaktanty gemini** o strukturze $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ (Rys. 2), mające krótszy łącznik między grupami hydrofilowymi (niższa wartość *s*) osiągają niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji (*cmc*) oraz napięcia powierzchniowego w pobliżu *cmc* (γ_{cmc}) niż surfaktanty z dłuższym łącznikiem [Ting, 2007].



Rys. 2. Kationowy surfaktant gemini: dimetyleno-1,2-bis (bromek dodecyldietyloamoniowy), w skrócie $C_{12}C_2C_{12}(Et)$ [Ting, 2007]

Z kolei badania prowadzone przez Zhu i współpracowników wykazały, że wartość liczby agregacji micel (N_A) rośnie ze wzrostem liczby atomów węgla w łączniku [Zhu, 2006]. Związane jest to najprawdopodobniej ze wzrostem giętkości łańcucha łączącego, która powoduje redukcję odpychania kulombowskiego pomiędzy grupami hydrofilowymi i pozwala na stosunkowo ciasne skupienie się cząsteczek, co prowadzi do tworzenia dużych agregatów.

Na rysunku 3 przedstawiono przykład **anionowego surfaktantu gemini**:

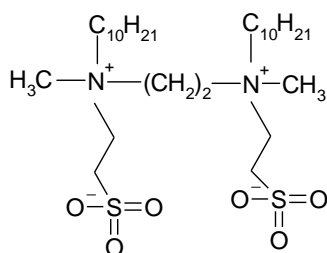


Rys. 3. Anionowy surfaktant gemini: eter didodecyldifenylo disulfonianu sodowego [Ben-Moshe, 2004]

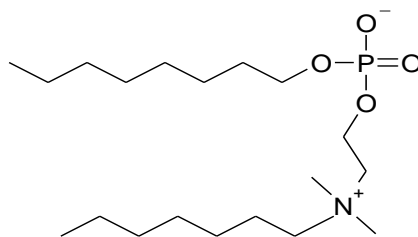
Długość łańcucha alkilowego ma wpływ na właściwości fizykochemiczne surfaktantów. W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego zwykle wartość *cmc* surfaktantów zarówno klasycznych jak i gemini maleje. Jednak odwrotną zależność zaobserwowali Ben-Moshe i Magdassi [Ben-Moshe, 2004] dla badanych anionowych surfaktantów gemini (eterów didodecyldifenylo disulfonianowych) (Rys. 3). Stwierdzili oni, że efektywność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}) maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha; wzrost długości łańcucha alkilowego powoduje wzrost wartości *cmc*, a liczba agregacji (N_A) maleje w miarę zwiększenia liczby atomów węgla w łańcuchu

węglowodorowym w cząsteczce surfaktantów, co związane jest ze wzrostem powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę.

Przykłady **amfoterycznych surfaktantów gemini** przedstawione zostały na rysunkach 4 i 5. Najbardziej typowe są pochodne betainy (Rys. 4). Z kolei amfoteryczne surfaktanty gemini z różnymi typami grup hydrofilowych oraz łańcuchami hydrofobowymi o różnej długości w cząsteczce nazywane są surfaktantami „**heterogemini**” [Alami, 2001]. Pierwszy surfaktant anionowo-kationowy został zsyntetyzowany w 1996 roku przez Jaegera i współpracowników [Jaeger, 1996]. W późniejszym czasie zsyntetyzowano jeszcze surfaktanty anionowo-niejonowe, anionowo-kationowe oraz niejonowo-niejonowe.

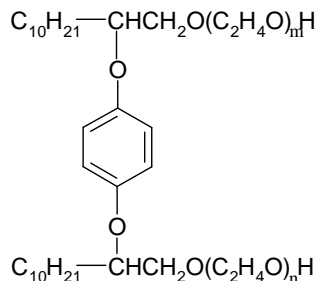


Rys. 4. Amfoteryczny surfaktant typu gemini pochodzenia sulfobetainowego: 1,2- bis[N- metylo – N – (3- sulfopropilo) – decyloamoniowy] etan [Alami, 2001]



Rys. 5. Amfoteryczny surfaktant gemini z dwiema grupami hydrofilowymi, jedna z ładunkiem dodatnim (czwartorzędowy azot amoniowy), a druga z ładunkiem ujemnym (grupa fosfodiestrowa) [Jaeger, 1996]

Przykład **niejonowego surfaktantu gemini** przedstawiono na rysunku 6:



Rys. 6. Niejonowy surfaktant gemini z grupami oksyetylenowymi, oksyetylenowany alkohol hydrochinono – bislaurylowy, w skrócie HBA(EO)_{n+m} (n + m = 9, 20, 80) [Zhou, 2008]

W przypadku surfaktantów niejonowych ważnym czynnikiem określającym ich właściwości fizykochemiczne jest stopień oksyetylenowania. Badaniem

polioksyetylenowanych niejonowych surfaktantów gemini zajmowali się między innymi Zhou i współpracownicy [Zhou, 2008]. Wywnioskowali oni, że wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania rośnie wartość cmc , rośnie wartość minimalnego napięcia powierzchniowego γ_{cmc} , maleje nadmiar powierzchniowy Γ_{max} , a rośnie wartość minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę A_{min} .

Niejonowe surfaktanty typu gemini omówione zostały szczegółowo w rozdziale 2.

1.2 Porównanie właściwości surfaktantów gemini i surfaktantów konwencjonalnych

Wraz z syntezą oraz poznawaniem budowy surfaktantów gemini odkryto, że mają one znacznie lepsze właściwości fizykochemiczne niż konwencjonalne monomeryczne surfaktanty. Cząsteczki tych związków posiadają podwójne grupy hydrofilowe i hydrofobowe, co sugeruje istnienie silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych, objawiających się silniejszymi tendencjami do adsorpcji na granicach faz, czego skutkiem są niższe wartości cmc , pC_{20} , pC_{30} , lepsze właściwości solubilizujące, silniejsze oddziaływania z innymi surfaktantami o przeciwnym ładunku itp. Porównań w tym zakresie dokonało wielu naukowców między innymi Rosen i Tracy. Wnioski z ich badań dotyczyły wielu parametrów i właściwości tych surfaktantów [Rosen, 1998]. Poniżej przedstawione zostało porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych surfaktantów gemini i ich monomerycznych odpowiedników.

1.2.1 Obniżanie napięcia powierzchniowego i micelizacja

Wartości cmc dla surfaktantów typu gemini są średnio o jedną do dwóch rzędów wielkości niższe niż dla konwencjonalnych surfaktantów, zaś wartość C_{20} (stężenie surfaktantu w fazie wodnej, które powoduje redukcję napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m) dla surfaktantów gemini są średnio o dwa lub trzy rzędy wielkości niższe niż dla ich klasycznych odpowiedników [Rosen, 2004]. Na wartość cmc i C_{20} mają też wpływ rodzaj i długość łącznika oraz stopień oksyetylenowania cząsteczki surfaktantu gemini. Zestawienie wartości cmc i C_{20} dla badanych przez Zhu anionowych surfaktantów gemini i ich konwencjonalnych odpowiedników zamieszczono w tabeli 1. Jak widać, wyniki te potwierdzają obserwacje Rosena.

Tabela 1. Krytyczne stężenie micelizacji (*cmc*) i wartości pC_{20} dla wybranych surfaktantów gemini i ich konwencjonalnych odpowiedników; temp. 25 °C

Surfaktant	<i>cmc</i> [mmol/dm ³]	C_{20} [mmol/dm ³]	Oдно́nik literaturowy
[C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ CH(SO ₄ ⁻ Na ⁺)CH ₂ OCH ₂] ₂ O	0,013	0,001	[Zhu, 1990]
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ ⁻ Na ⁺	8,2	3,1	[Zhu, 1990]
[C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ Na ⁺)CH ₂] ₂ O	0,033	0,008	[Zhu, 1991]
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ ⁻ Na ⁺	9,8	4,4	[Zhu, 1991]

1.2.2 Upakowanie grup hydrofobowych na granicy międzyfazowej

Porównanie rezultatów badań osiągniętych dla anionowych surfaktantów gemini oraz ich klasycznych odpowiedników zamieszczono w tabeli 2. Jak widać, w przypadku gdy łącznik pomiędzy dwoma grupami hydrofilowymi jest krótki lub hydrofilowy, to powierzchnia przypadająca na hydrofobowy łańcuch na granicy faz powietrze/roztwór wodny jest mniejsza dla surfaktantu gemini niż dla porównywalnego konwencjonalnego surfaktantu. Oznacza to, że grupy hydrofobowe są upakowane ciasniej w monowarstwie surfaktantu gemini niż konwencjonalnego surfaktantu, tworząc bardziej spoisty międzyfazowy film.

Tabela 2. Powierzchnia przypadająca na łańcuch hydrofobowy w wybranych surfaktantach na granicy faz powietrze / roztwór wodny; temp. 25 °C

Surfaktant	Temperatura [°C]	Powierzchnia przypadająca na łańcuch [Å ²]	Oдно́nik literaturowy
[C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ CH(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ Na)CH ₂] ₂ O	25	26	[Zhu, 1991 ^a]
C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	25	43	[Zhu, 1991 ^a]
[C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ CH(OCH ₂ COONa)CH ₂] ₂ O	20	41	[Zhu, 1993]
C ₁₁ H ₂₃ COONa	20	69	[Zhu, 1993]

1.2.3 Rozpuszczalność w wodzie, punkt Kraffta

Badania rozpuszczalności dikarboksyłowych surfaktantów gemini wykazały, że związki te mają lepszą rozpuszczalność w twardej wodzie niż porównywalne karboksylany sodowe [Ono, 1993]. Pomiar punktu Kraffta dowiodły, że dla niektórych serii disulfonianów [Zhu, 1993; Okano, 1996], disiarczanów [Zhu, 1990] i difosforanów [Zhu, 1991] punkt Kraffta był znacznie niższy niż dla odpowiednich konwencjonalnych surfaktantów, a nawet niższy od 0 °C.

1.2.4 Oddziaływania z surfaktantami o przeciwnym ładunku

W porównaniu z konwencjonalnymi odpowiednikami jonowe surfaktanty gemini posiadają dwa ładunki i w związku z tym mogą oddziaływać z przeciwnie naładowanymi surfaktantami znacznie mocniej niż ich konwencjonalne odpowiedniki. Siła wzajemnych oddziaływań między różnymi typami cząsteczek surfaktantów jest oceniana za pomocą tak zwanego współczynnika oddziaływań (parametru β), który jest miarą nieidealności układu i jest głównym czynnikiem określającym, czy dana mieszanina wykazuje synergizm. Wyższa bezwzględna wartość tego parametru świadczy o silniejszym przyciąganiu między cząsteczkami surfaktantów, co objawia się większym synergizmem. Bardziej szczegółowo ten aspekt został opisany w rozdziale 3.

1.2.5 Właściwości emulgujące

Emulsje żelatynowe mające zastosowanie w fotografii muszą tworzyć perfekcyjnie gładkie powłoki wolne od kraterów lub wgnieceń. Emulsje bazujące na glukozoamidach gemini o strukturze $(C_6H_{13})_2C[CH_2NHC(O)(CHOH)_4CH_2OH]_2$ są zdolne do tworzenia takich gładkich powłok, podczas gdy glukozoamidy z pojedynczym łańcuchem tworzą powłoki z dużą liczbą kraterów i wgnieceń [Briggs, 1990]. Z kolei przy produkcji sferycznych lateksowych cząsteczek w polimeryzacji styrenu kationowe surfaktanty gemini $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2)_xN^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}$ dają cieńsze, gładkie i rozleglejsze mikroemulsje w porównaniu z ich konwencjonalnymi odpowiednikami [Dreja, 1998].

1.2.6 Właściwości pieniające

Wielu badaczy zaobserwowało, że anionowe surfaktanty gemini wykazują lepsze właściwości pieniające niż ich monomeryczne odpowiedniki [Ono, 1993; Zhu, 1993]. Przykładowo dla disulfonowanych surfaktantów gemini o strukturze $[ROCH_2CH(OC_3H_6SO_3Na)CH_2]_2Y$, w przypadku, gdy Y jest małe (-O-) i R = $C_{10}H_{21}$ lub $C_{12}H_{23}$, początkowa wysokość piany oraz jej trwałość są znacznie większe niż dla monomerycznego odpowiednika – dodecylosiarczanu sodu $C_{12}H_{25}SO_4Na$. Dikarboksylowe surfaktanty gemini o strukturze $(C_{11}H_{23})_2C(OCHCOONa)_2$, wykazywały silniejsze właściwości pieniające niż monomeryczne surfaktanty $C_{11}H_{23}COONa$ [Ono, 1993]. Identyczną zależność zaobserwowano w przypadku związków o strukturze $[C_{10}H_{21}OCH_2CH(OCH_2COO^-Na^+)CH_2]_2Y$, gdzie Y to -O- lub -OCH₂CH₂O-, które także wykazywały znacznie lepsze właściwości pieniające niż $C_{11}H_{23}COONa$ [Zhu, 1993].

Konwencjonalne alkilowe kationowe surfaktanty trimetyloamoniowe wykazują bardzo niską liczbę pianową przy testowym stężeniu równym 0,1%. Natomiast, kationowe gemini C_{12} i C_{14} o strukturze $[RN^+(CH_3)_2]_2Y \cdot 2Cl^-$ mające krótki łącznik (o 3 atomach węgla)

charakteryzują się bardzo wysoką liczbą pianową, a w niektórych przypadkach wyższą nawet niż w przypadku dodecylsulfianu sodu (SDS) [Kim, 1996].

1.2.7 Właściwości zwilżające

Surfaktanty gemini, których cząsteczki posiadają krótki lub rozgałęziony łańcuch alkilowy oraz krótki łącznik między grupami hydrofilowymi wykazują bardzo dobre dynamiczne właściwości zwilżające. Niejonowe surfaktanty gemini o strukturze $RR'C(OH)CC\equiv CC(OH)R'R$, (gdzie R' to CH_3 a R to grupa alkilowa o długości łańcucha C_2 - C_4) są powszechnie dostępnymi surfaktantami gemini, wykorzystywanymi od wielu lat. Związki o strukturze $\{RN[(C_2H_4O)_xH]C(O)\}_2Y$, gdzie $Y = -CH_2CH_2-$ lub $-CH=CH-$, a R to 2-etyloheksyl okazały się świetnymi środkami zwilżającymi, posiadającymi bardzo dobre właściwości zwilżania gruntu [Micich, 1988]. Dla dikarboksylogo gemini $[C_{10}H_{21}OCH_2CH(OCH_2COO^-Na^+)CH_2]_2Y$, gdzie $Y = -O-$ lub $-CH_2CH_2O-$, czas zwilżania w warunkach testowych przy stężeniu 0,1 % wynosił odpowiednio 6 i 16 s [Dreja, 1998]. Dla porównania w przypadku $C_{11}H_{23}COONa$ czas ten wynosił 226 s.

1.2.8 Zdolności solubilizacyjne

Jak wykazały badania prowadzone przez zespół badawczy Rosena [Rosen, 1992] alkilowany difenylowy sulfonowany eter typu gemini (disulfonian disodowy eteru didecyldifenylowego) solubilizował nierozpuszczalne w wodzie surfaktanty typu etoksylogowanych alkoholi, etoksylogowanych alkilofenoli i typu *N*-alkilopirolidyny bardziej wydajnie i skutecznie niż monodecyłowe disulfoniany, monodecyłowe monosulfoniany i didodecyłomonosulfonowane analogi. Jako rezultat solubilizacji mieszaniny tych nierozpuszczalnych w wodzie surfaktantów, zawierających 20% składnika gemini w stężeniu 0,1% w wodzie zaobserwowano skrócenie czasu zwilżania w teście zwilżania pasm Dravesa [Draves, 1931], który był niższy niż 15 s, podczas gdy same surfaktanty, jako nierozpuszczalne w wodzie wykazywały bardzo słabe zwilżanie przy takich samych warunkach.

Inne badania wykazały, że kationowe surfaktanty gemini o strukturze $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2(CH_2)_sN^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}\cdot 2Br^-$ solubilizowały więcej toluenu i *n*-heksanu niż porównywalne konwencjonalne odpowiedniki. Najbardziej widoczne różnice obserwowano dla surfaktantu gemini, w którym liczba grup metylenowych w łączniku wynosiła 2 ($s = 2$) [Dam, 1996].

Właściwości solubilizacyjne są wykorzystywane w remediacji gleby. Badania dotyczące usuwania hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych z gleby metodą odmywania roztworami mieszanin surfaktantów zawierających surfaktant niejonowy *Triton BG10* oraz niejonowe surfaktanty gemini typu *Surfynoli* (S465 i S485 zawierające

odpowiednio 10 i 30 grup oksyetylenowych w cząsteczce) prowadzone w Katedrze Technologii Tłuszczów i Detergentów Politechniki Gdańskiej wykazały, że niewielki dodatek surfaktantu gemini do roztworu Tritonu BG10 (5-10%) przyczynił się do poprawy usunięcia heksadekanu z gleby torfowej w procesach odmywania. Najwyższe usunięcie heksadekanu uzyskano przy stężeniu surfaktantów równym $5 \div 10 \text{ g/dm}^3$, co odpowiadało stężeniu surfaktantu gemini w wodzie $0,5 \text{ g/dm}^3$ [Pastewski, 2011].

1.2.9 Właściwości drażniące

W publikacji na temat badań surfaktantów gemini typu betain [Alami, 1993] o strukturze $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{COO}^-)]_2(\text{CH}_2)_m$ stwierdzono, że związki te są mniej drażniące (w teście Draizea) niż ich monomeryczne analogi. Badając amfoteryczne surfaktanty gemini o strukturze $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{CH}_2]_2$ Li dowiódł, że związki te wykazują minimalne działanie drażniące (protokół Eytex), i co więcej, redukują działanie drażniące alkoholi etoksylogowanych [Li, 1997]. Kationowe surfaktanty gemini o strukturze $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONH}]_2\text{Y}$, gdzie $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_4-$ lub $-(\text{CH}_2)_2\text{SS}(\text{CH}_2)_2-$ nie wykazują z kolei działań drażniących (w teście Draizea) przy stężeniach $<0,5\%$ [Diz, 1994], a ponadto nadają włóknom wełny odporność przeciwdrobnoustrojową. Z kolei niejonowy surfaktant gemini bazujący na dioktanylovej lizynie, posiadający strukturę $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NHCOC}_7\text{H}_{15})\text{CON}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3]_2$, nie wykazywał właściwości drażniących i hemolitycznych, mimo wysokiej aktywności powierzchniowej i dlatego znalazł zastosowanie w środkach ochrony osobistej i licznych farmaceutykach [Macian, 1996].

1.2.10 Właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Typowe surfaktanty kationowe wykazują właściwości bakteriobójcze. W przypadku surfaktantu gemini o strukturze $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CONH}]_2\text{Y} \cdot 2\text{Cl}^-$, gdzie $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_4-$ lub $-(\text{CH}_2)_2\text{SS}(\text{CH}_2)_2-$ stwierdzono bardzo wysoką aktywność antymikrobiologiczną przeciwko bakteriom gram-dodatnim i gram-ujemnym oraz grzybom *Candida albicans*, lepszą nawet niż bromek heksadecylotrimetyloamoniowy [Diz, 1994]. Równocześnie okazało się, że rodzaj łącznika nie powoduje różnic w aktywności antymikrobiologicznej tych surfaktantów.

1.2.11 Właściwości kondycjonujące

Badania prowadzone przez Longina wykazały, że diczwartorzędowy chlorek amoniowy, $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{CHOH} \cdot 2\text{Cl}^-$ posiada lepsze właściwości kondycjonujące włosy niż jego czwartorzędowy odpowiednik kwasu stearynowego [Login, 1989]. Test barwnikowy Rubinga wykazał, że związki te wpływają dodatnio na zwiększenie

powinowactwa barwników do włosa, co prawdopodobnie związane jest z występowaniem podwójnego ładunku w cząsteczce surfaktantu gemini.

1.3 Zastosowanie surfaktantów gemini

Jak wykazano w rozdziale 1.2 surfaktanty gemini ze względu na swoje unikalne właściwości: niskie wartości *cmc* i wysoką skuteczność w obniżaniu wartości napięcia powierzchniowego w wodzie (niskie wartości pC_{20}) cieszą się szerokim zainteresowaniem środowiska naukowego. Ich świetne właściwości fizykochemiczne takie jak chociażby bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie i aktywność powierzchniowa większa niż w przypadku konwencjonalnych surfaktantów sprawiają, że mogą one w przyszłości znaleźć liczne zastosowania przemysłowe np. do produkcji detergentów stosowanych w pralkach, mających limit zużycia wody. Ze względu na lepszą w porównaniu do monomerycznych odpowiedników solubilizację substancji nierozpuszczalnych w wodzie prognozuje się, że surfaktanty gemini typu $(RC_6H_3SO_3M)_2O$ znajdą zastosowanie w ulepszonych preparatach do usuwania barwników z tuszów, farb i innych barwiących materiałów ze skóry oraz ubrań [Kaiser, 1996^a, 1996^b, 1997]. Bardzo niskie wartości *cmc* surfaktantów gemini sugerują, że roztwory tych związków będą wykazywały słabsze działanie drażniące na skórę. Także penetracja tych związków w głąb skóry jest niewielka (co związane jest z ich wysoką masą cząsteczkową), co stanowi bardzo pożądaną cechę surfaktantów używanych do produkcji środków do pielęgnacji ciała, w szamponach i innych kosmetykach [Acharya Druga, 2005]. Przewiduje się też, że surfaktanty te będą powszechnie stosowane w niedalekiej przyszłości jako surfaktanty specjalnego przeznaczenia. Już dziś niemiecka firma Coneda opracowała formułacje bazujące na tych związkach. Wadą surfaktantów gemini jest jednak wysoki koszt ich otrzymywania, dlatego potencjalne zastosowanie przemysłowe tych związków związane będzie najczęściej z tworzeniem mieszanin z konwencjonalnymi surfaktantami (jonowymi i niejonowymi). Ze względu na często występujące efekty synergistyczne zaobserwowane pomiędzy surfaktantami gemini i surfaktantami konwencjonalnymi, mieszaniny te bada się w różnego typu laboratoriach pod kątem potencjalnych praktycznych zastosowań np. jako środki zwilżające, myjące, solubilizujące itp.

Rozdział 2

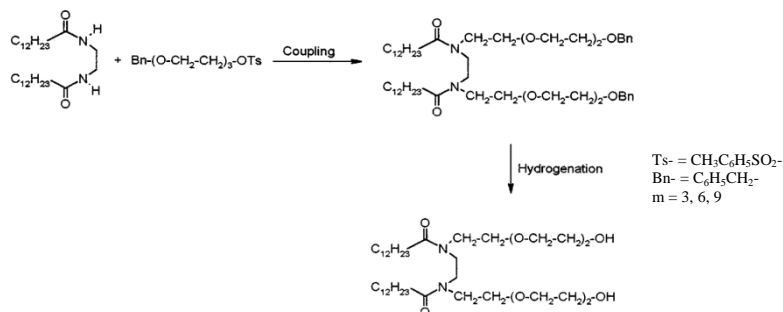
Polioksyetylenowane surfaktanty gemini

Ze wszystkich rodzajów otrzymanych dotąd surfaktantów gemini największą popularnością ze względu na łatwiejszą syntezę cieszą się surfaktanty jonowe, zwłaszcza kationowe, bazujące na konwencjonalnych bromkach i chlorkach alkylotrimetyloamoniowych [Rosen, 1998; Mahendra, 2006; Pi, 2006]. Stosunkowo mało jest publikacji naukowych dotyczących niejonowych surfaktantów gemini, a te istniejące dotyczą syntezy i badania właściwości związków zawierających głównie łańcuchy polioksyetylenowe lub pochodne cukrowe [FitzGerald, 2004, 2005; Paddon-Jones, 2001; Alami, 2001, 2002; Zhou, 2008; Nieh, 2004].

Niniejsza rozprawa dotyczy pochodnych polioksyetylenowych, toteż poniżej został zaprezentowany bardziej szczegółowy przegląd wiedzy na ich temat.

2.1 Synteza niejonowych polioksyetylenowanych surfaktantów gemini

Przykładowa synteza niejonowego surfaktantu gemini posiadającego grupę amidową składa się z dwóch podstawowych etapów, polegających na utworzeniu funkcyjnej grupy glikolowej, a następnie na przyłączeniu tego glikolu do azotu amidowego i redukcyjnym alkilowaniu [Paddon-Jones, 2001,]. Przebieg syntezy przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat syntezy niejonowego polioksyetylenowanego surfaktantu gemini dimetyleno 1,2-bis (N–polietylenoglikolowy dodecyloamid), w skrócie C12AmEG_m [Paddon-Jones, 2001]

Zsyntezowane tą drogą surfaktanty mogą się różnić długością łańcucha węglowodorowego w cząsteczce, a także stopniem oksyetylenowania. Oba czynniki mają

wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymanych związków. Doniesienia na temat syntezy cukrowych niejonowych polioksyetylenowanych surfaktantów gemini znajdują się w pracach [Castro, 2002, 2006; Yoshimura, 2005; Laska, 2006; Wilk, 2002; Gao, 1999; Johnsson, 2003; Scarzello, 2006].

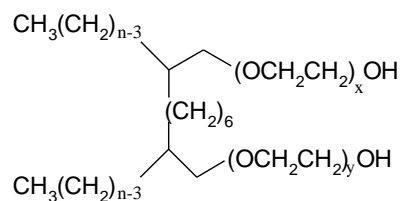
2.2 Właściwości fizykochemiczne polioksyetylenowanych niejonowych surfaktantów gemini

Surfaktanty gemini ze względu na swoją dimeryczną strukturę posiadają specyficzne właściwości powierzchniowe. Nieliczni badacze skupili się na analizie budowy strukturalnej niejonowych surfaktantów gemini zawierających dwa łańcuchy polioksyetylenowe w cząsteczce, stanowiące jej część hydrofilową. W niniejszym rozdziale przedstawiony został przegląd literaturowy na temat niektórych właściwości fizykochemicznych tej grupy związków. Omówienie dotyczy takich aspektów jak rozpuszczalność w wodzie, temperatura zmętnienia, krytyczne stężenie micelizacji i micelarna liczba agregacji, właściwości roztworów wodnych w tym efektów dodatku soli i zmian pH, oraz zdolność do adsorpcji na ciele stałym.

2.2.1 Rozpuszczalność w wodzie i temperatura zmętnienia

Jedną z unikalnych cech charakterystycznych roztworów wodnych surfaktantów niejonowych jest występowanie zjawiska mętnienia w określonej temperaturze. Dla układów niejonowych wzrost temperatury powoduje dehydratację łańcuchów oksyetylenowych, a tym samym wzrost miceli. W temperaturze punktu zmętnienia surfaktant jest nierozpuszczalny w wodzie, a roztwór staje się mętny. W przypadku klasycznych surfaktantów niejonowych temperatura zmętnienia wzrasta wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania w cząsteczce. W przypadku roztworów bardziej stężonych i powyżej temperatury zmętnienia zachodzi podział roztworu na dwie fazy – organiczną, gęstą i bogatą w surfaktant oraz wodną, w której stężenie surfaktantu jest dużo niższe. Rozdział ten związany jest z przyciągającymi siłami van der Waalsa i zachodzi w temperaturze, w której stopień hydratacji części hydrofilowej cząsteczek jest niewystarczający do solubilizacji pozostałej części węglowodorowej.

Zależność temperatury zmętnienia od długości łańcucha alkilowego oraz od stopnia oksyetylenowania surfaktantów gemini o strukturze przedstawionej na rysunku 8 badał FitzGerald [FitzGerald, 2004].



Rys. 8. Ogólna struktura niejonowego surfaktantu gemini o uproszczonym wzorze Gem_nE_m , gdzie średni stopień oksyetylenowania $m = \frac{1}{2}(x + y)$, n – długość łańcucha alkilowego w cząsteczce [FitzGerald, 2004]

Wartości temperatury zmętnienia (T_C) niejonowych surfaktantów gemini o uproszczonym wzorze Gem_nE_m przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Wartości temperatury zmętnienia ($^{\circ}C$) 1% roztworów surfaktantów gemini Gem_nE_m gdzie: n – liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym, m – liczba grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu [FitzGerald, 2004]

Długość łańcucha węglowego, n	stopień oksyetylenowania, m				
	5	10	15	20	30
12	dwufazowy ^a	67 $^{\circ}C$	> 100 $^{\circ}C$	-	-
14	dwufazowy ^a	57 $^{\circ}C$	> 100 $^{\circ}C$	-	-
20	-	32 $^{\circ}C$ ^b	83 $^{\circ}C$	> 100 $^{\circ}C$	> 100 $^{\circ}C$

^a Oba surfaktanty E_5 tworzą ciekłą izotropową fazę współistniejącą z fazą lamelarną w temp. pokojowej

^b 1% wag $Gem_{20}E_{10}$ jest nierozpuszczalny w temperaturze pokojowej. Stały topnieje w temp. ok. 32 $^{\circ}C$

Wyniki z powyższej tabeli potwierdzają ogólną zasadę, że wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania wzrasta temperatura zmętnienia, maleje ona jednak wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce. 1%-owe roztwory $Gem_{12}E_5$ i $Gem_{14}E_5$ w temperaturze pokojowej charakteryzują się obecnością dwóch faz ciekłych. Obecność dwóch izotropowych faz w rozcieńczonych roztworach w podwyższonej temperaturze zaobserwowano również wiele razy w przypadku konwencjonalnych niejonowych surfaktantów takich jak $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$ oraz $C_{12}E_5$ [Mitchell, 1983].

Niejonowy surfaktant gemini typu dimetyleno 1,2-bis (*N*-polietylenoglikol dodecyloamidowy) otrzymany przez Paddon-Jonesa o uproszczonym wzorze $(C_{12}AmEG3)_2$ jest z kolei nierozpuszczalny w wodzie w całym zakresie temperatur i stężeń od 0,1 do 3% wag. natomiast temperatura zmętnienia surfaktantu $(C_{12}AmEG6)_2$ wynosi ok. 50 $^{\circ}C$ [Paddon-Jones, 2001]. Wyniki uzyskane przez Paddon-Jonesa potwierdziły że T_C surfaktantów gemini rośnie wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania cząsteczki tak, jak w przypadku klasycznych surfaktantów niejonowych. Wykazano ponadto, że temperatura zmętnienia surfaktantów gemini jest niższa niż odpowiadających im monomerycznych odpowiedników (dodecyloamid *N*-metylo, *N*-polietylenoglikolowy) o ok. 40 $^{\circ}C$ (odpowiednio powyżej 85 $^{\circ}C$ i około 50 $^{\circ}C$). Jest to związane z silniejszym oddziaływaniem van der Waalsa między cząsteczkami posiadającymi po dwie grupy hydrofilowe i hydrofobowe i ich ciaśniejszym upakowaniem w micelach.

2.2.2 Krytyczne stężenie i swobodna energia micelizacji

Krytyczne stężenie micelizacji (cmc) polioksyetylenowanych surfaktantów gemini jest znacznie niższe (często o ponad rząd wielkości) niż odpowiadających im konwencjonalnych monomerycznych odpowiedników [FitzGerald, 2004; Paddon-Jones, 2001; Zhou, 2008].

Analizę wartości cmc oraz właściwości powierzchniowych można przeprowadzić na przykładzie surfaktantów otrzymanych przez Zhou, których ogólny wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 6 [Zhou, 2008].

Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów tych surfaktantów typu oksyetylenowanego alkoholu hydrochinono-bislaurylowego ($\text{HBA}(\text{EO})_{n+m}$) oraz odpowiadających im monomerów oksyetylatów alkoholu laurylowego ($\text{BA}(\text{EO})_n$) przedstawione są w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów gemini $\text{HBA}(\text{EO})_{n+m}$ oraz ich monomerów $\text{BA}(\text{EO})_n$ [Zhou, 2008]

Surfaktant	cmc [mmol/dm ³]	γ_{cmc} [mN/m]	Γ_{cmc} [10 ⁻¹⁰ mol/cm ²]	A_{\min} [Å ²]
HBA(EO) ₉	0,001	31,61	3,77	44
HBA(EO) ₂₀	0,010	36,23	2,78	60
HBA(EO) ₈₀	0,072	39,90	2,15	77
BA(EO) _{4,5}	0,1	33,20	3,83	44
BA(EO) ₁₀	1,0	41,60	2,84	59
BA(EO) ₄₀	9,5	45,31	1,97	85

Z powyższej tabeli wynikają następujące wnioski:

- cmc monomerycznych surfaktantów ($\text{BA}(\text{EO})_{4,5}$) jest ok. 100 krotnie wyższe niż odpowiadających im surfaktantów gemini ($\text{HBA}(\text{EO})_9$) natomiast ich γ_{cmc} jest tylko nieco wyższe o około 1,6 do 5,6 mN/m;
- w miarę wzrostu stopnia polioksyetylenowania obserwuje się wzrost wartości cmc , wartości γ_{cmc} , oraz minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę, co jest związane ze wzrostem hydrofilowości cząsteczki;
- zbliżone wartości A_{\min} w przypadku surfaktantów gemini oraz ich monomerycznych odpowiedników sugerują, że powierzchnia międzyfazowa jest ciasniej upakowana łańcuchami alkilowymi w roztworach tych pierwszych, co może sugerować, że orientacja cząsteczek tych surfaktantów jest prawie prostopadła do powierzchni międzyfazowej.

Podobne zależności wartości cmc oraz γ_{cmc} od liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce zaobserwował także Paddon-Jones dla związków $(\text{C12AmEGn})_2$ o strukturze przedstawionej na rysunku 7 [Paddon-Jones, 2001]. W porównaniu z monomerycznymi odpowiednikami surfaktanty gemini mają nie tylko niższe wartości cmc ale także niższe γ_{cmc} , przez co są bardziej efektywne w obniżaniu napięcia powierzchniowego wody (do niższych wartości γ_{cmc}). Są także skuteczniejsze w obniżaniu napięcia powierzchniowego, co wyraża

współczynnik pC_{20} (ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu w fazie wodnej, które powoduje redukcję napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m). Podobne różnice między wartościami cmc surfaktantów gemini i ich monomerycznych odpowiedników występują także w przypadku jonowych surfaktantów (cmc klasycznego surfaktantu jonowego jest kilkukrotnie wyższe niż cmc odpowiadającego mu surfaktantu gemini) [Zhu, 1990, 1991].

Wartości cmc niejonowych surfaktantów gemini zależą także od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce. Analizy tej zależności dokonał FitzGerald dla związków Gem_nE_m . Tabela 5 zawiera zestawienie wartości cmc w zależności od długości łańcucha alkilowego oraz liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce [FitzGerald, 2004].

Tabela 5. Wartości cmc ($\times 10^{-7}$ M) niejonowych surfaktantów gemini o wzorze Gem_nE_m gdzie: n – liczba atomów węgla w łańcuchu alkilowym, m – liczba grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu [FitzGerald, 2004]

Długość łańcucha węglowego, n	stopień oksyetylenowania, m				
	5	10	15	20	30
12	dwufazowy	$4,0 \pm 1,0$	$6,5 \pm 1,5$	-	-
14	dwufazowy	$2,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 1,0$	-	-
20	-	$3,0 \pm 1,5$	$2,3 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	$1,5 \pm 1,0$

Wartości cmc surfaktantów Gem_nE_m leżą w przedziale 10^{-7} do 10^{-6} M i są bardzo niskie w porównaniu ze wszystkimi znanymi dotąd niejonowymi surfaktantami, o dodecylovym łańcuchu alkilowym, których cmc zawiera się w przedziale od 10^{-5} do 10^{-4} M [Becher, 1967].

Wiadomo, że wartości cmc konwencjonalnych niejonowych surfaktantów maleją znacznie wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce i nieznacznie rosną ze wzrostem stopnia oksyetylenowania w cząsteczce, jednakże efekt ten jest mniej widoczny przy dużych wartościach m . Jak widać z Tabeli 5 dla surfaktantu gemini $Gem_{12}E_m$ cmc rośnie wraz ze wzrostem liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce. Tak samo w przypadku $Gem_{14}E_m$, chociaż efekt ten jest mniej wyraźny. Natomiast przy $n = 20$ nie zaobserwowano wzrostu ale spadek wartości cmc wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania (Tab. 5). W celu wyjaśnienia tego zjawiska FitzGerald rozpatrzył zależności między cmc surfaktantów gemini i odpowiadających im surfaktantów monomerycznych w oparciu o równania opisujące termodynamikę micelizacji. Surfaktanty gemini były traktowane jako dwa połączone chemicznie surfaktanty konwencjonalne. Przyjęto ponadto, że zmiana standardowej energii swobodnej przejścia jednej cząsteczki surfaktantu gemini z wody do miceli jest taka sama jak energia przejścia dwóch cząsteczek konwencjonalnego surfaktantu, co obrazuje równanie 1. Toteż standardowa swobodna energia micelizacji surfaktantu gemini powinna być dwa razy wyższa niż dla konwencjonalnego surfaktantu [Corkill, 1964; Stainsby, 1950; Matijevic, 1958; Shinoda, 1962]:

$$\Delta G_{gem}^0 = 2\Delta G_{conv}^0 \quad (1)$$

Dla surfaktantu niejonowego swobodna energia micelizacji wyrażana jest równaniem 2:

$$\Delta G^0 = RT \ln cmc \quad (2)$$

gdzie:

ΔG^0 – swobodna energia micelizacji surfaktantu niejonowego;
 R – stała gazowa 8,314 [kJ/mol];
 T – temperatura [K];
 cmc – cmc surfaktantu niejonowego.

Po podstawieniu równania 1 do 2 otrzymano wyrażenie:

$$RT \ln cmc_{gem} = 2RT \ln cmc_{mon} \quad (3)$$

Stąd na podstawie znajomości cmc monomerycznego odpowiednika surfaktantu gemini można przewidzieć wartości cmc surfaktantu gemini w zależności od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce oraz od stopnia oksyetylenowania, co wyraża równanie 4.

$$cmc_{gem} = cmc_{mon}^2 \quad (4)$$

Wyznaczając logarytmiczną zależność między wartościami cmc , a długością łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu FitzGerald dowiódł, że poprzez nieznaczne wydłużenie łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu uzyskać można znaczne obniżenie wartości cmc . Wartości cmc surfaktantów gemini nie stanowią także liniowej zależności między $\log(cmc)$ a długością łańcucha oksyetylenowego. Odchylenia tego typu znane były wcześniej dla konwencjonalnych surfaktantów. Z kolei zmiana stopnia oksyetylenowania (m) powoduje stosunkowo niewielki efekt obniżenia wartości cmc [FitzGerald, 2004]. FitzGerald zauważył, że wartości cmc surfaktantów gemini Gem₁₂E_{10,15}, Gem₁₄E_{10,15} są niższe niż dla konwencjonalnych niejonowych odpowiedników C₁₂ i C₁₄ nawet bez korekcji stopnia oksyetylenowania. Jednakże cmc surfaktantu Gem₂₀E_m jest wyższe niż dla konwencjonalnego odpowiednika C₂₀. Wartości cmc dla tych niejonowych surfaktantów gemini zmieniają się bardzo nieznacznie ze zmianą długości łańcucha alkilowego, chociaż uwzględniając cmc ich monomerycznych odpowiedników, powinny zmieniać się zgodnie z równaniem 4 ($cmc_{gem} = cmc_{mon}^2$).

Menger i współpracownicy przestudiowali właściwości szeregu surfaktantów o długości łańcuchów alkilowych $n = 8 \div 20$ z hydrofobowym łącznikiem i zaobserwowali, że cmc surfaktantu o $n = 18$ jest wyższe niż cmc surfaktantu o $n = 16$ [Menger, 1993]. W celu wyjaśnienia źródła tych odchyżeń przedstawili oni swobodną energię micelizacji jako sumę kilku składowych czynników, co przedstawia równanie 5 [Tanford, 1980; Israelachvili, 1976].

$$\Delta G_{mic}^0 = \Delta g_{hp} + \Delta g_{hg} + \Delta g_{it} \quad (5)$$

gdzie:

Δg_{hp} - składowa hydrofobowa;
 Δg_{hg} - składowa odpychania grup hydrofilowych;
 Δg_{it} - składowa napięcia międzyfazowego.

Największy wpływ na ΔG_{mic}^0 ma **składowa hydrofobowa Δg_{hp}** , która wyraża swobodną energię uzyskaną z przeniesienia części hydrofobowej surfaktantu z roztworu wodnego do węglowodorowego rdzenia miceli. Składowe Δg_{hg} i Δg_{it} są **praktycznie niezależne od długości łańcucha węglowodorowego cząsteczki**. Najprawdopodobniej odchylenia od liniowej zależności $\log(cmc) = f(n)$ wytłumaczyć można faktem, że dla surfaktantów gemini Δg_{hp} ma znacznie niższą wartość niż dla konwencjonalnych surfaktantów i tylko Δg_{hp} może mieć wystarczająco duży wkład do wartości cmc . Stąd dla uzyskania znacznie wyższych wartości cmc (w porównaniu z przewidzianymi) wartość Δg_{hp} musi być niższa niż oczekiwana. Energia swobodna części hydrofobowej surfaktantu gemini musi być albo niższa w wodzie, albo wyższa wewnątrz miceli. Jeżeli powierzchnia kontaktu pomiędzy cząsteczkami wody i łańcuchem hydrofobowym surfaktantu ulega zmniejszeniu, wtedy także wartość Δg_{hp} ulega redukcji. Zakłada się, że Δg_{hp} zależy od liczby cząsteczek wody będących w kontakcie z hydrofobową częścią surfaktantu, lub z polem hydratowanej powierzchni hydrofobowej wnęki, którą zajmuje cząsteczka w roztworze [Herman, 1972, Reynolds, 1974, Tanford, 1980]. Niektórzy autorzy [Mukerjee, 1967] w przypadku konwencjonalnych surfaktantów sugerowali mechanizm, w którym silnie hydrofobowe łańcuchy węglowodorowe w roztworze łączyły się w dimery, obniżając w ten sposób powierzchnię kontaktu z wodą i efektywnie obniżając siłę napędową tworzenia micel. Postulat ten sprawdza się tylko przy bardzo długich hydrofobowych łańcuchach, co ma miejsce także w przypadku badanych przez FitzGerala surfaktantów gemini. W przypadku tych surfaktantów powyższy mechanizm może objawiać się w postaci wewnątrzcząsteczkowej asocjacji między dwoma łańcuchami hydrofobowymi w pojedynczej cząsteczce, lub jako międzycząsteczkowa asocjacja w dimery.

Tworzenie się dimerów w przypadku kationowych surfaktantów gemini badał wcześniej Zana [Zana, 2002]. Odkrył on, że dla związku o długości łańcucha C_{12} i dłuższych oraz dla związku o długości łańcucha C_{14} z ośmiowęglowym łącznikiem metylenowym występuje premicelarna agregacja. Bazując na wnioskach z jego badań można przypuszczać, że tworzenie się międzycząsteczkowych premicelarnych agregatów jest najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego, że cmc badanych przez FitzGerala surfaktantów gemini jest wyższe niż wartości uzyskane na podstawie obliczeń termodynamicznych, oraz tłumaczy odchylenia wartości cmc surfaktantów gemini od liniowej zależności $\log(cmc) = f(n)$.

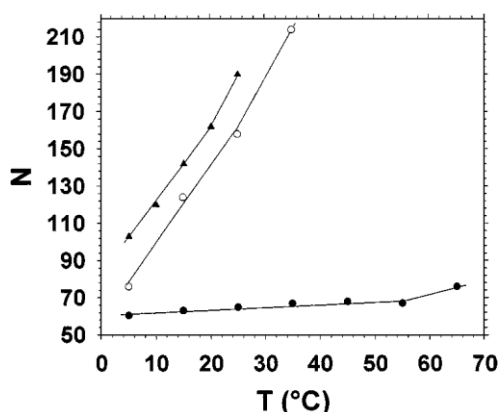
2.2.3 Efekt dodatku soli oraz zmian pH na wartości cmc

Dodatek soli nieorganicznej wyraźnie obniża wartości cmc surfaktantów jonowych. Efekt ten nie jest jednak tak wyraźny w przypadku surfaktantów niejonowych, co związane jest z różnicą w oddziaływaniach micela-jon, które występują w przypadku micel surfaktantów jonowych. Potwierdziły to badania prowadzone przez Zhou na przykładzie surfaktantu HBA(EO)₈₀ [Zhou, 2008]. Z analiz tych wynika, że wraz ze wzrostem stężenia soli NaCl w roztworze, maleją wartości cmc i γ_{cmc} . Spadek ten jest jednak niższy niż w

przypadku jonowych surfaktantów. Wartości cmc i γ_{cmc} maleją zarówno w kwaśnym jak i zasadowym roztworze surfaktantu, przy czym są one niższe w zasadowym środowisku. Przypuszcza się, że nieznaczny spadek wartości cmc i γ_{cmc} wynika z tego, że w obecności kwasowego bądź zasadowego środowiska oddziaływania hydrofobowe między cząsteczkami surfaktantów są silniejsze i w konsekwencji następuje zmniejszenie powierzchni kontaktu z wodą i efektywniejsze obniżenie „siły napędowej” tworzenia micel [Krassimir, 2006]. Z kolei niższe w środowisku zasadowym ($pH = 12$) niż w kwaśnym ($pH = 2$) wartości cmc i γ_{cmc} są przypuszczalnie związane z tym, że grupy OH ekranują odpychanie się grup hydrofilowych surfaktantu i tym samym przyspieszają tworzenie się micel.

2.2.4 Micelarna liczba agregacji N

Micelarna liczba agregacji N jest to liczba cząsteczek surfaktantów zgromadzonych w miceli. Na rysunku 9 przedstawiono zależność liczby agregacji od temperatury dla dwóch monomerycznych niejonowych surfaktantów: N -metylo, N -polietylenoglikoli dodecyloamidowych o wzorach C12AmEG3, C12AmEG6 oraz niejonowego surfaktantu gemini (C12AmEG6)₂ dimetyleno 1,2-bis (N -polietylenoglikolu dodecyloamidowego), zbadanych przez Paddon-Jonesa [Paddon-Jones, 2001].



Rys. 9. Zależność liczby agregacji od temperatury w roztworach 60,5 mM C12AmEG3 (▲), 44,8 mM C12AmEG6 (●) oraz 21,3 mM (C12AmEG6)₂ (○) [Paddon-Jones, 2001]

Z wykresu przedstawionego na rysunku 9 wynika, że dla roztworu surfaktantu C12AmEG6 (charakteryzującego się wysoką temperaturą zmętnienia wynoszącą około 85 °C) liczba agregacji N bardzo nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury do ok 60°C. Z kolei gwałtowny wzrost wartości liczby agregacji zaobserwowano dla surfaktantów o niskich temperaturach zmętnienia, zarówno monomerycznego jak i gemini (C12AmEG3 – $T_C = 40,5$ °C i (C12AmEG6)₂ – $T_C = 48,5$ °C). Z innych badań wynika, że podobnie zachowują się roztwory surfaktantów niejonowych nieposiadające grupy amidowej w cząsteczce, które wykazują niską T_C (~51,5 °C) (C12EG6, (C12AmEG6)₂) [De Giorgio, 1985, Schubert, 1991]. W odniesieniu do surfaktantu niejonowego C12EG_n wzrost N wraz ze wzrostem T związany jest ze stopniowym zmniejszeniem biegunowości części

Hydrofilowa krzemionka zawierała grupy silanowe, które mogły oddziaływać z tlenem eterowym łańcuchów polioksyetylenowych poprzez słabe wiązania wodorowe. Natomiast podłoże hydrofobowe stanowiła krzemionka pokryta dichlorodimetylosilanem (DDS), a jej powierzchnia zawierała grupy metylowe. Z przeprowadzonych badań wynikało, że ilość każdego z surfaktantów zaadsorbowana na powierzchni hydrofilowej jest około dwukrotnie większa niż na powierzchni hydrofobowej. We wcześniejszych badaniach wykazano, że kiedy polioksyetylenowany eter glikolowo alkilowy, taki jak C_nE_m , ulega adsorpcji na hydrofilowej krzemionce może on tworzyć ciągłe dwuwarstwowe struktury albo globularne agregaty. Konsekwencją adsorpcji na hydrofobowej krzemionce jest tworzenie się monowarstwy surfaktantu na jej powierzchni [Tiberg, 1996; Grant, 1998]. Na powierzchni hydrofobowej ilość zaadsorbowanych obu surfaktantów była w przybliżeniu identyczna, zaś na powierzchni hydrofilowej surfaktant NIHG750 adsorbował się słabiej niż NIHG550, co było skutkiem efektu zawady przestrzennej, pochodzącej z względnie większej grupy hydrofilowej [Tiberg, 1994]. Na obu powierzchniach, hydrofobowej i hydrofilowej, w miarę wzrostu długości łańcucha oksyetylenowego w cząsteczce surfaktantu heterogemini zaobserwować można wzrost powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę. Zależność wzrostu powierzchni zajmowanej przez zaadsorbowaną cząsteczkę od wielkości grupy hydrofilowej (długości łańcucha polioksyetylenowego) jest typowa dla niejonowych surfaktantów [Tiberg, 1994].

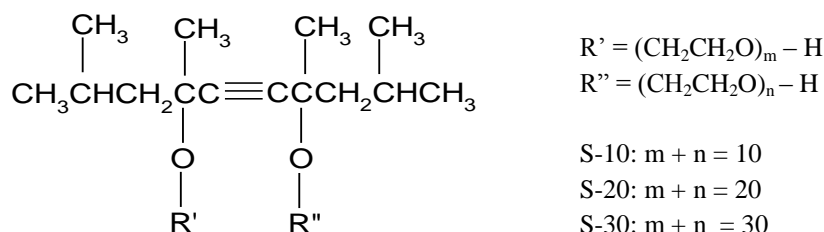
Badania adsorpcji na ciele stałym wykazały, że surfaktanty heterogemini zsyntezowane przez Alami charakteryzują się większym stopniem upakowania w porównaniu z upakowaniem konwencjonalnych polioksyetylenowanych surfaktantów lub mieszanin tych surfaktantów z długołańcuchowymi alkoholami [Alami, 2001].

2.2.6 Struktura micelarnych agregatów niejonowych surfaktantów gemini

W ostatnich latach wiele roztworów wodnych jonowych surfaktantów gemini oraz ich mieszanin z innymi konwencjonalnymi surfaktantami badanych było pod kątem wpływu różnych parametrów na strukturę powstałych w tych roztworach agregatów. Niektóre z parametrów mających wpływ na strukturę micel to asymetria łańcucha hydrofobowego [Oda, 1997, 1999; Sikirić, 2002], temperatura, stężenie [Aswal, 1998; Zhu, 2006; Oelschlaeger, 2002; Zana, 1998], hydrofobowość łańcucha alkilowego [Huc, 1999; Oda, 2000], stężenie soli [Knaebel, 2000; Buhler, 1997], właściwości łączników [Menger, 2001^a; Bernheim-Groswasser, 2000; Buhler, 1997; Alargova, 2001; Danino, 1997] oraz asymetria drugiego surfaktantu wchodzącego w skład mieszaniny [Menger, 2001^a]. Studia te wykazały, że jonowe surfaktanty gemini zbudowane z małych grup hydrofilowych i długich łańcuchów alkilowych (>12 atomów węgla) tworzą różnorodne struktury (micele sferyczne, dyskoidalne, cylindryczne, pęcherzyki, lamele). Jednak mimo zwiększającej się liczby prac poświęconych syntezie i właściwościom powierzchniowym niejonowych surfaktantów gemini stosunkowo niewiele badań poświęcono na zapoznanie się ze strukturami agregatów tworzonych przez te związki. Popularną w ostatnich czasach techniką pozwalającą poznać kształt i morfologię micel jest nisko-kątowe rozpraszanie neutronów (w skrócie SANS) [FitzGerald, 2005; Alami,

2002; Nieh, 2004]. W zależności od struktury badanych surfaktantów, tworzone przez nie agregaty mają różne kształty i rozmiary.

Nieh badał wpływ rozmiaru grupy hydrofilowej na niejonowe polioksyetylenowane surfaktanty gemini z łącznikiem w postaci potrójnego wiązania [Nieh, 2004]. Strukturę badanych przez niego związków przedstawia rysunek 11.



Rys. 11. Niejonowy surfaktant typu gemini α, α' -[2,4,7,9-tetrametylo-5-decylo-4,7-diylo]bis[ω -hydroksy-polioksyetylen], w zależności od liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce, oznaczony skrótami S-10, S-20 i S-30 [Nieh, 2004]

Surfaktant gemini S-10 (Rys. 11) badany był w latach osiemdziesiątych przez Sato i Kishimoto [Sato, 1988^a, 1988^b, 1989]. Zaobserwowali oni, że związek ten wykazuje dwie wartości *cmc* przy stężeniu 0,9 i 2% wag. Nie potrafili jednak wytłumaczyć tego zjawiska. W późniejszych latach Nieh wykazał za pomocą techniki SANS, że w rozcieńczonym roztworze surfaktantu S-10 ($C_s < 0,9\%$ wag.) wraz z monomerami współistnieją duże klaster o promieniu hydrodynamicznym $\langle R_H \rangle > 40$ nm. Przy stężeniu pośrednim ($0,9 < C_s < 2\%$ wag.) niektóre klaster ulegają rozkładowi tworząc micelle o promieniu $\langle R_H \rangle \sim 2 - 3$ nm i w roztworze współistnieją zarówno duże klaster jak i znacznie mniejsze micelle. W miarę dalszego wzrostu stężenia surfaktantu coraz więcej klasterów rozpada się tworząc micelle i po przekroczeniu stężenia $C_s > 2\%$ wag. roztwór zawiera jedynie fazę micelną, bez obecności lub z bardzo małą ilością klasterów. Micelle surfaktantu S-10 mają strukturę pęcherzyków. Opisane wyżej przejście tłumaczy występowanie dwóch wartości *cmc* zaobserwowanych wcześniej przez Sato i Kishimoto. W przypadku surfaktantów S-20 klaster oraz dimery i trimery współistnieją ze sobą w całym zakresie badanych stężeń. W przypadku surfaktantu S-30 także zaobserwowano istnienie dużych klasterów współistniejących z monomerami we wszystkich badanych stężeniach bez utworzenia micel.

W porównaniu do micel klaster są znacznie większymi strukturami posiadającymi niższą entropię. Oprócz tego są one bardziej stabilne w niskich stężeniach, co wskazuje na niską entalpię. Dlatego przejście klaster \rightarrow micela jest prawdopodobnie związane ze zmniejszeniem całkowitej swobodnej energii układu poprzez wzrost entropii. W przypadku S-20 i S-30 (Rys. 11) przejście klaster \rightarrow dimer lub monomer nie jest obserwowane, co sugeruje, że rozpad klasterów wymaga większej energii entalpowej niż energia entropowa uzyskana z utworzenia się dimerów lub monomerów [Nieh, 2004]. Jedną z możliwości wyjaśnienia jest taka, że bardziej stabilne morfologicznie są klaster z cząsteczek mających dłuższe łańcuchy polioksyetylenowe (np. S-20 i S-30) ponieważ tworzą one w roztworach

wodnych większe agregaty [Cuniberti, 1972]. Ponadto długie polioksyetylenowe łańcuchy boczne osłaniają łańcuchy węglowodorowe cząsteczek surfaktantu.

FitzGerald badał micelną strukturę niejonowych polioksyetylenowanych surfaktantów gemini o wzorze Gem_nE_m (Rys. 8) o długości łańcucha alkilowego $n = 12, 14, 20$ oraz liczbie grup oksyetylenowych w cząsteczce $m = 5, 10, 15, 20$ i 30 [FitzGerald, 2004, 2005]. Struktura micel surfaktantów Gem_nE_m jest podobna jak w przypadku konwencjonalnych lub monomerycznych niejonowych surfaktantów. Obecność dwóch łańcuchów alkilowych i łącznika heksametylenowego w cząsteczce tych związków obniża ich rozpuszczalność, dlatego potrzeba dłuższych polioksyetylenowych łańcuchów, by nadać tym surfaktantom rozpuszczalność w wodzie. W temperaturze pokojowej związki posiadające najdłuższe łańcuchy polioksyetylenowe, czyli $Gem_{12}E_{15}$, $Gem_{14}E_{15}$, $Gem_{20}E_{20}$ oraz $Gem_{20}E_{30}$ tworzą sferyczne micelle; surfaktanty $Gem_{20}E_{15}$ oraz $Gem_{12}E_{10}$ tworzą micelle słabo anizotropowe (krótkie pręcikowe), podczas gdy związek $Gem_{14}E_{10}$ (który wykazuje największy stopień upakowania spośród wszystkich przebadanych tego typu surfaktantów) tworzy długie cylindryczne micelle. Wzrost temperatury roztworów $Gem_{12}E_{10}$, $Gem_{14}E_{10}$ oraz $Gem_{20}E_{15}$ od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do temperatury zmętnienia (odpowiednio $67, 57$ i $83\text{ }^{\circ}\text{C}$) doprowadza do powstania długich cylindrycznych micel. W przypadku surfaktantu $Gem_{20}E_{15}$ zjawisku temu towarzyszy znaczny wzrost lepkości roztworu, objawiający się z początku lepkosprężystością przy niskich stężeniach, następnie żelowaniem w roztworach o wyższym stężeniu. Zjawisko to nie zostało jak dotąd zaobserwowane w przypadku innych badanych niejonowych surfaktantów.

Sferyczne micelle tworzy także zsyntezowany przez Alami [Alami, 2001] niejonowy surfaktant heterogemini NIHG750 o strukturze przedstawionej na rysunku 10. W miarę wzrostu stężenia obserwuje się także nieznaczny wzrost rozmiarów miceli (od 21 do 24 \AA) i w konsekwencji wzrost liczby agregacji (z 80 do 108). Micelle odznaczają się małą polidispersyjnością, która nieznacznie zmienia się ze stężeniem. W całym zakresie badanych stężeń surfaktant NIHG750 tworzył micelle sferyczne [Alami, 2002].

Rozdział 3

Teoria oddziaływań międzycząsteczkowych

W większości praktycznych zastosowań stosuje się mieszaniny surfaktantów, zamiast roztworów pojedynczych związków. Ponadto wiele handlowych surfaktantów stanowi mieszaniny związków powierzchniowo czynnych uzyskanych na przykład na drodze syntezy z niehomogenicznych surowców wyjściowych oraz pochodzących z nieprzereagowanych związków wyjściowych. W innych przypadkach celowo miesza się różne typy związków powierzchniowo czynnych w celu poprawy właściwości powierzchniowych finalnego produktu [Rosen, 2004].

W większości przypadków mieszania różnego typu surfaktantów mamy do czynienia ze zmianami właściwości fizykochemicznych mieszaniny w stosunku do właściwości jej pojedynczych składników, co jest skutkiem oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów. Składają się na nie:

- oddziaływania elektrostatyczne między grupami hydrofilowymi,
- oddziaływania jon-dipol między jonowymi i niejonowymi grupami hydrofilowymi,
- oddziaływania steryczne między grupami przestrzennymi,
- oddziaływania van der Waalsa między grupami hydrofobowymi oraz
- tworzenie wiązań wodorowych wzdłuż części cząsteczek surfaktantów.

Oddziaływania między cząsteczkami dwóch surfaktantów zaadsorbowanych na powierzchniach rozdziału faz oceniane są przez parametr β (współczynnik oddziaływań), który wskazuje na naturę i siłę tych oddziaływań [Zhou, 2003]. Parametr β związany jest ze zmianą energii swobodnej (ΔG_{mix}) podczas mieszania dwóch surfaktantów [Rosen, 2004] równaniem 6:

$$\Delta G_{mix} = \beta^\sigma X_1^\sigma (1 - X_1^\sigma) RT \quad (6)$$

gdzie:

β^σ – współczynnik oddziaływań surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej
 X_1^σ – ułamek molowy surfaktantu 1 (w mieszaninie zawierającej tylko surfaktanty) zaadsorbowanego na powierzchni międzyfazowej;
 R – stała gazowa, 8,314 [J/mol·K];
 T – temperatura [K].

Zgodnie z teorią roztworu regularnego równanie opracowane w 1979 roku przez Rubingh'a [Rubingh, 1979] dla parametru β jest następujące:

$$\beta = \left[W_{AB} - \frac{(W_{AA} + W_{BB})}{2} \right] RT \quad (7)$$

gdzie:

W_{AB} – energia oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy zmieszanyimi surfaktantami;
 W_{AA} , W_{BB} – energia oddziaływań międzycząsteczkowych surfaktantu pierwszego (A) i drugiego (B) przed zmieszaniem.

W przypadku wzajemnych oddziaływań przyciągających, znak W jest ujemny, w przypadku oddziaływań odpychających dodatni. A zatem, ujemna wartość parametru β wskazuje na to, że podczas mieszania cząsteczki dwóch surfaktantów albo lepiej się przyciągają, albo słabiej odpychają niż ich cząsteczki w roztworze przed zmieszaniem. Dodatnia wartość β wskazuje natomiast na słabsze przyciąganie lub silniejsze odpychanie między cząsteczkami surfaktantów podczas mieszania niż w roztworach pojedynczych przed zmieszaniem. Wartość parametru oddziaływań zbliżona do zera wskazuje na nieznaczne oddziaływania lub na brak oddziaływań między surfaktantami. Na wartość parametru β mają także wpływ efekty steryczne wynikające z budowy cząsteczek zmieszanych surfaktantów i największe są one wtedy, kiedy występują między surfaktantami różnice w wielkości grup hydrofilowych, lub w długości oraz rozgałęzieniu łańcuchów hydrofobowych [Zhou, 2003]. Na podstawie znajomości struktury oraz właściwości fizykochemicznych poszczególnych surfaktantów istnieje możliwość przewidzenia wartości parametru β , występowania synergizmu w mieszaninie surfaktantów, a także określenia stosunku molowego surfaktantów, przy którym synergizm będzie największy i oszacowanie optymalnej wartości odpowiednich parametrów powierzchniowych mieszaniny w tym punkcie.

3.1 Wyznaczanie wartości parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych

Charakterystyczne właściwości fizykochemiczne surfaktantów odróżniające je od reszty związków organicznych to *tworzenie monowarstwy na powierzchni międzyfazowej* oraz *tworzenie micel w roztworze*. W przypadku mieszanin surfaktantów tworzy się mieszana monowarstwa oraz mieszane micelle [Rosen, 2004].

Parametr wzajemnych oddziaływań w tworzeniu *mieszanej monowarstwy* przez dwa surfaktanty na granicy faz wyznaczany jest na podstawie równań 8 i 9, bazujących na zastosowaniu teorii Rosen'a roztworu nieidealnego [Rosen, 1982]:

$$1 = \frac{(X_1^\sigma)^2 \ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}}{X_1^\sigma C_1^0}\right)}{(1-X_1^\sigma)^2 \ln\left[\frac{(1-\alpha_1)C_{12}}{(1-X_1^\sigma)C_2^0}\right]} \quad (8)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}}{X_1^\sigma C_1^0}\right)}{(1-X_1^\sigma)^2} \quad (9)$$

gdzie:

α_1 – ułamek molowy surfaktantu 1 w fazie wodnej roztworu;

X_1^σ – ułamek molowy surfaktantu 1 w mieszanej monowarstwie;

C_1^0 , C_2^0 , C_{12} – stężenia molowe surfaktantów w fazie wodnej odpowiednio surfaktantu 1, 2 i mieszaniny przy danej wartości napięcia powierzchniowego;

β^σ – parametr wzajemnych oddziaływań w tworzeniu mieszanej monowarstwy na granicy faz powietrze-roztwór.

Parametr wzajemnych oddziaływań w tworzeniu mieszanych micel przez dwa surfaktanty wyznacza się z równań Rubingh'a [Rubingh, 1979]:

$$1 = \frac{(X_1^M)^2 \ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}^M}{X_1^M C_1^M}\right)}{(1-X_1^M)^2 \ln\left[\frac{(1-\alpha_1)C_{12}^M}{(1-X_1^M)C_2^M}\right]} \quad (10)$$

$$\beta^M = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}^M}{X_1^M C_1^M}\right)}{(1-X_1^M)^2} \quad (11)$$

gdzie:

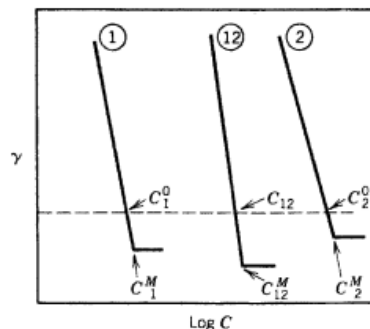
α – ułamek molowy surfaktantu 1 w roztworze;

X_1^M – ułamek molowy surfaktantu 1 w mieszanej miceli;

C_1^M , C_2^M , C_{12}^M – wartości *cmc* odpowiednio surfaktantu 1, 2 i mieszaniny;

β^M – parametr oddziaływań w tworzeniu mieszanej miceli.

Eksperymentalny sposób wyznaczenia wartości C^0 i C^M , niezbędnych do obliczenia β^σ oraz β^M przedstawia rysunek 12.



Rys. 12. Eksperymentalne wyznaczenie wartości C^0 i C^M : (1) izoterma adsorpcji surfaktantu 1; (2) izoterma adsorpcji surfaktantu 2; (12) izoterma adsorpcji mieszaniny surfaktantów 1 i 2 [Rosen, 2004]

Według Rosena [Rosen, 2004] aby wyznaczyć wartości parametrów β muszą być spełnione następujące warunki:

- dwa surfaktanty muszą być molekularnie homogeniczne i wolne od zanieczyszczeń aktywnych powierzchniowo;
- w równaniach 8 – 11 zaniedbuje się wpływ przeciwjonów, wszystkie roztwory zawierające jonowe surfaktanty powinny mieć tą samą całkowitą siłę jonową przy nadmiarze jakichkolwiek przeciwjonów;
- przyjmuje się, że mieszane micelle lub monowarstwy zawierają tylko surfaktanty a nie zawierają cząsteczek wody. Jest to uzasadnione wtedy, kiedy cząsteczki surfaktantów są maksymalnie ciasno upakowane, tak że wszystkie obecne cząsteczki wody rozpatruje się jako związane z grupami hydrofilowymi. Z tego powodu słuszne jest wyznaczanie β^σ używając wartości C_1^0 , C_2^0 oraz C_{12}^0 wziętych z wykresu $\gamma - \log C$ przy takiej wartości γ , że nachylenia są prawie lub całkowicie liniowe, preferując najniższe możliwe wartości γ .

Na podstawie równań 8 – 11 możliwe jest także wyznaczenie parametrów oddziaływań w obecności drugiej fazy ciekłej (węglowodorowej), dla tworzenia mieszanej monowarstwy na granicy faz roztwór wodny – węglowodór i mieszanych micel w fazie wodnej (β_{LL}^σ), (β_{LL}^M) [Rosen, 1986]. Parametry oddziaływań dla tworzenia mieszanej monowarstwy na granicy faz roztwór wodny – ciało stałe (β_{SL}^σ) może być z kolei wyznaczony z równań 8 i 9 w przypadku, gdy faza stała ma nisko-energetyczną (hydrofobową) powierzchnię [Rosen, 1987]. Użyte w tych równaniach wielkości C_1^0 , C_2^0 oraz C_{12}^0 są stężeniami roztworów wodnych odpowiednio surfaktantów 1 i 2 oraz ich mieszaniny, przy tej samej wartości napięcia adhezyjnego, $\gamma \cos\theta$, gdzie γ jest napięciem powierzchniowym roztworu surfaktantu, a θ jest kątem zwilżania, mierzonym w fazie wodnej na gładkiej, nieporowatej płaskiej powierzchni ciała hydrofobowego.

3.2 Wpływ struktury chemicznej i środowiska na molekularne parametry oddziaływań

Zmiany środowiska (pH, temperatura, siła jonowa roztworu) i struktury chemicznej surfaktantów mają znaczący wpływ na właściwości mieszanin tych związków. Poniżej przedstawiono wnioski wynikające z licznych badań [Matsuki, 1997; Matsubara, 1999, 2001, Rosen, 2001; Zhou, 2003; Rosen, 2004; Góralczyk, 2003].

- Oddziaływania między dwoma surfaktantami są związane głównie z **siłami elektrostatycznymi**. Siła oddziaływań przyciągania elektrostatycznego maleje w następującym szeregu: anionowo – kationowe > anionowo – amfoteryczne akceptujące proton > kationowo – amfoteryczne oddające proton > anionowo –

niejonowe (polioksyetylenowane – POE) > kationowo – niejonowe (POE). Mieszanki zawierające surfaktanty tego samego typu (anionowo – anionowe, kationowo – kationowe, niejonowo – niejonowe, amfoteryczno – amfoteryczne) wykazują bardzo słabe oddziaływania na granicy faz roztwór wodny – powietrze, (ujemna wartość parametru β wynosi 1 lub mniej), mimo że mogą one silnie oddziaływać ze sobą na innych granicach międzyfazowych.

- Wysoka ujemna wartość parametrów β obserwowanych w przypadku przeciwnie naładowanych surfaktantów związana jest z przyciągającymi **oddziaływaniami elektrostatycznymi**, które występują po zmieszaniu. Jednakże w przypadku mieszanin jonowo – niejonowych, gdzie można by się spodziewać słabego przyciągania elektrostatycznego po zmieszaniu, to główny czynnik mający wpływ na ujemne wartości parametru β może być spowodowany redukcją odpychania cząsteczek surfaktantu jonowego po zmieszaniu z surfaktantem niejonowym w porównaniu ze stanem przed zmieszaniem. Ponadto w przypadku mieszanin jonowo-niejonowych bezwzględne wartości β^M są zazwyczaj niższe niż β^σ , co może być związane z większą trudnością akomodacji grup hydrofobowych we wnętrzu kulistej miceli w porównaniu do płaskiej powierzchni międzyfazowej.
- **Efekty steryczne** pojawiają się, gdy cząsteczki surfaktantu w mieszaninie różnią się albo rozmiarem grupy hydrofilowej albo rozgałęzieniem łańcucha grupy hydrofobowej. Tak więc np. trzeciorzędowy butylobenzenosulfonian sodu oddziałuje z bromkiem cetylotrimetyloamoniowym słabiej niż izobutylobenzenosulfonian, który z kolei oddziałuje słabiej niż normalny butylobenzenosulfonian. Im większe rozgałęzienie łańcucha hydrofobowego w cząsteczce surfaktantu, tym słabsze oddziaływania z cząsteczką innego surfaktantu.
- **Rozgałęzienie** znajdujące się w pobliżu grupy hydrofilowej, lub zwiększenie rozmiaru tej grupy, obniża ujemne wartości obu parametrów, β^σ oraz β^M , z większym wpływem na β^M niż na β^σ . Rozgałęzienie grupy hydrofobowej skutkuje zmniejszeniem ujemnej wartości głównie β^M . Z kolei w przypadku niejonowych surfaktantów zawierających łańcuchy oksyetylenowe wzrost liczby grup oksyetylenowych zwiększa ujemną wartość parametru β^M w mieszaninach z surfaktantami anionowymi, natomiast nie ma wpływu na wartość β^M w przypadku mieszanin z surfaktantami kationowymi. Zaobserwowano ponadto, że zajmujące wiele miejsca grupy hydrofilowe surfaktantu chętniej lokują się na powierzchni zakrzywionej miceli niż na płaskiej granicy faz powietrze – roztwór wodny.
- Wartości zarówno β^σ jak i β^M stają się bardziej ujemne ze wzrostem **długości łańcucha** alkilowego w cząsteczkach surfaktantów. Ujemna wartość parametru β^σ jest najwyższa gdy długości łańcuchów alkilowych cząsteczek surfaktantów są w przybliżeniu równe. Parametr β^M , staje się z kolei bardziej ujemny ze wzrostem całkowitej liczby atomów węgla w łańcuchach alkilowych obu surfaktantów.

- Ogólnie, wzrost **zawartości elektrolitu** w fazie wodnej powoduje zmniejszenie ujemnej wartości parametru β^{σ} . Zależność ta jest prawdziwa także dla mieszanin surfaktantów anionowo – niejonowych (POE), wskazując tym samym, że oddziaływania między nimi są co najmniej częściowo elektrostatyczne. Dla mieszanin anionowo – kationowych spadek ujemnej wartości parametru β^{σ} wraz z dodatkiem halogenków sodu układa się w szereg: NaI > NaBr > NaCl, odzwierciedlający kolejność zmniejszania tendencji do neutralizowania ładunku kationowego surfaktantu (i w konsekwencji jego oddziaływań z surfaktantem anionowym).
- **Wzrost temperatury** w zakresie 10 – 40°C generalnie powoduje spadek oddziaływań przyciągających.

Rozdział 4

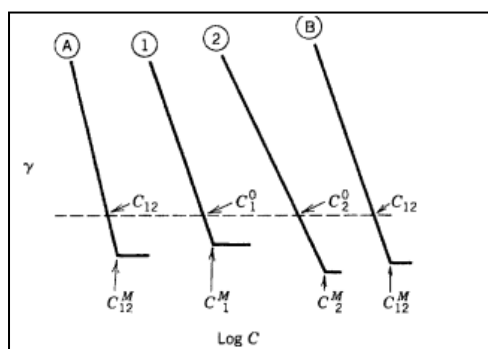
Synergizm w mieszaninach surfaktantów

W większości przypadków mieszania różnego typu surfaktantów mamy do czynienia ze zjawiskiem synergizmu, objawiającym się lepszymi właściwościami mieszaniny niż pojedynczych składników z osobna [Rosen, 2004]. Bazując na teorii nieidealnego roztworu (zastosowanej do wyznaczania cząsteczkowych parametrów oddziaływań) można określić sposobem matematycznym warunki istnienia synergizmu w różnych międzyfazowych zjawiskach, takich jak obniżanie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego lub tworzenie mieszanych micel. Gdy mamy do czynienia z synergizmem, warunki w punkcie maksymalnego synergizmu, takie jak α (ułamek molowy surfaktantu 1 w fazie roztworu), X (ułamek molowy surfaktantu 1 w mieszaninie na granicy faz), $C_{12,min}^M$ (minimalne cmc mieszaniny) mogą być wyznaczone z wartości odnoszących się do parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych i właściwości czystych surfaktantów [Rosen, 2004]. Jednakże w przypadku handlowych surfaktantów, które często zawierają aktywne powierzchniowo zanieczyszczenia, wartości uzyskane z obliczeń na podstawie teorii nieidealnego roztworu są jedynie przybliżone i nie zawsze pokrywają się z wynikami badań eksperymentalnych.

4.1 Synergizm lub antagonizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego

Skuteczność w obniżaniu napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego przez surfaktant definiowana jest jako stężenie surfaktantu w fazie roztworu, które wymagane jest do uzyskania określonego obniżenia napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Zwykle wyraża się je jako pC_{20} (lub pC_{30}) co oznacza ujemny logarytm ze stężenia, przy którym wystąpiło obniżenie napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika o 20 mN/m (lub o 30 mN/m). Synergizm występuje w roztworach wodnych mieszanin surfaktantów wtedy, gdy stężenie całkowite mieszaniny potrzebne do uzyskania określonej wartości napięcia powierzchniowego jest niższe niż w przypadku pojedynczych surfaktantów. Antagonizm (negatywny synergizm) występuje wtedy, gdy dane napięcie powierzchniowe uzyskiwane jest przez mieszaninę o wyższym stężeniu niż stężenie roztworów pojedynczych surfaktantów [Rosen, 2004]. Zjawisko takiego synergizmu i antagonizmu przedstawia rysunek 13, na którym linia (1) jest izotermą napięcia roztworów czystego surfaktantu 1, a linia (2) surfaktantu 2. Linia (A) przedstawia izotermę mieszaniny surfaktantów 1 i 2 o danym ułamku molowym α w fazie wodnej, wykazującej synergizm ($C_{12} < C_1^0, C_2^0$). W przypadku (B)

mieszanina surfaktantów 1 i 2 o danej wartości α wykazuje antagonizm ($C_{12} > C_1^0, C_2^0$). Wcześniej, na rysunku 12 przedstawiono sytuację, gdy mieszanina nie wykazuje ani synergizmu ani antagonizmu w skuteczności obniżania napięcia.



Rys. 13. Synergizm lub antagonizm w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego lub w tworzeniu mieszanych micel

Na podstawie równań 8 i 9 przedstawiających oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych monowarstwach Hua zdefiniował dwa warunki determinujące występowanie synergizmu i antagonizmu w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego [Hua, 1982, 1988], które są następujące:

Synergizm	Antagonizm
1. $\beta^\sigma < 0$	1. $\beta^\sigma > 0$
2. $ \beta^\sigma > \ln(C_1^0/C_2^0) $	2. $ \beta^\sigma > \ln(C_1^0/C_2^0) $

Z warunku 2 wynika, że możliwość wystąpienia synergizmu w skuteczności obniżania napięcia zwiększa się, gdy surfaktanty tworzące mieszaninę mają jak najbardziej zbliżone wartości C_1^0 oraz C_2^0 . Gdy wartości te są równe, to każda wartość parametru β^σ (inna niż zero) będzie wskazywać na synergizm lub antagonizm. Analogiczne wyrażenia oraz warunki odnoszą się do skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz ciecz – hydrofobowe ciało stałe [Rosen, 1982].

Dla osiągnięcia **maksymalnej skuteczności w obniżaniu napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego** należy tak dobrać surfaktanty aby uzyskać największe ujemne wartości β^σ (lub β_{SL}^σ – parametr oddziaływań między surfaktantami w tworzeniu mieszanej monowarstwy na granicy faz ciało stałe – ciecz albo β_{LL}^σ – parametr oddziaływań między surfaktantami w tworzeniu mieszanej monowarstwy na granicy faz ciecz – ciecz). Jeżeli jeden z surfaktantów w mieszaninie jest określony, to drugi surfaktant powinien, jeśli to możliwe, posiadać niższą wartość pC_{20} . Jeżeli wartości β^σ (lub β_{SL}^σ albo β_{LL}^σ) dla surfaktantów wchodzących w skład mieszaniny mają niewielkie wartości ujemne, należy dobrać parę surfaktantów z przybliżonymi wartościami pC_{20} . Jeżeli β^σ (lub β_{SL}^σ albo β_{LL}^σ) mają duże ujemne wartości, to w celu osiągnięcia maksymalnej efektywności należy użyć równomolowych ilości każdego surfaktantu; w innym przypadku należy użyć większej ilości surfaktantu o wyższej wartości pC_{20} [Rosen, 2004].

4.2 Synergizm lub antagonizm w tworzeniu mieszanych micel w środowisku wodnym

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje wtedy, gdy cmc mieszaniny surfaktantów jest niższe niż cmc poszczególnych jej składników ($C_{12}^M < C_1^M, C_2^M$). Antagonizm z kolei występuje wtedy, gdy cmc mieszaniny jest wyższe niż cmc obu jej składników ($C_{12}^M > C_1^M, C_2^M$) [Rosen, 2004]. Przypadki te zilustrowane są na rysunku 13.

Na podstawie równań 10 i 11 przedstawiających oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach Hua zdefiniował dwa warunki determinujące występowanie synergizmu i antagonizmu w tworzeniu mieszanych micel [Hua, 1982, 1988], które są następujące:

Synergizm	Antagonizm
1. $\beta^M < 0$	1. $\beta^M > 0$
2. $ \beta^M > \ln(C_1^M/C_2^M) $	2. $ \beta^M > \ln(C_1^M/C_2^M) $

Analogiczne wzory opisujące synergizm w tworzeniu mieszanych micel oraz warunki jego występowania wyznaczone zostały także dla układów zawierających drugą fazę ciekłą [Rosen, 1986].

W celu uzyskania **maksymalnego obniżenia cmc** w mieszaninach surfaktantów należy dobrać surfaktanty tak, by uzyskać największe ujemne wartości β^M . Gdy oddziaływania między dwoma surfaktantami są słabe i parametr β^M ma niewielką wartość ujemną to należy dobrać surfaktanty o zbliżonych wartościach cmc , przy czym surfaktant z niższym cmc powinien być zawsze użyty w nadmiarze.

W przypadku mieszanin surfaktantów, których cząsteczki nie oddziałują ze sobą wartość współczynnika β^M wynosi zero, a taka mieszanina spełnia warunki **stanu idealnego**, w którym nie występują oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów, zaś monomery i mieszane micelle są w roztworze wodnym w stanie równowagi. Wartości cmc takich mieszanin można wyznaczyć z równania Clint'a (Rów. 12).

$$\frac{1}{cmc_{ideal}} = \frac{\alpha_1}{f_1 C_1^M} + \frac{(1-\alpha_1)}{f_2 C_2^M} \quad (12)$$

gdzie:

cmc_{ideal} – cmc mieszaniny surfaktantów nie oddziałujących ze sobą;
 C_1^M, C_2^M – cmc surfaktantów 1 i 2;
 f_1, f_2 – współczynnik aktywności surfaktantu 1 i 2 w miceli.

Dla nieidealnego układu teoria regularnego roztworu przedstawia współczynniki aktywności poszczególnych surfaktantów (f_1, f_2) w mieszanej miceli następująco:

$$f_1 = \exp[\beta^M (1-X_1)^2] \quad (13)$$

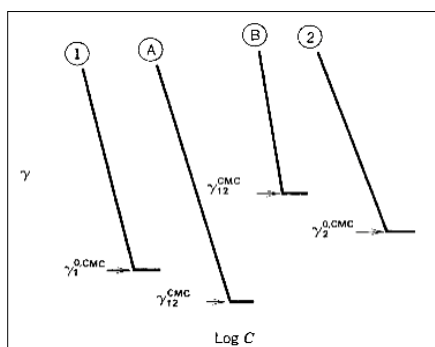
$$f_2 = \exp[\beta^M X_1^2] \quad (14)$$

W przypadku roztworu idealnego $f_1 = f_2 = 1$ i wówczas równanie Clint'a przyjmuje postać:

$$\frac{1}{cmc_{ideal}} = \frac{\alpha_1}{C_1^M} + \frac{(1-\alpha_1)}{C_2^M} \quad (15)$$

4.3 Synergizm lub antagonizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego

Synergizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego występuje wtedy, gdy mieszanina dwóch surfaktantów w swoim cmc osiąga wartość napięcia powierzchniowego σ_{12}^{cmc} (lub międzyfazowego, γ_{12}^{cmc}) niższą, niż osiągają jej pojedyncze składniki w swoich cmc ; antagonizm występuje w przypadku, gdy mieszanina surfaktantów osiąga w cmc wyższe wartości napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Sytuacje te przedstawiono schematycznie na rysunku 14 w formie izoterm napięcia międzyfazowego, na którym (1) oznacza izotermę dla samego surfaktantu 1; (2) dla surfaktantu 2. (A) to izoterma dla mieszaniny surfaktantów 1 i 2 o danym ułamku molowym α w fazie wodnej, wykazującej synergizm ($\gamma_{12}^{cmc} < \gamma_1^{cmc}, \gamma_2^{cmc}$), zaś izoterma (B) dotyczy mieszaniny surfaktantów 1 i 2 o danej wartości α , wykazującej antagonizm ($\gamma_{12}^{cmc} > \gamma_1^{cmc}, \gamma_2^{cmc}$). γ_{12}^{cmc} oznacza napięcie międzyfazowe roztworu mieszaniny surfaktantów przy stężeniu cmc , zaś $\gamma_1^{cmc}, \gamma_2^{cmc}$ oznacza napięcie międzyfazowe roztworów surfaktantów 1 i 2 przy ich cmc [Rosen, 2004]. Podobnie wyglądają te zależności w odniesieniu do efektywności obniżania napięcia powierzchniowego (σ).



Rys. 14. Synergizm lub antagonizm w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego

Dodatkowe warunki występowania synergizmu lub antagonizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego [Hua, 1988] są następujące:

Synergizm	Antagonizm
1. $\beta^\sigma - \beta^M < 0$	1. $\beta^\sigma - \beta^M > 0$
2. $ \beta^\sigma - \beta^M > \ln(C_1^{0,cmc} C_2^M / C_2^{0,cmc} C_1^M) $	2. $\beta^\sigma - \beta^M > \ln(C_1^{0,cmc} C_2^M / C_2^{0,cmc} C_1^M) $

gdzie:

$C_1^{0,cmc}$ i $C_2^{0,cmc}$ – to stężenia molowe surfaktantów 1 i 2 potrzebne do uzyskania napięcia powierzchniowego o takiej samej wartości jak cmc mieszaniny.

Z warunku pierwszego wynika, że synergizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego występuje tylko wtedy, gdy oddziaływania przyciągające między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie na granicy faz powietrze – roztwór są silniejsze niż oddziaływania w mieszanej miceli w fazie roztworu. W przypadku występowania oddziaływań przyciągających w mieszanej miceli silniejszych niż w mieszanej monowarstwie możliwe jest występowanie antagonizmu.

Dla osiągnięcia **maksymalnej efektywności w obniżaniu napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego** należy dobrać surfaktanty z największymi ujemnymi wartościami różnicy β^σ (lub β_{SL}^σ albo β_{LL}^σ) i β^M . Jeżeli różnica ta ma niewielką wartość ujemną wówczas, o ile to możliwe należy użyć surfaktantów z porównywalnymi wartościami napięć w ich cmc (σ^{cmc} lub γ^{cmc}). Jeżeli nie jest to możliwe to należy dobrać taki surfaktant, który mając wyższą wartość σ^{cmc} (lub γ^{cmc}) będzie zajmował mniejszą powierzchnię przypadającą na cząsteczkę na granicy faz.

4.4 Synergizm w powierzchniowych właściwościach o znaczeniu użytkowym

Możliwości praktycznych zastosowań surfaktantów są ogromne. Wiele produktów codziennego użytku zawiera w swoim składzie surfaktanty, chociażby produkty ochrony osobistej, środki czystości, leki, farby, preparaty detergentowe do prania w pralkach lub zmywarkach itp. [Zana, 2005]. Skład tych preparatów bazuje głównie na mieszaninach surfaktantów. Stosowanie mieszanin surfaktantów ma ogromne zalety, wśród których najczęściej wymienia się polepszenie właściwości otrzymanych produktów lub nawet uzyskanie nowych interesujących właściwości użytkowych. Dlatego też poszukiwanie efektów synergistycznych w mieszaninach surfaktantów cieszy się dużym zainteresowaniem badaczy, zarówno w laboratoriach przemysłowych jak i akademickich. Wielu naukowców skupia się na badaniu mieszanin klasycznych surfaktantów jonowych z surfaktantami nowego typu, takimi jak surfaktanty gemini, polimeryczne, cukrowe, biosurfaktanty i inne. Badania te mają na celu dobranie mieszanin o optymalnych właściwościach fizykochemicznych oraz redukcję kosztów produkcji i zmniejszenie emisji tych związków do środowiska. W

przypadku przemysłowego zastosowania mieszanin surfaktantów, wykazujących różnego typu efekty synergistyczne, szczególny nacisk kładzie się na synergizm objawiający się w obniżaniu napięcia międzyfazowego, we właściwościach zwilżających, właściwościach pieniających, właściwościach solubilizujących oraz detergencyjnych i emulgujących. Liczba artykułów naukowych poświęconych temu zagadnieniu jest znaczna i dotyczą one wielu praktycznych aspektów stosowania mieszanin surfaktantów.

4.4.1 Synergizm w obniżaniu napięcia międzyfazowego

Synergizm w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego lub powierzchniowego jest bardzo ważnym czynnikiem mającym wpływ na polepszanie takich właściwości użytkowych surfaktantów jak zwilżanie, pienienie czy właściwości detergencyjne. Przykładem badań dotyczących synergizmu w obniżaniu napięcia międzyfazowego mogą być studia poświęcone badaniom licznych zastosowań wodnych roztworów dodecylobenzenosulfonianu sodu (LAS) i siarczanowanego POE alkoholu dodecyłowego [Schwuger, 1984]. Badania prowadzone przez Schwuger'a dowiodły, że mieszaniny tych surfaktantów wykazują synergizm w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego (zarówno statycznego jak i dynamicznego) na granicy faz oleju z oliwek i wody. Synergizm wzrastał wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania cząsteczki surfaktantu polioksyetylenowanego (nie zaobserwowano efektów synergicznych w przypadku gdy siarczanowany alkohol nie zawierał grup oksyetylenowych np. w przypadku mieszaniny LAS – dodecylosiarczan sodu (SDS)).

Oddziaływania między dwoma surfaktantami mogą także powodować obniżanie lub wzrost ich adsorpcji na różnych granicach międzyfazowych. Dodatek małych ilości (< 20 %) niejonowego surfaktantu POE do anionowego surfaktantu dodecylosiarczanu sodu powodował wzrost adsorpcji surfaktantu anionowego na węglu już przy niskich stężeniach surfaktantu [Schwuger, 1977]. Jednakże, gdy udział niejonowego surfaktantu wzrastał, efekt wzrostu adsorpcji surfaktantu anionowego zaczynał maleć i przy ich stosunku 1:1 był już ledwo zauważalny. Zjawisko to tłumaczono tym, że włączenie surfaktantu POE do filmu adsorpcyjnego na węglu zmniejszało odpychanie elektrostatyczne między adsorbującymi się cząsteczkami surfaktantów oraz między nimi i ujemnie naładowaną powierzchnią węgla. Wzrost stężenia surfaktantu POE powodował wypieranie cząsteczek surfaktantu anionowego z filmu adsorpcyjnego przez bardziej aktywny surfaktant niejonowy.

4.4.2 Synergizm w procesie detergencyjnym

Efekt dodatku drugiego surfaktantu, który oddziałuje z pierwszym, zmieniając różne właściwości międzyfazowe roztworów wodnych, mające wpływ na właściwości detergencyjne mieszaniny, badany był od wielu lat przez licznych naukowców [Schwuger, 1982; Arinson, 1983; Cox, 1985]. W przeprowadzonych badaniach obserwowany był

zarówno efekt synergistyczny jak i antagonistyczny. Na przykład znaczące polepszenie właściwości detergencyjnych surfaktantu LAS w usuwaniu trwałych łojowych zabrudzeń z ubrań wełnianych przy twardości wody > 100 ppm Ca^{2+} uzyskano przez zastąpienie części surfaktantu LAS niejonowym surfaktantem POE [Cox, 1985]. Poprawa właściwości detergencyjnych związana jest przypuszczalnie z tym, że surfaktant niejonowy działa jako czynnik aktywujący tworzenie mieszanych micel. Wbudowanie się LAS do mieszanych micel powoduje wiązanie jonu Ca^{2+} z anionem LAS i zatrzymanie go przy powierzchni miceli, redukując tym samym tworzenie się soli $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ w fazie roztworu. Wolny surfaktant LAS z kolei jest w głównej mierze odpowiedzialny za właściwości międzyfazowe i detergencyjne mieszaniny. Z drugiej strony dodatek małej ilości surfaktantu LAS do surfaktantu niejonowego POE (który cechuje się szybkim usuwaniem olejów mineralnych z powierzchni poliestrowych) obniża stopień usunięcia, a nawet całkowicie je wstrzymuje. Autorzy publikacji sugerują [Aronson, 1983], że efekt ten związany jest z jego wpływem na napięcie międzyfazowe na granicy oleju mineralnego z wodą, gdy wzrasta napięcie o/w, wydłuża się czas usuwania zabrudzeń oleistych, a gdy napięcie międzyfazowe o/w przekroczyło wartość krytyczną, usuwanie oleju zostało całkowicie wstrzymane.

Synergizm w przypadku mieszaniny LAS + siarczanowy (POE) alkohol dodecylowy, zaobserwowano także w kontekście zwilżania materiałów poliestrowych, emulgowania oleju z oliwek, usuwania zabrudzeń z wełny i zmywania naczyń. Zauważono ponadto, że punkt maksymalnego synergizmu we wszystkich tych przypadkach przypada na ten sam stosunek molowy surfaktantów w mieszaninie ($\alpha_{\text{LAS}} = 0,8$), przy którym zaobserwowano największy synergizm w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego [Schwuger, 1984].

4.4.3 Synergizm we właściwościach pieniających

Badanie właściwości pieniających wodnych roztworów mieszanin surfaktantów wykazało, że synergizm lub antagonizm w efektywności pienienia, badanej za pomocą pomiaru wysokości piany techniką Ross – Miles, związany jest z synergizmem lub antagonizmem w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego [Rosen, 1988]. Mieszaniny dwóch surfaktantów, obniżające napięcie powierzchniowe poniżej wartości osiągalnych dla indywidualnych surfaktantów osiągają też wyższą zdolność pieniającą niż indywidualne ich składniki. Maksymalna wysokość piany była obserwowana przy stosunku molowym surfaktantów w przybliżeniu takim samym, przy którym osiągnięto maksymalny synergizm w obniżaniu napięcia powierzchniowego.

