

Dr Katarzyna Szymczyk

Zakład Zjawisk Międzyfazowych

Wydział Chemii

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Załącznik 2a do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat
w języku polskim

AUTOREFERAT¹

1. Imię i Nazwisko: **Katarzyna Szymczyk**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

04.06.2002 – Dyplom magistra chemii

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

26.01.2007 – Stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii

Tytuł rozprawy doktorskiej: *„Badanie adsorpcyjnych i objętościowych właściwości dwuskładnikowych mieszanin związków powierzchniowo czynnych w aspekcie procesu zwilżania”*

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

17.10.2005 – 30.09.2007

Asystent w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych
Wydziału Chemii

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

01.10.2007 – do chwili obecnej

Adiunkt w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych
Wydziału Chemii

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

¹ Autoreferat został przygotowany zgodnie ze wzorem zamieszczonym na stronie internetowej Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego: Jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany „**Właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych oraz ich wieloskładnikowych mieszanin**”.

b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego (Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

Publikacje stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego zostały oznaczone symbolem „H” [H1-H19] i uszeregowane biorąc pod uwagę realizowany w nich cel naukowy. Komentarz do tych publikacji przedstawiony w autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej.

[H1] **Katarzyna Szymczyk**

Behaviour of the fluorocarbon surfactants in the monolayer at the water-air interface and in the bulk phase

Journal of Fluorine Chemistry, 150 (2013) 109-116

(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₃ = 1,952)

[H2] **Katarzyna Szymczyk**

The properties of binary mixtures of ethoxylated octyl phenols with ethoxylated fluorinated alkanols at the water/air interface

Journal of Surfactants and Detergents, 14 (2011) 415-423

(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₁ = 1,545)

- [H3] **Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk**
Mutual influence of cetyltrimethylammonium bromide and Triton X-100 on their adsorption at the water-air interface
Journal of Chemical Thermodynamics, 59 (2013) 35-42
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu części doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, współredagowaniu publikacji, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₃ = 2,423)
- [H4] **Katarzyna Szymczyk**
Properties of the ternary mixtures of fluorocarbon and hydrocarbon nonionic surfactants at the water-air interface
Journal of Fluorine Chemistry, 149 (2013) 1-7
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₃ = 1,952)
- [H5] **Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk**
Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface
Journal of Chemical Thermodynamics, 69 (2014) 85-92
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu części doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, współredagowaniu publikacji, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₄ = 2,423^{a)})
- [H6] **Katarzyna Szymczyk**
Bulk and surface properties of the ternary mixtures of hydrocarbon and fluorocarbon surfactants
Fluid Phase Equilibria, 356 (2013) 246-255
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₃ = 2,241)
- [H7] **Katarzyna Szymczyk**
Composition of multicomponent surfactant systems at the water-air interface
Journal of Surfactants and Detergents, 15 (2012) 647-656
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₂ = 1,515)

- [H8] **Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk**
A study of the interactions of ternary surfactant systems at the water-air interface
Langmuir, 26(4) (2010) 2491-2496
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy. Mój udział procentowy szacuję na **85%**. IF₂₀₁₀ = 4,269)
- [H9] **Katarzyna Szymczyk**
Comparative study of the physicochemical properties of aqueous solutions of the hydrocarbon and fluorocarbon surfactants and their ternary mixtures
Chemical Physics, 433 (2014) 42-47
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₄ = 2,028^{a)})
- [H10] **Katarzyna Szymczyk**
Wettability of polymeric solids by ternary mixtures composed of hydrocarbon and fluorocarbon nonionic surfactants
Journal of Colloid and Interface Science, 363 (2011) 223-231
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₁ = 3,070)
- [H11] **Katarzyna Szymczyk**
Correlation between the adsorption of the fluorocarbon surfactants at the polymer-solution and solution-air interfaces and the parameter of the interfacial interaction
Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 15601-15609
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₂ = 2,206)
- [H12] **Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk**
Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system. I. Critical surface tension of polymer wetting and its surface tension
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 402 (2012) 132-138
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu części doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, współredagowaniu publikacji, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₂ = 2,108)

- [H13] **Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk**
Wettability, adhesion, adsorption and interface tension in the polymer/surfactant aqueous solution system: II. Work of adhesion and adsorption of surfactant at polymer- solution and solution-air interfaces
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 402 (2012) 139-145
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu części doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, współredagowaniu publikacji, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₂ = 2,108)
- [H14] **Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk**
Surface tension of polytetrafluoroethylene and polymethyl methacrylate under the influence of the fluorocarbon surfactant film
Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 14076-14083
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **90%**. IF₂₀₁₂ = 2,206)
- [H15] **Katarzyna Szymczyk, Maria Luisa González-Martín, Jose Morales Bruque, Bronisław Jańczuk**
Effect of two hydrocarbon and one fluorocarbon surfactant mixtures on the surface tension and wettability of polymers
Journal of Colloid and Interface Science, 417 (2014) 180-187
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₄ = 3,552 ^{a)})
- [H16] **Katarzyna Szymczyk**
Wetting and adsorption properties of aqueous solutions of ternary mixtures of hydrocarbon and fluorocarbon nonionic surfactants in the PTFE-solution-air systems
Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 9106-9114
(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₃ = 2,235)

[H17] Katarzyna Szymczyk

Work of adhesion and activity of aqueous solutions of ternary mixtures of hydrocarbon and fluorocarbon nonionic surfactants at the water-air and polymer-water interfaces

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 441 (2014) 226-232

(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, korespondencji z edytorem, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **100%**. IF₂₀₁₄ = 2,354^a)

[H18] Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk

Correlation between wetting, adhesion and adsorption in the polymer-aqueous solutions of ternary surfactant mixtures-air systems

Applied Surface Science, 288 (2014) 488-496

(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu części doświadczeń do tej pracy, współudziale w opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, współredagowaniu publikacji, współudziale w przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. IF₂₀₁₄ = 2,538^a)

[H19] Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk

The wettability of poly(tetrafluoroethylene) by aqueous solutions of ternary surfactant mixtures

Applied Surface Science, 256 (2010) 7478-7483

(Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń do tej pracy, opracowaniu wszystkich wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu całej pracy, przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **85%**. IF₂₀₁₀ = 1,795)

^a Najnowszy dostępny IF.

Sumaryczny IF jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy JCR, zgodnie z rokiem opublikowania, wynosi **44,52**.

c) Omówienie celu naukowego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Związki powierzchniowo czynne, zwane surfaktantami („surface active agents”), charakteryzują się dwiema specyficznymi właściwościami, a mianowicie zdolnością do adsorpcji i odpowiedniej orientacji na różnych granicach faz oraz do tworzenia agregatów

koloidalnych rozmiarów zwanych micelami [1-3]. Adsorpcja związków powierzchniowo czynnych na granicy faz ciało stałe-ciecz i ciecz-powietrze powoduje zmiany napięcia międzyfazowego i kąta zwilżania w układzie ciało stałe-kropla cieczy-powietrze. W praktyce najczęściej stosowane są roztwory, w których woda pełni rolę rozpuszczalnika. Woda w temperaturze 293K posiada wysokie napięcie powierzchniowe (72,8 mN/m) i dlatego nie rozplywa się spontanicznie po powierzchni ciał stałych, których napięcie powierzchniowe jest niższe niż 72,8 mN/m. Do takich ciał stałych należy większość polimerów, w tym apolarny politetrafluoroetylen (PTFE) oraz monopolarny polimetakrylan metylu (PMMA) i nylon 6 [1,4,5]. W celu zmodyfikowania napięcia międzyfazowego w układzie często konieczny jest dodatek związków powierzchniowo czynnych do wody, aby mogła ona zwilżać powierzchnię ciała stałego. Niektórzy badacze sugerują, że ciecz, której wartość napięcia powierzchniowego jest równa lub niższa od napięcia ciała stałego powinna zwilżać to ciało stałe [6-10]. Oznacza to, że obniżenie napięcia powierzchniowego wody do wartości napięcia powierzchniowego ciała stałego poprzez dodatek do niej związku powierzchniowo czynnego spełnia warunek spontanicznego rozplywania się wodnych roztworów tego typu związków po powierzchni ciała stałego. Z drugiej strony, zgodnie z termodynamiką taki warunek jest spełniony, jeśli napięcie międzyfazowe ciało stałe-roztwór jest równe zero, podczas gdy wartości napięcia powierzchniowego roztworu i ciała stałego są takie same [1,11]. Takie napięcie powierzchniowe roztworu lub cieczy zostało przez Zismana nazwane krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania [4]. Jednakże, jak wynika z danych literaturowych [10,12-23], w przypadku wodnych roztworów surfaktantów krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania ciała stałego jest nieco wyższe lub znacznie niższe niż jego napięcie powierzchniowe i w wielu przypadkach zależy ono od rodzaju surfaktantu dodanego do wody. Takie zachowanie się wodnych roztworów surfaktantów w procesie zwilżania spowodowane jest z jednej strony zmianą napięcia międzyfazowego ciało stałe-roztwór, które silnie zależy od orientacji cząsteczek surfaktantów w warstwie powierzchniowej na granicy faz ciało stałe-roztwór. W wielu przypadkach orientacja ta różni się od tej na granicy faz roztwór-powietrze, dlatego też napięcie międzyfazowe ciało stałe-roztwór może zmieniać się w innym kierunku niż napięcie powierzchniowe wody. Z drugiej strony, proces ten jest spowodowany zmianą napięcia powierzchniowego ciała stałego w funkcji stężenia związków powierzchniowo czynnych. W literaturze znajduje się wiele opinii dotyczących tego procesu [10,12-23]. Obecność pojedynczego surfaktantu w wodzie nie zawsze powoduje spontaniczne zwilżanie ciała stałego, dlatego też bardzo często stosuje się mieszaniny surfaktantów [1]. Z tego powodu w gospodarstwie domowym, technologii czy przemyśle stosuje się preparaty

będące mieszaniną różnego typu surfaktantów. W tego typu preparatach mieszane są różne rodzaje surfaktantów w celu zoptymalizowania różnych aspektów ich działania i otrzymania produktów o odpowiedniej formie, elastyczności czy składzie. Oddziaływania surfaktantów w roztworach mieszanych są bardzo skomplikowane, stąd zrozumienie tych oddziaływań w procesie mieszania surfaktantów w roztworze i na granicach faz ma nadrzędne znaczenie. Bardzo ważne jest także porównanie zachowania się surfaktantów w mieszaninie w odniesieniu do pojedynczych składników mieszaniny w celu analizy wpływu grup hydrofilowych i długości łańcuchów hydrofobowych na proces mieszania.