Oddziaływania między dwoma surfaktantami w roztworach wodnych mogą powodować synergizm we właściwościach pieniających i obniżenie adsorpcji na powierzchniach stałych i używane są chętnie w procesach *separacji mineralów*. Mieszanina alkilosulfobursztynianu z surfaktantem niejonowym POE wykazuje synergizm we właściwościach pieniających, a oddziaływania te skutkują obniżeniem adsorpcji na powierzchniach szelitu i kalcytu, czego skutkiem jest polepszona selektywność i odzysk szelitu w procesie flotacji [von Rybinski, 1986].

Mieszanina surfaktantów wykazująca antagonizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego (mieszanina ma wyższe napięcie powierzchniowe przy *cmc* niż osiągalne przez jej indywidualne składniki) wykazuje także niższą wysokość piany niż jej pojedyncze składniki przy takim samym stężeniu.

W opublikowanych dotąd pracach nie wykazano natomiast aby istniała zależność między synergizmem w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub tworzenia mieszanych micel, a synergizmem we właściwościach peniących.

4.4.4 Synergizm we właściwościach zwilżających

Różne mieszaniny surfaktantów anionowych i kationowych silnie ze sobą oddziałujących, które wykazują synergizm w skuteczności i efektywności obniżania napięcia powierzchniowego oraz w tworzeniu mieszanych micel, wykazują także synergizm w zwilżaniu różnych powierzchni. Badania prowadzone przez Zhao potwierdziły, że mieszaniny siarczanu n-oktylosodowego i bromku oktylotrimetyloamoniowego, które oddziałują ze sobą bardzo silnie w środowisku wodnym wykazują znacznie lepsze zwilżanie wosku parafinowego niż indywidualne składniki tej mieszaniny [Zhao, 1980]. Roztwory wodne perfluorooktanianu sodu i bromku oktylotrimetyloamoniowego, które wykazują synergizm w trzech podstawowych właściwościach powierzchniowych, rozlewają się bez trudu na powierzchni nafty i n-heptanu, w przeciwieństwie do pojedynczych składników tejsze mieszaniny [Zhao, 1983].

4.4.5 Synergizm w zdolności solubilizacji

Oddziaływania między składnikami aktywnymi powierzchniowo w mieszaninach surfaktantów i ze związkami solubilizowanymi mogą zarówno podwyższać jak i obniżyć solubilizację w mieszanych micelach. Z badań przeprowadzonych przez Fukuda [Fukuda, 1958] wynika, że mieszanina dodecylosiarczanu sodu z monopalmitynianem sorbitanu (Span 40) w roztworach wodnych solubilizuje dimetyloaminoazobenzen bardziej niż każdy z surfaktantów osobno, z maksymalną solubilizacją, przypadającą na stosunek molowy 9:1 surfaktantu anionowego do niejonowego. Natomiast zespół naukowców pod kierunkiem Treinera [Treiner, 1985] stwierdził, że dodatek niewielkiej ilości dodecylosiarczanu sodu gwałtownie obniża solubilizację butobarbitonu roztworami micelarnymi niejonowego surfaktantu POE, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$. Zasugerowali oni, że prawdopodobną przyczyną tego zjawiska mogą być konkurencyjne oddziaływania cząsteczek dodecylosiarczanu sodu z grupami oksyetylenowymi na powierzchni micel niejonowego surfaktantu.

4.5 Właściwości mieszanin surfaktantów gemini z surfaktantami konwencjonalnymi

Właściwości fizykochemiczne surfaktantów gemini omówione zostały szczegółowo w podrozdziale 1.2. Analizując doniesienia literaturowe na temat tych związków nasuwa się wniosek, że surfaktanty gemini mają znacznie lepsze właściwości fizykochemiczne niż konwencjonalne surfaktanty. Z powodu podwójnego ładunku jaki posiadają jonowe surfaktanty gemini oddziałują one z przeciwnie naładowanymi klasycznymi monomerycznymi surfaktantami zarówno w mieszanej monowarstwie jak i w mieszanej miceli znacznie silniej niż ich pojedynczo łańcuchowe odpowiedniki. Wartości parametrów oddziaływań wskazują na silniejsze oddziaływania w mieszaninach zawierających surfaktanty gemini niż konwencjonalne odpowiedniki [Liu, 1996; Li, 2001]. Poniżej przytoczono liczne przykłady opisane w literaturze.

4.5.1 Parametry oddziaływań w mieszaninach jonowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi i niejonowymi

W tabelach 6 i 7 zebrano wartości parametrów oddziaływań cząsteczek kationowych (tabela 6) i anionowych (tabela 7) surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi (kationowymi, anionowymi oraz amfoterycznymi) i niejonowymi.

Tabela 6. Parametry oddziaływań w mieszaninach kationowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami zebrane na podstawie danych literaturowych

Mieszanina	Środowisko	β^{σ}	β^M	Odnosićnik literaturowy
<i>Kationowy gemini + klasyczny anionowy</i>				
16-4-16 + AOT	H ₂ O	-5,64	-9,36	[Din, 2009 ^a]
16-5-16 + AOT	H ₂ O		-3,33	[Din, 2009 ^b]
(C ₈ N) ₂ (OH) ₂ + SDeSO ₃	0,1 M NaBr	-26	-12	[Liu, 1996]
(C ₈ N) ₂ (OH) ₂ + SDSO ₃	0,1 M NaBr	-30	-13	[Liu, 1996]
(C ₈ N) ₂ (OH) ₂ + SDe ₄ SO ₄	0,1 M NaBr	-28	-13	[Liu, 1996]
(C ₁₀ N) ₂ (OH) ₂ + SDeSO ₃	0,1 M NaBr	-34	-14	[Liu, 1996]
(C ₁₀ N) ₂ (OH) ₂ + SDSO ₃	0,1 M NaBr	-34	-18	[Liu, 1996]
(C ₁₀ N) ₂ (OH) ₂ + SDSO ₃	0,1 M NaCl	-40	-19	[Liu, 1996]
(C ₁₀ N) ₂ (OH) ₂ + SDe ₄ SO ₄	0,1 M NaBr	-31	-11	[Liu, 1996]
12-2-12 + STDC	H ₂ O		-4,1	[Wang, 2008]
12-2-12 + SDS	H ₂ O		-6,2	[Wang, 2008]
12-2-12 + SD	H ₂ O		-9,8	[Wang, 2008]
12-6-12 + STDC	H ₂ O		-1,4	[Wang, 2008]
12-6-12 + SDS	H ₂ O		-6,2	[Wang, 2008]
12-6-12 + SD	H ₂ O		-6,2	[Wang, 2008]
<i>Kationowy gemini + klasyczny kationowy</i>				
12-2-12 + HPyBr	H ₂ O		-0,3	[Bakshi, 2004 ^a]
12-2-12 + HPyCl	H ₂ O		-0,39	[Bakshi, 2004 ^a]
12-2-12 + BHDACI	H ₂ O		-0,2	[Bakshi, 2004 ^a]

12-2-12 + BTDACl	H ₂ O		-0,54	[Bakshi, 2004 ^a]
12-2-12 + TTPB	H ₂ O		-1,3	[Bakshi, 2004 ^b]
12-2-12 + DTAB	H ₂ O		-2,4 [*]	[Bakshi, 2004 ^b] [*] ,
			-2,2 [#]	[Alargova, 2001] [#]
12-2-12 + TTAB	H ₂ O		-0,3	[Bakshi, 2004 ^b]
12-2-12 + CTAB	H ₂ O		-0,38	[Zhao, 1998]
			(319,5K)	
14-2-14 + CTAB	H ₂ O		-1,04	[Zhao, 1998]
			(319,5K)	
16-2-16 + CTAB	H ₂ O		-4,19	[Zhao J., 1998]
			(319,5K)	
16-4-16 + CPC	H ₂ O	-2,29	-6,29 [*]	[Din, 2009 ^a] [*] , [Azum,
			-0,37 [#]	2008] [#]
16-5-16 + CPC	H ₂ O		-0,8	[Din, 2009 ^b]
16-4-16+ CTAB	H ₂ O		-1,2 [*]	[Azum, 2008] [*] , [Zhao,
			-3,57 [#]	1998] [#]
			(319,5K)	
16-4-16+ TTAB	H ₂ O		-5,4	[Azum, 2008]
16-4-16+ CPB	H ₂ O		-1,4	[Azum, 2008]
16-6-16+ CTAB	H ₂ O		-4,39 [*]	[Azum, 2008] [*] , [Zhao,
			-3,69 [#]	1998] [#]
			(319,5K)	
16-6-16+ TTAB	H ₂ O		-6,29	[Azum, 2008]
16-6-16+ CPB	H ₂ O		-1,57	[Azum, 2008]
16-6-16 + CPC	H ₂ O		-1,8	[Azum, 2008]
<i>Kationowy gemini + klasyczny amfoteryczny</i>				
12-4-12 + EBB	H ₂ O		-1,6	[Singh. 2007]
12-6-12 + EBB	H ₂ O		-1,25	[Singh. 2007]
10-2-10 + DPS	H ₂ O		-1,6	[Bakshi, 2005]
10-2-10 + TPS	H ₂ O		-2,15	[Bakshi, 2005]
10-2-10 + HPS	H ₂ O		-2,95	[Bakshi, 2005]
12-2-12 + DPS	H ₂ O		-0,5	[Bakshi, 2005]
12-2-12 + TPS	H ₂ O		-1,25	[Bakshi, 2005]
12-2-12 + HPS	H ₂ O		-3,9	[Bakshi, 2005]
14-2-14 + DPS	H ₂ O		-2,8	[Bakshi, 2005]
14-2-14 + TPS	H ₂ O		-3,55	[Bakshi, 2005]
14-2-14 + HPS	H ₂ O		-3,7	[Bakshi, 2005]
16-2-16 + HPS	H ₂ O		-1,65	[Bakshi, 2005]
<i>Kationowy gemini + klasyczny niejonowy</i>				
2RenQ + C ₁₂ E ₆	H ₂ O		-2,2	[Esumi, 1998]
16-4-16 + Brij56	H ₂ O	-3,69	-2,37	[Din, 2009 ^a]
16-5-16 + Brij56	H ₂ O		-2,55	[Din, 2009 ^b]
16-4-16 + C ₁₂ E ₆	H ₂ O	-19,3	-14,3	[Sharma, 2003]
16-10-16 + C ₁₂ E ₆	H ₂ O	-9,4	-12,9	[Sharma, 2006]
16-10-16 + Triton X-100	H ₂ O	-9,5	-13,1	[Sharma, 2006]
12-2-12 + C ₁₂ E ₈	H ₂ O		-0,9	[Alargova, 2001]
12-3-12 + C ₁₂ E ₈	H ₂ O		-0,8	[Alargova, 2001]
(C ₁₀ N) ₂ + C ₁₀ M	0,1 M NaCl	-2,7	-1,9	[Li, 2001]
(C ₁₀ N) ₂ + C ₁₀ G	0,1 M NaCl	-4,0	-1,9	[Li, 2001]
(C ₁₀ N) ₂ O + C ₁₀ M	0,1 M NaCl	-2,3	-1,7	[Li, 2001]
(C ₁₀ N) ₂ O + C ₁₀ G	0,1 M NaCl	-3,3	-1,5	[Li, 2001]
(C ₁₀ N) ₂ (OH) ₂ + C ₁₀ M	0,1 M NaCl	-2,0	-1,7	[Li, 2001]

$(C_{10}N)_2(OH)_2 + C_{10}G$	0,1 M NaCl	-3,1	-1,4	[Li, 2001]
$(C_{10}N)_2OH + C_{10}M$	0,1 M NaCl	-2,9	-1,4	[Li, 2001]
$(C_{10}N)_2OH + C_{10}G$	0,1 M NaCl	-4,2	-1,2	[Li, 2001]
$(C_{12}N)_2 + C_{12}M$	0,1 M NaCl	-3,0	-2,2	[Li, 2001]
$(C_{12}N)_2 + C_{12}G$	0,1 M NaCl	-3,0	-2,2	[Li, 2001]

Objaśnienia do tabeli:

m-s-m – $[C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N^+]_2$ bromek *m*-metyleno-bis(*n*-decylodimetyloamoniowy);
AOT – sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate;
SDeSO₃, SDSO₃ – sulfonian decylo –, dodecylsodowy
SDE₄SO₄ – sodium dodecyltetraethyleneglycol sulfate;
SDS, SD, STDC – sodium dodecylsulfate, sodium dodecanoate, sodium taurodeoxycholate;
HPyBr, HPyCl – hexadecylpirydinium bromide, -chloride;
BTDACl – benzyltetradecyl dimethylammonium chloride;
TTPB – tetradecyltriphenylphosphonium bromide;
DTAB, TTAB, CTAB – dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyltrimethylammonium bromide;
CPC, CPB – cetylpirydinium chloride, -bromide;
EBB – *N*-dodecyl-*N,N*-dimethylglycine;
DPS – 3(*N,N*-dimethyldodecylammonio)propanesulfonate;
TPS – 3(*N,N*-dimethyltetradecylammonio)propanesulfonate;
HPS – 3(*N,N*-dimethylhexadecylammonio)propanesulfonate;
2RenQ – (1,2 bis (dodecylmethylammonium) ethane dibromide);
C₁₂E₅, C₁₂E₆, C₁₂E₇, C₁₂E₈ – penta-, hexa-, hepta-, octaethyleneglycol monododecylether;
Brij56 – polyoxyethylene 10 cetyl ether;
Triton X-100 – (CH₃)₃CCH₂C(CH₃)₂C₆H₄-(OCH₂CH₂)₉OH;
(C_{*n*}N)₂ – $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2]_2 \cdot 2Br^-$;
(C₁₀N)₂O – $[C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2]_2O \cdot 2Br^-$;
(C_{*n*}N)₂(OH)₂ – $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2CHOH]_2 \cdot 2Br^-$;
(C₁₀N)₂OH – $[C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_2CH_2]_2CHOH \cdot 2Br^-$;
C₁₀M, C₁₂M, C₁₀G, C₁₂G – decyl-, dodecyl-β-maltoside; decyl-, dodecyl- β-glucoside ;

Z danych zawartych w tabeli 6 wynika, że dla większości mieszanin kationowych surfaktantów gemini z surfaktantami anionowymi i niejonowymi oddziaływania między surfaktantami w mieszanej monowarstwie są silniejsze niż w mieszanej miceli $|\beta^\sigma| > |\beta^M|$. Wskazują na to wyniki uzyskane przez Liu i Li [Liu, 1996; Li, 2001]. Dla mieszanin (C₈N)₂(OH)₂ oraz (C₁₀N)₂(OH)₂ z surfaktantami anionowymi – sulfonianami oraz siarczanami alkilowymi zaobserwowano silny synergizm zarówno w tworzeniu mieszanych micel jak i mieszanej monowarstwy. I tak np. dla mieszaniny (C₈N)₂(OH)₂ z SDSO₃ w środowisku 0,1 M NaBr wartości parametrów oddziaływań β^σ oraz β^M wynoszą odpowiednio -30 i -13. W przypadku mieszanin z surfaktantami kationowymi oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach były już znacznie słabsze i przykładowo wartość parametru β^M dla układu 16-6-16 + TTAB w środowisku wodnym wynosiła -6,29 [Azum, 2008]. Mieszaniny zawierające w swym składzie oprócz kationowych surfaktantów gemini surfaktanty amfoteryczne także wykazywały synergizm w tworzeniu mieszanych micel np. wartość β^M układu 12-2-12 z surfaktantem HPS wynosiła -3,7 [Bakshi, 2005].

Tabela 7. Parametry oddziaływań w mieszaninach anionowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami zebrane na podstawie danych literaturowych

Mieszanina	Środowisko	β^σ	β^M	Odnosiłnik literaturowy
Anionowy gemini + klasyczny anionowy				
GA + SDS	0,1 M NaCl	-7,5	-5,7	[Tsubone, 2003]
GA + AGS	0,1 M NaCl	-4,4	-2,5	[Tsubone, 2003]
GS + SDS	H ₂ O		-5,9	[Acharya, 2005]
Anionowy gemini + klasyczny kationowy				
C ₁₁ pPHCNa + DTAB	H ₂ O	-16,4	-13,8	[Zhao, 2006]
Anionowy gemini + klasyczny amfoteryczny				
C ₁₀ DADS + C ₁₄ DMAO	0,1 M NaCl	-7,3	-2,4	[Rosen, 1994]
C ₈ C ₁ C ₈ + C ₁₄ DMAO	0,1 M NaCl	-6,8	-2,5	[Rosen, 1994]
C ₁₀ OC ₁₀ + C ₁₄ DMAO	0,1 M NaCl	-7,8	-3,1	[Rosen, 1994]
C ₁₀ E ₃ C ₁₀ + C ₁₄ DMAO	0,1 M NaCl	-6,6	-2,3	[Rosen, 1994]
Anionowy gemini + klasyczny niejonowy				
GA + C ₁₂ E ₅	0,1 M NaCl	-0,73	-1,48	[Chakraborty, 2007]
GA + C ₁₂ E ₈	0,1 M NaCl	-1,04	-1,48	[Chakraborty, 2007]
Dim 1 + C ₁₂ E ₅	H ₂ O		-2,3	[Zana, 1998]
Dim 1 + C ₁₂ E ₈	H ₂ O		-2,0	[Zana, 1998]
Dim3 + C ₁₂ E ₈	H ₂ O		-1,3	[Alargova, 2001]
Dim4 + C ₁₂ E ₈	H ₂ O		-1,7	[Alargova, 2001]
C ₁₀ DADS + C ₁₂ E ₇	0,1 M NaCl	-5,9	-0,8	[Rosen, 1994]
C ₈ C ₁ C ₈ + C ₁₂ E ₇	0,1 M NaCl	-1,5	-0,2	[Rosen, 1994]
C ₁₀ OC ₁₀ + C ₁₂ E ₈	0,1 M NaCl	-1,5	-0,6	[Rosen, 1994]
C ₁₀ E ₃ C ₁₀ + C ₁₂ E ₈	0,1 M NaCl	-1,6	-0,4	[Rosen, 1994]

Objaśnienia do tabeli:

- GA – ethylenebis(sodium *N*-dodecanoylasparatate), (CH₂)₂[N(COC₁₁H₂₃)CH(CO₂H)CH₂(CO₂H)]₂·2NaOH;
 AGS – sodium *N*-dodecanoylglutamate;
 GS – sodium 2,3-didodecyl-1,2,3,4,-butane tetracarboxylate;
 C₁₁pPHCNa – *O,O'*-bis(sodium 2-lauricate)-*p*-benzenediol;
 C₁₀DADS – C₁₀H₂₁C₆H₂(C₁₀H₂₁)(SO₃⁻Na⁺)OC₆H₄SO₃⁻Na⁺;
 C₁₄DMAO – tlenek tetradecylotrimetyloaminy;
 C₈C₁C₈ – {C₈H₁₇OCH₂CH[O(CH₂)₃SO₃⁻Na⁺]}₂CH₂OCH(CH₂OCH₃)CH₂OCH₂;
 C₁₀OC₁₀ – {C₁₀H₂₁OCH₂CH[O(CH₂)₃SO₃⁻Na⁺]}₂CH₂OCH₂;
 C₁₀E₃C₁₀ – {C₈H₁₇OCH₂CH[O(CH₂)₃SO₃⁻Na⁺]}₂CH₂OCH(CH₂OCH₃)CH₂OCH₂;
 Dim 1 – disodium 1,11-didecyl-3,6,9-trioxaundecane 1,11-disulfate;
 Dim3 – [C₇H₁₅CH(SO₃⁻Na⁺)C(O)O]₂(CH₂)₂;
 Dim4 – [C₁₀H₂₁OC(O)CHSO₃⁻Na⁺]₂(CH₂)₆;

Wyniki zebrane w tabeli 7 wskazują na to, że wszystkie mieszaniny anionowych surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi i niejonowymi wykazują synergizm w procesie mieszanej micelizacji i w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego. Ponadto w większości przypadków parametry oddziaływań w mieszanej monowarstwie (β^σ) są większe niż w mieszanej miceli (β^M) [Tsubone, 2003; Zhao, 2006; Rosen, 1994]. I tak na przykład w układzie surfaktantu gemini GA o wzorze (CH₂)₂[N(COC₁₁H₂₃)CH(CO₂H)CH₂(CO₂H)]₂·2NaOH z klasycznym surfaktantem anionowym SDS wartości parametrów oddziaływań β^σ i β^M wynoszą odpowiednio -7,5 i -5,7 [Tsubone, 2003]. Rzadziej z kolei obserwuje się silniejsze oddziaływania w tworzeniu

mieszanych micel niż mieszanej monowarstwy i różnice między wartościami tych parametrów są znacznie mniejsze czego dowodzą badania Chakraborty na surfaktancie gemini GA i klasycznych oksyetylenowanych surfaktantach $C_{12}E_5$ i $C_{12}E_8$ (wartości parametrów oddziaływań β^{σ} i β^M w układzie GA + $C_{12}E_5$ wynoszą -0,73 i -1,48 z kolei dla układu GA + $C_{12}E_8$ wynoszą odpowiednio -1,04 oraz -1,48) [Chakraborty, 2007]. W przypadku, gdy oddziaływania surfaktantów gemini w mieszanej monowarstwie są silniejsze niż w mieszanej miceli, istnieje wysokie prawdopodobieństwo występowania synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego, jak to wynika z rozważań przedstawionych w rozdziale 4.3.

Nieoczekiwanym aspektem tych oddziaływań w przypadku jonowych surfaktantów gemini zarówno w mieszanej monowarstwie jak i w mieszanych micelach jest to, że 1 mol cząsteczek z podwójnym ładunkiem oddziałuje z 1 molem cząsteczek surfaktantu o pojedynczym ładunku przeciwnego znaku, mimo że spodziewany stosunek molowy oddziaływujących cząsteczek wynosi 1:2. Stanowi to istotną różnicę w porównaniu z mieszaninami przeciwnie naładowanych klasycznych monomerycznych surfaktantów, które oddziałują ze sobą w stosunku molowym 1:1, tworząc zwykle nierozpuszczalny w wodzie produkt o ładunku obojętnym, wykazujący przy tym niewielką aktywność powierzchniową. Produkt oddziaływań ze stosunku molowego 1:1 jonowego surfaktantu gemini z przeciwnie naładowanym klasycznym surfaktantem posiada wypadkowy ładunek surfaktantu gemini, jest rozpuszczalny w wodzie i utrzymuje wysoką aktywność powierzchniową [Rosen, 2004]. Surfaktanty gemini w porównaniu do konwencjonalnych odpowiedników oddziałują silniej także z rozpuszczalnymi w wodzie polimerami obojętnymi i o przeciwnym ładunku [Kastner, 1999; Pisarcik, 2000].

4.5.2 Wpływ długości łącznika jonowego surfaktantu gemini na mieszaną micelizację

Wielu badaczy próbowało określić wpływ długości i rodzaju łącznika na efekt micelizacji w roztworach mieszanin surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi [Wang, 2008; Alargova, 2001; Zhao, 1998; Azum, 2008; Singh, 2001; Li, 2001]. W większości badanych układów zawierających kationowe surfaktanty gemini w mieszaninach z konwencjonalnymi jonowymi surfaktantami długość łącznika znacznie wpływa na proces mieszanej micelizacji.

Z badań przeprowadzonych przez Wang [Wang, 2008] dotyczących mieszanin kationowych surfaktantów gemini o wzorze ogólnym $12-n-12$ (gdzie n – liczba atomów węgla w łączniku, która wynosiła 2 i 6) z klasycznymi anionowymi surfaktantami – SD, SDS, STDC (wartości liczbowe parametrów oddziaływań zestawiono w tabeli 6) wynika, że silniejsze oddziaływania między surfaktantami w tworzeniu mieszanych micel obserwuje się w mieszaninach z surfaktantem o *krótszym łączniku*. Silniejsze oddziaływania w mieszaninie z surfaktantem gemini o krótszym łączniku związane jest z występowaniem na grupie hydrofilowej większej gęstości ładunku niż w przypadku surfaktantu z dłuższym łącznikiem. W przypadku mieszaniny kationowego surfaktantu gemini z anionowym surfaktantem

oddziaływania elektrostatyczne są bardzo silne, dlatego obserwowany jest znaczny efekt synergistyczny. Gdy łącznik w cząsteczce surfaktantu gemini jest mniejszy od 10, istnieje tendencja do płaskiego ułożenia się na granicy faz woda/węglowodór i wówczas oddziaływania przyciągające z monomerycznym surfaktantem anionowym są tak osłabione, że powoduje to niekorzystne ograniczenie upakowania w mieszanej miceli. Dla surfaktantu 12-2-12, który ma krótszy łącznik niż surfaktant 12-6-12, ograniczenia te mogą być nieznacznie słabsze i łącznie z większą gęstością ładunku na grupie hydrofilowej tego surfaktantu prowadzi to do silniejszych oddziaływań niż w przypadku surfaktantu z dłuższym łącznikiem. Badaniom poddano także mieszaniny surfaktantów anionowych z kationowym surfaktantem gemini o wzorze ogólnym 12-10-12, jednakże w wyniku zmieszania tych związków powstał układ dwufazowy i parametr oddziaływań w mieszanych micelach był niemożliwy do wyznaczenia (Tab. 6) [Wang, 2008].

Podobną zależność wpływu długości łącznika surfaktantu gemini na efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel zaobserwował Zhao [Zhao, 1998] oraz Singh [Singh, 2001]. Zhao badał mieszaniny kationowych surfaktantów gemini o wzorze 16- n -16 (gdzie $n = 2, 4, 6$) z klasycznym surfaktantem kationowym CTAB (wartości liczbowe β^M w tabeli 6). Najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w tworzeniu mieszanych micel, β^M występowały w mieszaninie 16-2-16 z CTAB ($\beta^M = -4,19$). Wartości współczynników oddziaływań w mieszanych micelach dla mieszanin 16-4-16/CTAB oraz 16-6-16/CTAB były niższe, ale zbliżone w wartościach (β^M wynosi odpowiednio -3,57 i -3,69). Zhao zaobserwował ponadto, że w mieszaninach CTAB z surfaktantami 16-2-16, 16-4-16, 16-6-16 wartości cmc większości mieszanin zbliżone były do wartości cmc czystych surfaktantów 16- n -16. Wartości cmc mieszanin zaczynają rosnąć gwałtownie wtedy, gdy udział molowy CTAB wynosi 0,9. Wyniki te sugerują, że surfaktant 16- n -16 może łatwo wbudowywać się w micelle tworzone przez CTAB, ale cząsteczki surfaktantu CTAB nie wbudowują się dobrze w micelle dimerycznego surfaktantu 16- n -16.

Singh [Singh, 2001] przebadał mieszaniny surfaktantu kationowego 12- n -12 (gdzie $n = 4$ i 6) z surfaktantem amfoterycznym EBB (tabela 6) i uzyskał podobną zależność, jednakże parametry oddziaływań w mieszaninach kationowo/amfoterycznych były znacznie słabsze niż w przypadku mieszanin kationowo/anionowych. Podobną zależność zaobserwowała także Alargova dla mieszanin kationowego surfaktantu gemini 12- n -12 (gdzie $n = 2, 3$) z niejonowym surfaktantem $C_{12}E_8$ [Alargova, 2001]. Przy czym oddziaływania z surfaktantem niejonowym w mieszanej miceli β^M były słabe i wynosiły -0,9 i -0,8, odpowiednio dla mieszanin 12-2-12/ $C_{12}E_8$ oraz 12-3-12/ $C_{12}E_8$.

Z przedstawionych powyżej wyników badań wynika, że długość łącznika w kationowym surfaktancie gemini wywiera znaczący wpływ na wartość współczynnika oddziaływań w mieszanych micelach. **Największy synergizm w tworzeniu mieszanych micel obserwuje się w mieszaninach zawierających surfaktant gemini o najkrótszym łączniku.** Ponadto synergizm w tworzeniu mieszanych micel zależy od rodzaju drugiego surfaktantu i można uporządkować takie mieszaniny w następujący szereg malejącego synergizmu: kationowo/anionowy > kationowo/amfoteryczny > kationowo/niejonowy. **Największy synergizm występuje w przypadku mieszanin kationowo/anionowych,** dla

których parametry oddziaływań w mieszanych micelach (β^M) mają największe ujemne wartości.

Odmienną zależność wpływu długości łącznika surfaktantu gemini na wartość współczynnika oddziaływań w mieszanych micelach (β^M) zaobserwował Azum [Azum, 2008] i jego zespół, który badał mieszaniny kationowych surfaktantów gemini o wzorze ogólnym 16-*n*-16 (gdzie *n* = 4, 6) z klasycznymi surfaktantami kationowymi (CTAB, TTAB, CPB, CPC). Uzyskane przez ten zespół badawczy wyniki (tabela 6) dowiodły, że wartości parametrów oddziaływań w mieszanej miceli zawierającej surfaktant gemini 16-6-16 są bardziej ujemne niż z surfaktantem gemini 16-4-16. Ponadto w obu przypadkach silniejsze oddziaływania występowały w mieszaninach surfaktantów gemini z kationowym surfaktantem TTAB niż w przypadku mieszanin z CTAB. Związane jest to z różną długością łańcucha hydrofobowego klasycznego surfaktantu kationowego. Zależność ta jest tłumaczona faktem, że krótsze łańcuchy TTAB pozostawiają więcej miejsca do wpasowania się w rdzeń miceli dwóch łańcuchów surfaktantu gemini. Równe długości łańcuchów zarówno surfaktantu gemini jak i klasycznego surfaktantu kationowego powodują trudności we wbudowaniu się tych łańcuchów w rdzeń miceli.

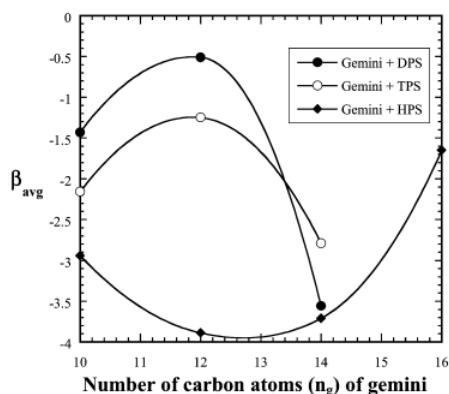
4.5.3 Wpływ długości łańcucha hydrofobowego jonowego surfaktantu gemini na mieszaną micelizację

Wpływ długości łańcucha hydrofobowego surfaktantu gemini na mieszaną micelizację badany był przez wielu naukowców [Liu, 1996; Zhao, 1998; Bakshi, 2005]. Z badań przeprowadzonych przez Zhao [Zhao, 1998] na mieszaninach kationowego surfaktantu gemini o wzorze ogólnym *m*-2-*m* (gdzie *m* to liczba atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym, która wynosi: 12, 14, 16) z klasycznym surfaktantem kationowym CTAB wynika, że wraz ze wzrostem długości łańcucha hydrofobowego w cząsteczce surfaktantu gemini zwiększa się efekt synergiczny w mieszanej micelizacji.

Podobną zależność zaobserwował Liu [Liu, 1996] dla mieszanin kationowego surfaktantu gemini o wzorze ogólnym $(C_mN)_2(OH)_2$ (gdzie *m* = 8, 10) z surfaktantami anionowymi SDeSO₃ (sulfonian decylosodowy), SDSO₃ (sulfonian dodecylosodowy), SDE₄SO₄ (tetraetoksylowany siarczan dodecylosodowy). Słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe zarówno w tworzeniu mieszanych micel jak i w mieszanej monowarstwie zaobserwowano dla mieszanin surfaktantu gemini z krótszym łańcuchem hydrofobowym. Ponadto oddziaływania międzycząsteczkowe były silniejsze w przypadku mieszanin surfaktantu gemini z klasycznym surfaktantem anionowym o dłuższym łańcuchu hydrofobowym w cząsteczce. Najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanej miceli i w mieszanej monowarstwie zaobserwowano w 0,1 M roztworze NaCl dla mieszaniny surfaktantów z najdłuższymi łańcuchami hydrofobowymi $(C_{10}N)_2(OH)_2 + SDSO_3$ ($\beta^\sigma = -40$; $\beta^M = -19$; tabela 6).

Bakshi [Bakshi, 2005] badał mieszaniny kationowych surfaktantów gemini z surfaktantami amfoterycznymi o różnej długości łańcucha hydrofobowego, zarówno w

przypadku surfaktantów gemini o ogólnym wzorze m -2- m (gdzie $m = 10, 12, 14, 16$) jak i surfaktantów amfoterycznych o skrótach DPS – 3(N,N -dimetylododecyloamino) propanosulfonian, TPS – 3(N,N -dimetyltetradecyloamino) propanosulfonian, HPS – 3(N,N -dimetyloheksadecyloamino) propanosulfonian.



Rys. 15. Wykres zależności średniej wartości parametru oddziaływań w mieszanej miceli (β_{avg}) od liczby atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym surfaktantu gemini (n_g) o strukturze m -2- m z surfaktantami amfoterycznymi DPS/TPS/HPS [Bakshi, 2005]

Z przeprowadzonych przez niego badań, których wyniki przedstawiono na rysunku 15, wynikają następujące wnioski. Po pierwsze, w przypadku mieszanin surfaktantów 10-2-10 i 12-2-12 z surfaktantami DPS i TPS średnia wartość parametru oddziaływań (wartość uśredniona dla wszystkich mieszanin o różnym składzie – α_{m-2-m}) β_{sr}^M (na rysunku 15 – β_{avg}) staje się mniej ujemna (słabszy synergizm w procesie micelizacji) wraz ze wzrostem długości łańcucha w cząsteczce surfaktantu gemini, następnie drastycznie maleje w przypadku mieszanin z surfaktantem 14-2-14. Po drugie, w przypadku mieszanin surfaktantów gemini z surfaktantem HPS w miarę wzrostu długości łańcucha hydrofobowego surfaktantu gemini od 10 do 12 atomów węgla, wartość parametru oddziaływań staje się bardziej ujemna, ale przy dalszym wzroście długości łańcucha β^M zmniejsza swą ujemną wartość w przypadku mieszaniny z surfaktantem 14-2-14 i z 16-2-16. Po trzecie, w przypadku mieszanin surfaktantów gemini 10-2-10 i 12-2-12 z surfaktantami DPS, TPS, HPS wartość parametru oddziaływań β_{sr}^M jest tym bardziej ujemna im dłuższy jest łańcuch hydrofobowy w cząsteczce surfaktantu amfoterycznego. Jednakże w przypadku mieszanin z surfaktantem 16-2-16 widać, że tendencja zmian wartości β ze wzrostem długości łańcucha hydrofobowego surfaktantu amfoterycznego jest odmienna.

4.5.4 Wpływ temperatury na micelizację mieszanin surfaktantów

Wpływ temperatury na wartości cmc wodnych roztworów jonowych surfaktantów jest złożony i zależy od budowy cząsteczki surfaktantu jak i od zakresu temperatur. Na wykresach zależności cmc od temperatury występuje charakterystyczne minimum, gdyż wzrost temperatury do pewnego stopnia powoduje osłabienie hydratacji grup hydrofilowych w cząsteczkach surfaktantów, co faworyzuje proces micelizacji. Jednakże dalszy wzrost

temperatury będzie powodować zakłócenia w strukturze wody otaczającej grupy hydrofilowe, co osłabi proces micelizacji. Wypadkowa tych dwóch efektów będzie więc miała wpływ na wartość *cmc* roztworu wodnego danego surfaktantu.

Z przeprowadzonych we wcześniejszych latach badań wynika, że najniższe wartości *cmc* dla surfaktantów jonowych występują w temperaturze około 25 °C [Flockhart, 1961], z kolei w przypadku surfaktantów niejonowych w temperaturze około 50 °C [Crook, 1963; Chen, 1998]. Dla niektórych surfaktantów (siarczanów alkilowych metali dwuwartościowych) wartości *cmc* są niezależne od temperatury [Mujamoto, 1960]. W przypadku surfaktantów amfoterycznych wyniki dotychczasowych badań są ograniczone i tak w przypadku alkilobetain w zakresie badanych temperatur od 6 do 60 °C zaobserwowano ciągły wzrost wartości *cmc* roztworów wodnych (brak jest doniesień na temat wartości *cmc* w wyższych temperaturach) [Tori, 1963; Dahayanake, 1984].

Sharma badał wpływ temperatury na proces mieszanej micelizacji kationowego surfaktantu 16-4-16 z niejonowym surfaktantem C₁₂E₆ [Sharma, 2003, 2006]. Stwierdził on, że wartości *cmc* mieszanin maleją ze wzrostem temperatury. Spadek wartości *cmc* wskazuje na to, że cząsteczki surfaktantów w mieszaninie znacząco modyfikują proces micelizacji [Sharma, 2003]. W innej swojej pracy Sharma badał temperaturę Kraffta mieszanin surfaktantów 16-10-16 z C₁₂E₆ oraz 16-10-16 z Tritonem X-100 [Sharma, 2006]. Zauważył on, że wraz ze wzrostem zawartości surfaktantu niejonowego w mieszaninie temperatura Kraffta rośnie do osiągnięcia maksimum, a potem gwałtownie spada. Obserwacje te są zaskakujące gdyż temperatura Kraffta powinna spadać wraz z dodatkiem niejonowego składnika (addytywnie). Zjawisko to tłumaczone jest tym, że surfaktant gemini prawdopodobnie oddziałuje silnie z surfaktantem niejonowym i mieszanina zachowuje się jak jedno składnikowa z powodu korzystniejszych warunków upakowania, gdyż oba surfaktanty mają łańcuchy hydrofobowe o tej samej długości. Wpływ temperatury na wartość parametru oddziaływań w mieszanej micelizacji β^M jest niewielki i maleje on nieznacznie wraz z jej wzrostem [Sharma, 2006].

4.5.5 Wybrane mieszaniny jonowych surfaktantów gemini z surfaktantami niejonowymi

Wielu badaczy badało mieszaniny jonowych surfaktantów gemini (anionowych i kationowych) z klasycznymi surfaktantami niejonowymi, głównie polietoksylowanymi eterami (o wzorze ogólnym C_nE_m, gdzie *n* – liczba atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym, *m* – liczba grup oksyetylenowych w grupie hydrofilowej) [Din, 2009^a, 2009^b; Alargova, 2001; Esumi, 1998; Sharma, 2003, 2006; Li, 2001; Rosen, 1994; Chakraborty, 2007; Zana, 1998]. Badane układy wykazywały synergizm zarówno w tworzeniu mieszanych micel jak i mieszanych monowarstw.

Występowanie synergizmu w mieszaninach surfaktantów zależy nie tylko od siły wzajemnego przyciągania między surfaktantami, ale także od indywidualnych właściwości poszczególnych składników mieszaniny. Niejonowe surfaktanty typu POE zawierają atomy

tlenu z niesparowanymi elektronami. Dzięki temu mają tendencję do oddziaływań coulombowskich z jonowymi surfaktantami [Sharma, 2006]. Gdy wartości β^σ są mniej ujemne niż β^M , świadczy to o większych trudnościach we wprowadzeniu łańcuchów w ciasno upakowaną monowarstwę niż do miceli [Sharma, 2006; Chakraborty, 2007]. W większości przypadków wartość parametru oddziaływań w mieszanej monowarstwie jest jednak bardziej ujemna niż w mieszanej miceli, co związane jest z większą trudnością we wbudowaniu się łańcuchów hydrofobowych surfaktantu gemini do sferycznej miceli niż w powierzchnię międzyfazową [Din, 2009^a; Sharma, 2003; Li, 2001; Rosen, 1994].

Badania nad tworzeniem mieszanych micel anionowego surfaktantu gemini Dim1 z niejonowymi surfaktantami $C_{12}E_5$ i $C_{12}E_8$ (Tab. 7) przeprowadzone przez Zana wykazały, że nieznacznie silniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanej miceli występują w mieszaninie surfaktantu Dim1 z $C_{12}E_5$ niż z $C_{12}E_8$ (objaśnienia skrótów zawarte są w tabelach 6 i 7) [Zana, 1998]. Z kolei w przypadku mieszanin anionowego surfaktantu gemini Dim4 z surfaktantami $C_{12}E_6$ i $C_{12}E_8$ badanych przez zespół Alargovej synergizm w mieszanej micelizacji występował tylko w przypadku mieszaniny z $C_{12}E_8$ [Alargova, 2001]. Z badań przeprowadzonych przez Chakraborty dla mieszanin anionowego surfaktantu gemini (GA) i surfaktantów niejonowych $C_{12}E_5$ oraz $C_{12}E_8$ [Chakraborty, 2007], wynika, że synergizm w tworzeniu mieszanych micel był silniejszy niż w tworzeniu mieszanej monowarstwy, ponadto w przypadku obu układów GA z $C_{12}E_5$ oraz $C_{12}E_8$ wartości parametru oddziaływań w mieszanej miceli, β^M , były identyczne i wynosiły -1,48. Jednakże analizując wartości parametru oddziaływań w mieszanej monowarstwie, β^σ , nieznacznie silniejszy synergizm zaobserwowano w mieszaninie GA/ $C_{12}E_8$ (wartości β^σ dla układów GA/ $C_{12}E_6$ oraz GA/ $C_{12}E_8$ wynosiły odpowiednio -0,73 oraz -1,04).

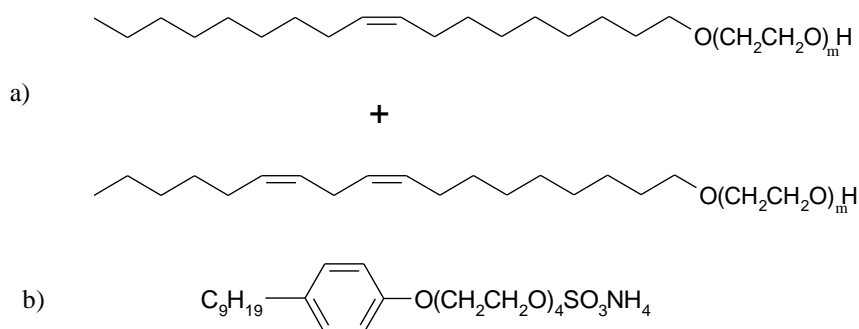
Inny przykład badań układów zawierających jonowe surfaktanty gemini i niejonowe surfaktanty cukrowe (wyniki zawarte są w tabeli 6) stanowi praca Li [Li, 2001] dotycząca mieszanin kationowych surfaktantów gemini o różnym łączniku ($C_{12}N$)₂ oraz ($C_{10}N$)₂O, ($C_{10}N$)₂OH oraz ($C_{10}N$)₂(OH)₂, gdzie łącznik stanowią odpowiednio grupy: $-(CH_2)_4-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ oraz $-CH_2CH(OH)CH(OH)CH_2-$ z niejonowymi surfaktantami cukrowymi stanowiącymi pochodne maltozy i glukozy. Wyniki tych badań pokazują, że istnieje zależność między efektem sterycznym, a wartościami współczynników oddziaływań w mieszanej miceli i w mieszanej monowarstwie. Kationowe surfaktanty gemini i ich mieszaniny z alkiloglukozydami i alkilmaltozydami wykazują silniejsze oddziaływania w mieszanej monowarstwie na granicy faz powietrze/woda w porównaniu z oddziaływaniami ich monomerycznych odpowiedników. Ponadto oddziaływania w mieszanej monowarstwie są silniejsze niż w mieszanych micelach (np. dla mieszaniny monomerycznego surfaktantu DTAB z alkilmaltozydem $C_{10}M$ wartości β^σ i β^M wynoszą po -0,3, z kolei dla mieszanin $C_{10}M$ z surfaktantem gemini ($C_{10}N$)₂O wartości β^σ i β^M wynoszą odpowiednio -2,3 oraz -1,7). Mieszaniny zawierające surfaktanty gemini z hydrofobowym łącznikiem wykazują zwarte upakowanie na granicy międzyfazowej powietrze/woda, natomiast mieszaniny z surfaktantem gemini z łącznikiem hydrofilowym wykazują przeciwny efekt rozprężonego upakowania. Oddziaływania zarówno w mieszanej monowarstwie jak i w mieszanej miceli były silniejsze w przypadku mieszaniny z decyloglukozydem niż mieszaniny z decylomaltozydem. Ponadto,

decylowy surfaktant gemini z najmniejszym łącznikiem wykazuje oddziaływania z decyloglukozydem i decylomaltozydem silniejsze w monowarstwie na granicy faz powietrze/woda zaś słabsze oddziaływania w mieszanych micelach [Li, 2001].

4.5.6 Mieszanki niejonowych surfaktantów gemini z konwencjonalnymi surfaktantami

Jak dotąd praktycznie wszystkie badania mieszanin surfaktantów gemini z klasycznymi jonowymi i niejonowymi surfaktantami dotyczyły kationowych i anionowych surfaktantów gemini. Mieszanki te wykazywały efekty synergiczne w tworzeniu mieszanych micel, efektywności oraz skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego, procesach detergencyjnych, emulgujących i innych.

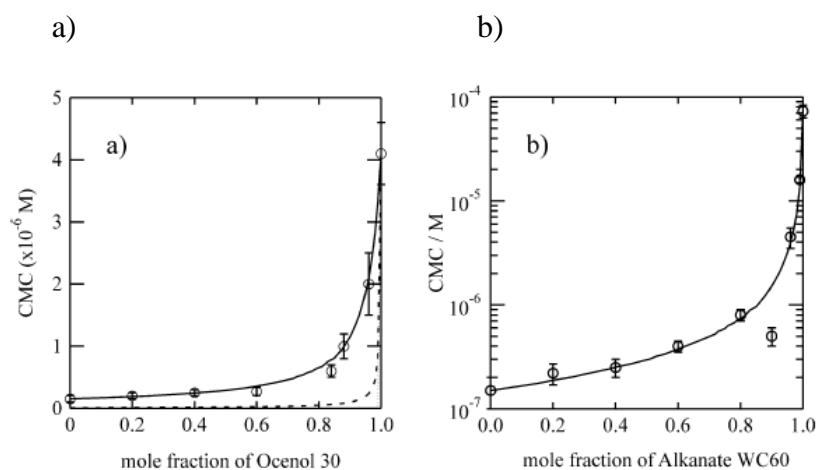
Natomiast bardzo niewiele prac poświęconych było mieszaninom zawierającym niejonowe surfaktanty gemini. Badaniami takich mieszanin zajmował się jak dotąd jedynie zespół FitzGerala [FitzGerald, 2004]. Badano mieszaniny surfaktantu Gem₂₀E₃₀ (Rys. 8) z konwencjonalnymi surfaktantami niejonowym Ocenolem EO30 oraz jonowym Alkanianem WC60. Struktury obu konwencjonalnych surfaktantów przedstawione są na rysunku 16.



Rys. 16. Struktura surfaktantu niejonowego Ocenol EO30 (a) oraz surfaktantu anionowego Alkanian WC60 (b) [FitzGerald, 2004]

Rysunek 17a i 17b przedstawia wyznaczone doświadczalnie przy użyciu techniki pomiaru fluorescencji pyrenu wartości *cmc* mieszaniny surfaktantów w funkcji ułamka molowego surfaktantu Gem₂₀E₃₀ w roztworze z niejonowym surfaktantem Ocenolem EO30 (a) oraz z jonowym surfaktantem Alkanian WC60 (b).

Zamieszczone poniżej wykresy ukazują bardzo dobrą zgodność wartości *cmc* mieszanin uzyskanych drogą eksperymentalną z wartościami obliczonymi z równania Clinty (Rów. 15), co świadczy o braku synergizmu.



Rys. 17. Krytyczne stężenie micelizacji Gem₂₀E₃₀ zmieszanego z (a) niejonowym surfaktantem Ocenolem EO30 i (b) anionowym surfaktantem Alkanianem WC60 w funkcji ułamka molowego; linia ciągła wartości uzyskane z równania Clinty [FitzGerald, 2004]

Wartości *cmc* mieszanin Gem₂₀E₃₀ z jonowym surfaktantem Alkanianem WC60 pokrywają się z linią idealnego mieszania (Rys. 17). Z obu tych wykresów wynika, że niewielki dodatek niejonowego surfaktantu gemini do klasycznych surfaktantów powoduje gwałtowny spadek wartości *cmc* mieszaniny w stosunku do wartości *cmc* czystego składnika jonowego. Gwałtowny spadek *cmc* związany jest z dużą różnicą w wartościach *cmc* czystych surfaktantów.

PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ

Z przeprowadzonego w niniejszej pracy przeglądu literaturowego wynika, że surfaktanty gemini cieszą się szerokim zainteresowaniem środowiska naukowego oraz wielu ośrodków przemysłowych. Liczne zastosowania tych związków wynikają z ogromnej możliwości modyfikacji ich struktury cząsteczkowej. Jednakże ze względu na skomplikowaną budowę cząsteczkową, związki te są trudne w syntezie, co przekłada się na wysokie koszty ich produkcji. Synteza jonowych surfaktantów gemini jest łatwiejsza niż synteza surfaktantów niejonowych, co sprawia, że większość prac naukowych koncentruje się na związkach anionowych lub kationowych i ich mieszaninach z surfaktantami klasycznymi. Badania takie na szeroką skalę prowadziło wielu naukowców w tym między innymi Liu, Din, Zhao, Bakshi i wielu innych [Sharma, 2006; Din, 2009^{a,b}; Liu, 1996; Wang 2008; Lui 1996; Zhao, 1998; Bakshi, 2004^{a,b}]. Dowiedli oni, że mieszaniny surfaktantów gemini z klasycznymi surfaktantami, zarówno jonowymi jak i niejonowymi wykazywały silniejsze efekty synergistyczne niż mieszaniny klasycznych surfaktantów i to zarówno w tworzeniu mieszanych micel, jak i w skuteczności oraz efektywności obniżania napięć.

Tymczasem w przypadku niejonowych surfaktantów gemini aktualnie dostępne dane literaturowe dotyczą głównie syntezy oraz badań właściwości fizykochemicznych tych związków, stanowiących w przeważającej mierze pochodne cukrowe oraz zawierające łańcuchy polioksyetylenowe [Castro, 2002, 2006, Yoshimura, 2005, Scarzello, 2006 FitzGerald, 2004, 2005; Paddon-Jones, 2001; Alami, 2001, 2002; Zhou, 2008; Nieh, 2004;]. W badaniach tych wykazano między innymi, że tak jak w przypadku jonowych surfaktantów gemini, również niejonowe surfaktanty gemini wykazują znacznie niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji w porównaniu z ich monomerycznymi odpowiednikami.

Jednakże w dostępnej literaturze istnieją luki w zakresie wiedzy o właściwościach mieszanin, zawierających niejonowe surfaktanty gemini i klasyczne surfaktanty jonowe. Luki te dotyczą badań fizykochemicznych zarówno micelizacji jak i adsorpcji oraz badań właściwości użytkowych takich mieszanin, między innymi zdolności zwilżania, pienienia, solubilizacji, detergencji i wielu innych, a w konsekwencji poszukiwania efektów synergistycznych związanych z tymi aspektami. Wpływ czynników wynikających z budowy cząsteczek surfaktantów wchodzących w skład tychże mieszanin także nie został w pełni przeanalizowany. Z analizy dostępnej literatury wynikało natomiast, że badane przez zespół FitzGeralda mieszaniny niejonowego surfaktantu gemini ($Gem_{20}E_{30}$, Rys. 8) z surfaktantami niejonowym Ocenolem EO30 oraz jonowym Alkanianem WC60 (struktury obu konwencjonalnych surfaktantów przedstawiono na rysunku 16) nie wykazywały efektów synergistycznych w mieszanej micelizacji, mimo znacznego obniżenia wartości *cmc* w stosunku do *cmc* pojedynczych surfaktantów konwencjonalnych [FitzGerald, 2004]. Z kolei, biorąc pod uwagę fakt, że mieszaniny konwencjonalnych surfaktantów niejonowych z

surfaktantami jonowymi wykazywały efekty synergistyczne w procesach adsorpcyjnych i micelizacyjnych [Kharitonova, 2001; Ivanova, 2007; Das, 2008; Ray 2007; Hierrezuelo 2006; Ghosh, 2001; Matsubara 2008; Dar, 2008], interesujące wydawało się przebadanie układów zawierających niejonowe surfaktanty gemini oraz klasyczne surfaktanty jonowe pod kątem występowania efektów synergistycznych różnego typu. Stało się to inspiracją do podjęcia badań będących tematem niniejszej rozprawy.

CEL I ZAKRES PRACY

Związki powierzchniowo czynne stosuje się najczęściej w postaci mieszanin, co wynika z wielu korzystnych właściwości takich mieszanin, np. efektów synergistycznych w odniesieniu do właściwości fizykochemicznych ich roztworów oraz ze względów ekonomicznych i ekologicznych. Jak wykazało wielu badaczy, mieszaniny jonowo-niejonowe zawierające w swym składzie klasyczne surfaktanty niejonowe wykazują liczne efekty synergistyczne, co pozwoliło na szersze ich stosowanie. Niestety brak jest takich badań w odniesieniu do niejonowych surfaktantów typu gemini. Dlatego też przebadanie mieszanin z tymi surfaktantami pod kątem występowania synergizmu we właściwościach fizykochemicznych wydawało się celowe i interesujące, zarówno z naukowego punktu widzenia jak i z punktu widzenia praktycznych zastosowań tych mieszanin.

W niniejszej rozprawie doktorskiej szczególną uwagę poświęcono surfaktantowi geminid Surfynolowi 465 (S-10) oraz jego mieszaninom z klasycznymi surfaktantami anionowymi (siarczanami oraz sulfonianami alkilowymi o różnej długości łańcucha alkilowego i różnym kationie) oraz kationowymi (bromkami alkilotrimetyloamoniowymi o różnej długości łańcucha alkilowego). W części badań użyto także dostępne przemysłowo inne niejonowe surfaktanty gemini z grupy Surfynoli i EnviroGem.

Zakres badań miał dotyczyć właściwości fizykochemicznych wybranych mieszanin surfaktantów w układach woda/powietrze oraz woda/dodekan, co obejmowało procesy adsorpcji i micelizacji, wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji, skuteczności oraz efektywności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, badanie rozkładu wielkości micel, badanie procesów zwilżania materiałów o różnej hydrofobowości oraz usuwania zanieczyszczeń olejowych z różnego typu gleby. Głównym celem było poszukiwanie synergizmu występującego w procesach micelizacji i adsorpcji.

Szczegółowa analiza miała uwzględniać **wpływ długości łańcucha alkilowego** siarczanów alkilowych, sulfonianów alkilowych oraz bromków alkilotrimetyloamoniowych na efekty synergistyczne w procesie tworzenia mieszanych micel, energii micelizacji oraz skuteczności i efektywności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych w układzie zawierającym niejonowy surfaktant gemini S-10 (Surfynol 465). Zaplanowano także ocenę **wpływu rodzaju przeciwjonu** siarczanów dodecyloowych (litowych, sodowych oraz cezowych) oraz halogenków heksadecylotrimetyloamoniowych (chlorków i bromków) na właściwości fizykochemiczne mieszanin. Analiza wyników miała także obejmować **wpływ rodzaju grupy hydrofilowej** jonowych surfaktantów oraz **wpływ rodzaju łącznika i liczby grup oksyetylenowych surfaktantu gemini** na efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel, oraz skuteczności i efektywności obniżania napięcia powierzchniowego. Przewidziano także zbadanie **rozkładu wielkości mieszanych micel** jonowo-niejonowych

oraz wpływ składu mieszanin, długości łańcucha alkilowego oraz rodzaju grupy hydrofilowej surfaktantów jonowych na wielkość tych micel.

Do analizy wyników badań fizykochemicznych postanowiono wykorzystać:

- teorię idealnego roztworu Clint'a, zakładającą brak oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszaninach surfaktantów;
- teorię regularnego roztworu Rubingh'a, na podstawie której wyznaczone są parametry oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej miceli (β^M);
- teorię nieidealnego roztworu Rosen'a, z której można wyznaczyć parametry oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie (β^σ);
- termodynamiczną teorię Maedy dotyczącą energii micelizacji w układach jonowo-niejonowych, pozwalającą na wyznaczenie swobodnej energii micelizacji (ΔG_{Ma}^0) mieszanin.

Wykorzystanie tych teorii pozwala opisać zachowanie się układów pod względem odstępstw od teorii roztworów idealnych, a przy wykorzystaniu parametrów oddziaływań oraz parametrów termodynamicznych stwierdzić występowanie efektów synergistycznych różnego typu.

Celem badań było też sprawdzenie niektórych właściwości użytkowych mieszanin surfaktantu gemini S-10 z klasycznymi surfaktantami jonowymi, w tym możliwości poprawy procesów zwilżania oraz procesów odmywania zanieczyszczeń olejowych z gleby. Szczególną uwagę zwrócono na **wpływ składu mieszanin oraz długości łańcucha alkilowego** surfaktantów jonowych na **zwilżanie** powierzchni o różnej hydrofobowości, oraz na proces **solubilizacji** olejów, co pozwoliłoby dobrać mieszaniny surfaktantów o najlepszych właściwościach dla wymienionych zastosowań.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozdział 5

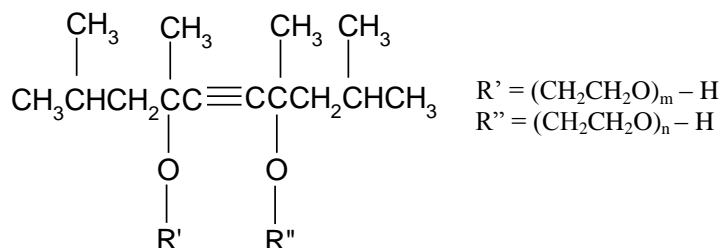
Stosowane substancje oraz ich przygotowanie

5.1 Surfaktanty

W badaniach wykorzystane zostały surfaktanty niejonowe, anionowe i kationowe.

Surfaktanty niejonowe typu gemini

Większość badań prowadzono z użyciem niejonowego surfaktantu gemini Surfynolu 465 (gemini S-10), ale w części badań użyto także innych **surfaktantów typu Surfynoli**. (firma Air Products & Chemicals, czystość wszystkich związków 100%). Związki te mają bardzo dobre właściwości zwilżające i antypieniące. Mają liczne zastosowania przemysłowe między innymi przy produkcji farb, klejów, lakierów i innych chemikaliów jako dodatki odмінiające i zwilżające, stosowane są także w przemyśle rolniczym i wydobywczym. Ogólny wzór strukturalny Surfynoli przedstawia rysunek 18.



gdzie:

- m + n = 0 – Surfynol 104
- m + n = 1,3 – Surfynol 420
- m + n = 3,5 – Surfynol 440
- m + n = 10 – Surfynol 465
- m + n = 30 – Surfynol 485

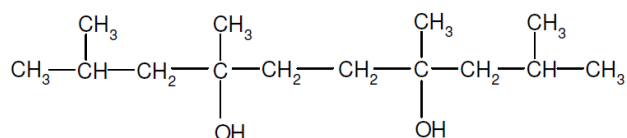
Rys. 18. Wzór sumaryczny niejonowego surfaktantu gemini typu Surfynoli (etoksylogowany 2,4,7,9,-tetrametylodec-5-yno-4,7-diol) [Air Products, 2002]

Charakterystykę Surfynoli przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Charakterystyka Surfynoli użytych w badaniach [Air Products, 2002]

Charakterystyka	Typ surfaktantu Surfynol				
	S104	S420	S440	S465	S485
Postać	Klarowna, jasnożółta ciecz	Klarowna, jasnożółta ciecz	Klarowna, jasnożółta ciecz	Klarowna, jasnożółta ciecz	Klarowna, jasnożółta ciecz
masa molowa [g/mol]	226	284	381	667	1548
HLB	brak danych	4	8	13	17
zawartość grup oksyetyenowych [% wag]	0	20	40	65	85

W badaniach wykorzystano ponadto inne **surfaktanty gemini z grupy EnviroGem**, również produkcji firmy Air Products & Chemicals i czystości 100%. Związki te mają dobre właściwości zwilżające, słabe właściwości pianotwórcze i są bardzo dobrze biodegradowalne, jednakże różnice w ich strukturze chemicznej pozostają tajemnicą producenta. Związki z grupy EnviroGem stosowane są głównie w przemyśle jako dodatki do klejów, farb drukarskich, barwników, produktów czyszczących oraz różnego rodzaju powłok z drewna, metalu i papieru (wpływają bowiem na lepszą adhezję powłoki i wytrzymałość na wilgoć, czym zapewniają lepszą konserwację powłoki [Air Products, 2002].) Na rysunku 19 przedstawiona została struktura surfaktantu EnviroGem AD01.



Rys. 19. Struktura chemiczna niejonowego surfaktantu gemini typu EnviroGem AD01 (2,4,7,9-tetrametylodekano-4,7-diol)

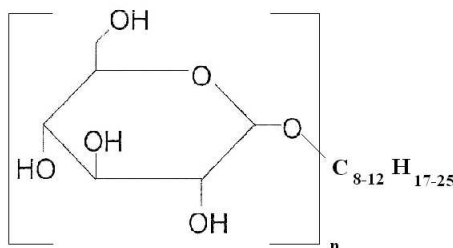
Charakterystyka surfaktantów typu EnviroGem została przedstawiona w tabeli 9.

Tabela 9. Charakterystyka surfaktantów gemini typu EnviroGem użytych w badaniach [Air Products, 2002]

Charakterystyka	Typ surfaktantu EnviroGem			
	AD01	AE01	AE02	AE03
Postać	klarowna ciecz	klarowna, żółta ciecz	klarowna, żółta ciecz	klarowna, żółta ciecz
HLB	4	5	4	4

Surfaktant niejonowy cukrowy

W badaniach wmywania zanieczyszczeń olejowych z gleby wykorzystano ponadto niejonowy surfaktant cukrowy **Triton BG10** – decylooktylopoliglukozyd (skład: 70% D-glukopiranozy, > 25% wody, < 5% oktanolu, < 5% dekanolu; firma: Brenntag Polska Sp. z o.o.). Strukturę tego związku przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Struktura niejonowego surfaktantu cukrowego Tritonu BG10

Charakterystykę Tritonu BG10 przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Charakterystyka Tritonu BG10 [Brenntag.pl]

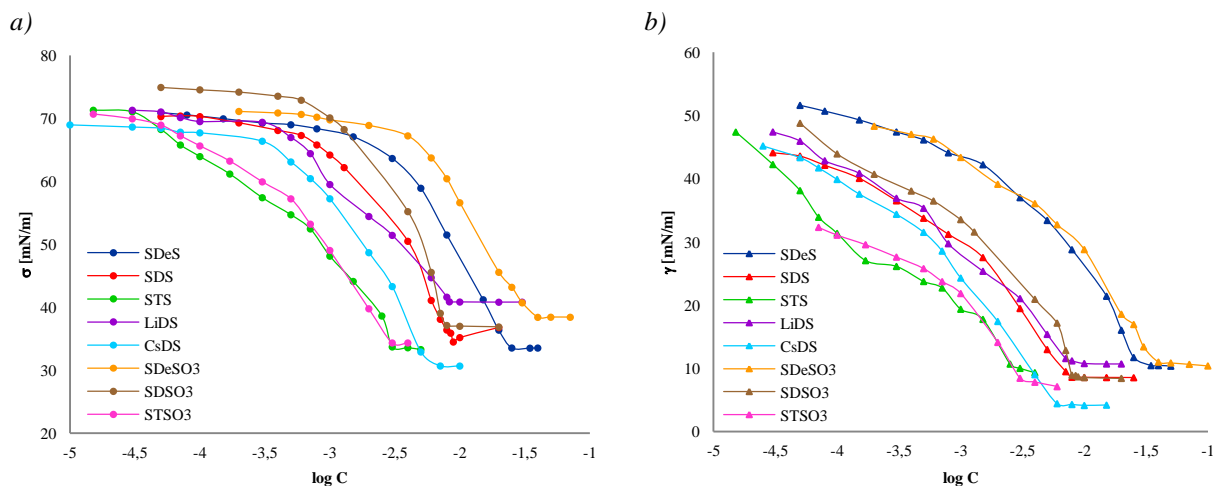
TRITON BG10	
Postać	Brunatna, nieprzejrzysta ciecz o ostrym, gryzącym zapachu
Gęstość (20°C)	1,17
Stan skupienia (20°C)	Ciecz
Temperatura wrzenia [°C]	102
Temperatura topnienia [°C]	-24
Prężność par (20°C) [hPa]	23,9
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	Całkowita
Gęstość par względem powietrza	0,8
pH (20°C)	7,6
HLB	14,8
Cmc	1,59 mmol/dm ³

Surfaktanty anionowe

Anionowe surfaktanty to grupa **alkilosiarczanów i alkilosulfonianów** sodu o długości łańcucha od 10 do 14 atomów węgla oraz grupa dodecylosiarczanów z różnymi kationami.

- Decylosiarczan sodu, SDeS (C₁₀H₂₁NaO₄S; czystość: > 99%; Firma: Fluka),
- Dodecylosiarczan sodu, SDS (C₁₂H₂₅NaO₄S; czystość: 99,9 %; Firma: Fluka),
- Tetradecylosiarczan sodu, STS (C₁₄H₂₉NaO₄S; czystość: > 95%; Firma: Aldrich),
- Dodecylosiarczan litu, LiDS (C₁₂H₂₅LiO₄S; czystość: > 98 %; Firma: Aldrich),
- Dodecylosiarczan cezu, CsDS (C₁₂H₂₅CsO₄S; czystość: > 98 %; własna synteza),
- Decylosulfonian sodu, SDeSO₃ (C₁₀H₂₁NaO₃S; czystość: 99%; Firma: Lancaster),
- Dodecylosulfonian sodu, SDSO₃ (C₁₂H₂₅NaO₃S; czystość: 99%; Firma: Lancaster),
- Tetradecylosulfonian sodu, STSO₃ (C₁₄H₂₉NaO₃S; czystość: 99%; Firma: Alfa Aesar).

Na rysunku 21 przedstawiony został przebieg izoterm adsorpcji surfaktantów anionowych wykorzystanych w badaniach. Jak widać z wykresów nie zaobserwowano minimum w pobliżu cmc , co świadczy o czystości powierzchniowej stosowanych surfaktantów.



Rys. 21. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego na granicy dodekan/woda (b) wodnych roztworów surfaktantów anionowych wykorzystanych w badaniach

Wyznaczone wartości cmc oraz cmc_{LL} surfaktantów anionowych użytych w badaniach zestawiono w tabeli 11. Są to wartości krytycznego stężenia micelizacji w roztworach wodnych w układzie powietrze/woda (cmc) oraz dodekan/woda (cmc_{LL}).

Tabela 11. Wartości cmc oraz cmc_{LL} surfaktantów anionowych użytych w badaniach (badania własne)

Surfaktant	cmc [mmol/dm ³]	cmc_{LL} [mmol/dm ³]
SDeS	23,99	26,30
SDS	8,00	7,94
STS	2,75	2,63
LiDS	8,51	8,51
CsDS	5,54	5,59
SDeSO ₃	32,36	32,36
SDSO ₃	7,08	7,94
STSO ₃	2,95	3,02

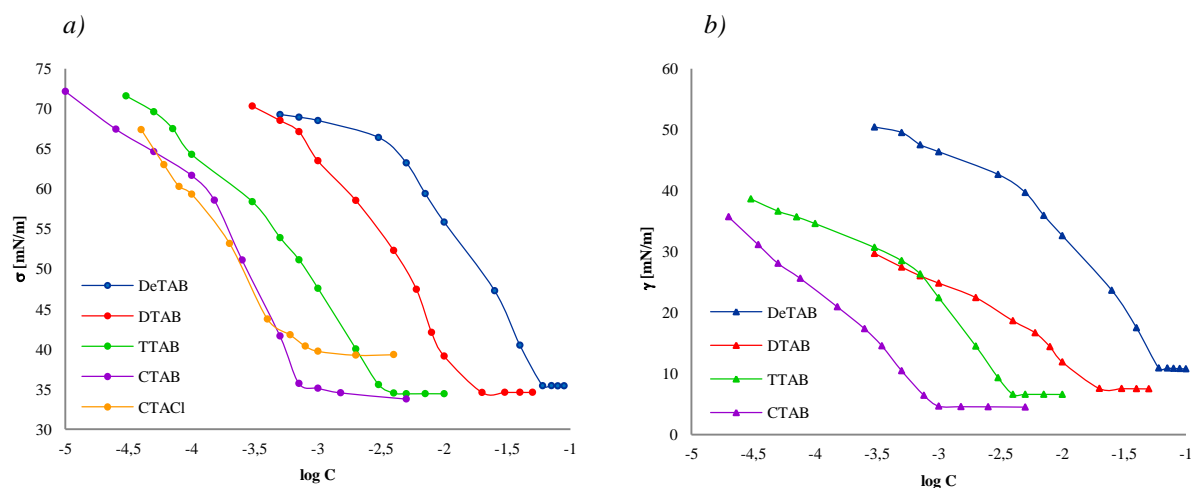
Surfaktanty kationowe

Surfaktanty kationowe stanowiła grupa **bromków alkilotrimetyloamoniowych** o długości łańcucha alkilowego od 10 do 16 atomów węgla. Dodatkowo do badań użyty został chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy.

- Bromek decylotrimetyloamoniowy, DeTAB (C₁₃H₃₀BrN; czystość: > 98 %; firma: Lancaster),
- Bromek dodecylotrimetyloamoniowy, DTAB (C₁₅H₃₄BrN; czystość: > 99 %; firma: Sigma),

- Bromek tetradecylotrimetyloamoniowy, TTAB ($C_{17}H_{38}BrN$; czystość: > 98 %; Firma: Lancaster),
- Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$; czystość: > 98 %; Firma: Windsor Laboratories Limited),
- Chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy, CTACl ($C_{19}H_{42}ClN$; czystość: > 98 %; Firma: Fluka).

Surfaktanty kationowe były dwukrotnie krystalizowane z acetonu. W celu sprawdzenia ich czystości wykonano pomiary napięć powierzchniowych wodnych roztworów poszczególnych związków. Przebieg izoterm adsorpcji wodnych roztworów surfaktantów kationowych przedstawia rysunek 22. Ponieważ na wykresach zależności $\sigma = f(\log C)$ oraz $\gamma = f(\log C)$ nie stwierdzono minimum w pobliżu cmc , uznano czystość użytych surfaktantów za wystarczającą do dalszych badań fizykochemicznych.



Rys. 22. Izoterm napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego na granicy dodekan/woda (b) wodnych roztworów surfaktantów kationowych wykorzystanych w badaniach

W tabeli 12 zestawione zostały wartości cmc oraz cmc_{LL} surfaktantów kationowych użytych w badaniach.

Tabela 12. Wartości cmc oraz cmc_{LL} surfaktantów kationowych użytych w badaniach (badania własne)

Surfaktant	cmc [mmol/dm ³]	cmc_{LL} [mmol/dm ³]
DeTAB	60,00	60,00
DTAB	15,40	13,80
TTAB	3,80	3,39
CTAB	0,79	0,90
CTACl	1,08	brak badań

5.2 Inne substancje

n-Dodekan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$; czystość: 99+ %; gęstość: $0,794 \text{ g/dm}^3$; Firma: Alfa Aesar).

Dodekan, stanowiący fazę olejową w badaniach napięcia międzyfazowego, oczyszczany był dodatkowo przez przepuszczenie przez kolumnę, zawierającą wysuszony (48 godzin w temp $100 \text{ }^\circ\text{C}$) tlenek glinu.

n-heksadekan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$; czystość: 99+ %; gęstość: $0,773 \text{ g/dm}^3$; Firma: Alfa Aesar).

Heksadekan był używany do przygotowania zaolejonego gruntu piaszczystego i torfowego wykorzystywanego do badań nad odolejaniem gruntów.

Woda do sporządzenia roztworów surfaktantów była oczyszczana w aparacie typu D4700 NANOpure Bioresearch Deionization System firmy BARNSTEAD. Oczyszczona woda charakteryzowała się oporem właściwym $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$.

Rozdział 6

Metodyki badawcze

6.1 Pomiar napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

Pomiary napięć powierzchniowych i międzyfazowych zostały przeprowadzone metodą analizy kształtu wiszącej kropli przy użyciu aparatu KRÜSS DSA 10. Teoretyczną podstawę tej metody stanowi podstawowe równanie kapilarności Younga-Laplace'a w postaci:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (16)$$

gdzie:

Δp – różnica ciśnień
 σ – napięcie powierzchniowe
 R_1, R_2 – promienie krzywizny

Równanie to jest wykorzystane w programie komputerowym obliczającym napięcia z parametrów geometrycznych kropli.

Pomiar napięcia powierzchniowego polegał na utworzeniu odpowiedniej wielkości kropli z wodnego roztworu surfaktantu wypływającego z końcówki igły stalagmometru i obserwowaniu zachodzących w czasie zmian napięcia. Po ustaleniu się stanu równowagi na granicy faz (napięcie nie ulegało zmianom w czasie) odczytywano wynik. Czas od momentu powstania kropli do osiągnięcia równowagi był różny i wahał się od kilku do kilkudziesięciu minut, zależnie od rodzaju badanego surfaktantu (mieszaniny) i jej stężenia (im niższe stężenie tym dłużej ustalał się stan równowagi). Dla każdego roztworu badano co najmniej trzy krople.

Pomiar napięcia międzyfazowego przeprowadzony został na granicy faz woda/dodekan i polegał na zanurzeniu końcówki igły stalagmometru w kuwecie z dodekanem i utworzeniu odpowiedniej wielkości kropli. Czas od momentu powstania kropli do osiągnięcia stanu równowagi był dłuższy niż w przypadku badań napięć powierzchniowych i wynosił od kilkunastu do kilkudziesięciu minut, zależnie od stężenia surfaktatu.

Pomiary napięć przeprowadzono dla roztworów o stężeniach surfaktantów zawierających się poniżej i powyżej wartości *cmc* i obejmowały stężenia w granicach od

1×10^{-6} do 2×10^{-2} mol/dm³. W przypadku mieszanin surfaktantów udziały molowe poszczególnych składników zawierały się w przedziale $\alpha = 0,05 - 0,95$ (α – ułamek molowy surfaktantu jonowego w mieszaninie). Wyniki pomiarów **napięcia powierzchniowego** jak i **międzyfazowego** wodnych roztworów pojedynczych surfaktantów oraz ich mieszanin przedstawiano w postaci izotermicznej zależności napięcia powierzchniowego (σ) i międzyfazowego (γ) od logarytmu dziesiętnego z całkowitego stężenia surfaktantów w mieszaninie ($\log C$). Z otrzymanych w ten sposób izoterm adsorpcji wyznaczane były **parametry micelizacji** mianowicie *cmc*, *cmc_{LL}* oraz **parametry adsorpcji** czyli *pC₂₀* (stężenie, przy którym roztwór wodny surfaktantów powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m), lub *pC₃₀* (stężenie, przy którym roztwór wodny surfaktantów powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego wody o 30 mN/m) oraz *C₁₂* (**przy $\sigma = 40$ mN/m**), lub *C_{LL,12}* (**przy $\gamma = 22,5$ mN/m**), czyli wartości stężeń mieszanin odczytanych z izoterm adsorpcji przy wartości napięcia powierzchniowego wynoszącego 40 mN/m lub wartości napięcia międzyfazowego na granicy faz dodekan/woda wynoszącego 22,5 mN/m, a także wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} .

Na podstawie tych danych wyznaczone zostały parametry adsorpcji (β^σ – parametr oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie, X^σ – skład mieszanej monowarstwy, f_1^σ, f_2^σ , – współczynniki aktywności surfaktantu jonowego i niejonowego w mieszanej monowarstwie) oraz parametry mieszanej micelizacji (β^M – parametr oddziaływań między surfaktantami w mieszanej miceli, X^M – skład mieszanej miceli, f_1, f_2 – współczynniki aktywności surfaktantu jonowego i niejonowego w mieszanej miceli), a także energia tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 . Parametry te wyznaczono odpowiednio z równań 8 – 11.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników sprawdzono czy dana mieszanina wykazuje efekty synergistyczne określonego typu (w tworzeniu mieszanych micel oraz mieszanych monowarstw). Następnie, dla wybranych mieszanin badano niektóre właściwości użytkowe, takie jak możliwość solubilizacji micelarnej, zwilżania ciał stałych oraz remediacji zaolejonej gleby i oceniano czy synergizm występuje także w tych procesach.

6.2 Pomiar wielkości micel

Badania rozkładu wielkości micel uzupełniają charakterystykę procesu micelizacji jonowo-niejonowych mieszanin surfaktantów. Wielkość micel ma znaczenie w wielu procesach wykorzystujących związki powierzchniowo czynne np. w procesie solubilizacji zanieczyszczeń hydrofobowych przez roztwory wodne surfaktantów, w wielu procesach katalizy micelarnej oraz jako nośniki różnego typu substancji. Ilość zsolubilizowanej substancji wzrasta wraz ze wzrostem wielkości micelnego agregatu. Surfaktanty niejonowe, ze względu na niższe wartości *cmc*, wykazują lepsze właściwości solubilizacyjne w roztworach rozcieńczonych. Dla związków powierzchniowo czynnych o tej samej długości

ugrupowania hydrofobowego zdolność solubilizacji węglowodorów w roztworach rozcieńczonych zmienia się w szeregu: surfaktanty niejonowe > surfaktanty kationowe > surfaktanty anionowe [Rosen, 2004].

Rozkład wielkości micel dla roztworów micelarnych wybranych surfaktantów oraz ich mieszanin mierzony był techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS) w aparacie Zetasizer Nano ZS. Pomiar wykonany został w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej. Pomiar wielkości cząstek powtarzany był czterokrotnie dla każdego stężenia w seriach po 15 pomiarów każda. Próbkę krystalizującą w temperaturze pokojowej były odrzucane. Wielkość mieszanych micel zbadano dla układów niejonowego surfaktantu gemini S-10 z bromkami alkilotrimetyloammoniumowymi o długości łańcucha od R_{10} do R_{16} (DeTAB, DTAB, TTAB oraz CTAB), z siarczanami i sulfonianami alkilowymi o długości łańcucha alkilowego od R_{10} do R_{14} (SDeS, SDS, STS, SdeSO₃, SDSO₃, STSO₃) oraz z dodecylosiarczanami litu i cezu (LiDS i CeDS).

Z uzyskanych krzywych rozkładu intensywności rozproszonego światła od wielkości cząstek wyznaczono średnie wartości średnic micel dla pojedynczych surfaktantów oraz ich mieszanin. Badania przeprowadzono dla roztworów surfaktantów o stężeniu powyżej *cmc*. Zbadano ponadto mieszaniny o różnych wartościach stężeń, w celu sprawdzenia, czy w miarę wzrostu stężenia micelle zmieniają swój rozmiar, a co za tym idzie kształt. Uśrednione wartości wielkości micel w zależności od składu mieszanin zamieszczono na wykresach (Rozdz. 8.2).

6.3 Badanie zwilżalności materiałów o różnej hydrofobowości

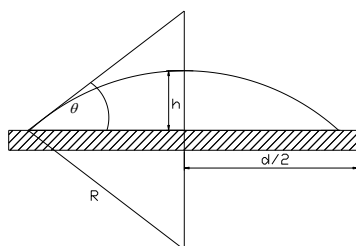
Zwilżanie substancji stałych jest ważnym i wszechobecnym zjawiskiem w szeregu procesów, mających miejsce zarówno w środowisku naturalnym jak i podczas procesów technologicznych. Ma bardzo duże znaczenie w procesach flotacji, farbowania oraz czyszczenia tkanin, zmywania i smarowania powierzchni w przemyśle włókienniczym, skórzanym, naftowym, górniczym, spożywczym, w kosmetyce, rolnictwie oraz w medycynie. Zjawisko to można również zaobserwować podczas remediacji gleb roztworami surfaktantów, gdzie następuje zwilżanie ziaren gruntu a także w czasie likwidacji rozlewów olejowych na powierzchni mórz.

Zakres badań obejmował zbadanie zwilżalności trzech typów powierzchni stałych, o różnej hydrofobowości: płytki stalowej wypolerowanej do osiągnięcia lustrzanej powierzchni, powierzchni z polimetakrylanu metylu oraz powierzchni szklanej.

Zwilżanie płytek z tych materiałów badano dla roztworów wybranych surfaktantów oraz ich mieszanin: (S-10 z LiDS, SDS, CsDS). Ułamek molowy surfaktantów jonowych w

mieszaninach zawierał się w przedziale $\alpha = 0,05 - 0,95$. Stężenie roztworów wodnych użytych do badań zawierało się w przedziale od $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ do $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Badanie zwilżalności przeprowadzono metodą kropli leżącej, która pozwala na szybkie wyznaczenie kąta zwilżania dzięki określeniu wymiarów kropli (Rys. 23). Metoda jest często stosowana ze względu na niewielką ilość cieczy niezbędnej do badań, wymaga jednak aby badane powierzchnie były gładkie [Osterhof, 1930; Adamson, 1997; Szelağ, 2010].



Rys. 23. Kropla w położeniu horyzontalnym (R - promień kropli, d - średnica powierzchni styku kropli, h - wysokość kropli, θ - kąt zwilżania)

Kąt zwilżania θ wyznaczony został z zależności przedstawionej na równaniu 17 (przy czym zależność ta słuszna jest tylko wtedy, jeśli pominięty zostanie efekt grawitacji na kształt kropli, a więc dla bardzo małych kropelek):

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2h}{d} \quad (17)$$

gdzie:

d – średnica powierzchni styku kropli z powierzchnią ciała stałego;
 h – wysokość kropli w położeniu horyzontalnym.

Urządzeniem pomiarowym stosowanym do wyznaczania kąta zwilżania był mikroskop Reichert Wien nr 215 115, w którego okular jest wmontowana podziałka (Rys. 24).



Rys. 24. Mikroskop Reichert Wien nr 215 115

Na dokładnie oczyszczonej, suchej płytce z badanego materiału, nanoszono ostrożnie za pomocą mikrostrzykawki lub kapilary kropelki badanej cieczy. Następnie płytkę umieszczano na specjalnej podstawie, znajdującej się na stoliku mikroskopu. Umożliwiało to obserwację kropeł w położeniu horyzontalnym, co pozwalało mierzyć wysokość i średnicę kropli jednocześnie. Odczytu dokonywano dzięki skali okulara mikroskopu. Dla każdego roztworu dokonywano pomiaru co najmniej dziesięciu kropli.

6.4 Odmywanie zanieczyszczeń olejowych z gleby

Remediacja z wykorzystaniem środków powierzchniowo czynnych jest obiecującą metodą, pozwalającą na uzyskanie wysokich efektywności w usuwaniu zanieczyszczeń olejowych z gruntów. Metoda ta budzi coraz większe zainteresowanie. W dostępnej literaturze opisano wiele badań dotyczących przemywania gleby zanieczyszczonej związkami organicznymi, zarówno w systemie ex-situ jak i in-situ, z wykorzystaniem różnych surfaktantów, jednak brak badań dotyczących wykorzystania w tym celu łatwo biodegradowalnych alkilopoliglukozydów oraz ich mieszanin z surfaktantami gemini.

Celem badań było sprawdzenie efektywności odolejania zanieczyszczonej gleby metodą odmywania w systemie ex-situ za pomocą wodnych roztworów mieszanin surfaktantu cukrowego Triton BG10 i surfaktantów typu gemini, tj.: Surfynol (S420, S440, S465, S485) i EnviroGem (AE01, AE02, AE03), i sprawdzenie czy mieszaniny wykazują w tym zakresie synergizm.

W pracy wykorzystane zostały dwa rodzaje gleby (torfowa oraz piaszczysta) celem porównania wpływu struktury gleby oraz zawartości substancji organicznej na efektywność odmywania. Charakterystyka gleb obejmowała określenie składu granulometrycznego oraz zawartości frakcji organicznej.

Gleby zanieczyszczano heksadekanem, następnie przemywano roztworami mieszanin surfaktantów gemini z Tritonem BG10 i oznaczano stopień odmycia węglowodoru.

6.4.1 Oznaczanie składu granulometrycznego gleb metodą sitową

Skład granulometryczny gleby określony został za pomocą analizy sitowej. Do analizy użyto po 250 g z każdego rodzaju gleby. Każda porcja gleby została przesiana przez zestaw sit o średnicy oczek kolejno: 2,5 mm, 2 mm, 1,5 mm, 0,75 mm, 0,5 mm, 0,42 mm, 0,3 mm, 0,2 mm, 0,1 mm. Metodą wagową został określony procentowy udział materiału o poszczególnym zakresie wielkości ziaren.

6.4.2 Oznaczanie substancji organicznych w glebie

Zawartość substancji organicznych w glebie określona została metodą termiczno-wagową [Bednarek, 2004]. Do parowniczek wysuszonych w temperaturze 103°C i zważonych na wadze analitycznej wsypano po około 20 g materiału glebowego. Następnie parowniczkę zważono na wadze analitycznej, po czym próbki wysuszono w temperaturze 103°C do stałej masy. Parowniczkę z glebą umieszczono w piecu na czas 1 godz. w temperaturze 550°C w celu spalania. Po zakończeniu procesu prażenia parowniczkę z zawartością umieszczono w ekzykatorze i po ochłodzeniu zważono. Dla każdej gleby przeprowadzono po trzy równoległe analizy. Zawartość substancji organicznej (S_{org}) obliczono według wzoru:

$$S_{org} [\%] = \frac{(a-b) \cdot 100\%}{c} \quad (18)$$

gdzie:

- a – masa gleby po wysuszeniu;
- b – masa gleby po wyprażeniu;
- c – masa początkowa gleby.

6.4.3 Przygotowanie gleby

Każdą z gleb przed zaolejeniem przesiano przez sito o średnicy oczek 2,5 mm, co miało na celu oddzielenie większych ziaren i zanieczyszczeń. Pobierano 700 g gleby i zaolejano heksadekanem w ilości 3% wag. w stosunku do masy gleby. W celu dokładnego rozprowadzenia oleju w glebie, heksadekan rozpuszczano w 100 cm³ eteru naftowego, po czym наносzono na glebę. Glebę intensywnie mieszano przez około 15 min i rozsypywano na tacy. Tak przygotowaną glebę pozostawiano na 24 h pod wyciągiem celem odparowania eteru.

6.4.4 Metodyka procesu odmywania heksadekanu z gleby

W procesie odmywania wykorzystano wodne roztwory Tritonu BG10 o stężeniach: 5 oraz 10 g/dm³, a także ich mieszaniny z surfaktantami gemini. Zawartość surfaktantu gemini w mieszaninach wynosiła 5, 10, 15, 20, 30 oraz 40% wag. Ponadto, dla porównania dokonano prób przemywania przy użyciu samej wody destylowanej. Każdorazowo pobierano 150 g zanieczyszczonej gleby i zalewano roztworem surfaktantu w objętości 200 cm³. Procesy odmywania prowadzono w zlewce o pojemności 600 cm³. Próbkę gleby mieszano z roztworem surfaktantu przez 30 min stosując mieszadło mechaniczne IKA OST Basic przy częstotliwości 300 obr/min. Po procesie mieszania usuwano roztwór odmywający, a glebę przemywano dodatkowo trzema porcjami wody destylowanej, każdorazowo po 80 cm³. Glebę po odmyciu heksadekanu pozostawiano pod wyciągiem na czas 24 h do wysuszenia.

Próbki gleby przed i po procesie odmywania poddawano ekstrakcji heksanem w celu oznaczenia zawartości heksadekanu. Proces ten prowadzono w kolbkach stożkowych o pojemności 50 cm³. W tym celu pobierano 5 g gleby i zalewano 25 cm³ heksanu, po czym intensywnie mieszano i odstawiano na czas około 3 godzin. Roztwór z nad gleby oddzielano i poddawano analizie chromatograficznej celem oznaczenia stężenia heksadekanu.

Usunięcie heksadekanu z gleby w procesie odmywania obliczano na podstawie zmian zawartości heksadekanu w glebie przed i po tym procesie.

6.4.5 Analiza chromatograficzna

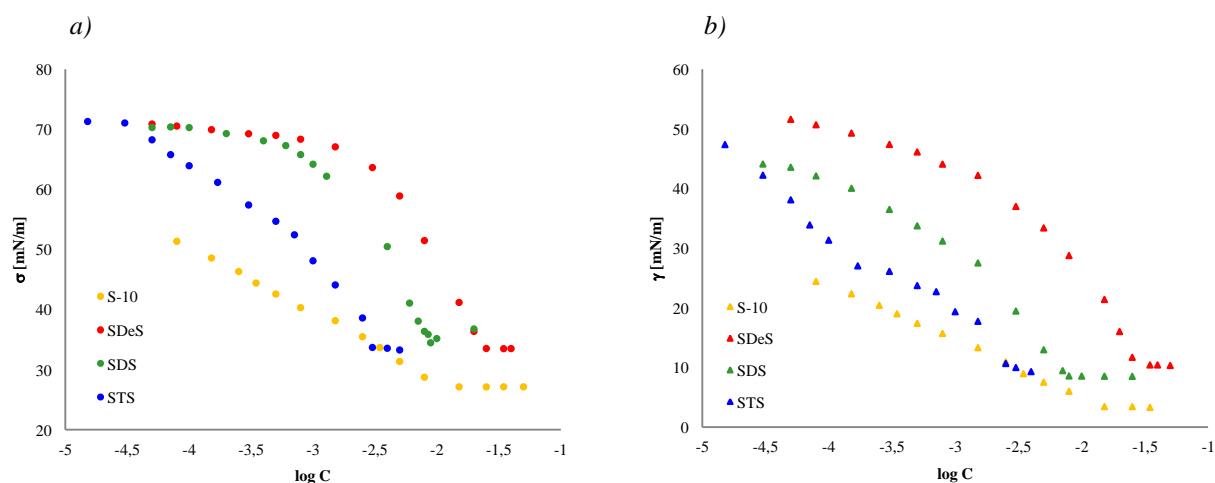
Stężenie wyekstrahowanego z gleby heksadekanu w heksanie oznaczano za pomocą chromatografii gazowej. W analizie korzystano z chromatografu gazowego Chrompack CP 9001. Chromatograf wyposażony był w kapilarną kolumnę chromatograficzną XTI-5 (o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm, pokrytej filmem 5% difenylopolisiloksanu i 95% dimetylopolisiloksanu o grubości 1 μm) oraz w detektor płomieniowo jonizacyjny (FID). Temperatura detektora i dozownika była ustalona na 250°C. Temperatura analizy wynosiła 220°C. Dla każdej próbki wykonano po trzy analizy. Obliczenia ilościowe wykonano w oparciu o metodę wzorca zewnętrznego (roztwory kalibracyjne).

Rozdział 7

Badanie właściwości adsorpcyjnych

7.1 Badanie właściwości mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z siarczanami alkilosodowymi (SRS)

Rozdział 7.1 poświęcony jest mieszaninom niejonowego surfaktantu gemini S-10 z siarczanami alkilosodowymi (SRS), gdzie R – oznacza łańcuch alkilowy w cząsteczce (decylowy – De, dodecylowy – D oraz tetradecylowy – T). Badano napięcia powierzchniowe i międzyfazowe na granicy faz dodekan/woda zarówno dla roztworów pojedynczych surfaktantów jak i ich mieszanin z S-10. Przeanalizowano wpływ długości łańcucha alkilowego siarczanów alkilosodowych na właściwości adsorpcyjne i wartości krytycznego stężenia micelizacji. Rysunek 25 przedstawia izotermy napięć roztworów wodnych pojedynczych surfaktantów anionowych oraz surfaktantu gemini.

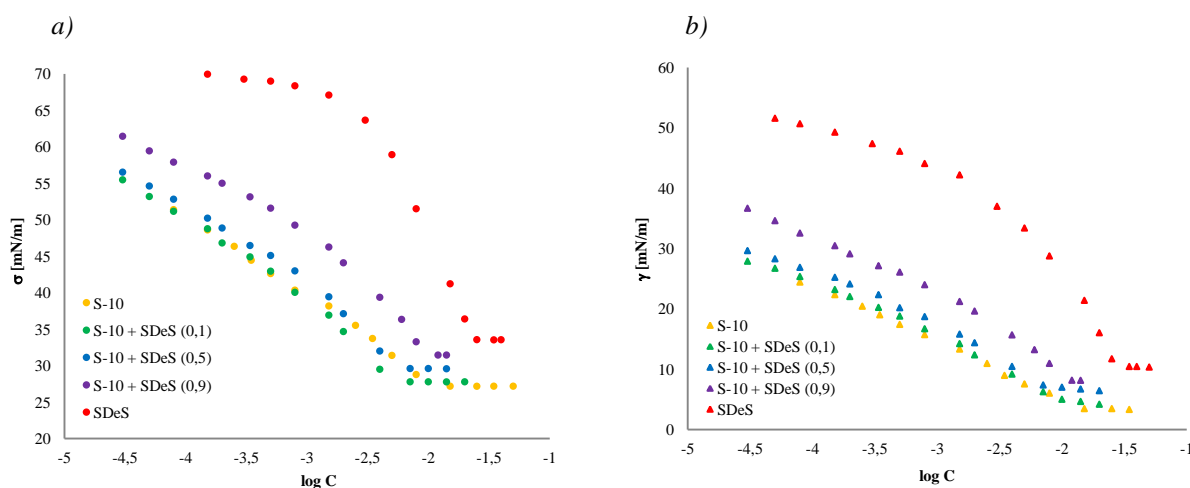


Rys. 25. Izotermy napięć powierzchniowych (a) i międzyfazowych (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu gemini S-10 i siarczanów alkilowych o różnej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce SRS

Z rysunku 25 widać, że charakter przebiegu izoterm napięć dla surfaktantu gemini jest odmienny od przebiegu izoterm dla siarczanów alkilowych. Różnica jest szczególnie widoczna przy krzywych napięć powierzchniowych.

7.1.1 Mieszanina S-10 z SDeS

W rozdziale 7.1.1 przedstawiono wyniki badań mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z siarczanem decylosodowym – SDeS. Rysunek 26 przedstawia izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) roztworów surfaktantów S-10 i SDeS oraz ich wybranych mieszanin ($\alpha_{SDeS} = 0,1, 0,5$ i $0,9$). Dla pozostałych mieszanin izotermy znajdują się w załączniku 1.



Rys. 26. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDeS oraz ich mieszanin; wartości α podano w nawiasach

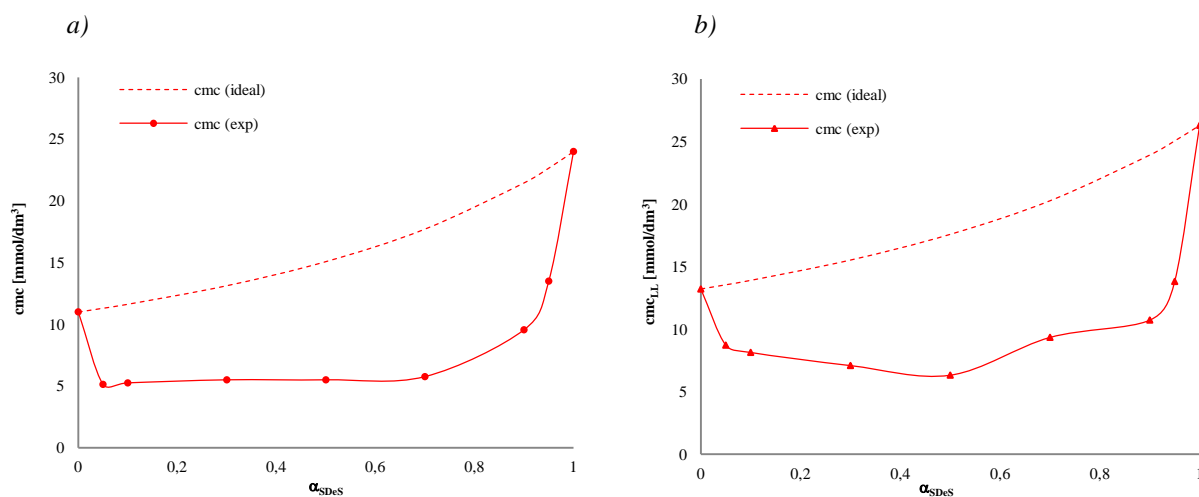
Z przedstawionych na rysunku 26 wykresów widać, że przebieg izoterm napięcia powierzchniowego i międzyfazowego dla mieszanin jest bardziej zbliżony do przebiegu izotermy surfaktantu gemini, nawet, gdy dominuje SDeS ($\alpha = 0,9$).

Mieszana micelizacja

Na rysunku 27 przedstawiono zależność wyznaczonych wartości cmc oraz cmc_{LL} od składu mieszaniny, a także obliczone na podstawie równania Clinty (Rów. 15) teoretyczne wartości cmc_{ideal} (wartości cmc mieszanin, spełniających warunki stanu idealnego, w którym nie występują oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów, a monomery i mieszane micelle są w roztworze wodnym w stanie równowagi).

Z wykresów zamieszczonych na rysunku 27 wynika, że wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin wyznaczone z izoterm adsorpcji dla obu układów są znacznie niższe niż wartości teoretyczne wyznaczone z równania Clinty dla mieszaniny idealnej. Ponadto wartości cmc mieszanin są niższe niż pojedynczych składników (zawierają się w przedziale od 5,13 do 11 mmol/dm³), co sugeruje występowanie efektów synergicznych w procesie tworzenia mieszanych micel. Wyjątek stanowi mieszanina o znacznej przewadze SDeS ($\alpha_{SDeS} = 0,95$), gdzie wartości stężeń micelizacji są pośrednie między wartościami dla czystych składników.

Wartości cmc uzyskane dla układu powietrze/woda są nieco niższe niż wartości cmc_{LL} uzyskane w układzie dodekan/woda. Już niewielki dodatek zarówno S-10 jak i SDeS do roztworów czystych składników (α_{S-10} lub $\alpha_{SDeS} = 0,05$) obniża cmc o około połowę (z 11,00 do 5,13 mmol/dm³ oraz z 23,99 do 13,49 mmol/dm³). Podobną zależność obserwować można dla układu o/w.



Rys. 27. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z SDeS od ułamka molowego SDeS (α_{SDeS}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc_{ideal} obliczone z równania Clint'a

W tabeli 13 zebrane zostały wartości parametrów micelizacji w badanych układach S-10 + SDeS, w tym współczynniki oddziaływań między surfaktantami (β^M), skład micel (X_{SDeS}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10}, f_{SDeS}).

We wszystkich tabelach przedstawiających parametry micelizacji, i adsorpcji (zarówno w tym rozdziale, jak i w następnych), kolorem czerwonym zaznaczone zostały wyniki świadczące o efektach antagonistycznych, natomiast kolorem niebieskim zaznaczono wyniki świadczące o efektach synergistycznych danego typu. Pod tabelami zamieszczono wartości parametrów niezbędnych dla stwierdzenia występowania synergizmu.

Z danych zawartych w tabeli 13 wynika, że wraz ze wzrostem udziału SDeS w roztworze rośnie też udział tego surfaktantu w miceli (X_{SDeS}), przy czym skład micel różni się znacząco od składu roztworu. Dla niewielkich udziałów molowych SDeS w roztworze ($\alpha_{SDeS} < 0,3$) micelle są bogatsze w SDeS. Po przekroczeniu równomolowej zawartości składnika anionowego w roztworze ($\alpha_{SDeS} = 0,5$) mieszane micelle zawierają mniej składnika jonowego w porównaniu z roztworem. Wartości współczynników aktywności SDeS i S-10 w mieszanych micelach dla obu układów są zbliżone i niższe od 1. Wartości te rosną wraz ze wzrostem udziałów molowych tych surfaktantów w mieszanej miceli.

Tabela 13. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach SDeS + S-10: skład mieszanych micel (X_{SDeS}); parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{SDeS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDeS}	β^M	f_{SDeS}	f_{S-10}	$X_{LL, SDeS}$	β_{LL}^M	$f_{LL, SDeS}$	$f_{LL, S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,28	-6,27	0,04	0,61	0,22	-4,31	0,07	0,81
0,1	0,30	-5,37	0,07	0,62	0,27	-4,00	0,12	0,75
0,3	0,37	-4,26	0,19	0,56	0,37	-3,81	0,22	0,60
0,5	0,44	-4,24	0,26	0,44	0,45	-4,26	0,27	0,43
0,7	0,51	-4,50	0,33	0,32	0,52	-3,11	0,48	0,44
0,9	0,62	-3,82	0,58	0,23	0,63	-3,87	0,58	0,22
0,95	0,70	-3,17	0,76	0,21	0,70	-3,63	0,72	0,17
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,78$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,69$$

Wszystkie mieszaniny S-10 z SDeS spełniają oba warunki konieczne do występowania efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel, gdyż wartości parametrów oddziaływań (β^M oraz β_{LL}^M) są ujemne (od -6,27 do -3,17 dla układu p/w oraz od -4,31 do -3,11 dla układu o/w) i dodatkowo spełniają warunek: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$ [Hua, 1982, 1988].

Reasumując, można stwierdzić, że **synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie składu roztworów mieszanin S-10 z SDeS.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

W tabeli 14 zestawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych w punktach cmc (σ_{cmc} , γ_{cmc}), oraz parametrów pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin i pojedynczych składników.

Tabela 14. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z SDeS oraz pojedynczych składników na granicach faz p/w i o/w

α_{SDeS}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	27,42	4,21	4,44	3,84
0,1	27,77	4,20	5,02	3,75
0,3	28,16	4,16	6,47	3,62
0,5	29,59	4,06	7,39	3,52
0,7	30,95	3,92	7,46	3,26
0,9	31,44	3,49	8,18	2,95
0,95	32,44	3,18	8,47	2,74
1	33,55	2,13	10,45	1,96

Z tabeli 14 wynika, że wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych w punkcie cmc (σ_{cmc} , γ_{cmc}) są pośrednie między wartościami napięć dla pojedynczych składników, co sugeruje **występowanie addytywizmu**, natomiast wyklucza występowanie efektów zarówno synergistycznych jak i antagonistycznych **w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego w punkcie cmc** .

Wartości pC_{20} i pC_{30} dla większości mieszanin zawierają się pomiędzy pC_{20} i pC_{30} pojedynczych składników. Jedynie w przypadku mieszanin o wartościach $\alpha_{SDeS} = 0,05 - 0,3$ wartości pC_{20} są wyższe niż dla obu surfaktantów (kolor niebieski), co świadczy o efektach synergistycznych w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego (w układzie o/w efekty synergistyczne w procesie skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego wykazuje tylko mieszanina o $\alpha_{SDeS} = 0,05$).

W tabeli 15 zestawiono wartości parametrów oddziaływań w mieszanej monowarstwie (β^σ , β_{LL}^σ), skład monowarstwy (X_{SDeS}^σ , $X_{LL,SDeS}^\sigma$) dla obu układów, a także współczynniki aktywności obu surfaktantów w mieszanych monowarstwach (f_{SDeS} , f_{S-10}).

Tabela 15. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{SDeS}^σ), ($X_{LL,SDeS}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{SDeS} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

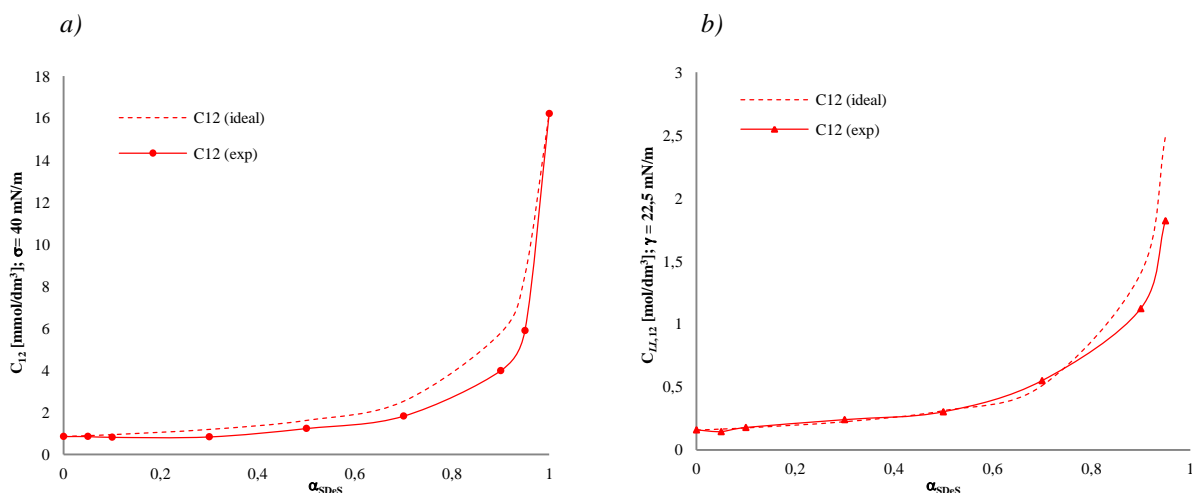
α_{SDeS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDeS}^σ	β^σ	f_{SDeS}	f_{S-10}	$X_{LL,SDeS}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,SDeS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,04	-3,07	0,06	0,99	0,05	-4,88	0,01	0,99
0,1	0,10	-3,77	0,05	0,96	-	-	-	-
0,3	0,20	-3,98	0,08	0,86	-	-	-	-
0,5	0,20	-2,58	0,19	0,90	0,04	-1,22	0,33	0,99
0,7	0,26	-2,16	0,30	0,87	-	-	-	-
0,9	0,40	-1,61	0,56	0,78	0,23	-1,54	0,40	0,92
0,95	0,50	-1,48	0,69	0,69	0,32	-1,56	0,49	0,85
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 2,94$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 4,23$$

Na rysunku 28 przedstawiono zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów dla obu układów, p/w i o/w. C_{12} oznacza stężenie surfaktantów przy, którym napięcie powierzchniowe zostało obniżone do 40 mN/m, $C_{LL,12}$ oznacza stężenie surfaktantów, przy którym napięcie międzyfazowe zostało obniżone do 22,5 mN/m.

Z rysunku 28 widać, że w przypadku obu rozpatrywanych układów przebieg krzywej zależności C_{12} od składu mieszanin częściowo pokrywa się z wartościami teoretycznymi ($C_{12,ideal}$ obliczone zostało analogicznie jak cmc_{ideal} na podstawie równania Clinta przy założeniu braku oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie), jednakże przy wysokich wartościach α_{SDeS} eksperymentalne wartości C_{12} są niższe niż wartości teoretyczne. Z tabeli 15 wynika także, że wraz ze wzrostem udziału SDeS w roztworze rośnie jego zawartość w mieszanej monowarstwie (X_{SDeS}^σ), a co za tym idzie także jego współczynniki aktywności. Współczynniki aktywności S-10 są wyższe niż SDeS i dla roztworów o bardzo niskich udziałach molowych SDeS są zbliżone do wartości 1.



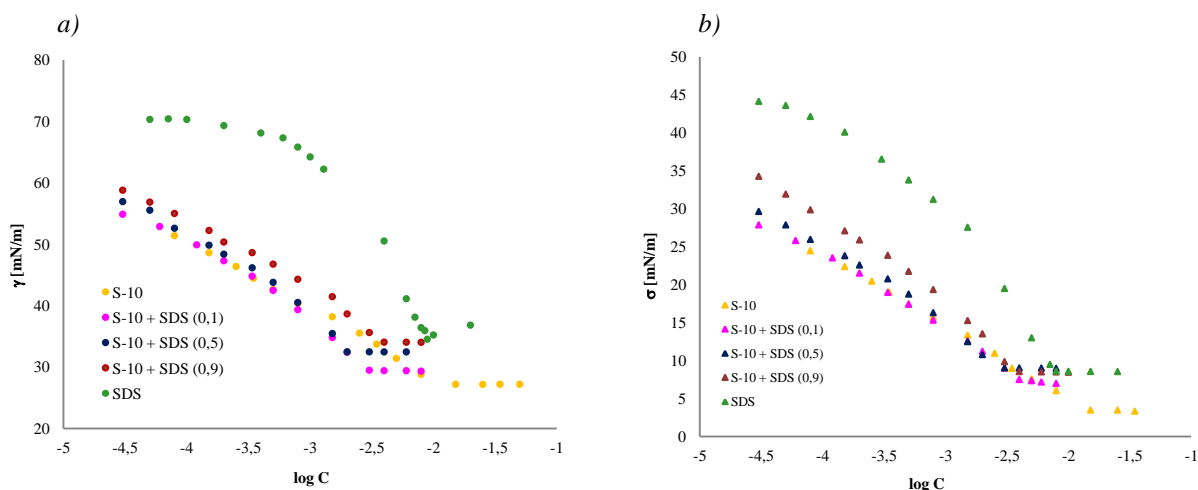
Rys. 28. Zależność stężenia C_{12} , (przy którym surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m) (a) oraz $C_{LL,12}$, przy którym surfaktanty obniżają napięcie międzyfazowe wody do 22,5 mN/m (b), od ułamka molowego SDeS (α_{SDeS}) w roztworach mieszanin z S-10

Wartości parametrów oddziaływań w mieszanej monowarstwie dla układu p/w zawierają się w przedziałach od -3,98 do -1,48. Ujemne wartości β^σ nie są jednak wystarczającym warunkiem występowania tego typu synergizmu. Mieszanina wykazująca efekty synergiczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego musi spełniać także warunek $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$ lub $|\beta_{LL}^\sigma| > |\ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0)|$ [Hua, 1982, 1988], gdzie C_1^0 i C_2^0 ($C_{LL,1}^0$ i $C_{LL,2}^0$) są to stężenia przy danej wartości napięcia $\sigma = 40 \text{ mN/m}$ ($\gamma = 22,5 \text{ mN/m}$). Tak więc, jak widać z tabeli 15 można stwierdzić, że **słaby synergizm w skuteczności obniżania napięć** występuje tylko w przypadku mieszanin o niewielkiej zawartości SDeS ($\alpha_{SDeS} = 0,05, 0,1$ i $0,3$ w układzie p/w oraz przy $\alpha_{SDeS} = 0,05$ w przypadku układu o/w). Przy wartościach C_{12} wyższych niż teoretyczne nie jest możliwe wyznaczenie parametrów β^σ oraz składu mieszanej monowarstwy X_{SDeS}^σ ze względu na brak rozwikłania funkcji danej równaniem Rosena.

7.1.2 Mieszanina S-10 z SDS

W rozdziale 7.1.2. omówiono wyniki badań mieszanin surfaktantu gemini S-10 z siarczanem dodecylosodowym – SDS. Na rysunku 29 przedstawiono izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych surfaktantów S-10 i SDS oraz ich wybranych mieszanin na granicy woda/powietrze i dodekan/woda (izotermy dla pozostałych mieszanin znajdują się w załączniku 1).

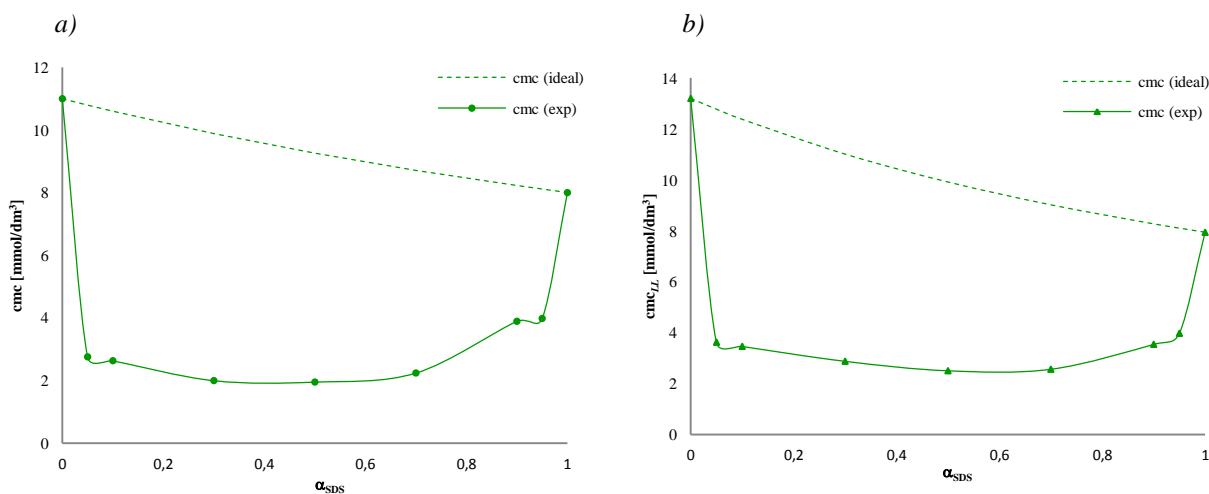
Z rysunku 29 wynika, że izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin mają w całym zakresie α_{SDS} podobny przebieg jak izoterma napięcia czystego surfaktantu niejonowego.



Rys. 29. Izotermi napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDS oraz ich mieszanin; wartości α podano w nawiasach

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} od składu mieszanin przedstawiono na rysunku 30.



Rys. 30. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z SDS od ułamka molowego SDS (α_{SDS}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Z wykresów prezentowanych na rysunku 30 wynika, że doświadczalne wartości cmc dla mieszanin są znacznie niższe niż cmc pojedynczych składników, a także niższe niż uzyskane z rozwiązania równania Clinty (linie przerywane). Potwierdza to występowanie oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach. Ponadto, niezależnie od rozpatrywanego układu niewielki dodatek surfaktantu jonowego ($\alpha_{SDS} = 0,05$) obniża cmc surfaktantu gemini aż o około 75% wartości, natomiast taki sam dodatek składnika niejonowego ($\alpha_{S-10} = 0,05$) obniża cmc SDS jedynie o 50%. Uzyskane

wyniki sugerują występowanie efektu synergistycznego w tworzeniu mieszanych micel, jednak w celu ostatecznego potwierdzenia występowania tego typu synergizmu wyznaczono parametry oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach.

Parametr wzajemnych oddziaływań w tworzeniu mieszanych micel (β^M), skład mieszanych micel (X_{SDS}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{SDS}) wyznaczone dla obu rozpatrywanych układów zestawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach SDS + S-10: skład mieszanych micel (X_{SDS}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{SDS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDS}	β^M	f_{SDS}	f_{S-10}	$X_{LL,SDS}$	β_{LL}^M	$f_{LL,SDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,36	-7,50	0,05	0,37	0,36	-6,80	0,06	0,41
0,1	0,39	-6,72	0,08	0,35	0,40	-6,02	0,11	0,39
0,3	0,47	-6,51	0,16	0,24	0,48	-5,40	0,23	0,29
0,5	0,52	-6,27	0,24	0,18	0,53	-5,59	0,30	0,20
0,7	0,57	-5,91	0,34	0,14	0,59	-5,64	0,39	0,14
0,9	0,69	-4,61	0,64	0,11	0,68	-5,29	0,59	0,09
0,95	0,72	-5,30	0,66	0,06	0,72	-5,27	0,66	0,07
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,32$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,51$$

Z tabeli 16 wynika, że w całym zakresie stężeń skład mieszanych micel (X_{SDS} , $X_{LL,SDS}$) różni się od składu roztworu (α_{SDS}) i jest niemal identyczny dla obu układów. Analogicznie jak w przypadku mieszaniny S-10 z SDeS już przy niewielkim udziale molowym surfaktantu anionowego w roztworze (α_{SDS} od 0,05 do 0,3), mieszane micelle są znacznie bogatsze w anionowy składnik niż roztwór np. gdy ułamek molowy SDS w roztworze wynosi 0,05 to w mieszanej miceli ułamek molowy SDS wynosi aż 0,36. Przy wzroście zawartości SDS w roztworze powyżej $\alpha_{SDS} = 0,5$ udział surfaktantu jonowego w mieszanej miceli jest niższy niż w roztworze. Przykładowo dla układu o/w przy $\alpha_{SDS} = 0,9$ udział SDS w mieszanej miceli wynosi $X_{SDS} = 0,68$. Współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach są różne od 1, co dodatkowo potwierdza występowanie oddziaływań między tymi surfaktantami.

Parametry oddziaływań w mieszanych micelach mają wartości ujemne, zawierające się w przedziale od -7,50 do -4,61 (układ p/w) oraz od -6,80 do -5,27 (układ o/w). Wartości te różnią się nieznacznie, gdyż skład mieszanych micel w przypadku obu układów jest niemal identyczny. W przypadku wszystkich rozpatrywanych mieszanin spełniony został także dodatkowy warunek konieczny do występowania synergizmu w tworzeniu mieszanych micel $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$ (Tab. 16).

Podsumowując, można stwierdzić, że niezależnie od rozpatrywanego układu fazowego **synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie składu roztworów mieszanin S-10 z SDS.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

W tabeli 17 zestawiono wartości napięć uzyskanych w punkcie cmc (σ_{cmc} , γ_{cmc}) oraz parametrów pC_{20} i pC_{30} mieszanin i pojedynczych składników.

Tabela 17. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z SDS oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{SDS}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	30,54	4,27	7,69	3,81
0,1	29,46	4,21	7,50	3,84
0,3	32,20	4,20	8,09	3,92
0,5	32,46	4,06	9,03	3,71
0,7	34,17	4,22	9,41	3,60
0,9	34,03	3,84	8,54	3,38
0,95	34,46	3,72	9,14	3,28
1	36,40	2,51	8,60	2,68

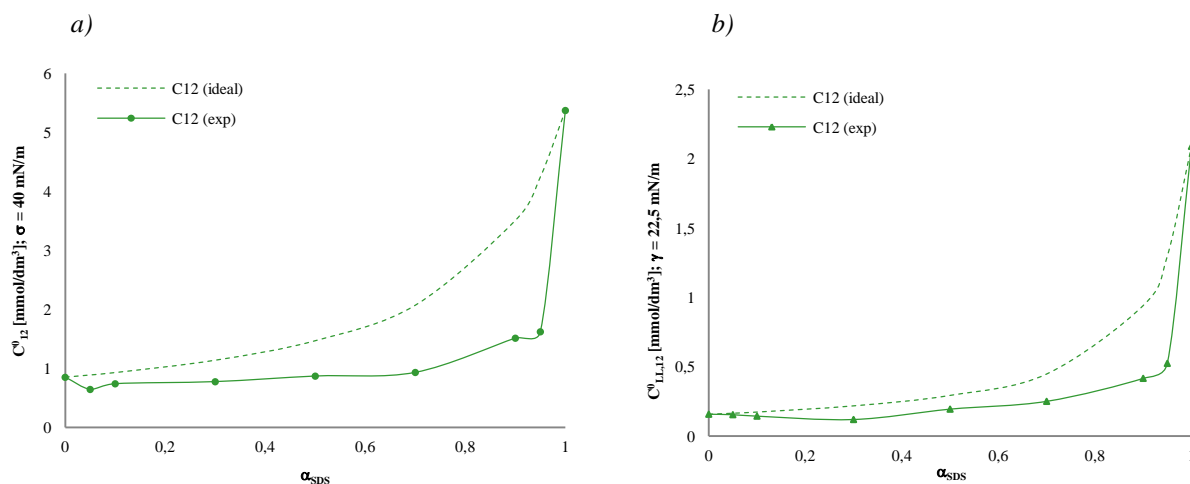
Podobnie jak w przypadku mieszaniny S-10 z SDeS napięcia powierzchniowe mieszaniny S-10 z SDS przy danym stężeniu mają wartości pośrednie między wartościami napięć osiąganych przez roztwory pojedynczych składników. Napięcia mieszanin w punkcie cmc w przypadku układu powietrze/woda są niższe niż dla czystego surfaktantu anionowego, ale wyższe niż dla czystego roztworu surfaktantu gemini, co oznacza **brak efektów synergistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego** (w punkcie cmc). Z kolei w przypadku układu dodekan/woda niektóre mieszaniny wykazują wyższe wartości napięć (kolor czerwony) niż roztwory pojedynczych składników ($\alpha_{SDS} = 0,5, 0,7, 0,95$), co mogłoby świadczyć o występowaniu efektów antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego w punkcie cmc , są to jednak niewielkie różnice. Wartości parametrów pC_{20} i pC_{30} mieszanin o niskiej zawartości surfaktantu anionowego ($\alpha_{SDS} = 0,05 - 0,3$ oraz $0,7$ w przypadku układu p/w) są wyższe (wartości zaznaczone kolorem niebieskim) niż dla obu pojedynczych składników, co świadczy o efektach synergistycznych w skuteczności adsorpcji. Z kolei wartości pC_{20} i pC_{30} dla pozostałych mieszanin zawierają się pomiędzy pC_{20} i pC_{30} pojedynczych składników.

Tabela 18 zawiera wyznaczone na podstawie modelu Rosena wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie ($\beta^\sigma, \beta_{LL}^\sigma$), jej skład ($X_{SDS}^\sigma, X_{LL,SDS}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu układów. Zależności stężeń, przy których mieszaniny surfaktantów obniżają napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m (C_{I2}) a napięcia międzyfazowe do 22,5 mN/m ($C_{LL,I2}$) od składu roztworów, znajdują się na rysunku 31.

Tabela 18. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{SDS}^σ), ($X_{LL,SDS}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{SDS} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{SDS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDS}^σ	β^σ	f_{SDS}	f_{S-10}	$X_{LL,SDS}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,SDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,14	-4,32	0,04	0,87	0,06	-3,10	0,06	0,99
0,1	0,15	-3,35	0,09	0,93	0,12	-3,77	0,06	0,94
0,3	0,24	-2,98	0,18	0,84	0,26	-4,94	0,07	0,72
0,5	0,32	-2,91	0,26	0,75	0,25	-3,02	0,19	0,83
0,7	0,41	-3,48	0,30	0,56	0,33	-3,07	0,25	0,71
0,9	0,54	-3,12	0,46	0,41	0,46	-3,30	0,32	0,49
0,95	0,58	-4,52	0,51	0,21	0,53	-3,61	0,45	0,36
1	1		1	0	1		1	0

$\ln(C_1^0/C_2^0) = 1,84$
 $\ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) = 2,58$

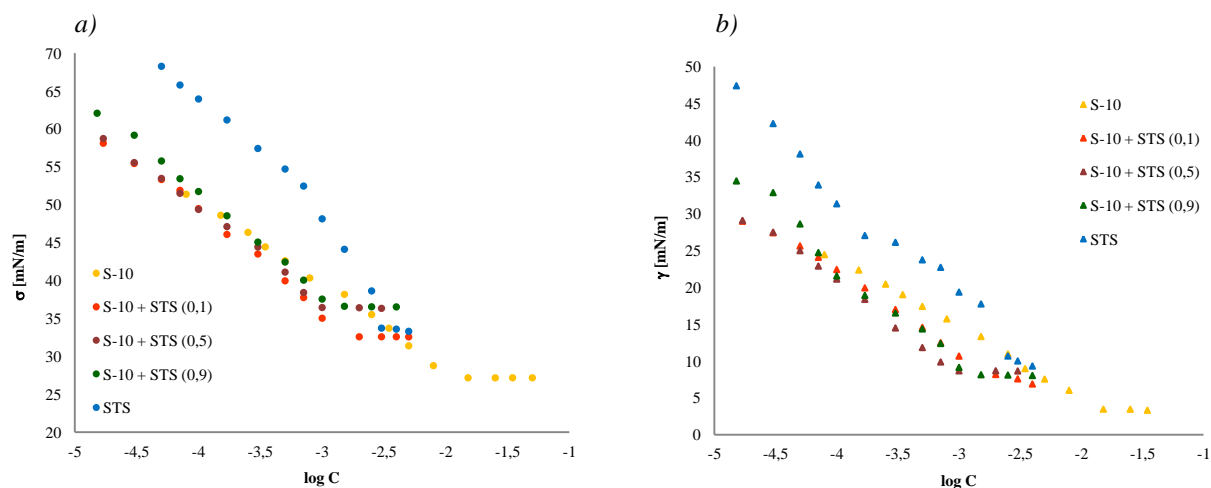


Rys. 31. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego SDS (α_{SDS}) w roztworach mieszanin z S-10

Z wykresów przedstawionych na rysunku 31 wynika, że w przypadku obu układów wartości C_{12}^0 oraz $C_{LL,12}^0$ są niższe niż wartości wyznaczone matematycznie dla układu idealnego (linie przerywane). Jak widać z tabeli 18 skład mieszanej monowarstwy (X^σ) różni się od składu roztworu (α) i wzrasta wraz ze wzrostem udziału SDS w roztworze mieszanin (gdy $\alpha_{SDS} \uparrow$ to $X_{SDS}^\sigma \uparrow$), jednakże po przekroczeniu $\alpha_{SDS} = 0,3$ mieszana monowarstwa jest uboższa w związek anionowy niż roztwór. Wartości bezwzględne parametrów oddziaływań w mieszanej monowarstwie dla obu układów i w całym zakresie α_{SDS} rozpatrywanych mieszanin spełniają zależność daną nierównością: $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, co potwierdza występowanie efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięć dla wszystkich przebadanych mieszanin S-10 z SDS.

7.1.3 Mieszanina S-10 z STS

W rozdziale 7.1.3 omówiono wyniki badań dla mieszanin S-10 z siarczanem tetradecylosodowym – STS. Na rysunku 32 przedstawiono izotermę napięć pojedynczych surfaktantów oraz wybranych ich mieszanin o składzie $\alpha_{STS} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ dla obu rozpatrywanych układów (izotermę dla pozostałych mieszanin znajdują się w załączniku 1).



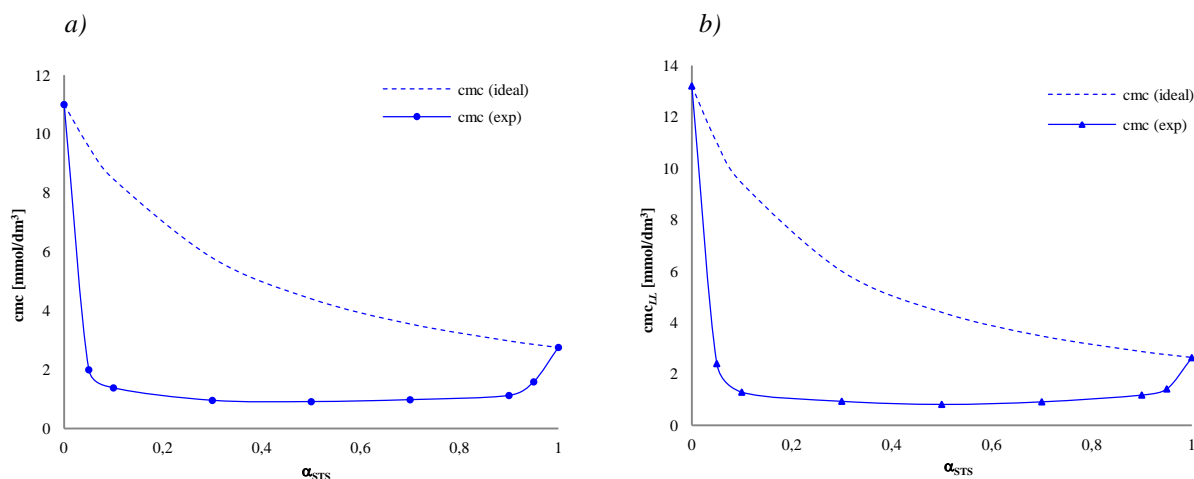
Rys. 32. Izotermę napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu STS oraz ich mieszanin; wartości α podano w nawiasach

Z rysunku 32 wynika, że tak jak w przypadku mieszanin S-10 z siarczanami sodowymi o krótszych łańcuchach alkilowych, także izotermę adsorpcji mieszanin S-10 z STS mają przebieg bardziej zbliżony do izotermę adsorpcji surfaktantu gemini.

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} (wyznaczonych na podstawie otrzymanych izoterm) od składu mieszaniny przedstawione są na rysunku 33.

Z rysunku 33 wynika, że wartości cmc wyznaczone eksperymentalnie są niższe niż wartości wyznaczone z równania Clinty, co potwierdza występowanie oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach. Wartości cmc i cmc_{LL} mieszanin są zbliżone i mieszczą się w zakresie od 0,91 do 2,00 mmol/dm³ dla układu p/w oraz od 0,81 do 2,40 dla układu o/w, co stanowi nawet 1/10 wartości cmc roztworu wodnego S-10 i około połowę wartości cmc STS. Już niewielki udział jednego z surfaktantów (w ilości $\alpha = 0,05$) znacznie obniża cmc roztworu mieszaniny. Wyniki te dowodzą występowania efektu synergicznego w tworzeniu mieszanych micel.



Rys. 33. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z STS od ułamka molowego STS (α_{STS}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clint'a

Dla potwierdzenia tego efektu wyznaczono skład micel (X_{STS}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{STS}) i parametry oddziaływań między cząsteczkami (β^M). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach STS + S-10: skład mieszanych micel (X_{STS}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{STS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{STS}	β^M	f_{STS}	f_{S-10}	$X_{LL,STS}$	β_{LL}^M	$f_{LL,STS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,42	-7,12	0,09	0,29	0,42	-6,71	0,11	0,30
0,1	0,46	-7,51	0,11	0,21	0,47	-8,09	0,10	0,17
0,3	0,53	-7,33	0,20	0,13	0,54	-7,66	0,20	0,11
0,5	0,58	-6,98	0,29	0,10	0,58	-7,65	0,27	0,07
0,7	0,63	-6,70	0,40	0,07	0,63	-7,15	0,38	0,06
0,9	0,70	-7,00	0,53	0,03	0,71	-6,87	0,57	0,03
0,95	0,76	-6,01	0,72	0,03	0,76	-6,67	0,67	0,02
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 1,38$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 1,61$$

Z danych zawartych w tabeli 19 wynika, że analogicznie jak w przypadku poprzednio opisanych mieszanin również dla układu S-10 z STS skład micel różni się od składu roztworu. W przypadkach, gdy α_{STS} znajduje się w przedziale od 0,05 do 0,5 mieszane micelle zawierają więcej składnika anionowego niż roztwór. Przykładowo, gdy $\alpha_{STS} = 0,3$ to X_{STS} równy jest 0,53 dla granicy faz p/w. Przy wzroście zawartości STS w roztworze powyżej $\alpha_{STS} = 0,7$ udział surfaktantu jonowego w mieszanej miceli jest niższy niż w roztworze. I tak np. dla granicy faz o/w przy $\alpha_{STS} = 0,9$ X_{STS} wynosi 0,71. Skład mieszanych micel w obu układach (p/w i o/w) jest niemal identyczny.

Wyznaczone na podstawie równań Rubingh'a parametry oddziaływań w mieszanych micelach zawierają się w przedziałach od -7,51 do -6,01 oraz od -8,09 do -6,67 odpowiednio

dla układu p/w oraz o/w. Ich ujemna wartość świadczy o występowaniu oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach. Z kolei wartości wyrażen $|\ln(C_1^M/C_2^M)|$ są niższe niż $|\beta^M|$, a wartości $|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)|$ są niższe niż $|\beta_{LL}^M|$, co ostatecznie dowodzi, że **synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie STS w roztworach mieszanin z S-10.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

Wartości napięć osiąganych w punkcie cmc oraz parametrów pC_{20} i pC_{30} odczytanych z izoterm napięć zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z STS oraz pojedynczych składników w układach p/w i o/w

α_{STS}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	31,18	4,22	6,83	3,90
0,1	32,58	4,24	8,18	4,00
0,3	34,96	4,26	8,76	4,04
0,5	36,44	4,23	8,68	4,06
0,7	36,41	4,20	8,57	4,18
0,9	36,60	4,08	8,15	4,05
0,95	35,55	4,06	7,27	4,03
1	33,72	3,22	10,69	3,16

Jak widać z tabeli 20 wartości σ_{cmc} dla większości mieszanin ($\alpha_{STS} = 0,3 - 0,95$) są wyższe niż wartości napięć powierzchniowych osiąganych w punkcie cmc przez pojedyncze składniki ($\gamma_{cmc,S-10}$, $\gamma_{cmc,STS}$), co oznacza **brak synergizmu, a wręcz antagonizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego**. Z kolei wartości γ_{cmc} wszystkich mieszanin mieszczą się pomiędzy napięciami międzyfazowymi osiąganymi w punkcie cmc pojedynczych składników, co **wyklucza występowanie efektów synergistycznych jak i antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego**.

Z kolei wartości parametru pC_{20} i pC_{30} w przypadku większości mieszanin są wyższe niż dla pojedynczych składników, co może oznaczać **synergizm w skuteczności obniżania napięć na powierzchniach międzyfazowych przez mieszaniny surfaktantów**. Wyjątek stanowią mieszaniny o składzie $\alpha_{STS} = 0,9$ i $0,95$, dla których pC_{20} ma wartości pośrednie pomiędzy pC_{20} dla pojedynczych składników.

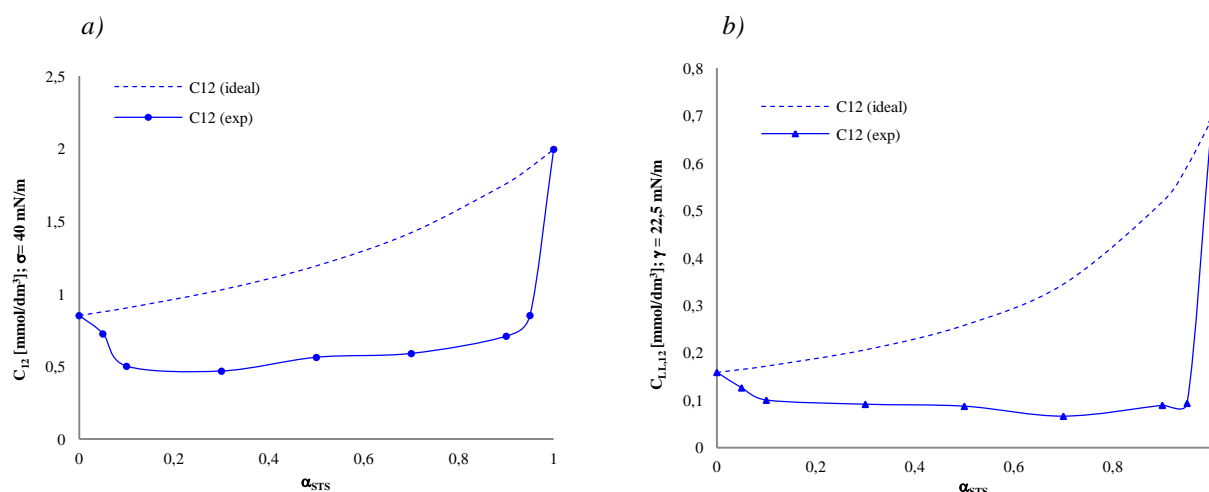
W tabeli 21 zestawiono wartości parametrów oddziaływań w tworzeniu mieszanej monowarstwy (β^σ , β_{LL}^σ), jej skład (X_{CSDS}^σ , $X_{LL,CSDS}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie (f_{STS} , f_{S-10}) dla obu układów. Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów, zarówno dla granicy faz p/w jak i o/w znajduje się na rysunku 34.

Tabela 21. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{STS}^σ), ($X_{LL,STS}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{STS} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{STS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{STS}^σ	β^σ	f_{STS}	f_{S-10}	$X_{LL,STS}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,STS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,14	-2,81	0,13	0,94	0,16	-4,08	0,06	0,90
0,1	0,27	-4,44	0,09	0,73	0,24	-4,91	0,06	0,75
0,3	0,36	-3,96	0,20	0,60	0,33	-4,71	0,12	0,60
0,5	0,42	-3,22	0,34	0,57	0,40	-5,03	0,16	0,46
0,7	0,50	-3,52	0,41	0,42	0,46	-6,75	0,14	0,23
0,9	0,61	-4,19	0,56	0,21	0,54	-7,24	0,22	0,12
0,95	0,66	-4,34	0,61	0,15	0,57	-8,17	0,22	0,07
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 0,85$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 1,47$$



Rys. 34. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego STS (α_{STS}) w roztworach mieszanin z S-10

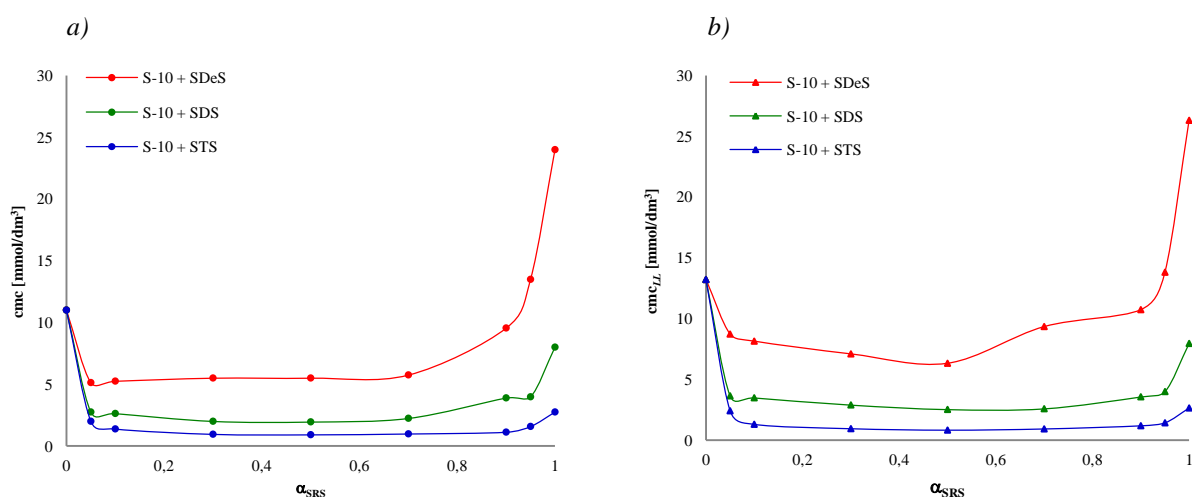
Z wykresów przedstawionych na rysunku 34 wynika, że zarówno dla układu p/w jak i o/w wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ są niższe niż wartości obliczone przy założeniu braku oddziaływań między surfaktantami. Skład mieszanej monowarstwy (X_{STS}^σ , $X_{LL,STS}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności (dla granicy faz p/w oraz o/w) wzrastają wraz ze wzrostem zawartości STS w roztworze. Skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworu i po przekroczeniu $\alpha_{STS} = 0,5$ mieszana monowarstwa jest uboższa w związek anionowy niż roztwór. Wartości parametrów oddziaływań w mieszanych monowarstwach (β^σ) oraz (β_{LL}^σ) są ujemne i zawierają się w przedziałach od -2,81 do -4,44 oraz od -4,08 do -8,17, odpowiednio dla układów p/w i o/w. Ponadto, wartości wyrażeń $\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right|$ i $\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right|$ są niższe niż wartości $\left| \beta^\sigma \right|$ i $\left| \beta_{LL}^\sigma \right|$, co ostatecznie potwierdza występowanie **efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego** w całym zakresie α_{STS} w roztworach mieszanin z S-10, przy czym efekty te są silniejsze w układzie o/w.

7.1.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego siarczanów alkilosodowych (SRS) na efekty synergistyczne w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini (S-10)

W rozdziale tym porównano efekty synergistyczne obserwowane dla mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z siarczanami alkilosodowymi o długości łańcucha alkilowego od R_{10} do R_{14} . Porównanie przeprowadzono w oparciu o wyniki przedstawione w rozdziałach 7.1.1 – 7.1.3.

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel

Na rysunku 35 przedstawiono zależności wartości cmc osiągniętych przez mieszaniny surfaktantów od ułamka molowego surfaktantu jonowego w roztworze (α_{SRS}) dla obu układów p/w i o/w. Tak jak już to wcześniej stwierdzono wszystkie mieszaniny osiągały niższe wartości cmc niż wchodzące w ich skład pojedyncze surfaktanty.



Rys. 35. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z siarczanami alkilosodowymi (SRS) w funkcji ułamków molowych SRS (α_{SRS}) w roztworze; układy p/w (a) i o/w (b)

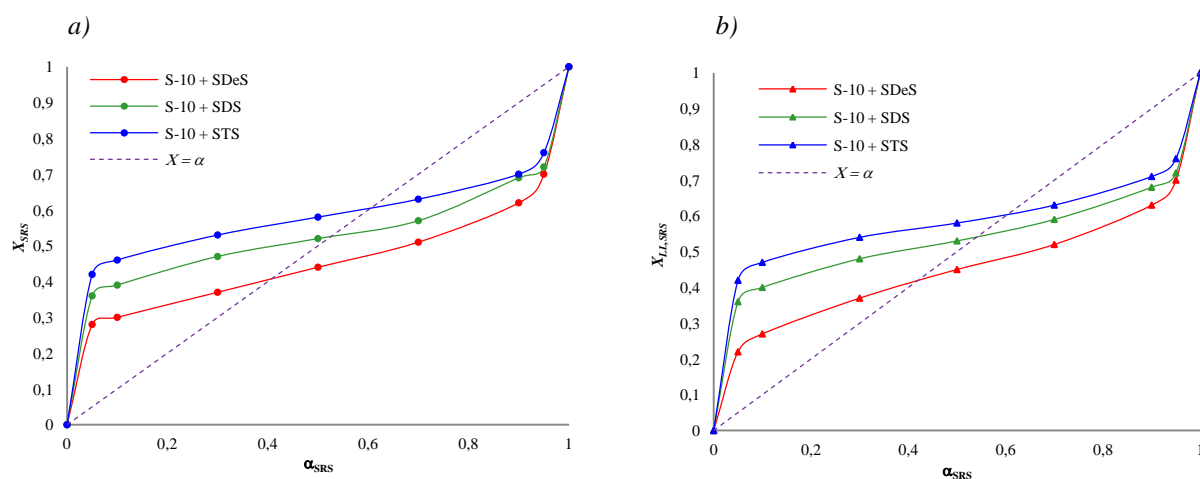
Przebieg zależności cmc mieszanin w funkcji ich składu (α_{SRS}) jest podobny w przypadku wszystkich mieszanin dla obu rozpatrywanych układów. Na wykresach można zaobserwować niewielkie minimum przy równomolowym składzie mieszanin ($\alpha_{SRS} = 0,5$).

Wartości cmc mieszanin są tym niższe im niższa jest wartość cmc anionowego składnika mieszaniny, a ta zależy od długości łańcucha alkilowego i jest najniższa dla STS (2,75 mmol/dm³), a najwyższa dla SDeS (23,99 mmol/dm³). Najniższa wartość cmc w przypadku mieszaniny S-10 z STS, wynosi 0,91 mmol/dm³ (w stosunku do STS nastąpiło obniżenie wartości cmc o około 67%), w przypadku mieszanin z SDS 1,95 mmol/dm³ (w stosunku do SDS nastąpiło obniżenie wartości cmc o około 76%) natomiast w przypadku mieszaniny z SDeS aż 5,13 mmol/dm³ (w stosunku do SDeS nastąpiło obniżenie wartości cmc o około 79%).

Tak więc obniżenie wartości cmc mieszanin w stosunku do cmc składnika anionowego jest tym większe im wyższa jest wartość cmc surfaktantu anionowego, a więc im krótszy jest łańcuch alkilowy w jego cząsteczce. Identyczną zależność zaobserwowano dla układu dodekan/woda.

Natomiast stosunek wartości cmc wyznaczonego na podstawie równania Clint'a do wartości eksperymentalnych był najwyższy w przypadku mieszanin z siarczanami dodecylovym (SDS) i tetradecylovym (STS). Średni stosunek wartości cmc_{ideal}/cmc (wyznaczony z rysunków 26, 29 i 32) wynosił dla tych układów 3,67 oraz 4,28 (dla mieszanin S-10 z SDeS wynosił on 2,37), co dowodzi, że w przypadku tych mieszanin obniżenie cmc w stosunku do wartości teoretycznych było wyższe i znalazło to również odzwierciedlenie w wartościach parametru β^M , których średnie wartości bezwzględne były najwyższe w przypadku obu wspomnianych mieszanin (Tab. 22). Zależności te były zbliżone dla obu układów p/w i o/w, przy czym dla układu o/w średni stosunek wartości cmc_{ideal}/cmc wynosił 2,07, 3,25 i 4,76 odpowiednio dla mieszanin S-10 z SDeS, SDS oraz STS.

Na rysunku 36 przedstawiono zależność składu mieszanych micel od składu roztworów wodnych mieszanin S-10 z SRS.



Rys. 36. Zależność ułamka molowego SRS w mieszanej miceli (X_{SRS} , $X_{LL,SRS}$) od ułamka molowego SRS w roztworach mieszanin (α_{SRS}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Z przedstawionych powyżej wykresów wynika, że skład micel różni się od składu roztworu w całym zakresie ułamków molowych SRS w roztworach. Tylko w przypadku mieszaniny S-10 z SDS o wartościach $\alpha_{SDS} = 0,5$, skład mieszanych micel jest niemal taki sam jak roztworu ($X_{SDS} = 0,52$ i $X_{LL,SDS} = 0,53$). W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu anionowego rośnie też udział tego surfaktantu w mieszanej miceli. Przy takich samych wartościach α_{SRS} mieszane micidele są bogatsze w składnik o dłuższym łańcuchu alkilowym w cząsteczce ($X_{STS} > X_{SDS} > X_{SDeS}$). Taka sama zależność obserwowana jest w przypadku układów o/w. Dla niewielkich udziałów molowych siarczanów alkilosodowych w roztworach mieszane micidele są znacznie bogatsze w surfaktant jonowy w porównaniu do roztworu (np. dla α_{SDS} równego 0,05 X_{SDS} wynosi 0,36). Wynika to z tego, że cząsteczki surfaktantu gemini ze względu na swoją budowę (rozgałęziony łańcuch

hydrofobowy) mają większą trudność z wbudowywaniem się w mieszane micelle w porównaniu do cząsteczek nierozgałęzionego jonowego surfaktantu [Zhou, 2003]. Trudność ta jest tym większa im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce siarczanu alkilosodowego. Po przekroczeniu pewnych wartości α_{SRS} mieszane micelle są uboższe w składnik jonowy w porównaniu do roztworu. Wartości α , przy których następuje ta zmiana odpowiadają sytuacji, w której skład micel jest taki sam jak skład roztworu, i są one tym wyższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy surfaktantów anionowych.

Efekty obserwowane podczas tworzenia mieszanych micel rozgałęzionego surfaktantu niejonowego z prostołańcuchowym surfaktantem jonowym związane są głównie z efektami sterycznymi.

Jak już wcześniej podkreślono, wszystkie przebadane mieszaniny spełniały oba warunki konieczne do zaistnienia synergizmu w tworzeniu mieszanych micel [Hua, 1982, 1988]:

- 1) wartość parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach była ujemna ($\beta^M, \beta_{LL}^M < 0$),
- 2) we wszystkich przypadkach spełniony został warunek: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$, gdzie C_1^M i C_2^M to odpowiednio *cmc* SRS i S-10.

W tabeli 22 zestawiono uśrednione wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) i mieszanych monowarstwach (β^σ i β_{LL}^σ) dla wszystkich mieszanin S-10 z SRS.

Tabela 22. Uśrednione wartości oraz zakres parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach oraz monowarstwach (β^M i β^σ) dla poszczególnych mieszanin S-10 z siarczanami alkilosodowymi (SRS) dla układów p/w i o/w

Mieszanina surfaktantów	układ	Parametr oddziaływań w mieszanej miceli β^M		$ \ln(C_1^M/C_2^M) $	Parametr oddziaływań w mieszanej monowarstwie β^σ		$ \ln(C_1^0/C_2^0) $
		β_{sr}^M	Zakres		β_{sr}^σ	zakres	
S-10 + SDeS	p/w	-4,52	(-6,27 ÷ -3,17)	0,78	-2,66	(-3,98 ÷ -1,48)	2,94
	o/w	-3,86	(-4,31 ÷ -3,11)	0,69	-1,44	(-1,56 ÷ -1,22)	4,23
S-10 + SDS	p/w	-6,12	(-7,50 ÷ -4,61)	0,32	-3,51	(-4,52 ÷ -2,91)	1,84
	o/w	-5,72	(-6,80 ÷ -5,27)	0,51	-3,31	(-3,77 ÷ -3,02)	2,58
S-10 + STS	p/w	-6,95	(-7,51 ÷ -6,01)	1,38	-3,78	(-4,44 ÷ -2,81)	0,85
	o/w	-7,26	(-8,09 ÷ -6,67)	1,61	-5,45	(-7,24 ÷ -4,08)	1,47

Na podstawie wartości β^M można stwierdzić, że im dłuższy łańcuch alkilowy surfaktantu anionowego tym silniejsze oddziaływania między tym surfaktantem a surfaktantem gemini, gdyż wartość bezwzględna współczynników oddziaływań w mieszanych micelach rośnie w szeregu: $|\beta_{S-10+SDeS}^M| < |\beta_{S-10+SDS}^M| < |\beta_{S-10+STS}^M|$.

Termodynamiczna ocena micelizacji

Dla zbadanych mieszanin S-10 z siarczanami alkilosodowymi na podstawie uzyskanych wyników obliczona została ponadto, na podstawie modelu Maedy [Maeda, 1995], energia tworzenia mieszanych micel. Model ten jest stosowany w odniesieniu do mieszanych układów jonowo-niejonowych o umiarkowanej sile jonowej.

Energia swobodna micelizacji czystego składnika mieszaniny wyraża się następującym wzorem [Shaw, 2000]:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln(cmc) \quad (19)$$

gdzie:

ΔG_{mic}^0 – energia swobodna micelizacji surfaktantu [kJ/kmol];
 R – stała gazowa [J/mol·K];
 T – temperatura [K];
 cmc – wartość cmc surfaktantu [mol/dm³].

Wzór na swobodną energię micelizacji wyznaczoną na podstawie modelu Maedy – ΔG_{Ma}^0 w funkcji ułamka molowego jonowego surfaktantu (X_1) w mieszanej miceli przedstawia równanie 20 [Maeda, 1995].

$$\Delta G_{Ma}^0 = RT(B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_1^2) \quad (20)$$

gdzie:

$$B_0 = \ln C_2^M \quad (21)$$

$$B_1 + B_2 = \ln(C_1^M / C_2^M) \quad (22)$$

$$B_2 = -\beta^M \quad (23)$$

$$B_1 = \ln(C_1^M / C_2^M) + \beta^M \quad (24)$$

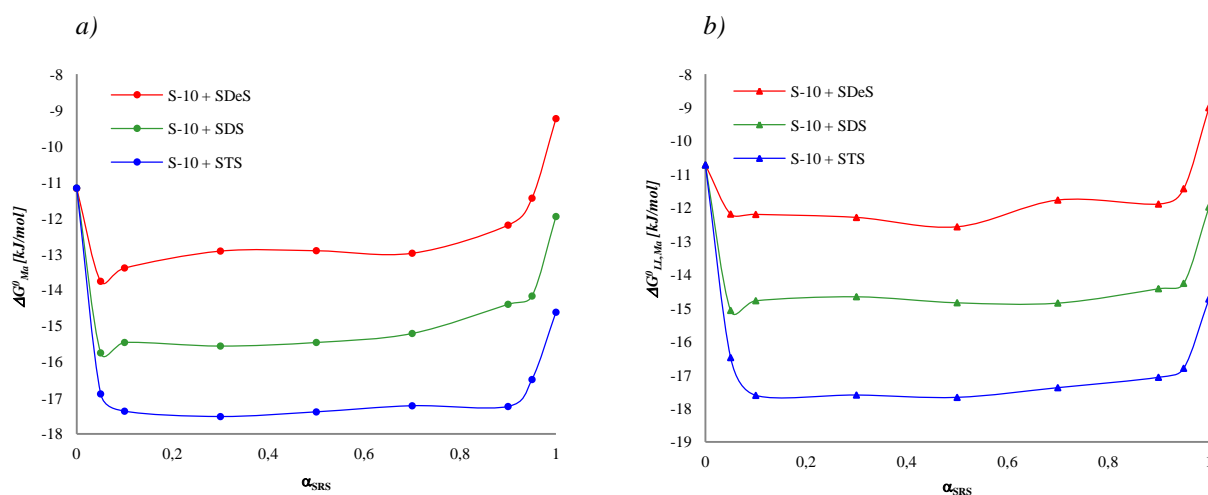
gdzie:

C_1^M – cmc jonowego surfaktantu;
 C_2^M – cmc niejonowego surfaktantu;
 β^M – parametr oddziaływań w mieszanej miceli.

Według Maedy współczynnik β^M wyznaczony na podstawie modelu Rubingha [Rubingh, 1979] odnosi się jedynie do oddziaływań między grupami hydrofilowymi, nie obejmuje natomiast oddziaływań między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów jonowego i niejonowego, zwłaszcza w przypadku różnic w długości ich cząsteczek. Maeda wyjaśnił, że niższe wartości cmc mieszanin jonowo/niejonowych w porównaniu z wartościami cmc pojedynczych składników, związane są ze zmniejszeniem odpychania między jonowymi grupami hydrofilowymi, spowodowanym obecnością składnika niejonowego w mieszanej miceli [Maeda, 1995; Ruiz, 1999]. W związku z tym, poza parametrem β^M Maeda

wprowadził kolejny parametr, B_1 , który związany jest ze zmianą swobodnej energii podczas podstawienia cząsteczki surfaktantu niejonowego w miceli niejonowej przez cząsteczkę surfaktantu jonowego (Rów. 24). Parametr B_2 związany jest bezpośrednio ze współczynnikiem oddziaływań w mieszanych micelach, wyznaczonym z równania Rubingha (Rów. 11), z kolei parametr B_0 w równaniu związany jest bezpośrednio z wartością cmc surfaktantu niejonowego (Rów. 21). Jeżeli surfaktanty w mieszaninie różnią się długościami łańcuchów hydrofobowych to oddziaływania między tymi łańcuchami będą w głównej mierze stabilizować mieszaną micelę. W przypadku surfaktantów o tej samej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce ważniejszą rolę będą pełniły oddziaływania między grupami hydrofilowymi surfaktantów niż między łańcuchami alkilowymi.

Wykresy zależności zmiany energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (dla układu p/w (ΔG_{Ma}^0) oraz o/w ($\Delta G_{LL,Ma}^0$)) wyznaczone na podstawie modelu Maedy od składu roztworów badanych mieszanin S-10 z SRS przedstawione zostały na rysunku 37.



Rys. 37. Zależność energii swobodnej tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL,Ma}^0$ od ułamka molowego SRS w roztworach mieszanin (α_{SRS}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

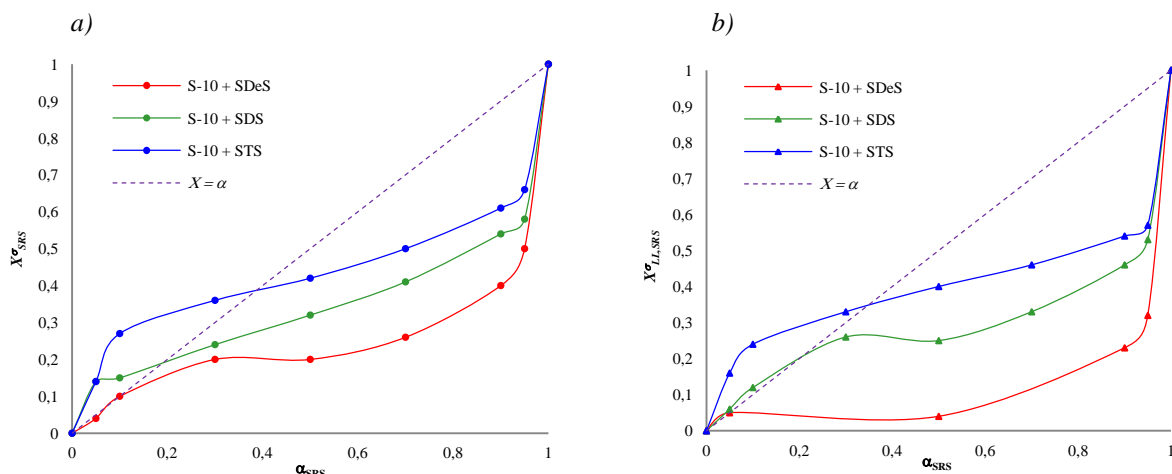
Z przedstawionych na rysunku 37 wykresów wynika, że tworzenie mieszanych micel zachodzi łatwiej niż tworzenie micel przez pojedyncze składniki mieszaniny, gdyż bezwzględne wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel są znacznie wyższe niż tworzenia micel pojedynczych składników. Najwyższe bezwzględne wartości ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL,Ma}^0$ uzyskano w przypadku układu S-10 z siarczanem o najdłuższym łańcuchu alkilowym w cząsteczce – STS (ΔG_{Ma}^0 zawierają się w granicach od -17,52 do -16,49 kJ/mol, dla układu o/w wartości te są zbliżone). Wynika to między innymi z faktu, że wartości bezwzględne energii swobodnej tworzenia micel w roztworach samych siarczanów alkilowych są tym wyższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy, wartości ΔG_{Ma}^0 wynoszą -9,24 kJ/mol, -11,96 kJ/mol oraz -14,62 kJ/mol odpowiednio dla SDeS, SDS i STS.

Zgodnie z modelem Maedy w przypadku ujemnych wartości parametru B_1 mieszane micelle w głównej mierze stabilizowane są przez oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów, a im większe różnice w długości i budowie łańcuchów hydrofobowych surfaktantów tworzących mieszaninę tym silniejsze oddziaływania między

tymi związkami i w konsekwencji wyższe bezwzględne wartości energii tworzenia mieszanych micel. W przypadku analizowanych mieszanin największe różnice w długości łańcuchów występuje w układzie S-10 i STS. Mimo że surfaktant gemini ma budowę rozgałęzioną, to w najdłuższym prostoliniowym fragmencie cząsteczki posiada on 10 atomów węgla, STS posiada z kolei 14-węglowy łańcuch alkilowy. W przypadku układu z SDS różnica ta wynosi 2 atomy węgla, natomiast w układzie z SDeS długości łańcuchów alkilowych obu surfaktantów są te same. Niezbędne do wyznaczenia swobodnej energii micelizacji ΔG_{Ma}^0 wartości parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 dla poszczególnych mieszanin zestawiono w załączniku 2.

Synergizm w skuteczności obniżania napięć

Na rysunku 38 przedstawione zostały wykresy zależności składu mieszanych monowarstw od składu roztworów mieszanin. Skład monowarstw wyznaczono za pomocą równań Rosena, dla stężeń C_{I2} i $C_{LL,I2}$ (gdzie C_{I2} to stężenie, przy którym mieszanina surfaktantów obniża napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m oraz $C_{LL,I2}$, stężenie, przy którym mieszanina surfaktantów obniża napięcie międzyfazowe do 22,5 mN/m).



Rys. 38. Zależność ułamka molowego SRS w mieszanej monowarstwie (X_{SRS}^σ oraz $X_{LL,SRS}^\sigma$) od ułamka molowego SRS w roztworach mieszanin (α_{SRS}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

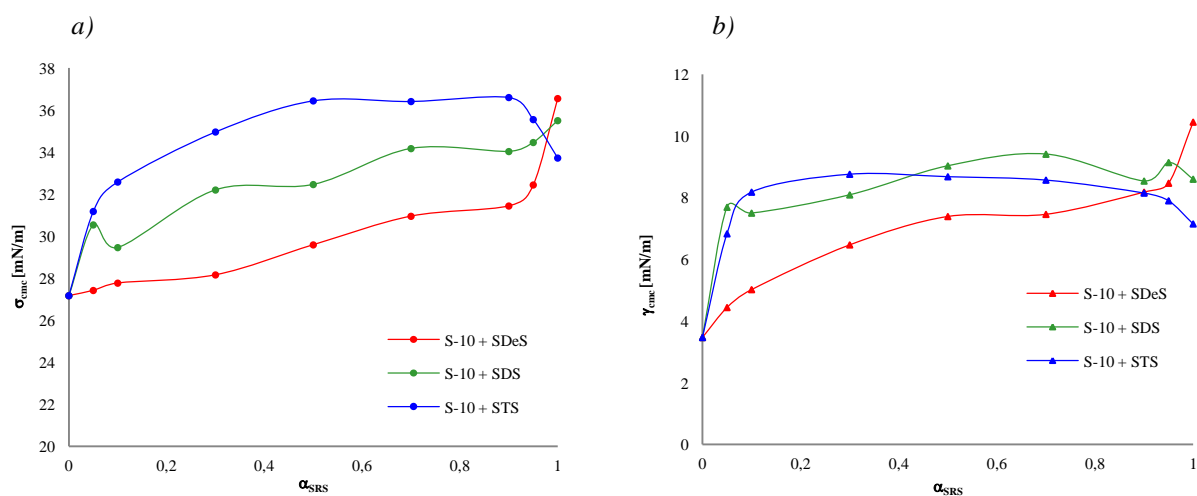
Z wykresów przedstawionych na rysunku 38 wyraźnie wynika, że przy danym udziale surfaktantów anionowych w mieszaninie mieszana monowarstwa, zawierająca w swym składzie cząsteczki STS jest bogatsza w składnik anionowy niż mieszaniny S-10 z SDeS i SDS. W przypadku mieszanin S-10 z STS roztwory o wartości $\alpha_{STS} < 0,38$ tworzą mieszaną monowarstwę bogatszą w składnik anionowy w porównaniu ze składem roztworu ($X_{STS}^\sigma > \alpha_{STS}$). Dla mieszaniny S-10 z SDS podobną zależność zaobserwować można w przypadku mieszanin o wartości $\alpha_{SDS} < 0,2$, natomiast w przypadku mieszaniny S-10 z SDeS przy $\alpha_{SDeS} < 0,1$, ale w tym przypadku wartości X^σ są tylko nieznacznie wyższe od wartości α .

Przy wartościach α wyższych niż wyżej wymienione, warstwy adsorpcyjne są znacznie bogatsze w składnik niejonowy (S-10) niż wynikałoby to ze składu roztworu. Podobne zależności zaobserwowano w układach o/w (Rys. 38b).

Z tabeli 22 wynika, że **wszystkie mieszaniny S-10 z SDS i STS spełniają oba warunki konieczne do zaistnienia synergizmu w skuteczności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych**, gdyż wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie (β^σ) były ujemne oraz spełniony został dodatkowy warunek, który wyrażony jest ogólnym wzorem: $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, gdzie C_1^0 i C_2^0 to odpowiednio stężenia SRS i S-10 przy danej wartości napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Z tabeli 22 wynika ponadto, że w obu układach (p/w i o/w) oddziaływania między surfaktantami w mieszanej monowarstwie maleją w szeregu S-10 + STS > S-10 + SDS > S-10 + SDeS. W przypadku mieszanin S-10 z SDeS oba te warunki spełnione zostały tylko dla niektórych ułamków molowych, w przypadku mieszanin o $\alpha_{SDeS} = 0,05, 0,1$ i $0,3$ dla układu p/w natomiast dla układu o/w tylko przy $\alpha_{SDeS} = 0,05$ (Tab. 15).

Synergizm w efektywności obniżania napięć

Wykresy zależności σ_{cmc} i γ_{cmc} od składu mieszanin S-10 z siarczanami alkilosodowymi przedstawiono na rysunku 39.



Rys. 39. Zależność napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) osiąganego w pobliżu cmc (σ_{cmc} , γ_{cmc}) od ułamka molowego SRS w roztworach mieszanin (α_{SRS})

Z wykresów na rysunku 39 widać, że dla większości mieszanin wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} zawierają się pomiędzy odpowiednimi wartościami dla poszczególnych surfaktantów, co świadczy o braku synergizmu. Jedynie w przypadku mieszanin S-10 z STS wartości zarówno σ_{cmc} jak i γ_{cmc} są wyższe niż osiągnęte przez pojedyncze składniki. Wartości napięć powierzchniowych jak i międzyfazowych mieszanin osiągniętych w pobliżu cmc są tym większe im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu anionowego. W przypadku pojedynczych surfaktantów jonowych wraz ze wzrostem długości łańcucha

alkilowego wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} maleją, z kolei w przypadku ich mieszanin z S-10 jest odwrotnie, gdyż najniższe wartości napięć występują w mieszaninach zawierających surfaktant o najkrótszym łańcuchu alkilowym. Przyczyną tej różnicy może być inne upakowanie cząsteczek surfaktantów na granicy faz w przypadku łańcuchów o jednakowej długości (pojedyncze surfaktanty SRS) niż upakowanie w przypadku mieszanin SRS z S-10, gdy te długości są różne.

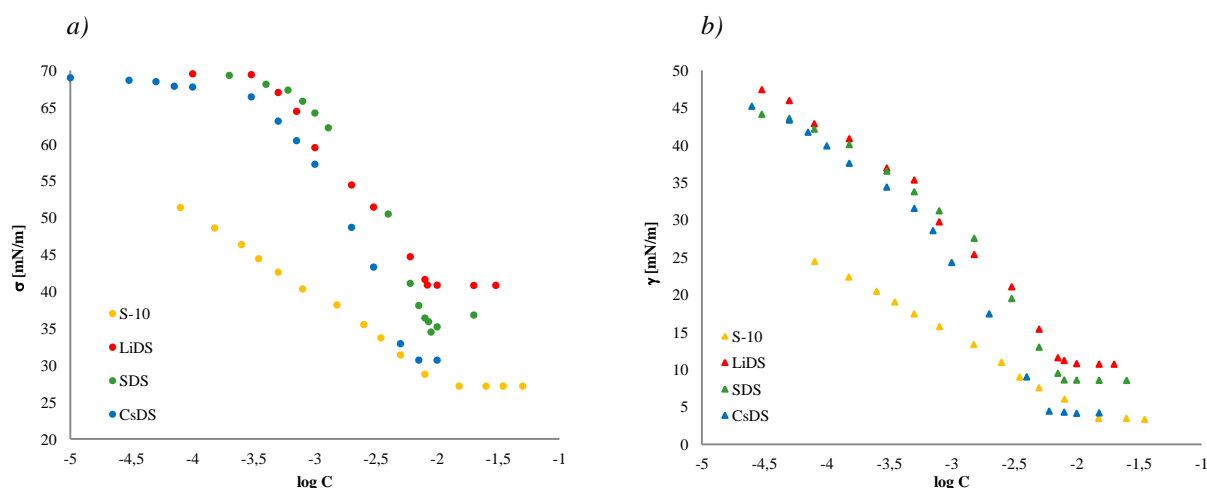
W przypadku wszystkich przebadanych mieszanin współczynniki oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach są większe niż współczynniki oddziaływań w mieszanych monowarstwach (Tab. 22), co **wyklucza występowanie synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego**, gdyż jeden z podstawowych warunków występowania tego typu synergizmu zakłada, że $|\beta^{\sigma}| > |\beta^M|$.

Zhou zaobserwował jednak odmienny niż w niniejszej pracy efekt w mieszaninach zawierających rozgałęziony polioksyetylenowany surfaktant niejonowy i prostoliniowy surfaktant anionowy. Z przeprowadzonych przez niego badań wynika, że w większości przypadków wartości współczynników oddziaływań w mieszanych monowarstwach miały wyższą wartość bezwzględną w porównaniu do współczynników oddziaływań w mieszanych micelach. Wyniki te uzasadnił większą trudnością we wbudowywaniu się rozgałęzionego surfaktantu w sferyczne lub cylindryczne micelle o zakrzywionej powierzchni w porównaniu z wbudowywaniem się w płaską powierzchnię międzyfazową [Zhou, 2003]. Związane to jest ze zmniejszeniem odpychania sterycznego w mieszanych micelach w porównaniu do micel pojedynczego składnika niejonowego. Jednakże część przebadanych przez niego mieszanin wykazywała silniejsze oddziaływania w mieszanych micelach niż w mieszanej monowarstwie, czego Zhou nie wyjaśnił.

7.2 Badanie właściwości fizykochemicznych mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z siarczanami dodecyłowymi o różnym kationie (MeDS)

W rozdziale 7.2 zawarte są wyniki badania procesów adsorpcji i micelizacji mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami anionowymi – siarczanami dodecyłowymi o różnym kationie – MeDS (gdzie Me – Li⁺ i Cs⁺). Wyniki badań mieszanin S-10 z siarczanem dodecylosodowym, które uwzględniono w podsumowaniu (Rozdz. 7.2.3) były wcześniej przedstawione w rozdziale 7.1.2.

Rysunek 40 przedstawia izotermę napięć roztworów wodnych pojedynczych siarczanów dodecyłowymi o różnym kationie oraz surfaktantu gemini.

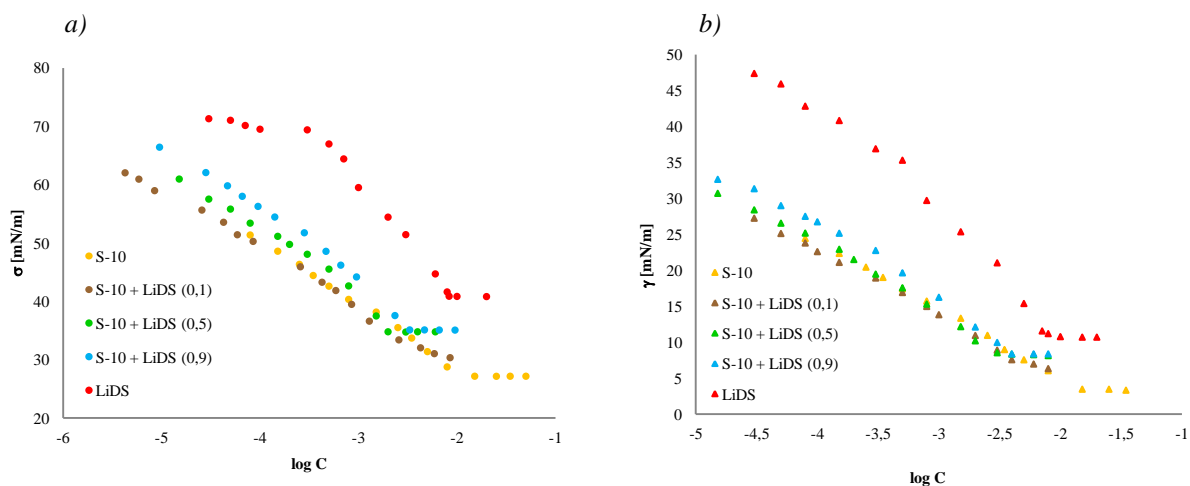


Rys. 40. Izotermę napięć powierzchniowych (a) i międzyfazowych (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu gemini S-10 i siarczanów dodecyłowymi o różnym kationie w cząsteczce MeDS

Z rysunku 40 widać, że charakter przebiegu izoterm dla surfaktantu gemini jest odmienny od przebiegu izoterm dla wszystkich siarczanów dodecyłowymi. Z kolei izotermę napięć poszczególnych siarczanów dodecyłowymi są dość zbliżone, a różnice uwidaczniają się głównie w najniższych wartościach napięć osiąganych w pobliżu cmc i są tym niższe im większy jest kation w cząsteczce surfaktantu ($\sigma_{cmcCsDS} < \sigma_{cmcSDS} < \sigma_{cmcLiDS}$) i analogicznie cmc_{LL} ($\gamma_{cmcLiDS} > \gamma_{cmcSDS} > \gamma_{cmcCsDS}$).

7.2.1 Mieszanina S-10 z LiDS

W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych mieszaniny S-10 z siarczanem dodecylolitytowym – LiDS. Na rysunku 41 znajdują się izotermę napięć powierzchniowych i międzyfazowych obu surfaktantów oraz ich mieszanin o wartościach $\alpha_{LiDS} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ (dla pozostałych mieszanin izotermę zamieszczono w załączniku 3).

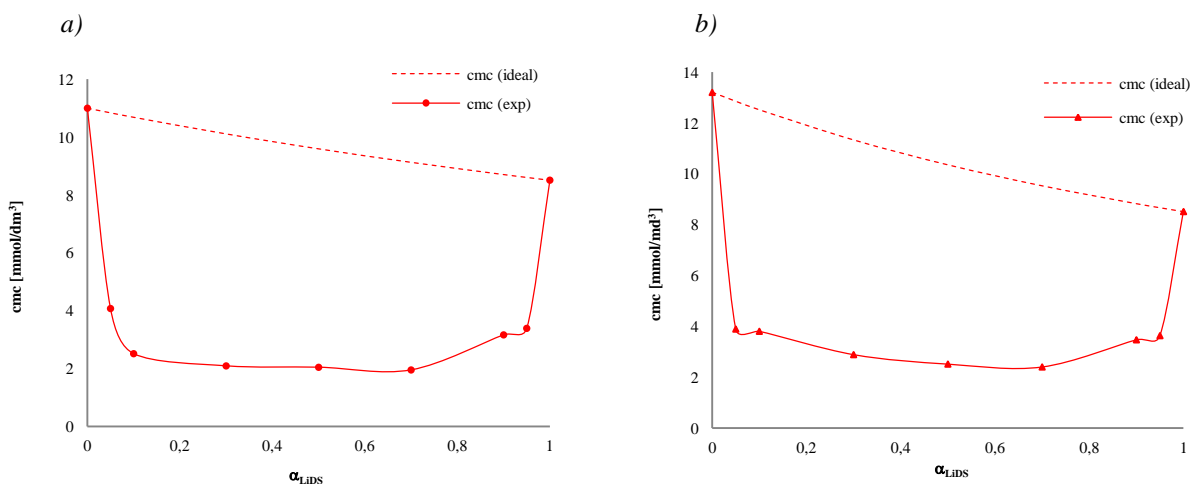


Rys. 41. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu LiDS oraz ich mieszanin; wartości α podano w nawiasach

Z rysunku 41 wynika, że izotermie napięć powierzchniowych i międzyfazowych dla roztworów mieszanin mają przebieg bardziej zbliżony do krzywych dla czystego surfaktantu gemini, nawet przy znacznej przewadze LiDS w mieszaninie, co świadczy o dominującej roli surfaktantu gemini w procesie adsorpcji mieszanin.

Mieszana micelizacja

Wykresy zależności wartości cmc i cmc_{LL} wodnych roztworów mieszanin S-10 i LiDS od składu roztworu zestawiono na rysunku 42.



Rys. 42. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z LiDS w funkcji ułamka molowego LiDS (α_{LiDS}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Z wykresów przedstawionych na rysunku 42 wynika, że teoretyczne wartości mieszanej cmc i cmc_{LL} wyznaczone z równania Clinty były znacznie wyższe niż wyniki uzyskane doświadczalnie, co świadczy o tym, że w mieszaninach niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantem anionowym LiDS występują silne oddziaływania

międzycząsteczkowe, związane z siłami przyciągania między grupami hydrofobowymi obu surfaktantów. Ponadto wartości cmc mieszanin (zawierające się w przedziale od 1,95 do 4,07 mmol/dm³ dla układu p/w oraz od 2,40 do 3,89 mmol/dm³ dla układu o/w) są znacznie niższe niż obu pojedynczych składników. W przypadku S-10 cmc wynosi 11,00 mmol/dm³, zaś w przypadku LiDS, 8,51 mmol/dm³, a więc są one pięciokrotnie i czterokrotnie wyższe niż cmc mieszanin.

W celu dokładniejszego opisu synergizmu w tworzeniu mieszanych micel wyznaczono na podstawie równań Rubingha wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami S-10 z LiDS w mieszanych micelach (β^M, β_{LL}^M), skład micel (X_{LiDS}) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w micelach. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach LiDS + S-10: skład mieszanych micel (X_{LiDS}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{LiDS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{LiDS}	β^M	f_{LiDS}	f_{S-10}	$X_{LL,LiDS}$	β_{LL}^M	$f_{LL,LiDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,33	-5,87	0,07	0,53	0,36	-6,60	0,06	0,43
0,1	0,39	-7,02	0,08	0,34	0,39	-5,75	0,12	0,42
0,3	0,47	-6,44	0,16	0,25	0,47	-5,53	0,22	0,29
0,5	0,52	-6,22	0,23	0,19	0,53	-5,73	0,28	0,20
0,7	0,56	-6,62	0,28	0,12	0,58	-6,09	0,34	0,13
0,9	0,66	-5,74	0,51	0,08	0,67	-5,60	0,55	0,08
0,95	0,69	-6,29	0,55	0,05	0,70	-6,23	0,58	0,05
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,26$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,44$$

Z przedstawionej powyżej tabeli wynika, że dla roztworów mieszanin w całym zakresie stężeń skład mieszanych micel (X_{LiDS}) różni się od składu roztworu (α_{LiDS}). Przy niewielkim udziale molowym surfaktantu anionowego w roztworze (α_{LiDS} od 0,05 do 0,3), mieszane micelle są znacznie bogatsze w anionowy składnik niż roztwór. I tak np. gdy ułamek molowy LiDS w roztworze wynosi 0,05 to w mieszanej miceli ułamek molowy LiDS wynosi aż 0,33, a więc prawie siedmiokrotnie więcej niż w roztworze. Przy wzroście zawartości LiDS w roztworze powyżej α_{LiDS} 0,5 udział surfaktantu jonowego w mieszanej miceli jest niższy niż w roztworze. Dla układów p/w i o/w wartości X_{LiDS} są zbliżone.

Parametry oddziaływań w mieszanych micelach wyznaczone dla obu układów mają wartości ujemne, zawierające się w przedziale od -7,07 do -5,74 oraz od -6,60 do -5,53 odpowiednio, dla układu p/w oraz o/w. Ich ujemne wartości dowodzą występowania silnych przyciągających oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów. Wszystkie przebadane mieszaniny spełniały także warunek dany nierównością $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$. Ponadto współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach są różne od 1, co dodatkowo potwierdza występowanie oddziaływań między tymi surfaktantami.

Reasumując można stwierdzić, że niezależnie od rozpatrywanego układu **wszystkie mieszaniny S-10 z LiDS wykazują efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

W tabeli 24 zestawiono wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz parametrów pC_{20} i pC_{30} dla roztworów wodnych mieszanin oraz pojedynczych składników.

Tabela 24. Wartości γ_{cmc} , σ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin LiDS + S-10 oraz pojedynczych składników w układach p/w i o/w

α_{LiDS}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	27,83	4,19	8,10	3,74
0,1	32,04	4,25	7,57	3,90
0,3	33,46	4,21	8,66	3,86
0,5	34,79	3,91	8,54	3,81
0,7	34,19	3,94	8,47	3,75
0,9	35,11	3,68	8,38	3,56
0,95	35,37	3,47	8,87	3,38
1	40,08	2,52	10,78	2,61

Z tabeli 24 wynika, że różnice w wartościach napięć pojedynczych surfaktantów są bardzo duże, wartości napięć mieszanin są pośrednie między wartościami σ_{cmc} i γ_{cmc} pojedynczych składników i rosną wraz ze wzrostem udziału molowego LiDS w mieszaninach, co oznacza **brak występowania efektów synergistycznych jak i antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego.** Także wartości parametrów pC_{20} i pC_{30} większości mieszanin są pośrednie pomiędzy wartościami pC_{20} i pC_{30} surfaktantu gemini i surfaktantu anionowego. Jednakże w przypadku mieszanin o niskim udziale molowym LiDS w roztworze są one wyższe niż dla obu pojedynczych surfaktantów, co oznacza występowanie efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięcia, przy czym efekty te są nieco silniejsze w przypadku układu p/w.

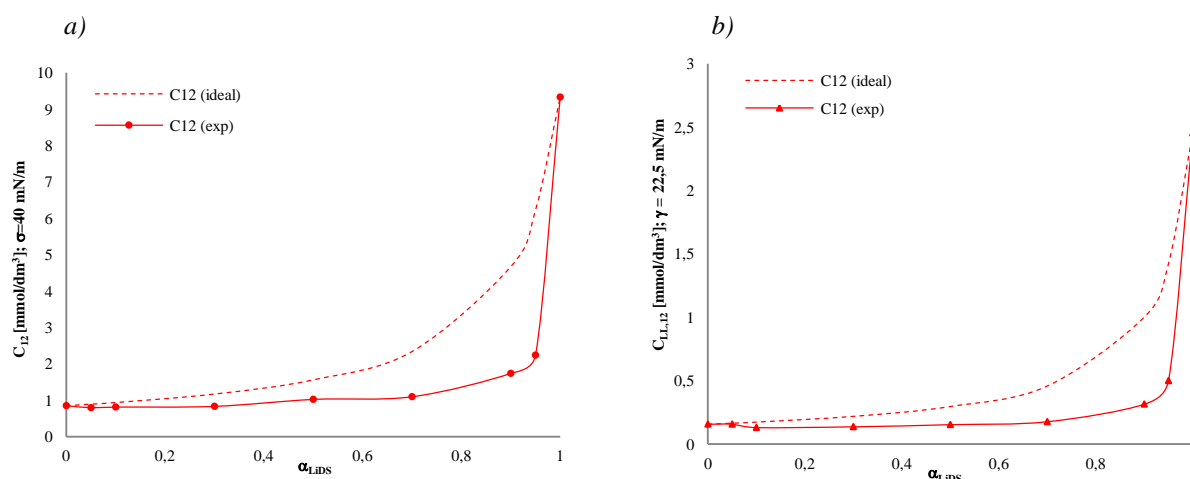
Z wykresów izoterm napięć w układzie powietrze/woda odczytane zostały wartości stężeń, przy których wartość napięcia powierzchniowego wynosiła 40 mN/m (C_{12}), z kolei dla układu dodekan/woda odczytano wartości stężeń, przy których napięcie międzyfazowe γ wynosiło 22,5 mN/m ($C_{LL,12}$). Wartości te pozwoliły na wyznaczenie przy pomocy równań Rosena parametrów oddziaływań w tworzeniu mieszanej monowarstwy dla obu układów (β^σ) oraz jej składu (X_{LiDS}^σ). Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 25. Na rysunku 43 przedstawiono natomiast zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów dla obu układów.

Tabela 25. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{LiDS}^σ), ($X_{LL,LiDS}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{LiDS} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{LiDS}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{LiDS}^σ	β^σ	f_{LiDS}	f_{S-10}	$X_{LL,LiDS}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,LiDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,09	-3,63	0,05	0,97	0,04	-2,73	0,08	0,99
0,1	0,11	-3,15	0,08	0,96	0,16	-4,73	0,03	0,89
0,3	0,21	-3,29	0,13	0,87	0,23	-4,40	0,07	0,79
0,5	0,26	-2,91	0,21	0,82	0,29	-4,40	0,11	0,69
0,7	0,37	-3,70	0,23	0,61	0,36	-4,84	0,14	0,53
0,9	0,48	-3,97	0,35	0,40	0,46	-4,71	0,25	0,37
0,95	0,54	-4,19	0,42	0,29	0,52	-4,18	0,38	0,33
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 2,30$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 2,72$$



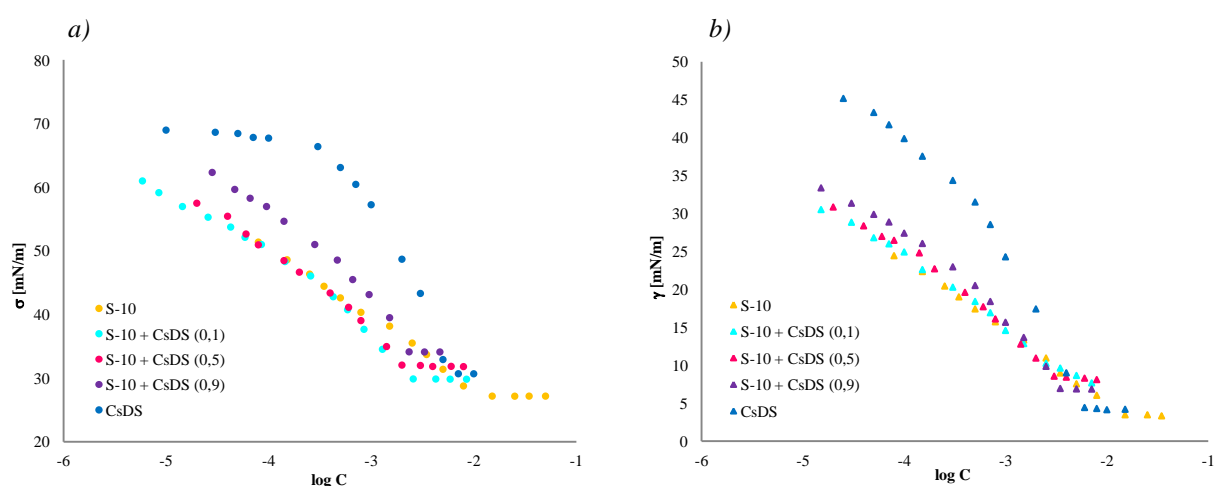
Rys. 43. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego LiDS (α_{LiDS}) w roztworach mieszanin z S-10

Z wykresów przedstawionych na rysunku 43 wynika, że wartości C_{12} i $C_{LL,12}$ są niższe od wartości teoretycznych (wyznaczonych na podstawie równania Clinty, w całym zakresie ułamka molowego LiDS w roztworze, przy czym w przypadku niskich wartości α_{LiDS} różnice te są bardzo małe. Ponadto zawartość surfaktantu anionowego w mieszanej monowarstwie zarówno dla układu p/w jak i o/w wzrasta wraz ze wzrostem jego zawartości w roztworze, a co za tym idzie, wzrastają też współczynniki aktywności LiDS w mieszanej monowarstwie, choć są one znacznie niższe niż współczynniki aktywności S-10 (Tab. 25). Wartości parametrów oddziaływań w mieszanych monowarstwach są ujemne i zawierają się w przedziałach od -2,91 do -4,19 (β^σ) dla układu p/w oraz od -2,72 do -5,27 dla układu o/w (β_{LL}^σ). Wszystkie mieszaniny w obu rozpatrywanych układach spełniały także dodatkowy warunek występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięć, gdyż w każdym przypadku $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$.

Podsumowując można stwierdzić, że **wszystkie rozpatrywane mieszaniny** w całym zakresie udziału LiDS w roztworach były **skuteczniejsze w obniżaniu napięć powierzchniowych i międzyfazowych niż roztwory wodne pojedynczych składników**.