W danym środowisku mieszaniny surfaktantów są często bardziej efektywne niż pojedyncze związki a efekt ten nazywany jest synergetyzmem [1,24-26]. Synergetyzm związany jest z procesem nieidealnego mieszania w powstałych agregatach surfaktantów, a w efekcie z krytycznym stężeniem micelizacji (CMC) i napięciem międzyfazowym, które są znacznie niższe niż mogłoby to wynikać z właściwości pojedynczych, nie zmieszanych surfaktantów. Niestety dostępne w literaturze rozważania dotyczące efektu synergetycznego w większości związane są z dwuskładnikowymi mieszaninami surfaktantów. Dodatkowo, podstawy synergetyzmu w układach dwuskładnikowych nie zostały jak dotąd dostatecznie wyjaśnione i często efekt ten jest rozważany w oparciu o teorie roztworów nieidealnych np. przybliżoną teorię roztworów rzeczywistych („regular solution aproximation”) [27-30], zwłaszcza za pomocą parametru oddziaływań międzycząsteczkowych, β .

W badaniach dotyczących synergetyzmu szczególnie właściwości agregacyjne wodnych roztworów mieszanin surfaktantów, w odniesieniu do pojedynczych składników tych mieszanin, były obszernie rozważane a teorie Clinta [31], Rosena [1,32], Rubingha [33], Motomury [34,35], Georgieva [36], Maedy [37] i Blankschtein [28,29] stosowane do określenia oddziaływań pomiędzy składnikami micel, i chociaż wiele aspektów procesu micelizacji zostało wyjaśnionych istnieją pewne kluczowe obszary, które nie zostały odpowiednio uwzględnione.

Większość prowadzonych badań eksperymentalnych i rozważań teoretycznych dotyczących mieszanin surfaktantów skupia się na dwuskładnikowych mieszaninach surfaktantów węglowodorowych, podczas gdy w praktyce stosuje się także ich trójskładnikowe i inne złożone, wieloskładnikowe mieszaniny. Płynne detergenty np. zwykle zawierają syntetyczne surfaktanty anionowe, niejonowe i naturalne mydła [38]. W porównaniu do dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów właściwości mieszanin trójskładnikowych są mniej poznane, zwłaszcza w świetle wzajemnych oddziaływań poszczególnych składników. W większości przypadków badania właściwości mieszanin

trójskładnikowych dotyczą przewidywania ich krytycznego stężenia micelizacji [39,40]. Z drugiej strony, surfaktanty posiadające łańcuchy węglowodorowe, jako części hydrofobowe ich cząsteczek, oraz ich mieszaniny w temperaturze 293K redukują napięcie powierzchniowe wody maksymalnie do wartości będącej w zakresie 27-29 mN/m, a wartość ta jest za wysoka, aby wystąpiło całkowite rozpyływanie się wodnych roztworów tych surfaktantów po powierzchni hydrofobowych, niskoenergetycznych polimerów [1]. Zastąpienie atomów wodoru w łańcuchu hydrofobowym atomami fluoru powoduje drastyczne zmiany właściwości surfaktantu [41-43] takie jak np. bardzo niskie napięcie powierzchniowe, wysoka płynność, niska stała dielektryczna, wysoka prężność pary, duża ściśliwość i rozpuszczalność gazów. Surfaktanty fluorowęglowe wykazują także znacznie większą aktywność powierzchniową niż ich węglowodorowe odpowiedniki [41-45].

W ciągu ostatnich lat, pomimo wysokiej ceny, surfaktanty fluorowęglowe ze względu na swoje doskonałe właściwości mają coraz większe zastosowanie. Są one wykorzystywane, jako np. podkłady do farb i lakierów; powłoki ochronne tkanin, wyrobów skórzanых, tapicerek i dywanów; pasty do podłóg; kleje; środki antystatyczne i przeciwmgielne; środki czyszczące; piany i proszki gaśnicze. Bardzo obiecujące są także ich zastosowania medyczne, np. układy emulsyjne w obecności surfaktantów fluorowęglowych ze względu na ich wysoką biokompatybilność i nietoksyczność uważane są jako narzędzie transportu tlenu do komórek (tzw. „blood substitutes”) [41-43,46-48]. Uważa się także, że leki na bazie surfaktantów fluorowęglowych zawierające ich micelle, dendrymery, pęcherzyki, mikropęcherzyki i inne uporządkowane struktury mogą być pomocne w transporcie biopolimerów takich, jak: peptydy, proteiny i plazmidy [46,47]. Najnowsze zastosowania surfaktantów fluorowęglowych to m.in. samoczyszczące powierzchnie oleofobowe [49] i ogniwa słoneczne [50,51]. Wiele z zastosowań surfaktantów fluorowęglowych opiera się na ich właściwościach zwilżających. Takim przykładem jest tzw. „aqueous film-forming foams, AFFF” stosowany do gaszenia pożarów paliw płynnych i rozpuszczalników. Istotną cechą AFFF jest jego zdolność do rozpyływania się i tworzenia wodnego filmu na powierzchni ciekłego węglowodoru i w ten sposób zmniejszenia dostępu tlenu do ognia, a także zmniejszenia parowania węglowodoru [42,52]. Dobre właściwości zwilżające są także istotne przy zastosowaniu surfaktantów fluorowęglowych w produkcji farb i powłok ochronnych. Niemniej jednak nie zawsze surfaktanty fluorowęglowe posiadają dobre właściwości zwilżające. Zależnie od ich struktury i układów, w których są stosowane, albo ułatwiają albo utrudniają zwilżanie [41,42] np. wodne roztwory surfaktantów fluorowęglowych nie zwilżają powszechnie stosowanych powierzchni hydrofobowych takich, jak polietylen i polipropylen

[42]. Oznacza to, że właściwości zwilżające surfaktantów fluorowęglowych silnie zależą od rodzaju ciała stałego. Dotychczas nie przeprowadzono jednak szczegółowych badań w aspekcie napięcia powierzchniowego ciał stałych i wkładu różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w wartość tego napięcia wynikających z obecności różnych grup powierzchniowych na ciele stałym. Tadros [53] badał np. proces zwilżania liści pszenicy za pomocą surfaktantów fluorowęglowych, węglowodorowych i ich mieszanin. Stwierdził on, że surfaktanty fluorowęglowe są lepszymi środkami zwilżającymi badanych liści niż surfaktanty węglowodorowe, jednakże współczynniki retencji surfaktantów fluorowęglowych są znacznie niższe niż węglowodorowych. Aby otrzymać zadawalające właściwości zwilżające i odpowiednią retencję, jako kompromis Tadros zaproponował zastosowanie mieszaniny surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych [53].