7.2.2 Mieszanina S-10 z CsDS

Rozdział 7.2.2 zawiera wyniki badań mieszanin S-10 z CsDS. Rysunek 44 przedstawia izotermę napięć pojedynczych surfaktantów S-10 i CsDS oraz wybranych mieszanin o zmiennym udziale molowym CsDS w roztworze, wynoszącym $\alpha_{CsDS} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ (dla pozostałych mieszanin izotermę zamieszczono w załączniku 3).



Rys. 44. Izotermę napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu CsDS oraz ich mieszanin; w nawiasach podano wartości α

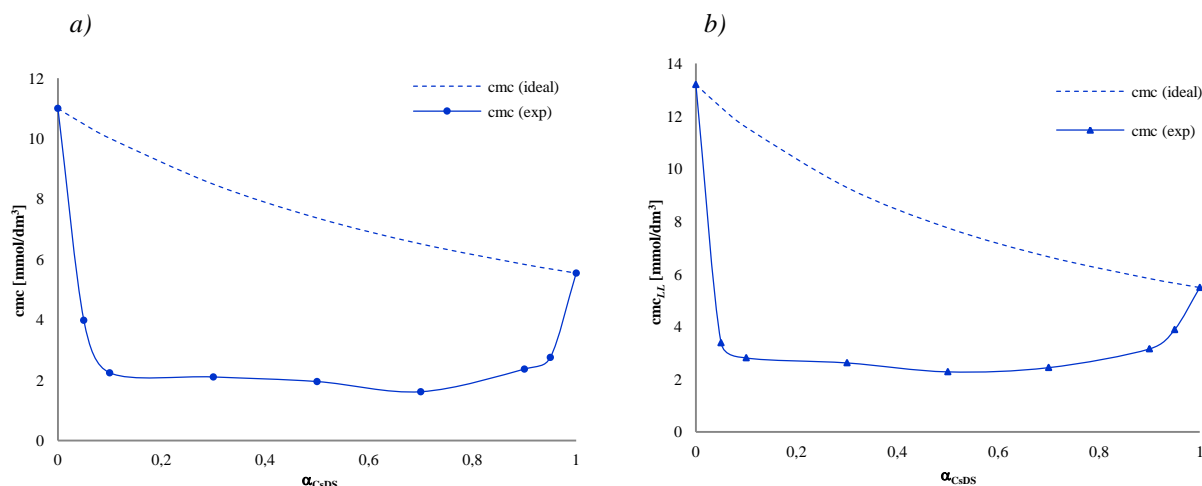
Podobnie jak w przypadku mieszanin S-10 z innymi siarczanami alkilowymi, również izotermę napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin S-10 z CsDS mają bardzo zbliżony przebieg do przebiegu izotermę napięcia surfaktantu niejonowego S-10, podczas gdy izoterma dla CsDS przebiega wyraźnie w sposób odmienny. Dotyczy to obu granic faz, zarówno p/w jak i o/w.

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} od składu mieszanin, a także wartości wyznaczone na podstawie równania Clinty przedstawiono na rysunku 45.

Wartości cmc pojedynczych składników mieszanin wynoszą $11,00 \text{ mmol/dm}^3$ dla S-10 i $5,54 \text{ mmol/dm}^3$ dla CsDS w układzie p/w oraz $13,20 \text{ mmol/dm}^3$ dla S-10 i $5,49 \text{ mmol/dm}^3$ dla CsDS w układzie o/w. Z wykresów zamieszczonych na rysunku 45 wynika, że wartości cmc wszystkich badanych mieszanin wyznaczone z izoterm napięć są zbliżone (nieco wyższe

w przypadku układu dodekan/woda), ale są znacznie niższe niż cmc pojedynczych składników. Niewielki dodatek surfaktantu jonowego ($\alpha_{CsDS} = 0,05$) obniża cmc surfaktantu gemini o około 2/3 i odwrotnie, niewielki dodatek składnika niejonowego ($\alpha_{S-10} = 0,05$) obniża cmc CsDS przeszło o połowę. Podobną zależność obserwować można dla układu o/w. Przy składzie mieszanin o wartości α_{CsDS} od 0,1 do 0,8 wartości cmc są zbliżone i wahają się od 1,8 do 2,0 mmol/dm³ dla układu p/w oraz od 2,5 do 3,0 mmol/dm³ dla układu o/w.



Rys. 45. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z CsDS w funkcji ułamka molowego CsDS (α_{CsDS}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clint'a

W tabeli 26 zebrano wartości parametrów oddziaływań cząsteczek surfaktantów w mieszanych micelach (β^M), zamieszczono też skład micel (X_{CsDS}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10}, f_{CsDS}) wyznaczone dla obu układów.

Tabela 26. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach CsDS + S-10: skład mieszanych micel (X_{CsDS}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{CsDS}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{CsDS}	β^M	f_{CsDS}	f_{S-10}	$X_{LL,CsDS}$	β_{LL}^M	$f_{LL,CsDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,35	-5,34	0,10	0,52	0,38	-6,50	0,08	0,39
0,1	0,42	-6,80	0,11	0,31	0,42	-6,25	0,12	0,33
0,3	0,49	-5,63	0,23	0,26	0,50	-5,05	0,29	0,28
0,5	0,55	-5,54	0,32	0,19	0,56	-5,14	0,37	0,20
0,7	0,59	-6,45	0,34	0,10	0,62	-4,90	0,50	0,15
0,9	0,69	-5,90	0,56	0,06	0,73	-4,59	0,71	0,09
0,95	0,73	-6,04	0,65	0,04	0,80	-4,12	0,84	0,07
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,68$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,88$$

Z tabeli 26 wynika, że w miarę wzrostu udziału CsDS w roztworze rośnie też udział CsDS w miceli. Skład mieszanych micel w obu układach jest niemal identyczny. W całym zakresie ułamków molowych α_{CsDS} w roztworach mieszanin skład micel różni się znacznie od składu roztworu. Podobnie jak w przypadku mieszanin S-10 z LiDS i SDS już przy

niewielkim udziale molowym surfaktantu anionowego w roztworze (α_{CsDS} od 0,05 do 0,3), mieszane micelle są znacznie bogatsze w składnik anionowy niż roztwór, natomiast przy wzroście jego udziału powyżej 0,5 udział CsDS w mieszanej miceli jest niższy niż w roztworze.

Wartości współczynników aktywności CsDS i S-10 w mieszanych micelach są niższe od 1 i zawierają się w przedziałach od 0,1 do 0,65 oraz od 0,04 do 0,52 odpowiednio dla CsDS i S-10 dla układu p/w, dla układu o/w wartości te wynoszą kolejno od 0,08 do 0,84 dla CsDS i od 0,07 do 0,39 dla S-10.

Mieszanki S-10 z CsDS spełniają oba warunki konieczne do występowania efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel, gdyż wyznaczone z równania Rubingh'a wartości parametrów oddziaływań β^M oraz β_{LL}^M są ujemne a także spełniają warunek $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$.

Dla mieszanin S-10 z CsDS synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym badanym zakresie składu roztworów.

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Zestawienie wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin oraz roztworów pojedynczych surfaktantów przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z CsDS oraz pojedynczych składników w układach p/w i o/w

α_{CsDS}	granica faz p/w		granica faz o/w	
	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	29,47	4,00	9,95	3,61
0,1	29,87	3,78	9,63	3,74
0,3	30,69	4,19	8,46	3,67
0,5	32,05	4,19	8,56	3,69
0,7	33,47	3,96	7,64	3,50
0,9	34,13	3,67	6,94	3,49
0,95	31,84	3,45	6,43	3,41
1	30,69	2,82	4,43	2,89

Jak widać z tabeli 27 wraz ze wzrostem udziału CsDS w mieszaninie wzrastają też wartości napięć powierzchniowych osiągniętych w pobliżu cmc , a mieszaniny o wartości $\alpha_{CsDS} = 0,5 \div 0,95$ osiągają wyższe wartości γ_{cmc} niż oba surfaktanty pojedynczo. Wartości napięć międzyfazowych w całym zakresie ułamka molowego CsDS w roztworze w punkcie cmc (γ_{cmc}) są wyższe niż wartości napięć dla czystych składników, co sugeruje występowanie **antagonizmu w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego**. Poza mieszaninami o składzie odpowiadającym $\alpha_{CsDS} = 0,3$ i $0,5$ wartości parametru pC_{20} są pośrednie między wartościami pC_{20} obu surfaktantów, z kolei wartości parametrów pC_{30} są pośrednie między

wartościami pC_{30} obu pojedynczych surfaktantów w całym zakresie składu mieszanin, co oznacza **brak efektów zarówno synergistycznych jak i antagonistycznych w odniesieniu do skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego**.

Tabela 28 zawiera wartości parametrów oddziaływań w mieszanej monowarstwie ($\beta^\sigma, \beta_{LL}^\sigma$), jej składu ($X_{CsDS}^\sigma, X_{LL,CsDS}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności obu surfaktantów w mieszanej monowarstwie dla obu układów.

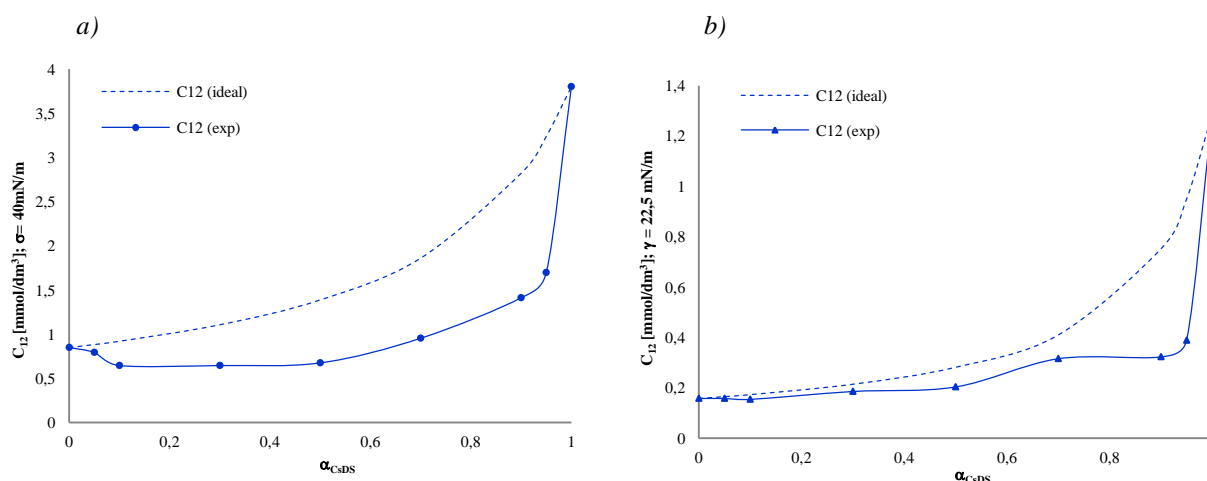
Tabela 28. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{CsDS}^σ), ($X_{LL,CsDS}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{CsDS} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{CsDS}	układ p/w				układ o/w			
	X_{CsDS}^σ	β^σ	f_{CsDS}	f_{S-10}	$X_{LL,CsDS}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,CsDS}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,09	-2,65	0,11	0,98	0,03	-1,68	0,21	0,99
0,1	0,20	-3,87	0,08	0,86	0,10	-2,54	0,13	0,98
0,3	0,29	-3,44	0,18	0,75	0,15	-1,67	0,30	0,97
0,5	0,37	-3,51	0,24	0,63	0,26	-2,13	0,31	0,87
0,7	0,43	-2,79	0,41	0,59	0,32	-1,30	0,54	0,88
0,9	0,57	-2,91	0,59	0,39	0,51	-3,37	0,44	0,42
0,95	0,64	-3,14	0,66	0,28	0,57	-3,79	0,50	0,29
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 1,49$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 2,09$$

Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów dla obu układów przedstawiono na rysunkach 46.



Rys. 46. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego CsDS (α_{CsDS}) w roztworach mieszanin z S-10

Jak widać z rysunku 46 w całym zakresie składu roztworów wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ są niższe niż wartości teoretyczne, zarówno w układzie p/w jak i o/w, przy czym różnica ta widoczna jest bardziej w przypadku układu p/w. Z tabeli 28 wynika, że wraz ze wzrostem udziału CsDS w roztworze rośnie jego zawartość w mieszanej monowarstwie ($X_{CsDS}^\sigma, X_{LL,CsDS}^\sigma$), a co za tym idzie także jego współczynniki aktywności (dla granicy faz p/w oraz o/w). Wartości parametrów oddziaływań w mieszanych monowarstwach zawierają się w

przedziałach od -2,65 do -3,87 dla układu p/w (β^σ) oraz od -1,30 do -3,79 dla układu o/w (β_{LL}^σ), co oznacza, że oddziaływania między surfaktantami w mieszanej monowarstwie na granicy faz powietrze/woda są silniejsze niż na granicy faz dodekan/woda. Ponadto, w układzie p/w wszystkie mieszaniny w całym zakresie składu spełniają dodatkowy warunek konieczny do występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięć dany nierównością $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$. Z kolei w przypadku układu o/w efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięć spełniają jedynie mieszaniny o składzie $\alpha_{CsDS} = 0,1, 0,5, 0,9$ i $0,95$ (Tab. 28).

7.2.3 Wpływ rodzaju kationu siarczanów dodecylowych na efekty synergistyczne

Napięcie powierzchniowe roztworów surfaktantów zależy głównie od liczby zaadsorbowanych cząsteczek surfaktantu, przypadających na jednostkę powierzchni. Im większa koncentracja cząsteczek surfaktantu na powierzchni tym większe obniżenie napięcia powierzchniowego. Z danych literaturowych wynika że, napięcia powierzchniowe wodnych roztworów dodecylosiarczanów litowców maleją w następującym szeregu: siarczan dodecylolitowy (LiDS) > siarczan dodecylosodowy (SDS) > siarczan dodecylocezoowy (CsDS) [Oh, 1993]. Interpretację tego zjawiska można oprzeć o różnice w wielkości promieni kationów (Tab. 29). Wprawdzie promień jonowy wzrasta od Li^+ (0,6 Å) przez Na^+ (0,95 Å) do Cs^+ (1,69 Å), jednakże promień tych jonów uwodnionych wzrasta w kierunku odwrotnym, od Cs^+ (3,89 Å) przez Na^+ (3,58 Å) do Li^+ (3,82 Å) (Tab. 29) [Israelachvilli, 1992; Cotton, 1983; Padney, 2003].

Tabela 29. Właściwości fizyczne różnych kationów dodecylosiarczanów [Israelachvilli, 1992; Cotton, 1983; Padney, 2003]

Jon	Promień jonowy (Å)	Promień uwodnionego jonu (Å)	Powierzchnia przypadająca na cząsteczkę
Li^+	0,60	3,82	61,00
Na^+	0,95	3,58	51,50
Cs^+	1,69	3,29	44,50

A zatem, w roztworach wodnych, dodatnio naładowany przeciwjon Cs^+ może się zbliżyć do ujemnie naładowanego centrum siarczanowego (DS^-) bardziej niż jon Li^+ . Tak więc, im mniejszy promień uwodnionego przeciwjonu tym większe są siły przyciągania między zaadsorbowanymi anionami surfaktantu i przeciwjonami. Skutkiem tego odpychanie elektrostatyczne (kulombowskie) między sąsiednimi jonami siarczanowymi w monowarstwie CsDS jest słabsze niż w monowarstwie LiDS. Prowadzi to do ciaśniejszego upakowania molekularnego i wyższego stężenia cząsteczek surfaktantu w zaadsorbowanej monowarstwie w przypadku CsDS niż w przypadku LiDS.

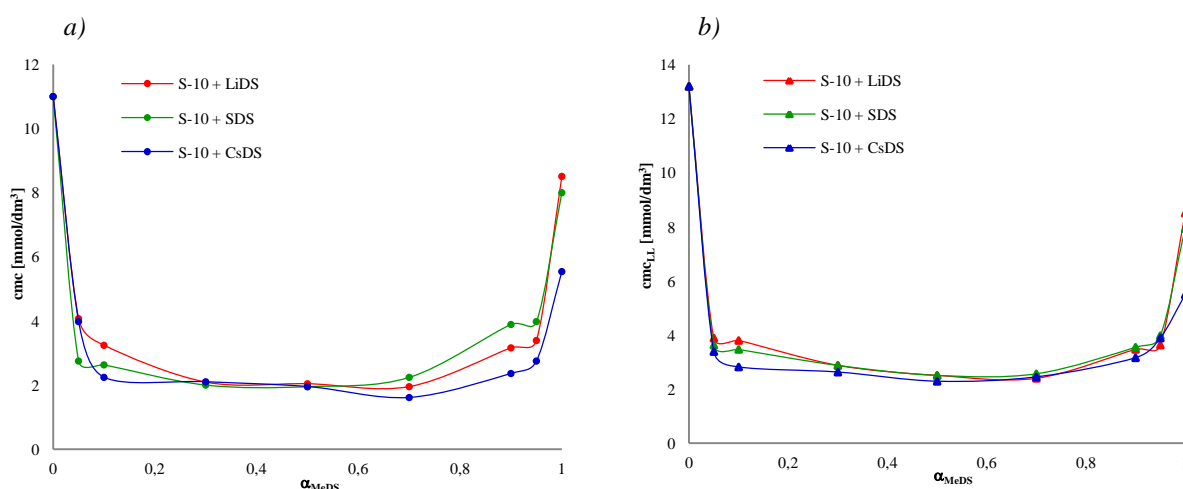
Z powyższych rozważań wynika, że wielkość uwodnionego promienia przeciwjonów znacząco wpływa na siły przyciągania między zaadsorbowanymi surfaktantami i w tym kontekście należy analizować wyniki, także dotyczące mieszanin surfaktantów.

W literaturze brak jest doniesień na temat mieszanin dodecylosiarczanów litowców z innymi surfaktantami. W niniejszym rozdziale przeanalizowano właściwości mieszanin S-10 z LiDS, SDS i CsDS, pod kątem wartości cmc oraz napięć powierzchniowych i międzyfazowych osiągniętych w punkcie cmc lub w jego pobliżu.

Porównano efekty synergistyczne mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z siarczanami dodecyłowymi o różnych przeciwjonach (MeDS gdzie Me = Li, Na, Cs). Mieszaniny S-10 z siarczanem dodecylopotasowym nie zostały przebadane, gdyż KDS nie tworzy micel w temperaturze pokojowej (25 °C), co związane jest z jego wysokim punktem Kraffta (≈ 30 °C) [Oh, 1993]. Porównanie przeprowadzono na podstawie wyników przedstawionych w rozdziałach 7.1.2, 7.2.1 i 7.2.2.

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel

Na rysunku 47 zaprezentowano zależności wartości cmc od ułamka molowego anionowych składników mieszanin (α_{MeDS}).

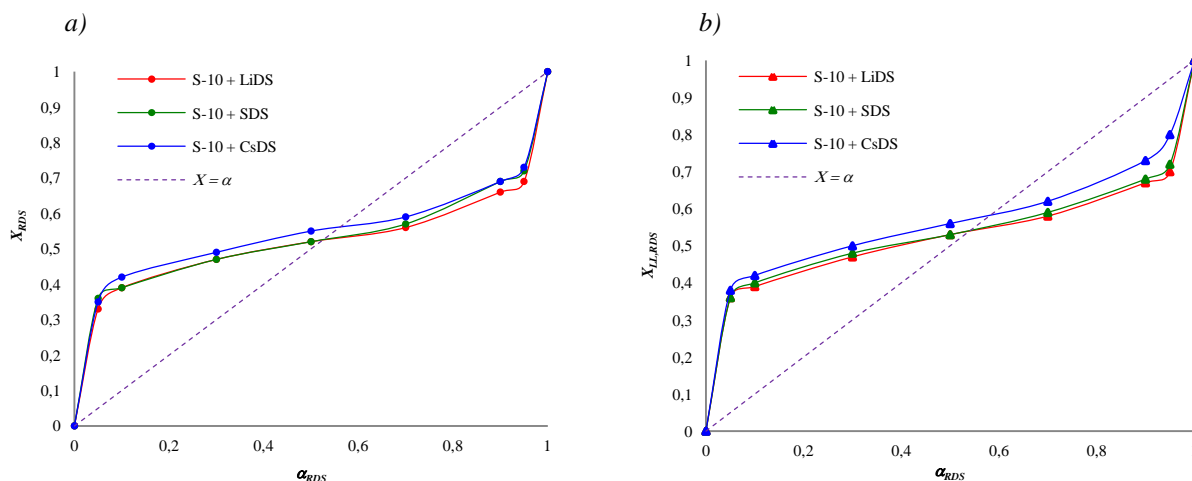


Rys. 47. Wykres wartości cmc mieszanin S-10 z siarczanami dodecyłowymi o różnym przeciwjonie (MeDS) w funkcji ułamków molowych MeDS (α_{MeDS}) w roztworze; układ p/w (a) i o/w (b)

Z rysunku 47 widać, że wykresy zmian wartości cmc dla wszystkich mieszanin są zbliżone i to zarówno w układzie p/w jak i o/w. W dotychczas opublikowanych pracach dotyczących roztworów dodecyłowych siarczanów metali I grupy układu okresowego, autorzy wykazali, że rodzaj kationu surfaktantów ma silny wpływ na wiele parametrów, między innymi na krytyczne stężenie micelizacji (cmc), micelarną katalizę, rozmiar micel oraz rozmiary kropli emulsji wodnego roztworu surfaktantu w heksadekanie [Oh, 1993; Mukerjee, 1967; Kim, 2001]. Na wartość cmc w roztworach wodnych ma wpływ stopień wiązania przeciwjonu z micelą. I tak Mukerjee wykazał, że wzrost wiązania kationów do

surfaktantów powoduje spadek cmc oraz wzrost liczby agregacji [Mukerjee, 1967]. Stopień związania przeciwjonu rośnie wraz ze wzrostem polaryzowalności i wartościowości przeciwjonu oraz maleje ze wzrostem jego promienia uwodnionego [Rosen, 2004]. W związku z tym w roztworach wodnych anionowych siarczanów dodecylovych cmc powinno maleć w szeregu: $Li^+ > Na^+ > Cs^+$. Wyznaczone w niniejszej pracy wartości cmc dla pojedynczych roztworów surfaktantów wynoszą 8,51, 8,00 oraz 5,54 mmol/dm³ odpowiednio dla LiDS, SDS oraz CsDS (wg badań Oh, 1994 odpowiednie wartości cmc mierzone metodą przewodnictwa właściwego wynoszą 8,92, 8,32 oraz 6,09 mmol/dm³). Tak więc jest to uzasadnieniem tego, że mieszaniny S-10 z CsDS osiągają najniższe wartości cmc , co może być skutkiem silniejszego wiązania przeciwjonów Cs^+ z mieszaną micelą w porównaniu do wiązania jonów Li^+ i Na^+ .

Na rysunku 48 przedstawiono zależność składu mieszanych micel od składu roztworów wodnych mieszanin dla obu granic faz.



Rys. 48. Zależność ułamka molowego MeDS w mieszanej miceli (X_{MeDS} , $X_{LL,MeDS}$) od ułamka molowego MeDS w roztworach mieszanin (α_{MeDS}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Z rysunku 48 wynika, że skład mieszanych micel jest niemal identyczny dla wszystkich mieszanin, zarówno w układzie p/w jak i o/w, chociaż mieszane micelle są nieznacznie bogatsze w CsDS niż w LiDS lub SDS, co również może być związane z mniejszym rozmiarem promienia hydratowanego jonu Cs^+ (Tab. 29). Zbliżony przebieg zależności X od α sugeruje jednak, że wielkość przeciwjonu nie ma znaczącego wpływu na skład mieszanych micel, a do stabilności mieszanej miceli jonowo-niejonowej zgodnie z teorią Maedy [Maeda, 1995] w głównej mierze przyczyniają się oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów. Również w teorii regularnego roztworu Rubingha, na podstawie której wyznaczano skład mieszanych micel zaniedbuje się wpływ przeciwjonów [Rubingh, 1979].

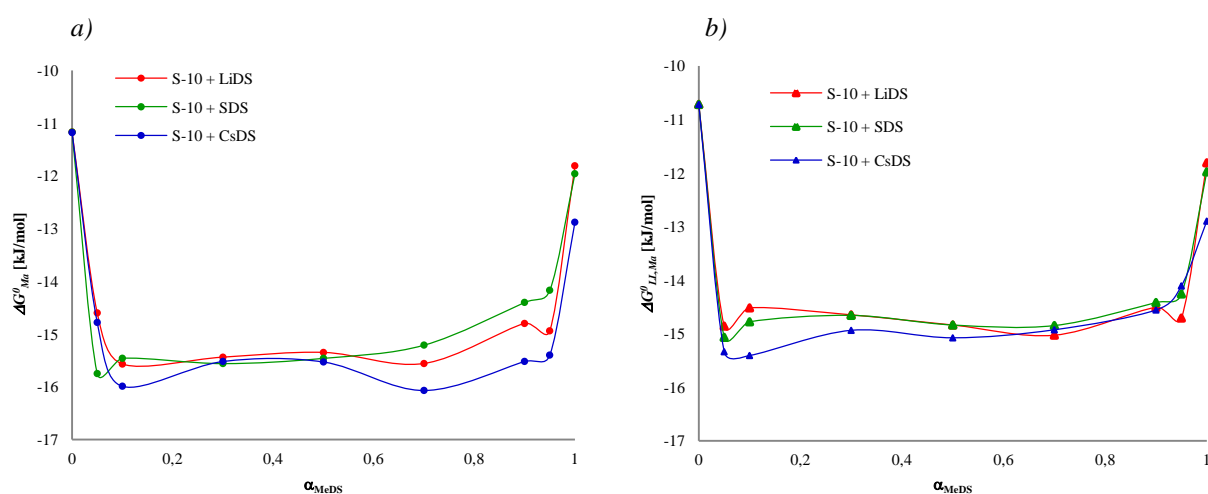
W tabeli 30 zestawiono uśrednione wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach β^M i β_{LL}^M (Tab. 16, 23, 26) i w mieszanych monowarstwach β^σ i β_{LL}^σ (tabele 18, 25, 28) dla wszystkich mieszanin S-10 z MeDS.

Tabela 30. Uśrednione wartości oraz zakres parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach oraz monowarstwach (β^M i β^σ) dla poszczególnych mieszanin S-10 z dodecylosiarczanami litowców (MeDS) w układach p/w i o/w

Mieszanka surfaktantów	układ	Parametr oddziaływań w mieszanej miceli β^M		$ \ln(C_1^M/C_2^M) $	Parametr oddziaływań w mieszanej monowarstwie β^σ		$ \ln(C_1^0/C_2^0) $
		β_{sr}^M	zakres		β_{sr}^σ	zakres	
S-10 + LiDS	p/w	-6,31	(-7,02 ÷ -5,74)	0,26	-3,55	(-4,19 ÷ -2,91)	2,30
	o/w	-5,93	(-6,60 ÷ -5,53)	0,44	-4,28	(-4,84 ÷ -2,73)	2,72
S-10 + SDS	p/w	-6,12	(-7,50 ÷ -4,61)	0,32	-3,51	(-4,52 ÷ -2,91)	1,84
	o/w	-5,72	(-6,80 ÷ -5,27)	0,51	-3,31	(-3,77 ÷ -3,02)	2,58
S-10 + CsDS	p/w	-5,96	(-6,80 ÷ -5,34)	0,68	-3,19	(-3,87 ÷ -2,65)	1,49
	o/w	-5,22	(-6,50 ÷ -4,12)	0,88	-2,35	(-3,79 ÷ -1,30)	2,09

Obecność niejonowego surfaktantu w micelach zmniejsza odpychanie między cząsteczkami surfaktantu jonowego w mieszanej miceli. Z powyższej tabeli wynika, że przyciąganie między surfaktantami w mieszanych micelach w obu układach maleją w szeregu (S-10 + LiDS) > (S-10 + SDS) > (S-10 + CsDS).

Dla wszystkich układów wyznaczona została także zmiana energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (dla układów p/w (ΔG_{Ma}^0) oraz o/w ($\Delta G_{LL,Ma}^0$)). Graficzną zależność ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL,Ma}^0$ od składu roztworów przedstawiono na rysunku 49.



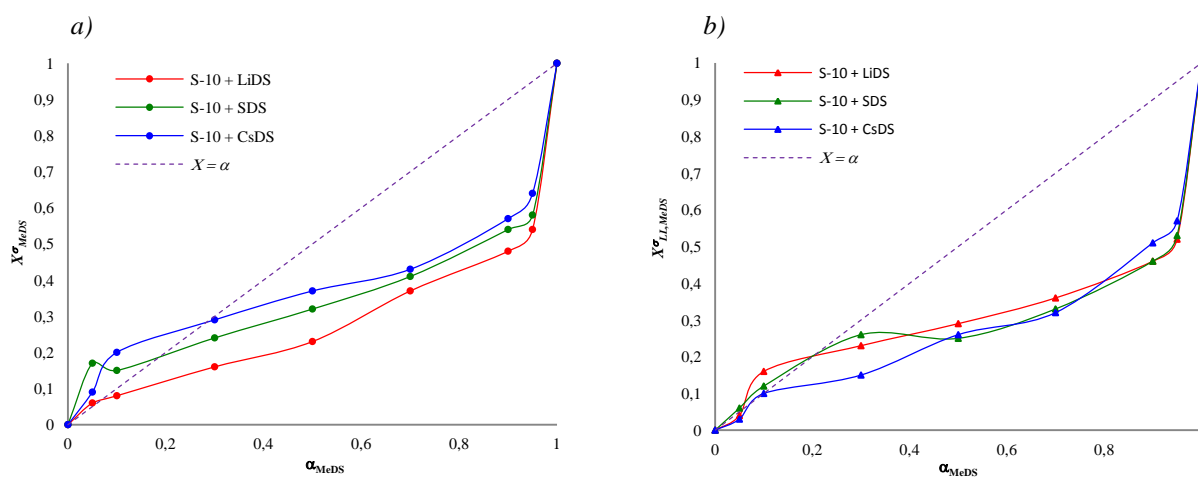
Rys. 49. Zależność energii swobodnej tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL,Ma}^0$ od ułamka molowego MeDS w roztworach mieszanin (α_{MeDS}); granica faz p/w (a) oraz o/w (b)

Zgodnie z modelem Maedy zmiana swobodnej energii micelizacji (dla układu p/w (ΔG_{Ma}^0) oraz o/w ($\Delta G_{LL,Ma}^0$)), która jest funkcją kwadratową ułamka molowego surfaktantu jonowego w mieszanej miceli, uzależniona jest od wartości parametru oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach. Z przedstawionych powyżej wykresów wynika, że **tworzenie mieszanych micel zachodzi łatwiej niż tworzenie micel pojedynczych surfaktantów**. Najwyższe bezwzględne wartości ΔG_{Ma}^0 , $\Delta G_{LL,Ma}^0$ wykazuje mieszanina S-10 z CsDS (ΔG_{Ma}^0 zawierają się w granicach od -14,78 do -16,07 kJ/mol, dla układu o/w wartości te są zbliżone), co oznacza, że z punktu widzenia energetycznego **proces tworzenia**

mieszanych micel S-10 z CsDS jest bardziej uprzywilejowany energetycznie niż tworzenie micel S-10 z LiDS (ΔG_{Ma}^0 zawierają się w granicach od -15,57 do -14,60 kJ/mol) i SDS (ΔG_{Ma}^0 zawierają się w przedziale od -14,17 do -15,75 kJ/mol). Jednak różnice między wartościami ΔG_{Ma}^0 i $\Delta G_{LL, Ma}^0$ dla poszczególnych mieszanin są niewielkie, co wynika z niewielkich różnic wartości cmc tych mieszanin. Wartości współczynników B_0 , B_1 oraz B_2 , niezbędne do wyznaczenia ΔG_{Ma}^0 zamieszczono w załączniku 4.

Synergizm w skuteczności obniżania napięć

Na rysunku 50 przedstawiono wykresy zależności składu mieszanych monowarstw wyznaczonych za pomocą równań Rosena przy założeniu danych wartości stężeń C_{12} (przy $\sigma = 40$ mN/m) oraz $C_{LL,12}$ (przy $\gamma = 22,5$ mN/m) od składu roztworów mieszanin.



Rys. 50. Zależność ułamka molowego MeDS w mieszanej monowarstwie (X_{MeDS}^σ oraz $X_{LL, MeDS}^\sigma$) od ułamka molowego MeDS w roztworach mieszanin (α_{MeDS}); granica faz p/w (a) oraz o/w (b)

Z wykresu przedstawionego na rysunku 50a wyraźnie wynika, że mieszana monowarstwa zawierająca w swym składzie cząsteczki CsDS jest bogatsza w składnik anionowy niż mieszaniny S-10 z LiDS i SDS. Związane jest to z upakowaniem cząsteczek surfaktantów na powierzchni swobodnej. Gęstość upakowania cząsteczek maleje bowiem wraz ze wzrostem promienia uwodnionego przeciwjonu w szeregu $Cs^+ < Na^+ < Li^+$. Tylko roztwory mieszanin o wartościach $\alpha_{MeDS} = 0,1$ tworzą mieszaną monowarstwę bogatszą w składnik anionowy w porównaniu do składu roztworu ($X_{MeDS}^\sigma > \alpha_{MeDS}$). Natomiast po przekroczeniu wartości $\alpha_{MeDS} = 0,1$ zawartość surfaktantów MDS w monowarstwach jest niższa niż ich zawartość w roztworze ($X_{MeDS}^\sigma < \alpha_{MeDS}$). Podobne zależności zaobserwować można dla układu o/w (Rys. 50b), choć różnice w składzie mieszanych monowarstw dla poszczególnych mieszanin są znacznie mniejsze niż w układzie p/w.

Porównując przebieg krzywych na rysunkach 48 i 50 można stwierdzić, że w przypadku wszystkich przebadanych mieszanin przy danych wartościach α , zawartość składników anionowych w mieszanych micelach jest wyższa niż w monowarstwach, a tym

samym zawartość surfaktantu gemini jest wyższa w monowarstwach niż w micelach (np. przy $\alpha_{LiDS} = 0,5$ $X = 0,52$ zaś $X^\sigma = 0,26$). Może to być spowodowane różnicą w strukturze cząsteczek surfaktantów. Surfaktant gemini zawiera wiązanie potrójne, przez co jego cząsteczka jest sztywniejsza niż cząsteczki surfaktantów anionowych i chętniej układa się na płaskiej granicy międzyfazowej niż w kulistych micelach o zakrzywionej powierzchni.

Większość mieszanin spełniała warunki występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięć, gdyż wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie były ujemne i spełniony został dodatkowy warunek, wyrażony ogólnym wzorem: $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, gdzie C_1^0 i C_2^0 to odpowiednio stężenia MeDS i S-10 przy danej wartości napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Uśrednione wartości β^σ oraz $|\ln(C_1^0/C_2^0)|$ zestawiono w tabeli 30. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że **oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów** w mieszanej monowarstwie na obu granicach faz **maleją w szeregu: (S-10 + LiDS) > (S-10 + SDS) > (S-10 + CsDS)** (średnie wartości parametru oddziaływań β_{sr}^σ w układzie p/w wynoszą odpowiednio -3,55, -3,51 oraz -3,19, odpowiednio dla mieszanin S-10 z LiDS, z SDS oraz z CsDS, natomiast wartości średnie β_{sr}^σ w układzie o/w wynoszą odpowiednio -4,28, -3,31 oraz -2,35 odpowiednio dla mieszanin S-10 z LiDS, z SDS oraz z CsDS). **Synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego występuje w całym zakresie α_{MeDS} w przypadku wszystkich mieszanin.** Z kolei w przypadku skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego synergizm wykazują wszystkie mieszaniny z LiDS i SDS, ale tylko niektóre z CsDS. Brak synergizmu obserwowano dla mieszanin S-10 + CsDS o wartościach $\alpha_{CsDS} = 0,05, 0,3, 0,7$ (Tab. 28).

Synergizm w efektywności obniżania napięć

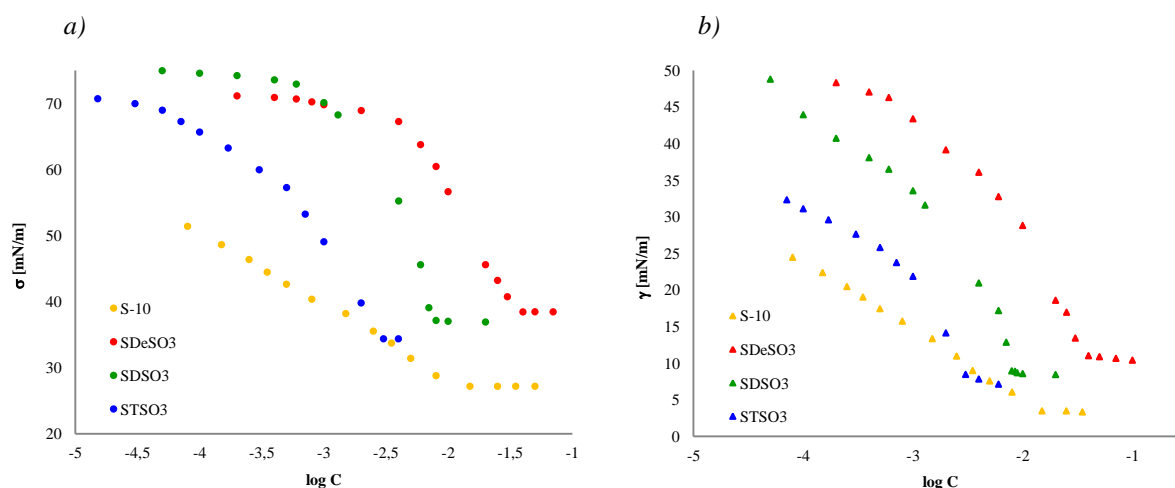
Z wyników przedstawionych w rozdziałach 7.1.2, 7.2.1 i 7.2.2 widać, że żadna mieszanina nie osiąga wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} niższych niż czysty surfaktant gemini. Mieszaniny S-10 z LiDS i SDS posiadają wartości σ_{cmc} pośrednie między wartościami napięć powierzchniowych osiąganymi w pobliżu *cmc* przez pojedyncze składniki. Mieszanina S-10 z LiDS w całym zakresie ułamka molowego LiDS w roztworze posiada także pośrednie wartości napięcia międzyfazowego (γ_{cmc}) między napięciami osiąganymi przez pojedyncze surfaktanty w pobliżu ich *cmc*. Z kolei wartości zarówno σ_{cmc} jak i γ_{cmc} większości mieszanin S-10 z CsDS są wyższe niż osiągnane przez pojedyncze surfaktanty, co może oznaczać luźniejsze upakowanie cząsteczek surfaktantów na granicy faz niż w przypadku czystych składników.

W przypadku wszystkich przebadanych mieszanin siarczanów dodecyloyowych wartości bezwzględne parametrów oddziaływań β^M są większe niż wartości bezwzględne β^σ , co **wyklucza występowanie synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego**, gdyż jeden z podstawowych warunków występowania tego typu synergizmu zakłada, że $|\beta^\sigma| > |\beta^M|$.

7.3 Badanie właściwości fizykochemicznych mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z sulfonianami alkilosodowymi (SR_{SO}₃)

W rozdziale 7.3 zawarte są wyniki badania procesów adsorpcji i micelizacji mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami anionowymi – sulfonianami alkilosodowymi o różnej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce (od R_{10} do R_{14}). Udziały molowe surfaktantów anionowych w mieszaninach zawierały się od 0,05 do 0,95. Badania adsorpcji prowadzone były w dwóch układach: powietrze/woda i dodekan/woda.

Rysunek 51 przedstawia izotermę napięć powierzchniowych i międzyfazowych roztworów wodnych pojedynczych sulfonianów alkilosodowych oraz surfaktantu gemini.

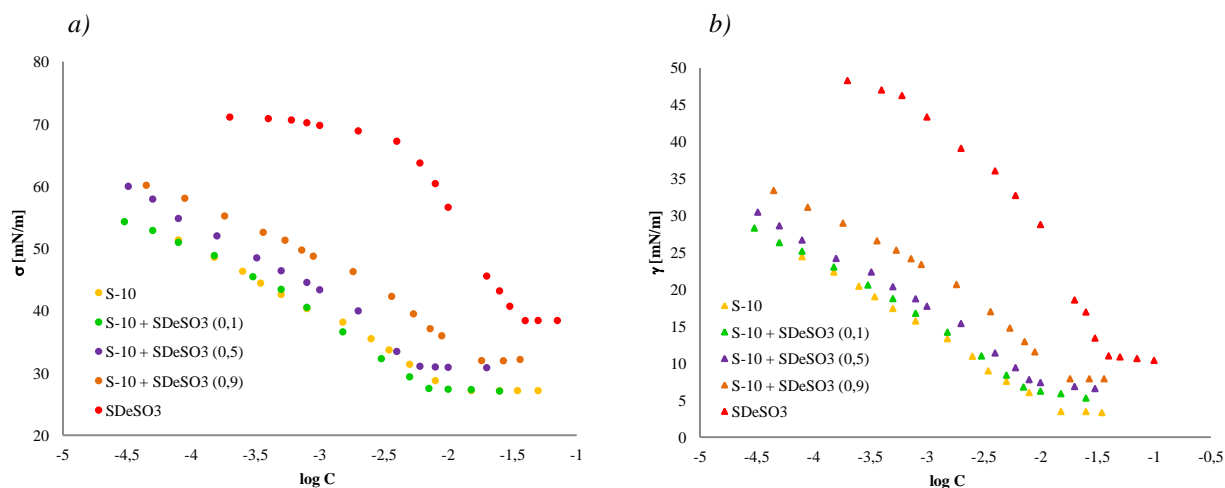


Rys. 51. Izotermę napięć powierzchniowych (a) i międzyfazowych (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu gemini S-10 i sulfonianów alkilosodowych o różnej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce SR_{SO}₃

Z rysunku 51 widać, że charakter przebiegu izoterm dla sulfonianów alkilowych jest silnie zależny od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu, ale ich kształt jest inny niż izoterma surfaktantu gemini. Różnice między tymi izotermami uwiadcniają się również w wartościach napięć osiąganych w pobliżu *cmc*.

7.3.1 Mieszanina S-10 z SDeSO₃

W podrozdziale 7.3.1 przedstawiono wyniki badań mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z sulfonianem decylosodowym – SDeSO₃. Na rysunku 52 przedstawiono izotermę napięć surfaktantów S-10 i SDeSO₃ oraz wybranych mieszanin o wartościach $\alpha_{SDeSO_3} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ (dla pozostałych mieszanin izotermę znajdują się w załączniku 5).

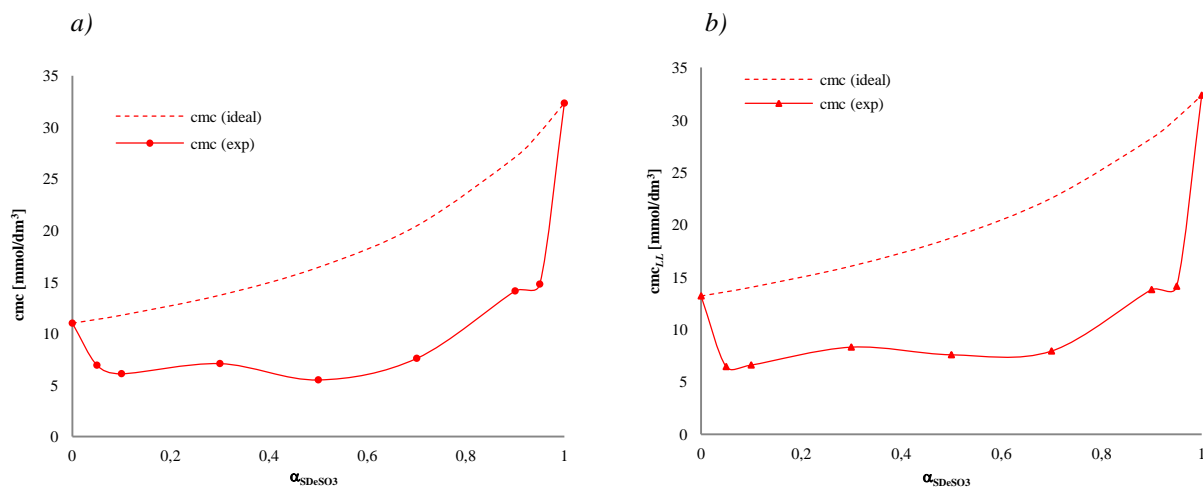


Rys. 52. Izotermi napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDeSO₃ oraz ich mieszanin; w nawiasach podano wartości α

Z rysunku 52 wynika, że izotermi napięć powierzchniowych i międzyfazowych dla roztworów mieszanin mają przebieg bardziej zbliżony do izoterm dla czystego surfaktantu gemini, co może świadczyć o dominującej roli tego związku w procesie adsorpcji mieszanin.

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} od składu mieszanin przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z SDeSO₃ w funkcji ułamka molowego SDeSO₃ (α_{SDeSO_3}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane – wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clint

Jak widać z tych rysunków wartości cmc mieszanin są znacznie niższe niż cmc pojedynczych składników, a zwłaszcza niższe od cmc SDeSO₃ i zawierają się w przedziale od 6,10 do 14,79 mmol/dm³. Ponadto, już niewielki dodatek surfaktantu gemini ($\alpha_{S-10} = 0,05$) obniża cmc surfaktantu anionowego z 32,46 mmol/dm³ do 14,79 mmol/dm³ (w przypadku układu o/w z 32,36 mmol/dm³ do 14,13 mmol/dm³). I analogicznie, niewielki dodatek

surfaktantu anionowego ($\alpha_{SDeSO_3} = 0,05$) obniża prawie o połowę cmc surfaktantu gemini (z 11,00 mmol/dm³ do 6,92 mmol/dm³). Podobne wartości uzyskano dla układu o/w. Równocześnie widać, że wartości wyznaczone eksperymentalnie są znacznie niższe niż wyniki uzyskane z rozwiązania równania Clint, co świadczy o występowaniu oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach. Wyniki te sugerują występowanie efektu synergistycznego w tworzeniu mieszanych micel w roztworach mieszanin S-10 i SDeSO₃.

Parametr wzajemnych oddziaływań (β^M) wyznaczony na podstawie równania Rubingha, współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{SDeSO_3}) oraz ich skład (X_{SDeSO_3}) zestawiono w tabeli 31.

Tabela 31. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach SDeSO₃ + S-10: skład mieszanych micel (X_{SDeSO_3}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{SDeSO_3}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDeSO_3}	β^M	f_{SDeSO_3}	f_{S-10}	$X_{LL,SDeSO_3}$	β_{LL}^M	$f_{LL,SDeSO_3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,23	-5,09	0,05	0,77	0,27	-6,19	0,04	0,64
0,1	0,27	-5,06	0,07	0,69	0,29	-5,31	0,07	0,64
0,3	0,33	-3,61	0,20	0,67	0,34	-3,43	0,23	0,67
0,5	0,42	-4,76	0,20	0,43	0,42	-3,87	0,28	0,50
0,7	0,48	-3,98	0,34	0,40	0,50	-4,17	0,35	0,36
0,9	0,61	-2,95	0,64	0,33	0,62	-3,34	0,62	0,28
0,95	0,66	-3,69	0,66	0,20	0,66	-4,17	0,66	0,16
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 1,08$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,90$$

Jak widać z tabeli 31 parametry oddziaływań w mieszanych micelach mają wartości ujemne, zawierające się w przedziale od -5,09 do -2,95 oraz od -6,19 do -3,34, odpowiednio dla układu p/w oraz o/w. Skład mieszanych micel w przypadku obu układów jest niemal identyczny. Ponadto dla wszystkich mieszanin S-10 z SDeSO₃ spełniony jest dodatkowy warunek, potwierdzający występowanie tego typu efektów synergistycznych: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$.

Skład mieszanych micel (X) różni się od składu roztworów wodnych w całym badanym zakresie α . Przy udziale molowym surfaktantu anionowego w roztworze poniżej 0,3 mieszane micelle są bogatsze w surfaktant anionowy niż roztwór, ($X_{SDeSO_3} > \alpha_{SDeSO_3}$), natomiast powyżej tej wartości mieszane micelle są uboższe w składnik jonowy w porównaniu do roztworu. Skład mieszanych micel jest niemal identyczny w przypadku obu układów (p/w i o/w). Współczynniki aktywności obu surfaktantów w mieszanych micelach są niższe od 1 i rosną wraz ze wzrostem udziału danego składnika w mieszanej miceli, co dodatkowo potwierdza występowanie oddziaływań między tymi surfaktantami.

Podsumowując, można stwierdzić, że **synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie składu roztworów mieszanin S-10 z SDeSO₃.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

W tabeli 32 zestawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych oraz pC_{20} i pC_{30} wodnych roztworów mieszanin i pojedynczych składników.

Tabela 32. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z SDeSO₃ oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{SDeSO_3}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,8
0,05	27,48	4,32	6,63	3,85
0,1	27,51	4,30	6,79	3,84
0,3	28,72	4,04	7,50	3,46
0,5	31,08	3,84	7,79	3,48
0,7	31,74	3,37	8,32	3,19
0,9	31,99	3,42	7,91	2,97
0,95	32,95	3,02	8,99	2,69
1	38,42	1,81	11,01	1,74

Z tabeli 32 wynika, że wartości zarówno napięć powierzchniowych jak i międzyfazowych osiąganych przez roztwory mieszanin w pobliżu cmc są pośrednie między wartościami σ_{cmc} i γ_{cmc} pojedynczych składników i rosną wraz ze wzrostem udziału molowego SDeSO₃ w roztworze. Taki przebieg zmian wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} świadczy o **braku występowania synergizmu w efektywności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych**. Z kolei wartości pC_{20} i pC_{30} dla większości mieszanin zawierają się pomiędzy pC_{20} i pC_{30} pojedynczych składników. Jedynie przy $\alpha_{SDeSO_3} = 0,05$ i $0,1$ są one wyższe niż dla obu surfaktantów, co świadczyłoby o efektach synergistycznych w skuteczności obniżania napięć.

W tabeli 33 zestawiono parametry oddziaływań w mieszanej monowarstwie (β^σ , β_{LL}^σ) oraz jej skład ($X_{SDeSO_3}^\sigma$, $X_{LL,SDeSO_3}^\sigma$) dla obu układów.

Tabela 33. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład ($X_{SDeSO_3}^\sigma$), ($X_{LL,SDeSO_3}^\sigma$), parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{SDeSO_3} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

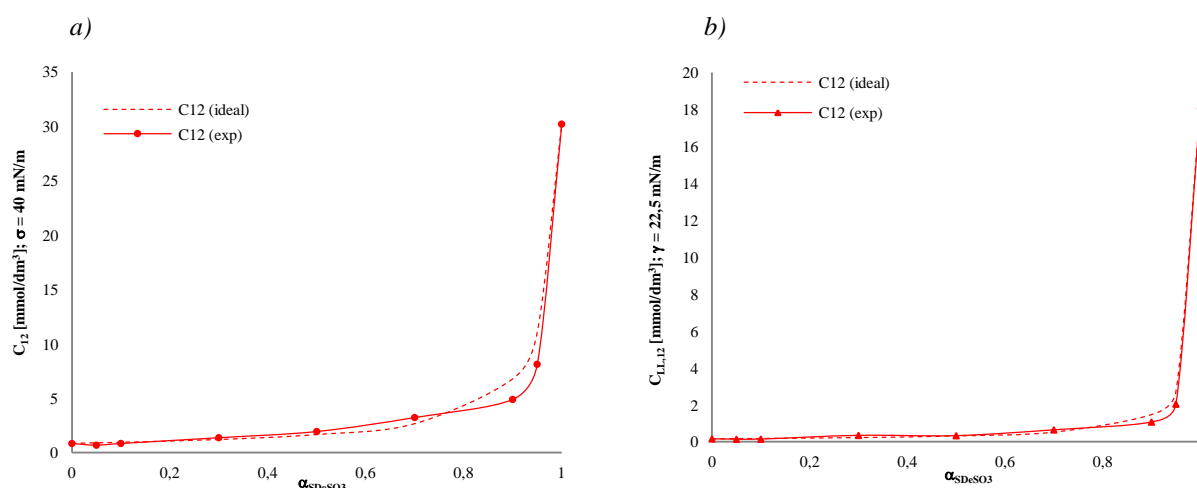
α_{SDeSO_3}	układ p/w				układ o/w			
	$X_{SDeSO_3}^\sigma$	β^σ	f_{SDeSO_3}	f_{S-10}	$X_{LL,SDeSO_3}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,SDeSO_3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0	-	0	1	0	-	0	1
0,05	0,13	-6,34	0,01	0,89	0,10	-6,76	0,004	0,94
0,1	0,08	-3,90	0,04	0,98	0,11	-6,22	0,01	0,93
0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
0,9	0,32	-1,67	0,46	0,85	0,23	-2,46	0,23	0,88
0,95	0,41	-1,31	0,63	0,81	0,27	-1,72	0,40	0,88
1	1	-	1	0	1	-	1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 3,57$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 4,74$$

Jednakże, jak widać z tabeli 33, skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworu i to tym bardziej im większa jest zawartość surfaktantu jonowego w roztworze mieszaniny i tak np. przy wartości $\alpha_{SDeSO_3} = 0,9$ wartość X_{SDeSO_3} wynosi zaledwie 0,32. Wyznaczone z równania Rosena wartości parametrów oddziaływań w mieszanych monowarstwach są ujemne i zawierają się w przedziałach od -6,34 do -1,31 dla układu p/w oraz od -6,76 do -1,71 dla układu o/w. Oddziaływania między cząsteczkami są najsilniejsze w przypadku mieszanin o najniższej zawartości SDeSO₃ w roztworze, mianowicie przy $\alpha_{SDeSO_3} = 0,05$ i 0,1. Mieszaniny te spełniają także dodatkowy warunek konieczny do występowania efektów synergistycznych w mieszanych monowarstwach $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, co ostatecznie pozwala na stwierdzenie występowania synergizmu jedynie w przypadku mieszanin o wspomnianym wyżej składzie. Natomiast we wszystkich pozostałych mieszaninach nie obserwuje się synergizmu w skuteczności obniżania napięć.

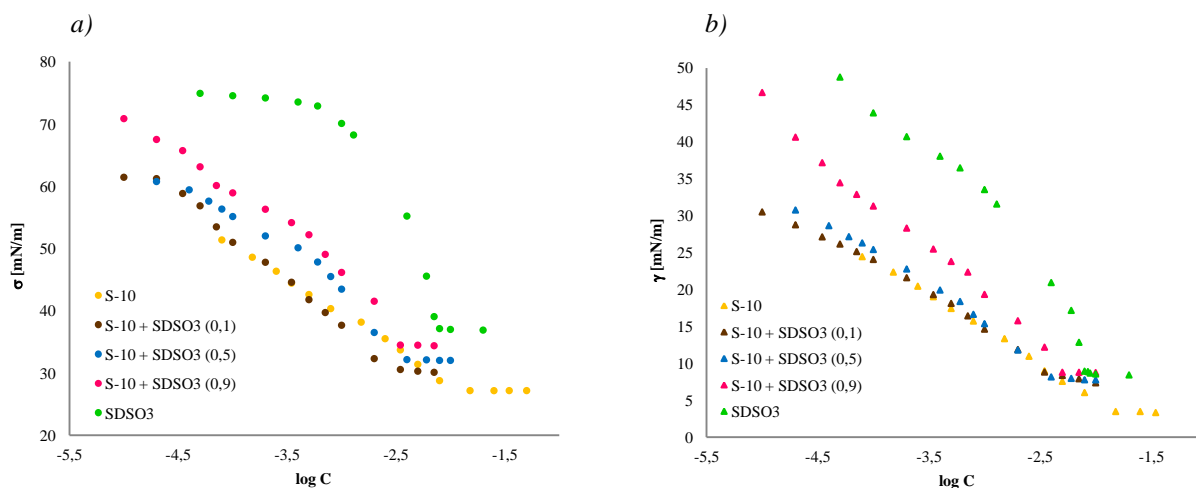
Na rysunku 54 przedstawiono wartości stężeń, przy których napięcie powierzchniowe σ wynosiło 40 mN/m dla układu p/w (C_{12}) a napięcie międzyfazowe $\gamma = 22,5$ mN/m ($C_{LL,12}$). Z wykresów przedstawionych na tym rysunku widać, że zarówno dla układu p/w jak i o/w wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ są bardzo zbliżone do wartości teoretycznych, a jedynie w przypadku mieszanin o wartościach $\alpha_{SDeSO_3} = 0,05, 0,1, 0,9$ i $0,95$ są nieco niższe.



Rys. 54. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego SDeSO₃ (α_{SDeSO_3}) w roztworach jego mieszanin z S-10

7.3.2 Mieszanina S-10 z SDSO₃

W rozdziale 7.3.2 omówiono wyniki badań dla mieszanin S-10 z sulfonianem dodecylosodowym – SDSO₃. Na rysunku 55 przedstawiono izotermie napięć powierzchniowych i międzyfazowych dla pojedynczych surfaktantów oraz wybranych ich mieszanin o udziale molowym SDSO₃ – 0,1, 0,5 i 0,9 dla układów p/w oraz o/w (izotermie dla pozostałych mieszanin znajdują się w załączniku 5).

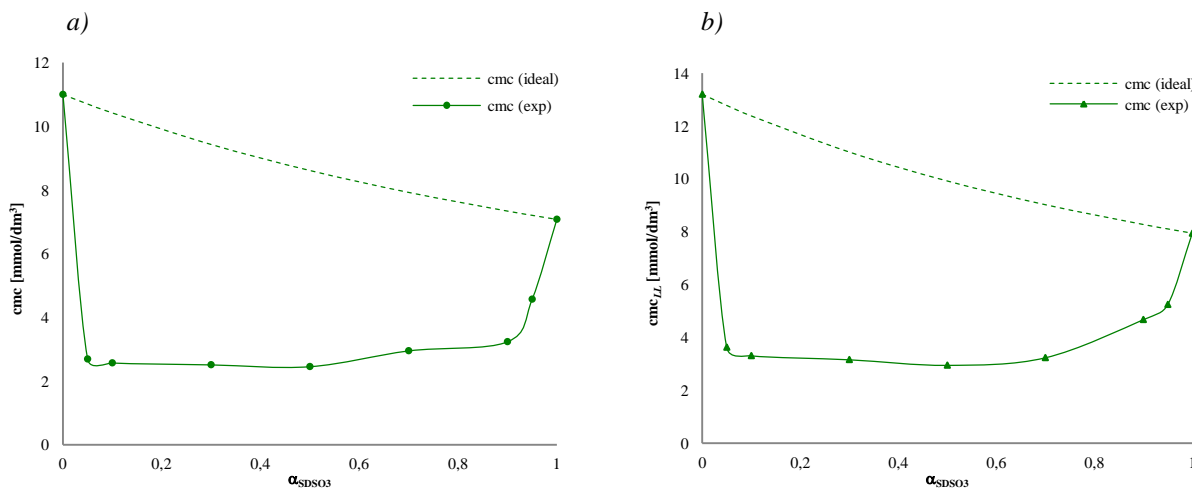


Rys. 55. Izoterm napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDSO₃ oraz ich mieszanin; wartości α podano w nawiasach

Z rysunku 55 wynika, że analogicznie jak w przypadku mieszanin S-10 z SDeSO₃ izoterm napięć powierzchniowych i międzyfazowych dla roztworów mieszanin S-10 z SDSO₃ mają przebieg bardziej zbliżony do izoterm samego surfaktantu gemini, co może potwierdzić dominującą rolę tego związku w procesie adsorpcji z roztworów mieszanin.

Mieszana micelizacja

Na rysunku 56 przedstawiono zależność cmc oraz cmc_{LL} w funkcji składu mieszanin.



Rys. 56. Wykres zmian wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z SDSO₃ w funkcji ułamka molowego SDSO₃ (α_{SDSO_3}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane – wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Z wykresów przedstawionych na rysunku 56 wynika, że teoretyczne wartości cmc mieszanin wyznaczone z równania Clinty są znacznie wyższe niż doświadczalne, a ponadto są znacznie niższe niż cmc pojedynczych surfaktantów i nieco rosną wraz ze wzrostem

udziału SDSO₃ w mieszaninie. Wartości *cmc* mieszanin dla układu o/w (Rys. 56b) są nieco wyższe niż dla układu p/w (Rys. 56a). Już niewielki dodatek surfaktantu anionowego ($\alpha_{SDSO_3} = 0,05$) obniża *cmc* surfaktantu gemini o ok 3/4, z 11,00 mmol/dm³ do 2,69 mmol/dm³ (w przypadku układu o/w z 13,20 mmol/dm³ do 3,63 mmol/dm³). Oznacza to, że związek anionowy, choć występuje w niewielkiej ilości w roztworze, to wbudowuje się w micelle S-10 w znacznie większej ilości (patrz wartości X_{SDSO_3} w tabeli 34), a między cząsteczkami surfaktantów występują silne oddziaływania przyciągające, obniżając w konsekwencji wartości *cmc*. Podobną zależność zaobserwować można w przypadku niewielkiego dodatku surfaktantu S-10 do roztworu SDSO₃ ($\alpha_{SDSO_3} = 0,9$ i 0,95). Otrzymane wyniki sugerują występowanie efektu synergicznego w tworzeniu mieszanych micel.

W tabeli 34 zestawiono parametry oddziaływań (β^M), skład (X_{SDSO_3}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{SDSO_3}) wyznaczone dla obu układów.

Tabela 34. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach STSO₃ + S-10: skład mieszanych micel (X_{SDSO_3}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{SDSO_3}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDSO_3}	β^M	f_{SDSO_3}	f_{S-10}	$X_{LL,SDSO_3}$	β_{LL}^M	$f_{LL,SDSO_3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,37	-7,41	0,05	0,37	0,36	-6,80	0,06	0,41
0,1	0,40	-6,62	0,09	0,35	0,40	-6,21	0,10	0,37
0,3	0,47	-5,35	0,23	0,30	0,48	-5,03	0,25	0,32
0,5	0,53	-5,09	0,33	0,24	0,54	-4,94	0,35	0,24
0,7	0,60	-4,47	0,49	0,20	0,60	-4,69	0,47	0,18
0,9	0,68	-5,08	0,60	0,09	0,72	-3,97	0,73	0,13
0,95	0,77	-4,11	0,80	0,09	0,77	-4,08	0,81	0,09
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,44$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,51$$

Z tabeli 34 wynika, że skład mieszanych micel (X_{SDSO_3}) jest niemal identyczny w przypadku obu układów, ale znacznie różni się w całym zakresie α_{SDSO_3} od składu roztworów wodnych. Przy udziale molowym surfaktantu anionowego w roztworze, niższym od 0,3 mieszane micelle są bogatsze w SDSO₃ niż roztwór, natomiast przy α_{SDSO_3} wyższych, mieszane micelle są uboższe w ten składnik w porównaniu z roztworem.

Wartości parametrów oddziaływań w mieszanych micelach wyznaczone dla obu układów są ujemne i zawierają się w przedziałach od -7,41 do -4,11 (układ p/w) oraz od -6,80 do -3,97 (układ o/w). Wszystkie mieszaniny spełniają także dodatkowy warunek konieczny do występowania tego typu synergizmu: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$ (Tab. 34). Tak więc można stwierdzić, że **mieszaniny S-10 z SDSO₃ wykazują efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel w całym zakresie badanego składu ich roztworów.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych oraz parametry pC_{20} i pC_{30} wodnych roztworów mieszanin i pojedynczych składników zestawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z SDSO₃ oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{SDSO3}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	29,61	4,28	8,33	3,83
0,1	30,56	3,98	8,82	3,81
0,3	30,68	3,70	8,23	3,76
0,5	32,15	3,64	8,16	3,65
0,7	33,47	3,68	8,49	3,39
0,9	34,49	3,34	8,79	3,19
0,95	34,37	3,29	8,19	3,11
1	37,13	2,34	8,94	2,44

Z tabeli 35 wynika, że w przypadku obu układów wartości napięć osiągniętych w pobliżu cmc są pośrednie między wartościami σ_{cmc} i γ_{cmc} pojedynczych składników i wzrastają wraz ze wzrostem udziału molowego SDSO₃ w roztworze, co **wyklucza występowanie efektów zarówno synergistycznych jak i antagonistycznych, w efektywności obniżania napięć**. Poza mieszaninami o wartościach $\alpha_{SDSO3} = 0,05$ i $0,1$, których wartości pC_{20} i pC_{30} są wyższe niż dla pojedynczych surfaktantów, pozostałe mieszaniny osiągają wartości pośrednie między pC_{20} i pC_{30} pojedynczych składników, jednak są one znacznie wyższe niż dla samego surfaktantu anionowego.

W tabeli 36 zestawiono wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w tworzeniu mieszanej monowarstwy (β^σ , β_{LL}^σ), jej skład (X_{SDSO3}^σ , $X_{LL,SDSO3}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu układów.

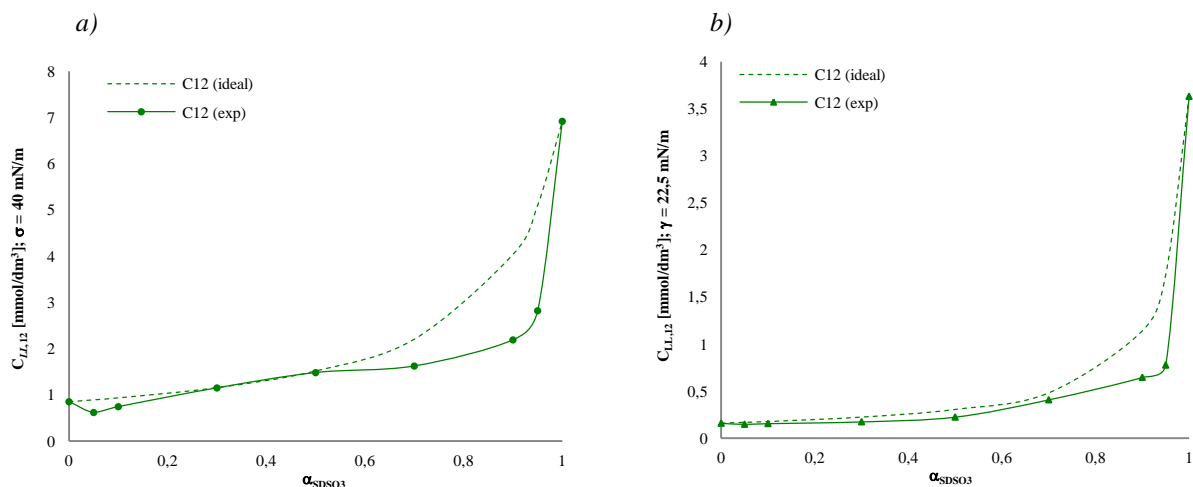
Tabela 36. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{SDSO3}^σ), ($X_{LL,SDSO3}^\sigma$), parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{SDSO3} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{SDSO3}	układ p/w				układ o/w			
	X_{SDSO3}^σ	β^σ	f_{SDSO3}	f_{S-10}	$X_{LL,SDSO3}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,SDSO3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,18	-5,47	0,02	0,84	0,08	-4,40	0,02	0,97
0,1	0,15	-3,64	0,07	0,92	0,09	-3,69	0,05	0,97
0,3	-	-	-	-	0,16	-3,41	0,09	0,92
0,5	0,13	-0,22	0,84	1,00	0,20	-2,94	0,15	0,89
0,7	0,33	-1,52	0,50	0,85	0,19	-1,34	0,42	0,95
0,9	0,51	-2,45	0,56	0,53	0,40	-2,49	0,40	0,68
0,95	0,59	-2,56	0,65	0,41	0,48	-3,22	0,42	0,47
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 2,09$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 3,13$$

Zależność C_{I2} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów dla układów p/w i o/w przedstawiono na rysunku 57.



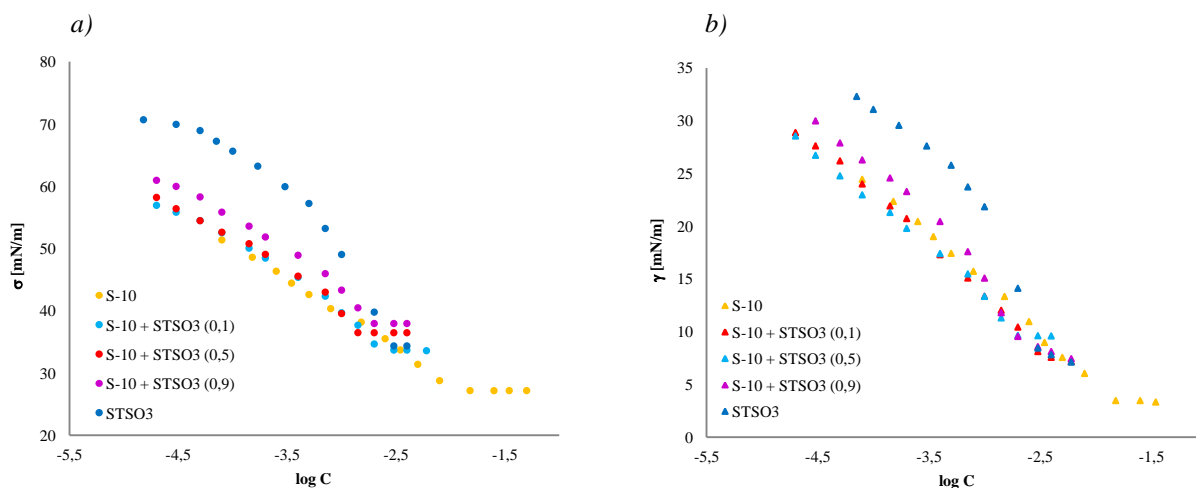
Rys. 57. Zależność stężenia C_{I2} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego $SDSO_3$ (α_{SDSO_3}) w roztworach jego mieszanin z S-10

Z rysunku 57 wynika, że w zakresie $\alpha \leq 0,5$ krzywe doświadczalne mają przebieg bardzo zbliżony do teoretycznie wyznaczonego układu idealnego, co sugeruje bardzo niewielkie oddziaływania między surfaktantami w mieszanej monowarstwie lub ich brak, chociaż wyznaczone matematycznie wartości β^σ są znaczne (Tab. 36). Dla całego zakresu ułamka molowego $SDSO_3$ w roztworze skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworu i wraz ze wzrostem zawartości surfaktantu jonowego w mieszaninie (α_{SDSO_3}) rośnie jego udział w mieszanej monowarstwie oraz współczynniki aktywności (dla obu granic faz). Biorąc pod uwagę oba warunki konieczne do występowania efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięć ($\beta^\sigma < 0$ oraz $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$) można stwierdzić, że w przypadku obu układów synergizm wykazują jedynie mieszaniny o skrajnych udziałach obu surfaktantów w mieszaninach. I tak w przypadku układu p/w będą to mieszaniny o wartościach $\alpha_{SDSO_3} = 0,05, 0,1, 0,9$ i $0,95$, natomiast w przypadku układu o/w – o wartościach $\alpha_{SDSO_3} = 0,05, 0,1, 0,3$ i $0,95$.

7.3.3 Mieszanina S-10 z $STSO_3$

W rozdziale 7.3.3 omówiono wyniki badań dla mieszanin S-10 z sulfonatem tetradecylosodowym – $STSO_3$. Na rysunku 58 przedstawiono izotermy napięć pojedynczych surfaktantów oraz wybranych mieszanin o składzie $\alpha_{STSO_3} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ dla układów p/w oraz o/w (izotermy pozostałych mieszanin znajdują się w załączniku 5).

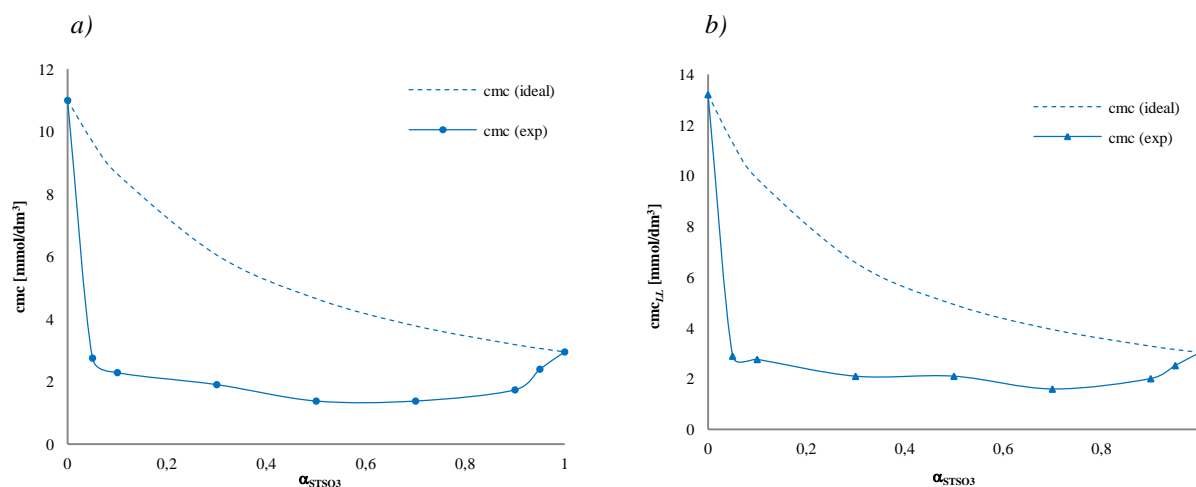
Z wykresów przedstawionych na rysunku 58 wynika, że niezależnie od składu roztworów i rodzaju układu, przebieg izoterm napięć mieszanin S-10 z $STSO_3$ jest podobny do przebiegu izoterm surfaktantu S-10.



Rys. 58. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i anionowego surfaktantu $STSO_3$ oraz ich mieszanin; w nawiasach podano wartości α

Mieszana micelizacja

Na rysunku 59 zaprezentowano zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} wyznaczonych doświadczalnie i z modelu Clint'a od składu mieszanin.



Rys. 59. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z $STSO_3$ w funkcji ułamka molowego $STSO_3$ (α_{STSO_3}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clint'a

Z wykresów przedstawionych na rysunku 59 wynika, że wartości cmc mieszanin są niższe niż cmc pojedynczych składników, a zwłaszcza znacznie niższe niż cmc S-10. Teoretyczne wartości cmc są wyższe niż wartości wyznaczone z izoterm napięć, a ze względu na znaczną różnicę cmc pojedynczych surfaktantów zawierają się od około 11 do 3,5 $mmol/dm^3$. Natomiast wartości cmc mieszanin wyznaczone eksperymentalnie są zbliżone w całym zakresie ich składu. Dla obu układów minimum cmc na wykresach występuje przy udziale surfaktantu jonowego w mieszaninie wynoszącym $\alpha_{STSO_3} = 0,7$. Już przy niewielkim udziale $STSO_3$ w roztworze widać znaczne obniżenie cmc w porównaniu z cmc_{S-10} , co

dowodzi występowania silnych oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów, skutkujących wbudowywaniem się cząsteczek związku anionowego w micelle surfaktantu gemini. To potwierdza tezę, że silniejsze oddziaływania między surfaktantami występują w przypadku większych różnic w budowie cząsteczek obu związków. Jednak w przypadku niewielkiego dodatku surfaktantu S-10 do roztworu STSO₃ ($\alpha_{S-10} = 0,05$) uzyskuje się nieznaczne obniżenie wartości *cmc*, co może oznaczać, że cząsteczki surfaktantu STSO₃ są ciasniej upakowane w miceli i cząsteczki surfaktantu S-10 mają większe trudności z wbudowaniem się w nie.

Na podstawie równania Rubingh'a wyznaczony został skład mieszanych micel (X_{STSO_3} , $X_{LL,STSO_3}$) oraz parametry oddziaływań (β^M i β_{LL}^M). Wartości te posłużyły następnie do wyznaczenia współczynników aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{STSO_3}). Wyżej wymienione parametry wyznaczone dla obu układów zestawiono w tabeli 37.

Tabela 37. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach STSO₃ + S-10: skład mieszanych micel (X_{STSO_3}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{STSO_3}	układ p/w				układ o/w			
	X_{STSO_3}	β^M	f_{STSO_3}	f_{S-10}	$X_{LL,STSO_3}$	β_{LL}^M	$f_{LL,STSO_3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,34	-5,90	0,12	0,39	0,41	-6,19	0,12	0,35
0,1	0,44	-5,59	0,18	0,34	0,45	-5,29	0,20	0,34
0,3	0,54	-4,70	0,36	0,26	0,55	-4,71	0,38	0,24
0,5	0,59	-5,44	0,40	0,15	0,62	-4,07	0,56	0,21
0,7	0,65	-5,39	0,51	0,11	0,66	-5,11	0,56	0,11
0,9	0,74	-5,09	0,71	0,06	0,77	-4,69	0,78	0,06
0,95	0,85	-3,75	0,91	0,07	0,86	-3,70	0,93	0,07
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 1,36$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 1,47$$

Z tabeli 37 wynika, że skład mieszanych micel (X_{STSO_3}) jest niemal identyczny w przypadku obu układów (nieznacznie wyższy udział STSO₃ w mieszanych micelach w układzie olej/woda). Udział surfaktantów w mieszanych micelach różni się od ich udziału w roztworze w całym zakresie α i wraz ze wzrostem udziału danego składnika w roztworze wzrasta też jego udział w mieszanych micelach. Współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f) są niższe od 1 i wzrastają wraz ze wzrostem udziału danego składnika w mieszanej miceli, jednakże wartości f składnika anionowego są znacznie wyższe niż składnika niejonowego.

Jak widać z tabeli 37 wartości parametrów oddziaływań w mieszanych micelach wyznaczone dla obu układów są ujemne. Wszystkie mieszaniny spełniają ponadto warunek: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$. Reasumując można stwierdzić, że w przypadku obu rozpatrywanych układów **synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie badanego składu mieszanin.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

W tabeli 38 zestawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych odpowiadające stężeniom cmc oraz parametry pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin i pojedynczych składników.

Tabela 38. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z STSO₃ oraz pojedynczych składników dla układów p/w i o/w

α_{STSO_3}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	30,07	4,32	8,44	3,90
0,1	33,68	4,12	8,12	3,88
0,3	34,47	4,20	9,56	4,09
0,5	36,48	4,15	9,65	4,00
0,7	38,11	4,12	9,53	3,91
0,9	37,95	3,69	9,55	3,63
0,95	36,01	3,62	8,58	3,62
1	34,35	3,11	8,45	3,07

Z danych zawartych w tabeli 38 wynika, że w przypadku układu p/w wartości napięć osiąganych w pobliżu cmc rosną wraz ze wzrostem α_{STSO_3} w mieszaninie. W przypadku obu układów mieszaniny o udziale STSO₃ ≤ 0,1 osiągają wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} pośrednie między tymi wartościami dla pojedynczych składników. W przypadku pozostałych mieszanin mamy do czynienia z **efektem antagonistycznym w efektywności obniżania napięć**, gdyż wartości σ_{cmc} jak i γ_{cmc} są wyższe niż w przypadku obu pojedynczych składników.

Z kolei mieszaniny o składzie $\alpha_{STSO_3} \leq 0,7$ wykazują **efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia**, o czym świadczą wartości parametrów pC_{20} oraz pC_{30} mieszanin wyższe niż pojedynczych składników (co oznacza, że do obniżenia napięcia powierzchniowego i międzyfazowego wody odpowiednio o 20 i 30 mN/m potrzeba roztworów mieszanin o odpowiednio niższych stężeniach niż w przypadku pojedynczych składników). Natomiast wartości pC_{20} i pC_{30} mieszanin o udziale molowym STSO₃ ≥ 0,9 są pośrednie między wartościami osiąganymi dla pojedynczych składników.

W tabeli 39 zestawiono wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w tworzeniu mieszanej monowarstwy ($\beta^\sigma, \beta_{LL}^\sigma$), jej skład ($X_{STSO_3}^\sigma, X_{LL,STSO_3}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu układów.

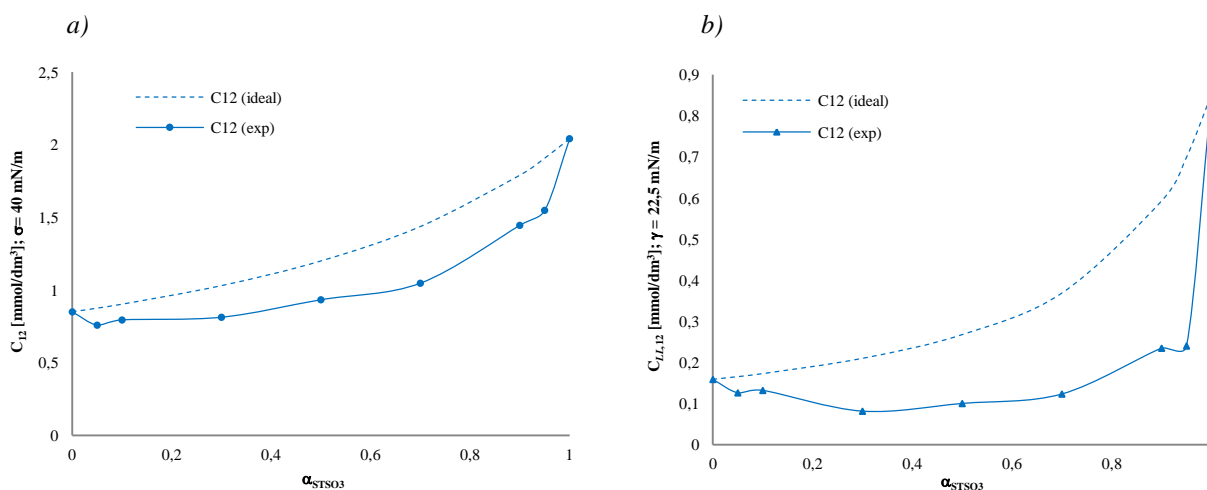
Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów dla obu układów pokazano z kolei na rysunku 60.

Tabela 39. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład ($X_{STSO_3}^\sigma$), ($X_{LL,STSO_3}^\sigma$), parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{STSO_3} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{STSO_3}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	$X_{STSO_3}^\sigma$	β^σ	f_{STSO_3}	f_{S-10}	$X_{LL,STSO_3}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,STSO_3}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,12	-2,43	0,15	0,97	0,16	-4,30	0,05	0,89
0,1	0,13	-1,65	0,29	0,97	0,17	-3,47	0,09	0,90
0,3	0,26	-1,44	0,46	0,91	0,33	-5,53	0,09	0,54
0,5	0,36	-1,14	0,63	0,86	0,38	-4,78	0,16	0,51
0,7	0,50	-1,27	0,72	0,73	0,44	-4,61	0,23	0,42
0,9	0,70	-1,12	0,91	0,58	0,54	-3,79	0,46	0,33
0,95	0,78	-1,49	0,93	0,41	0,59	-4,79	0,45	0,17
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 0,88$$

$$\left| \ln(C_{LL,1}^0/C_{LL,2}^0) \right| = 1,68$$



Rys. 60. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego $STSO_3$ (α_{STSO_3}) w roztworach jego mieszanin z S-10

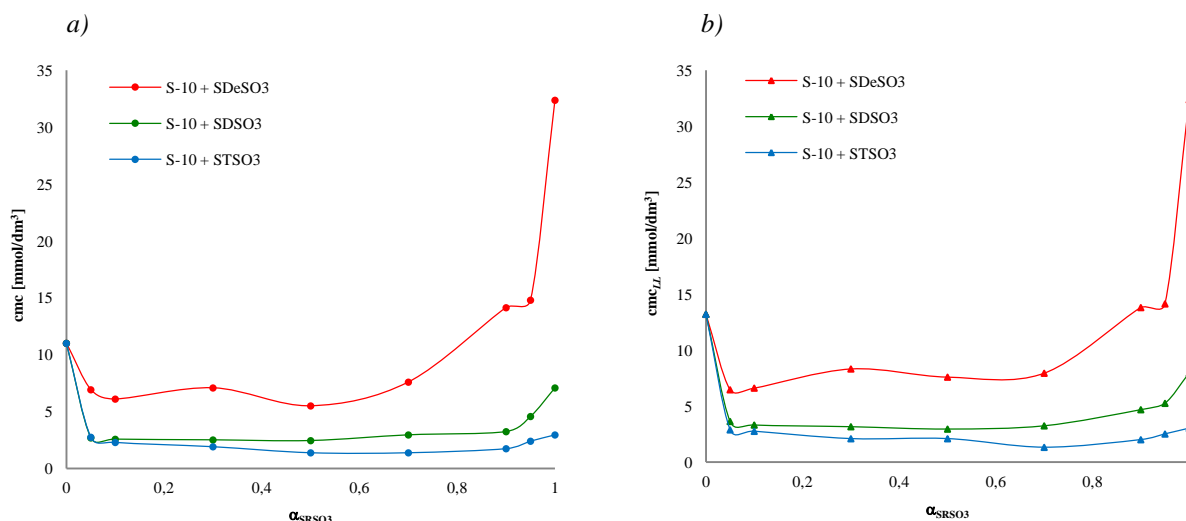
Z powyższych wykresów wynika, że wyznaczone wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ są niższe niż wartości obliczone dla układów idealnych, co świadczy o występowaniu oddziaływań przyciągających między surfaktantami w mieszanej monowarstwie. Z tabeli 39 widać, że wartości $X_{STSO_3}^\sigma$, $X_{LL,STSO_3}^\sigma$ dla obu granic faz różnią się od składu roztworu w całym zakresie α_{STSO_3} i wraz ze wzrostem zawartości surfaktantu jonowego w mieszaninie rośnie jego udział w mieszanej monowarstwie. Wartości współczynników oddziaływań β^σ dla układu o/w są około 3 ÷ 4 razy wyższe niż w przypadku układu p/w. Wszystkie mieszaniny spełniają także dodatkowy warunek konieczny do występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięć: $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, co ostatecznie potwierdza **występowanie synergizmu w tworzeniu mieszanych monowarstw w przypadku wszystkich rozpatrywanych mieszanin S-10 z $STSO_3$.**

7.3.4 Wpływ długości łańcucha alkilowego sulfonianów alkilosodowych (SRSO₃) na efekty synergistyczne w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini S-10

W rozdziale 7.3.4 przeanalizowano wpływ długości łańcucha alkilowego sulfonianów alkilosodowych na właściwości adsorpcyjne mieszanin, zawierających niejonowy surfaktant gemini (S-10) oraz sulfoniany alkilosodowe, różniące się długością łańcucha alkilowego w cząsteczce (R_{10} – SDeSO₃, R_{12} – SDSO₃, R_{14} – STSO₃). Analizę przeprowadzono w oparciu o wyniki zaprezentowane w rozdziałach 7.3.1 – 7.3.3.

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel

Z wykresów zaprezentowanych na rysunku 61 przedstawiających zależność wartości cmc osiąganych przez mieszaniny surfaktantów w funkcji składu roztworu (α_{SRSO_3}) wynika, że niezależnie od rodzaju rozpatrywanej granicy faz wartości cmc mieszanin surfaktantów są tym niższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu anionowego.

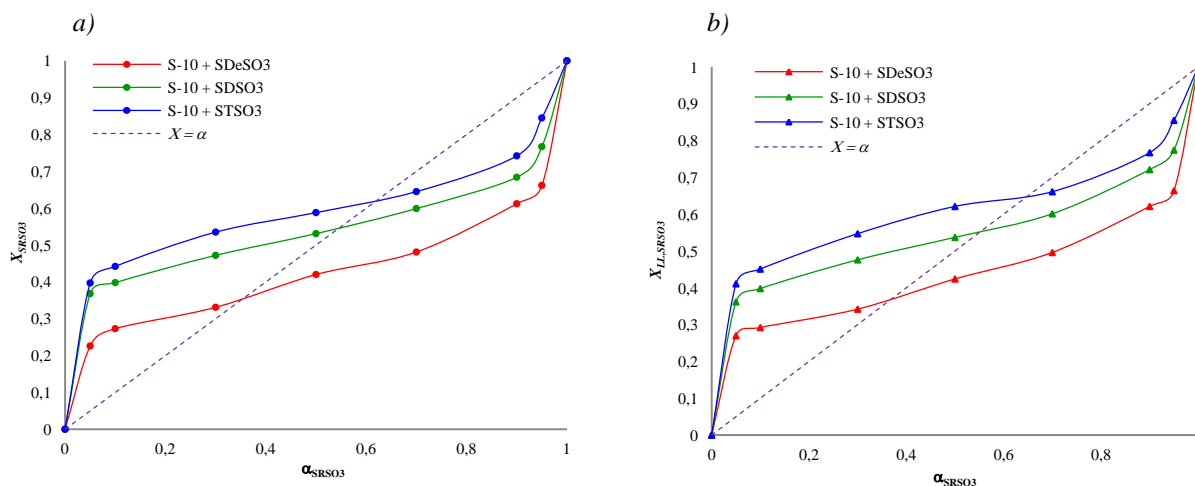


Rys. 61. Wykres zmian wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z sulfonianami alkilosodowymi (SRSO₃) w funkcji ułamków molowych SRSO₃ (α_{SRSO_3}) w roztworze; układ p/w (a) i o/w (b)

Przebieg zależności wartości cmc mieszanin w funkcji ich składu (α_{SRSO_3}) jest podobny w przypadku obu układów. Wartości cmc wyznaczone dla granicy faz p/w osiągają nieznaczne minimum, które w większości przypadków przypada na równomolowy skład mieszanin ($\alpha_{SRSO_3} = 0,5$). Wartości cmc poszczególnych mieszanin są tym niższe, im niższe są wartości cmc składników jonowych, wynoszące dla STSO₃, SDSO₃ i SDeSO₃ odpowiednio 2,95 i 7,08 oraz 32,36 mmol/dm³. Z analizy budowy cząsteczek surfaktantów wynika, że surfaktant gemini posiada rozgałęziony łańcuch alkilowy, w którym najdłuższa prostoliniowa część łańcucha zawiera 10 atomów węgla, natomiast surfaktanty anionowe posiadają łańcuchy hydrofobowe bez rozgałęzień o różnej długości R_{10} – SDeSO₃, R_{12} – SDSO₃, R_{14} – STSO₃. Konsekwencją większej różnicy w budowie cząsteczek surfaktantów wchodzących w

skład mieszaniny są silniejsze efekty synergistyczne w mieszanej micelizacji, co za tym idzie najniższe wartości cmc mieszanin S-10 z STSO₃, a najwyższe w przypadku mieszanin S-10 z SDeSO₃. Najwyższy zaś stosunek wartości cmc wyznaczonego z równania Clint'a do wartości eksperymentalnych zaobserwowano (podobnie jak w przypadku mieszanin z siarczanami) dla mieszanin zawierających sulfonian o najdłuższym łańcuchu alkilowym czyli SDSO₃ i STSO₃. Jednakże w przeciwieństwie do mieszanin z siarczanami w tym przypadku największe obniżenie cmc w stosunku do wartości teoretycznej wykazywał układ S-10 z SDSO₃. Średni stosunek wartości cmc_{ideal}/cmc w układzie p/w wynosił 3,12 dla układu S-10 z SDSO₃ oraz 2,81 dla układu S-10 z STSO₃ (dla mieszanin S-10 z SDeSO₃ wynosił 2,16). Średnie bezwzględne wartości parametru β^M potwierdzają, że synergizm w tworzeniu mieszanych micel był najwyższy w przypadku mieszaniny z sulfonianem dodecylsodowym. Dla układu o/w wartości średniego stosunku cmc_{ideal}/cmc były nieco niższe i wynosiły one 2,24, 2,89 i 2,70 kolejno dla mieszanin S-10 z SDeSO₃, SDSO₃ oraz STSO₃.

Skład mieszanych micel w obu układach przedstawiono na rysunku 62 jako zależność X_{SRSO_3} i $X_{LL,SRSO_3}$ (Tab. 31, 34, 37) od składu wodnych roztworów mieszanin.



Rys. 62. Zależność ułamka molowego SRSO₃ w mieszanej miceli (X_{SRSO_3} , $X_{LL,SRSO_3}$) od ułamka molowego SRSO₃ w roztworach mieszanin (α_{SRSO_3}); układy p/w (a) oraz o/w (b)

Z przedstawionych powyżej wykresów wynika, że przy tej samej wartości α udział surfaktantu jonowego w micelach (X_{SRSO_3}) jest tym większy, im dłuższy jest łańcuch alkilowy w jego cząsteczce ($X_{SDeSO_3} < X_{SDSO_3} < X_{STSO_3}$). Wraz ze wzrostem udziału surfaktantu anionowego w roztworze wzrasta też udział tego składnika w mieszanych micelach, przy czym skład micel różni się od składu roztworu ($X_{SRSO_3} \neq \alpha_{SRSO_3}$). Przy niewielkich udziałach molowych SRSO₃ w roztworze, mieszane micelle zawierają znacznie większy udział składnika jonowego niż roztwór, zaś po przekroczeniu pewnych wartości α_{SRSO_3} mieszane micelle stają się uboższe w składnik jonowy. Wartości α , przy których następuje ta zmiana odpowiada sytuacji, w której skład micel jest taki sam jak skład roztworu. Wartości te uszeregowane są w kolejności $\alpha_{SDeSO_3} < \alpha_{SDSO_3} < \alpha_{STSO_3}$ i wynoszą odpowiednio 0,33, 0,54 i 0,62 w układzie p/w (Rys. 62a) oraz 0,38, 0,55 i 0,65 w układzie o/w (Rys. 62b).

Wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach, β^M oraz β_{LL}^M , wyznaczone na podstawie modelu Rubingh'a, zostały przedstawione w tabelach 31, 34 i 37. Jak widać z tych tabel najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanych micelach występują przy niskiej zawartości surfaktantu jonowego w roztworze. W miarę wzrostu zawartości SRSO₃ w mieszaninie, wartości bezwzględne parametrów oddziaływań maleją. Aby możliwe było porównanie poszczególnych mieszanin obliczono średnie wartości parametrów β . W tabeli 40 zestawiono uśrednione wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) oraz mieszanych monowarstwach (β^σ i β_{LL}^σ) dla wszystkich mieszanin S-10 z SRSO₃.

Tabela 40. Uśrednione wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami S-10 i SRSO₃ w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) i w mieszanych monowarstwach (β^σ i β_{LL}^σ) oraz ich zakresy

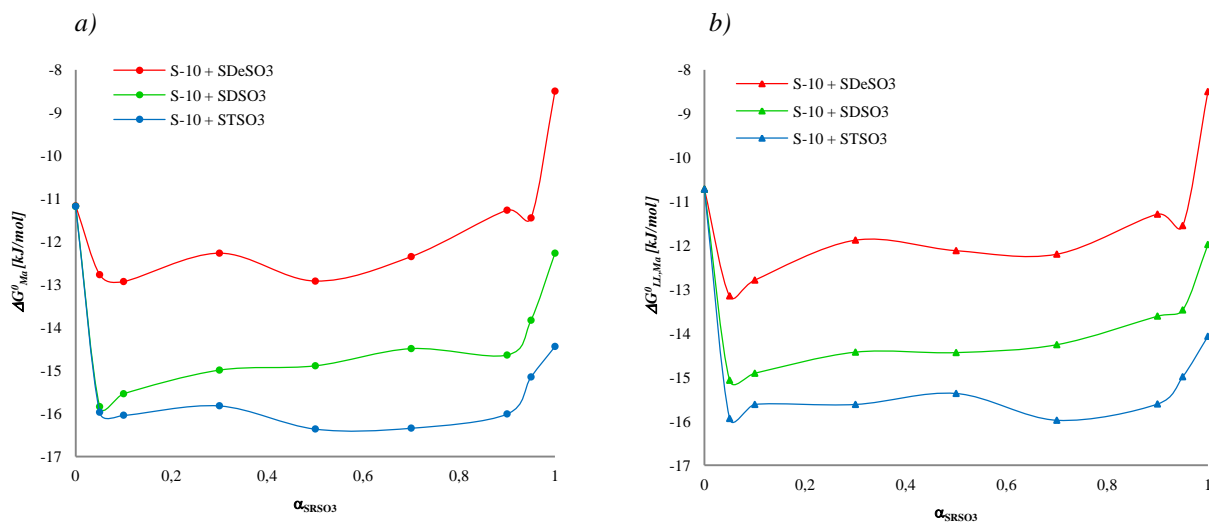
Mieszanka surfaktantów	układ	Parametr oddziaływań w mieszanej miceli β^M		$ \ln(C_1^M/C_2^M) $	Parametr oddziaływań w mieszanej monowarstwie β^σ		$ \ln(C_1^0/C_2^0) $
		β_{sr}^M	zakres		β_{sr}^σ	zakres	
S-10 + SDeSO ₃	p/w	-4,16	(-5,09 ÷ -2,95)	1,08	-3,31	(-6,34 ÷ -1,31)	3,57
	o/w	-4,35	(-6,19 ÷ -3,34)	0,90	-4,29	(-6,76 ÷ -1,72)	4,74
S-10 + SDSO ₃	p/w	-5,45	(-7,41 ÷ -4,11)	0,44	-2,40	(-5,47 ÷ -0,22)	2,09
	o/w	-5,10	(-6,80 ÷ -3,97)	0,51	-3,07	(-4,40 ÷ -1,34)	3,13
S-10 + STSO ₃	p/w	-5,12	(-5,90 ÷ -3,75)	1,36	-1,51	(-2,43 ÷ -1,12)	0,88
	o/w	-4,82	(-6,19 ÷ -3,70)	1,47	-4,47	(-5,47 ÷ -3,47)	1,38

Z tabeli 40 widać, że najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w tworzeniu mieszanych micel występują w przypadku mieszaniny S-10 + SDSO₃, najsłabsze zaś w przypadku mieszaniny S-10 z SDeSO₃ i to zarówno w układzie p/w jak i o/w. Ponadto, oddziaływania w mieszanych micelach w układzie p/w są silniejsze niż w przypadku układu o/w. W przypadku wszystkich przebadanych układów były spełnione oba warunki konieczne do zaistnienia synergizmu w tworzeniu mieszanych micel: 1) $\beta^M, \beta_{LL}^M < 0$ oraz 2) $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$.

Na podstawie modelu Maedy (równanie 17) oraz wartości parametrów oddziaływań i składu mieszanych micel uzyskanych z rozwiązania równania Rubingha wyznaczone zostały wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (dla układu p/w – ΔG_{Ma}^0 oraz o/w – $\Delta G_{LL, Ma}^0$). Na rysunku 63 przedstawiono zależność ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ od składu roztworów mieszanin.

Z przedstawionych wykresów wynika, że wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel są znacznie niższe niż tworzenia micel pojedynczych składników mieszanin, co świadczy o tym, że **proces tworzenia mieszanych micel jest korzystniejszy energetycznie niż proces tworzenia micel pojedynczych składników**. Tak jak w przypadku mieszanin S-10 z siarczanami alkilowymi najwyższe bezwzględne wartości ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ uzyskano dla układu S-10 z sulfonianem o najdłuższym łańcuchu alkilowym w cząsteczce – STSO₃ (ΔG_{Ma}^0 zawierają się w granicach od -16,36 do -15,15 kJ/mol). Wynika to między innymi z różnic w wartościach energii swobodnej tworzenia micel pojedynczych

surfaktantów jonowych (wartości ΔG_{Ma}^0 dla czystych składników wynoszą odpowiednio $\Delta G_{Ma,SDeSO_3}^0 = -8,50$ kJ/mol, $\Delta G_{Ma,SDSO_3}^0 = -12,27$ kJ/mol oraz $\Delta G_{Ma,STSO_3}^0 = -14,44$ kJ/mol). Wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel w układzie p/w dla mieszanin pozostałych mieszanin S-10 z SDeSO₃ i SDSO₃ zawierają się odpowiednio w przedziałach od -12,93 do -11,27 kJ/mol oraz od -15,84 do -13,83 kJ/mol (dla układu o/w wartości te są nieco mniejsze). Ponadto w przypadku wszystkich mieszanin wartości parametru B_1 są ujemne, co wg Maedy [Maeda, 1995] oznacza, że mieszane micelle stabilizowane są głównie przez oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi cząsteczek surfaktantów. Wartości parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 zestawiono w załączniku 6.



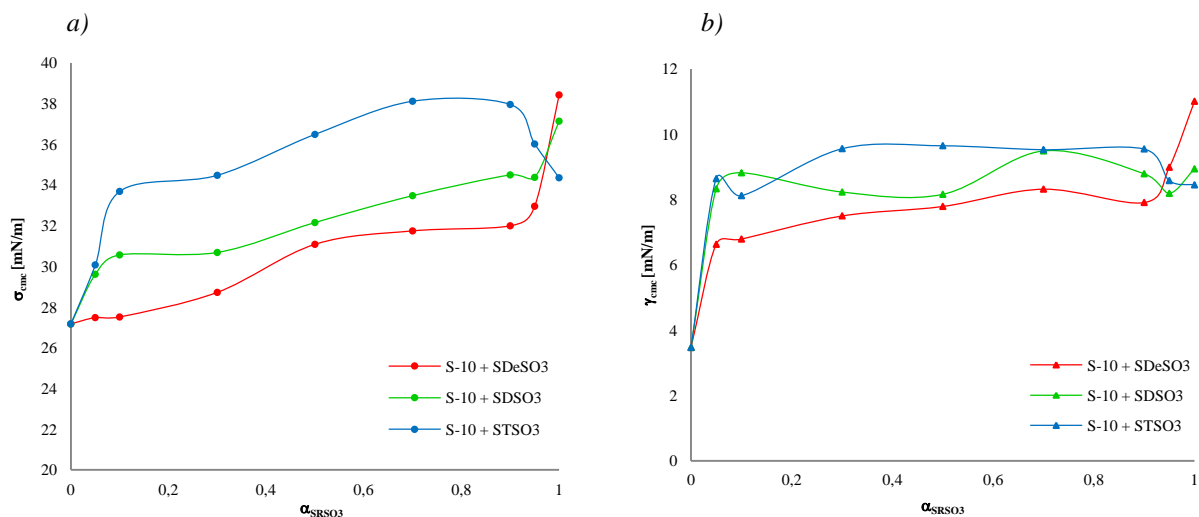
Rys. 63. Zależność energii swobodnej tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL,Ma}^0$ od ułamka molowego SRSO₃ w roztworach mieszanin (α_{SRSO_3}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Synergizm w efektywności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych osiągniętych w pobliżu cmc świadczą o efektywności surfaktantów do obniżania tych napięć. Wykresy zależności σ_{cmc} i γ_{cmc} od składu mieszanin S-10 z poszczególnymi sulfonianami alkil sodowymi zestawiono na rysunku 64.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 64 wynika, że żadna mieszanina nie osiąga wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} niższych niż wartości tych parametrów dla obu pojedynczych surfaktantów. Świadczy to o **braku synergizmu w efektywności obniżania napięć**. Co więcej, mieszaniny S-10 z STSO₃ posiadają wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} wyższe niż w przypadku obu pojedynczych surfaktantów, co sugeruje występowanie **efektów antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego**. Natomiast mieszaniny S-10 z SDeSO₃ i SDSO₃ osiągają wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} pośrednie pomiędzy wartościami napięć powierzchniowych osiągniętych w pobliżu cmc przez czyste składniki, przy czym w przypadku mieszaniny S-10 z SDeSO₃ są one najniższe w całym zakresie α_{SRSO_3} w roztworze. Interesującą zależność można zaobserwować jeśli idzie o wpływ długości łańcucha

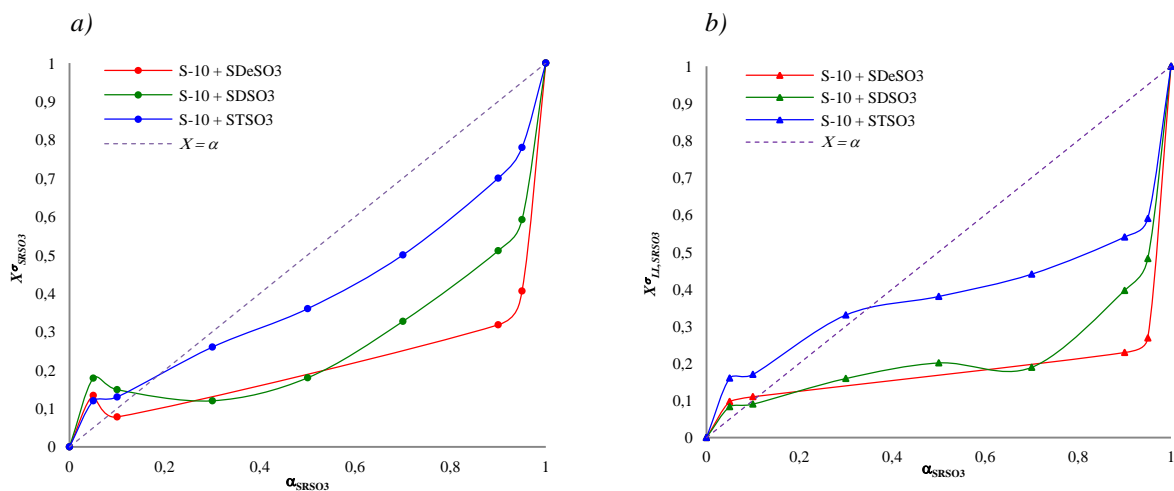
alkilowego. Otóż wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} dla pojedynczych surfaktantów anionowych są tym wyższe im krótszy jest łańcuch alkilowy w ich cząsteczce. Natomiast w przypadku większości mieszanin z S-10 wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} maleją w miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego surfaktantu jonowego (Rys. 64). Tak, więc efektywność obniżania napięć jest tym wyższa im dłuższy jest łańcuch alkilowy dla pojedynczego surfaktantu.



Rys. 64. Zależność napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) osiąganego w pobliżu *cmc* (σ_{cmc} , γ_{cmc}) od ułamka molowego SRSO₃ w roztworach mieszanin (α_{SRSO_3})

Synergizm w skuteczności obniżania napięć

Na rysunku 65 przedstawiono zależności składu mieszanych monowarstw (wyznaczone na podstawie modelu Rosena) od składu roztworu (wartości zaczerpnięte z tabel 33, 36 i 39). Skład mieszanej monowarstwy posłużył następnie do wyznaczenia parametrów β^σ i β_{LL}^σ (Tab. 40).



Rys. 65. Zależność ułamka molowego SRSO₃ w mieszanej monowarstwie ($X_{SRSO_3}^\sigma$ oraz $X_{LL,SRSO_3}^\sigma$) od ułamka molowego SRSO₃ w roztworach mieszanin (α_{SRSO_3}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Z przedstawionych na rysunku 65 wykresów wynika, że praktycznie we wszystkich przypadkach mieszana monowarstwa zawierająca w swym składzie STSO₃ jest bogatsza w składnik anionowy niż monowarstwy zawierające SDeSO₃ i SDSO₃. Związane jest to, tak jak w przypadku mieszanin z siarczanami alkil sodowymi (Rys. 38) z gęstością upakowania cząsteczek surfaktantów na granicy międzyfazowej, która rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha hydrofobowego w szeregu $X_{SDeSO_3} < X_{SDSO_3} < X_{STSO_3}$. Niezależnie od rodzaju granicy faz, po przekroczeniu udziału $\alpha_{SRSO_3} = 0,1$ mieszane monowarstwy są uboższe w składnik anionowy w porównaniu do roztworu, co oznacza, że na granicy międzyfazowej adsorbują się chętniej surfaktant gemini. Jedynie w przypadku granicy faz o/w roztwory mieszanin S-10 z STSO₃, mieszane monowarstwy osiągają taki stan po przekroczeniu wartości $\alpha_{STSO_3} = 0,3$. W przypadku mieszaniny S-10 z SDeSO₃ wyznaczenie na podstawie równania Rubingha składu mieszanej monowarstwy okazało się niemożliwe dla $\alpha_{SDeSO_3} = 0,3 \div 0,7$, gdyż wartości odczytane z izoterm adsorpcji dla danych wartości σ i γ były wyższe niż wartości teoretyczne, przez co określonej równaniem Rubingha funkcji nie dało się rozwikłać metodą matematyczną. Na krzywych wykreślonych kolorem czerwonym brak punktów dla wymieniowych wartości α_{SDSO_3} .

Z danych zawartych w tabeli 40 wynika, że wszystkie **mieszaniny S-10 z STSO₃**, niezależnie od rozpatrywanego układu, spełniają oba warunki konieczne do zaistnienia **synergizmu w skuteczności obniżania napięć**. W przypadku mieszaniny S-10 z SDeSO₃ oba te warunki spełnione zostały tylko w przypadku mieszanin o najniższym udziale $\alpha_{SDeSO_3} = 0,05, 0,1$ dla obu układów. W przypadku mieszaniny S-10 z SDSO₃ oba warunki spełniają mieszaniny o najniższych i najwyższych udziałach α_{SDSO_3} . Z kolei biorąc pod uwagę siłę oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie (β^σ) to najsilniejsze przyciąganie występuje w przypadku mieszanin o niskich zawartościach składników jonowych w roztworze $\alpha_{SRSO_3} = 0,05$ i $0,1$ (za wyjątkiem mieszaniny S-10 z STSO₃ w przypadku układu o/w).

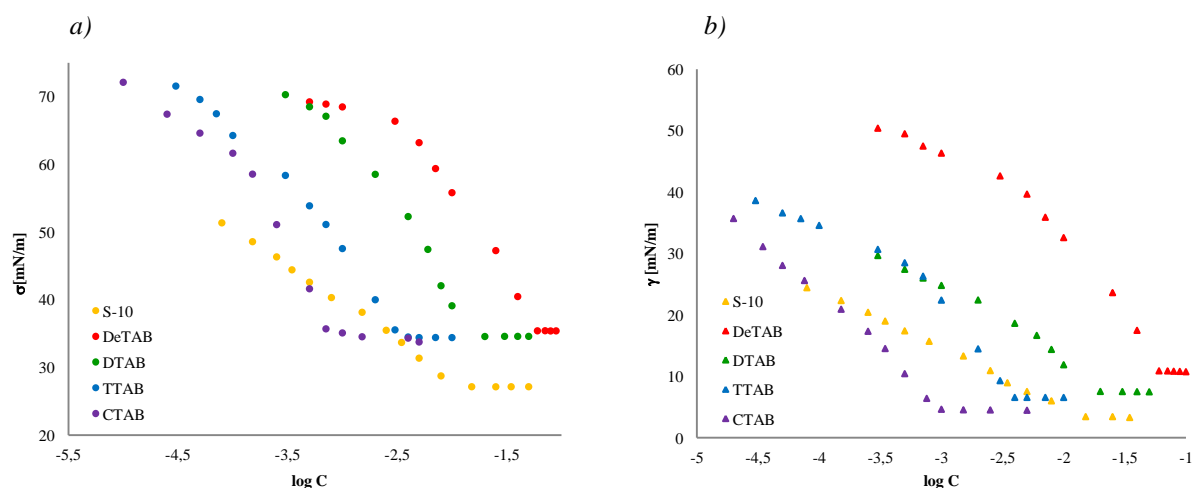
W przypadku większości przebadanych mieszanin **efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel są większe niż efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia** powierzchniowego czy międzyfazowego, gdyż nie jest spełniony warunek występowania tego typu synergizmu czyli: $|\beta^\sigma| > |\beta^M|$. Wyklucza to występowanie synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego, Wyjątek stanowią mieszaniny S-10 z SDeSO₃ przy udziale $\alpha_{SDeSO_3} = 0,05$ i $0,1$ dla granicy faz p/w oraz $0,05$ dla układu o/w.

Efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel oraz w skuteczności i efektywności obniżania napięć w przypadku mieszanin S-10 z sulfonianami alkilowymi oraz siarczanami alkilowymi są zbliżone. W dalszych rozdziałach szczegółowo przeanalizowano wpływ grupy hydrofilowej surfaktantów jonowych (siarczanowej, sulfonowej w przypadku surfaktantów anionowych, a także trimetyloamoniowej w przypadku surfaktantu kationowego) na efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel oraz skuteczności i efektywności obniżania napięć.

7.4 Badanie właściwości mieszanin surfaktantu niejonowego (S-10) z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi o różnej długości łańcucha alkilowego

Rozdział 7.4 poświęcony jest mieszaninom surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami kationowymi, a mianowicie bromkami alkilotrimetyloamoniowymi RTAB, o różnej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce, gdzie R – oznacza łańcuch alkilowy (decylowy – De, dodecyłowy – D, tetradecylowy – T oraz C – heksadecylowy). Przeanalizowano wpływ długości łańcucha alkilowego surfaktantów kationowych na właściwości adsorpcyjne i wartości krytycznego stężenia micelizacji ich mieszanin z S-10. Analogicznie jak dla mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi badania te prowadzone były na dwóch granicach faz: powietrze/woda i dodekan/woda.

Rysunek 66 przedstawia izotermę napięć powierzchniowych i międzyfazowych wodnych roztworów pojedynczych surfaktantów kationowych oraz surfaktantu gemini.



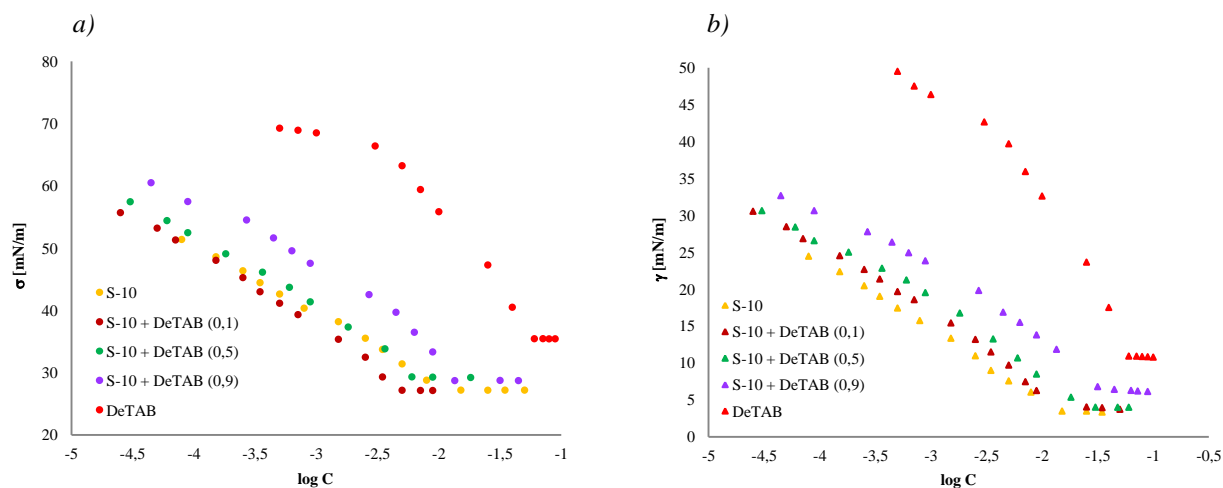
Rys. 66. Izotermę napięć powierzchniowych (a) i międzyfazowych (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu gemini S-10 i bromków alkilotrimetyloamoniowych o różnej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce RTAB

Z rysunku 66 widać, że niezależnie od zbadanego układu fazowego charakter przebiegu izoterm dla surfaktantu gemini jest odmienny od przebiegu izoterm dla bromków alkilotrimetyloamoniowych. Wyraźnie zaznaczają się też różnice w wartościach cmc oraz wartościach napięć między poszczególnymi surfaktantami kationowymi, co wynika z różnic w długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu jonowego.

7.4.1 Mieszanina S-10 z DeTAB

W rozdziale 7.4.1 przedstawiono wyniki badań dla mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z bromkiem decylotrimetyloamoniowym DeTAB.

Rysunek 67 zawiera wykresy izoterm napięć surfaktantów S-10 i DeTAB oraz ich mieszanin o udziale molowym DeTAB wynoszącym $\alpha_{DeTAB} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ w układach p/w i o/w. Izoterm pozostałych mieszanin zamieszczono w załączniku 7.

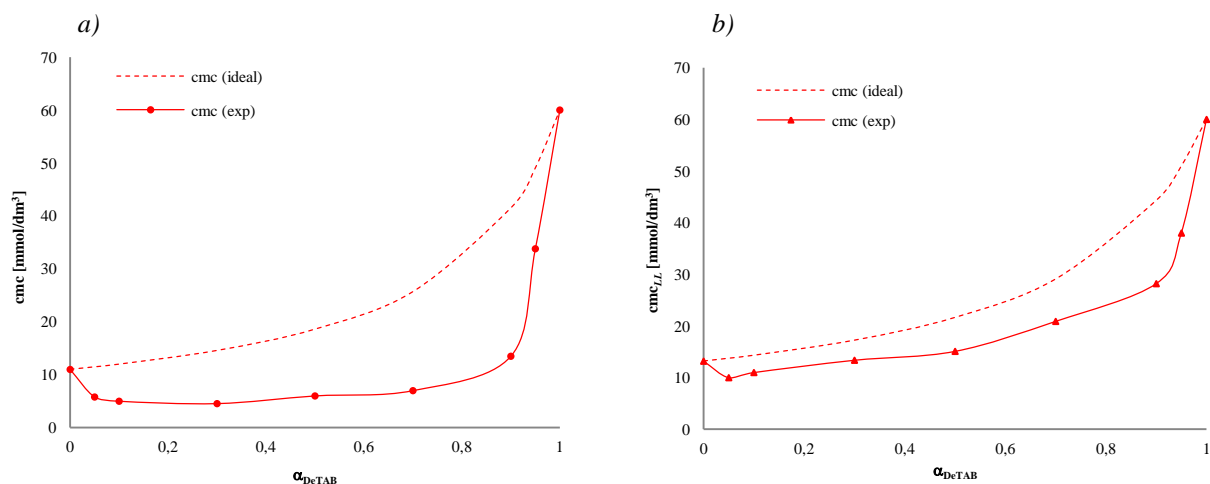


Rys. 67. Izoterm napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i kationowego surfaktantu DeTAB oraz ich mieszanin

Z rysunku 67 wynika, że przebieg izoterm napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin S-10 z DeTAB jest bardziej zbliżony do przebiegu izoterm S-10 nawet przy przeważającym udziale DeTAB.

Mieszana micelizacja

Z wykresów obrazujących zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} od składu mieszaniny przedstawionych na rysunku 68 wynika, że wyznaczone doświadczalnie wartości cmc są niższe niż wartości teoretyczne wyznaczone z równania Clint'a dla układów idealnych, co świadczy o występowaniu oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów wchodzących w skład mieszaniny. Wartości cmc wyznaczone dla układu p/w (Rys. 68a) są niższe niż wartości cmc_{LL} wyznaczone dla układu o/w (Rys. 68b). W przypadku układu p/w wartości cmc większości mieszanin (za wyjątkiem $\alpha_{DeTAB} = 0,9$ i $0,95$) są niższe niż wartości cmc obu czystych składników i zawierają się w przedziale od 4,55 do 33,8 mmol/dm³, przy czym wartości cmc indywidualnych surfaktantów wynoszą 11,00 i 60,00 mmol/dm³, odpowiednio dla S-10 i DeTAB (Tab. 12). W przypadku układu o/w jedynie mieszaniny o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,05$ i $0,1$ osiągają niższe wartości cmc_{LL} niż oba pojedyncze surfaktanty.



Rys. 68. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z DeTAB w funkcji ułamka molowego DeTAB (α_{DeTAB}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Uzyskane doświadczalnie wartości cmc i cmc_{LL} sugerują występowanie efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel. Na podstawie modelu Rubingh'a wyznaczony został skład mieszanych micel (X_{DeTAB} , $X_{LL,DeTAB}$), wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M , β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{DeTAB}). Parametry te zestawiono w tabeli 41.

Tabela 41. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach DeTAB + S-10: skład mieszanych micel (X_{DeTAB}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M , β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{DeTAB}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{DeTAB}	β^M	f_{DeTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,DeTAB}$	β_{LL}^M	$f_{LL,DeTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,24	-6,87	0,02	0,66	0,17	-4,47	0,05	0,87
0,1	0,28	-6,90	0,03	0,57	0,17	-3,28	0,11	0,91
0,3	0,35	-6,52	0,06	0,45	0,22	-1,96	0,30	0,91
0,5	0,39	-5,43	0,13	0,44	0,31	-1,91	0,40	0,83
0,7	0,44	-5,45	0,18	0,34	0,40	-1,52	0,61	0,80
0,9	0,54	-4,58	0,38	0,27	0,59	-1,92	0,72	0,52
0,95	0,66	-1,82	0,81	0,45	0,69	-1,55	0,87	0,47
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 1,70$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 1,51$$

Podobnie jak w przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi, również w przypadku mieszanin z surfaktantem kationowym skład mieszanych micel różni się znacznie od składu roztworu. W przypadku roztworów o $\alpha_{DeTAB} < 0,3$ udział surfaktantu kationowego w micelach jest większy niż w roztworze ($X_{DeTAB} > \alpha_{DeTAB}$), zaś przy wyższych wartościach α_{DeTAB} mieszane micelle są uboższe w surfaktant kationowy w porównaniu do roztworu ($X_{DeTAB} < \alpha_{DeTAB}$). Skład mieszanych micel jest podobny w obu układach (p/w i o/w) (Tab. 41).

Jak widać z tabeli 41 wartości parametrów β^M i β_{LL}^M są ujemne. Najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanych micelach zaobserwowano w przypadku mieszanin o najniższych udziałach molowych DeTAB w roztworze ($\alpha_{DeTAB} = 0,05$ i $0,1$). Mimo nieznaczonej różnicy w składzie mieszanych micel w układach p/w i o/w wartości współczynników β^M różnią się jednak dość znacząco i jak widać z tabeli 41 oddziaływania międzycząsteczkowe w micelach są słabsze w układzie o/w. Wszystkie układy S-10 z DeTAB spełniają ponadto warunek $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$ (Tab. 41). Tak więc można stwierdzić, że **synergizm w tworzeniu mieszanych micel S-10 z DeTAB występuje w całym przebadanym zakresie składu roztworów.**

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

W tabeli 42 zestawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych w punkcie cmc i cmc_{LL} oraz parametry pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin oraz pojedynczych surfaktantów wchodzących w ich skład.

Tabela 42. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z DeTAB oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{DeTAB}	granica faz p/w		granica faz o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	26,68	4,16	4,75	3,66
0,1	27,15	4,22	4,03	3,52
0,3	27,68	4,18	3,88	3,66
0,5	29,03	4,05	4,00	3,44
0,7	29,13	3,76	5,83	3,26
0,9	28,70	3,49	6,78	2,86
0,95	31,92	3,22	7,41	2,60
1	35,43	1,87	10,92	1,55

Z tabeli 42 wynika, że wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych osiągnęte w pobliżu cmc są dla mieszanin pośrednie między takimi wartościami dla S-10 i DeTAB i są tym wyższe im wyższy jest udział DeTAB w mieszaninie, co świadczy o **braku zarówno efektów synergistycznych jak i antagonistycznych w efektywności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych przez roztwory mieszanin.** Wyjątek stanowią mieszaniny o niskiej zawartości DeTAB w roztworze, dla których σ_{cmc} są nieznacznie niższe niż wartość σ_{cmc} dla S-10. Także wartości pC_{20} mieszanin o niskich wartościach α_{DeTAB} są wyższe niż dla czystego surfaktantu gemini. W przypadku pozostałych mieszanin wartości parametrów pC_{20} i pC_{30} są pośrednie między wartościami pC_{20} i pC_{30} czystych składników i rosną wraz ze wzrostem udziału S-10 w mieszaninie, co związane jest z przeważającą adsorpcją surfaktantu gemini na granicach faz.

W tabeli 43 zestawiono wartości parametrów oddziaływań w mieszanej monowarstwie ($\beta^\sigma, \beta_{LL}^\sigma$) jej skład ($X_{DeTAB}^\sigma, X_{LL,DeTAB}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności obu surfaktantów w mieszanej monowarstwie (f_{DeTAB}, f_{S-10} oraz $f_{LL,DeTAB}, f_{LL,S-10}$) dla obu układów.

Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów zarówno dla układów p/w jak i o/w przedstawiono na rysunku 69.

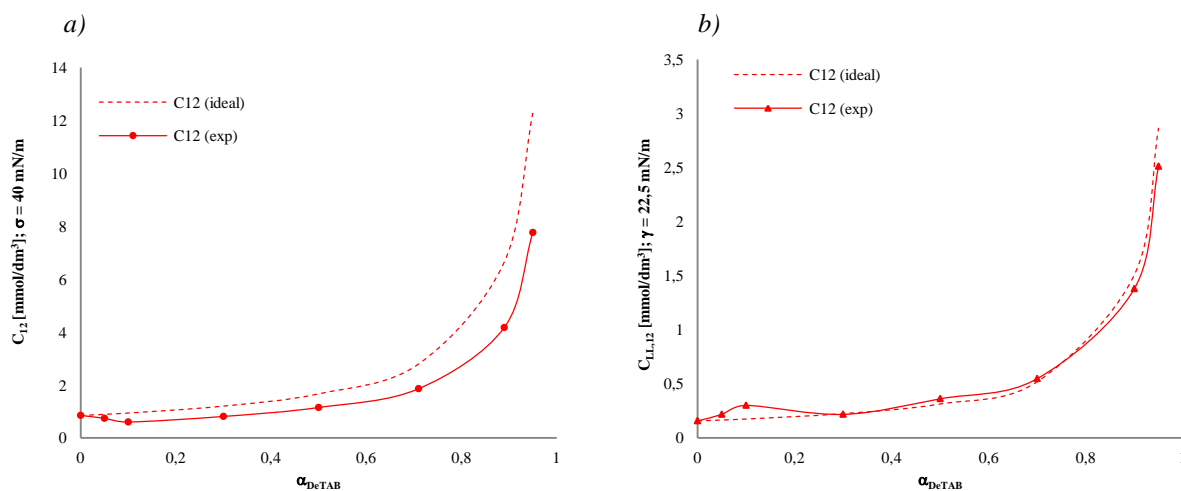
Tabela 43. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{DeTAB}^σ), ($X_{LL,DeTAB}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{DeTAB} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{DeTAB}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{DeTAB}^σ	β^σ	f_{DeTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,DeTAB}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,DeTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,11	-6,08	0,01	0,93	-	-	-	-
0,1	0,18	-7,28	0,01	0,78	-	-	-	-
0,3	0,19	-5,31	0,03	0,83	0,03	-2,62	0,08	0,99
0,5	0,20	-4,18	0,07	0,85	-	-	-	-
0,7	0,24	-3,42	0,13	0,83	-	-	-	-
0,9	0,31	-2,61	0,29	0,78	0,11	-1,20	0,39	0,98
0,95	0,38	-2,04	0,46	0,74	0,18	-1,09	0,48	0,97
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 3,89$$

$$\left| \ln(C_{1,LL}^0/C_{2,LL}^0) \right| = 5,18$$

Na wykresach tych pominięto wartości stężeń wodnego roztworu czystego bromku decylotrimetyloamoniowego, odczytanych z izoterm adsorpcji przy napięciu powierzchniowym wynoszącym 40 mN/m (Rys. 69a) i wartości stężeń odczytanych z izoterm adsorpcji przy napięciu międzyfazowym wynoszącym 22,5 mN/m (Rys. 69b), gdyż były one zbyt wysokie w porównaniu z pozostałymi wartościami i zakłócałyby czytelność wykresów.



Rys. 69. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego DeTAB (α_{DeTAB}) w roztworach mieszanin z S-10

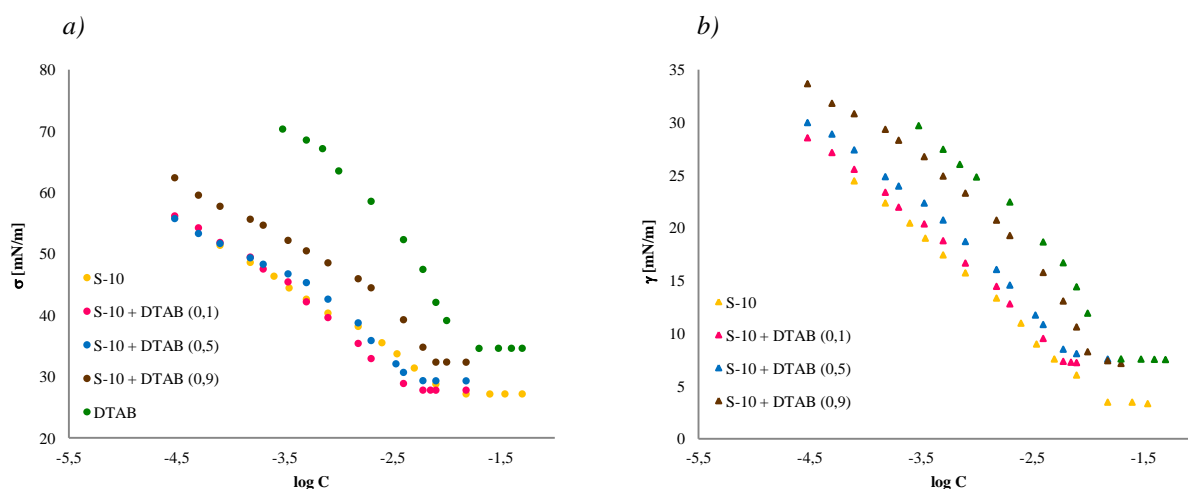
Z wykresów przedstawionych na rysunku 69 wynika, że wartości C_{12} dla wszystkich przebadanych mieszanin wyznaczone z izoterm adsorpcji w układzie p/w są nieco niższe niż wartości teoretyczne. Z tabeli 43 widać, że udział surfaktantu kationowego w mieszanej monowarstwie rośnie wraz ze wzrostem udziału tego związku w mieszaninie, jednakże we wszystkich przypadkach skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworu ($\alpha_{DeTAB} \neq X_{DeTAB}^\sigma, X_{LL,DeTAB}^\sigma$). W miarę wzrostu udziału danego składnika w mieszanej monowarstwie wzrasta też jego współczynnik aktywności (gdy $X_{DeTAB}^\sigma \uparrow$ to $f_{DeTAB} \uparrow$). Wartości

β^σ wyznaczone z równania Rosena są ujemne i zawierają się w przedziale od -7,28 do -2,04. Oddziaływania te są silniejsze w przypadku mieszanin o najniższej zawartości DeTAB w roztworze i tylko mieszaniny o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,05 - 0,5$ spełniają warunek $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$, a więc można mówić, że **występuje dla tych mieszanin synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego**.

Z kolei w przypadku układu o/w (Rys. 69b) eksperymentalne wartości $C_{LL,12}$ są prawie identyczne z teoretycznymi i tylko w przypadku trzech mieszanin, dla których te wartości były nieco niższe niż teoretyczne możliwe było wyznaczenie parametrów oddziaływań między surfaktantami w tworzeniu mieszanej monowarstwy (Tab. 43). Jednakże nawet w tych przypadkach **wykluczono występowanie efektów synergistycznych**, gdyż wartość wyrażenia $|\ln(C_{1,LL}^0/C_{2,LL}^0)|$ była wyższa niż wartości β_{LL}^σ .

7.4.2 Mieszanina S-10 z DTAB

W rozdziale 7.4.2 przedstawiono wyniki badań mieszanin S-10 z bromkiem dodecylotrimetyloamoniowym – DTAB. Na rysunku 70 znajdują się wykresy izoterm napięć w układach p/w oraz o/w dla pojedynczych surfaktantów oraz mieszanin o składzie $\alpha_{DTAB} = 0,1, 0,5$ i $0,9$ (dla pozostałych mieszanin izotermy znajdują się w załączniku 7).

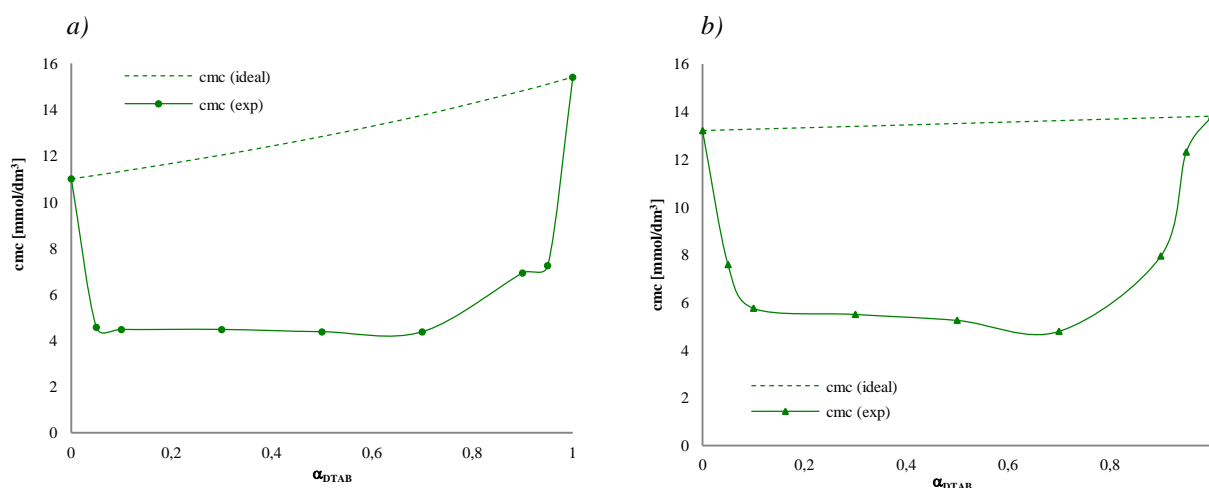


Rys. 70. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemoni S-10 i kationowego surfaktantu DTAB oraz ich mieszanin

Z powyższych wykresów wynika, że izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin leżą pomiędzy izotermami czystych składników, jednak w przypadku mieszanin o składzie $\alpha_{DTAB} < 0,9$ mają niemal identyczny przebieg jak izotermy napięć samego surfaktantu gemoni.

Mieszana micelizacja

Zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} w funkcji składu mieszanin przedstawione zostały na rysunku 71.



Rys. 71. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z DTAB od ułamka molowego DTAB (α_{DTAB}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Z wykresów przedstawionych na rysunku 71 wynika, że teoretyczne wartości cmc i cmc_{LL} są znacznie wyższe (około dwu– trzykrotnie) niż wartości wyznaczone doświadczalnie, co sugeruje występowanie efektów synergistycznych w obniżaniu cmc i tworzeniu mieszanych micel. I tak przykładowo, dla mieszaniny o wartości $\alpha_{DTAB} = 0,5$, cmc_{exp} jest równe $4,37 \text{ mmol/dm}^3$ natomiast $cmc_{ideal} = 12,83 \text{ mmol/dm}^3$.

Z powyższych wykresów wynika także, że niewielki dodatek ($\alpha_{DTAB} = 0,05$ oraz $\alpha_{S-10} = 0,05$) obu surfaktantów do roztworów pojedynczych składników powoduje znaczne obniżenie wartości cmc powstałej mieszaniny. Związane jest to z tym, że micelle zaczynają się tworzyć przy mniejszej ilości surfaktantów wtedy, gdy zwiększają się siły przyciągające między łańcuchami alkilowymi różnych surfaktantów tworzących mieszaninę w porównaniu z cząsteczkami tego samego związku lub, gdy zmniejszają się siły odpychające między częściami hydrofilowymi cząsteczek. Tak jak w przypadku wszystkich przebadanych serii mieszanin wartości cmc_{LL} dla układu o/w są nieco wyższe niż wartości uzyskane dla układu p/w, ale może to wynikać z faktu, że dla samego S-10 wyznaczone wartości cmc_{LL} są wyższe niż cmc w układzie p/w ($cmc_{S-10} = 11,00 \text{ mmol/dm}^3$; $cmc_{LL,S-10} = 13,20 \text{ mmol/dm}^3$; Tab. 12).

W tabeli 44 zamieszczono skład mieszanych micel (X_{DTAB} , $X_{LL,DTAB}$), wartości parametrów wzajemnych oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{DTAB}).

Podobnie jak w przypadku innych mieszanin surfaktantów, skład mieszanych micel różni się od składu roztworu, przy czym skład ten jest podobny dla obu układów p/w i o/w ($X_{DTAB} \approx X_{LL,DTAB}$).

Ujemne wartości parametrów β^M i β_{LL}^M potwierdzają występowanie silnych oddziaływań przyciągających między cząsteczkami S-10 i DTAB w mieszanych micelach (Tab. 44). Tak jak w przypadku mieszanin S-10 z DeTAB najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanych micelach występują przy najniższych udziałach surfaktantu kationowego w roztworze.

Tabela 44. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach DTAB + S-10: skład mieszanych micel (X_{DTAB}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{DTAB}	układ p/w				układ o/w			
	X_{DTAB}	β^M	f_{DTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,DTAB}$	β_{LL}^M	$f_{LL,DTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,30	-6,21	0,05	0,57	0,27	-4,20	0,10	0,74
0,1	0,33	-5,46	0,09	0,55	0,33	-4,71	0,12	0,59
0,3	0,41	-4,41	0,21	0,48	0,42	-3,80	0,28	0,51
0,5	0,47	-4,36	0,30	0,38	0,50	-3,77	0,38	0,40
0,7	0,54	-4,67	0,37	0,26	0,56	-4,39	0,43	0,25
0,9	0,65	-3,98	0,62	0,18	0,70	-3,28	0,74	0,20
0,95	0,69	-4,66	0,64	0,11	0,87	-1,34	0,98	0,37
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 0,34$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 0,04$$

Jak wynika z tabeli 44 spełniony został także dodatkowy warunek konieczny do występowania synergizmu w procesie micelizacji, gdyż wyrażenie $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$ jest prawdziwe w przypadku wszystkich przebadanych mieszanin w obu układach. Tak więc dla mieszaniny S-10 z DTAB synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie ułamka molowego DTAB w roztworze.

Skuteczność i efektywność obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych w punkcie cmc oraz parametry pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin i czystych składników wyznaczone z izoterm adsorpcji zebrano w tabeli 45.

Tabela 45. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z DTAB oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{DTAB}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	27,35	4,12	6,04	3,76
0,1	27,79	4,16	7,22	3,74
0,3	28,64	4,16	7,20	3,75
0,5	29,33	4,14	8,07	3,56
0,7	30,53	3,99	8,77	3,42
0,9	32,35	3,44	8,25	3,06
0,95	33,99	3,38	6,97	2,98
1	34,61	2,40	7,57	2,69

Z danych zawartych w tabeli 45 wynika, że w przypadku układu p/w napięcia powierzchniowe osiągnęte w pobliżu cmc mają wartości pośrednie między wartościami σ_{cmc} czystych składników i są tym wyższe, im większy jest udział molowy DTAB w roztworze. W przypadku granicy faz o/w wartości napięć międzyfazowych zawierają się w przedziale od 6,04 do 8,77 mN/m, co oznacza, że niektóre z nich są wyższe niż dla pojedynczych surfaktantów. Wartości parametrów pC_{20} i pC_{30} maleją w miarę wzrostu udziału DTAB w mieszaninie. Mieszaniny o składzie $\alpha_{DTAB} = 0,05 \div 0,5$ osiągają wyższe wartości pC_{20} niż pojedyncze surfaktanty, co oznacza, że do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m wystarczy stężenie mieszaniny niższe niż stężenie poszczególnych surfaktantów. Pozostałe mieszaniny osiągają wartości pośrednie między pC_{20} i pC_{30} pojedynczych składników.

Wyznaczony na podstawie modelu Rosena udział DTAB w mieszanej monowarstwie (X_{DTAB}^σ , $X_{LL,DTAB}^\sigma$), a także wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie (β^σ , β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu granic faz zestawiono w tabeli 46.

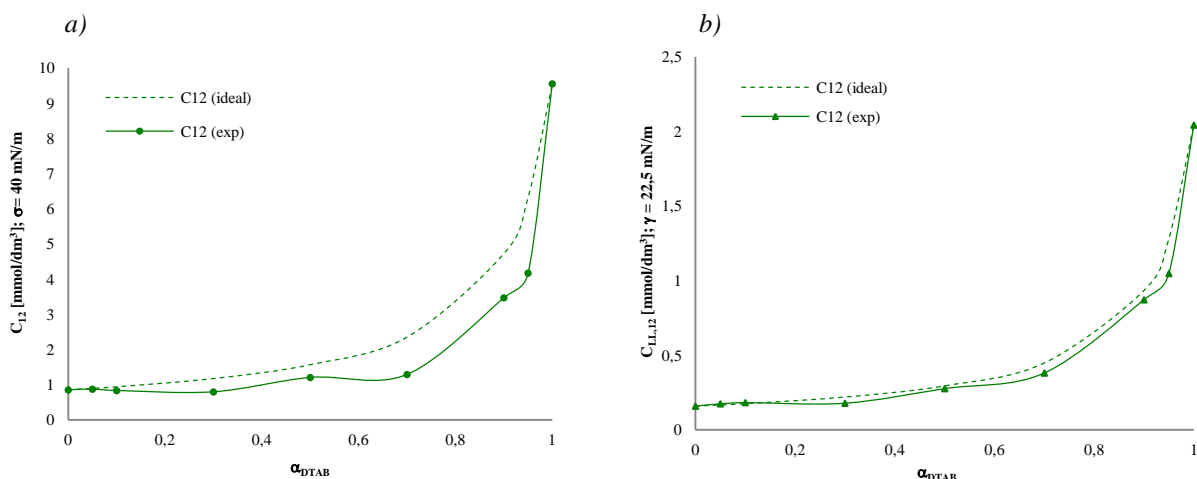
Tab. 46. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy, jej składu (X_{DTAB}^σ), ($X_{LL,DTAB}^\sigma$) parametrów oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynników aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{DTAB} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{DTAB}	układ p/w				układ o/w			
	X_{DTAB}^σ	β^σ	f_{DTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,DTAB}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,DTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1,00	0		0	1
0,05	0,03	-1,85	0,17	0,99	-	-	-	-
0,1	0,10	-2,94	0,09	0,97	-	-	-	-
0,3	0,22	-3,59	0,11	0,84	0,16	-2,55	0,16	0,94
0,5	0,22	-2,06	0,29	0,91	0,12	-0,75	0,56	0,99
0,7	0,35	-3,04	0,27	0,70	0,24	-1,02	0,55	0,94
0,9	0,47	-1,24	0,70	0,76	0,42	-0,28	0,91	0,95
0,95	0,57	-1,72	0,73	0,57	0,57	-0,82	0,86	0,77
1	1		1	0	1		1	0

$|\ln(C_1^0/C_2^0)| = 2,42$
 $|\ln(C_{1,LL}^0/C_{2,LL}^0)| = 2,54$

Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów zarówno dla układu p/w jak i o/w przedstawiono na rysunku 72.

Z wykresów na rysunku 72 wynika, że w przypadku granicy faz p/w wyznaczone wartości C_{12} mieszanin są niższe, natomiast w przypadku granicy faz o/w ($C_{LL,12}$) niemal identyczne jak wartości obliczone dla układów idealnych, co sugeruje brak lub bardzo słabe oddziaływania międzycząsteczkowe w mieszanej monowarstwie. Podobnie jak w przypadku wcześniej przebadanych mieszanin, dla całego zakresu α_{DTAB} skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworu i wraz ze wzrostem zawartości DTAB w mieszaninie rośnie zarówno jego udział w mieszanej monowarstwie (X_{DTAB}^σ , $X_{LL,DTAB}^\sigma$) jak i współczynniki aktywności (dla obu układów) (Tab. 46).

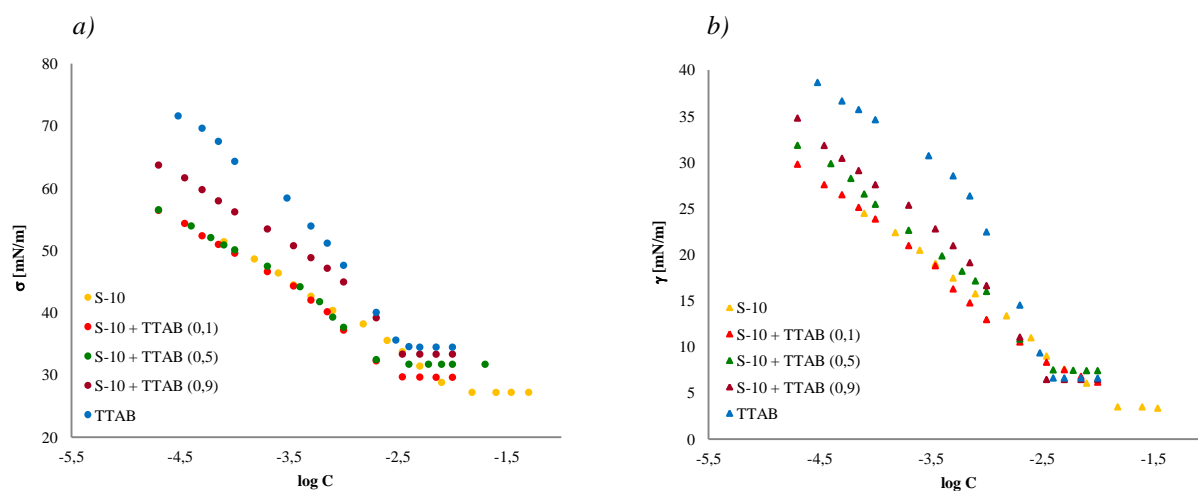


Rys. 72. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego DTAB (α_{DTAB}) w roztworach mieszanin z S-10

Mimo ujemnych wartości β_{LL}^{σ} tylko mieszaniny o wartości $\alpha_{DTAB} = 0,1, 0,3$ i $0,7$ spełniają oba warunki występowania synergizmu w skuteczności i efektywności obniżania napięcia powierzchniowego. W układzie o/w warunki te spełnia jedynie mieszanina o składzie $\alpha_{DTAB} = 0,3$.

7.4.3 Mieszanina S-10 z TTAB

Rozdział 7.4.3 zawiera omówienie kolejnej mieszaniny S-10 z surfaktantem kationowym, bromkiem tetracylotrimetyloamoniowym (TTAB). Na rysunku 73 przedstawiono wykresy izoterm adsorpcji w układach p/w oraz o/w dla wybranych mieszanin ($\alpha_{TTAB} = 0,1, 0,5$ i $0,9$) oraz pojedynczych surfaktantów wchodzących w skład mieszaniny. Pozostałe izotermy dla mieszanin o $\alpha_{TTAB} = 0,05, 0,3, 0,7$ i $0,95$ znajdują się w załączniku 7.

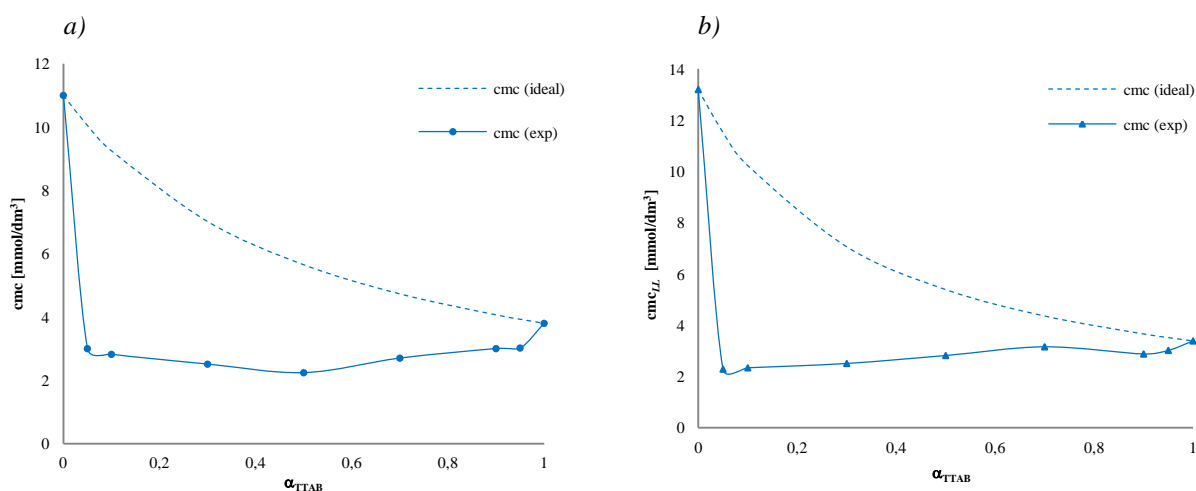


Rys. 73. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i kationowego surfaktantu TTAB oraz ich mieszanin

Z wykresów przedstawionych na rysunku 73 wynika, że niezależnie od granicy międzyfazowej, przebieg izoterm adsorpcji mieszanin S-10 z TTAB, podobnie jak w przypadku omawianych wcześniej mieszanin, jest bardziej zbliżony do przebiegu izoterm adsorpcji czystego surfaktantu gemini.

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych na podstawie równania Clinty od udziału TTAB w mieszaninie przedstawiona została na rysunku 74.



Rys. 74. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z TTAB w funkcji ułamka molowego TTAB (α_{TTAB}) w roztworze; punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clinty

Z wykresów przedstawionych na rysunku 74 wynika, że wartości cmc mieszanin są niższe niż wartości teoretyczne wyznaczone z równania Clinty, co świadczy o silnych oddziaływaniach przyciągających między cząsteczkami surfaktantów. Prawie w całym zakresie składu mieszanin uzyskane wartości cmc są zbliżone i zawierają się w przedziałach od 2,24 do 3,02 mmol/dm³ (układ p/w) oraz od 2,29 do 3,16 mmol/dm³ (dla układ o/w). Ponadto jak widać są tylko nieco niższe niż wartości cmc dla TTAB (3,80 mmol/dm³ w układzie p/w i 3,38 mmol/dm³ w układzie o/w; Tab. 12). Z kolei wartości cmc czystego surfaktantu gemini są około czterokrotnie wyższe, gdyż wynoszą 11,00 i 13,20 mmol/dm³, odpowiednio dla układu p/w i o/w.

Skład mieszanych micel, parametry oddziaływań oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach wyznaczone na podstawie równań Rubingh'a zostały zebrane w tabeli 47.

Z danych zawartych w tabeli 47 wynika, że wraz ze wzrostem udziału molowego TTAB w mieszaninie wzrasta też jego udział w mieszanych micelach (jednakże $X_{TTAB} \neq \alpha_{TTAB}$), ponadto skład mieszanych micel niezależnie od badanego układu jest zbliżony (nieznacznie wyższy udział TTAB w mieszanych micelach w przypadku układu o/w).

Wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach są ujemne (najsilniejsze w przypadku niskich udziałów TTAB w roztworze), a ich bezwzględne wartości są wyższe niż wartość wyrażenia $|\ln(C_1^M/C_2^M)|$ w obu badanych układach. Wszystko to świadczy o tym, że **mieszanki S-10 z TTAB wykazują efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel w całym przebadanym zakresie stężeń.**

Tabela 47. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach TTAB + S-10: skład mieszanych micel (X_{TTAB}), parametr oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{TTAB}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{TTAB}	β^M	f_{TTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,TTAB}$	β_{LL}^M	$f_{LL,TTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,38	-5,95	0,10	0,42	0,42	-7,33	0,08	0,28
0,1	0,42	-5,18	0,18	0,40	0,45	-6,17	0,15	0,29
0,3	0,52	-4,13	0,38	0,33	0,54	-4,23	0,41	0,29
0,5	0,59	-4,05	0,50	0,25	0,63	-3,09	0,66	0,29
0,7	0,68	-3,14	0,73	0,23	0,75	-2,23	0,87	0,29
0,9	0,80	-3,08	0,89	0,14	0,83	-3,15	0,92	0,11
0,95	0,83	-3,59	0,91	0,08	0,88	-2,97	0,96	0,10
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 1,06$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 1,36$$

Skuteczność i efektywność w obniżaniu napięć powierzchniowych i międzyfazowych

W tabeli 48 zestawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych osiągniętych przez mieszanki w punkcie cmc oraz parametry pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin S-10 z TTAB i czystych składników.

Tab. 48. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z TTAB oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{TTAB}	granica faz p/w		granica faz o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,37	3,80
0,05	29,60	4,35	8,60	3,80
0,1	29,66	4,34	8,31	3,80
0,3	29,82	4,23	8,50	3,70
0,5	31,69	4,20	7,48	3,60
0,7	31,52	4,01	6,93	3,48
0,9	33,31	3,62	6,44	3,38
0,95	33,51	3,46	6,74	3,08
1	34,52	3,23	6,60	2,94

Z danych zawartych w tabeli 48 wynika, że w przypadku granicy faz p/w napięcia powierzchniowe mieszanin osiągniętych w pobliżu cmc mają wartości pośrednie między wartościami napięć osiągniętych przez czyste składniki mieszaniny i zawierają się w przedziale od 29,60 do 33,51 mN/m i są tym wyższe im większy jest udział TTAB w mieszaninie ($\sigma_{cmc(S-10)} < \sigma_{cmc(S-10+TTAB)} < \sigma_{cmc(TTAB)}$). W przypadku granicy faz o/w mieszaniny osiągnęły

wartości γ_{cmc} wyższe niż oba surfaktanty pojedynczo i (zawierają się w przedziale od 6,74 do 8,60 mN/m, przy czym wartości $\gamma_{cmc(S-10)}$ i $\gamma_{cmc(TTAB)}$ wynoszą odpowiednio 3,37 oraz 6,60 mN/m, co świadczy o **efekcie antagonistycznym w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego cmc** .

Wartości parametrów pC_{20} mieszanin maleją w miarę wzrostu udziału molowego TTAB w roztworze i zawierają się w przedziale od 4,35 do 3,46, ponadto dla mieszanin o wartościach $\alpha_{TTAB} \leq 0,5$ są one wyższe niż wartości osiągnięte dla czystego surfaktantu gemini ($pC_{20(S-10)} = 4,10$, $pC_{20(TTAB)} = 3,23$). Parametry pC_{30} zawierają się z kolei w przedziale od 3,80 do 3,08 i osiągają wartości pośrednie między wartościami $pC_{30(S-10)}$ i $pC_{30(TTAB)}$.

Tabela 49 zawiera wyznaczone na podstawie modelu Rosena wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w tworzeniu mieszanej monowarstwy, jej skład oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu układów.

Tabela 49. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{TTAB}^σ), ($X_{LL,TTAB}^\sigma$) parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{TTAB} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

α_{TTAB}	granica faz p/w				granica faz o/w			
	X_{TTAB}^σ	β^σ	f_{TTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,TTAB}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,TTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,18	-3,65	0,09	0,88	0,05	-2,08	0,15	1,00
0,1	0,19	-2,49	0,19	0,92	0,09	-2,18	0,16	0,98
0,3	0,27	-1,54	0,44	0,89	0,11	-0,88	0,50	0,99
0,5	0,40	-2,08	0,47	0,72	0,18	-0,78	0,59	0,97
0,7	0,50	-1,69	0,65	0,66	0,31	-0,92	0,65	0,91
0,9	0,70	-1,21	0,90	0,55	0,53	-2,12	0,62	0,56
0,95	0,82	-0,97	0,97	0,53	0,70	-0,25	0,98	0,89
1	1		1	0	1		1	0

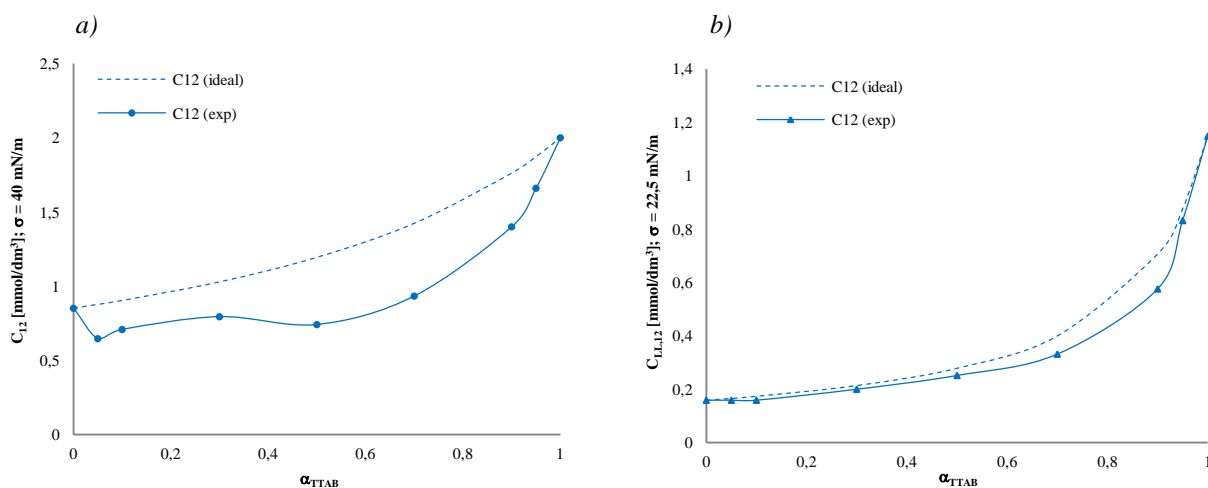
$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 0,85$$

$$\left| \ln(C_{1,LL}^0/C_{2,LL}^0) \right| = 1,98$$

Z tabeli 49 wynika, że tak jak w przypadku mieszanych micel skład mieszanej monowarstwy X_{TTAB}^σ , $X_{LL,TTAB}^\sigma$ różni się od składu roztworu w całym zakresie α_{TTAB} i wraz ze wzrostem zawartości surfaktantu kationowego w mieszaninie rośnie jego udział w mieszanej monowarstwie, i równocześnie wzrastają wartości współczynników aktywności (dla obu granic faz).

Z przedstawionych na rysunku 75 wykresów zależności wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów, (dla układów p/w jak i o/w) wynika, że wyznaczone doświadczalnie z izoterm adsorpcji wartości C_{12} dla układu p/w są niższe niż wartości wyznaczone z modelu Clinta, co świadczy o występowaniu oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie. Różnice te są większe niż obserwowane dla mieszanin S-10 z DeTAB (Rys. 69a) oraz z DTAB (Rys. 72a). Natomiast dla układu o/w te różnice są znacznie mniejsze, podobnie jak w przypadku wcześniej wymienionych mieszanin. Wartości parametrów oddziaływań β^σ i β_{LL}^σ we wszystkich przebadanych mieszaninach w obu układach są nieznacznie ujemne. Niskie wartości parametrów β^σ i β_{LL}^σ świadczą o bardzo słabych oddziaływaniach między cząsteczkami S-10 i TTAB. Jednakże w przypadku układu p/w

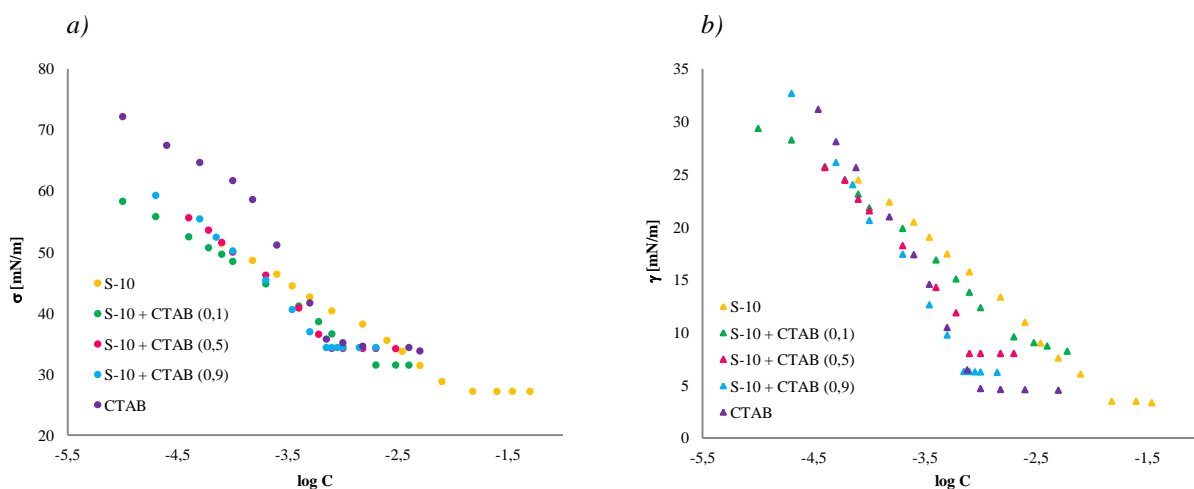
wszystkie mieszaniny spełniają oba warunki konieczne do występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego ($\beta^\sigma < 0$ oraz $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$), natomiast w przypadku układu o/w synergizm w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego występuje tylko w przypadku trzech mieszanin o składzie $\alpha_{TTAB} = 0,05, 0,1$ i $0,9$, co potwierdzają wartości $C_{LL,12}$ pokrywające się z wartościami teoretycznymi (Rys.75b).



Rys. 75. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego TTAB (α_{TTAB}) w roztworach mieszanin z S-10

7.4.4 Mieszanina S-10 z CTAB

Rozdział 7.4.4 zawiera wyniki badań dla mieszaniny S-10 z bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym – CTAB. Rysunek 76 przedstawia izotermę napięć na granicach faz p/w oraz o/w wybranych mieszanin o składzie oraz czystych surfaktantów wchodzących w ich skład, zaś pozostałe izotermę zamieszczono w załączniku 7.

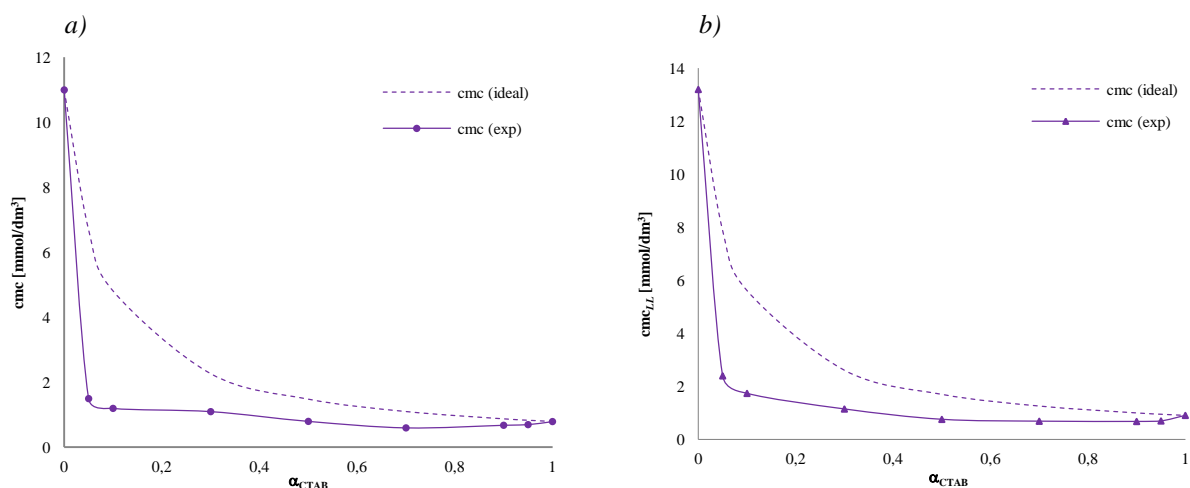


Rys. 76. Izotermę napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i kationowego surfaktantu CTAB oraz ich mieszanin

Z rysunku 76 wynika, że izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin mają przebieg pośredni między izotermami adsorpcji pojedynczych składników.

Mieszana micelizacja

Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} w funkcji składu mieszaniny przedstawiono na rysunku 77.



Rys. 77. Wykres zależności wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin S-10 z CTAB w funkcji ułamka molowego DeTAB (α_{CTAB}) w roztworze punkty oznaczają wartości eksperymentalne, linie przerywane wartości cmc idealnej mieszaniny obliczone z równania Clint'a

Z rysunku 77 wynika, że w przypadku obu badanych układów wartości cmc i cmc_{LL} mieszanin różnią się nieznacznie (w niewielkim stopniu niższe w układzie p/w) i są zbliżone do wartości cmc surfaktantu kationowego. Eksperymentalne wartości cmc mieszanin S-10 z CTAB są najniższe spośród wszystkich badanych dotąd mieszanin zawierających surfaktanty kationowe. Jednakże w przeciwieństwie do przebadanych mieszanin z innymi surfaktantami kationowymi, w przypadku układów S-10 z CTAB zawierających więcej składnika gemini wartości cmc (cmc_{LL}) mieszanin są wyższe niż cmc składnika jonowego.

By potwierdzić występowanie efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel wyznaczono parametry oddziaływań między S-10 i CTAB w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M), skład mieszanych micel (X_{CTAB}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{CTAB}). Wyniki uzyskane dla obu układów zestawiono w tabeli 50.

Z danych zawartych w tabeli 50 wynika, że skład mieszanych micel w obu układach jest niemal identyczny i tak jak dla poprzednich mieszanin zależy od składu roztworu. W miarę wzrostu α_{CTAB} rośnie też zawartość tego składnika w mieszanych micelach. Prawie w całym zakresie α_{CTAB} mieszane micelle są bogatsze w składnik jonowy niż roztwór i dopiero po przekroczeniu wartości $\alpha_{CTAB} = 0,9$ mieszane micelle są uboższe w CTAB w porównaniu z roztworem. O tym, że stan surfaktantów w mieszanych micelach jest daleki od idealnego

świadczą też wartości współczynników aktywności surfaktantów, które w każdym przypadku są niższe od 1 i spadają wraz ze spadkiem zawartości danego składnika w mieszanej miceli.

Tabela 50. Zestawienie wartości parametrów micelizacji w mieszaninach CTAB + S-10: skład mieszanych micel (X_{CTAB}), parametry oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), (β_{LL}^M) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach; układy p/w i o/w

α_{CTAB}	układ p/w				układ o/w			
	X_{CTAB}	β^M	f_{CTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,CTAB}$	β_{LL}^M	$f_{LL,CTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,48	-6,01	0,20	0,25	0,47	-4,62	0,28	0,35
0,1	0,53	-5,62	0,29	0,21	0,54	-4,76	0,36	0,26
0,3	0,65	-3,75	0,64	0,20	0,66	-4,71	0,58	0,13
0,5	0,71	-4,13	0,71	0,12	0,70	-5,91	0,59	0,05
0,7	0,74	-5,02	0,71	0,06	0,77	-6,78	0,69	0,02
0,9	0,85	-4,35	0,91	0,04	0,81	-5,15	0,83	0,03
0,95	0,89	-4,49	0,94	0,03	0,85	-6,72	0,86	0,01
1	1		1	0	1		1	0

$$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 2,62$$

$$|\ln(C_{LL,1}^M/C_{LL,2}^M)| = 2,67$$

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel obserwuje się w obu układach (p/w i o/w) w całym badanym zakresie składu roztworów mieszanin S-10 z CTAB, gdyż wartości parametrów oddziaływań w mieszanych micelach (β^M , β_{LL}^M) mają wartości ujemne (analogicznie jak w przypadku poprzednich układów S-10 z pozostałymi bromkami alkilotrimetyloamoniowymi najniższe wartości β^M , β_{LL}^M osiągają mieszaniny o najniższych udziałach CTAB w roztworze). Ponadto wszystkie mieszaniny spełniają także dodatkowy warunek konieczny do występowania tego typu synergizmu, a mianowicie: $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$.

Skuteczność i efektywność w obniżaniu napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Wartości napięć w punkcie cmc σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz parametry pC_{20} i pC_{30} roztworów wodnych mieszanin i pojedynczych składników zestawiono w tabeli 51.

Tabela 51. Wartości σ_{cmc} , γ_{cmc} oraz pC_{20} i pC_{30} dla roztworów mieszanin S-10 z CTAB oraz pojedynczych składników; układy p/w i o/w

α_{CTAB}	układ p/w		układ o/w	
	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}	γ_{cmc} [mN/m]	pC_{30}
0	27,17	4,10	3,47	3,80
0,05	30,56	4,48	8,43	3,99
0,1	31,47	4,40	9,57	4,00
0,3	33,68	4,23	8,77	4,00
0,5	34,19	4,19	7,99	4,04
0,7	34,04	4,17	6,66	4,11
0,9	34,34	4,16	6,28	4,08
0,95	35,15	4,00	5,45	4,03
1	35,72	3,64	4,67	3,92

Z powyższej tabeli wynika, że w przypadku układu p/w wartości napięć powierzchniowych osiąganych w pobliżu cmc są pośrednie między wartościami σ_{cmc} pojedynczych składników i rosną wraz ze wzrostem udziału molowego CTAB w roztworze. W przypadku układu o/w wartości γ_{cmc} mieszanin są wyższe niż osiągane przez czyste składniki ($\gamma_{cmcS-10} = 3,47$, $\gamma_{cmcCTAB} = 4,67$), co świadczy o **występowaniu efektów antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego** w pobliżu cmc . Oceniając efektywność obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego na podstawie wartości pC_{20} i pC_{30} można stwierdzić, że wartości tych parametrów dla mieszanin są wyższe niż dla pojedynczych surfaktantów, co świadczy o efektywniejszym obniżaniu napięcia powierzchniowego i międzyfazowego przez mieszaniny, a więc o efektach synergistycznych w efektywności obniżania napięć.

Wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie ($\beta^\sigma, \beta_{LL}^\sigma$), jej skład ($X_{CTAB}^\sigma, X_{LL,CTAB}^\sigma$) oraz współczynniki aktywności surfaktantów dla obu granic faz zestawiono w tabeli 52.

Tabela 52. Zestawienie wartości parametrów tworzenia mieszanej monowarstwy: skład (X_{CTAB}^σ), ($X_{LL,CTAB}^\sigma$), parametry oddziaływań (β^σ) (β_{LL}^σ) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{CTAB} i f_{S-10} w układzie p/w oraz o/w

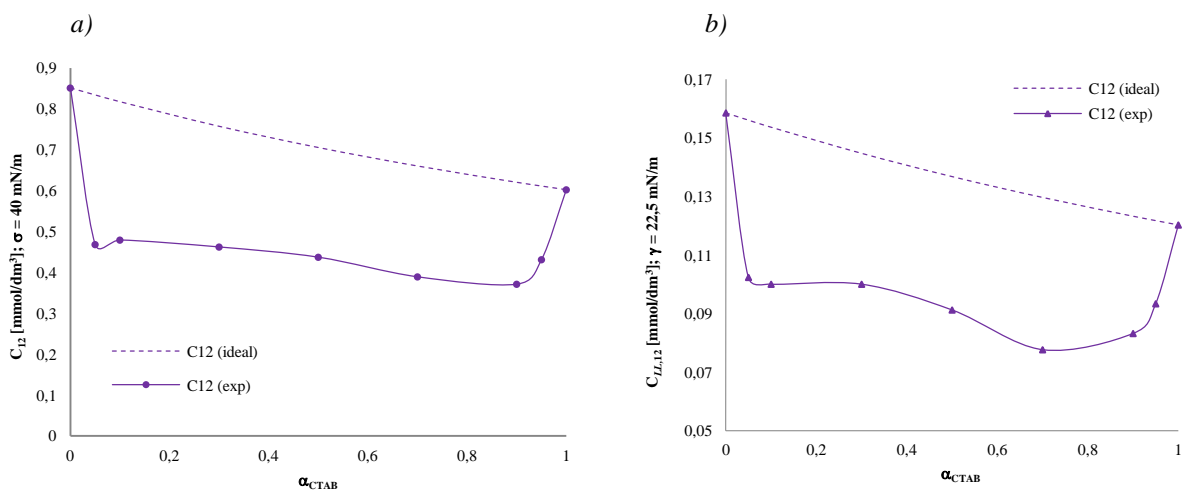
α_{CTAB}	układ p/w				układ o/w			
	X_{CTAB}^σ	β^σ	f_{CTAB}	f_{S-10}	$X_{LL,CTAB}^\sigma$	β_{LL}^σ	$f_{LL,CTAB}$	$f_{LL,S-10}$
0	0		0	1	0		0	1
0,05	0,28	-3,88	0,14	0,73	0,25	-3,17	0,17	0,82
0,1	0,32	-2,96	0,25	0,74	0,29	-2,52	0,28	0,81
0,3	0,42	-1,83	0,54	0,72	0,42	-1,54	0,59	0,76
0,5	0,54	-1,95	0,67	0,56	0,54	-1,63	0,71	0,62
0,7	0,63	-2,47	0,72	0,37	0,63	-2,38	0,72	0,39
0,9	0,72	-3,50	0,77	0,16	0,75	-2,82	0,83	0,21
0,95	0,79	-3,40	0,86	0,12	0,81	-2,76	0,91	0,16
1	1		1	0	1		1	0

$$\left| \ln(C_1^0/C_2^0) \right| = 0,37$$

$$\left| \ln(C_{1,LL}^0/C_{2,LL}^0) \right| = 0,28$$

Zależność C_{12} oraz $C_{LL,12}$ od składu roztworów zarówno dla granicy faz p/w jak i o/w przedstawiono na rysunku 78.

W przypadku obu badanych układów wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ są znacznie niższe niż wartości teoretyczne, co dowodzi występowania silnych oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie. Różnica ta jest znacznie większa niż w przypadku pozostałych mieszanin z serii S-10 z RTABr. Wyznaczone wartości parametrów β^σ i β_{LL}^σ , we wszystkich przypadkach są ujemne i spełniają warunek $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$.



Rys. 78. Zależność stężenia C_{12} , (a) oraz $C_{LL,12}$, (b), od ułamka molowego CTAB (α_{CTAB}) w roztworach mieszanin z S-10

Tak więc efekty synergistyczne skuteczności obniżania napięć dla mieszanin S-10 z CTAB występują w całym zakresie badanych składów mieszanin. W przypadku wcześniej omawianych mieszanin S-10 z RTAB tylko przy niektórych wartościach α ten synergizm był potwierdzony.

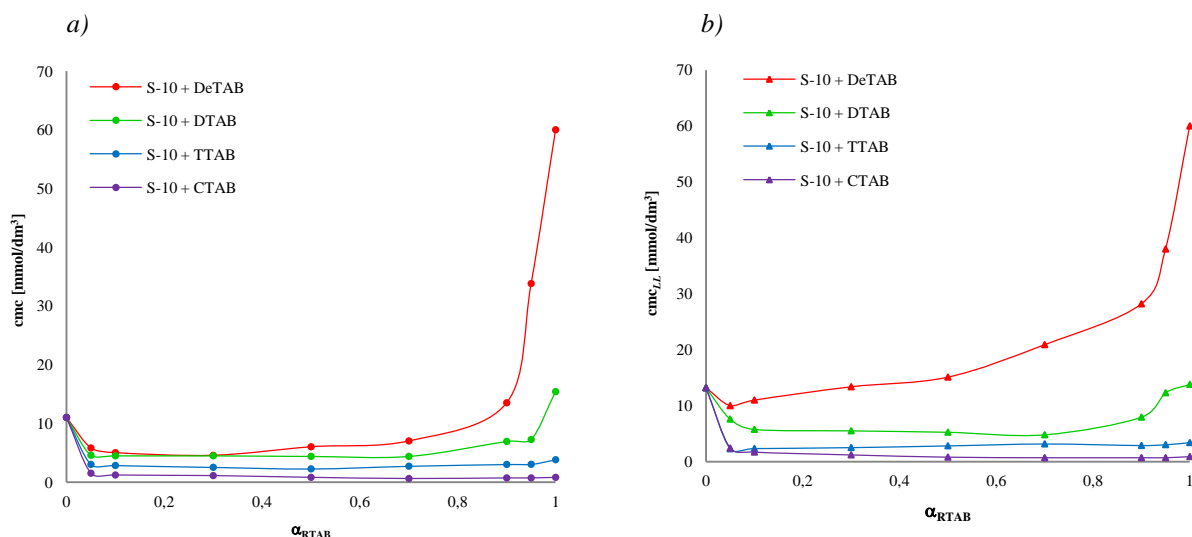
7.4.5 Wpływ długości łańcucha alkilowego na efekty synergistyczne bromków alkilotrimetyloamoniowych (RTAB) w mieszaninach z niejonowym surfaktantem gemini S-10

W rozdziale 7.4.5 wspólnej analizie poddano zaprezentowane w poprzednich rozdziałach wyniki dla poszczególnych serii mieszanin S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi – RTAB (R_{10} – DeTAB, R_{12} – DTAB, R_{14} – TTAB, R_{16} – CTAB). Analiza ta miała na celu ustalenie wpływu długości łańcucha alkilowego surfaktantów kationowych na właściwości fizyko-chemiczne mieszanin oraz na efekty synergistyczne w procesach micelizacji i adsorpcji.

Synergizm w tworzeniu mieszanych micel

Na rysunku 79 przedstawiono zależność wartości cmc osiąganych przez mieszaniny surfaktantów od składu roztworu (α_{RTAB}). Z rysunku tego wynika, że niezależnie od rodzaju rozpatrywanego układu fazowego wartości cmc mieszanin surfaktantów są niższe niż wartości cmc czystych składników. Ponadto im dłuższy łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu kationowego, tym niższa wartość cmc tego związku (Tab. 12) oraz tym niższe wartości cmc jego mieszanin z surfaktantem gemini S-10.

Z rysunku 79 wynika, że przebieg zależności wartości cmc mieszanin w funkcji ich składu (α_{RTAB}) jest podobny w przypadku obu granic faz (największe różnice zauważalne są w przypadku mieszaniny S-10 z DeTAB). Największe obniżenie wartości cmc mieszanin w stosunku do wartości cmc samego składnika kationowego obserwuje się w przypadku mieszanin S-10 z DeTAB, zaś najmniejsze w mieszaninach S-10 z CTAB. Z kolei obniżenie wartości cmc w stosunku do cmc samego surfaktantu gemini S-10 jest największe w obecności CTAB, a najmniejsze w obecności DeTAB.



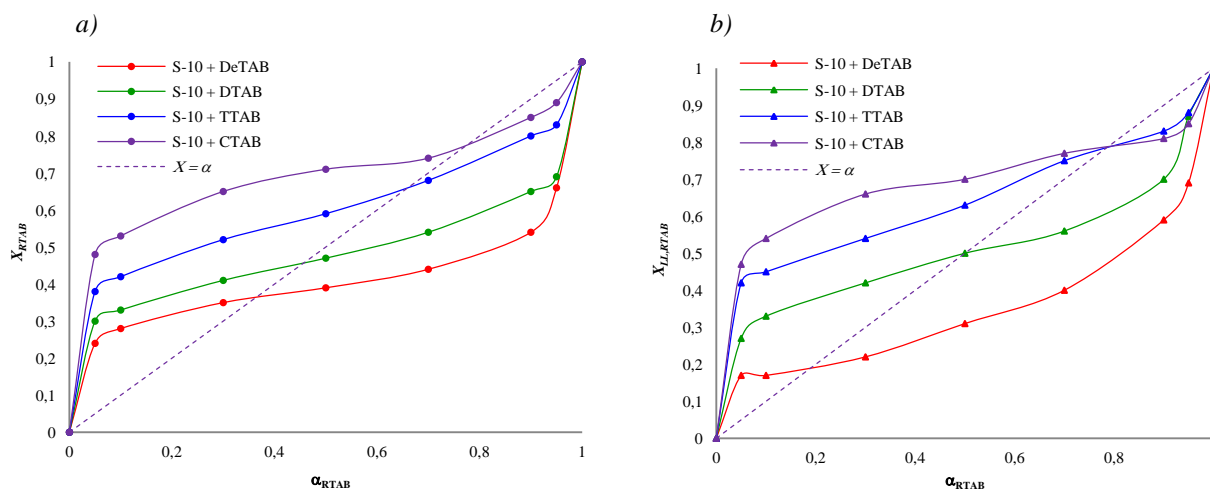
Rys. 79. Wykresy zmian wartości cmc mieszanin S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi (RTAB) w funkcji ułamka molowego RTAB (α_{RTAB}) w roztworze; układ p/w (a), granica faz o/w (b)

W przypadku mieszanin S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi największe obniżenie cmc w stosunku do wartości teoretycznych w układzie p/w obserwowano w mieszaninach zawierających surfaktant kationowy o najkrótszym łańcuchu alkilowym, mianowicie DeTAB. Wartość średniego stosunku cmc_{ideal}/cmc wynosiła dla tej mieszaniny 2,70, była więc niższa niż w przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi (Rozdz. 7.1.4, 7.3.4). Średnie wartości stosunku cmc_{ideal}/cmc dla pozostałych mieszanin wynoszą 2,57, 2,34 oraz 2,39, odpowiednio dla mieszanin S-10 z DTAB, S-10 z TTAB oraz S-10 z CTAB. Natomiast dla układu o/w zaobserwowano efekt odwrotny, największe obniżenie cmc w stosunku do wartości teoretycznych uzyskano w przypadku mieszanin zawierających TTAB i CTAB. Średnie wartości stosunku cmc_{ideal}/cmc wynosiły 1,39, 2,11, 2,57 oraz 2,24, odpowiednio dla mieszanin S-10 z DeTAB, DTAB, TTAB oraz CTAB. Obniżenie cmc w stosunku do wartości teoretycznych było nieznacznie mniejsze w porównaniu z mieszaninami zawierającymi surfaktanty anionowe o tej samej długości łańcucha alkilowego w cząsteczce (Rozdz. 7.1.4, 7.3.4).

Wartości cmc mieszanin osiągają nieznaczne minimum, które w przypadku każdego z układów przypada na inny udział molowy surfaktantu kationowego w mieszaninie. Minimum wartości cmc w układzie p/w osiągają mieszaniny o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,3$, $\alpha_{DTAB} = 0,5$, $\alpha_{TTAB} = 0,5$, $\alpha_{CTAB} = 0,7$, zaś w układzie o/w minimum cmc_{LL} przypada przy $\alpha_{DeTAB} = 0,05$, $\alpha_{DTAB} = 0,7$, $\alpha_{TTAB} = 0,05$, $\alpha_{CTAB} = 0,7$. Tak więc nie widać żadnej reguły. Powyższe

obserwacje są podobne jak w przypadku mieszanin S-10 z siarczanami i sulfonianami alkil sodowymi o różnej długości łańcuchów alkilowych.

Na rysunku 80 przedstawiono zależność składu mieszanych micel od składu roztworów wodnych mieszanin dla obu układów. Jak widać z rysunku 80 im dłuższy łańcuch alkilowy surfaktantu kationowego, tym większy jest jego udział w mieszanej miceli i dotyczy to całego zakresu wartości α ($X_{DeTAB} < X_{DTAB} < X_{TTAB} < X_{CTAB}$).

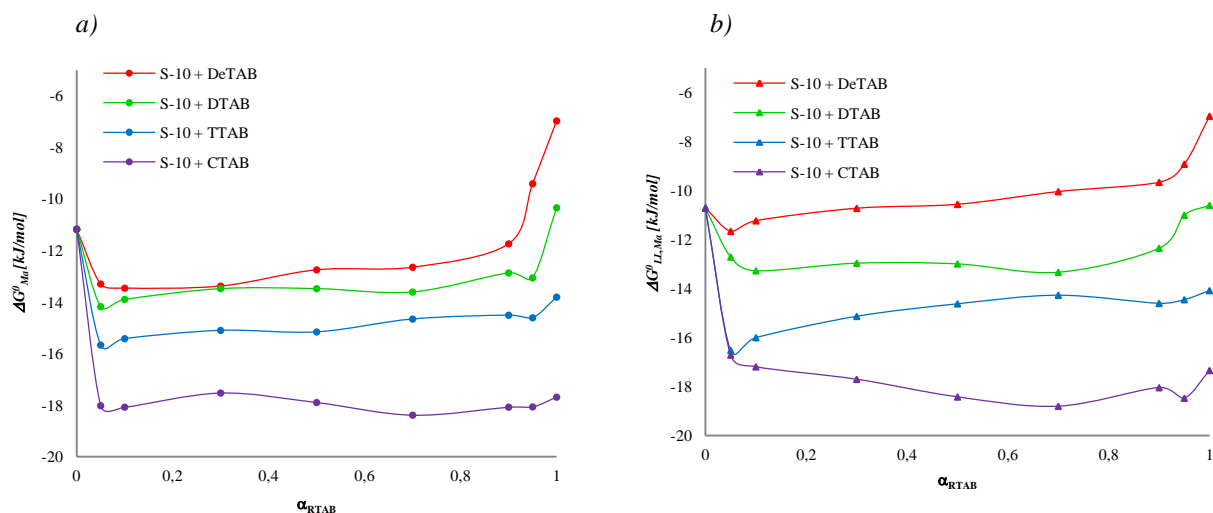


Rys. 80. Zależność ułamka molowego RTAB w mieszanej miceli (X_{RTAB}) od ułamka molowego RTAB w roztworach mieszanin (α_{RTAB}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

W przypadku wszystkich rozpatrywanych mieszanin udział surfaktantu kationowego w mieszanych micelach wzrasta wraz ze wzrostem jego udziału w roztworze, jednakże skład mieszanych micel różni się od składu roztworów wodnych ($X_{RTAB} \neq \alpha_{RTAB}$). Linie przerywane przedstawione na rysunku 80 obrazują sytuację idealną, w przypadku której $X_{RTAB} = \alpha_{RTAB}$. Punkty leżące powyżej tej prostej odpowiadają sytuacji, gdy mieszane micelle są bogatsze w składnik kationowy niż roztwór, natomiast punkty leżące poniżej, sytuację odwrotną (mieszane micelle są uboższe w składnik jonowy w porównaniu do roztworu). Wartości α , przy których skład mieszanych micel jest równy składowi roztworu wynoszą odpowiednio: $\alpha_{DeTAB} = 0,36$, $\alpha_{DTAB} = 0,46$, $\alpha_{TTAB} = 0,66$, $\alpha_{CTAB} = 0,78$ w układzie p/w oraz odpowiednio 0,18, 0,5, 0,78 i 0,79 w układzie o/w.