Wodne roztwory mieszanin surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych mogą redukować, zarówno napięcie międzyfazowe woda-węglowodór, jak i woda- np. fluoroalkan i stąd też budzą szerokie zainteresowanie. Większość danych literaturowych na temat mieszania cząsteczek surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych dotyczy głównie mieszanin surfaktantów jonowych lub jonowego z niejonowym [24,54,55], jednakże w niektórych przypadkach można odnaleźć sprzeczne wyniki, np. dla grupy surfaktantów polioksyetylenowych [56,57]. Należy podkreślić, że jak dotychczas szczególną uwagę poświęcano jedynie roztworom dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów węglowodorowych i fluorowęglowych wskazując na nieidealne mieszanie tych surfaktantów w procesie micelizacji [54,57], a ostatnio także na proces tzw. segregacji micel w tych roztworach [58,59]. Zasugerowano, że oddziaływania pomiędzy częściami węglowodorowymi i fluorowęglowymi surfaktantów są słabsze niż pomiędzy częściami tego samego rodzaju [60].

W praktyce bardzo często stosowane są niejonowe surfaktanty fluorowęglowe, a pomimo to prowadzone badania dotyczą głównie właściwości jonowych surfaktantów fluorowęglowych. W grupie surfaktantów niejonowych bardzo znanymi są Zonyl FSN-100 (FSN100) i Zonyl FSO-100 (FSO100). Są to dostępne w handlu surfaktanty, których łańcuchy polioksyetylenowe stanowią ich część hydrofilową, a łańcuchy fluorowęglowe część hydrofobową [42]. W roku 2007 stwierdzono, że pokryte tymi surfaktantami nanocząstki złota (tzw. AuNPs) mogą być stosowane, jako specyficzne sensory cysteiny i homocysteiny, ponieważ cząsteczki tych surfaktantów fluorowęglowych przylegające do powierzchni AuNPs mogą być łatwo zastąpione przez tiole za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych Au-S [61]. Wykazano także, że elektroda platynowa modyfikowana FSO100

może posłużyć do jednoczesnego oznaczania kwasu askorbinowego i moczowego w próbkach moczu [62], a modyfikowana FSN100 elektroda złota może być pomocna przy analizie próbek DNA [63,64].

Praktyczne zastosowania surfaktantów fluorowęglowych, takich jak FSN100 i FSO100, w wielu przypadkach nie są oparte na badaniach podstawowych związanych z ich zachowaniem się oraz ich mieszanin na różnych granicach faz i w fazie objętościowej, stąd też w literaturze trudno jest znaleźć wyczerpujące badania dotyczące właściwości adsorpcyjnych i agregacyjnych tego typu surfaktantów. Rosen [1] np. zasugerował, że fluorowanie grupy hydrofobowej cząsteczki surfaktantu wpływa tylko w niewielkim stopniu na efektywność procesu adsorpcji surfaktantu na granicy faz roztwór-powietrze, w przeciwieństwie do dużego wpływu fluorowania na redukcję napięcia powierzchniowego wody. Także proces zwilżania polimerowych ciał stałych, np. PTFE i PMMA, przez wodne roztwory surfaktantów fluorowęglowych nie został jak dotąd całkowicie wyjaśniony i trudno jest znaleźć zależność pomiędzy stężeniem tych surfaktantów w warstwie powierzchniowej na granicy faz roztwór-powietrze i polimer-roztwór w stanie równowagi termodynamicznej oraz pracą adhezji roztworów do powierzchni polimerów lub pracą kohezji, która wpływa na proces zwilżania tych polimerów [4,6,7]. Pomimo szerokiego zastosowania surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin z surfaktantami węglowodorowymi wynikającego z ich specyficznych właściwości, właściwości te nie zostały jak dotąd wyjaśnione na podstawie szczegółowej analizy zjawisk międzyfazowych na granicy faz ciało stałe-ciecz i ciecz-powietrze. Z tego powodu głównym celem badań, które są tematem przedstawionej rozprawy habilitacyjnej, opartej na 19 artykułach naukowych [H1-H19], było określenie zdolności adsorpcyjnej wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin z surfaktantami węglowodorowymi oraz właściwości utworzonych warstw adsorpcyjnych na granicy faz roztwór-powietrze i polimer-roztwór w temperaturze 293K w aspekcie procesu zwilżania polimerów przez te roztwory, który zależy od pracy adhezji roztworów do powierzchni polimerów i pracy kohezji. Właściwości te zostały także porównane z właściwościami wodnych roztworów surfaktantów węglowodorowych i ich mieszanin. Cel przedstawionych badań został zrealizowany przy użyciu wybranych niejonowych surfaktantów fluorowęglowych, Zonyl FSN-100 (FSN100) i Zonyl FSO-100 (FSO100), klasycznych surfaktantów niejonowych tzn. glikoli p-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)-fenylopolioksyetylenowych: Triton X-100 (TX100), Triton X-165 (TX165) i Triton X-114 (TX114) i surfaktantu kationowego, bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB), a także modelowych polimerowych ciał stałych, PTFE i PMMA. Z przedstawionych

surfaktantów w odpowiedni i różny sposób zostały przygotowane ich mieszaniny, w szczególności biorąc pod uwagę właściwości ich dwuskładnikowych mieszanin, w celu określenia wpływu stężenia wodnego roztworu trzeciego surfaktantu, zwłaszcza fluorowęglowego, na różne własności mieszanin dwuskładnikowych, dla których istniał efekt synergetyczny potwierdzony za pomocą wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych [65,66].