Wszystkie układy spełniały podstawowe warunki konieczne do zaistnienia synergizmu w tworzeniu mieszanych micel: 1) β^M , $\beta_{LL}^M < 0$ oraz 2) $|\beta^M| > |\ln(C_{RTAB}^M/C_{S-10}^M)|$, co już wykazano w poprzednich rozdziałach.

Na podstawie modelu Maedy oraz znajomości składu mieszanych micel a także wartości parametrów β^M i β_{LL}^M wyznaczone zostały wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (ΔG_{Ma}^0 , $\Delta G_{LL, Ma}^0$). Zależności ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ od składu roztworów dla wszystkich badanych mieszanin przedstawiono na rysunku 81.



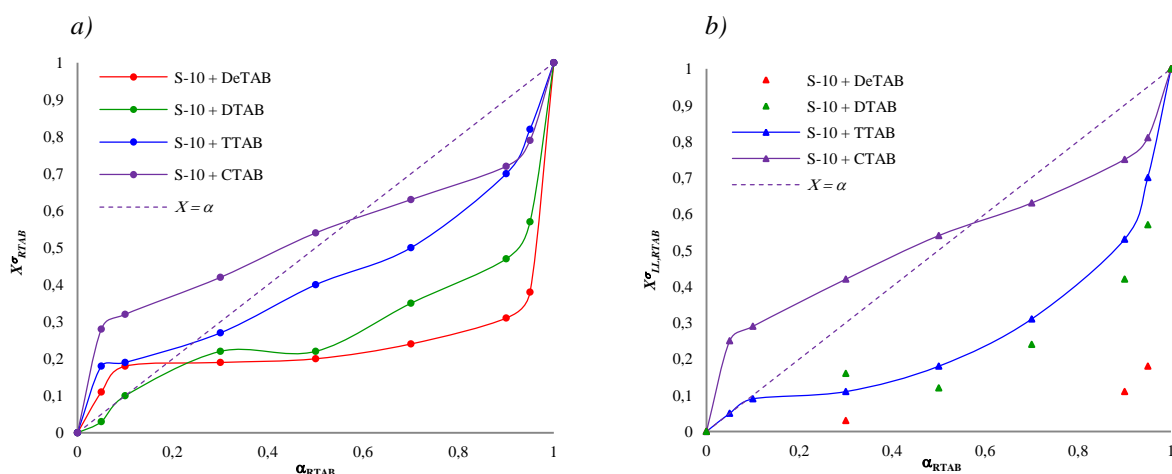
Rys. 81. Zależność energii swobodnej tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ od ułamka molowego RTAB w roztworach mieszanin (α_{RTAB}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Z przedstawionych na rysunku 81 wykresów wynika, że praktycznie we wszystkich przypadkach wartości bezwzględne energii swobodnej tworzenia mieszanych micel są znacznie wyższe niż tworzenia micel pojedynczych składników mieszanin, co świadczy o tym, że **proces tworzenia micel mieszanych jest uprzywilejowany energetycznie w porównaniu z tworzeniem się micel poszczególnych surfaktantów** (wartości ΔG_{Ma}^0 dla pojedynczych składników jonowych wynoszą $\Delta G_{Ma(DeTAB)}^0 = -6,97$ kJ/mol, $\Delta G_{Ma(DTAB)}^0 = -10,34$ kJ/mol, $\Delta G_{Ma(TTAB)}^0 = -13,81$ kJ/mol, $\Delta G_{Ma(CTAB)}^0 = -17,69$ kJ/mol). Wartości bezwzględne energii swobodnej tworzenia mieszanych micel dla obu układów (p/w i o/w) są najwyższe w przypadku mieszanin o niewielkim udziale molowym surfaktantów kationowych w roztworze (za wyjątkiem mieszanin S-10 z CTAB) i maleją wraz ze wzrostem ich udziału w roztworze. Największe różnice między wartościami ΔG_{Ma}^0 surfaktantu kationowego i jego mieszanin z S-10 obserwuje się w przypadku DeTAB. W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu jonowego różnice te maleją. Wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel zawierają się w przedziałach od -13,46 do -9,41 kJ/mol dla mieszanin S-10 z DeTAB, od -14,18 do -12,87 kJ/mol dla S-10 z DTAB, od -15,67 do -14,51 kJ/mol dla S-10 z TTAB oraz od -18,39 do -17,53 kJ/mol dla S-10 z CTAB (w przypadku układu o/w wartości te są zbliżone). Ponadto, wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu jonowego bezwzględne wartości ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ wzrastają analogicznie jak w przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi (siarczanami i sulfonianami alkilosodowymi). Ujemne wartości parametru B_1 w równaniu Maedy (Równ. 20) dla wszystkich analizowanych mieszanin dowodzą, że **o stabilności mieszanych micel decydują głównie oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów** (wartości parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 z równania Maedy zamieszczono w załączniku 8).

Synergizm w skuteczności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Na podstawie modelu Rosena wszystkie układy zostały przebadane także pod kątem występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego przy danej wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych ($\sigma = 40$ mN/m i $\gamma = 22,5$ mN/m). Na podstawie wartości parametrów pC_{20} i pC_{30} , (tabele 42, 45, 48, 51) spodziewano się występowania synergizmu w skuteczności obniżania napięć dla obu układów p/w i o/w tylko w przypadku mieszanin S-10 z CTAB. Dla pozostałych mieszanin zawierających DeTAB, DTAB lub TTAB, efektów synergistycznych spodziewano się w przypadku mieszanin o niskich wartościach α , głównie w układzie p/w. Ponadto w przypadku tych mieszanin krzywe zależności C_{12} od α w układzie o/w (Rys. 69b, 72b, 75b) pokrywały się z wartościami teoretycznymi (dla mieszanin S-10 z TTAB tylko przy niskich wartościach α) wyznaczonymi na podstawie modelu Clinta, co sugerowało brak oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie.

Na rysunku 82 przedstawione zostały wykresy zależności składu mieszanej monowarstwy od składu roztworu. W przypadku niektórych mieszanin S-10 z DeTAB i DTAB wyznaczenie na podstawie równania Rosena składu mieszanej monowarstwy (układ o/w) okazało się niemożliwe, gdyż wartości odczytane z izoterm adsorpcji dla danych wartości γ były wyższe niż wartości teoretyczne, przez co określonej równaniem Rosena funkcji nie dało się rozwikłać metodą matematyczną.



Rys. 82. Zależność ułamka molowego RTAB w mieszanej monowarstwie (X_{RTAB}^{σ}) od ułamka molowego RTAB w roztworach mieszanin (α_{RTAB}); układ p/w (a) oraz o/w (b)

Z przedstawionych na rysunku 82 wykresów wynika, że mieszane monowarstwy zawierają w swym składzie tym więcej składnika kationowego im dłuższy jest jego łańcuch alkilowy (analogicznie jak w przypadku siarczanów i sulfonianów alkilowych). W przypadku obu granic międzyfazowych skład mieszanej monowarstwy różni się od składu roztworów wodnych mieszanin ($X_{RTAB}^{\sigma} \neq \alpha_{RTAB}$). W przypadku granicy p/w mieszane monowarstwy są uboższe w składnik kationowy w porównaniu ze składem roztworu po przekroczeniu wartości $\alpha_{RTAB} = 0,2$ (za wyjątkiem mieszanin S-10 z CTAB, dla których mieszane monowarstwy uboższe są w składnik kationowy w porównaniu ze składem roztworu po przekroczeniu

$\alpha_{RTAB} = 0,5$). W przypadku układu o/w mieszane monowarstwy zawierające w swoim składzie DeTAB, DTAB lub TTAB są w całym badanym zakresie stężeń uboższe w składnik kationowy niż roztwory wodne tychże mieszanin. Jedynie mieszaniny S-10 z CTAB o wartości $\alpha_{CTAB} < 0,7$ tworzą mieszaną monowarstwę bogatszą w składnik kationowy w porównaniu do roztworu, i dopiero po przekroczeniu tego udziału mieszane monowarstwy są uboższe w CTAB w porównaniu do roztworu.

W niniejszej rozprawie nie zamieszczono wyznaczonych wartości maksymalnych stężeń powierzchniowych (Γ_{max}) i odpowiadających im wartości minimalnej powierzchni przypadającej na cząsteczkę w monowarstwie (A_{min}). Zostały one zamieszczone w tekście publikacji [Trawińska, 2015], ale pewne wnioski z ich analizy mogą być przydatne przy omawianiu charakterystyki tworzących się mieszanych monowarstw. Poniżej przytoczono najistotniejsze z nich. I tak stwierdzono, że wartości A_{min} są tym niższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktanta kationowego (RTAB). Tak więc upakowanie cząsteczek w mieszanej monowarstwie jest tym ciaśniejsze im dłuższy jest łańcuch alkilowy, R. Zmieszanie surfaktantu gemini z kationowymi surfaktantami skutkuje tym, że upakowanie cząsteczek w mieszanej monowarstwie staje się luźniejsze niż w monowarstwie pojedynczych składników. Okazało się, że we wszystkich mieszaninach z DeTAB i prawie wszystkich z DTAB (za wyjątkiem mieszaniny o wartości $\alpha_I = 0,95$) wartości A_{min} są wyższe niż wartości A_{min} dla pojedynczych związków. Z kolei w mieszaninach z TTAB i CTAB wartości A_{min} są wyższe niż A_{min} dla pojedynczych związków jedynie przy niskich wartościach α_I (0,05; 0,1 oraz 0,3), zaś niższe przy wysokich wartościach α_I (0,95; 0,9; 0,7). Świadczy to o tym, że przy większym udziale surfaktantów kationowych w mieszaninie wzrasta ich oddziaływanie przyciągające w monowarstwie, zwiększając upakowanie cząsteczek, co sprawia, że wartość A_{min} zmniejsza się. Nie obserwuje się tego dla mieszanin z DeTAB i DTAB, gdyż przy krótszych łańcuchach występuje słabsze przyciąganie cząsteczek.

W tabeli 53 zestawiono uśrednione wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) i mieszanych monowarstwach (β^σ i β_{LL}^σ) dla wszystkich mieszanin S-10 z RTAB.

Tabela 53. Zakresy wartości oraz wartości uśrednione parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach (β^M i β_{LL}^M) i w mieszanych monowarstwach (β^σ i β_{LL}^σ) dla mieszanin S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi (RTAB) w układach p/w i o/w

Mieszanina surfaktantów	układ	Parametr oddziaływań w mieszanej miceli β^M		$ \ln(C_1^M/C_2^M) $	Parametr oddziaływań w mieszanej monowarstwie β^σ		$ \ln(C_1^\sigma/C_2^\sigma) $
		β_{sr}^M	zakres		β_{sr}^σ	zakres	
S-10 + DeTAB	p/w	-5,37	(-6,87 ÷ -1,82)	1,70	-4,42	(-7,28 ÷ -2,04)	3,89
	o/w	-2,37	(-4,47 ÷ -1,55)	1,51	-1,64	(-2,62 ÷ -1,09)	5,18
S-10 + DTAB	p/w	-4,82	(-6,21 ÷ -3,98)	0,34	-2,35	(-3,59 ÷ -1,24)	2,42
	o/w	-3,64	(-4,71 ÷ -1,34)	0,04	-1,08	(-2,55 ÷ -0,28)	2,54
S-10 + TTAB	p/w	-4,18	(-5,95 ÷ -3,08)	1,06	-1,95	(-3,65 ÷ -0,97)	0,85
	o/w	-4,17	(-7,33 ÷ -2,97)	1,36	-1,32	(-2,18 ÷ -0,25)	1,98
S-10 + CTAB	p/w	-4,77	(-6,01 ÷ -3,75)	2,62	-2,86	(-3,88 ÷ -1,83)	0,37
	o/w	-5,52	(-6,78 ÷ -4,62)	2,68	-2,40	(-3,17 ÷ -1,84)	0,28

Jak widać z tabeli 53, średnie wartości parametrów oddziaływań w mieszanych micelach zależą od rodzaju surfaktantu kationowego, ale i od układu (p/w lub o/w). W układzie p/w wartości bezwzględne β^M są tym niższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu kationowego (odstępstwo obserwuje się w przypadku mieszanin S-10 z TTAB). W przypadku układu o/w średnia wartość bezwzględna parametru oddziaływań jest tym wyższa im dłuższy jest łańcuch hydrofobowy w cząsteczce surfaktantu kationowego, a więc zależność jest odwrotna. Za wyjątkiem mieszaniny S-10 z CTAB, we wszystkich pozostałych mieszaninach oddziaływania w mieszanej miceli w układzie p/w są silniejsze niż w układzie o/w, jednakże zjawisko to jest trudne do interpretacji.

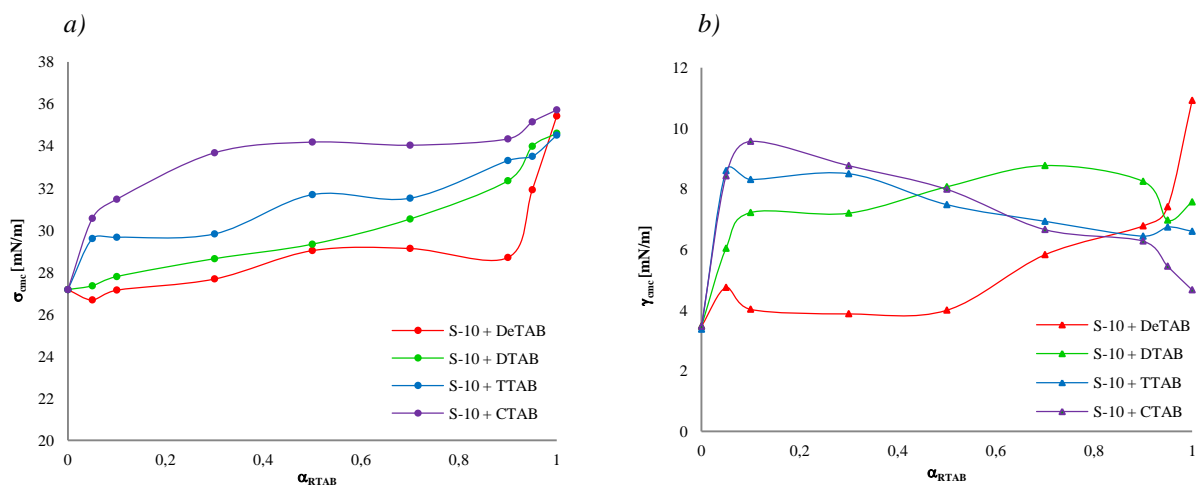
Z danych zawartych w tabeli 53 wynika ponadto, że zgodnie z przewidywaniami **wszystkie mieszaniny S-10 z CTAB** niezależnie od rozpatrywanego układu spełniają oba warunki konieczne do zaistnienia **synergizmu w skuteczności obniżania napięć**, gdyż: 1): β^σ i $\beta_{LL}^\sigma < 0$ oraz 2): $|\beta^\sigma| > |\ln(C_{RTAB}^0/C_{S-10}^0)|$ i $|\beta_{LL}^\sigma| > |\ln(C_{LL,RTAB}^0/C_{LL,S-10}^0)|$. Z kolei mieszanina S-10 z TTAB spełnia oba te warunki tylko w przypadku układu p/w, zaś dla układu o/w warunki te spełnione są przez niektóre mieszaniny ($\alpha_{TTAB} = 0,05, 0,1$ i $0,9$; tabela 49). W przypadku mieszanin z surfaktantami o krótszych łańcuchach alkilowych (DTAB i DeTAB) oba te warunki zostały spełnione tylko w przypadku niektórych mieszanin. W układzie o/w mieszanina S-10 z DeTAB nie wykazuje efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego. Ponadto, wyznaczenie parametrów oddziaływań możliwe było tylko w przypadku trzech mieszanin S-10 z DeTAB o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,3, 0,9$ oraz $0,95$ (Tab. 43), zaś w układzie S-10 z DTAB możliwe to było dla większości mieszanin ($\alpha_{DTAB} = 0,3 \div 0,95$; Tab. 46). Najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami mieszanej monowarstwie występują w przypadku mieszanin o niskiej zawartości składnika kationowego w roztworze $\alpha_{RTAB} = 0,05$ i $0,1$ (Tab. 43, 46, 49 i 52).

Synergizm w efektywności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych

Na rysunku 83 przedstawiono wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych (σ_{cmc} i γ_{cmc}) osiągniętych w pobliżu cmc dla wszystkich przebadanych mieszanin S-10 z RTAB.

Jak wynika z rysunku 83, żadna mieszanina (za wyjątkiem układu S-10 z DeTAB o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,05$, układ p/w) nie osiąga wartości σ_{cmc} i γ_{cmc} niższych, niż pojedynczy surfaktant gemini, a więc w żadnej mieszaninie **nie występuje synergizm w efektywności obniżania napięć**. W przypadku układu p/w wszystkie mieszaniny S-10 z RTAB osiągają pośrednie wartości σ_{cmc} między wartościami σ_{cmc} pojedynczych surfaktantów, przy czym wartości napięć powierzchniowych mieszanin osiągniętych w pobliżu cmc są tym wyższe im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantów kationowych ($\sigma_{cmc(S-10+DeTAB)} < \sigma_{cmc(S-10+DTAB)} < \sigma_{cmc(S-10+TTAB)} < \sigma_{cmc(S-10+TTAB)}$). Natomiast w przypadku granicy faz o/w pośrednie wartości γ_{cmc} osiąga tylko mieszanina S-10 z DeTAB. Dla pozostałych mieszanin S-10 z DTAB, TTAB oraz CTAB wartości napięć międzyfazowych osiągniętych w pobliżu cmc_{LL} są wyższe niż γ_{cmc} pojedynczych surfaktantów, co sugeruje występowanie efektów

antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia międzyfazowego. Obserwowane różnice w przebiegu zależności σ_{cmc} od α_{RTAB} oraz γ_{cmc} od α_{RTAB} są trudne do interpretacji.



Rys. 83. Zależność napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) osiąganego w pobliżu cmc (σ_{cmc} , γ_{cmc}) od ułamka molowego RTAB w roztworach mieszanin (α_{RTAB})

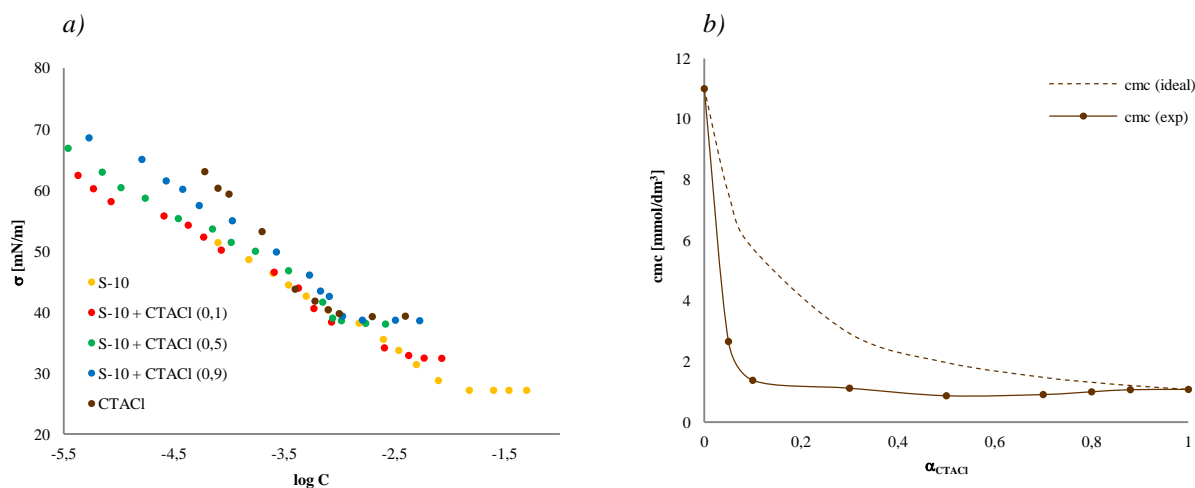
W przypadku wszystkich mieszanin S-10 z RTAB **oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach są silniejsze niż oddziaływania w mieszanych monowarstwach (zarówno w układzie p/w jak i o/w), co wyklucza występowanie synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego**, gdyż jeden z podstawowych warunków występowania tego typu synergizmu zakłada, że $|\beta^\sigma| > |\beta^M|$.

7.4.6 Wpływ rodzaju przeciwjonu na właściwości adsorpcyjne mieszanin S-10 z halogenkami heksadecylotrimetyloamoniowymi w układzie p/w

Rozdział 7.4.6 zawiera wyniki badań dla mieszanin S-10 z surfaktantem kationowym chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym – CTACl. Badania te przeprowadzono aby sprawdzić czy efekty synergistyczne w mieszaninach S-10 z surfaktantami kationowymi będą zależęć od rodzaju przeciwjonu (Br^- i Cl^-). Badania wykonano jedynie dla układu powietrze/woda.

Mieszana micelizacja

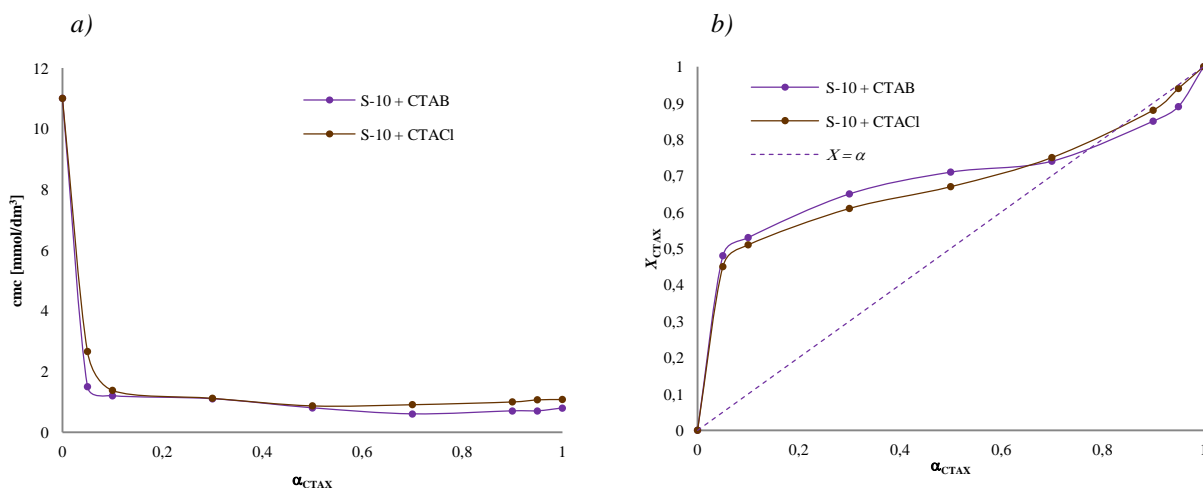
Rysunek 84a przedstawia izotermie adsorpcji wybranych mieszanin S-10 z CTACl (wartości $\alpha_{CTACl} = 0,1, 0,5$ i $0,9$) oraz pojedynczych surfaktantów wchodzących w ich skład, (pozostałe izotermie zamieszczono w załączniku 7), zaś rysunek 84b wykres zależności wartości cmc mieszanin, wyznaczonych eksperymentalnie oraz teoretycznie z równania Clinta.



Rys. 84. a) Izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-10 i kationowego surfaktantu CTACl oraz ich mieszanin; w nawiasach podano wartości α ; (b) zależność wartości cmc mieszanin od składu mieszanin (linia przerywana – wartości cmc wyznaczone na podstawie równania Clint; punkty – wartości eksperymentalne)

Z rysunku 84a wynika, że podobnie jak w przypadku mieszanin S-10 z pozostałymi surfaktantami kationowymi izotermy napięć powierzchniowych mieszanin S-10 z CTACl przebiegają pomiędzy izotermami dla pojedynczych składników mieszaniny. Z rysunku 84b widać, że wyznaczone eksperymentalnie wartości cmc mieszanin są niższe niż wartości obliczone na podstawie równania Clint i za wyjątkiem układu o $\alpha_{CTACl} = 0,05$ są zbliżone do wartości cmc surfaktantu kationowego - CTACl.

Na rysunku 85a porównano wartości cmc mieszanin S-10 z bromkiem oraz chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym, zaś na rysunku 85b przedstawiono zależność składu mieszanych micel S-10 z CTAB oraz z CTACl w zależności od składu roztworu.



Rys. 85. a) Wykres zmian wartości cmc mieszanin S-10 z halogenkami heksadecylotrimetyloamoniowymi (CTAX) funkcji ułamka molowego CTAX (α_{CTAX}) w roztworze; (b) oraz zależność ułamka molowego CTAX w mieszanej miceli (X_{CTAX}) od ułamka molowego CTAX w roztworach mieszanin (α_{CTAX})

Z rysunku 85a wynika, że niezależnie od rodzaju przeciwjonu przebieg krzywych zależności cmc mieszanin od ich składu (α) jest bardzo zbliżony, co wynika z faktu, że w

tworzeniu mieszanych micel główną rolę odgrywają oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów [Tanford, 1980]. Za wyjątkiem mieszanin o niskim udziale molowym CTACl w roztworze ($\alpha_{CTACl} = 0,05$) wartości cmc mieszanin S-10 z CTACl są zbliżone do cmc surfaktantu kationowego.

Tabela 54 zawiera zestawienie wartości parametrów oddziaływań między S-10 i CTACl w mieszanych micelach (β^M), ich skład (X_{CTACl}), oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanych micelach (f_{S-10} , f_{CTACl}) wyznaczone na podstawie równań Rubingha.

Tabela 54. Zestawienie wartości składu mieszanych micel (X_{CTACl}), parametru oddziaływań w mieszanych micelach (β^M), współczynników aktywności surfaktantów w mieszanych micelach

α_{CTACl}	X_{CTACl}	β^M	f_{CTACl}	f_{S-10}
0	0		0	1
0,05	0,45	-4,30	0,27	0,42
0,1	0,51	-5,70	0,25	0,23
0,3	0,61	-4,51	0,51	0,18
0,5	0,67	-4,71	0,60	0,12
0,7	0,75	-4,04	0,78	0,10
0,9	0,88	-3,39	0,95	0,07
0,95	0,94	-2,64	0,99	0,09
1	1		1	0

$|\ln(C_1^M/C_2^M)| = 2,32$

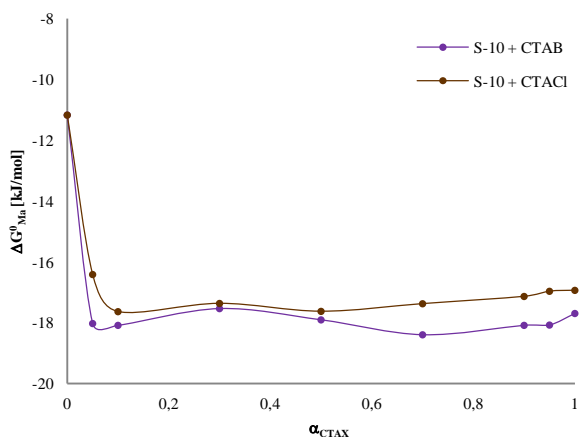
Z rysunku 85b oraz z danych zawartych w tabeli 50 i 54 wynika, że skład mieszanych micel S-10 z CTAB i CTACl był bardzo zbliżony. Skład mieszanych micel w obu przypadkach różnił się od składu roztworów wodnych. W obu przypadkach niewielki dodatek surfaktantu kationowego ($\alpha_{CTAX} = 0,05$) powodował znaczne obniżenie wartości cmc , z 11 do ok. 2 mmol/dm³ (Rys. 85a), co jest konsekwencją wbudowania się surfaktantów kationowych w micelle S-10 w ilości aż ok. 45% (Rys. 85b). Wartości współczynników aktywności surfaktantów niejonowego i jonowych w mieszanych micelach są niższe od 1, co potwierdza występowanie oddziaływań między tymi surfaktantami w tworzeniu mieszanych micel, ale jak widać z tabel 50 i 54 wartości te są znacznie wyższe dla surfaktantów kationowych niż dla surfaktantu niejonowego gemini.

Wyznaczone dla obu mieszanin wartości parametrów oddziaływań w mieszanych micelach są ujemne i różnią się nieznacznie. Średnia wartość parametru β^M wynosi -4,18 (dla mieszaniny S-10 z CTACl, Tab. 54) oraz -4,77 (dla mieszaniny S-10 z CTAB, Tab. 53), a więc nieco silniejsze oddziaływania występowały w przypadku mieszaniny S-10 z CTAB. We wszystkich badanych mieszaninach S-10 z CTACl spełniony został także dodatkowy warunek $|\beta^M| > |\ln(C_1^M/C_2^M)|$.

Tak więc **dla mieszanin S-10 z CTACl synergizm w tworzeniu mieszanych micel występuje w całym zakresie ułamka molowego CTACl w roztworze** (podobnie jak dla mieszanin S-10 z CTAB).

Wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (ΔG_{Ma}^0) przedstawiono na rysunku 86. Jak widać z tego rysunku wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych

micel są niższe niż energia tworzenia micel S-10, ale zbliżone do energii tworzenia micel samych związków kationowych. Wartości ΔG_{Ma}^0 dla obu mieszanin niewiele się różnią, choć podobnie jak w przypadku wartości cmc , niższe wartości ΔG_{Ma}^0 osiągały mieszaniny S-10 z CTAB. Potwierdza to teorię Maedy, według której mieszane micelle w głównej mierze stabilizowane są przez oddziaływania między łańcuchami hydrofobowymi surfaktantów o różnej długości łańcuchów alkilowych.



Rys. 86. Zależność energii swobodnej tworzenia mieszanych micel ΔG_{Ma}^0 od ułamka molowego CTAX w roztworach mieszanin (α_{CTAX})

Reasumując można stwierdzić, że efekty synergistyczne w procesie micelizacji są bardzo podobne dla obu układów: (S-10 + CTAB) oraz (S-10 + CTACl).

Synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego

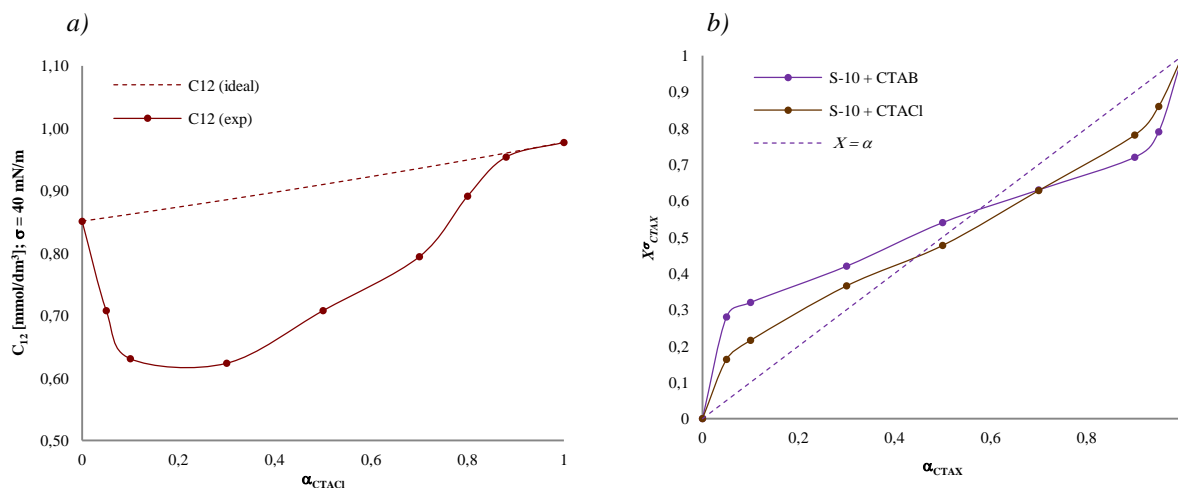
Wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w tworzeniu mieszanej monowarstwy (β^σ), jej skład (X_{CTACl}^σ), współczynniki aktywności surfaktantów, a także wartości σ_{cmc} oraz pC_{20} zestawiono w tabeli 55.

Tabela 55. Zestawienie wartości składu roztworu (α_{CTACl}), mieszanej monowarstwy (X_{CTACl}^σ) parametru wzajemnych oddziaływań (β^σ), współczynników aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{CTACl} i f_{S-10} oraz σ_{cmc} i pC_{20}

α_{CTACl}	X_{CTACl}^σ	β^σ	f_{CTACl}	f_{S-10}	σ_{cmc} [mN/m]	pC_{20}
0	0		0	1	27,17	4,10
0,05	0,16	-2,15	0,22	0,94	32,16	4,11
0,1	0,22	-1,96	0,30	0,91	32,22	4,25
0,3	0,37	-1,61	0,52	0,81	36,66	4,31
0,5	0,48	-1,01	0,76	0,80	38,15	4,15
0,7	0,63	-0,72	0,91	0,75	38,38	4,04
0,9	0,78	-1,42	0,93	0,42	39,17	3,92
0,95	0,86	-0,06	1,00	0,36	39,32	3,85
1	1		1	0	40,38	3,60

$|\ln(C_1^0/C_2^0)| = 0,16$

Na rysunku 87a przedstawiono zależność C_{12} (przy napięciu 40 mN/m) od składu roztworów mieszanin S-10 z CTACl, natomiast na rysunku 87b przedstawiono porównanie składu mieszanych monowarstw mieszanin S-10 z CTACl i CTAB od składu roztworów (α_{RTAX}).



Rys. 87. a) Zależność stężenia C_{12} , przy którym mieszanina surfaktantów obniża napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m od ułamka molowego CTACl w roztworach mieszanin (α_{CTACl}); (b) zależność ułamka molowego CTAX w mieszanej monowarstwie (X^{σ}_{CTAX}) od ułamka molowego CTAX w roztworach mieszanin (α_{CTAX})

We wszystkich przypadkach mieszanin S-10 z CTAX możliwe było wyznaczenie składu mieszanej monowarstwy oraz parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie, co świadczy o występowaniu oddziaływań między nimi. Z wykresu zamieszczonego na rysunku 87a wynika, że wartości C_{12} mieszanin S-10 z CTACl są niższe niż wartości teoretyczne a różnice te są nieco mniejsze niż w przypadku mieszanin z CTAB (Rys. 78a). Ponadto, z danych zawartych w tabelach 52 i 55 wynika, że skład mieszanych monowarstw (X^{σ}) różni się od składu roztworu (α) w przypadku obu mieszanin, a zależności $X = f(\alpha)$ mają podobny przebieg (Rys. 87b).

Wartości współczynników oddziaływań między surfaktantami S-10 i CTACl (β^{σ}) są ujemne i zawierają się w przedziale od -2,15 do -0,06. Wartość średnia parametru oddziaływań β_{ST}^{σ} wynosi -1,28 i jedynie w przypadku mieszaniny o składzie $\alpha_{CTACl} = 0,95$ nie można mówić o synergizmie w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego, gdyż warunek dany nierównością $|\beta^{\sigma}| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$ nie został spełniony, ale można tę obserwację pominąć w kontekście pozostałych wyników (Tab. 55).

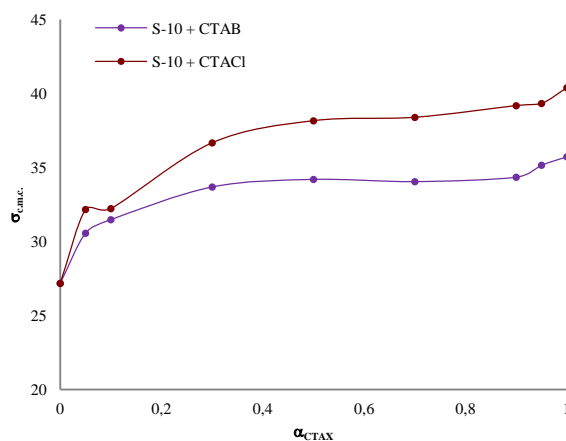
Resumując, efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego wykazywały wszystkie mieszaniny S-10 z CTACl (poza mieszaniną o składzie $\alpha_{CTACl} = 0,95$), lecz efekty te były nieco słabsze niż w przypadku mieszanin S-10 z CTAB.

Synergizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego

W tabeli 55 zawarto także wartości σ_{cmc} oraz parametru pC_{20} mieszanin S-10 z CTACl. Jak widać, wyższe wartości parametru pC_{20} , (świadczące o tym, że do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m potrzeba niższego stężenia mieszaniny niż pojedynczych składników) wykazują serie o niskiej wartości α_{CTACl} , (od 0,05 do 0,5, kolor niebieski). W miarę dalszego wzrostu udziału molowego CTACl w roztworze wartości pC_{20} maleją i osiągają wartości pośrednie między $pC_{20(S-10)}$ a $pC_{20(CTACl)}$. Jednakże efekt ten jest nieco słabszy niż w przypadku mieszanin S-10 z CTAB (Tab. 51).

Na rysunku 88 przedstawiono zależność napięć powierzchniowych osiąganych przez mieszaniny S-10 z CTACl i CTAB w pobliżu ich cmc . Z rysunku wynika, że wartości σ_{cmc} mieszanin rosną wraz ze wzrostem udziału molowego CTACl w roztworze i są pośrednie między wartościami σ_{cmc} pojedynczych składników (analogicznie jak w przypadku mieszanin S-10 z CTAB), jednak są nieco wyższe niż w przypadku mieszanin z bromkiem haksadecylotrimetyloamoniowym. Zależności te sugerują **brak efektów synergistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego**.

We wszystkich przebadanych mieszaninach S-10 z CTAB lub z CTACl efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel są większe niż efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego (co obrazują wartości parametrów β^M i β^σ). **Wyklucza to występowanie efektów synergistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego, gdyż jeden z podstawowych warunków dla tego typu synergizmu zakłada, że $|\beta^\sigma| > |\beta^M|$.**



Rys. 88. Zależność napięcia powierzchniowego osiąganego w pobliżu cmc (σ_{cmc}) od ułamka molowego CTAX w roztworach mieszanin (α_{CTAX})

Z wyników prezentowanych w rozdziale 7.4.5 widać, że podobnie jak w przypadku mieszanin surfaktantu gemini z siarczanami dodecylowymi (Rozdz. 7.2.3) wpływ przeciwjonu na oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanych micelach oraz mieszanych monowarstwach jest niewielki. Nieznacznie silniejsze oddziaływania zaobserwowano w przypadku mieszanin S-10 z CTAB.

Rozdział 8

Analiza wpływu rodzaju grupy hydrofilowej surfaktantów jonowych o różnej długości łańcucha alkilowego na efekty synergistyczne

W rozdziale 8 przeprowadzono ocenę wpływu rodzaju grupy hydrofilowej surfaktantów jonowych na tworzenie micel i warstw adsorpcyjnych przez ich mieszaniny z niejonowym surfaktantem gemini S-10 (siarczanami, sulfonianami i bromkami alkilotrimetyloamoniowymi). Uwzględniono też różne długości łańcucha alkilowego w cząsteczkach (R_{10} , R_{12} i R_{14}). Do analizy wykorzystano wyniki zaprezentowane w rozdziałach 7.1, 7.3 i 7.4.

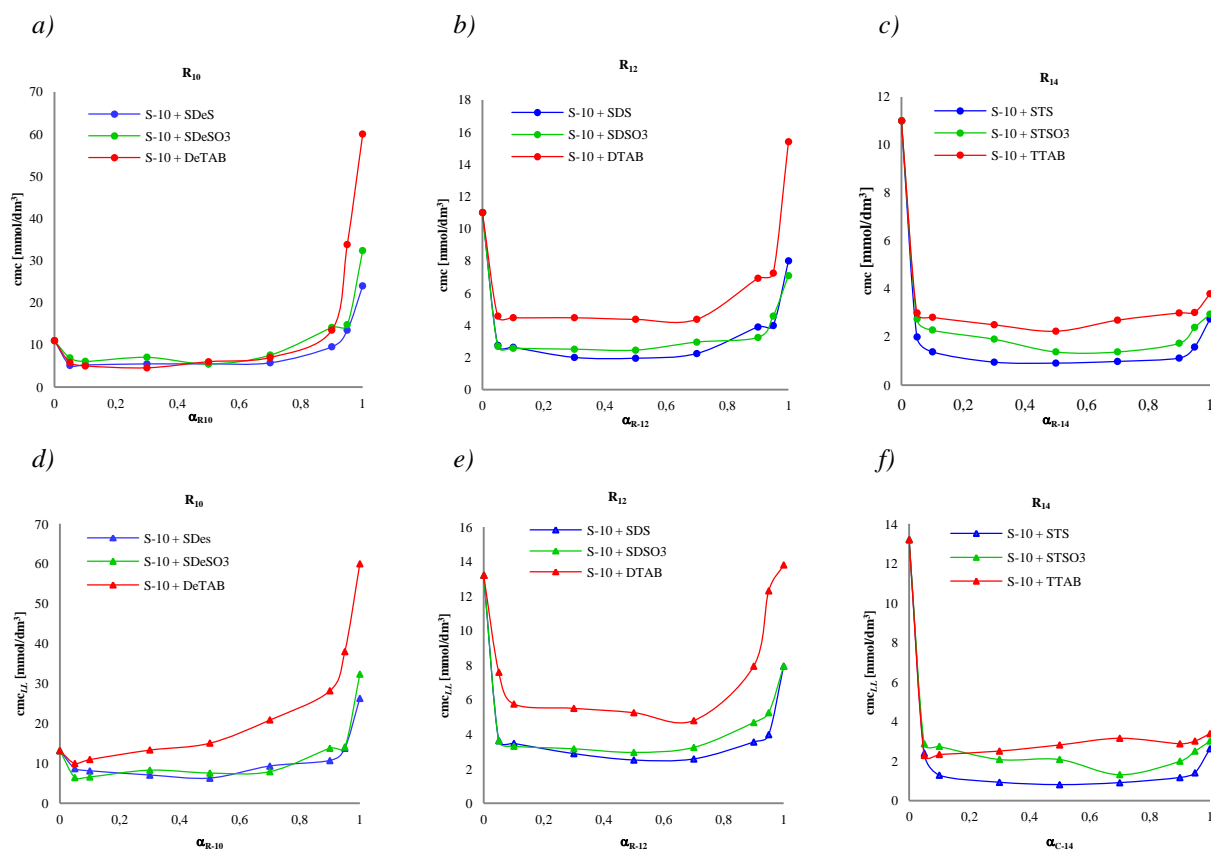
8.1 Synergizm w mieszanej micelizacji

Wszystkie badane mieszaniny wykazywały synergizm w tworzeniu mieszanych micel. W niniejszym rozdziale porównano wartości krytycznych stężeń micelizacji oraz skład mieszanych micel tworzących się w roztworach mieszanin surfaktantu S-10 z surfaktantami jonowymi o różnych grupach jonowych. Na rysunkach 89 (a–f) przedstawiono zależności wartości cmc i cmc_{LL} od udziału molowego jonowych surfaktantów w mieszaninie, ale na każdym rysunku dla takiej samej długości łańcucha alkilowego.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 89 wynika, że wartości krytycznego stężenia micelizacji wyznaczonego dla obu rozpatrywanych układów, czyli powietrze/woda oraz dodekan/woda, są w większości przypadków zbliżone. Natomiast im dłuższy łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu tym niższa jest wartość cmc mieszanin przy danej wartości α , co związane jest z wartościami cmc poszczególnych surfaktantów jonowych ($cmc_{(R14)} < cmc_{(R12)} < cmc_{(R10)}$).

Analizując wpływ rodzaju grupy jonowej widać, że wartości cmc mieszanin układają się w szeregu $cmc_{(S-10+SRS)} \leq cmc_{(S-10+SRSO3)} < cmc_{(S-10+RTAB)}$, przy czym dla mieszanin z surfaktantami anionowymi (siarczan lub sulfonian alkilowy) są one zbliżone (nieco niższe wartości zaobserwowano w przypadku siarczanu). Zależności te związane są z wartościami cmc pojedynczych surfaktantów, gdyż najwyższą wartość ma zawsze surfaktant kationowy (około dwukrotnie wyższą niż w przypadku siarczanów i sulfonianów). Jedynie w przypadku, gdy łańcuch alkilowy zawiera 10 atomów węgla (w układzie p/w), wartości cmc większości

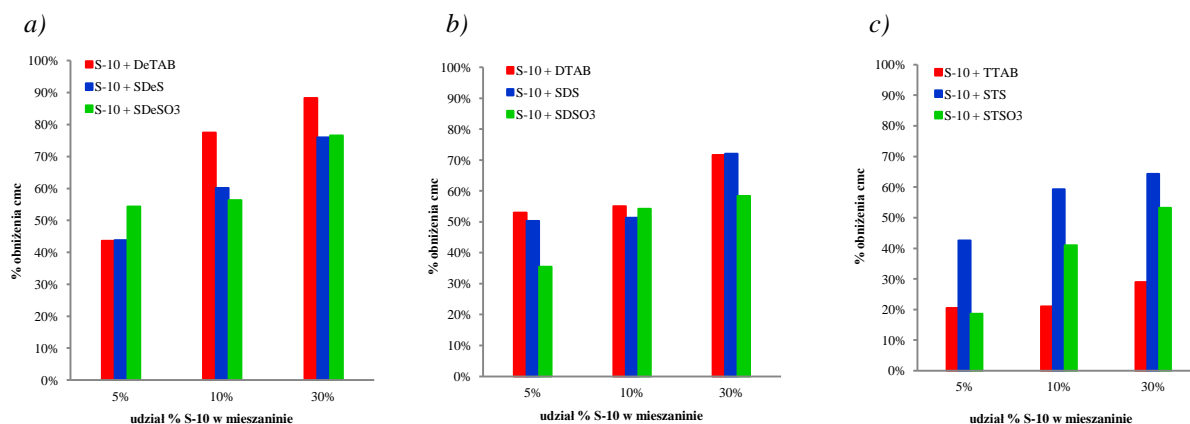
mieszanin z wszystkimi surfaktantami jonowymi są bardzo zbliżone. Różnica w wartościach cmc mieszanin S-10 z bromkami alkylotrimetyloamoniowymi w porównaniu z mieszaninami zawierającymi siarczany i sulfoniany alkilowe może być związana z budową mieszanych micel, a różnice te wynikają z różnego rozkładu ładunku w grupach hydrofilowych (dla grup $-SO_4^-$ i $-SO_3^-$ są one zbliżone, stąd podobne wartości cmc czystych surfaktantów).



Rys. 89. Zależność wartości cmc oraz cmc_{LL} mieszanin surfaktantu S-10 z surfaktantami jonowymi od ułamka molowego surfaktantów jonowych; długość łańcuchów alkilowych: R_{10} (a, d), R_{12} (b, e) oraz R_{14} (c, f); układ p/w (a-c) i o/w (d-f)

Ze względu na to, że użyte w badaniach surfaktanty jonowe są szeroko wykorzystywane w przemyśle ocenie poddano także wpływ ilości dodanego surfaktantu gemini (w ilości 5%, 10% i 30% molowych) na obniżenie wartości cmc mieszanin w porównaniu do wartości cmc pojedynczych surfaktantów jonowych. Analizie poddano mieszaniny w układzie p/w (dla układu o/w wartości te były w większości przypadków zbliżone). Wyniki w postaci procentowego obniżenia wartości cmc mieszanin w porównaniu do cmc pojedynczych składników jonowych przedstawiono na rysunku 90 (a-c). Z przedstawionych wykresów wynika, że **im większy dodatek surfaktantu gemini, tym większe obniżenie cmc w stosunku do cmc surfaktantu jonowego**. Przykładowo dla mieszanin S-10 z STSO₃ dodatek S-10 w ilości 5% powodował obniżenie cmc o około 19%, dodatek w ilości 10% o 41% natomiast dodatek w ilości 30% aż o 53%. **W większości przypadków największe obniżenie cmc uzyskano w przypadku mieszanin z surfaktantami o najkrótszym łańcuchu alkilowym w cząsteczce (Rys. 90a)**. Dla surfaktantów o decylowym i dodecylowym łańcuchu hydrofobowym (R_1 , R_{12}) w większości przypadków największa redukcja cmc nastąpiła w mieszaninach z surfaktantem kationowym.

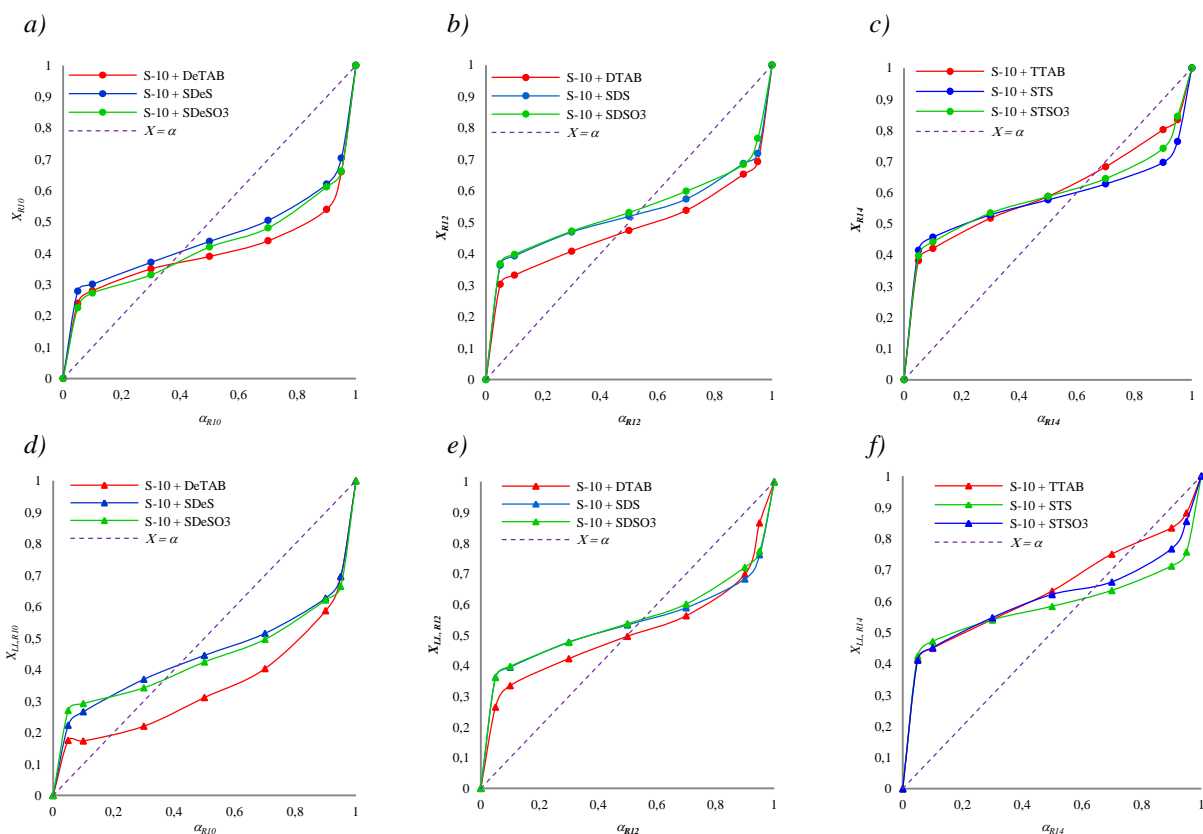
Dla przykładu 10% dodatek S-10 powodował obniżenie cmc DeTAB o 77%, 66% w przypadku mieszanin z SDeS oraz o 56% w przypadku mieszanin z SDeSO₃. Z kolei dla surfaktantów z tetradecylowym łańcuchem hydrofobowym (R_{14}) największe obniżenie cmc nastąpiło w przypadku mieszanin z STS, a najmniejsze w przypadku mieszanin z TTAB (na poziomie od 20,5% do 29%).



Rys. 90. Obniżenie cmc mieszanin surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami jonowymi różniącymi się rodzajem grupy hydrofilowej i długością łańcucha alkilowego w stosunku do cmc pojedynczych składników jonowych w przypadku dodatku surfaktantu S-10 w ilościach 5% ($\alpha = 0,95$), 10% ($\alpha = 0,9$) i 30% ($\alpha = 0,7$); układ p/w

Reasumując, można stwierdzić, że już 5%-owy dodatek surfaktantu gemini S-10 do roztworów jonowych surfaktantów sprawia, że micelle powstają przy znacznie niższym stężeniu (o około 40-50%), co ma znaczenie ekonomiczne, gdyż możliwe jest obniżenie kosztów bez pogarszania właściwości produktów.

Na rysunku 91 przedstawiono składy mieszanych micel (wartości X obliczone na podstawie równań Rubingha, Rów. 10 i 11) w zależności od składu roztworów mieszanin. Wartości X są zamieszczone w tabelach 13, 16, 19, 31, 34, 37, 41, 44 i 47. Linie przerywane przedstawiają sytuację, w której skład micel jest równy składowi roztworu wodnego mieszaniny. Z rysunku 91 wynika, że przebieg krzywych zależności $X = f(\alpha)$ jest bardzo zbliżony dla mieszanin z obu typami anionowych surfaktantów, natomiast dla mieszanin z kationowymi surfaktantami widać wyraźne różnice. I tak przy długości łańcucha alkilowego o 10 lub 12 atomach węgla, krzywe dla mieszanin z surfaktantami kationowymi przebiegają poniżej krzywych z surfaktantami anionowymi, zaś przy łańcuchu zawierającym 14 atomów węgla przebiegają identycznie lub nieco powyżej krzywych z surfaktantami anionowymi. Oznacza to że udział surfaktantu kationowego w micelach jest dla większości mieszanin z S10 niższy niż udział w micelach surfaktantów anionowych. W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego surfaktantu jonowego przesuwają się też granice równości składu mieszanych micel i roztworu. I tak dla mieszanin zawierających surfaktanty z łańcuchem decylowym $X = \alpha \approx 0,35$ i $0,4$ (siarczan); dla mieszanin zawierających surfaktanty dodecylowe $X = \alpha \approx 0,5$ (kationowy) i $0,55$ (oba anionowe); dla mieszanin zawierających surfaktanty tetradecylowe $X = \alpha \approx 0,6$ i $0,8$ (kationowy).

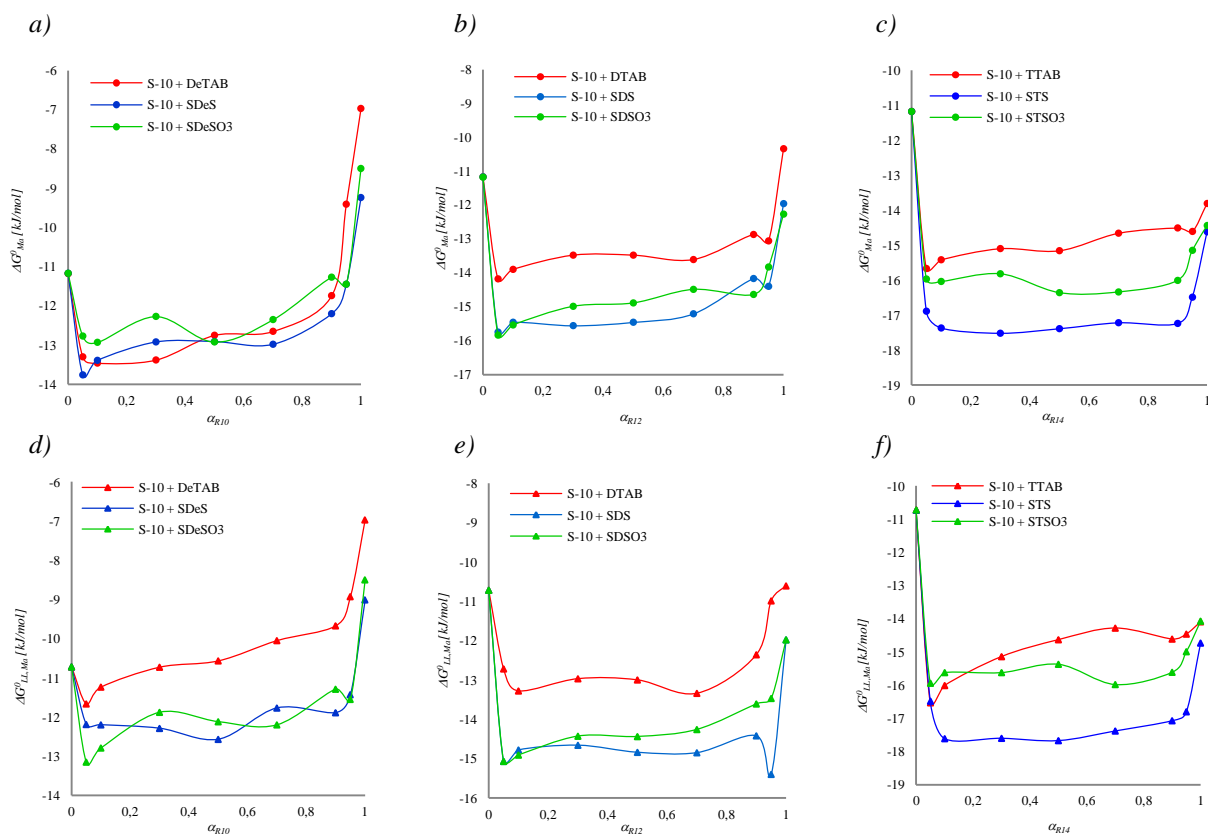


Rys. 91. Zależność składu mieszanych micel (X oraz X_{LL}), od ułamka molowego surfaktantów jonowych; układ p/w (a-c) i o/w (d-f)

Oznacza to, że przy danej wartości α mieszane micelle zawierające surfaktant jonowy o dłuższym łańcuchu alkilowym są wzbogacone w składnik jonowy bardziej niż mieszaniny zawierające surfaktant jonowy z krótszym łańcuchem alkilowym. Z przedstawionych wyników widać, że jedynie w przypadku, surfaktantów jonowych z łańcuchem dodecyłowym możliwe jest uzyskanie micel o równomolowym składzie ($X=0,5$) z równomolowych roztworów ($\alpha = 0,5$) (udział S-10 i składnika jonowego wynosi 0,5, Rys. 91b i 91e).

Przy krótszym łańcuchu surfaktantu jonowego, w micelach prawie zawsze przeważa S-10 (Rys. 91a, 91d), zaś przy dłuższym łańcuchu przeważają związki jonowe (Rys. 91c i 91f). Jedynie przy α_{R10} poniżej 0,3 zaczynają przeważać w micelach surfaktanty jonowe o $R=10$, zaś gdy $R=14$ to przy α_{R14} powyżej 0,7 a nawet przy $\alpha_{TTAB} < 0,9$ w przypadku surfaktantu kationowego w układzie o/w.

Zmiany energii swobodnej tworzenia mieszanych micel (ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$) wyznaczone na podstawie modelu Maedy dla analizowanych układów zestawiono na rysunku 92. Z przedstawionych wykresów wynika, że w przypadku swobodnej energii micelizacji zaobserwować można identyczną zależność od składu mieszanin jak w przypadku *cmc*. Najwyższe bezwzględne wartości energii swobodnej tworzenia mieszanych micel osiągały mieszaniny zawierające siarczany alkilowe, natomiast najniższe mieszaniny S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi, co oznacza, że **najłatwiej tworzone są micelle w układach z siarczanami alkilowymi zaś najtrudniej z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi.**



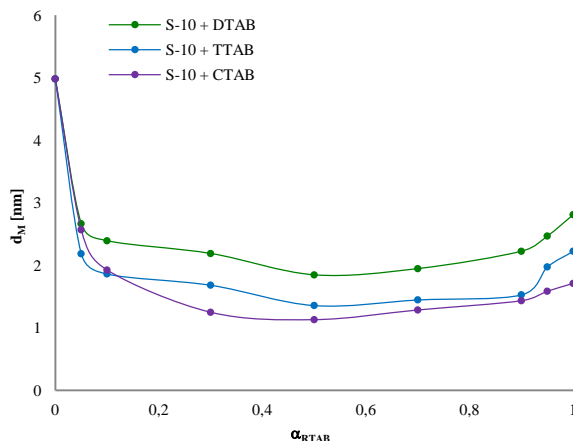
Rys. 92. Zależność wartości ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ mieszanin surfaktantu S-10 z surfaktantami jonowymi od ułamka molowego surfaktantów jonowych $R_{10} - R_{14}$; układ p/w (a-c) i o/w (d-f)

W niemal wszystkich przypadkach wartości ΔG_{Ma}^0 mieszanin, zarówno w układzie p/w jak i o/w, są niższe niż dla obu poszczególnych składników, co potwierdza występowanie synergizmu w tworzeniu mieszanych micel, wchodzących w skład mieszanin. Wyjątek stanowią niektóre mieszaniny S-10 z DeTAB gdzie $\Delta G_{LL, Ma}^0$ osiągały wartości pośrednie.

8.2 Badanie wielkości micel mieszanin surfaktantów

Rozkład wielkości micel dla roztworów wodnych wybranych mieszanin oraz pojedynczych surfaktantów mierzony był techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Opis metodyki badania zamieszczono w rozdziale 6.2. Badanie rozkładu wielkości micel przeprowadzone zostało dla micelarnych układów S-10 z surfaktantami kationowymi – bromkami alkylotrimetyloamoniowymi (DTAB, TTAB i CTAB) oraz surfaktantami anionowymi siarczanami dodecyłowymi o różnym przeciwionie (LiDS, SDS i CsDS), siarczanami alkilosodowymi (SDeS, SDS i STS) i sulfonianami alkilosodowymi (SDeSO₃, SDSO₃ i STSO₃). Wymienione wyżej układy zbadano wcześniej między innymi pod kątem występowania efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel i wszystkie te mieszaniny wykazywały synergizm tego typu.

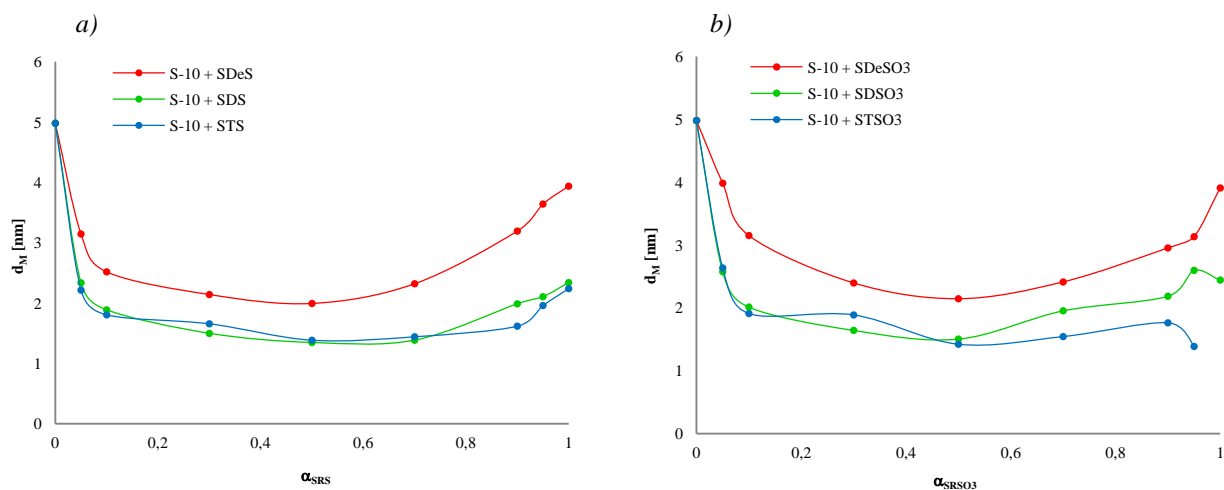
Stężenie roztworów, w których badano wielkość micel było ponad dziesięciokrotnie wyższe niż wartości cmc i zawierało się w przedziale od 0,01 do 0,02 mol/dm³. Na rysunku 93 przedstawiono zależność średniej średnicy mieszanych micel (d_M) od składu molowego mieszanin S-10 z surfaktantami kationowymi.



Rys. 93. Zależność średnicy mieszanych micel S-10 z bromkami alkylotrimetyloamoniowymi od składu roztworów mieszanin (α_{RTAB})

Z powyższego rysunku wynika, że rozmiar mieszanych micel zależy od składu mieszaniny, ale decydujący wpływ ma długość łańcucha alkilowego surfaktantu kationowego wchodzącego w jej skład. Surfaktant gemini tworzy micelle o największych średnicach $d_{M,śr} = 4,98$ nm. Średnica micel surfaktantów kationowych zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce i wynosi 2,81, 2,22 oraz 1,71 nm kolejno, dla DTAB, TTAB oraz CTAB. Największe średnice w mieszaninach mają micelle tworzące się w układach S-10 z surfaktantem o najkrótszym łańcuchu alkilowym (DTAB) i zawierają się one w przedziale od 2,67 do 1,85 nm. Na wykresach dla każdej mieszaniny występuje niewielkie minimum przy równomolowym składzie mieszanin. Średnice micel mieszanin S-10 z TTAB i CTAB są w przybliżeniu podobne i zawierają się w przedziale od 1,36 do 2,18 nm dla mieszanin S-10 z TTAB oraz od 1,13 do 2,57 nm dla mieszanin S-10 z CTAB.

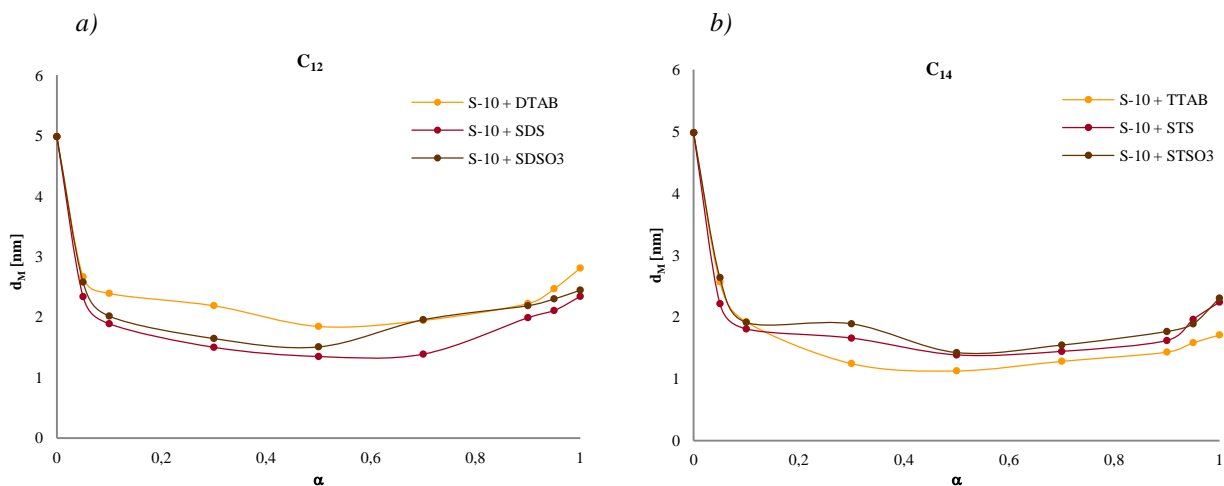
Na rysunku 94 przedstawione zostały wyniki badań rozmiarów micelarnych agregatów w mieszaninach surfaktantu gemini z siarczanami i sulfonianami alkilosodowymi (o długości łańcucha $R_{10} - R_{14}$). Jak widać micelle o największej średnicy występują w przypadku mieszanin S-10 z anionowymi surfaktantami o najkrótszych łańcuchach alkilowych w cząsteczkach, mianowicie z siarczanem decylosodowym oraz sulfonianem decylosodowym, analogicznie jak to obserwowano w przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami kationowymi. Z kolei rozmiary mieszanych micel S-10 z SDS i STS oraz z S_{DSO}₃ i S_{TSO}₃ są do siebie bardzo zbliżone, choć w przypadku mieszanin z sulfonianami różnice te są nieco większe niż w przypadku mieszanin z siarczanami. Średnice micel w roztworach poszczególnych siarczanów alkilowych wynoszą: $d_{M(SDeS)} = 3,94$ nm; $d_{M(SDS)} = 2,14$ nm $d_{M(STS)} = 2,24$ nm, zaś mieszanin zawierają się w przedziałach $d_{M(S-10+SDeS)} = 1,99$ do 3,64 nm, $d_{M(S-10+SDS)} = 1,35$ do 2,34 nm oraz $d_{M(S-10+STS)} = 1,39$ do 2,15 nm.



Rys. 94. Zależność średnicy mieszanych micel S-10 z siarczanami alkilosodowymi (a) oraz sulfonianami alkilowymi (b), od składu roztworów (α_{SRS} , α_{SRSO_3})

Z kolei średnice micel pojedynczych sulfonianów alkilowych wynoszą $d_{M(SDeSO_3)} = 3,91$ nm, $d_{M(SDSO_3)} = 2,44$ nm oraz $d_{M(STSO_3)} = 2,30$ nm, natomiast rozmiary mieszanin zawierają się w przedziałach od 2,15 do 3,98 nm dla mieszanin S-10 z SDeSO₃, od 1,51 do 2,58 nm dla mieszanin z SDSO₃ oraz od 1,42 do 2,64 nm dla mieszanin z STSO₃.

Na rysunku 95 porównano rozmiary micelarnych agregatów powstających w mieszaninach zawierających surfaktanty jonowe o tej samej długości łańcucha alkilowego, ale różniące się grupą hydrofilową.



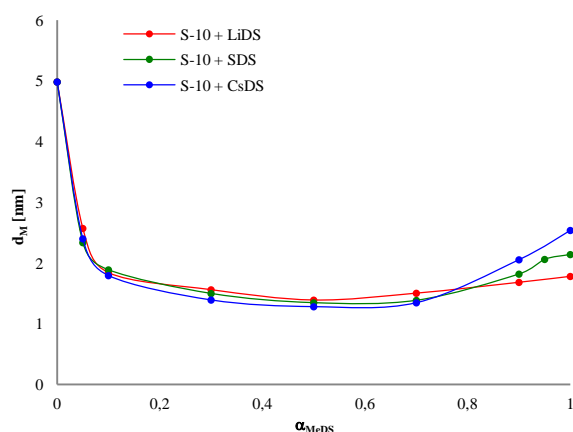
Rys. 95. Zależności średnicy mieszanych micel od składu roztworów w układach zawierających surfaktant gemini S-10 i surfaktanty jonowe o dodecylowym (a) i tetradecylowym (b) łańcuchu hydrofobowym w cząsteczce

Jak widać z rysunku, w przypadku mieszanin z surfaktantami o dodecylowym łańcuchu hydrofobowym wyraźnie zaznaczona jest różnica między mieszaninami z surfaktantem kationowym w porównaniu do mieszanin z surfaktantami anionowymi (Rys. 95a), gdyż w roztworach S-10 z DTAB rozmiary micel są znacznie większe niż w roztworach mieszanin S-10 z SDS i SDSO₃ (w których ponadto rozmiary micel są do siebie

zbliżone, zwłaszcza przy $\alpha = 0,05 - 0,5$), chociaż generalnie micelle z siarczanem dodecylowym są nieco mniejsze niż te z sulfonianem dodecylowym.

W przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami o tetradeceylowym łańcuchu hydrofobowym w cząsteczkach surfaktantów jonowych różnica między rozmiarami micel nie jest już tak wyraźna (Rys. 95b), ale tu najmniejsze średnice micel obserwowano w mieszaninach S-10 z surfaktantem kationowym, a micelle zawierające surfaktanty anionowe mają rozmiary zbliżone.

Zależność średnicy mieszanych micel od składu mieszanin S-10 z siarczanami dodecylowymi o różnym przeciwjonie przedstawiono na rysunku 96.



Rys. 96. Zależność średnicy mieszanych micel S-10 z siarczanami dodecylowymi o różnym przeciwjonie od składu roztworu (α_{MeDS})

Jak widać z rysunku 96 **rodzaj przeciwjonu praktycznie nie ma wpływu na rozmiary mieszanych micel**, a ich średnice różnią się jedynie przy znacznej przewadze surfaktantu anionowego ($\alpha_{MeDS} = 0,9$). Wartości średnic mieszanych micel zawierają się w przedziałach od 1,39 do 2,57 nm dla mieszanin S-10 z LiDS, od 1,35 do 2,34 nm dla mieszanin z SDS oraz od 1,28 do 2,45 nm dla mieszanin z CsDS. Rozbieżności między wielkością micel mieszanin o przeważającym składzie surfaktantu anionowego wynikać mogą z różnic w wielkości micel pojedynczych surfaktantów anionowych, wynoszących $d_{M(LiDS)} = 1,78$ nm, $d_{M(SDS)} = 2,14$ nm, $d_{M(CsDS)} = 2,54$ nm.

Z przeprowadzonej analizy rozmiaru mieszanych micel można wyciągnąć szereg wniosków. Po pierwsze największe rozmiary micel zaobserwowano dla surfaktantu gemini, zaś średnice micel pojedynczych związków jonowych były tym mniejsze im dłuższy był łańcuch alkilowy w cząsteczce, co może być związane z ciaśniejszym upakowaniem tych łańcuchów w miceli, dzięki silniejszemu przyciąganiu. Ponadto, w większości przypadków wielkość micel w mieszaninach była pośrednia między micelami pojedynczych związków wchodzących w jej skład, a w przypadku większości układów minimum średnicy mieszanych micel przypadało na równomolowy skład roztworów ($\alpha = 0,5$). Ważny jest też wniosek, że micelle o największych średnicach występowały w mieszaninach S-10 z surfaktantami o najkrótszym łańcuchu alkilowym. Mieszaniny te wykazywały także najwyższe wartości *cmc* w porównaniu z innymi układami zawierającymi surfaktanty z dłuższymi łańcuchami

alkilowymi. Przy danej wartości α wartości zarówno cmc mieszanin jak i wielkości mieszanych micel maleją w szeregach: $cmc_{RTAB} > cmc_{SRSO3} > cmc_{SRS}$ oraz $d_{RTAB} > d_{SRSO3} > d_{SRS}$.

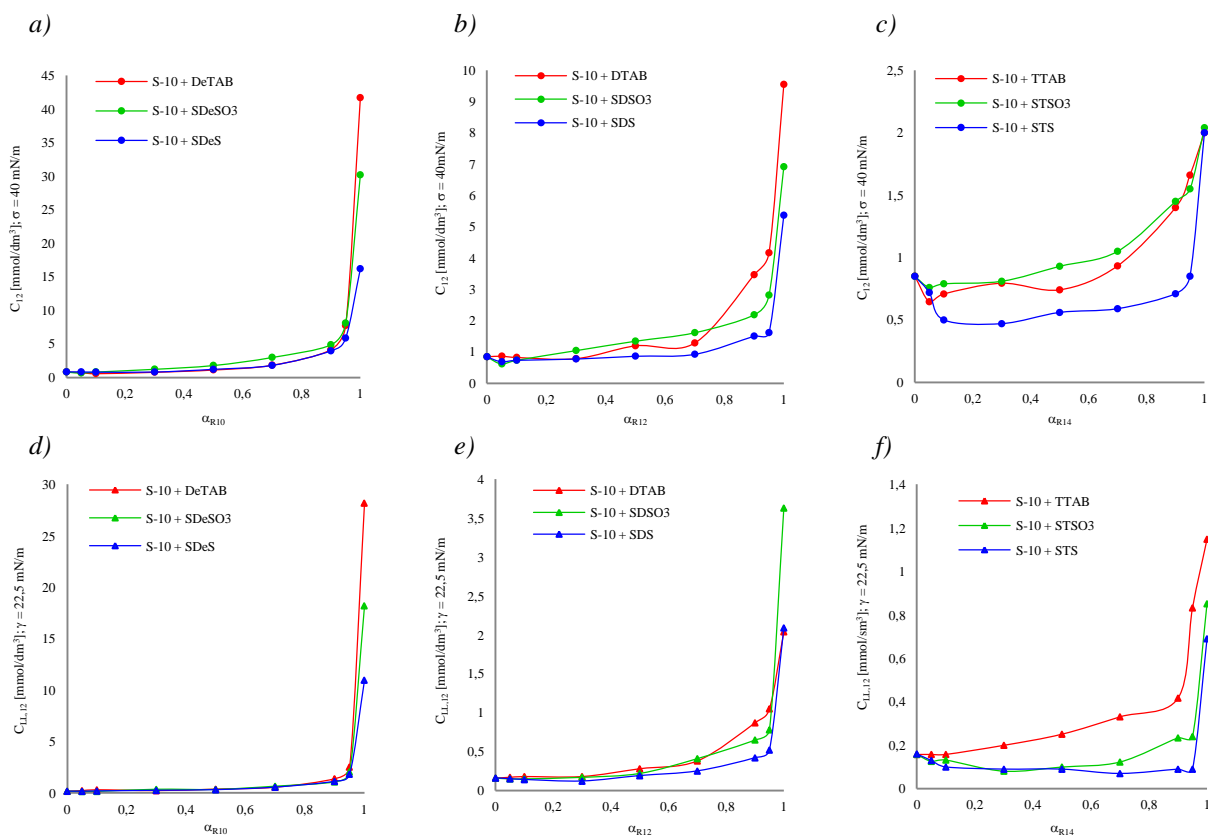
W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego w szeregu homologicznym surfaktantu jonowego różnice między średnicami mieszanych micel zmniejszają się. Ponadto wpływ budowy grup hydrofilowych surfaktantów jonowych jest nieco większy, gdy długość łańcucha hydrofobowego wynosi 12 atomów węgla niż gdy jest tych atomów 14. Bardzo ważne było stwierdzenie, że rodzaj przeciwjonu surfaktantów anionowych (Li, Na, Cs) nie ma wpływu na rozmiar micel w badanych mieszaninach.

8.3 Synergizm w skuteczności i efektywności obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

W niniejszym rozdziale porównano wartości stężeń przy określonych wartościach napięcia powierzchniowego ($\sigma = 40$ mN/m) oraz międzyfazowego ($\gamma = 22,5$ mN/m), na podstawie których wyznaczone zostały wartości parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanej monowarstwie oraz jej skład molowy. Porównano ponadto wartości napięć powierzchniowych i międzyfazowych odczytanych w punkcie cmc (σ_{cmc} oraz γ_{cmc}) dla mieszanin oraz pojedynczych składników.

Na rysunku 97 przedstawiono wartości stężeń mieszanin oraz poszczególnych surfaktantów (C_{12} oraz $C_{LL,12}$) w zależności od składu mieszanin (α). C_{12} oznacza stężenie surfaktantów przy, którym napięcie powierzchniowe zostało obniżone do 40 mN/m, $C_{LL,12}$ oznacza stężenie surfaktantów, przy którym napięcie międzyfazowe zostało obniżone do 22,5 mN/m.

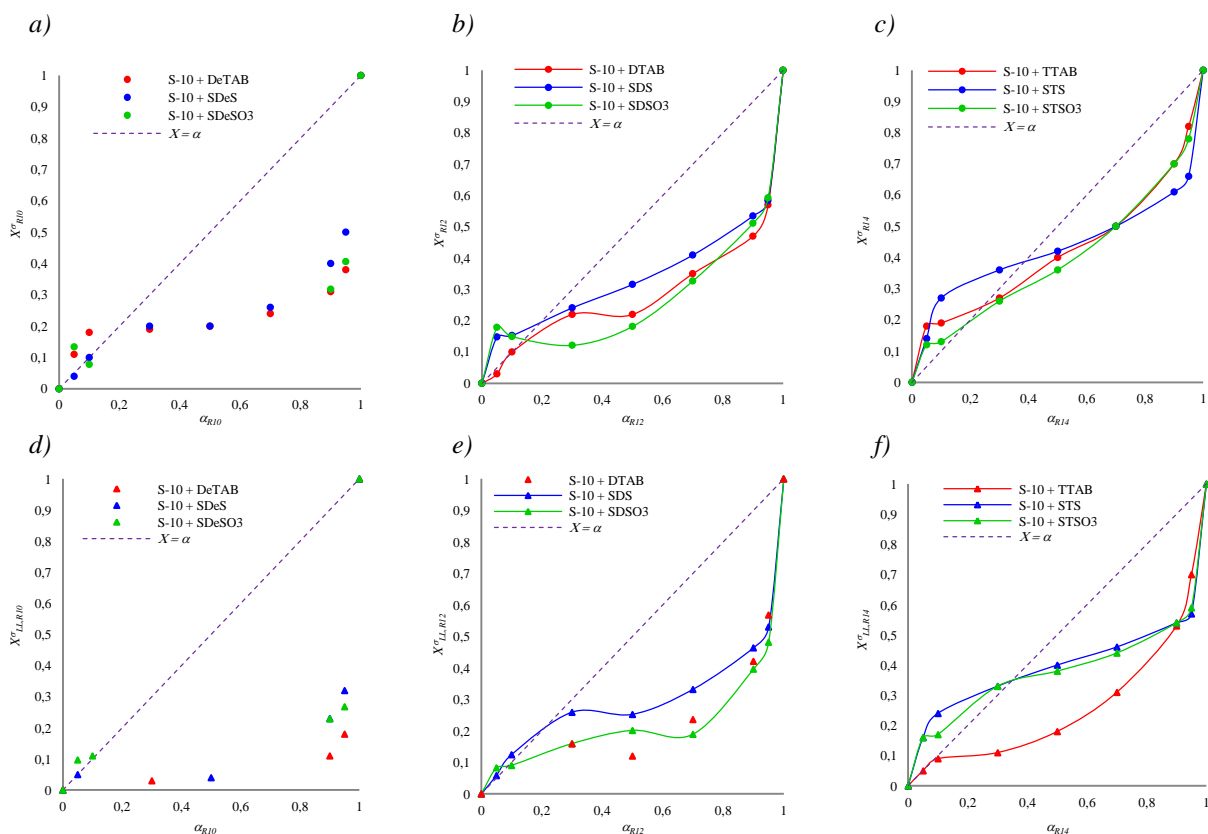
Mimo, że dla pojedynczych surfaktantów o decylowym łańcuchu alkilowym w cząsteczce, wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ bardzo się różnią, to ich mieszaniny, nawet te o wartości $\alpha = 0,95$ uzyskują wartości C_{12} oraz $C_{LL,12}$ prawie identyczne (Rys. 97a, 97d). Z rysunku 97 wynika też, że im dłuższy łańcuch alkilowy w cząsteczkach surfaktantów jonowych, tym większe są różnice między wartościami C_{12} lub $C_{LL,12}$ dla mieszanin z różnymi surfaktantami jonowymi. Najniższe wartości C_{12} wykazywały mieszaniny S-10 z siarczanami alkilowymi, najwyższe natomiast mieszaniny z surfaktantami kationowymi (patrz $C_{LL,12}$) albo z sulfonianami (dla R_{12} i R_{14}). Ponadto zaobserwować można, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce danego typu surfaktantu jonowego, wartości C_{12} lub $C_{LL,12}$ dla mieszanin maleją (przykładowo $C_{12(S-10+SDeS)} > C_{12(S-10+SDS)} > C_{12(S-10+STS)}$), a co za tym idzie, wzrasta skuteczność obniżania napięć (największa była w przypadku mieszanin z surfaktantami o tetradecylowym łańcuchu alkilowym). Z kolei, wraz ze wzrostem udziału molowego składnika jonowego w mieszaninie wartości C_{12} lub $C_{LL,12}$ rosną.



Rys. 97. Zależność stężenia C_{12} przy $\sigma = 40$ mN/m (a – c) i $C_{LL,12}$ przy $\gamma = 22,5$ mN/m (d – f) od ułamka molowego surfaktantu jonowego w mieszaninie

Efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięć powierzchniowych (spełnione były warunki: $\beta^\sigma < 0$, oraz $|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$) wykazywały wszystkie układy zawierające mieszaniny surfaktantów z tetradecylowym łańcuchem alkilowym w cząsteczce (przy czym efekt ten był najsilniejszy w przypadku mieszanin z STS) oraz wszystkie analizowane mieszaniny S-10 z SDS. W przypadku pozostałych układów S-10 z surfaktantami R_{12} była to tylko część mieszanin, natomiast w przypadku układów S-10 z surfaktantami R_{10} były to tylko mieszaniny o niskich udziałach molowych składników jonowych.

Zależności wyznaczonych na podstawie modelu Rosena składów mieszanych monowarstw (X^σ , X_{LL}^σ) od składu roztworów wodnych badanych układów (α) przedstawia rysunek 98. Linie przerywane na poniższych wykresach odzwierciedlają sytuację, gdy skład mieszanej monowarstwy jest równy składowi roztworu wodnego mieszaniny.

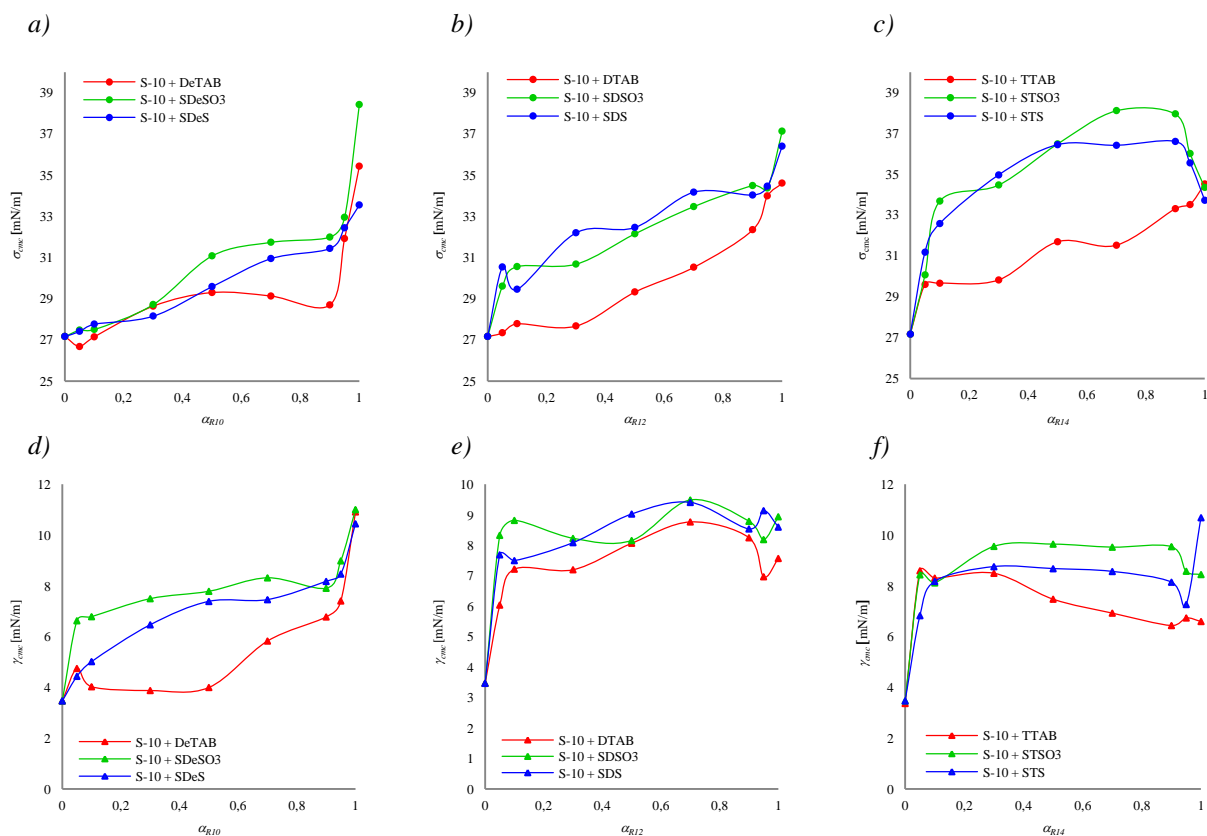


Rys. 98. Zależność składu mieszanej monowarstwy, X^σ oraz X^σ_{LL} , od ułamka molowego surfaktantu jonowego w mieszaninie; układ p/w (a – c) i o/w (d – f)

Z rysunku 98 wynika, że najbogatsze w składnik jonowy są mieszane monowarstwy zawierające siarczany alkilowe, najuboższe zaś układy zawierające bromki alkylotrimetyloamoniowe. Mieszane monowarstwy są bogatsze niż roztwór w składnik jonowy jedynie w przypadku niskich udziałów surfaktantów jonowych w roztworach (niskie wartości α). Ponadto widać, że mieszane monowarstwy w żadnym przypadku nie osiągną składu równomolowego ($X=0,5$) z równomolowych roztworów ($\alpha = 0,5$), co miało miejsce w mieszanych micelach w niektórych układach (Rys. 91).

Porównując skład mieszanych monowarstw (Rys. 98) ze składem micel dla tych samych układów (Rys. 91) widać istotne różnice, a mianowicie udział surfaktantów jonowych w mieszanych monowarstwach jest znacznie niższy niż ich udział w mieszanych micelach. Może to być związane z tym, że cząsteczki surfaktantu gemini, posiadające sztywne wiązanie potrójne w postaci łącznika są mniej elastyczne i dlatego łatwiej gromadzą się na płaskiej granicy międzyfazowej niż w micelach o zakrzywionych powierzchniach.

Na rysunku 99 przedstawiono zależności wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} od udziału molowego surfaktantów jonowych w mieszaninie.



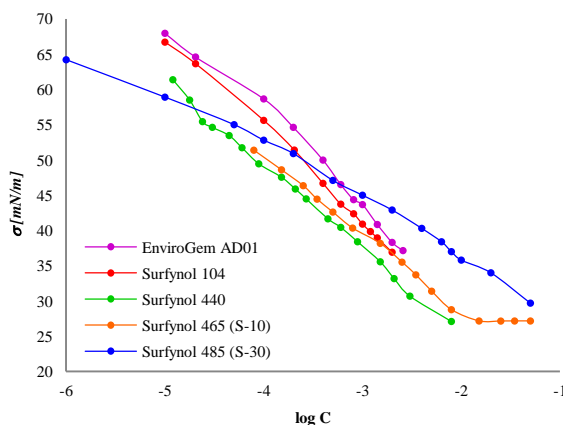
Rys. 99. Zależność wartości σ_{cmc} (a-c) i γ_{cmc} (d-f) mieszanin surfaktantu S-10 z surfaktantami jonowymi od ułamka molowego surfaktantów jonowych

Z rysunku 99 wynika że, **mieszaniny surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami jonowymi, nie wykazywały synergizmu w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego**, gdyż żadne mieszaniny w punkcie *cmc* nie osiągają napięć (zarówno powierzchniowych jak i międzyfazowych) niższych niż dla obu pojedynczych surfaktantów wchodzących w ich skład. Jedynie w przypadku mieszanin o składzie $\alpha_{DeTAB} = 0,05$ i $0,1$ możnaby mówić o efekcie synergistycznym. Niezależnie od długości łańcucha alkilowego surfaktantu jonowego **najniższe wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} osiągają przeważnie mieszaniny zawierające surfaktant kationowy, najwyższe zaś osiągają mieszaniny zawierające sulfonian alkilowy**. W przypadku mieszanin zawierających surfaktanty o decylowym łańcuchu alkilowym wszystkie uzyskane wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} były pośrednie między napięciami osiąganymi przez pojedyncze składniki. Podobną zależność zaobserwowano dla mieszanin S-10 z surfaktantami R_{12} w przypadku σ_{cmc} (Rys. 99b). Efekty antagonistyczne w efektywności obniżania napięć powierzchniowych wykazywały prawie wszystkie mieszaniny S-10 z siarczanami oraz sulfonianami o tetradecylowym łańcuchu alkilowym w cząsteczce (Rys. 99c), zaś w efektywności obniżania napięć międzyfazowych niektóre mieszaniny zawierające surfaktanty z łańcuchem dodecylowym o składzie $\alpha_{DTAB} = 0,5 - 0,9$, $\alpha_{SDSO3} = 0,7$ oraz $\alpha_{SDS} = 0,5, 0,7$ i $0,95$ (Rys. 99e), a także niektóre mieszaniny zawierające surfaktanty z łańcuchem tetradecylowym (Rys. 99f).

Rozdział 9

Poszukiwanie efektów synergistycznych dla niemielizujących niejonowych surfaktantów gemini w mieszaninach z surfaktantami jonowymi

Badania mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z klasycznymi surfaktantami jonowymi wykazały występowanie efektów synergistycznych w tworzeniu mieszanych micel. Część badanych układów wykazywała także efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych. Toteż część badań poświęcono poszukiwaniom efektów synergistycznych dla mieszanin innych surfaktantów gemini z wybranymi klasycznymi surfaktantami jonowymi - kationowym CTAB i anionowym SDS. W badaniach użyto surfaktanty gemini z grupy Surfynoli (Surfynol 104, 440 oraz 485 – S-30 – tabela 8) oraz z grupy EnviroGem (AD01 – tabela 9). Na rysunku 100 przedstawiono izotermy napięć powierzchniowych dla tych surfaktantów, a także zamieszczono izotermę wcześniej badanego surfaktantu Surfynolu 465 (S-10).



Rys. 100. Izotermy adsorpcji roztworów pojedynczych surfaktantów EnviroGem AD01, Surfynol 104, 440, 465(S-10 – surfaktant micelizujący) i 485 (S-30)

Z rysunku 100 wynika, że w przypadku wszystkich badanych związków gemini zaobserwowano znaczny spadek napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem stężenia roztworu, co świadczy o wysokiej aktywności powierzchniowej, ale nie zaobserwowano załamania krzywej, odpowiadającego *cmc* (za wyjątkiem Surfynolu 465 – S-10). Pomiarzy przy wyższych stężeniach były niemożliwe z uwagi na ograniczoną rozpuszczalność tych związków. Najniższe wartości napięć przy danym stężeniu osiągał Surfynol 440, posiadający

w swej budowie łącznik w postaci wiązania potrójnego i średnio 3,5 grupy oksyetylenowej w cząsteczce. Najwyższe wartości napięć wykazywał z kolei surfaktant EnviroGem AD01, posiadający dwie symetrycznie rozłożone grupy hydroksylowe w cząsteczce, przez co jest on najmniej skuteczny w obniżaniu napięcia powierzchniowego. Ze względu na swoją budowę, związki te nie micelizują, posiadają nieproporcjonalnie małe grupy hydrofilowe w stosunku do dużych grup hydrofobowych (Tab. 8 i 9).

Nieco inaczej przedstawia się izoterma adsorpcji wyznaczona dla Surfynolu 485, z której wynika, że w badanym zakresie stężeń surfaktant ten nie micelizuje mimo obecności 30 grup oksyetylenowych w cząsteczce, czego także dowiedli we wcześniejszych badaniach Sato i Kischimoto [Sato, 1988^a, 1988^b, 1989]. Badacze ci twierdzą, że w roztworze wodnym surfaktantu S-30 przy wysokich stężeniach występują wielkocząsteczkowe agregaty (które nie rozpadają się na micelle) będące w równowadze z monomerami surfaktantu, co związane jest z obecnością w cząsteczce S-30 dwóch dużych grup hydrofilowych (długie łańcuchy polioksyetylenowe) ekranujących łańcuchy hydrofobowe surfaktantu uniemożliwiając tym samym tworzenie się micel tego związku.

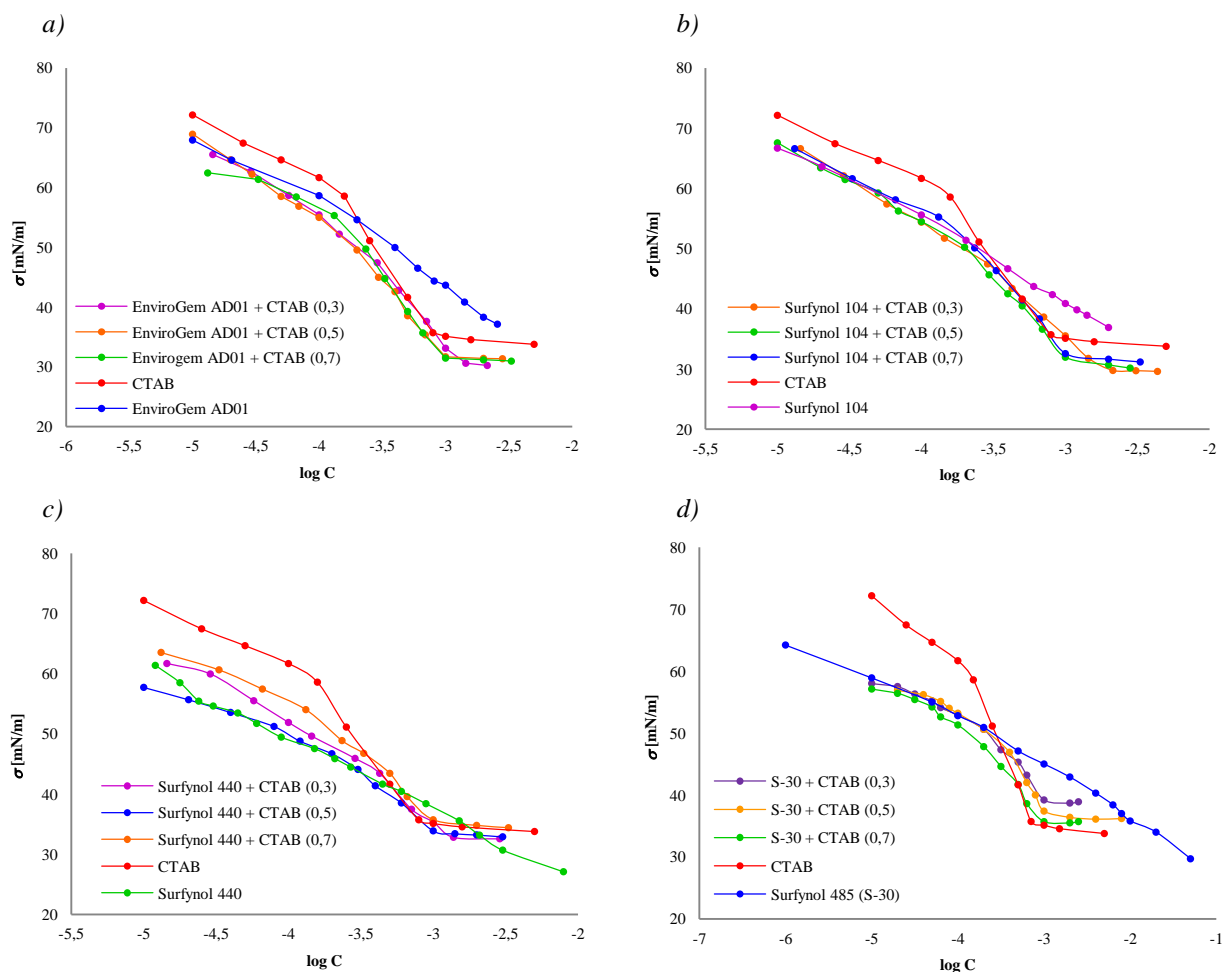
Wiadomo, że w przypadku mieszanin z surfaktantami niemielizującymi nie może występować synergizm w tworzeniu mieszanych micel, ale możliwe będzie sprawdzenie czy efekty synergistyczne pojawią się w odniesieniu do skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego.

9.1 Mieszaniny niemielizujących surfaktantów gemini z surfaktantem kationowym – bromkiem heksadecylo-trimetyloamoniowym (CTAB)

W rozdziale 5.1 przedstawiono wyniki badań dotyczących mieszanin klasycznego surfaktantu kationowego CTAB z surfaktantami gemini Surfynolem 104, 440 i 485 oraz z surfaktantem EnviroGem AD01. Powyższe surfaktanty gemini zmieszano z CTAB w stosunku molowym 3:7, 1:1, 7:3. Napięcia powierzchniowe badano na granicy faz powietrze/woda. Izotermy napięć powierzchniowych surfaktantów gemini zestawione zostały na wykresie przedstawionym na rysunku 100.

Na rysunku 101 przedstawiono izotermy napięć powierzchniowych mieszanin CTAB z niemielizującymi surfaktantami gemini. Dla porównania na wykresach umieszczone zostały także izotermy dla surfaktantów, wchodzących w skład danej mieszaniny.

Z wyznaczonych doświadczalnie izoterm napięć powierzchniowych wynika, że niezależnie od składu mieszanin występowało krytyczne stężenie micelizacji, pomimo braku micelizacji samych składników niejonowych gemini.



Rys. 101. Izoterm napięcia powierzchniowego wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini EnviroGem AD01(a), Surfynolu 104 (b), Surfynolu 440 (c), Surfynolu 485 (S-30) (d) i kationowego surfaktantu CTAB oraz ich mieszanin

Przebieg izoterm adsorpcji mieszanin danego surfaktantu gemini z CTAB był niemal identyczny, niezależnie od składu. Przy niskich stężeniach przebiegały podobnie do izoterm samego składnika niejonowego, co świadczy o przeważającej adsorpcji tego składnika na granicy międzyfazowej. W miarę wzrostu stężenia roztworów mieszanin przebieg izoterm adsorpcji był bardziej zbliżony do izoterm CTAB, co wskazuje na dominującą rolę tego związku. Wartości napięć powierzchniowych mieszanin osiągniętych w pobliżu cmc są niższe niż w przypadku pojedynczego surfaktantu kationowego co oznacza, że dodatek surfaktantu gemini obniża napięcie powierzchniowe roztworu CTAB (za wyjątkiem mieszanin CTAB z Surfynolem 485 (S-30)).

W tabeli 56 zestawiono wyznaczone wartości cmc , σ_{cmc} oraz parametrów pC_{20} . Z tabeli 56 wynika, że żadna mieszanina nie wykazywała niższych wartości cmc niż cmc samego CTAB, co oznacza, że **dodatek niemielizujących surfaktantów gemini do surfaktantu kationowego nie poprawia właściwości micelizacyjnych związku jonowego**. Jednakże już przy niskich udziałach CTAB w mieszaninach zaobserwowano proces micelizacji mieszanin. Wraz ze wzrostem udziału molowego surfaktantów gemini w mieszaninie następował wzrost wartości cmc mieszaniny. Najniższe wartości cmc obserwowano dla mieszanin o najwyższym udziale surfaktantu kationowego ($\alpha_{CTAB} = 0,7$),

najwyższe zaś w przypadku mieszanin o najniższym udziale molowym CTAB w mieszaninie ($\alpha_{CTAB} = 0,3$). Niezależnie od rodzaju zastosowanego surfaktantu gemini wartości cmc mieszanin o zawartości CTAB wynoszącej $\alpha_{CTAB} = 0,5$ i $0,7$ są bardzo zbliżone, dopiero, gdy w mieszaninach dominuje surfaktant gemini ($\alpha_{CTAB} = 0,3$) obserwuje się istotne różnice, przy czym najwyższą wartość cmc uzyskano w przypadku mieszaniny z Surfynolem 440 ($2,24 \text{ mmol/dm}^3$), a najniższą z Surfynolem 485 ($1,15 \text{ mmol/dm}^3$, Tab. 56).

Tab. 56. Zestawienie parametrów adsorpcji mieszanin CTAB z niemielizującymi surfaktantami gemini

	α_{CTAB}				
	0	0,3	0,5	0,7	1
EnviroGem AD01 + CTAB					
cmc [mmol/dm ³]	2,57*	1,58	1,00	0,91	0,79
σ_{cmc} [mN/m]	37,15 [#]	30,72	31,81	31,55	35,83
pC_{20}	3,56	3,85	3,85	3,74	3,64
Surfynol 104 + CTAB					
cmc [mmol/dm ³]	2,00*	1,99	1,05	1,00	0,79
σ_{cmc} [mN/m]	36,92 [#]	29,96	32,02	32,55	35,83
pC_{20}	3,76	3,89	3,85	3,74	3,64
Surfynol 440 + CTAB					
cmc [mmol/dm ³]	7,94*	2,24	1,02	1,00	0,79
σ_{cmc} [mN/m]	30,69 [#]	32,83	34,00	35,72	35,83
pC_{20}	4,28	4,40	4,25	3,80	3,64
Surfynol 485 + CTAB					
cmc [mmol/dm ³]	50,12*	1,15	1,15	1,00	0,79
σ_{cmc} [mN/m]	29,7 [#]	38,9	36,4	35,95	35,83
pC_{20}	4,74	3,96	3,91	4,19	3,64

$\sigma_{cmc} = ^{\#}\sigma_{min}$
 $cmc = *C_{min}$

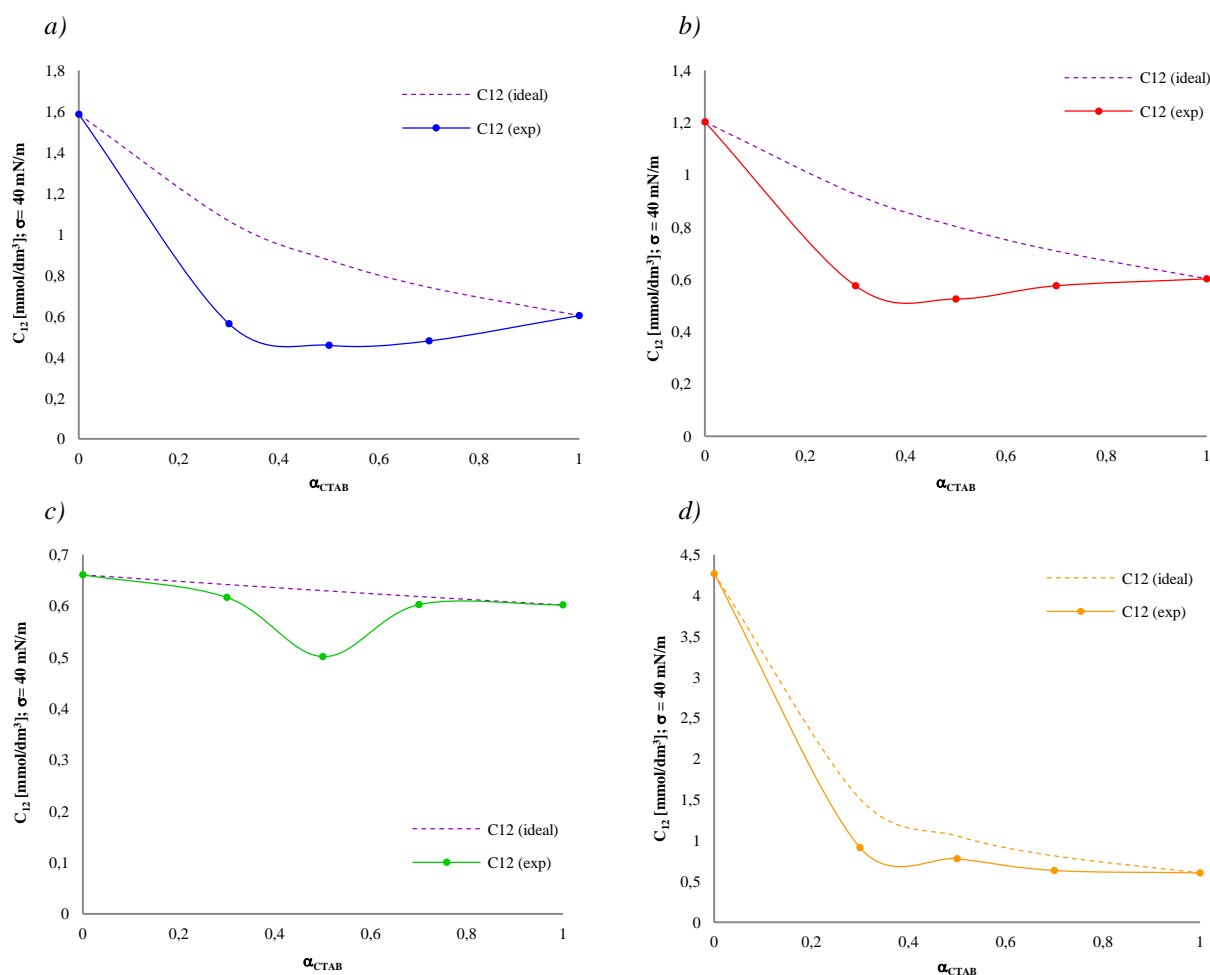
Analizując wartości napięcia powierzchniowego w punkcie cmc (σ_{cmc}) widać, że dodatek surfaktantów gemini zawierających niewielkie grupy hydrofilowe obniża tę wartość tym bardziej, im większy jest ich udział w mieszaninie. Natomiast w miarę **wzrostu wielkości grup hydrofilowych** (wzrost stopnia oksyetylenowania) obserwuje się **wzrost wartości σ_{cmc}** . Przykładowo w przypadku Surfynolu 485 (największa grupa hydrofilowa – 30 grup oksyetylenowych) wzrost jego udziału w mieszaninie powoduje wzrost wartości σ_{cmc} do 38,9 mN/m przy $\alpha = 0,3$. Jest to trudne do wyjaśnienia, tym bardziej, że wartość cmc była dla tej mieszaniny najniższa. Z kolei dla tego samego udziału CTAB w mieszaninie z Surfynolem 465 (10 grup oksyetylenowych przypadających na cząsteczkę) i z Surfynolem 440 (4,5 grupy oksyetylenowej) wartość σ_{cmc} maleje i wynosi odpowiednio 33,65 mN/m oraz 32,83 mN/m, a dla Surfynolu 104 (dwie grupy –OH) 29,96 mN/m.

Zauważono także, że wpływ budowy łącznika na wartości σ_{cmc} mieszanin jest niewielki, gdyż wartości σ_{cmc} mieszanin CTAB z Surfynolem 104 (łącznik w postaci sztywnego wiązania potrójnego) oraz surfaktantem EnviroGem AD01 (łącznik w postaci wiązania pojedynczego) są zbliżone.

Wszystkie badane mieszaniny wykazywały ponadto wyższe wartości parametru pC_{20} niż pojedynczy surfaktant CTAB, co oznacza, że do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m należałoby użyć mieszanin o wyższym stężeniu niż

stężenie pojedynczego surfaktantu kationowego. Wartości pC_{20} były wyższe w przypadku mieszanin z surfaktantami o większych grupach hydrofilowych - oksyetylenowych (Surfynol 440 i 485) niż w przypadku mieszanin z surfaktantami o małych grupach hydrofilowych w postaci grup hydroksylowych (-OH). Interesujące jest, że w przypadku mieszanin z surfaktantami gemini posiadającymi grupy hydroksylowe w cząsteczce, a różniącymi się jedynie budową łącznika, wartości parametru pC_{20} są niemal identyczne, mimo że pC_{20} czystego surfaktantu EnviroGem AD01 jest niższe niż Surfynolu 104. Taką samą zależność zaobserwowano w przypadku wartości σ_{cmc} .

Pomimo braku pozytywnego wpływu badanych surfaktantów gemini na micelizację w roztworach CTAB spodziewano się, że może występować ich pozytywny wpływ na skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego. Z izoterm napięcia powierzchniowego dla poszczególnych mieszanin i ich składników wyznaczono wartości C_{12} (przy danej wartości napięcia powierzchniowego wynoszącej 40 mN/m). Na rysunku 102 przedstawiono zależności C_{12} od składu mieszanin.



Rys. 102. Zależność stężenia C_{12} (przy $\sigma = 40$ mN/m) mieszaniny CTAB z EnviroGem AD01(a), Surfynolem 104 (b), Surfynolem 440 (c) oraz Surfynolem 485 (d) od ułamka molowego CTAB w roztworach mieszanin (α_{CTAB})

Z przedstawionych powyżej rysunków wynika, że w przypadku wszystkich mieszanin CTAB z wybranymi surfaktantami gemini wartości C_{12} układów są niższe niż wartości dla układów idealnych (przy założeniu braku oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów w

mieszanej monowarstwie, linie przerywane), co sugeruje występowanie synergizmu w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego.

Na podstawie wartości C_{12} pojedynczych surfaktantów oraz ich mieszanin wyznaczony został skład mieszanej monowarstwy (X_{CTAB}^{σ}) oraz wartości parametrów oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów (β^{σ}) przy wykorzystaniu równań 8 i 9, a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 57.

Tab. 57. Zestawienie parametrów adsorpcyjnych dla mieszanin CTAB z S10: ułamek molowy CTAB w roztworze (α) i w mieszanej monowarstwie (X_{CTAB}^{σ}), parametry oddziaływań (β^{σ}) oraz współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie (f)

	α_{CTAB}				
	0	0,3	0,5	0,7	1
EnviroGem AD01 + CTAB					
X_{CTAB}^{σ}	0	0,51	0,60	0,70	1
β^{σ}		-2,55	-2,84	-2,48	
f_{CTAB}	0	0,55	0,63	0,80	1
f_{AD01}	1	0,51	0,36	0,30	0
$ \ln(C_1^0/C_2^0) = 0,97$					
Surfynol 104 + CTAB					
X_{CTAB}^{σ}	0	0,48	0,59	0,73	1
β^{σ}		-1,91	-1,81	-1,18	
f_{CTAB}	0	0,60	0,74	0,92	1
f_{S104}	1	0,64	0,53	0,50	0
$ \ln(C_1^0/C_2^0) = 0,69$					
Surfynol 440 + CTAB					
X_{CTAB}^{σ}	0	0,33	0,52	0,71	1
β^{σ}		-0,18	-0,92	-0,13	
f_{CTAB}	0	0,92	0,81	0,99	1
f_{S440}	1	0,98	0,78	0,94	0
$ \ln(C_1^0/C_2^0) = 0,09$					
Surfynol 485 + CTAB					
X_{CTAB}^{σ}	0	0,63	0,74	0,80	1
β^{σ}		-2,32	-1,95	-2,32	
f_{CTAB}	0	0,72	0,87	0,91	1
f_{S485}	1	0,40	0,35	0,22	0
$ \ln(C_1^0/C_2^0) = 0,97$					

C_1^0/C_2^0 - stężenia odpowiednio surfaktantu jonowego i niejonowego, przy których wartość napięcia powierzchniowego wynosiła 40 mN/m

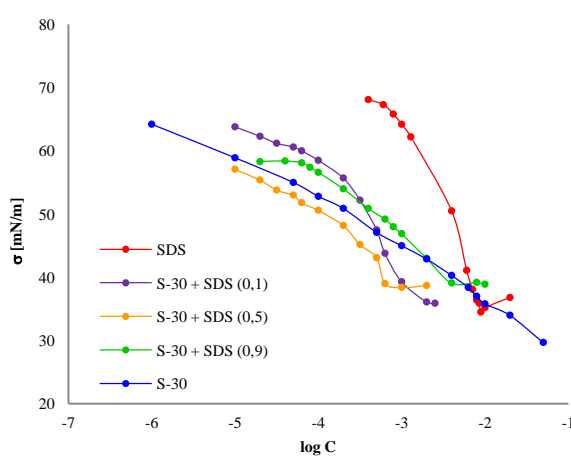
Na podstawie wartości β^{σ} zamieszczonych w tabeli 57 można stwierdzić, że najsilniejsze oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów występują w przypadku mieszaniny CTAB z EnviroGem AD01 i z Surfynolem 485, najsłabsze zaś w mieszaninie z Surfynolem 440. Tak niskie wartości β^{σ} w tym ostatnim przypadku mogą wynikać z faktu, że skład mieszanej monowarstwy CTAB i Surfynolu 440 jest praktycznie identyczny jak skład roztworu, także wartości współczynników oddziaływań surfaktantów w mieszanej monowarstwie są zbliżone do 1, co dowodzi występowania bardzo słabych oddziaływań przyciągających między cząsteczkami surfaktantów.

Wszystkie mieszaniny CTAB z surfaktantami gemini spełniają ponadto dodatkowy warunek konieczny do występowania efektów synergistycznych, ($|\beta^\sigma| > |\ln(C^0_1/C^0_2)|$). Reasumując można stwierdzić, że mimo braku synergizmu w tworzeniu mieszanych micel, w przypadku wszystkich mieszanin CTAB z niemielizującymi surfaktantami gemini występowały efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego.

9.2 Mieszaniny niemielizującego surfaktantu gemini Surfynolu 485 (S-30) z dodecylosiarczanem sodu (SDS)

W rozdziale 9.2 przedstawione zostały wyniki badań dotyczących mieszanin klasycznego surfaktantu anionowego SDS z surfaktantem gemini Surfynolem 485 (S-30).

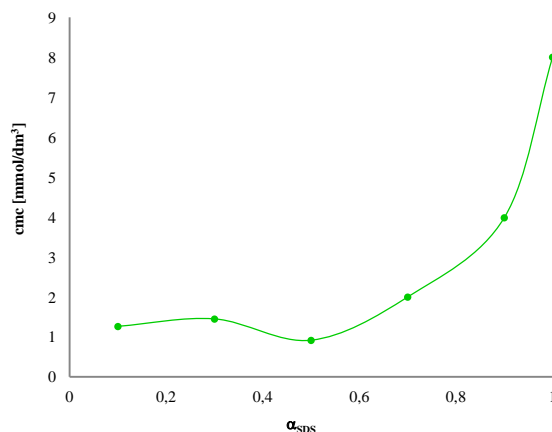
Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pojedynczych surfaktantów oraz wybranych mieszanin ($\alpha_{SDS} = 0,1, 0,5$ i $0,9$) przedstawiono na rysunku 103 w postaci izotermicznej zależności napięcia powierzchniowego (σ) od logarytmu z całkowitego stężenia surfaktantów w mieszaninie.



Rys. 103. Izotermie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów niejonowego surfaktantu typu gemini S-30 i anionowego surfaktantu SDS oraz ich mieszanin

Jak widać z rys. 103 wszystkie badane mieszaniny wykazują micelizację. Zależność wartości cmc mieszanin w funkcji ułamka molowego przedstawiono na rysunku 104.

Z rysunku 104 wynika, że mieszaniny micelizują nawet przy niskim udziale molowym surfaktantu jonowego, wynoszącym $\alpha = 0,1$ pomimo wysokiej zawartości surfaktantu gemini w mieszaninie. Wartości cmc wszystkich mieszanin S-30 z SDS są niższe niż wartość cmc czystego surfaktantu anionowego i rosną wraz ze wzrostem udziału molowego SDS w mieszaninie, co sugeruje, że dodatek S-30 poprawia proces micelizacji roztworu SDS. Jest to efekt przeciwny do tego, który obserwowano dla mieszanin S-30 z CTAB (Tab. 56).



Rys. 104. Zależność wartości *cmc* mieszanin S-30 z SDS w funkcji ułamka molowego SDS w roztworze

Ze względu na brak występowania krytycznego stężenia micelizacji S-30 niemożliwe było wyznaczenie na podstawie modelu Rubingha składu mieszanych micel, parametrów oddziaływań między surfaktantami w mieszanych micelach oraz energii swobodnej tworzenia mieszanych micel.

Z izoterm dla mieszanin jak i pojedynczych składników odczytano wartości napięć powierzchniowych osiągniętych przy *cmc* (w przypadku S-30 założono, że $\sigma_{cmc} = \sigma_{min}$) oraz parametr pC_{20} . Dla wszystkich mieszanin wyznaczone zostały także wartości parametru β^σ oraz skład mieszanej monowarstwy przy wartości napięcia powierzchniowego wynoszącej 40 mN/m. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 58.

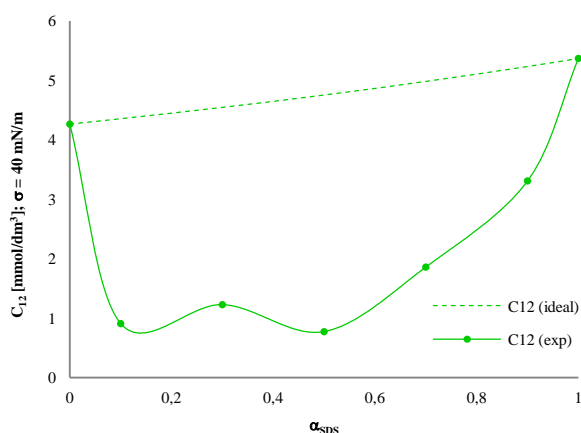
Tab. 58. Zestawienie parametrów adsorpcyjnych dla mieszanin SDS z S10: wartości napięć σ_{cmc} , parametr pC_{20} , ułamek molowy SDS w roztworze (α) i w mieszanej monowarstwie (X_{SDS}^σ), parametry oddziaływań (β^σ), współczynniki aktywności surfaktantów w mieszanej monowarstwie f_{SDS} i f_{S-30}

S-30 + SDS						
α	σ_{cmc}	pC_{20}	X_{SDS}^σ	β^σ	f_{SDS}	f_{S-30}
0	29,7*	4,74	0		0	1
0,1	36,5	3,88	0,38	-8,09	0,04	0,31
0,3	39,2	4,20	0,43	-5,63	0,16	0,35
0,5	39,0	4,24	0,49	-7,27	0,15	0,18
0,7	39,5	3,78	0,55	-4,06	0,44	0,29
0,9	39,1	3,65	0,70	-2,70	0,79	0,26
1	36,4	2,51	1		1	0

* σ_{min} S-30
 $|\ln(C_1^0/C_2^0)| = 0,23$

Z danych zawartych w tabeli 58 wynika, że wszystkie mieszaniny S-30 z SDS wykazują wartości napięcia powierzchniowego osiąganego w pobliżu *cmc* wyższe niż pojedyncze składniki. Przy założeniu, że $\sigma_{cmc} = \sigma_{min}$, wartości σ_{cmc} mieszanin sugerują występowanie **efektów antagonistycznych w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego** w pobliżu *cmc*. Natomiast w przypadku parametru pC_{20} wszystkie mieszaniny S-30 z SDS osiągały wartości pośrednie, pomiędzy wartościami dla SDS i S-30.

Zależność stężenia, przy którym mieszanina surfaktantów obniża napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m (C_{12}) od składu roztworów mieszanin znajduje się na rysunku 105.



Rys. 105. Zależność stężenia C_{12} , przy którym mieszanina surfaktantów obniża napięcie powierzchniowe wody do 40 mN/m od ułamka molowego SDS w roztworach mieszanin z S-30

Z wykresu przedstawionego na rysunku 105 wynika, że wartości C_{12} mieszanin są znacznie niższe niż wartości C_{12} odpowiadające pojedynczym składnikom. Z tabeli 58 wynika, że skład mieszaniny monowarstwy różni się od składu roztworu wodnego. Przy niskich wartościach α udział SDS w mieszanym monowarstwie jest wyższy niż w roztworze, zaś po przekroczeniu równomolowego składu roztworu udział SDS w monowarstwie jest niższy niż w roztworze. Wartości β^σ mieszanin są ujemne, a ich wartości bezwzględne są znacznie wyższe niż w przypadku mieszanin Surfynolu 485 z CTAB, co świadczy o silniejszych oddziaływaniach między cząsteczkami S-30 i SDS. Najsilniejsze oddziaływania między surfaktantami w mieszanym monowarstwie występują w przypadku układów o składzie $\alpha_{SDS} = 0,1$ i $0,5$. Wszystkie mieszaniny spełniają także dodatkowy warunek występowania efektów synergistycznych w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego ($|\beta^\sigma| > |\ln(C_1^0/C_2^0)|$).

Podsumowując można stwierdzić, że mimo braku micelizacji **Surfynolu 485 (S-30)**, wszystkie jego **mieszaniny z SDS** posiadają niższe wartości cmc niż sam surfaktant anionowy, (w przeciwieństwie do mieszanin S-30 z CTAB). Ponadto **wykazują efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego**, a efekty te są silniejsze niż w przypadku mieszaniny Surfynolu 485 z surfaktantem kationowym CTAB.

Rozdział 10

Poszukiwanie efektów synergistycznych dla innych właściwości fizykochemicznych

W rozdziale 10 przedstawiono wyniki badań nad poszukiwaniem efektów synergistycznych w odniesieniu do innych właściwości fizykochemicznych mieszanin surfaktantów. Badania obejmowały pomiary zwilżalności materiałów o różnej hydrofobowości przez mieszaniny surfaktantów i pojedyncze związki oraz badania wymywania zanieczyszczeń olejowych z różnego rodzaju gleb.

10.1 Badanie właściwości zwilżających wybranych mieszanin surfaktantów na powierzchniach o różnej hydrofobowości

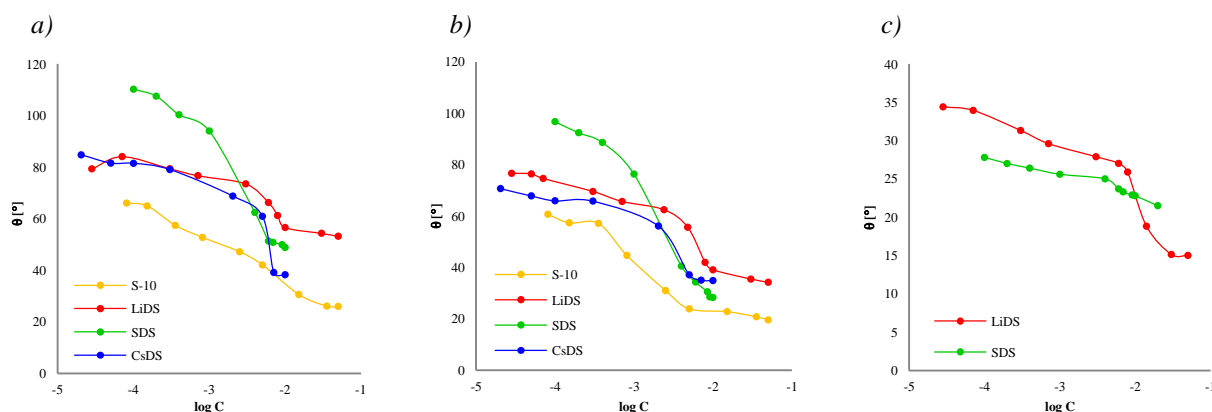
Efektywność zwilżania jest zależna od wielu czynników, takich jak hydrofobowość zwilżanej powierzchni, rodzaj surfaktantu, czas działania roztworu, czy stężenie roztworu surfaktantu. W celu osiągnięcia jak najlepszych właściwości zwilżających dokonuje się wielu prób modyfikacji surfaktantów, lub ich mieszanin. Mieszaniny surfaktantów są tworzone w celu osiągnięcia niższego napięcia powierzchniowego, co przekłada się na niższy kąt zwilżania, a tym samym lepszą zwilżalność.

Badania licznych naukowców dowiodły, że w wielu przypadkach lepsze właściwości zwilżające uzyskuje się dla mieszanin związków powierzchniowo czynnych (w tym mieszanin klasycznych surfaktantów z surfaktantami typu gemini). Badania procesów zwilżania rozlewającego w odniesieniu do silnie hydrofobowego polietylenowego podłoża stałego przez mieszaniny surfaktantu anionowego i kationowego prowadzone przez Yongfu i Rosena [Yongfu, 2005] dowiodły, że efektywność rozlewania dla zastosowanej mieszaniny może być 400-krotnie większa, niż w przypadku pojedynczego surfaktantu, przy zachowaniu tego samego stężenia. Uzyskanie efektu synergizmu pozwoliłoby na poprawę efektywności wielu procesów technologicznych, w których zwilżanie pełni kluczową rolę [Siddiqui, 1996]. Dlatego też podjęto badania właściwości zwilżających mieszanin surfaktantu gemini S-10 z klasycznymi surfaktantami anionowymi i kationowymi.

10.1.1 Badanie zwilżalności powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały wyniki badań właściwości zwilżających mieszanin surfaktantu niejonowego typu gemini S-10 z klasycznymi surfaktantami anionowymi, dodecylosiarczanami litowców MeDS (LiDS, SDS oraz CsDS). Mieszaniny te wykazywały silny synergizm w procesie micelizacji (Rozdz. 7.2).

Na rysunku 106 przedstawiona została zależność kąta zwilżania powierzchni szkła, stali i polimetakrylanu metylu (PMMA) przez roztwory pojedynczych surfaktantów od logarytmu ze stężenia tych związków.



Rys. 106. Izotermi zwilżania płytki stalowej (a), z polimetakrylanu metylu (b) i ze szkła (c) przez wodne roztwory S-10, LiDS, SDS oraz CsDS

Z powyższych wykresów wynika, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów w roztworach wartość kąta zwilżania maleje, ale po przekroczeniu cmc zmienia się bardzo nieznacznie. Najniższe wartości kąta zwilżania płytki stalowej i płytki z PMMA uzyskano dla roztworu wodnego S-10, najwyższe zaś dla LiDS. W przypadku płytki szklanej wartości kątów zwilżania roztworów wodnych S-10 oraz CsDS były tak niskie, że krople rozlewały się po badanej powierzchni już przy najniższych stężeniach, przez co wyznaczenie wartości kątów zwilżania było niemożliwe. Udało się to jedynie w przypadku roztworów wodnych SDS i LiDS, przy czym w przypadku niskich stężeń roztwory SDS wykazywały niższe wartości θ , z kolei w przypadku wysokich stężeń roztworów wodnych surfaktantów niższe wartości θ wykazywały roztwory LiDS (Rys. 106c).

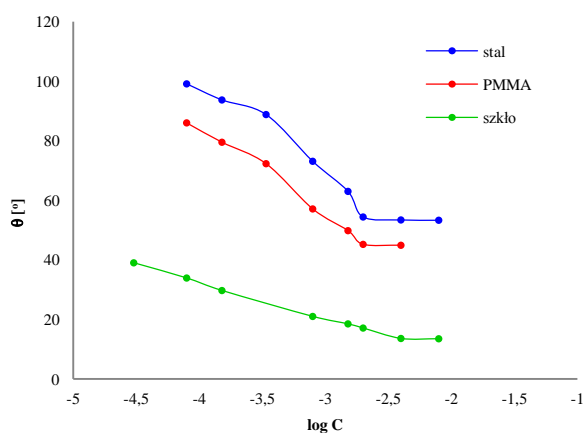
W tabeli 59 zestawiono minimalne wartości kątów zwilżania (wartości θ_{min} odczytane z izoterm zwilżania w pobliżu cmc) uzyskane przez roztwory poszczególnych surfaktantów.

Jak widać z Tab. 59 roztwory wodne wszystkich surfaktantów wykazywały najwyższe wartości kątów zwilżania na powierzchni stalowej (najbardziej hydrofobowej) natomiast najniższe na powierzchni szklanej (najbardziej hydrofilowej).

Tabela 59. Minimalne wartości kątów zwilżania (θ_{min}) uzyskane przez roztwory poszczególnych surfaktantów w punkcie cmc

powierzchnia	surfaktant			
	S-10	LiDS	SDS	CsDS
	θ_{min} [°]			
stal	26,1	56,6	49,9	39,1
PMMA	23,9	35,4	30,5	37,1
szkło	-	15,13	22,9	-

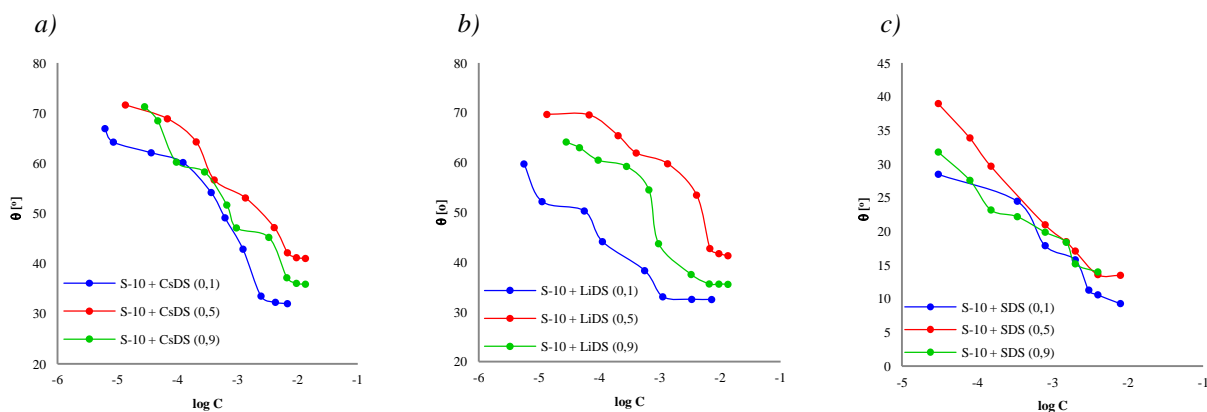
W przypadku mieszanin surfaktantów, podobnie jak w przypadku pojedynczych składników także zaobserwowano różnice w przebiegu izoterm zwilżania w zależności od rodzaju badanej powierzchni. Przykładową zależność wartości θ od logarytmu ze stężenia równomolowej mieszaniny S-10 z SDS dla różnych powierzchni przedstawia rysunek 107.



Rys. 107. Izotermy zwilżania badanych powierzchni przez roztwory mieszaniny S-10 z SDS ($\alpha_{SDS} = 0,5$)

Wszystkie przebadane mieszaniny surfaktantów najlepiej zwilżały powierzchnię szklaną, dla której wartości θ były niekiedy niższe niż 10° , przy czym tylko układ S-10 z SDS przebadany został w całym zakresie ułamków molowych SDS w roztworze, natomiast dla mieszanin S-10 z LiDS i CsDS zbadano zwilżanie szkła tylko roztworami równomolowymi. Najgorzej zwilżana była powierzchnia stalowa, ale różnice między wartościami kątów zwilżania na powierzchniach stalowej i z PMMA były niewielkie.

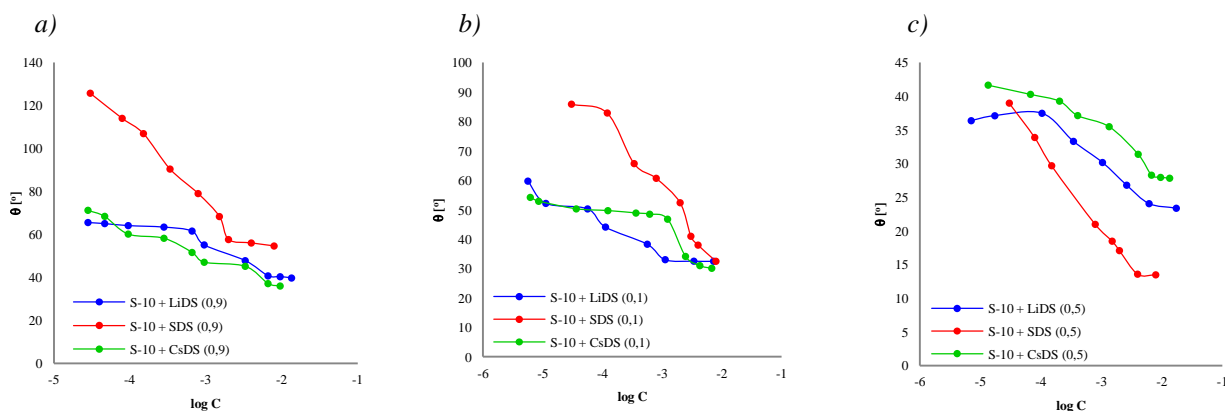
Wybrane wyniki dotyczące zwilżania roztworami o różnym składzie przedstawiono na rysunku 108 w postaci zależności wartości θ od stężenia mieszaniny surfaktantów. Wyniki dotyczą zwilżania stali przez mieszaniny S-10 z CsDS, powierzchni PMMA przez mieszaniny S-10 z LiDS oraz powierzchni szklanej przez mieszaniny S-10 z SDS. Z prezentowanych poniżej wykresów wynika, że niezależnie od rodzaju badanej powierzchni najniższe wartości kątów zwilżania θ osiągają układy o najniższych udziałach molowych surfaktantów jonowych w mieszaninach ($\alpha_{MeDS} = 0,1$), co związane jest z tym, że sam surfaktant gemini zwilża badane powierzchnie najlepiej.



Rys. 108. Izotermi zwilżania różnych powierzchni przez wodne roztwory mieszanin o różnym składzie; a) S-10 z CsDS – stal; (b) S-10 z LiDS – PMMA; (c), S-10 z SDS – szkło; w nawiasach podano wartości α_{MeDS}

Najwyższe wartości θ , a więc najgorsze zwilżanie obserwuje się dla mieszanin równomolowych (Rys. 108). Wyższe wartości θ mieszanin w porównaniu do wartości θ czystego związku gemini świadczą o braku występowania efektów synergistycznych w procesie zwilżania przez mieszaniny o powyższych składach.

Przeanalizowano także **wpływ rodzaju przeciwjonu (Li^+ , Na^+ , Cs^+)** na proces zwilżania badanych powierzchni. Wykresy zamieszczone na rysunku 109 przedstawiają wartości θ dla mieszanin S-10 z siarczanami dodecylowymi o tym samym składzie, uzyskane dla badanych powierzchni. Przedstawiono wykresy odnoszą się tylko do wybranych mieszanin, o udziale molowym składników jonowych $\alpha_{MeDS} = 0,1, 0,5$ oraz $0,9$, ale zależności dla mieszanin o innym składzie są podobne.

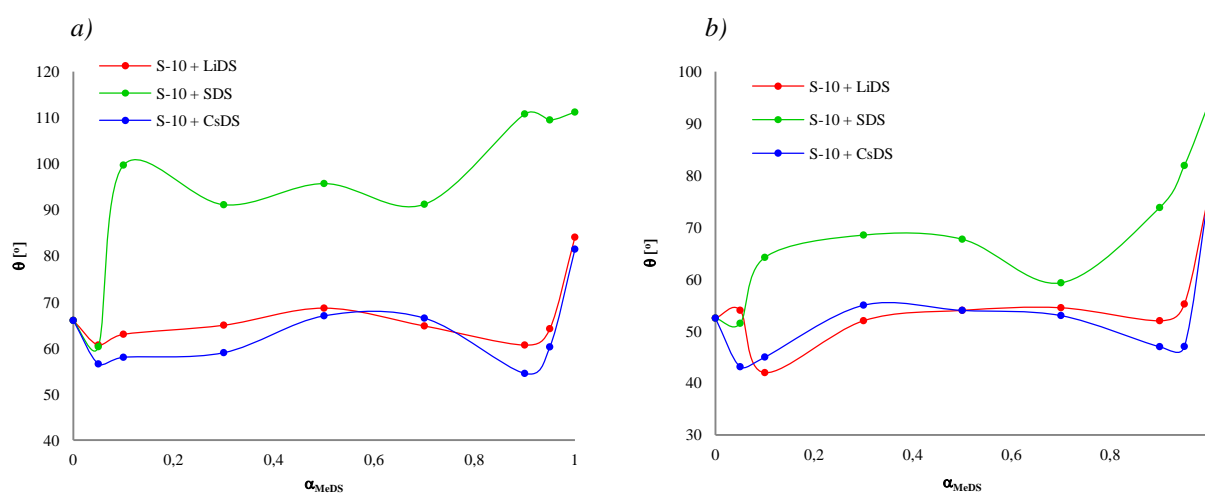


Rys. 109. Izotermi zwilżania wybranych powierzchni przez wodne roztwory mieszanin S-10 z siarczanami dodecylowymi: (a) stal – ($\alpha_{MeDS} = 0,9$); (b) PMMA – ($\alpha_{MeDS} = 0,1$); (c) szkło – ($\alpha_{MeDS} = 0,5$)

Z powyższych wykresów wynika, że w przypadku wszystkich typów powierzchni izotermi zwilżania mieszanin S-10 z LiDS i CsDS mają zbliżony przebieg, ale najlepiej jest to widoczne w przypadku najbardziej hydrofobowej powierzchni stalowej. Izotermi zwilżania dla mieszanin S-10 z SDS różnią się w swoim przebiegu od izoterm dla pozostałych mieszanin, gdyż cechują się wyraźnie większym nachyleniem (silniejszy spadek wartości θ

wraz ze wzrostem stężenia mieszaniny). Ponadto, zwilżanie powierzchni o wysokiej hydrofobowości (stal i PMMA) mieszaniną S-10 z SDS jest gorsze (wyższe wartości θ) niż zwilżanie przez mieszaniny z LiDS i CsDS. Natomiast zaskakujące jest, że w przypadku silnie hydrofilowej powierzchni szklanej wartości θ osiąmane przez układ S-10 z SDS są znacznie niższe niż w przypadku pozostałych mieszanin (Rys. 109c).

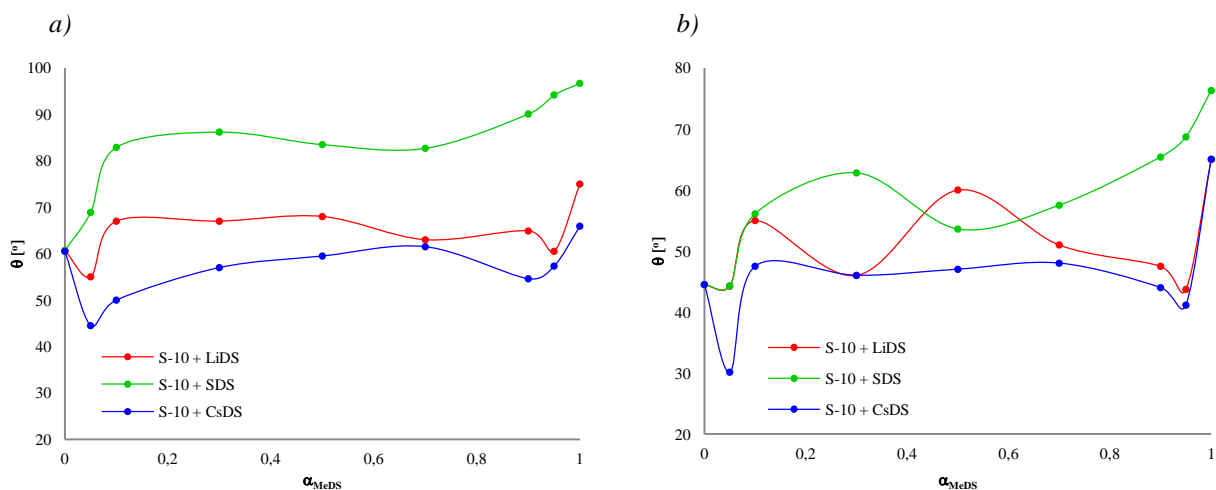
Na rysunkach 107 – 109 zaprezentowano wyniki tylko dla wybranych składów mieszanin ($\alpha = 0,1, 0,5$ i $0,9$), podczas gdy przebadano także inne mieszaniny. Aby określić wpływ udziału składników anionowych w mieszaninach na ich właściwości zwilżające sporządzono rysunki 110 i 111. Przedstawiono na nich wartości kątów zwilżania powierzchni stalowej i z polimetakrylanu metylu, wyznaczone dla roztworów surfaktantów i ich mieszanin, o stężeniach wynoszących 1×10^{-4} oraz 1×10^{-3} mol/dm³.



Rys. 110. Zależność wartości kąta zwilżania stali przez roztwory mieszanin S-10 z siarczanami dodecyłowymi od ich składu, przy stężeniu 1×10^{-4} mol/dm³ (a) i 1×10^{-3} mol/dm³ (b)

Z wykresów na rysunku 110 wynika, że najlepsze właściwości zwilżające w stosunku do stali wykazują mieszaniny z dużym udziałem jednego ze składników a niewielkim udziałem drugiego składnika, zarówno jonowego jak i niejonowego. Wartości kątów zwilżania stali przez mieszaniny S-10 z SDS są wyższe niż w przypadku pozostałych mieszanin, ale wszystkie wartości mieszczą się pomiędzy wartościami dla pojedynczych składników. Natomiast w przypadku mieszanin o składzie $\alpha_{SDS} = 0,05$ spełniony jest warunek $\theta_{(S-10+SDS)} < \theta_{S-10} < \theta_{SDS}$, co oznacza, że mieszaniny te wykazują synergizm w zwilżaniu (Rys. 110). Natomiast w przypadku **mieszanin S-10 z LiDS lub z CsDS** widać, że dla części roztworów **wartości θ są niższe niż dla pojedynczych surfaktantów, co może świadczyć o efektach synergistycznych**. Dotyczy to wszystkich mieszanin o stężeniu 1×10^{-4} mol/dm³ (za wyjątkiem mieszanin o równomolowym składzie ($\alpha = 0,5$)).

Z kolei przy wyższym stężeniu (1×10^{-3} mol/dm³) jedynie mieszaniny o składzie $\alpha_{LiDS} = 0,1, 0,3$ i $0,9$ oraz $\alpha_{CsDS} = 0,05, 0,1, 0,9$ i $0,95$ spełniają warunek synergizmu.



Rys. 111. Zależność wartości kąta zwilżania PMMA przez roztwory mieszanin S-10 z siarczanami dodecylowymi od ich składu, przy stężeniu $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (a) i $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (b)

Podobnie jak w przypadku stali również dla powierzchni z PMMA wartości kątów zwilżania przez roztwory mieszanin S-10 z SDS są najwyższe i mieszczą się pomiędzy wartościami dla pojedynczych składników (θ_{S-10} i θ_{SDS}). Żadna z mieszanin S-10 z SDS nie wykazuje efektów synergistycznych w obniżaniu wartości θ przy badanym stężeniu (Rys. 98). **Mieszanki S-10 z CsDS** wykazują najniższe wartości θ spośród wszystkich rozpatrywanych układów i przy stężeniu $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ wszystkie mieszaniny (za wyjątkiem $\alpha_{CsDS} = 0,5$) wykazują synergizm w zwilżaniu (przy stężeniu $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ tylko mieszaniny o składzie $\alpha_{CsDS} = 0,05, 0,9$ oraz $0,95$). Z kolei w przypadku **układów S-10 z LiDS** synergizm w zwilżaniu wykazują jedynie mieszaniny o najniższej i najwyższej wartości α ($\alpha = 0,05$ i $0,95$).

Poszukując analogii do synergizmu w procesie micelizacji sprawdzono jak wartości kąta zwilżania zależą od składu roztworu przy stężeniach zbliżonych do cmc . Do tej analizy wybrano najniższe wartości θ osiągnięte na płaskich odcinkach izoterm, $\theta = f(\log C)$, choć nie zawsze odpowiadały one wartościom cmc , ale często stężeniom wyższym od cmc (Rys. 108, 109). W tabeli 60 zestawiono wartości minimalnych kątów zwilżania (θ_{min}) uzyskanych dla wszystkich badanych mieszanin w całym zakresie ułamków molowych ich składu.

Z danych przedstawionych w tabeli 60 wynika, że wartości minimalnych kątów zwilżania, osiągane przez roztwory wodne mieszanin są pośrednie między wartościami θ_{min} wyznaczonymi dla pojedynczych składników mieszanin. W przypadku większości mieszanin wartości θ_{min} uzyskane na powierzchni stalowej były wyższe niż dla powierzchni z PMMA, co związane jest z większą hydrofobowością stali w porównaniu z hydrofobowością polimetakrylanu metylu.

Tabela 60. Zestawienie najniższych wartości kątów zwilżania badanych powierzchni, osiągniętych przez roztwory surfaktantów o różnym składzie

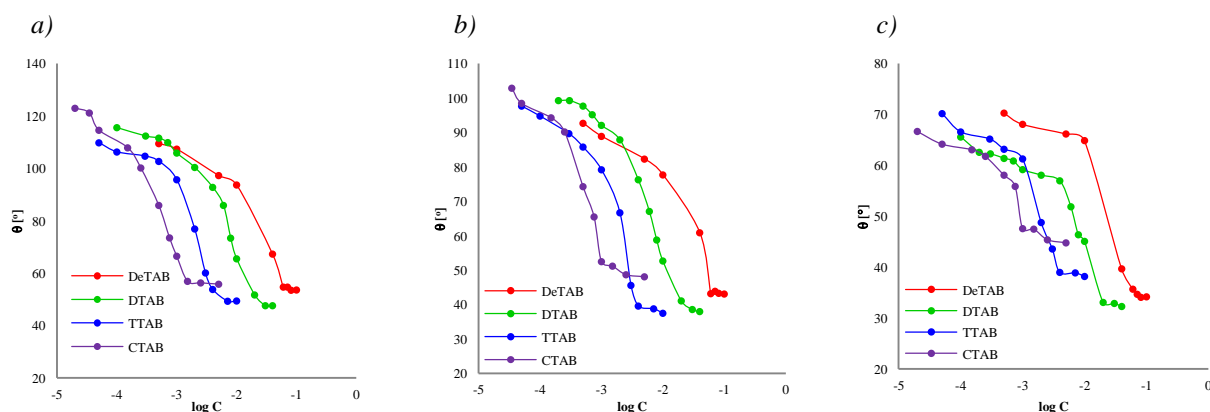
α_{MeDS}	stal			PMMA			szkło		
	S-10	S-10	S-10	S-10	S-10	S-10	S-10	S-10	S-10
	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	LiDS	SDS	CsDS	LiDS	SDS	CsDS	LiDS	SDS	CsDS
$\theta_{min} [^\circ]$									
0	26,1	26,1	26,1	23,9	23,9	23,9	-	-	-
0,05	38,4	30,0	36,0	30,2	30,6	26,0	-	9,9	-
0,1	44,0	39,1	33,5	27,6	32,5	32,0	-	10,6	-
0,3	36,9	43,2	41,9	32,8	39,7	38,6	-	12,9	-
0,5	50,2	53,4	42,2	42,8	45,2	38,6	24,1	13,6	27,8
0,7	34,4	54,6	45,0	35,1	45,9	38,3	-	18,9	-
0,9	37,3	57,7	42,0	41,6	47,7	40,0	-	15,2	-
0,95	40,8	55,4	37,2	35,6	43,5	24,2	-	18,3	-
1	56,6	49,9	39,1	35,4	30,5	37,1	-	22,9	-

Biorąc pod uwagę fakt, że w całym zakresie badanych ułamków molowych, wartości θ_{min} dla mieszanin są wyższe niż dla samego surfaktantu gemini, który w porównaniu do surfaktantów jonowych bardzo dobrze zwilża różnego typu powierzchnie, należy stwierdzić, że żadna mieszanina S-10 z anionowymi MeDS nie wykazuje efektów synergistycznych w osiągnięciu minimalnych wartości kątów zwilżania.

10.1.2 Badanie zwilżalności powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory mieszanin S-10 z surfaktantami kationowymi

Powierzchnie ze stali, PMMA oraz ze szkła poddane zostały także badaniom zwilżalności przez roztwory surfaktantów kationowych, różniących się długością łańcucha alkilowego i ich mieszanin z S-10. Analizowane mieszaniny zawierały w swoim składzie DeTAB ($\alpha_{DeTAB} = 0,5$), DTAB ($\alpha_{DTAB} = 0,05 - 0,95$), TTAB ($\alpha_{TTAB} = 0,5$) oraz CTAB ($\alpha_{CTAB} = 0,5$).

Na rysunku 112 przedstawiono wykresy izoterm zwilżania badanych powierzchni przez roztwory poszczególnych surfaktantów kationowych.



Rys. 112. Izotermi zwilżania powierzchni stalowej (a), powierzchni z polimetakrylanu metylu (b) i ze szkła (c) przez roztwory wodne DeTAB, DTAB, TTAB oraz CTAB

Z wykresów na rysunku 112 wynika, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów wartość kąta zwilżania maleje i po przekroczeniu cmc praktycznie nie zmienia się. Graniczna wartość stężenia, od którego wartość kątów zwilżania zmienia się już nieznacznie (C_{gr} , mmol/dm^3), wzrasta w szeregu: CTAB < TTAB < DTAB < DeTAB. Wartości stężeń granicznych oraz najniższych kątów zwilżania zestawiono w tabeli 61. Wartości θ poszczególnych surfaktantów przy danej wartości stężenia różnią się w zależności od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu i są tym niższe im dłuższy jest ten łańcuch (analogicznie jak w przypadku izoterm napięcia powierzchniowego i międzyfazowego).

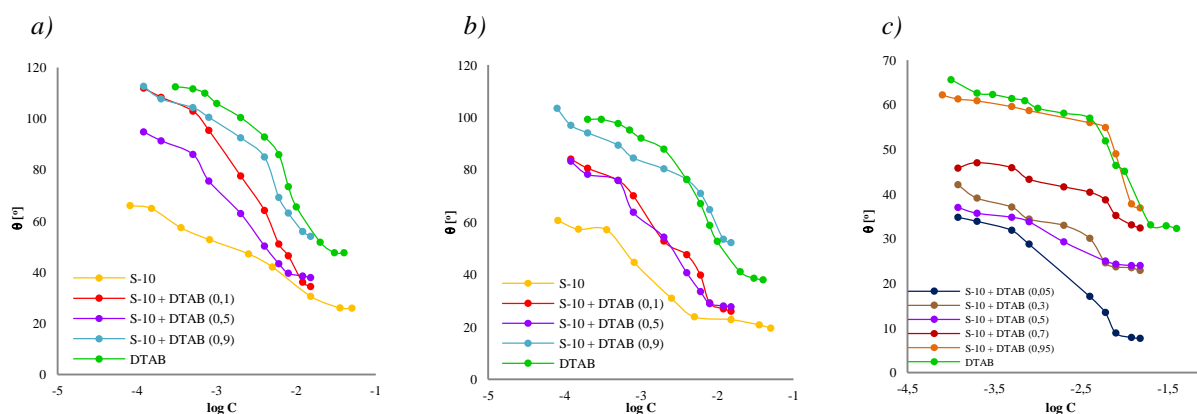
Tabela 61. Zestawienie wartości stężeń granicznych oraz najniższych wartości kątów zwilżania bromków alkilotrimetyloamoniowych uzyskanych na poszczególnych powierzchniach

	DeTAB		DTAB		TTAB		CTAB	
	C_{gr} [mmol/dm^3]	θ_{min} [$^\circ$]	C_{gr} [mmol/dm^3]	θ_{min} [$^\circ$]	C_{gr} [mmol/dm^3]	θ_{min} [$^\circ$]	C_{gr} [mmol/dm^3]	θ_{min} [$^\circ$]
Stal	60,0	54,7	20,0	51,7	4,0	53,8	1,5	56,9
PMMA	60,0	43,2	20,0	41,1	4,0	39,6	1,0	52,5
Szkło	60,0	35,7	20,0	33,1	4,0	39,0	1,0	47,6

Z tabeli 61 wynika, że wartości C_{gr} są zbliżone do wartości cmc surfaktantów (Tab. 12) i również maleją ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce. Analogicznie jak w przypadku surfaktantów anionowych najlepiej zwilżana była powierzchnia szklana, najslabiej stalowa.

Wyniki dotyczące zwilżania badanych powierzchni przez roztwory mieszanin surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami kationowymi przedstawiono na rysunkach 113 – 115.

Wpływ składu molowego mieszaniny na zwilżanie pokazano na przykładzie mieszanin S-10 z DTAB (Rys. 113).

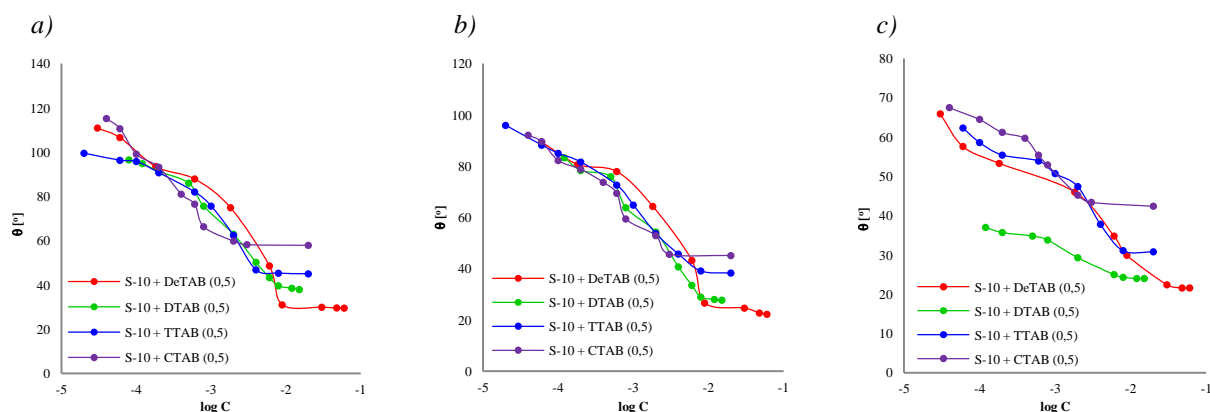


Rys. 113. Izotermi zwilżania powierzchni stalowej (a), z PMMA (b) oraz szklanej (c) przez wodne roztwory mieszanin S-10 z DTAB

Z wykresów przedstawionych na rysunku 113 wynika, że niezależnie od rodzaju badanej powierzchni najwyższe wartości kątów zwilżania wykazywały mieszaniny o największym udziale molowym surfaktantu kationowego, najniższe zaś mieszaniny o najwyższym udziale surfaktantu gemini. Związki kationowe wykazują gorsze właściwości

zwilżające w porównaniu z niejonowym surfaktantem gemini S-10. Dodatek surfaktantu niejonowego do surfaktantu kationowego poprawiał właściwości zwilżające roztworu, jednak żadna mieszanina nie osiągnęła wartości θ niższych niż roztwór wodny samego surfaktantu gemini, co świadczy o **braku efektów synergistycznych we właściwościach zwilżających mieszanin S-10 z RTAB**.

Przeanalizowano także wpływ długości łańcucha alkilowego surfaktantu kationowego na właściwości zwilżające na przykładzie mieszanin o równomolowym składzie ($\alpha_{RTAB} = 0,5$). Wyniki zaprezentowano na rysunku 114.

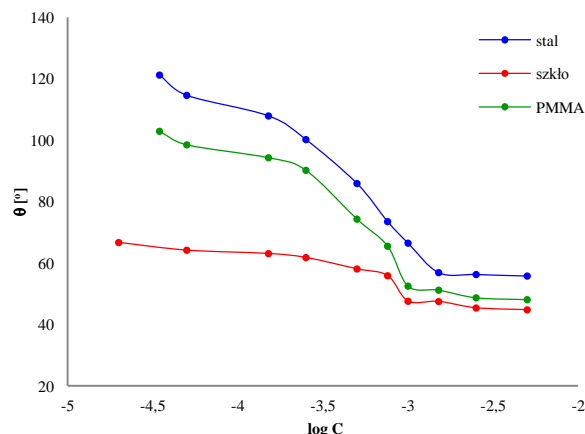


Rys. 114. Izotermy zwilżania powierzchni stalowej (a), z PMMA (b) oraz szklanej (c) przez roztwory wodne mieszanin S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi ($\alpha_{RTAB} = 0,5$)

Z rysunku 114 wynika, że niezależnie od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu wchodzącego w skład mieszaniny przebieg izoterm zwilżania powierzchni stalowej i z PMMA jest bardzo zbliżony i jedynie wartości θ_{min} wykazują istotne różnice. Podobnie jak w przypadku roztworów poszczególnych surfaktantów kationowych (Rys. 112) w miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu kationowego wzrasta wartość θ_{min} przy jednoczesnym obniżeniu stężenia, przy którym wartość ta została osiągnięta (Rys. 114). W przypadku powierzchni szklanej wyniki badań obarczone są znacznie większymi błędami ze względu na niskie wartości θ i rozlewanie się roztworów surfaktantów na powierzchni.

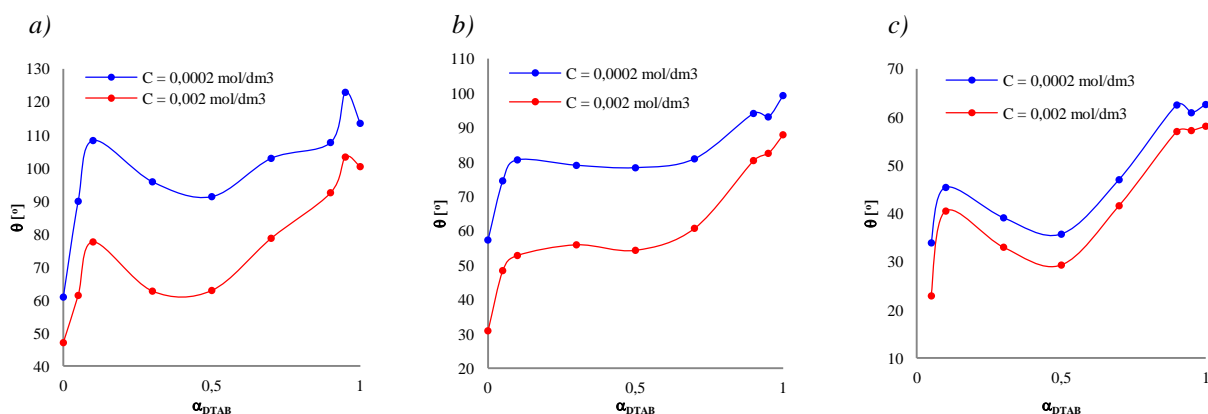
Na rysunku 115 zaprezentowany został przykładowy przebieg izoterm zwilżania wszystkich badanych powierzchni przez roztwory mieszaniny S-10 z CTAB o składzie $\alpha_{CTAB} = 0,5$.

Tak jak w przypadku mieszanin S-10 z surfaktantami anionowymi (Rys. 107) najniższe wartości kątów zwilżania przy danym stężeniu uzyskano dla powierzchni szklanej, najwyższe zaś dla powierzchni ze stali. Ponadto z powyższego wykresu widać, że nachylenie izoterm zwilżania zmniejsza się wraz ze wzrostem hydrofilowości powierzchni. Zależność ta jest prawdziwa w przypadku wszystkich badanych mieszanin i roztworów wodnych pojedynczych składników.



Rys. 115. Izotermy zwilżania różnych powierzchni przez roztwory mieszaniny S-10 z CTAB ($\alpha_{CTAB} = 0,5$)

Na rysunku 116 przedstawiono zależności wartości kąta zwilżania stali, PMMA oraz szkła przez roztwory mieszanin S-10 z DTAB o stężeniach 2×10^{-4} i 2×10^{-3} mol/dm³ od składu tych mieszanin.



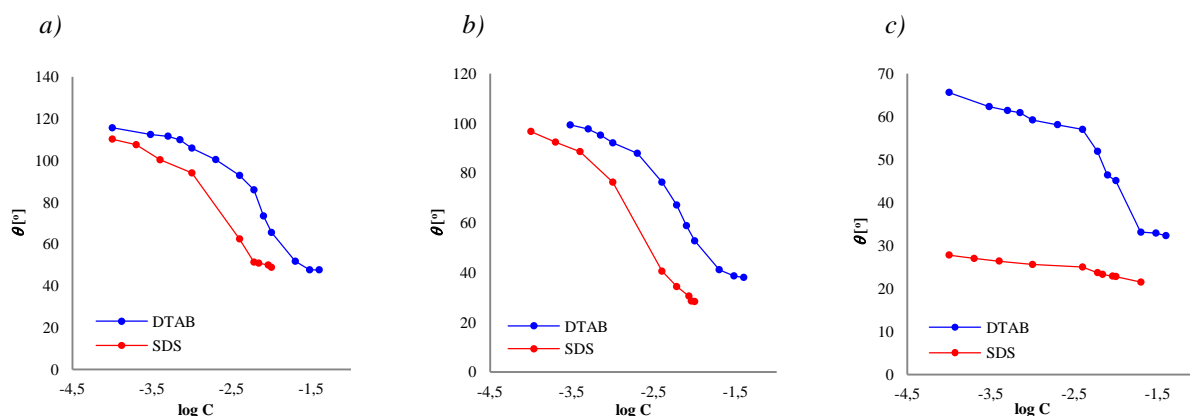
Rys. 116. Zależność wartości kątów zwilżania różnych powierzchni przez roztwory mieszanin S-10 z DTAB od składu mieszanin, przy stężeniu 2×10^{-4} mol/dm³ i 2×10^{-3} mol/dm³; (a) stal; (b) PMMA; (c) szkło

Z rysunku 116 wynika, że w przypadku wszystkich badanych powierzchni kąty zwilżania przez roztwory mieszanin miały wartości pośrednie między wartościami kątów zwilżania roztworami pojedynczych surfaktantów S-10 i DTAB. Jedynie mieszanina o składzie $\alpha_{DTAB} = 0,95$ wykazuje niewielkie efekty antagonistyczne w procesie zwilżania powierzchni stalowej, zarówno przy niższym jak i wyższym stężeniu, jednakże może być to spowodowane błędami pomiarów. Najniższe wartości θ zaobserwowano dla powierzchni szklanej, najwyższe zaś dla stalowej.

10.1.3 Wpływ rodzaju surfaktantu na właściwości zwilżające w mieszaninach z surfaktantem gemini S-10

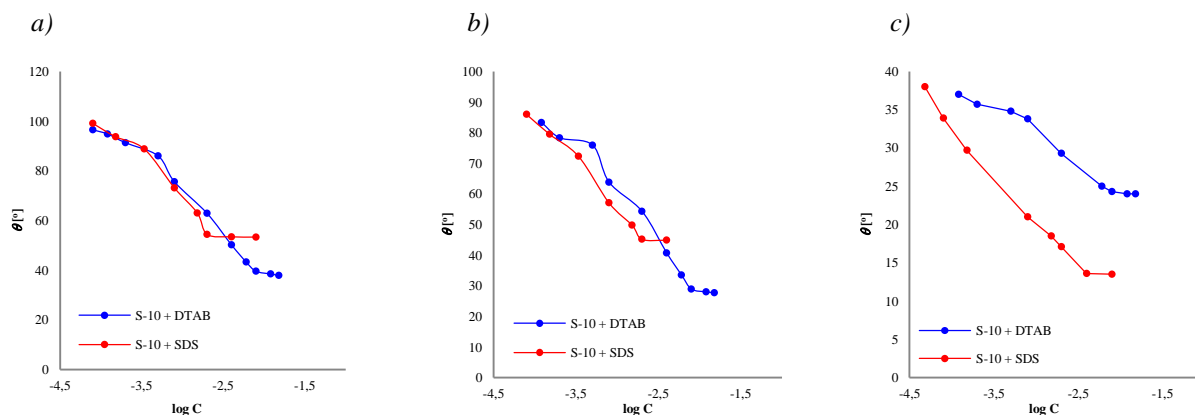
W celu określenia wpływu rodzaju grupy hydrofilowej na właściwości zwilżające porównano wyniki uzyskane dla pojedynczych surfaktantów jonowych o tej samej długości

łańcucha alkilowego (SDS i DTAB) oraz ich równomolowe mieszaniny z surfaktantem gemini S-10 ($\alpha = 0,5$). Na rysunku 117 przedstawiono izotermę zwilżania powierzchni stalowej, z PMMA i szklanej przez roztwory pojedynczych surfaktantów jonowych, zaś na rysunku 118 przez ich mieszaniny z S-10.



Rys. 117. Izotermę zwilżania powierzchni stalowej (a), z PMMA (b) oraz szklanej (c) przez wodne roztwory SDS i DTAB

Z rysunku 117 wynika, że wodne roztwory SDS lepiej zwilżają badane powierzchnie niż roztwory DTAB. Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku powierzchni szklanej, gdzie wartości kątów zwilżania roztworów SDS mieszczą się w zakresie od 28° do 21° natomiast roztworów DTAB od 66° do 32° .



Rys. 118. Izotermę zwilżania powierzchni stalowej (a), z PMMA (b) oraz szklanej (c) przez wodne roztwory mieszanin S-10 z SDS i DTAB ($\alpha = 0,5$)

Z kolei z rysunku 118 wynika, że przebieg izoterm zwilżania powierzchni stalowej i PMMA przez obie mieszaniny jest zbliżony. Znaczne różnice zaobserwować można dopiero w przypadku powierzchni szklanej. Dla wszystkich badanych powierzchni stężenia roztworów, przy których osiągnęte jest θ_{min} są wyższe w przypadku mieszanin S-10 z DTAB (szczególnie widoczne jest to w przypadku powierzchni ze stali i PMMA). Jednakże minimalne wartości kątów zwilżania powierzchni stalowej i z PMMA są znacznie niższe dla mieszanin z DTAB niż z SDS, natomiast dla powierzchni szklanej odwrotnie, niższe wartości θ_{min} uzyskano dla mieszaniny z SDS. Może być to związane z obecnością jonów Na^+ na

powierzchni szklanej, przez co surfaktant anionowy może adsorbować się lepiej na powierzchni o wspólnym jonie.

10.1.4 Porównanie zdolności zwilżających z właściwościami adsorpcyjnymi

Na podstawie przedstawionych wyników badań można wyciągnąć szereg wniosków dotyczących właściwości zwilżających roztworów surfaktantów jonowych z surfaktantem niejonowym gemini S-10. We wszystkich seriach doświadczeń najlepiej zwilżana była powierzchnia szklana, a najgorzej stalowa, co potwierdza hydrofilowość powierzchni szkła zaś hydrofobowość powierzchni stali. Spośród wszystkich stosowanych surfaktantów, surfaktant gemini S-10 najlepiej zwilżał badane powierzchnie, a w przypadku mieszanin wartości θ były tym niższe im wyższy był udział molowy S-10. **Jednakże żadna mieszanina nie wykazywała efektów synergistycznych w osiągnięciu minimalnych wartości kątów zwilżania** ($\theta_{min(mieszanin)} > \theta_{min(S-10)}$).

W przypadku mieszanin **siarczanów dodecyłowych z S-10** obserwowano silne efekty synergistyczne w tworzeniu mieszanych micel, a także synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego w całym zakresie składu mieszanin (Rozdz. 7.2), chociaż różnice tych efektów w przypadku LiDS, SDS i CsDS były niewielkie (Rozdz. 7.2.3). Natomiast w **przypadku właściwości zwilżających nie obserwuje się efektów synergistycznych** dla tego typu mieszanin (Rozdz. 10.1.1), choć w kilku roztworach o przewodzie jednego ze składników uzyskane wartości θ były niższe niż dla pojedynczych związków, co może sugerować występowanie synergizmu. W badaniach z użyciem surfaktantów anionowych starano się ocenić wpływ przeciwjonów na właściwości roztworów. Jak widać z rysunku 104 przebieg izoterm zwilżania dla poszczególnych siarczanów dodecyłowych różni się bardziej niż przebieg izoterm napięcia powierzchniowego i międzyfazowego. Dotyczy to szczególnie siarczanu dodecyłowego (SDS). Przy niskich stężeniach w roztworach wartości kątów zwilżania powierzchni stalowej i z PMMA (Rys. 106a, 106b) są znacznie wyższe dla roztworów SDS niż dla roztworów LiDS i CsDS, zaś kąty zwilżania szkła odwrotnie, dla roztworów SDS są niższe (Rys. 106c). Nie obserwuje się takich różnic w przebiegu izoterm napięć powierzchniowych (Rys. 40). Prawdopodobnie wynika to z faktu, że zwilżane powierzchnie są zróżnicowane pod względem chemicznym, a szkło zawiera jony sodowe, co być może sprzyja adsorpcji SDS w większym stopniu, niż adsorpcji pozostałych siarczanów dodecyłowych.

Na przykładzie surfaktantów kationowych można stwierdzić, że długość łańcucha alkilowego w cząsteczce wpływa w sposób podobny zarówno na zdolność obniżania napięcia powierzchniowego, międzyfazowego i micelizację jak i na zdolność zwilżania. I tak, im dłuższy łańcuch alkilowy tym niższe napięcie powierzchniowe (Rys. 83) i tym niższe wartości kątów zwilżania przy takim samym stężeniu związków (Rys. 112), jednakże w przypadku mieszanin surfaktantów kationowych z niejonowym S-10, właściwości roztworów są różne, jeśli porównuje się zdolności obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych oraz zdolności zwilżające. W przypadku zwilżania nie obserwuje się

efektów synergistycznych w całym zakresie składu mieszanin, podczas gdy silne efekty synergistyczne występowały w procesie tworzenia mieszanych micel oraz mieszanych monowarstw (Rozdz. 7.4.5).

Niezależnie od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu wchodzącego w skład mieszaniny, przebieg izoterm zwilżania jest niemal identyczny (powierzchnia ze stali i PMMA) jednakże w miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego wzrasta wartość θ_{min} przy jednoczesnym obniżeniu stężenia, przy którym wartość ta została osiągnięta.

Surfaktanty kationowe oraz ich mieszaniny z surfaktantem gemini S-10 wykazują gorsze właściwości zwilżające niż surfaktanty anionowe i ich mieszaniny. Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku właściwości micelizacyjnych, albowiem wartości cmc mieszanin surfaktantów kationowych z surfaktantem gemini S-10 były wyższe niż mieszanin surfaktantów anionowych. Jednakże wyniki te nie są spójne z wynikami dotyczącymi obniżania napięć powierzchniowych i międzyfazowych w cmc , ponieważ mieszaniny surfaktantu S-10 z surfaktantami kationowymi wykazywały najniższe wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} . Ponadto, w porównaniu z samym surfaktantem gemini żadna mieszanina nie wykazywała niższych wartości kątów zwilżania oraz napięć. Tak więc **w przypadku wszystkich przebadanych mieszanin z surfaktantami kationowymi nie występował synergizm w efektywności obniżania napięć oraz w procesach zwilżania.**

10.2 Odmywanie zanieczyszczeń olejowych z gleby za pomocą mieszanin alkilopoliglukozydów i surfaktantów gemini

Remediacja z wykorzystaniem środków powierzchniowo czynnych jest metodą, pozwalającą na uzyskanie wysokich efektywności w usuwaniu zanieczyszczeń olejowych z gruntów. W dostępnej literaturze opisanych jest wiele badań dotyczących przemywania gleby zanieczyszczonej związkami organicznymi, zarówno w systemie ex-situ jak i in-situ, z wykorzystaniem różnych surfaktantów, w większości syntetycznych. Wiadomo, że po procesie przemywania w warunkach in-situ pewne ilości użytych surfaktantów pozostaną w glebie. Toteż ważne jest, aby były to związki łatwo biodegradowalne. Do takich należą m.in. surfaktanty cukrowe np. alkilopoliglukozydy. Efektywność odolejania gleby zależy od zdolności surfaktantów do emulgowania i solubilizacji substancji olejowych, toteż poprawa tych zdolności np. przez dodatek innego surfaktantu byłaby korzystna. Badania wielu naukowców (Rozdz. 1.2.8) wykazały, że solubilizacja różnego rodzaju węglowodorów zachodziła efektywniej w obecności surfaktantu gemini w porównaniu z solubilizacją przez monomeryczne surfaktanty [Chun, 2002; Dam, 1996; Din, 2009; Zheng 2006]. Wyższa

efektywność solubilizacji w roztworach związków gemini może być tłumaczona tym, że łańcuchy hydrofobowe tworzące rdzeń miceli sprzyjają solubilizacji hydrofobowych związków bardziej niż pierścienie benzenowe w warstwie palisadowej miceli. Kolejne wyjaśnienie może być związane z kształtem i wielkością tworzonych micel oraz niższymi wartościami *cmc* surfaktantów gemini. Inne badania dowiodły, że zdolności solubilizacyjne równomolowych mieszanin roztworów surfaktantów gemini z klasycyjni surfaktantami były wyższe niż zdolności roztworów pojedynczych surfaktantów, co świadczy o synergizmie. Większa efektywność solubilizacji w mieszaninach surfaktantów była efektem większych rozmiarów micel mieszanych niż tych w pojedynczych układach [Din, 2009; Wei, 2011].

Biorąc powyższe pod uwagę spodziewano się, że stosując mieszaniny surfaktantów, w których jednym ze składników będzie związek powierzchniowo czynny typu gemini uda się poprawić efektywność odolejania gleby. Toteż w niniejszej pracy zbadano efektywność odolejania gleby metodą odmywania za pomocą mieszanin wodnych roztworów surfaktantu cukrowego Triton BG10 z różnymi surfaktantami typu gemini, tj.: Surfynol (S420, S440, S465, S485) i EnviroGem (AE01, AE02, AE03). Spośród wyżej wymienionych surfaktantów surfaktantami tworzącymi micelle, lub wielkocząsteczkowe agregaty są jedynie Triton BG10, Surfynol 465 i 485.

10.2.1 Charakterystyka użytych gleb

W pracy wykorzystane zostały dwa rodzaje gleby (torfowa oraz piaszczysta) różniące się strukturą oraz zawartością substancji organicznej. Średnia zawartość substancji organicznej w glebie piaszczystej wynosiła 1,3% natomiast w glebie torfowej 14,8% (oznaczenie metodą termiczno – wagową). Skład granulometryczny użytych gleb określono za pomocą analizy sitowej opisanej w rozdziale 6.4.1. Uzyskane wyniki zawarto w tabeli 62.

Tabela 62. Zestawienie wyników analizy granulometrycznej dla gleby piaszczystej i torfowej

frakcja [mm]	GLEBA PIASZCZYSTA		GLEBA TORFOWA	
	masa gleby pozostalej na sicie [g]	procent wagowy [%]	masa gleby pozostalej na sicie [g]	procent wagowy [%]
>2,5	9,84	3,9	7,29	2,9
2,5-2,0	12,6	5,0	13	5,2
2,0-1,5	35,44	14,2	19,19	7,7
1,5-0,75	142,58	57,0	5,37	2,1
0,75-0,5	10,64	4,3	0,63	0,3
0,5-0,42	3,85	1,5	80,24	32,1
0,42-0,3	11,48	4,6	21,05	8,4
0,3-0,2	12,16	4,9	29,02	11,6
0,2-0,1	1,38	0,6	23,36	9,3
<0,1	7,99	3,2	47,75	19,1
Straty	2,04	0,8	3,1	1,2

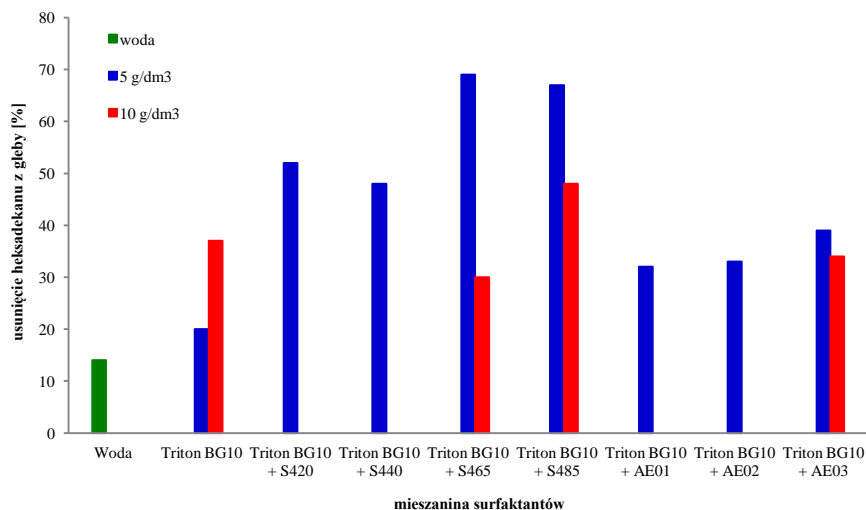
Z danych przedstawionych w tabeli 62 wynika, iż przeważającą część gleby piaszczystej stanowiły ziarna o średnicy w zakresie 0,75 ÷ 1,5 mm. Udział tej frakcji stanowił 57,0% (piasek gruby). Dużą część, bo 14,2%, stanowiły ziarna o średnicy w zakresie

1,5 ÷ 2 mm, czyli frakcja zwana żwirem. Natomiast przeważającą część gleby torfowej stanowiły ziarna o średnicy w zakresie 0,42 ÷ 0,5 mm (piasek średni). Udział tej frakcji stanowił 32,1%. Ponadto dużą część stanowiły ziarna o średnicy poniżej 0,1 mm, czyli pyły bądź ropy (19%) [Białousz, 1999, Kowalik, 2004, Bednarek, 2005].

Analiza sitowa wykazała, iż bogatszą w ziarna o większej średnicy jest gleba piaszczysta, gdyż w jej przypadku przeważającą frakcję stanowił piasek gruby (ponad 71% stanowiły cząstki o rozmiarach 0,75 ÷ 2,0 mm), zaś w przypadku gleby torfowej przeważał piasek średni, a także dużą część stanowiły pyły i ropy (ponad 80% to cząstki mniejsze od 0,5 mm). Uziarnienie może wpływać m.in. na podatność gleby na odmywanie, gdyż większe rozmiary cząstek mogą ułatwić proces odmywania.

10.2.2 Badanie usuwania heksadekanu z gleby torfowej

Gleby zanieczyszczano heksadekanem zgodnie z opisem w rozdziale 6.4.3, a następnie prowadzono ich odmywanie roztworami surfaktantów zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 6.4.4 i 6.4.5. Określono wpływ różnych surfaktantów gemini w mieszaninie z alkilopoliglukozydem – Tritonem BG10 na usunięcie heksadekanu z gleby torfowej. Całkowite stężenie surfaktantów w roztworach wynosiło 5 i 10 g/dm³, a udział surfaktantów gemini w mieszaninach stanowił 10% wag. Przeprowadzono także proces odmywania gleby wodą destylowaną. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 119.



Rys. 119. Usunięcie heksadekanu z gleby torfowej podczas przemywania roztworami mieszanin surfaktantów. Całkowite stężenie surfaktantów 5 g/dm³ (kolor niebieski) oraz 10 g/dm³ (kolor czerwony); stężenie surfaktantu gemini w roztworach mieszanin 10% wag.

Z przedstawionego na rysunku 119 diagramu wynika, że efektywność odmywania heksadekanu z gleby torfowej była najniższa przy użyciu wody destylowanej, wyniosła zaledwie 14%. Niewiele wyższe odmycie uzyskano stosując roztwór Tritonu BG10, tylko 20% usunięcia heksadekanu. Dodatek surfaktantów gemini z grupy EnviroGem do Tritonu BG10 zwiększył usunięcie heksadekanu do 32-39%, przy czym najwyższą efektywność

uzyskano stosując surfaktant AE03. Jeszcze większą poprawę usunięcia uzyskano stosując mieszaniny Tritonu BG10 z surfaktantami gemini z grupy Surfynoli. Najwyższą efektywność odmywania, bo aż 69% i 67% osiągnięto stosując roztwory mieszanin z Surfynolem S465 (S-10) i Surfynolem S485 (S-30). W przypadku roztworów Tritonu BG10 z Surfynolem S420 i S440 efektywność odmywania była niższa, odpowiednio 52% i 48%.

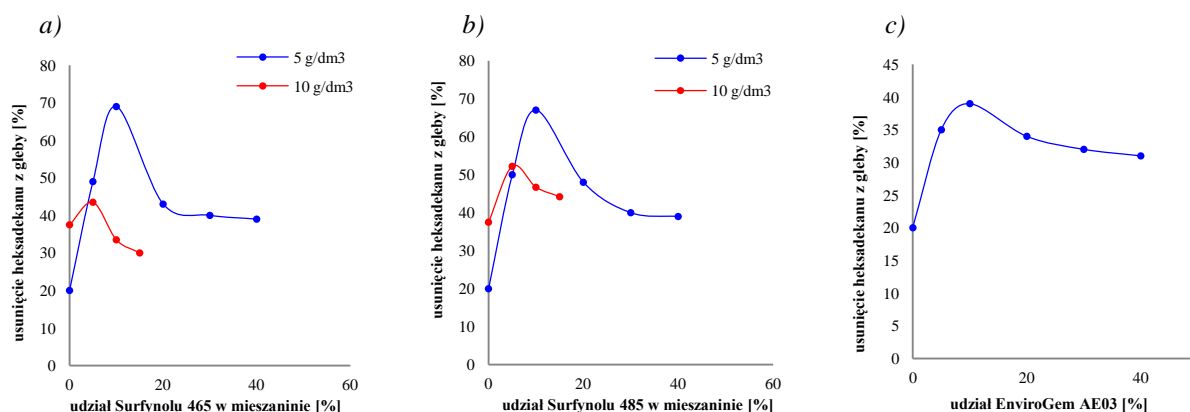
Dla najbardziej efektywnych mieszanin surfaktantów przeprowadzono dodatkowe badania stosując roztwory o wyższym stężeniu – 10 g/dm³ (słupki czerwone na Rys. 119). Przemycanie tymi roztworami dało niższe wyniki usunięcia heksadekanu z gleby torfowej niż przy użyciu roztworów o stężeniu 5 g/dm³. Jedynie w przypadku samego Tritonu BG10 efekt był lepszy, usunięcie heksadekanu wzrosło z 20% do 37% i było ono wyższe niż dla jego mieszanin z surfaktantami EnviroGem AE03 oraz Surfynolem S465 (Rys. 119).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że efektywność usunięcia heksadekanu z gleby torfowej zależała od stopnia oksyetylenowania surfaktantu gemini i była tym wyższa im więcej grup EO zawierała cząsteczka tego surfaktantu (Tab. 8 i 9). Ze stopniem oksyetylenowania cząsteczki surfaktantu bezpośrednio związana jest wartość HLB (Tab. 8 i 9). Dlatego widać wyraźny wpływ wartości HLB na efektywność odmywania heksadekanu. I tak ze wzrostem HLB wzrasta efektywność (Rys. 119). Najwyższe usunięcie heksadekanu z gleby uzyskano w przypadku mieszaniny Tritonu BG10 z surfaktantami najbardziej hydrofilowymi (o najwyższym stopniu oksyetylenowania) - Surfynolem S465 o HLB = 13 oraz Surfynolem S485 o HLB = 17. W ich przypadku efektywność odmycia osiągała około 70%. Najmniej efektywne okazały się mieszaniny zawierające surfaktanty najbardziej hydrofobowe o HLB = 4 – 5 (AE02, AE03), efektywność odmycia heksadekanu z gleby w ich przypadku nie przekroczyła nawet 40%. Od tej reguły odbiegają wyniki uzyskane przy użyciu roztworów samego Tritonu BG10, który pozwalał na usunięcie heksadekanu w ilości zaledwie 20% pomimo wysokiej wartości HLB (14,8).

Reasumując, można stwierdzić, że **efekt odolejania przez mieszaniny Tritonu BG10 z dodatkiem poszczególnych surfaktantów rośnie w szeregu następująco: AE01 < AE02 < AE03 < S440 < S420 < S485 < S465**. Dla porównania wartości HLB (Tab. 8 i 9) stosowanych surfaktantów gemini rosną w następującym szeregu: 4 (AE02, AE03, S420) < 5 (AE01) < 8 (S440) < 13 (S465) < 17 (S485). Jak widać, kolejność surfaktantów gemini w tych szeregach jest podobna, a więc efektywność odolejania rośnie wraz ze wzrostem HLB surfaktantów. Ponadto, można przypuszczać, że wyższy niż w przypadkach innych mieszanin efekt odolejania mieszaninami zawierającymi surfaktanty S465 i S485 może wynikać z solubilizacji oleju przez micelle i agregaty tworzące się w tych układach (pozostałe surfaktanty nie tworzą micel).