Adsorpcja na granicy faz roztwór-powietrze

Proces zwilżania w układzie ciało stałe-kropla roztworu-powietrze zależy od adsorpcji surfaktantów i/lub ich mieszaniny na granicy faz ciało stałe-powietrze, roztwór-powietrze i ciało stałe-roztwór, a także od właściwości objętościowych surfaktantów. Właściwości adsorpcyjne surfaktantów zależą od pracy przeniesienia ich grup hydrofilowych i hydrofobowych z fazy objętościowej do warstwy powierzchniowej [67]; oczywiście praca przeniesienia grup hydrofobowych jest dodatnia, a hydrofilowych ujemna, jeśli podczas przeniesienia zachodzi proces dehydratacji. Z drugiej strony, tendencja surfaktantów do tworzenia micel zależy od pracy wynikającej z oddziaływań hydrofobowych pomiędzy łańcuchami hydrofobowymi poprzez fazę wodną, która jest dodatnia i tej pomiędzy łańcuchami hydrofilowymi, która jest ujemna. Sugerowano, że proces adsorpcji i micelizacji surfaktantów jest bezpośrednio związany z napięciem międzyfazowym woda-*n*-alkan lub woda-fluoroalkan i napięciem powierzchniowym alkanu lub fluoroalkanu, którego rodnik stanowi część hydrofobową surfaktantu, jak również powierzchni kontaktu tych grup z wodą [68,69]. Oczywiście procesy te zależą także od napięcia międzyfazowego grupa hydrofilowa-woda, które z kolei jest związane z hydratacją lub dehydratacją grup hydrofilowych [68]. Jeśli tak, wtedy różnica w tendencji do adsorpcji i micelizacji pomiędzy Tritonami zależy od wielkości ich grupy hydrofilowej i ilości grup oksyetylenowych [70,71]. W przypadku wodnych roztworów FSN100 i FSO100 ich tendencja do adsorpcji i tworzenia micel powinna być większa od tej dla Tritonów z powodu większej różnicy pomiędzy napięciem międzyfazowym woda-fluoroalkan i napięciem powierzchniowym fluoroalkanu, którego rodnik stanowi grupę hydrofobową oraz większej powierzchni kontaktu grup $-CF_2-$ w porównaniu do grup $-CH_2-$ [68,69].

Miarą tendencji surfaktantów do adsorpcji na granicach faz jest między innymi standardowa swobodna energia adsorpcji Gibbsa, (ΔG_{ads}^0) [1,11]. Zakładając, że cząsteczki FSN100 i FSO100 nie ulegają dehydratacji podczas ich przeniesienia z fazy objętościowej do

granicy faz i biorąc pod uwagę wartości napięcia powierzchniowego odpowiedniego fluoroalkanu [68], wynikającego ze średniej liczby grup $-\text{CF}_2-$ w cząsteczce, zostały obliczone wartości ΔG_{ads}^0 i w temperaturze 293K wynoszą one odpowiednio -46,17 i -43,24 kJ/mol dla FSN100 i FSO100 [H1]. Wartości te są bliskie obliczonym za pomocą zmodyfikowanego przez de Boera równania Langmuira dla stężeń odpowiadających nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze [1,11,72] i obliczonym z równania Gamboa i Olea [73], ale są znacznie niższe od obliczonych z równania Aronsona i Rosena [74] (-9,60 i -8,31 kJ/mol) przy stężeniu FSN100 i FSO100 w roztworze równym $1 \times 10^{-5} \text{M}$. Z drugiej strony, obliczone dla surfaktantów fluorowęglowych wartości ΔG_{ads}^0 są nieco niższe od tych dla niejonowych surfaktantów węglowodorowych: TX100, TX165 i TX114 [70]. Oznacza to, że w przypadku badanych surfaktantów fluorowęglowych nie zachodzi dehydratacja grup oksyetylenowych, a niewielkie różnice pomiędzy standardową swobodną energią adsorpcji Gibbsa dla Tritonów i surfaktantów fluorowęglowych FSN100, FSO100 wynikają prawdopodobnie z większej powierzchni kontaktu cząsteczek wody z grupami hydrofobowymi w cząsteczkach surfaktantów fluorowęglowych, a także że skuteczność FSN100 i FSO100 w redukcji napięcia powierzchniowego wody, której miarą są wartości ΔG_{ads}^0 , jest większa, podobnie jak efektywność tego procesu, co zostało potwierdzone za pomocą wartości maksymalnego nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa [H2] obliczonego z równania izotermi Gibbsa [11].

Ponieważ redukcja napięcia powierzchniowego wody jest związana raczej z aktywnością, niż ze stężeniem surfaktantu w monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze, dlatego też dla badanych surfaktantów zostały obliczone wartości aktywności z równania Sprowa i Prausnitza [75] biorąc pod uwagę jej symetryczną definicję. Okazało się, że obliczone w ten sposób wartości aktywności FSN100 i FSO100 zmieniają się nawet powyżej stężenia, przy którym tworzy się nasycona monowarstwa surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze. Z drugiej strony, jeśli obliczone w przedstawiony sposób wartości aktywności są wiarygodne, wtedy wyznaczone na podstawie tych wartości i równania Chataraja i wsp. [76] wartości minimalnego napięcia powierzchniowego, jakie może zostać osiągnięte przez wodny roztwór danego surfaktantu, nazywane „napięciem powierzchniowym surfaktantu”, γ_s , powinny być stałe w całym zakresie stężenia badanych surfaktantów. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wartości γ_s są stałe tylko w bardzo małym zakresie stężenia FSN100 i FSO100 ($1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-7} \text{M}$), w którym nie ma

oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów w warstwie powierzchniowej, a średnia wartość γ_s wynosi 31,9 mN/m [H1]. Interesującym jest, że wartość ta jest praktycznie równa wartości γ_s jonowych i niejonowych surfaktantów węglowodorowych poniżej stężenia, w którym tworzy się ich nasycona monowarstwa adsorpcyjna na granicy faz roztwór-powietrze [70]. Ta wartość „napięcia powierzchniowego surfaktantów” wskazuje, że jeśli w warstwie powierzchniowej surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze nie istnieją oddziaływania pomiędzy ich cząsteczkami, wtedy napięcie powierzchniowe wody nie może być zredukowane o wartość większą niż 40,9 mN/m (72,8 mN/m-31,9 mN/m). Z drugiej strony, napięcie powierzchniowe wodnych roztworów FSN100 i FSO100, γ_{LV} , przy ich stężeniu $C = 1 \times 10^{-3} \text{M}$ jest znacznie niższe niż napięcie powierzchniowe odpowiedniego fluoroalkanu, stanowiącego grupę hydrofobową badanych surfaktantów (9,89 i 11,91 mN/m) [68], jeśli zostanie wzięta pod uwagę średnia liczba grup $-\text{CF}_2-$ w łańcuchu. Oznacza to, że w całym zakresie stężenia badanych surfaktantów powierzchnia molowa surfaktantu na granicy faz roztwór-powietrze nie jest stała, jak sugerował Fainerman i wsp. [77], zależy od orientacji cząsteczek surfaktantu na granicy faz roztwór-powietrze i możliwości ich występowania w tej monowarstwie w formie monomerycznej lub zaagregowanej. W takim przypadku wartość powierzchni molowej surfaktantu na granicy faz roztwór-powietrze będzie mieściła się pomiędzy wartościami wynikającymi z równoległej i prostopadłej orientacji cząsteczek surfaktantu na tej granicy faz. Powierzchnia molowa surfaktantów może być również związana z hydratacją ich cząsteczek na granicy faz roztwór-powietrze. Stąd też pojawia się problem, czy aktywność wody w warstwie powierzchniowej dotyczy wody związanej i/lub niezwiązanej z cząsteczkami surfaktantu. W literaturze znajdują się informacje, że każda grupa oksyetylenowa (EO) może być związana z dwiema cząsteczkami wody [78] lub większość cząsteczek wody jest mechanicznie uwięziona przez łańcuchy polioksyetylenowe surfaktantów niejonowych i na jedną grupę oksyetylenową przypada od 5,2 do 10,5 cząsteczek wody [79,80]. Zauważono także, że grupy EO zhydratyzowane są poprzez tworzenie się słabych wiązań pomiędzy cząsteczkami wody a tą grupą oraz że występuje stopniowa zmiana stopnia hydratacji grup oksyetylenowych wzdłuż łańcucha hydrofilowego [81,82]. W wyniku zmiany wiązania cząsteczek wody z cząsteczkami surfaktantu występuje także zmiana oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantu i wody w warstwie powierzchniowej. Ilość cząsteczek wody związanych z grupą hydrofilową surfaktantu może oczywiście odgrywać istotną rolę w oddziaływaniach pomiędzy grupami hydrofilowymi surfaktantów w ich mieszaninie. Teorie dotyczące składu mieszanej

monowarstwy adsorpcyjnej surfaktantów, np. teoria Rosena [1] czy Motomury i wsp. [34,35], nie biorą jednakże pod uwagę zawartości wody w tej warstwie, a jedynie względny skład surfaktantów w mieszaninie. W przypadku dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów przeprowadzone badania wykazały, że obliczony na podstawie równań Rosena [1] i Motomury i wsp. [34,35] skład mieszanej monowarstwy adsorpcyjnej jest różny od tego w fazie objętościowej [H2,65,66,83,84]. Także w przypadku dwuskładnikowych mieszanin zawierających FSN100 i FSO100 ułamek molowy surfaktantów węglowodorowych w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze jest znacznie niższy od tego w fazie objętościowej, a w dodatku dla dwuskładnikowej mieszaniny TX165+FSN100, przy ułamku molowym TX165 w fazie objętościowej, α , równym 0,2, ułamek molowy TX165 w mieszanej monowarstwie jest równy zero [H2]. Z uwagi na fakt, że wspomniane powyżej dwa podejścia dotyczące składu mieszanej monowarstwy nie umożliwiają porównania stężenia każdego surfaktantu w mieszanej monowarstwie z ich niezależną tendencją do adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze, do wyznaczenia stężenia surfaktantu w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej zostały zastosowane wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego danego surfaktantu obliczone z równania izoterm adsorpcji Gibbsa przy stałym stężeniu pozostałych surfaktantów [H3]. Przeprowadzone w ten sposób obliczenia wykazały, że np. dla mieszaniny TX100 i CTAB [H3] przy jej stężeniu w fazie objętościowej bliskiemu nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze [65] CTAB ma większy wpływ na adsorpcję TX100, niż TX100 na CTAB. W zakresie stężenia odpowiadającego nasyconej mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej średnia powierzchnia zajmowana przez cząsteczki CTAB i TX100 jest mniejsza, niż w przypadku pojedynczych surfaktantów, a nadmiarowe stężenie powierzchniowe poszczególnych surfaktantów nie jest stałe. Także w tym samym zakresie stężenia mieszaniny w fazie objętościowej CTAB znacznie zmniejsza adsorpcję TX100, a przy stężeniu bliskim i większym niż CMC mieszaniny CTAB+TX100, stosunek cząsteczek CTAB do TX100 w mieszanej monowarstwie jest równy 1:1. Z rozważań dotyczących względnego składu mieszaniny CTAB i TX100 w warstwie powierzchniowej wynika, że zależy on nie tylko od składu tej mieszaniny w fazie objętościowej, ale także od całkowitego stężenia mieszaniny surfaktantów. Wniosek ten był podstawą m.in. do przygotowania trójskładnikowych mieszanin TX100, TX165 i FSN100, a następnie zbadania zachowania się tych surfaktantów w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze [H4]. Z obliczeń ułamka molowego danego surfaktantu w mieszanej trójskładnikowej monowarstwie powierzchniowej na granicy faz roztwór-powietrze złożonej z TX100, TX165 i FSN100 [H4],