Dla najbardziej efektywnych mieszanin przeprowadzono dalsze doświadczenia z użyciem roztworów o większym udziale surfaktantów gemini – 20, 30 i 40%. Usunięcie heksadekanu z gleby zbadano przy sumarycznym stężeniu surfaktantów 5 i 10 g/dm³. Na rysunku 120a i 120b przedstawiono efektywność odmywania uzyskaną dla mieszanin Tritonu BG10 z Surfynolem 465 (S-10) oraz Surfynolem 485 (S-30). Z grupy EnviroGem najwyższą efektywność usunięcia heksadekanu uzyskano w przypadku surfaktantu EnviroGem AE03,

dlatego również dla mieszanin z tym związkim przeprowadzono badania, a wyniki przedstawiono na rysunku 120c.



Rys. 120. Usunięcie heksadekanu z gleby torfowej w zależności od stężenia Surfynolu S465 (a), Surfynolu 485 (b) oraz EnviroGem AE03 (c) w mieszaninie z Tritonem BG10. Całkowite stężenie surfaktantów: 5 g/dm³ (kolor niebieski) oraz 10 g/dm³ (kolor czerwony)

Jak widać z rysunku 120, przy przemywaniu gleby torfowej roztworami o stężeniu sumarycznym 5 g/dm³ najwyższe usunięcie heksadekanu uzyskano, gdy udział surfaktantów gemini w mieszaninach z Tritonem BG10 wynosił 10%. Efektywność ta wynosiła 70% w przypadku Surfynoli S465 i S485 i 40% w przypadku EnviroGem AE03. Dalsze zwiększanie zawartości surfaktantów gemini w mieszaninach pogorszyło usunięcie heksadekanu. Przy udziale surfaktantu gemini wynoszącym 40% usuwano około 40% heksadekanu roztworami mieszanin z Surfynolami i około 30% roztworami mieszanin z EnviroGem AE03. Pomimo tego spadku usunięcia heksadekanu, efektywność odmywania była i tak wyższa, niż gdy użyto roztwór samego Tritonu BG10 (20%, Rys. 120).

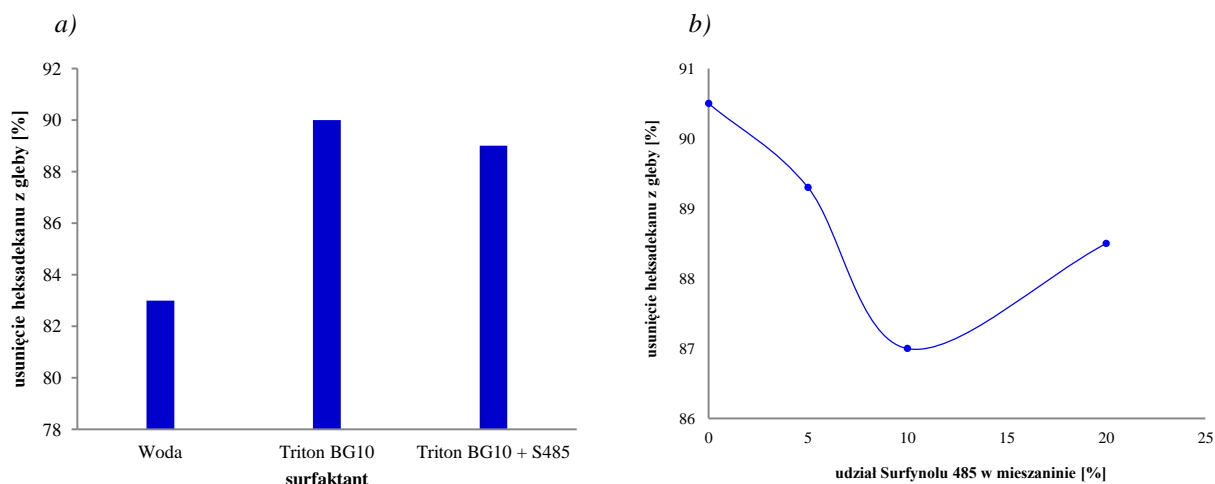
Przy przemywaniu gleby torfowej roztworami o sumarycznym stężeniu 10 g/dm³ uzyskano wyniki gorsze niż przy stężeniu 5 g/dm³. Najwyższe usunięcie heksadekanu osiągnięto przy zawartości surfaktantów EnviroGem 5% w mieszaninie. Było to około 44% i 53% usunięcia przy użyciu mieszanin odpowiednio, z Surfynolem 465 i Surfynolem 485. Zwiększanie zawartości surfaktantu gemini w mieszaninie powyżej 5% (do 15%) spowodowało spadek usunięcia heksadekanu z gleby do około odpowiednio 30% i 44%.

Na podstawie rysunku 120 można także stwierdzić, że najwyższe usunięcie heksadekanu z gleby torfowej miało miejsce w procesach, gdy udział surfaktantów gemini w mieszaninie wynosił 10% przy całkowitym stężeniu surfaktantów równym 5 g/dm³ lub 5% przy stężeniu surfaktantów równym 10 g/dm³, co w obu przypadkach odpowiadało stężeniu surfaktantu gemini w roztworze równym 0,5 g/dm³.

10.2.3 Badanie usuwania heksadekanu z gleby piaszczystej

Badanie usuwania heksadekanu w procesach odmywania przeprowadzono również dla gleby piaszczystej. Spodziewano się, że inna struktura gleby i inna zawartość substancji

organicznej niż w glebie torfowej wpłynie na efektywność odmycia heksadekanu. Badania przeprowadzono dla mieszanin Surfynolu S485 z Tritonem BG10 o sumarycznym stężeniu 5 g/dm³. Stężenie surfaktantu gemini w mieszaninie wynosiło 5, 10 i 20% wag. Dla porównania przeprowadzono także proces odmywania gleby wodą destylowaną. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 121.



Rys. 121. a) Usunięcie heksadekanu z gleby piaszczystej za pomocą wody, roztworu wodnego Tritonu BG10 o stężeniu 5 g/dm³ oraz mieszaniny Tritonu BG10 z Surfynolem 485 (stężenie surfaktantu gemini 5% wag.); (b) usunięcie heksadekanu w zależności od stężenia Surfynolu 485 w mieszaninie z Tritonem BG10. Całkowite stężenie surfaktantów: 5 g/dm³

Jak widać z rys. 121 usunięcie heksadekanu z gleby piaszczystej jest bardzo wysokie, niezależnie od rodzaju roztworu odmywającego. Już samo przemywanie gleby piaszczystej wodą destylowaną spowodowało usunięcie 83% heksadekanu. Dodatek surfaktantu jeszcze bardziej poprawił ten efekt. Najwyższą efektywność odmywania – 90%, zapewnił Triton BG10 zaś w przypadku mieszanin Tritonu BG10 z Surfynolem 485 było to nieco mniej 89 ÷ 87% zaobserwowano więc nieznaczne pogorszenie efektywności odolejania. Z rysunku 121b widać ponadto, że w procesie odmywania gleby piaszczystej usunięcie heksadekanu wynosiło 87 – 90,5% i tylko w nieznacznym stopniu zależało od zawartości surfaktantu gemini (Surfynolu S485) w mieszaninie. Najniższą efektywność – 87% uzyskano, gdy stężenie Surfynolu w mieszaninie wynosiło 10%.

Podsumowując można stwierdzić, że usunięcie heksadekanu z gleby zależy w znacznym stopniu od jej rodzaju w tym od składu chemicznego, m.in. od zawartości substancji organicznych. Procesy odmywania heksadekanu z gleby piaszczystej o niskiej zawartości substancji organicznej niezależnie czy stosowano roztwory czystego Tritonu BG10, czy z dodatkiem surfaktantu gemini zachodziły równie efektywnie (około 90% usunięcia heksadekanu). Na efektywność odmywania heksadekanu z gleby miał wpływ także jej skład granulometryczny. Lepszą efektywność odmycia uzyskano dla gleby piaszczystej, w której przeważały ziarna o średnicy w zakresie $0,75 < d_z < 2$ mm (71% frakcji), podczas gdy gleba torfowa w przeważającej części składała się z ziaren o mniejszej średnicy, $d_z < 0,5$ mm (80% frakcji, Tab. 62). Natomiast w przypadku gleby torfowej o wysokiej zawartości substancji organicznej (14%) przemywanie roztworem Tritonu nie dawało satysfakcjonujących efektów (tylko około 20% usunięcia heksadekanu). Dopiero dodatek

surfaktantu gemini poprawił efektywność procesu do około 70%.

Poprawa odmycia heksadekanu z gleby torfowej w wyniku dodania surfaktantów gemini mogła wynikać z poprawy zwilżalności cząstek gleby przez roztwór surfaktantów, co przyczyniało się do łatwiejszego oderwania zanieczyszczenia olejowego od gleby. Dodatek surfaktantu gemini mógł także poprawić zdolności solubilizacyjne mieszaniny surfaktantów, w wyniku czego hydrofobowe zanieczyszczenie organiczne łatwiej przechodziło do roztworu przemywającego. Dla potwierdzenia tego konieczne byłyby jednak dalsze badania.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań fizykochemicznych dotyczących procesów micelizacji oraz adsorpcji mieszanin niejonowych surfaktantów gemini, w szczególności surfaktantu gemini S-10 (Surfynolu 465) z klasycznymi surfaktantami jonowymi można sformułować szereg wniosków dotyczących występowania efektów synergistycznych różnego typu.

Analiza wyników badań pod kątem **SYNERGIZMU W TWORZENIU MIESZANYCH MICEL** wykazała, że tego typu synergizm występował w przypadku **wszystkich przebadanych mieszanin**.

Uwzględniając wpływ **długości łańcucha alkilowego** wykazano, że wartości *cmc* mieszanin były tym niższe im niższa była wartość *cmc* jonowego składnika mieszaniny, czyli im dłuższy był łańcuch alkilowy (*R*) w cząsteczce ($cmc_{(S-10+R14)} < cmc_{(S-10+R12)} < cmc_{(S-10+R10)}$). Natomiast obniżenie wartości *cmc* mieszanin w stosunku do *cmc* składnika jonowego było tym większe im wyższa była wartość *cmc* surfaktantu jonowego, a więc im krótszy był jego łańcuch alkilowy. Skład micel różnił się od składu roztworu wodnego tym bardziej, im bardziej wartość α odbiegała od składu równomolowego. Im dłuższy łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu jonowego tym większy udział tego surfaktantu w mieszanej miceli ($X_{R14} > X_{R12} > X_{R10}$).

Tworzenie mieszanych micel zachodziło łatwiej niż tworzenie micel przez pojedyncze składniki mieszaniny, o czym świadczyły wartości energii micelizacji. Najwyższe bezwzględne wartości ΔG_{Ma}^0 oraz $\Delta G_{LL, Ma}^0$ uzyskano w przypadku układu zawierającego surfaktanty o najdłuższym łańcuchu alkilowym w cząsteczce, czyli ($|\Delta G_{Ma}^0 (S-10+R14)| > |\Delta G_{Ma}^0 (S-10+R12)| > |\Delta G_{Ma}^0 (S-10+R10)|$).

Analizując wpływ **rodzaju grupy jonowej** stwierdzono, że wartości *cmc* mieszanin układały się w szeregu $cmc_{(S-10+SRS)} \leq cmc_{(S-10+SRSO3)} < cmc_{(S-10+RTAB)}$, przy czym dla mieszanin z surfaktantami anionowymi (siarczan lub sulfonian alkilowy) były one zbliżone (nieco niższe wartości zaobserwowano w przypadku siarczanu), co mogło być związane z tym, że rozmiary grup hydrofilowych surfaktantów anionowych są mniejsze niż grup kationowych. Wiadomo, że cząsteczki o mniejszej grupie jonowej zajmują mniejszą powierzchnię i tym samym mogą łatwiej wbudowywać się w mieszane micelle z S-10.

Analizując wyniki pod kątem wpływu **rodzaju przeciwjonu** na mieszaną micelizację stwierdzono na przykładzie siarczanów dodecylowych z różnymi kationami, że wartości ***cmc* mieszanin zawierających te surfaktanty są zbliżone**. Nieznacznie niższe wartości uzyskano dla układu zawierającego CsDS, co może być skutkiem silniejszego wiązania przeciwjonów Cs⁺ z mieszaną micelą w porównaniu do wiązania jonów Li⁺ i Na⁺. W przypadku surfaktantów kationowych o różnych przeciwjonach (halogenków heksadecylotrimetylo-

amoniowych) wartości *cmc* także były bardzo zbliżone, tylko nieznacznie niższe dla bromku (CTAB), niż dla chlorku (CTACl). Tak więc można uznać że rodzaj przeciwjonu w bardzo niewielkim stopniu wpływa na proce micelizacji w badanych mieszaninach.

Rozmiar mieszanych micel zależy od składu roztworu, ale decydujący wpływ ma długość łańcucha alkilowego surfaktantu jonowego wchodzącego w jej skład. Micele o największych średnicach tworzy sam surfaktant gemini, zaś mieszane micle były tym mniejsze im dłuższy był łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu jonowego ($d_{M(S-10+R10)} > d_{M(S-10+R12)} > d_{M(S-10+R14)}$). Prawdopodobnie wynika to z faktu, że surfaktant o dłuższym łańcuchu alkilowym może, dzięki silniejszemu przyciąganiu tych łańcuchów, upakowywać się w mieszanych micelach ciaśniej, niż surfaktant z krótszym łańcuchem. Jednakże aby to potwierdzić niezbędne byłyby dodatkowe badania.

Analiza parametrów adsorpcji badanych mieszanin pozwoliła na sformułowanie głównych wniosków dotyczących **SKUTECZNOŚCI I EFEKTYWNOŚCI OBNIŻANIA NAPIĘĆ** oraz związanych z nimi **EFEKTÓW SYNERGISTYCZNYCH**.

Skuteczność w obniżaniu napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego przez surfaktant definiowana jest jako stężenie surfaktantu w fazie roztworu, które wymagane jest do uzyskania określonego obniżenia napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego. Natomiast synergizm występuje wtedy, gdy stężenie całkowite mieszaniny potrzebne do uzyskania określonej wartości napięcia powierzchniowego jest niższe niż w przypadku pojedynczych surfaktantów. Miarą synergizmu w skuteczności obniżania napięć jest parametr β^σ . Jego ujemna wartość świadczy o oddziaływaniach przyciągających między surfaktantami większych w mieszanej monowarstwie niż w mieszanej miceli.

Oceniając **wpływ długości łańcucha** w cząsteczce jonowego składnika mieszaniny surfaktantów stwierdzono, że oddziaływania między surfaktantami w mieszanej monowarstwie maleją w szeregu $(S-10 + R_{14}) > (S-10 + R_{12}) > (S-10 + R_{10})$, niezależnie od rodzaju jonowego surfaktantu.

Badania dotyczące **wpływu przeciwjonów** obejmowały mieszaniny z siarczanami dodecyłowymi (MeDS) oraz z halogenkami cetylotrimetyloamoniowymi. W przypadku siarczanów dodecyłowych o różnym kationie (oddziaływania między cząsteczkami surfaktantów w mieszanej monowarstwie, zobrazowane przez wartości β^σ na granicach faz woda/powietrze i woda/dodekan mały w szeregu: $|\beta_{S-10+LiDS}^\sigma| > |\beta_{S-10+LiDS}^\sigma| > |\beta_{S-10+CsDS}^\sigma|$. Związane jest to z upakowaniem cząsteczek surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej, bowiem gęstość upakowania maleje ze wzrostem promienia uwodnionego przeciwjonu (Tab. 29), czyli w szeregu $Cs^+ < Na^+ < Li^+$. Synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego w przypadku wszystkich mieszanin z MeDS obejmował cały zakres α_{MeDS} . Dla mieszanin zawierających surfaktanty kationowe o różnym przeciwjonie (CTAB i CTACl) nieznacznie silniejszy efekt synergistyczny w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego zaobserwowano w układzie zawierającym CTAB, ale różnice są niewielkie.

Podczas analizy **wplywu rodzaju grupy jonowej** surfaktantów jonowych zaobserwowano, że najbogatsze w składnik jonowy były mieszane monowarstwy zawierające siarczany alkilowe (o najmniejszym rozmiarze grupy jonowej), najuboższe zaś były układy zawierające bromki alkilotrimetyloamoniowe (o największym rozmiarze grupy jonowej). Mieszane monowarstwy są bogatsze niż roztwór w składnik jonowy jedynie w przypadku niskich udziałów surfaktantów jonowych w roztworach (niskie wartości α). Synergizm w skuteczności obniżania napięć międzyfazowych występował w przypadku wszystkich mieszanin zawierających składnik jonowy o **najdłuższym łańcuchu alkilowym** (R_{14} lub R_{16}). W przypadku mieszanin zawierających związki jonowe z krótszym łańcuchem alkilowym w cząsteczce (R_{10} i R_{12} oraz R_{14} w przypadku TTAB,) synergizm w skuteczności obniżania napięć występował tylko w przypadku niektórych mieszanin.

Efektywność obniżania napięć wiąże się z wartościami napięć powierzchniowych i międzyfazowych osiągniętych przez roztwory surfaktantów w punkcie krytycznego stężenia micelizacji. Synergizm w efektywności obniżania napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego występuje wtedy, gdy mieszanina dwóch surfaktantów w swoim *cmc* osiąga wartość napięcia powierzchniowego (lub międzyfazowego) niższą, niż osiągają jej pojedyncze składniki w swoich *cmc*. Najniższe wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} osiągał surfaktant gemini, co świadczyło o tym, że związek ten jest efektywniejszy w obniżaniu napięć w porównaniu do klasycznych surfaktantów jonowych, co wynika z jego dimerycznej budowy cząsteczkowej. W przypadku mieszanin o tej samej długości łańcucha alkilowego surfaktantu jonowego **najniższe wartości σ_{cmc} oraz γ_{cmc} osiągały przeważnie mieszaniny zawierające surfaktant kationowy, najwyższe zaś mieszaniny zawierające sulfonian alkilowy. Niestety, żadna z przebadanych mieszanin nie wykazywała synergizmu w efektywności obniżania napięć**, gdyż nie został spełniony podstawowy warunek istnienia tego typu efektu synergistycznego mówiący, że $\beta^\sigma > \beta^M$.

Z badań właściwości **MIESZANIN ZAWIERAJĄCYCH KLASYCZNE SURFAKTANTY JONOWE** oraz **SURFAKTANTY GEMINI NIEMICELIZUJĄCE** z grupy Surfynoli oraz EnviroGem wynika, że niezależnie od składu, na izotermach adsorpcji mieszanin występowało krytyczne stężenie micelizacji, pomimo braku micelizacji samych składników niejonowych gemini. Jednak dodatek niemielizujących surfaktantów gemini do surfaktantu kationowego (CTAB) nie poprawiał właściwości micelizacyjnych związku jonowego, gdyż mieszaniny te nie osiągały niższych wartości *cmc* niż sam CTAB. Pomimo **braku synergizmu w micelizacji**, mieszaniny te wykazywały **efekty synergistyczne w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego**, co objawiało się ujemnymi wartościami wyznaczonego parametru β^σ . Ponadto, stężenie przy którym roztwory wodne mieszanin obniżały napięcie powierzchniowe wody o 20 mN/m było niższe niż w przypadku pojedynczego surfaktantu kationowego ($pC_{20,mieszanin} > pC_{20,CTAB}$).

Z analizy wyników badań mieszanin zawierających różne surfaktanty gemini i CTAB wynika, że dodatek surfaktantów gemini zawierających niewielkie grupy hydrofilowe obniżał wartość σ_{cmc} tym bardziej, im większy był ich udział w mieszaninie z CTAB. Natomiast w miarę zwiększania grup hydrofilowych (wzrost stopnia oksyetylowania) zaobserwowano

wzrost wartości σ_{cmc} . Z kolei wpływ budowy łącznika surfaktantów gemini na wartości napięć osiąganych w cmc był niewielki, co sugerowało **brak występowania efektów synergistycznych w efektywności obniżania napięć** (z powodu braku micelizacji surfaktantów gemini nie było możliwe sprawdzenie zależności $|\beta^{\sigma}| > |\beta^M|$). W przypadku mieszanin niemielizującego surfaktantu gemini S-30 (Surfynolu 485) z surfaktantem anionowym SDS zaobserwowano, że **dodatek tego surfaktantu gemini poprawiał właściwości micelizacyjne SDS**. Mieszaniny te wykazywały ponadto synergizm w skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego, a efekty te były silniejsze niż w przypadku mieszanin Surfynolu 485 z surfaktantem kationowym CTAB.

Z badań **PROCESÓW ZWILŻANIA** materiałów o różnej hydrofobowości roztworami mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z klasycznymi surfaktantami jonowymi wynika, że dodatek niejonowego surfaktantu gemini do surfaktantu jonowego poprawiał właściwości zwilżające roztworu, jednak żadna mieszanina nie osiągała wartości θ niższych niż roztwór wodny samego surfaktantu gemini, co świadczy o **braku efektów synergistycznych we właściwościach zwilżających**. Ponadto **żadna mieszanina nie wykazywała efektów synergistycznych w osiągnięciu minimalnych wartości kątów zwilżania** ($\theta_{min(mieszanin)} > \theta_{min(S-10)}$). Badane roztwory wykazywały najwyższe wartości kątów zwilżania na powierzchni stalowej (najbardziej hydrofobowej) natomiast najniższe na powierzchni szklanej (najbardziej hydrofilowej) czego się spodziewano, a co wynikało ze stopnia hydrofobowości badanych powierzchni. Surfaktanty kationowe oraz ich mieszaniny z surfaktantem gemini S-10 wykazywały ponadto gorsze właściwości zwilżające niż surfaktanty anionowe i ich mieszaniny z S-10. W przypadku analizy wpływu rodzaju grupy hydrofilowej surfaktantów z dodecyłowym łańcuchem alkilowym (DTAB i SDS) na właściwości zwilżające zauważono, że przebieg izoterm zwilżania powierzchni stalowej i PMMA przez obie mieszaniny był zbliżony. Istotne różnice zaobserwowano jedynie w przypadku powierzchni szklanej, Ponadto minimalne wartości kątów zwilżania powierzchni stalowej i z PMMA były znacznie niższe dla mieszanin z DTAB niż z SDS, natomiast dla powierzchni szklanej odwrotnie, niższe wartości θ_{min} uzyskano dla mieszaniny z SDS, co mogło być związane z obecnością jonów Na^+ na powierzchni szklanej, przez co surfaktant anionowy może adsorbować się lepiej na powierzchni o wspólnym jonie.

Z badań nad **PROCESAMI ODOLEJENIA GLEBY** przy użyciu wodnych roztworów surfaktantów wynika, że **dodatek surfaktantów gemini** z grupy Surfynoli oraz EnviroGem do roztworu Tritonu BG10 **zwiększał efektywność usunięcia heksadekanu z gleby**. Efektywność usunięcia heksadekanu z gleby torfowej zależała od stopnia oksyetylenowania surfaktantu gemini i była tym wyższa im więcej grup EO zawierała cząsteczka tego surfaktantu, a więc im bardziej hydrofilowy miała charakter, co wiązało się z wyższą wartością HLB surfaktantów gemini. Natomiast, można przypuszczać, że wyższy niż w przypadkach innych mieszanin efekt odolejania mieszaninami zawierającymi surfaktanty S465 i S485 (o najwyższych wartościach HLB) mógł wynikać z solubilizacji oleju przez micelle i agregaty tworzące się w tych układach (pozostałe surfaktanty gemini nie tworzą micel ani innych agregatów).

Na podstawie wyników niniejszej pracy stwierdzono, że niejonowe surfaktanty gemini mogą być korzystnymi dodatkami do wodnych roztworów surfaktantów konwencjonalnych, zarówno jonowych jak i niejonowych. Już niewielki udział tych związków powoduje znaczne obniżenie *cmc* surfaktantu jonowego oraz wpływa dodatnio na skuteczność obniżania napięć, zarówno na granicy faz powietrze/woda jak i olej/woda. Niejonowe związki gemini ze względu na bardzo dobre właściwości zwilżające są zalecane jako dodatek do wielu produktów mających za zadanie zwilżanie materiałów o różnej hydrofobowości, choć nie stwierdzono efektów synergistycznych. Interesującym zagadnieniem było by zbadanie także innych właściwości użytkowych mieszanin niejonowych surfaktantów gemini z surfaktantami konwencjonalnymi i poszukiwanie efektów synergistycznych chociażby w detergencji, emulgowaniu czy flotacji. Pozwoliłoby to poszerzyć możliwość potencjalnych zastosowań tych związków w procesach wykorzystywanych na skalę przemysłową.

LITERATURA

- Acharya D. P., Gutiérrez J. M., Aramaki K., Aratani K., Kunieda H., Interfacial properties and foam stability effect of novel gemini-type surfactants in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **291**, (2005), 236.
- Adamson A.W. and Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley, New York, (1997).
- Air Products' newest surfactants offer performance and environmentally friendly solution for coatings formulators', maj 2010.
http://www.airproducts.com/PressRoom/CompanyNews/Archived/2002/03012_OCT30.html
- Alami E., Breinert G., Marie P., and Zana R., Alkanediyl-alpha-omega-bis (dimethyl-alkylammonium bromide) surfactants behavior at the air-water interface, *Langmuir*, **9**, (1993), 1465.
- Alami E., Holmberg K., Heterogemini Surfactants Based on Fatty Acid Synthesis and Interfacial Properties, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**, (2001), 230.
- Alami E., Abrahamsén-Alami S., Eastoe J., Grillo I., Heenan R. K., Interactions between a Nonionic Gemini Surfactant and Cyclodextrins Investigated by Small-Angle Neutron Scattering, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**, (2002), 403.
- Alargova R. G., Kochijashky I. I., Sierra M. L., Kwetkat K., Zana R., Mixed micellization of dimeric (gemini) surfactants and conventional surfactants; II CMC and micelle aggregation numbers for various mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* **235**, (2001), 119.
- Aronson M. P., Gum M. L., Goddard E. D., Behavior of surfactant mixtures in model oily-soil detergency studies, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **60**, (1983), 1333.
- Ash M., Ash I., *Handbook of Industrial Surfactants*, Gower, 1993.
- Aswal V. K., De S., Goyal P. S., Bhattacharya S., Heenan R. K., Transition from disc to rod-like shape of 16-3-16 dimeric micelles in aqueous solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, (1998), 2965.
- Azum N., Naqvi A. Z., Akram M., Din K., Studies of Mixed micelle formation between cationic gemini and cationic conventional surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **328**, (2008), 429.
- Bakshi M. S., Singh J., Singh K., Kaur G., Mixed micelles of cationic 12-2-12 gemini with conventional surfactants: the head group and counterion effects, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **237**, (2004^a), 61.
- Bakshi M. S., Singh J., Singh K., Kaur G., Mixed micelles of cationic gemini with tetraalkyl ammonium and phosphonium surfactants: the head group and hydrophobic tail contributions, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **234**, (2004^b), 77.
- Bakshi M. S., Singh K., Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: Fluorescence and Krafft temperature studies, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, (2005), 288.
- Becher P., in: M. J. Schick (Ed.), *Nonionic Surfactants*, Dekker, New York, (1967).
- Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z., *Badania Ekologiczno – Gleboznawcze*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (2005).
- Bello C., Bombelli C., Borocci S., di Profio P., Mancini G., Role of the Spacer Stereochemistry on the Aggregation Properties of Cationic Gemini Surfactants, *Langmuir*, **22**, (2006), 9333.
- Ben-Moshe M., Magdassi S., Surface activity and micellar properties of anionic gemini surfactants and their analogues, *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **250**, (2004), 403.

- Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y., Microstructures in Aqueous Solutions of Mixed Dimeric Surfactants: Vesicle Transformation into Networks of Thread-Like Micelles, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 12192 .
- Białousz S., Skłodowski P., *Ćwiczenia z gleboznawstwa i ochrony gruntów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, (1999).
- Brenntag.pl <http://www.brenntag.pl/fileadmin/pdf/st/501474.pdf?t=1424699946>
- Briggs C. B., and Pitts A. R., Non-ionic surface active compounds and photographic materials containing them, U.S. Patent 4,892,806, (1990).
- Brinchi L., Germani R., Goracci L., Savelli G., Bunton C. A., Decarboxylation and Dephosphorylation in New Gemini Surfactants. Changes in Aggregate Structures, *Langmuir*, **18**, (2002), 7821.
- Buhler E., Mendes E., Boltenhagen P., Munch J. P., Zana R., Candau S. J., Phase Behavior of Aqueous Solutions of a Dimeric Surfactant, *Langmuir*, **13**, (1997), 3096.
- Castro M. J. L., Fernández Cirelli A., Kovensky J., “Synthesis and Interfacial Properties of Sugar-Based Surfactants Composed of , Homo- and Heterodimers”, *J. Surfactants and Detergents*, **9**, (2006), 279.
- Castro M. J. L., Kovensky J., Fernández Cirelli A., New Family of Nonionic Gemini Surfactants. Determination and Analysis of Interfacial Properties, *Langmuir*, **18**, (2002), 2477.
- Chakraborty T., Gosh S., Mixed micellization of an anionic gemini surfactant (GA) with conventional polyethoxylated nonionic surfactants in brine solution at pH 5 and 298 K, *J. Colloid Polym. Sci.*, **285**, (2007), 1665.
- Chen L.-J., Lin S.-Y., Huang C.-C., and Chen E.-M.; Synergism in mixed zwitterionic–anionic surfactant solutions, *J. Coll. Surfs. A.*, **135**, (1998), 557.
- Chun C. L., Lee J. J., Park J. W.; Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants, *Environmental Pollution* **118**, (2002), 307.
- Clint J. H., Micellization of Mixed Nonionic Surface Active Agents, *J. Chem. Soc.*, **73**, (1975), 1327.
- Corkill J. M., Goodman J. F., Holland S. P., Thermodynamics of micellization of non-ionic detergents *Trans. Faraday Soc.*, **60**, (1964), 202.
- Cotton, F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, (1983).
- Cox M. F., Borys N. F., Matson T. P., Interactions between LAS and nonionic surfactants, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62**, (1985), 1139.
- Crook, E. H., Fordyce D. B., and Trebbi G. F. Molecular weight distribution of nonionic surfactants. i. surface and interfacial tension of normal distribution and homogeneous p,t-octylphenoxyethoxyethanols (OPE's); *J. Phys. Chem.* **67**, (1963), 1987.
- Cuniberti C., Ferrando R., Electron microscope investigation of poly(ethylene oxide) supermolecular particles in solution *Polymer*, **13**, (1972), 379.
- Dahanayake, M. and Rosen M. J., in *Structure/Performance Relationships in Surfactants*, M. J. Rosen (Ed.), ACS Symp. Series 253, American Chemical Society, Washington, DC, (1984), 49
- Dam T., Engberts J.B.F.N., Karthaus J., Karaborni S., and van Os N. M, Synthesis, Surface Properties and Oil Solubilization Capacity of Cationic Gemini Surfactants, *J. Colloids Surf. A*, **118**, (1996), 41.
- Danino D., Talmon Y., Zana R., Alkanediyl- α,ω -Bis(Dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants (Dimeric Surfactants). 5. Aggregation and Microstructure in Aqueous Solutions, *Langmuir*, **11**, (1995), 1448.
- Danino D., Talmon Y., Zana R., Vesicle-to-Micelle Transformation in Systems Containing Dimeric Surfactants *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, (1997), 84.

- Dar A. A., Rather G. M., Ghosh S., Das A. R., Micellization and interfacial behavior of binary and ternary mixtures of model cationic and nonionic surfactants in aqueous NaCl medium, *J. Colloid Interface Sci.*, **322**, (2008), 572.
- Das C., Chakraborty T., Ghosh S., Das B., Mixed micellization of anionic–nonionic surfactants in aqueous media: a physicochemical study with theoretical consideration, *J. Colloid Polym Sci.*, **286**, (2008), 1143.
- De Giorgio V., in “*Physics of Amphiphiles: Micelles, Microemulsions and Vesicles*” (V. De Giorgio and M. Corti, Eds.), North-Holland, Amsterdam, (1985).
- Din K., Shafi M., Bhat P. A., Dar A. A., Solubilization capabilities of mixtures of cationic emini surfactant with conventional cationic, nonionic and anionic surfactants towards polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Hazardous Materials*, **167**, (2009^a), 575.
- Din K., Sheikh M. S., Dar A. A., Interaction of a cationic gemini surfactant with conventional surfactants in the mixed micelle and monolayer formation in aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, (2009^b), 605.
- Diz M., Manresa A., Pinazo A., Erra P., and Infante M. R., Synthesis, Surface Active Properties and Antimicrobial Activity of New Bis Quarternary Ammonium Compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, (1994), 1871.
- Draves C. Z., Clarkson R. G., A New Method for the Evaluation of Wetting Agents, *Amer. Dyestuff Rept.*, **20**, (1931), 201.
- Dreja M., and Tieke B., Polymerization of Styrene in Ternary Microemulsion Using Cationic Gemini Surfactants, *Langmuir*, **14**, (1998), 800.
- Esumi K., Miyazaki M., Arai T., Koide Y., Mixed micellar properties of a cationic gemini surfactant and a nonionic surfactant, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **135**, (1998), 117.
- Everett D. H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, (1989).
- FitzGerald P.A., Carr M. W., Davey T. W., Serelis A. K., Such Ch. H., Warr G. G., Preparation and dilute solution properties of model gemini nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, (2004), 649.
- FitzGerald P. A., Davey T. W., Warr G. G., Micellar Structure in Gemini Nonionic Surfactants from Small-Angle Neutron Scattering, *Langmuir*, **21**, (2005), 7121.
- Flockhart, B. D., The effect of temperature on the critical micelle concentration of some paraffin-chain salts *J. Colloid Interface Sci.*, **16**, (1961), 484.
- Fukuda K., Taniyama Y., Sci. Repts. Saitama Univ. Series A 3:27. *Chem. Abstr.* **53**, (1959), 10902.
- Gao H., Millqvist-Fureby A., Whitcombe M. J., Vulfson E. N, Regioselective Synthesis of Dimeric (gemini) and Trimeric Sugar-Based Surfactants, *J. Surfactants and Detergents*, **2**, (1999), 293.
- Garcia-Mateos I., Valezquez M. M., Rodrigues L. J., Critical Micelle Concentration Determination in Binary Mixtures of Ionic Surfactants by Deconvolution of Conductivity/Concentration Curves, *Langmuir*, **6**, (1990), 1078.
- Georgiev G. S., Markov chain model of mixed surfactant system. I. New expression of non-ideal interaction parameter, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, (1996), 49.
- Ghosh S., Surface Chemical and Micellar Properties of Binary and Ternary Surfactant Mixtures (Cetyl Pyridinium Chloride, Tween-40, and Brij-56) in an Aqueous Medium, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, (2001), 128.
- Grant L. M., Tiberg F., Ducker W. A., Nanometer-Scale Organization of Ethylene Oxide Surfactants on Graphite, Hydrophilic Silica, and Hydrophobic Silica, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, (1998), 4288.
- Góralczyk D., Hac K., Wydro P., Surface properties of the binary mixed systems of alkylpyridinium halides and sodium alkylsulfonates, *J. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **220**, (2003), 55.

- Haque E. M., Das A. R., Moulik S. P., Behaviors of sodium deoxycholate (NaDC) and polyoxyethylene tert-octylphenyl ether (Triton X-100) at the air/water interface and in the bulk, *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995), 14032.
- Herman R. B., Theory of hydrophobic bonding. II. Correlation of hydrocarbon solubility in water with solvent cavity surface area, *J. Phys. Chem.*, **76**, (1972), 2754.
- Hiemenz P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker, New York, (1977).
- Hierrezuelo J.M., Aguiar J., Ruiz C. C., Interactions in binary mixed systems involving a sugar-based surfactant and differentn-alkyltrimethylammonium bromides, *J. Colloid Interface Sci.*, **294**, (2006), 449.
- Hua X. Y., Rosen M. J., Conditions for synergism in surface tension reduction effectiveness in binary mixtures of surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, (1988), 730.
- Hua X. Y., Rosen M. J., Synergism in binary mixtures of surfactants : I. Theoretical analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, (1982), 212.
- Huc I., Oda R., Gemini surfactants: studying micellisation by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy, *Chem. Commun.*, **20**, (1999), 2025.
- Israelachvili J. N., Mitchell J. D., Ninham B. W., Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **72**, (1976), 1525.
- Israelachvili J. N., *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press, New York, (1992).
- Ivanova N. I., Parfenova A. M., Amelina E. A., Interactions between Nonpolar Surfaces in Mixed Solutions of Cationic and Nonionic Surfactants, *Moscow University Chemistry Bulletin*, **62**, (2007), 147.
- Jaeger D. A., Li B., Clark T., Cleavable Double-Chain Surfactants with One Cationic and One Anionic Head Group that Form Vesicles, *Langmuir*, **12**, (1996), 4314.
- Jaeger D. A., Wang Y., Pennington R. L., Pyrophosphate-Based Gemini Surfactants, *Langmuir*, **18**, (2002), 9259.
- Johnsson M., Wagenaar A., Stuart M. C. A., Engberts J. B. F. N., Sugar-Based Gemini Surfactants with pH-Dependent Aggregation Behavior: Vesicle-to-Micelle Transition, Critical Micelle Concentration, and Vesicle Surface Charge Reversal, *Langmuir*, **19**, (2003), 4609.
- Joshi T., Mata J., Bahadur P., Micellization and interaction of anionic and nonionic mixed surfactant systems in water. *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.*, **260**, (2005), 209.
- Kaiser R. J., Surfactant composition and method of making the same, U.S. Patent 5,487,778, (1996^a).
- Kaiser R. J., Surfactant composition and method of making the same, U.S. Patent 5,507,863, (1996^b).
- Kaiser R. J., Surfactant composition and method of making the same, U.S. Patent 5,599,933, (1997).
- Kastner U., and Zana R., Interactions between Quaternary Ammonium Surfactant Oligomers and Water-Soluble Modified Guars, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, (1999), 468
- Kharitonova T. V., Ivanova N. I., Summ B. D., Adsorption and Micellization in Solutions of Dodecylpyridinium Bromide–Nonionic Surfactant Mixtures, *Colloid Journal*, **64**, (2002), 224.
- Kim D.-H., Oh S. C., Cho C.-G., Effects of Cs and Na ions on the interfacial properties of dodecyl sulfate solutions, *Colloid Polym. Sci.*, **279**, (2001), 39.
- Kim T.-S., Kida T., Nakatsuji Y., Hirao T., and Ikeda I., Surface-Active Properties of Novel Cationic Surfactants with Two Alkyl Chains and Two Ammonio Groups, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, (1996), 907.
- Knaebel A., Oda R., Mendes E., Candau S., Lamellar Structures in Aqueous Solutions of a Dimeric Surfactant, *Langmuir*, **16**, (2000), 2489.
- Kowalik P., Ochrona Środowiska Glebowego, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, (1999).

- Kunieda H., Masuda M., Tsubone K., Comparison between Phase Behavior of Anionic Dimeric (Gemini-Type) and Monomeric Surfactants in Water and Water-Oil, *Langmuir*, **16**, (2000), 6438.
- Krassimir D. D., Kralchevsky P. A., Influence of electrolytes on the dynamic surface tension of ionic surfactant solutions: Expanding and immobile interfaces *J. Colloid Interface Sci.*, **303**, (2006), 56
- Laska U., Wilk K. A., Maliszewska I., Syper L., Novel Glucose-Derived Gemini Surfactants with a 1,1'-Ethylenbisurea Spacer: Preparation, Thermotropic Behavior, and Biological Properties, *J. Surfactants and Detergents*, **9**, (2006), 115.
- Li F., Li G.-Z., Chen J.-B., Synergism in mixed zwitterionic-anionic surfactant solutions and the aggregation numbers of the mixed micelles, *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.*, **145**, (1998), 167.
- Li F., Rosen M. J., Sulthana S. B., Surface properties of cationic gemini surfactants and their interaction with alkylglucoside or -maltoside surfactants, *Langmuir*, **17**, (2001), 1037.
- Li J., Dahanayake M., Reierso R. L., and Tracy D. J., Amphoteric surfactants having multiple hydrophobic and hydrophilic groups U. S. Patent 5,656,586, (1997).
- Liu L., Rosen M. J., The interaction of some novel diquatery gemini surfactants with anionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, (1996), 454.
- Login R. B., *Bis-quaternary ammonium compounds*, U.S. Patent 4,812,263, (1989).
- López-Díaz D., García-Mateos I., Velázquez M.M., Synergism in mixtures of zwitterionic and ionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **270**, (2005), 153.
- Macian M., Seguer R., Infante M. R., Selve C., and Vinardell M. P., Preliminary Studies of the Toxic Effects of Nonionic Surfactants Derived from Lysine, *Toxicology*, **106**, (1996), 1.
- Maeda H., A simple Thermodynamic Analysis of the Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, (1995), 98.
- Mahendra S. B., Surekha D., Importance of head group polarity in controlling aggregation properties of cationic gemini surfactants, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123**, (2006), 387.
- Mathias J. H., Fluorescence Study of Premicellar Aggregation in Cationic Gemini Surfactants, *Langmuir*, **17**, (2001), 6148
- Matijevic E., Pethica ZB. A., The heats of micelle formation of sodium dodecyl sulphate, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, (1958), 587.
- Matsubara H., Muroi S., Kameda M., Villeneuve M., Ikeda N., Aranoto M., Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle: Hydrochloric Acid, Sodium Chloride, and Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether, *Langmuir*, **15**, (1999), 5496.
- Matsubara H., Muroi S., Kameda M., Ikeda N., Ohta A., Aranoto M., Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle. 3. Sodium Dodecyl Sulfate and Tetraethylene Glycol Monoethyl Ether, *Langmuir*, **17**, (2001), 7752.
- Matsubara H., Obata H., Matsuda T., Takiue T., Aranoto M., Surface adsorption and aggregate formation of aqueous binary mixture of cationic surfactant and sugar surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **315**, (2008) 183.
- Matsuki H., Hashimoto S., Kaneshina S., Yamanaka Y., Incorporation of Micelle-Forming Local Anesthetics into Surface-Adsorbed Films and Micelles of Decylammonium Chloride, *Langmuir*, **13**, (1997), 2687
- Menger F. M., Keiper J. S., Azov V., Gemini Surfactants with Acetylenic Spacers, *Langmuir*, **16**, (2000), 2062.
- Menger F. M., Littau C. A., Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **115**, (1993), 10083.

- Menger F. M., Mbadugha B. N. A., Gemini Surfactants with a Disaccharide Spacer, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 875.
- Merta J., Stenius P.: Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants, *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.*, **149**, (1999), 367.
- Micich T. J. and Linfield W. M., Wetting Properties of Nonionics from Branched Fatty Diamides, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, (1988), 820.
- Missel P. J., Mazer N. A., Carey M. C., Benedek G. B., Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989), 8354.
- Mitchell D. J., Ninham B. W., Micelles, vesicles and microemulsions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, (1981), 601.
- Mitchell D. J, Tiddy G. J. T., Waring L., Bostock T., McDonald M. P., Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **79**, (1983), 975.
- Motomura K., Tamanaka M., Aratono M., Thermodynamic consideration of the Mied micells of surfactants *Colloid Polym. Sci.*, **262**, (1984), 948.
- Mijamoto S., Phase equilibria of anionic surfactant mixtures in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, (1960), 375.
- Mukerjee P., Mysels K., Kapauan P., Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles-Size, Hydration, and Hydrophobic Bonding Effects, *J. Phys. Chem.*, **71**, (1967), 4166.
- Nagarajan R., Molecular theory for mixed micelles, *Langmuir*, **1**, (1985), 331.
- Nieh M.-P., Kumar S. K., Fernando R. H., Colby R. H., Katsaras J., Effect of the Hydrophilic Size on the Structural Phases of Aqueous Nonionic Gemini Surfactant Solutions, *Langmuir*, **20**, (2004), 9061.
- Nilsson P. G., Lindman B., Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects, *J. Phys. Chem.*, **87**, (1983), 4756.
- Oda R., Huc I., Candau S. J., Gemini surfactants, the effect of hydrophobic chain length and dissymmetry, *Chem. Commun.*, **21**, (1997), 2105.
- Oda R., Huc I., Homo J.-C., Heinrich B., Schmutz M., Candau S., Elongated Aggregates Formed by Cationic Gemini Surfactants, *Langmuir*, **15**, (1999), 2384.
- Oda R., Huc I., Danino D., Talmon Y., Aggregation Properties and Mixing Behavior of Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Hybrid Hydrocarbon-Fluorocarbon Cationic Dimeric Surfactants, *Langmuir*, **16**, (2000), 9759.
- Oelschlaeger Cl., Waton G., Candau S. J., Cates M. E., Rheological and Light Scattering Studies of Cationic Fluorocarbon Surfactant Solutions at Low Ionic Strength, *Langmuir*, **18**, (2002), 7265.
- Oh S. C., Shah D. O., Effect of Counterions on the Interfacial Tension and Emulsion Droplet Size in the Oil/Water/Dodecyl Sulfate System, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 284.
- Okano T., Egawa N., Fujiwara M, and Fukuda M., α -Sulfonated Fatty Acid Esters: II Solution Behavior of α -Sulfonated Fatty Acid Polyethylene Glycol Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, (1996), 31.
- Ono D., Tanaka T., Masuyama A., Nakatsuji Y., and Okahara M.. Preparation and Properties of Bis (sodium carboxylate) Types of Cleavable Surfactants Derived from Diethyl Tartate and Fatty Carbonyl Compounds, *J. Jpn. Oil Chem. Soc. (Yukagaku)*, **42**, (1993), 10.
- Osterhof H. J., Bartell F. E., Three Fundamental Types of Wetting. Adhesion Tension as the Measure of the Degree of Wetting, *J. Phys. Chem.*, **34**, (1930), 1399.

- Paddon-Jones G., Regismond S., Kwetkat K., Zana R., Micellization of Nonionic Surfactant Dimers and of the Corresponding Surfactant Monomers in Aqueous Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, (2001), 496.
- Pandey S., Bagwe R. P., Shah D. O., Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, (2003), 160.
- Pastewski S., Bardachowska M., Mędrzycka K., Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych z gleby metodą odmywania roztworami mieszanin surfaktantów cukrowych i gemini, *Inż. Ap. Chem.*, **50**, (2011), 84.
- Pi Y. Y., Shang Y. Z., Peng C. J., Liu H. L., Hu Y., Jiang J. W., Interactions between gemini surfactant alkanediyl-Formula Not Shown-bis(dodecyldimethylammonium bromide) and polyelectrolyte NaPAA, *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, (2006), 631.
- Pisarcik M., Imae T., Devinsky F., Lacko I., and Bakos D., Aggregation Properties of Sodium Hyaluronate with Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants in Aqueous Sodium Chloride Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, (2000), 207.
- Przondo J., Środki powierzchniowo czynne właściwości i zastosowanie, *Przem. Chem.*, **40**, (1996), 421.
- Ray G. B., Chakraborty I., Ghosh S., Moulik S. P., On mixed binary surfactant systems comprising MEGA 10 and alkyltrimethylammonium bromides: A detailed physicochemical study with a critical analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, (2007) 543.
- Reynolds J. A., Gilbert D. B., Tanford C., Empirical Correlation Between Hydrophobic Free Energy and Aqueous Cavity Surface Area *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **71**, (1974), 2925.
- Rodakowski K., Surfynole z serii 400, *Chemical Review*, **10**, (2006), 14.
- Rodenas E., Valiente M., Villafruela M. S. Different Theoretical Approaches for the Study of the Mixed Tetraethylene Glycol Mono-*n*-dodecyl Ether/Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 4549.
- Rosen M. J., Gao T., Nakatsuji Y., Masuyama A., Synergism in binary mixtures of surfactants 12. Mixtures containing surfactants with two hydrophilic and two or three hydrophobic groups, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **88**, (1994), 1.
- Rosen M. J., Hua X. Y., Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, (1982), 164.
- Rosen M. J., Murphy D. S., Synergism in binary mixtures of surfactants : V. Two-phase liquid—liquid systems at low surfactant concentrations, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, (1986), 224.
- Rosen M. J., Gu B., Synergism in binary mixtures of surfactants. 6. Interfacial tension reduction efficiency at the liquid/hydrophobic solid interface, *J. Colloid Surf.*, **23**, (1987), 119.
- Rosen M. J., Zhu Z. H., Synergism in binary mixtures of surfactants. 7. Synergism in foaming and its relation to other types of synergism, *J Am. Oil. Chem. Soc.*, **65**, (1988), 663.
- Rosen M. J., Mathias J. H., Davenport L., Aberrant Aggregation Behavior in Cationic Gemini Surfactants Investigated by Surface Tension, Interfacial Tension, and Fluorescence Methods, *Langmuir*, **15**, (1999), 7340,
- Rosen M. J., Predicting synergism in binary mixtures of surfactants, *Prog. Colloid, Polym. Sci.*, **95**, (1994), 39.
- Rosen M. J., Tracy D. J.: Gemini Surfactants. *J. Surfactants and Detergents*, **4**, (1998), 547.
- Rosen M. J., Zhu Z. H., and Hua X. Y., Relations of Structure to Properties of Surfactants, 16. Linear Decyldiphenylether Sulfonates, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, (1992), 30.

- Rosen M. J., Zhu Z.-H., and Gao T., Synergism in Binary Mixture of Surfactants: 11. Mixtures Containing Mono- and Disulfonated Alkyl- and Dialkyldiphenylethers, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, (1993), 254.
- Rosen M. J., Zhou Q., Surfactant–Surfactant Interactions in Mixed Monolayer and Mixed Micelle Formation, *Langmuir*, **17**, (2001), 3532
- Rosen M. J. , *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3ed ed., John Wiley, New York, (2004).
- Rubingh D. N., *Mixed Micelle Solutions, Solution Chemistry of Surfactants*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, Vol. **1**, (1979).
- Ruiz C.C.; Mixed micelles of triton X100: interaction, composition, stability and micro-environmental properties of the aggregates, *J. Aguiar, Mol. Phys.*, **97**, (1999) 1095.
- von Rybinski W., Schwuger M. J., Adsorption of Surfactant mixtures in froth flotation, *Langmuir*, **2**, (1986), 639.
- Sarmoria C., Puvvada S., Blankschtein D., Prediction of critical micelle concentrations of nonideal binary surfactant mixtures, *Langmuir*, **8**, (1992), 2690.
- Sato S., Kishimoto H., Entalpic Studies on the Formation and Interaction of Micelles of a Nonionic Surfynol 465, *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, (1988), 216.
- Sato S., Kishimoto H., Osmotic and Activity Coefficients of a Nonionic Surfactant, Surfynol 465, at Its Higher Concentrations in Water, *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, (1988^a), 108.
- Sato S., Micellar Behavior of a Nonionic Srfactant, Surfynol 465, from ¹³C NMR Resonance Frequencies in D₂O, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989), 4829.
- Scarzello M., Klijn J. E., Stuart M. C. A., Wagenaar A., Engberts J. B. F. N., pH-Dependent Aggregation Properties of Mixtures of Sugar-Based Gemini Surfactants with Phospholipids and Single-Tailed Surfactants, *Langmuir*, **22**, (2006), 2558.
- Schwuger M. J., Effects of adsorption on detergency phenomena: II, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, (1982), 265.
- Schwuger M. J., Smolka H. G., Mixed adsorption of ionic and nonionic surfactants on active carbon, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, (1977), 589.
- Schwuger M. J., in *Structure/Performance Relationships in Surfataants*, M. J. Rosen (Ed.) ACS Symp. Series **253**, Amer. Chem. Soc., Washington. DC, (1984), 3.
- Schubert K.-V., Strey R., Kahelweit M., A new purification technique for alkyl polyglycol ethers and miscibility gaps for water-C_iE_j *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, (1991), 21.
- Sharma K. S., Hassan P. A., Rakshit A. K., Self aggregation of binary surfactant mixtures of a cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactants in aqueous medium, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **289**, (2006), 17.
- Sharma K. S., Rodgers Ch., Palepu R. M., Rakshit A. K., Studies of mixed surfactants solutions of cationic dimeric (gemini) surfactant with nonionic surfactant C₁₂E₆ in aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.*, **268**, (2003), 482.
- Shaw D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, (2000).
- Shinoda K., Hutchinson E., Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions, *J. Phys. Chem.*, **66**, (1962), 577.
- Siddiqui F. A., Franses E. I., *Surface Tension and Adsorption Synergizm for Solutions of Binary Surfactants*, School of Chemical Engineering, Indiana (1996).
- Sikirić M., Primožić I., Filipović-Vinceković N., Adsorption and Association in Aqueous Solutions of Dissymmetric Gemini Surfactant *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, (2002), 221.

- Singh K., Marangoni D. G., Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: the pH and spacer effect, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**, (2007), 620.
- Singh P. P., Anand K., Yadav O. P., Role of surfactant-surfactant interaction in mixed micellar solution, *Ind. J. Chem.*, **28**, (1989), 1034.
- Stainsby G., Alexander A. E., Studies of soap solutions. Part II.—Factors influencing aggregation in soap solutions, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, (1950), 587.
- Sulek M. W., QiuXiao L., Yongqiang S., Herczuch W., Globalne trendy gospodarcze w sektorze środków powierzchniowo czynnych, *Przemysł chemiczny*, **89/10** (2010), 1316.
- Szeląg H., Sadecka E., Szumała P., *Wybrane układy zdyspergowane. Budowa i właściwości*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, (2010).
- Tanford C., *The Hydrophobic Effect*, second ed. Wiley, New York, (1980)
- Tiberg F., Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, (1996), 531.
- Tiberg F., Joensson B., Tang J., Lindman B., Ellipsometry Studies of the Self-Assembly of Nonionic Surfactants at the Silica-Water Interface: Equilibrium Aspects, *Langmuir*, **10**, (1994), 2294.
- Ting L., JianBin H., Synthesis and properties of novel gemini surfactant with short spacer, *Chinese Sci. Bulletin*, **19**, (2007), 2618.
- Tori, K. and T. Nakagawa, Colloid chemical properties of ampholytic surfactants. V. Temperature and salt effects on the critical micelle concentration of long-chain alkyl betaine, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **189**, (1963), 50.
- Trawińska A., Mędrzycka K., Hallmann E., Synergistic effects in micellization and surface tension reduction in nonionic gemini S-10 and cationic RTAB surfactants mixtures, *J. Colloid and Polymer Sci.*, wysłane do druku;
- Treiner C., Vaution C., Miralles E., Puisieux F., Influence of sodium dodecylsulphate and of inorganic electrolytes on the micellar solubilization of butobarbitone in aqueous polyoxyethylene lauryl ether solutions at 293.15 K, *Colloid Surf.*, **14**, (1985), 285.
- Tsubone K., The interaction of an anionic gemini surfactant with conventional anionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, (2003), 524.
- Wang Y., Marques E. F., Non-ideal behavior of mixed micelles of cationic gemini surfactants with varying spacer length and anionic surfactants: A conductometric study, *J. Molecular Liquids*, **142**, (2008), 136.
- Wei J., Huang G., Yu H., An C., Efficiency of single and mixed Gemini/conventional micelles on solubilization of Phenanthrene, *Chemical Engineering Journal.*, **168**, (2011), 201.
- Wilk K. A., Syper L., Domagalska B. W., Komorek U., Maliszewska I., Gancarz R., Aldonamide-Type Gemini Surfactants: Synthesis, Structural Analysis, and Biological Properties, *J. Surfactants and Detergents*, **5**, (2002), 235
- Yin B., Sun D., Wei X., Wang Y., Zhao S., Zheng X., Studies on the Physicochemical Properties of 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl Trimethylammonium Chloride–Sodium Dodecyl Sulfonate Binary-Surfactant Aqueous Systems, *J. Solution Chemistry*, **30**, (2001), 895.
- Yongfu W., Rosen M.J., Synergism in the Spreading of Hydrocarbon-Chain Surfactants on Polyethylene Films Anionic and Cationic Mixtures by a Two-Step Procedure, *Langmuir*, **21**, (2005), 2342.
- Yoshimura T., Ishihara K., Esumi K., Sugar-Based Gemini Surfactants with Peptide Bonds-Synthesis, Adsorption, Micellization, and Biodegradability, *Langmuir*, **21**, (2005), 10409.

- Zana R., Alkanediyl-a,w-bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants: 10. Behavior in Aqueous Solution at Concentrations below the Critical Micellization Concentration: An Electrical Conductivity Study, *J. Colloid Interface Sci.*, **246**, (2002), 182
- Zana R., Xia J., *GEMINI SURFACTANTS Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*, Marcel Dekker inc. New York Bassel, (2005).
- Zhao G.-X., Chen Y. Z., Ou J. G., Tien B. X., Huang Z. M., [赵国玺, 程玉珍, 欧进国, 田丙申, 黄智民. 化学学报; *Hua Hsueh Hsueh Pao (Acta Chimica Sinica)*, **38**, (1980), 409.
- Zhao G.-X., Zhu B. Y., Spreading of mixed solution of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants on oil, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, (1983), 89.
- Zhao J. X., Yang X. F., Jiang R., Ma Y. H., Cao J. J., Adsorption layer structure formation at the air/water interface in aqueous mixtures of an anionic carboxylate gemini and a cationic surfactant, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **275**, (2006), 142.
- Zhao J., Christian S. D., Fung B. M., Mixtures of monomeric and dimeric cationic surfactants, *J. Phys. Chem. B. J. Phys. Colloid Chem.*, **102**, (1998), 7613.
- Zheng O., Zhao J.-X.; Solubilization of pyrene in aqueous micellar solutions of gemini surfactants C₁₂-s-C₁₂ • 2Br; *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, (2006), 749.
- Zhou Q., Rosen M. J., Molecular Interactions of Surfactants in Mixed Monolayers at the Air/Aqueous Solution Interface and in Mixed Micelles in Aqueous Media: The regular solution Approach, *Langmuir*, **19**, (2003), 4555
- Zhou T., Yang H., Xu X., Wang X., Wang J., Dong G.; Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly(ethylene oxide) gemini surfactants, *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.*, **317**, (2008), 339.
- Zhu S., Cheng F., Wang J., Yu J.: Anionic Gemini surfactants, Synthesis and aggregation properties in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.*, **281**, (2006), 35.
- Zhu Y.-P., Masuyama A. and Okahara M., Preparation and Surface Active Properties of Amphipathic Compounds with Two Sulfate Groups and Two Lipophilic Alkyl Chains, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, (1990), 459.
- Zhu Y.-P., Masuyama A. and Okahara M., Preparation and Surface Active Properties of New Amphipathic Compounds with Two Phosphate Groups and Two Long-Chain Alkyl Groups, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, (1991), 268.
- Zhu Y.-P., Masuyama A., Kobata Y., Nakatsuji Y., Okahara M., and Rosen M. J., Double-Chain Surfactants with Two Carboxylate Groups and Their Relation to Similar Double-Chain Compounds, *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, (1993), 40.
- Zhu Y.-P., Masuyama A., Nagata T., and Okahara M., Preparation and Properties of Double-Chain Surfactants Bearing Two Sulfonate Groups, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, (Yukagaku), **40**, (1991^a), 473.
- Zieliński R., *SURFAKTANTY towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, WAE, Poznań, (2009).

STRESZCZENIE

Praca dotyczy wykorzystania badań fizykochemicznych oraz badań procesów zwilżania i odolejania do określenia rodzaju efektów synergistycznych występujących w mieszaninach niejonowego surfaktantu gemini z klasycznymi surfaktantami jonowymi.

W części literaturowej przedstawiono krótką charakterystykę surfaktantów gemini dotyczącą głównie ich budowy oraz właściwości fizykochemicznych. Szczególną uwagę zwrócono na niejonowe polioksyetylenowane surfaktanty gemini oraz ich mieszaniny z klasycznymi surfaktantami jonowymi i niejonowymi. Przegląd literaturowy obejmował także opis oddziaływań międzycząsteczkowych oraz charakterystykę głównych typów synergizmu.

W części doświadczalnej podjęto próbę znalezienia efektów synergistycznych w procesach micelizacji oraz adsorpcji w jonowo-niejonowych mieszaninach surfaktantów. Zbadano też procesy zwilżania powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory wodne mieszanin oraz procesy odolejania różnego typu gleb.

Badania właściwości fizykochemicznych roztworów wodnych wybranych mieszanin surfaktantów oparto na pomiarze napięć powierzchniowych i międzyfazowych na granicy faz powietrze/woda oraz dodekan/woda oraz na pomiarze wielkości miel. Badania zwilżania oparto na pomiarach wymiarów kropli leżącej natomiast badania efektywności odolejania gleby oparto na pomiarach chromatograficznych. Interpretację uzyskanych wyników oraz dobór efektów synergistycznych oparto na teoriach Clint'a, Rosena, Rubingha oraz Maedy.

Do badań wykorzystano niejonowe surfaktanty gemini z grupy Surfynoli (Surfynol 104, 420, 440, 465, 485), EnviroGem (AD01, AE01, AE02, AE03) oraz niejonowy surfaktant cukrowy Triton BG10. Jonowe surfaktanty wykorzystywane w badaniach należały do grupy siarczanów alkilowych o różnej długości łańcucha alkilowego (R_{10} - R_{14}) i różnym przeciwjonie (Li^+ , Na^+ , Cs^+), sulfonianów alkilowych o różnej długości łańcucha alkilowego (R_{10} - R_{14}) oraz bromków alkilotrimetyloamoniowych o różnej długości łańcucha alkilowego i różnym przeciwjonie (R_{10} - R_{16} ; Br^- i Cl^-).

Na podstawie przeprowadzonych badań fizykochemicznych oraz późniejszych doświadczeń wykazano, że wszystkie przebadane mieszaniny zawierające niejonowy surfaktant gemini Surfynol 465 wykazywały synergizm w tworzeniu mieszanych micel. Część mieszanin wykazywała synergizm w skuteczności obniżania napięć natomiast żadna mieszanina nie wykazywała synergizmu w efektywności obniżania napięć. Przebadane mieszaniny nie wykazywały także synergizmu w procesach zwilżania. Wykazano ponadto, że dodatek surfaktantu gemini Surfynolu 465 i 485 do Tritonu BG10 poprawia usunięcie heksadekanu z gleby.

Wykazano, że już niewielki udział niejonowych surfaktantów gemini w mieszaninach z klasycznymi surfaktantami (5 i 10% molowych) znacząco poprawia parametry fizykochemiczne ich roztworów.

SUMMARY

The purpose of this research dissertation was to use the physicochemical studies, wetting and de-oiling processes to determine the type of synergistic effects occurring in the mixed surfactant systems containing nonionic gemini surfactant and conventional ionic surfactants.

In the literature section, the short characteristics of the nonionic gemini surfactant, concerned mainly to the structure and physicochemical properties was described. Particular attention to the nonionic polyoxyethylene gemini surfactants and their mixtures with the conventional ionic and nonionic surfactants was paid. The literature review included also a description of the intermolecular interactions between surfactants and characteristics of the main types of synergism.

In the experimental section, synergistic effects in the micellization and adsorption processes in mixed surfactants system was attempted to find. Wetting of different solid materials which differ in their hydrophobicity with solutions of mixed surfactant system, and de-oiling process of different soils was also investigated.

The examination of the physicochemical properties of the surfactants systems was based on the surface and interfacial tension at air/water and dodecane/water interfaces and micelles size measurements. The wetting studies were based on wetting angle measurements from the shape of a sessile drop on a solid surface, while the effectiveness of the de-oiling of soil process was based on chromatographic determination of the oil substances. The interpretation of the obtained results and the identification of the synergistic effect type was based on Clint, Rosen, Rubingh and Maeda theories.

In the research nonionic gemini surfactant from Surfynol (Surfynol 104, 420, 440, 465 and 485) and EnviroGem (AD01, AE01, AE02, AE03) groups and nonionic surfactant Triton BG10 were used. Ionic conventional surfactants were alkyl sulfates and sulfonates with different alkyl chain length (R_{10} - R_{14}), dodecyl sulfates with different counterion (Li^+ , Na^+ and Cs^+), and alkyl trimethylammonium bromides with different alkyl chain length (R_{10} - R_{16}) and different counterion (Cl^- , Br^-).

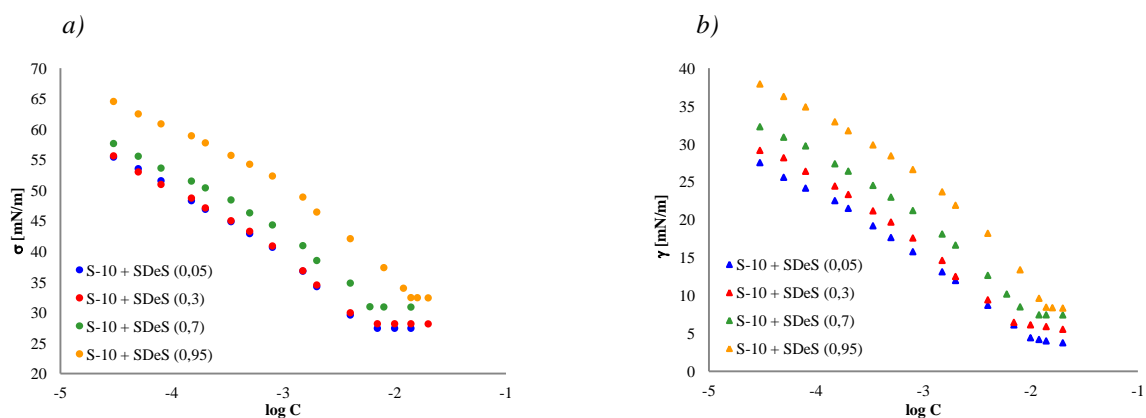
The obtained results indicated that all tested mixtures containing nonionic gemini surfactant Surfynol 465 have shown synergism in the mixed micelles formation. A part of these mixtures has also revealed synergism in surface and interfacial tension reduction efficiency, but in case of any mixture synergism in surface or interfacial tension reduction effectiveness haven't occurred. Any of tested mixtures haven't exhibited synergism in wetting process. It was also indicated that the addition of gemini surfactants Surfynol 465 and 485 to the Triton BG10 has improved the removal of hexadecane from the soil, however, synergistic effect has not been observed.

The study of mixtures of a nonionic gemini surfactant with classical ionic surfactants provides to the general conclusion that a little amount of gemini surfactant to the ionic surfactant solutions significantly improves their physicochemical properties such as micellization, surface and interfacial tension reduction efficiency and also in some extent improves removal of hexadecane from different kinds of soil.

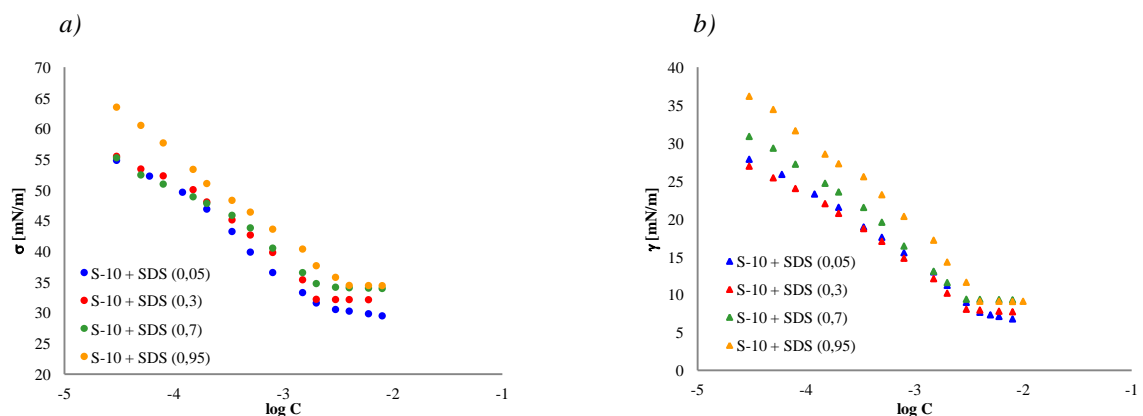
ANEKS

Załącznik 1

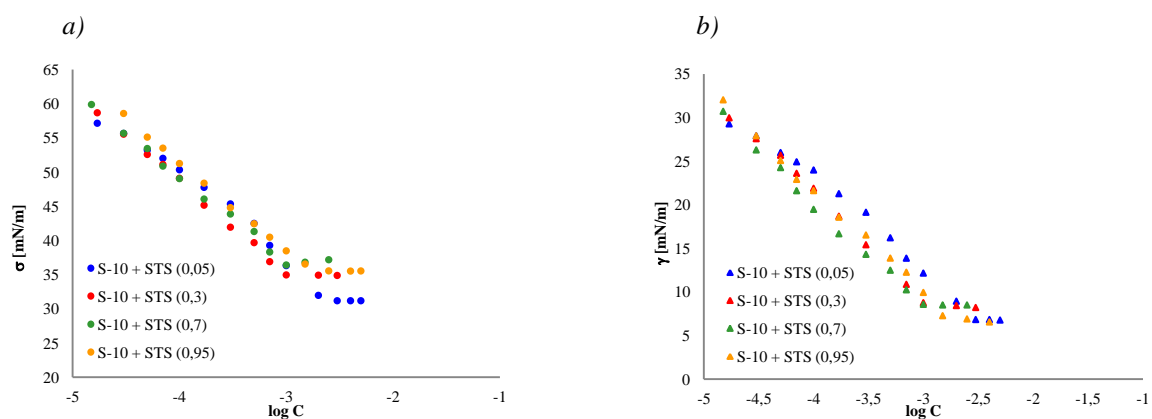
Izotermie napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami anionowymi siarczanami alkilowymi.



Rys. 1. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDeS; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 2. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDS; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 3. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu STS; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego

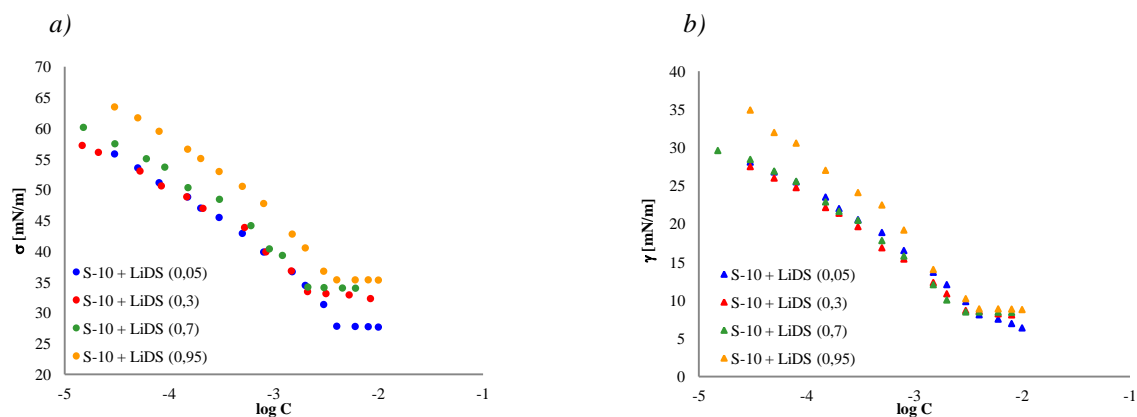
Załącznik 2

Parametry z równania Maedy dla mieszanin surfaktantu gemini S-10 z siarczanami alkilosodowymi (SDeS, SDS oraz STS).

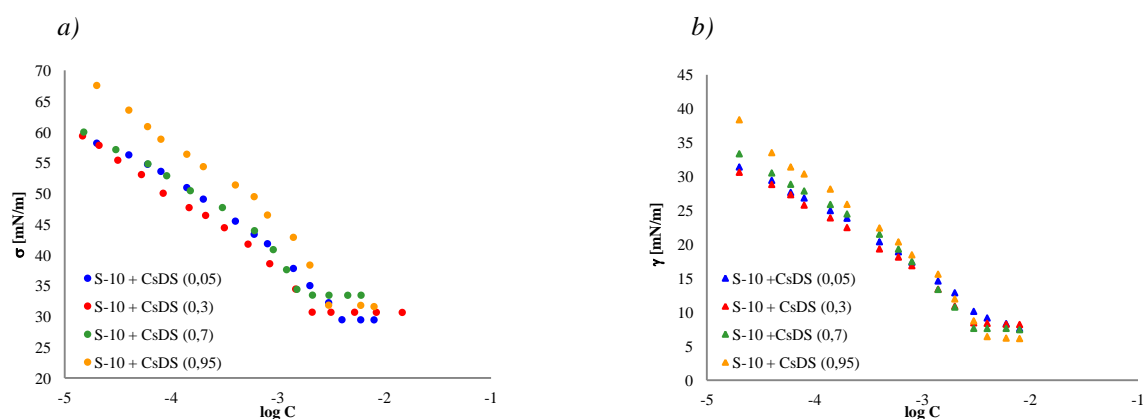
Tabela 1. Zestawienie parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 wyznaczonych z równania Maedy dla mieszanin S-10 z SDeS, SDS oraz STS, układy p/w i o/w

Udział surfaktantu jonowego w mieszaninie, α	Układ p/w			Układ o/w		
	B_0	B_1	B_2	B_0	B_1	B_2
<i>Mieszanina S-10 + SDeS</i>						
0,05		-5,49	6,27		-3,62	4,31
0,1		-4,59	5,37		-3,31	4,00
0,3		-3,48	4,26		-3,12	3,81
0,5	-4,51	-3,46	4,24	-4,33	-3,57	4,26
0,7		-3,72	4,50		-2,42	3,11
0,9		-3,04	3,82		-3,18	3,87
0,95		-2,39	3,17		-2,94	3,63
<i>Mieszanina S-10 + SDS</i>						
0,05		-7,82	7,50		-7,30	6,80
0,1		-7,04	6,72		-6,53	6,02
0,3		-6,82	6,51		-5,91	5,40
0,5	-4,51	-6,59	6,27	-4,33	-6,10	5,59
0,7		-6,23	5,91		-6,15	5,64
0,9		-4,93	4,61		-5,80	5,29
0,95		-5,62	5,30		-8,77	8,26
<i>Mieszanina S-10 + STS</i>						
0,05		-8,50	7,12		-8,33	6,71
0,1		-8,90	7,51		-9,70	8,09
0,3		-8,71	7,33		-9,27	7,66
0,5	-4,51	-8,37	6,98	-4,33	-9,27	7,65
0,7		-8,08	6,70		-8,77	7,15
0,9		-8,38	7,00		-8,48	6,87
0,95		-7,39	6,01		-8,28	6,67

Izotermie napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami anionowymi siarczanami dodecylolitym i dodecylocezwym.



Rys. 4. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu LiDS; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 5. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu CsDS; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego

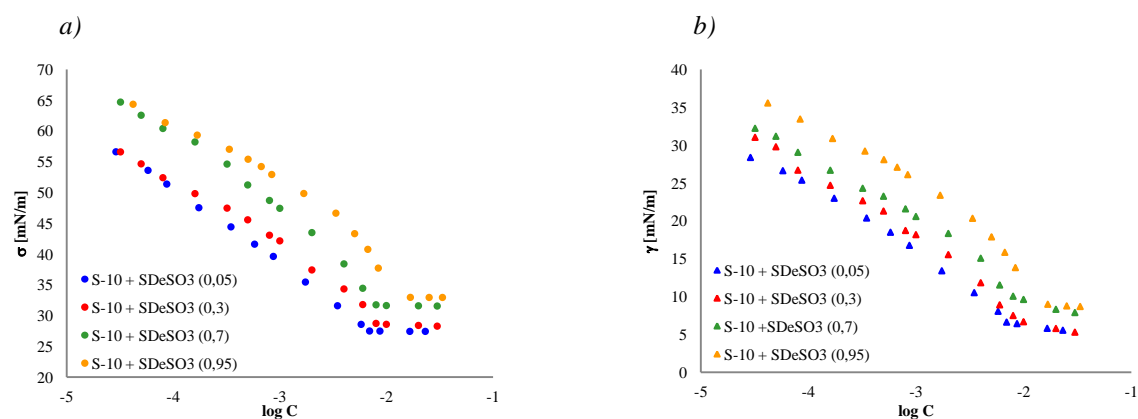
Załącznik 4

Parametry z równania Maedy dla mieszanin surfaktantu gemini S-10 z siarczanami dodecyloplitowym i dodecylocezwym.

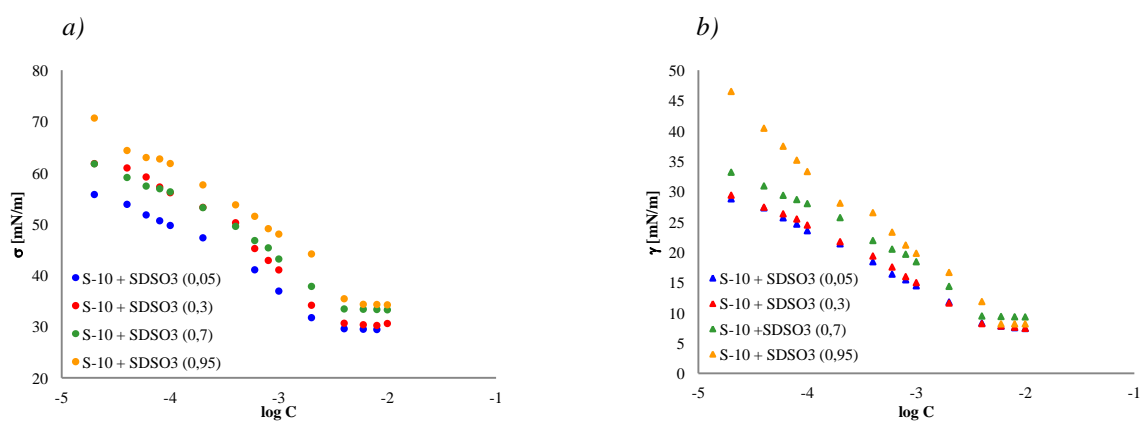
Tabela 2. Zestawienie parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 wyznaczonych z równania Maedy dla mieszanin S-10 z LiDS i CsDS; układy p/w i o/w

Udział surfaktantu jonowego w mieszaninie, α	Układ p/w			Układ o/w		
	B_0	B_1	B_2	B_0	B_1	B_2
<i>Mieszanina S-10 + LiDS</i>						
0,05		-6,12	5,87		-7,04	6,60
0,1		-7,28	7,02		-6,19	5,75
0,3		-6,70	6,44		-5,97	5,53
0,5	-4,51	-6,47	6,22	-4,33	-6,17	5,73
0,7		-6,87	6,62		-6,53	6,09
0,9		-6,00	5,74		-6,04	5,60
0,95		-6,55	6,29		-6,66	6,23
<i>Mieszanina S-10 + CsDS</i>						
0,05		-6,05	5,34		-7,38	6,50
0,1		-7,51	6,80		-7,13	6,25
0,3		-6,34	5,63		-5,92	5,05
0,5	-4,51	-6,25	5,54	-4,33	-6,02	5,14
0,7		-7,16	6,45		-5,78	4,90
0,9		-6,61	5,90		-5,47	4,59
0,95		-6,74	6,04		-5,00	4,12

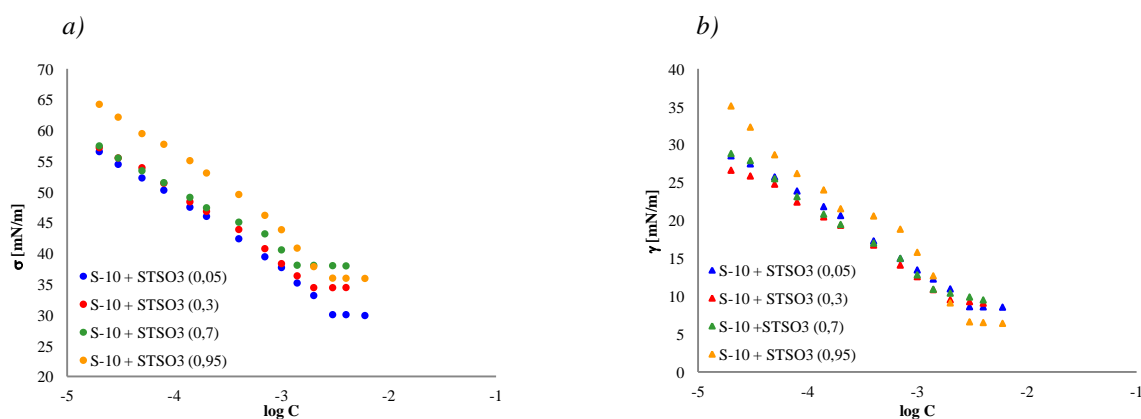
Izotermie napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantami anionowymi sulfonianami alkilowymi.



Rys. 6. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDeSO₃; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 7. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu SDSO₃; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 8. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i anionowego surfaktantu STSO₃; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego

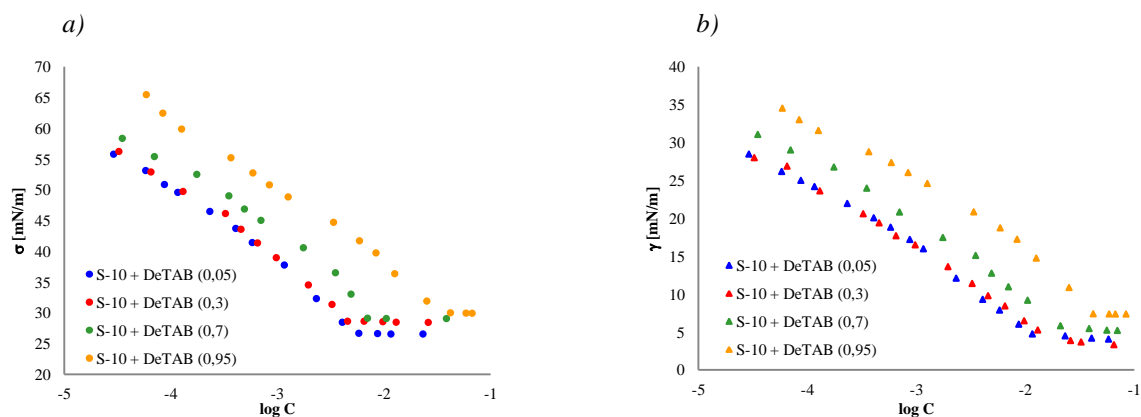
Załącznik 6

Parametry z równania Maedy dla mieszanin surfaktantu gemini S-10 z sulfonianami alkilowymi.

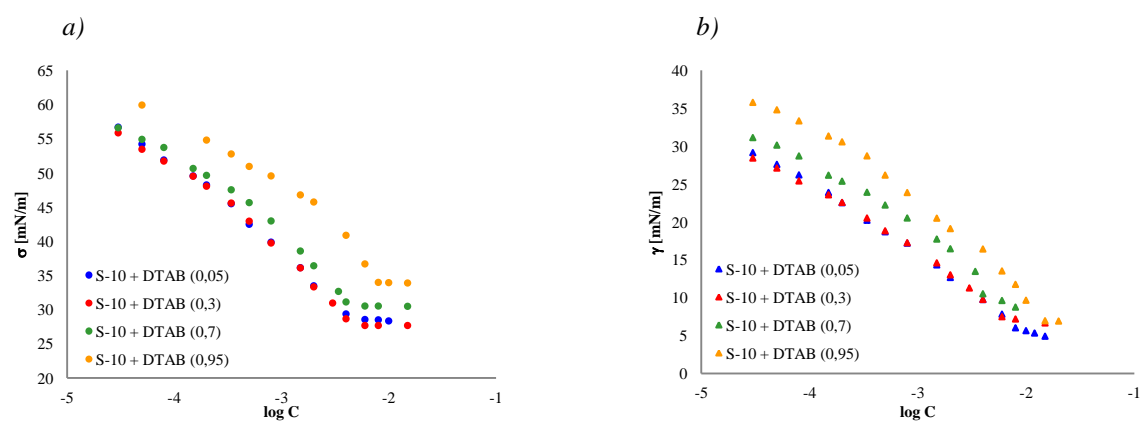
Tabela 3. Zestawienie parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 wyznaczonych z równania Maedy dla mieszanin S-10 z SDeSO₃, SDSO₃ oraz STSO₃; układy p/w i o/w

Udział surfaktantu jonowego w mieszaninie, α	Układ p/w			Układ o/w		
	B_0	B_1	B_2	B_0	B_1	B_2
<i>Mieszanina S-10 + SDeSO₃</i>						
0,05		-4,01	5,09		-5,29	6,19
0,1		-3,98	5,06		-4,41	5,31
0,3		-2,53	3,61		-2,54	3,43
0,5	-4,51	-3,68	4,76	-4,33	-2,98	3,87
0,7		-2,91	3,98		-3,28	4,17
0,9		-1,87	2,95		-2,45	3,34
0,95		-2,61	3,69		-3,27	4,17
<i>Mieszanina S-10 + SDSO₃</i>						
0,05		-7,85	7,41		-7,30	6,80
0,1		-7,06	6,62		-6,72	6,21
0,3		-5,79	5,35		-5,54	5,03
0,5	-4,51	-5,53	5,09	-4,33	-5,45	4,94
0,7		-4,92	4,47		-5,19	4,69
0,9		-5,52	5,08		-4,48	3,97
0,95		-4,55	4,11		-4,59	4,08
<i>Mieszanina S-10 + STSO₃</i>						
0,05		-7,21	5,90		-7,67	6,19
0,1		-6,90	5,59		-6,77	5,29
0,3		-6,02	4,70		-6,19	4,71
0,5	-4,51	-6,75	5,44	-4,33	-5,54	4,07
0,7		-6,71	5,39		-6,59	5,11
0,9		-6,40	5,09		-6,16	4,69
0,95		-5,07	3,75		-5,17	3,70

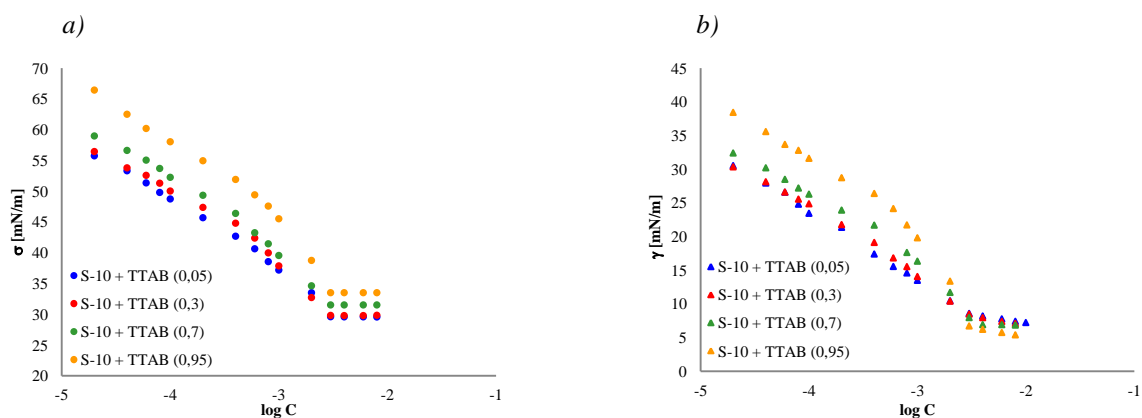
Izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 z surfaktantem kationowymi bromkami alkylotrimetyloamoniowymi i chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym.



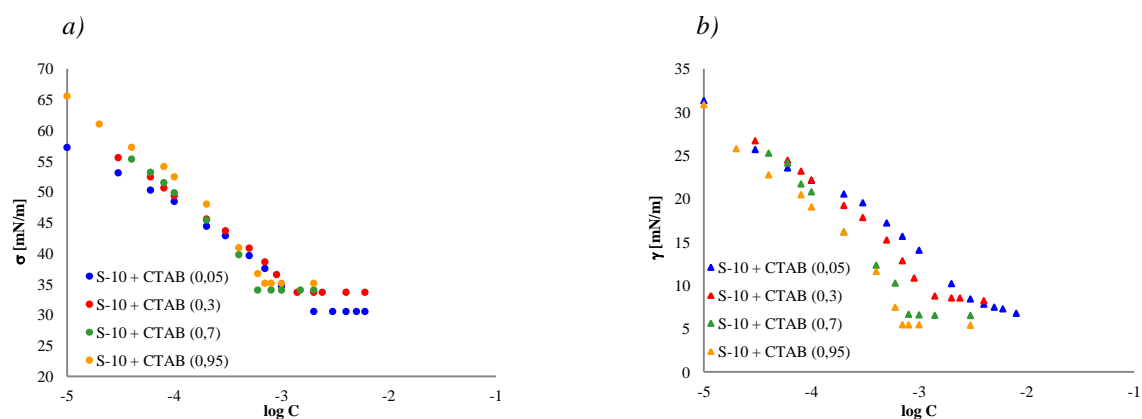
Rys. 9. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i kationowego surfaktantu DeTAB; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



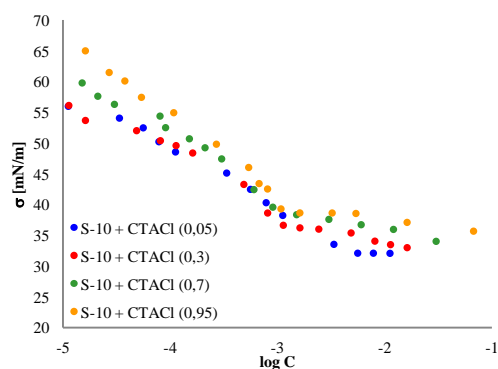
Rys. 10. Izotermy napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i kationowego surfaktantu DTAB; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 11. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i kationowego surfaktantu TTAB; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 12. Izotermie napięcia powierzchniowego (a) i międzyfazowego (b) wodnych roztworów mieszanin surfaktantu gemini S-10 i kationowego surfaktantu CTAB; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego



Rys. 13. Izotermie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów mieszanin niejonowego surfaktantu gemini S-10 i kationowego surfaktantu CTACl; w nawiasach podano wartości α surfaktantu jonowego

Załącznik 8

Parametry z równania Maedy dla mieszanin surfaktantu gemini S-10 z bromkami alkilotrimetyloamoniowymi i chlorkiem heksadecylotrimetyloamoniowym.

Tabela 4. Zestawienie parametrów B_0 , B_1 oraz B_2 wyznaczonych z równania Maedy dla mieszanin S-10 z DeTAB, DTAB, TTAB, CTAB oraz CTACl; układy p/w i o/w

Udział surfaktantu jonowego w mieszaninie, α_{RTAB}	Układ p/w			Układ o/w		
	B_0	B_1	B_2	B_0	B_1	B_2
Mieszanina S-10 + DeTAB						
0,05		-5,18	6,87		-2,96	4,47
0,1		-5,20	6,90		-1,77	3,28
0,3		-4,82	6,52		-0,44	1,96
0,5	-4,51	-3,73	5,43	-4,33	-0,39	1,91
0,7		-3,76	5,45		0,10	1,41
0,9		-2,88	4,58		-0,41	1,92
0,95		-0,12	1,82		-0,04	1,55
Mieszanina S-10 + DTAB						
0,05		-5,87	6,21		-4,16	4,20
0,1		-5,12	5,46		-4,66	4,71
0,3		-4,07	4,41		-3,76	3,80
0,5	-4,51	-4,02	4,36	-4,33	-3,73	3,77
0,7		-4,33	4,67		-4,35	4,39
0,9		-3,64	3,98		-3,24	3,28
0,95		-4,32	4,66		-1,22	1,26
Mieszanina S-10 + TTAB						
0,05		-7,01	5,95		-8,69	7,33
0,1		-6,25	5,18		-7,53	6,17
0,3		-5,19	4,13		-5,58	4,23
0,5	-4,51	-5,12	4,05	-4,33	-4,45	3,09
0,7		-4,20	3,14		-3,59	2,23
0,9		-4,15	3,08		-4,51	3,15
0,95		-4,65	3,59		-4,33	2,97
Mieszanina S-10 + CTAB						
0,05		-7,50	4,87		-7,30	4,62
0,1		-6,63	4,00		-7,43	4,76
0,3		-5,30	2,67		-7,39	4,71
0,5	-4,51	-6,75	4,13	-4,33	-8,58	5,91
0,7		-7,65	5,02		-9,46	6,78
0,9		-6,29	3,66		-7,83	5,15
0,95		-7,12	4,49		-9,39	6,72

Udział surfaktantu jonowego w mieszaninie, α_{RTAB}	Układ p/w			Układ o/w		
	B_0	B_1	B_2	B_0	B_1	B_2
<i>Mieszanina S-10 + CTACl</i>						
0,05		-6,62	4,30			
0,1		-8,02	5,70			
0,3		-6,83	4,51			
0,5	-4,51	-7,03	4,71	-----		
0,7		-6,36	4,04			
0,9		-5,71	3,39			
0,95		-4,96	2,64			