o ułamku molowym TX100, TX165 i FSN100 w fazie objętościowej, α , równym odpowiednio 0,3; 0,2 i 0,5, tak aby stosunek surfaktantów węglowodorowych do fluorowęglowego był równy 1:1, wynika, że wartości tych ułamków na tej granicy faz obliczone na podstawie wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego są także różne od tych w fazie objętościowej. Porównanie ułamka molowego poszczególnych surfaktantów w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej do tego w fazie objętościowej nie pozwala jednak określić rzeczywistego udziału danego surfaktantu w mieszanej monowarstwie. Dlatego też został obliczony ułamek molowy każdego surfaktantu w hipotetycznej mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze, $X^{S,T}$, przy założeniu, że jego nadmiarowe stężenie powierzchniowe odpowiada temu dla „czystego” roztworu przy takim samym jego stężeniu w fazie objętościowej, jak w mieszaninie surfaktantów – oznacza to, że każdy surfaktant adsorbuje się na granicy faz niezależnie od obecności innych surfaktantów w roztworze wodnym [H4]. Następnie został obliczony stosunek ułamka molowego danego surfaktantu w rzeczywistej mieszanej monowarstwie do ułamka hipotetycznego. Interesującym jest, że stosunek ułamka molowego TX100, TX165 i FSN100 w mieszanej monowarstwie obliczony bez uwzględniania zawartości wody, X^S , do odpowiedniej wartości $X^{S,T}$ wynosi odpowiednio 0,716; 0,212 i 1,476 dla stężenia mieszaniny $C = 1 \times 10^{-5} \text{M}$ i 0,485; 0,198 i 1,712 dla $C = 2 \times 10^{-5} \text{M}$. Oznacza to, że obecność surfaktantu fluorowęglowego w mieszaninie zmniejsza zawartość węglowodorowych TX100 i TX165 na granicy faz roztwór-powietrze, a to zależy od stężenia trójskładnikowej mieszaniny w fazie objętościowej przy tym samym jej składzie. Zmniejszenie adsorpcji zależy od liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu, co oznacza, że adsorpcja TX165 w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze jest mniejsza niż TX100, w porównaniu do ich adsorpcji w monowarstwie hipotetycznej. Interesującym jest, że w przypadku trójskładnikowej mieszaniny surfaktantów węglowodorowych zawierającej TX100, TX165 i TX114 [H5] obniża się adsorpcja TX100 i TX165 na granicy faz roztwór-powietrze w porównaniu do hipotetycznej mieszanej monowarstwy. Tylko w przypadku TX114 stosunek jego ułamka molowego w rzeczywistej mieszanej monowarstwie do ułamka w monowarstwie hipotetycznej jest większy od 1. Oznacza to, że posiadający najmniejszą liczbę grup oksyetylenowych niejonowy TX114 odgrywa w mieszaninie TX100, TX165 i TX114 taką samą rolę, jak FSN100 w mieszaninie TX100, TX165 i FSN100. Należy jednak podkreślić, że w przypadku trójskładnikowej mieszaniny zawierającej surfaktant

fluorowęglowy FSN100 maksymalne nadmiarowe stężenie powierzchniowe FSN100 na granicy faz roztwór-powietrze jest znacznie większe niż mieszaniny Tritonów [H1,66].

Znając wartości X^S możliwe było obliczenie współczynnika aktywności w mieszanej warstwie powierzchniowej, f^S , składającej się z TX100, TX165 i FSN100 [H4] na podstawie wyrażenia dla płaskiej warstwy powierzchniowej, analogicznego do prawa Raoult'a [76]. Korzystając z tej zależności nie jest możliwe obliczenie współczynnika aktywności wody, dlatego też współczynnik ten został obliczony z równania Sprowa i Prausnitza [75]. Z obliczeń tych wynika, że przy badanych stężeniach trójskładnikowej mieszaniny surfaktantów, $C = 1 \times 10^{-5}$ i $2 \times 10^{-5} \text{M}$, ułamek molowy wody na granicy faz roztwór-powietrze, X_w^S , jest równy około 0,5, a współczynniki aktywności wody wynoszą odpowiednio 1,523 i 1,352. Ilość surfaktantów węglowodorowych, TX100 i TX165, na tej granicy faz jest bardzo mała, ale wartości ich współczynników aktywności są większe od 1, co zgodnie z teorią Motomury i wsp. [34,35] wskazuje, że oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tych surfaktantów w badanej mieszaninie są znacznie mniejsze niż pomiędzy cząsteczkami pojedynczych surfaktantów. Także wartości nadmiarowej swobodnej energii Gibbsa procesu mieszania, g , [1] są większe od zera, co zgodnie z tym samym modelem sugeruje, że nie istnieje synergetyzm w procesie tworzenia mieszanej monowarstwy [H4]. Efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego wody może być także potwierdzony za pomocą wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych, β [1]. Aby w badanych układach obliczyć wartości parametru β w pierwszej kolejności wartości ułamka molowego surfaktantów w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze obliczone na podstawie równania izotermy adsorpcji Gibbsa muszą być przeliczone bez uwzględniania zawartości wody na tej granicy faz, ponieważ model Rosena [1] nie bierze pod uwagę rozpuszczalnika. Również dwuskładnikowa mieszanina surfaktantów musi być traktowana, jako jeden związek powierzchniowo czynny. Obliczone w ten sposób dla dwóch stężeń wartości parametru $\beta_{(12)-3}$ są znacznie ujemne (-20,537 i -18,460), co zgodnie z teorią Rosena [1] potwierdza efekt synergetyczny pomiędzy cząsteczkami FSN100 (3) i mieszaniną TX100 (1) i TX165 (2) w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej [H4]. Interesującym jest, że wartości nadmiarowej swobodnej energii Gibbsa procesu mieszania obliczone na podstawie wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych są ujemne. Przedstawione obliczenia wskazują więc, że przy dwóch badanych stężeniach mieszaniny TX100, TX165 i FSN100, jeśli w mieszanej monowarstwie

istnieją tylko oddziaływania pomiędzy cząsteczkami surfaktantów, wtedy oddziaływania te są synergetyczne, ale jeśli zachodzą one poprzez fazę wodną są antagonistyczne [H4], zatem hydratacja cząsteczek surfaktantów wpływa na istnienie efektu synergetycznego lub antagonistycznego w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej.

Występowanie efektu synergetycznego w redukcji napięcia powierzchniowego wody przez dwuskładnikowe mieszaniny surfaktantów było podstawą badań innych trójskładnikowych mieszanin zawierających surfaktanty fluorowęglowe i węglowodorowe [H6-H8]. Z przeprowadzonych obliczeń powierzchniowego ułamka molowego TX100 (X_1^S), TX165 (X_2^S) i FSN100/FSO100 (X_3^S) w następujących mieszaninach trójskładnikowych: TX100+TX165 (α TX100 = 0,8, γ_{LV} = 60 i 50 mN/m) +FSN100/FSO100 ($C = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-3}$ M) [H6] wynika, że we wszystkich badanych układach mieszana monowarstwa na granicy faz roztwór-powietrze jest wzbogacana w surfaktant fluorowęglowy, a ułamek molowy TX165 w tej monowarstwie jest najmniejszy w porównaniu do fazy objętościowej. Także we wszystkich przypadkach tendencja do adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych z trójskładnikowej mieszaniny TX100, TX165 i FSN100/FSO100 na granicy faz roztwór-powietrze jest w przybliżeniu 1,5 razy większa niż z roztworów pojedynczych surfaktantów. Tendencja do adsorpcji Tritonów z tych mieszanin jest mniejsza niż z ich pojedynczych roztworów, przy czym zmniejszenie tendencji do adsorpcji TX165 jest większe niż dla TX100. Zwiększenie tendencji do adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych z ich mieszanin z Tritonami na granicy faz roztwór-powietrze prawdopodobnie wynika m.in. z różnej struktury wody wokół cząsteczek surfaktantów, której ułamek molowy w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej jest większy niż 0,5. Oprócz faktu, że tendencja do adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych z mieszaniny z Tritonami jest większa niż z mieszaniny hipotetycznej, jeśli surfaktanty te adsorbowałyby się niezależnie, całkowite stężenie mieszaniny surfaktantów w mieszanej monowarstwie jest mniejsze niż w przypadku surfaktantów fluorowęglowych przy takim samym stężeniu w fazie objętościowej, jak całkowite stężenie mieszaniny trójskładnikowej. Widoczne jest to zwłaszcza, gdy zostanie porównane maksymalne nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa danej mieszaniny trójskładnikowej na granicy faz roztwór-powietrze, Γ_m^M , do maksymalnego nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa danego surfaktantu fluorowęglowego, Γ_m [H6].

Jeśli do dwuskładnikowej mieszaniny TX100+TX165 ($\alpha_{TX100} = 0,8, \gamma_{LV} = 60$ mN/m) [H7] dodany zostanie niejonowy surfaktant TX114, to wówczas jego ułamek molowy w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze obliczony z równania Rosena [1] jest mniejszy od tego w fazie objętościowej, ale współczynnik aktywności TX114 w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej przy jego stężeniu $C = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ jest bardzo wysoki. Z drugiej strony, ułamek molowy TX165 w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej jest znacznie większy od tego w fazie objętościowej, ale wartości współczynnika aktywności są najmniejsze. Także parametr oddziaływań międzycząsteczkowych $\beta_{(13)-2}$, odzwierciedlający oddziaływania TX165 (2) z dwuskładnikową mieszaniną TX100 (1)+TX114 (3), jest najbardziej ujemny co sugeruje, że oddziaływania pomiędzy TX165 i TX100+TX114 są największe. W celu sprawdzenia tej sugestii zostały obliczone “rzeczywiste” wartości ułamków molowych surfaktantów i wody w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze poprzez zastosowanie nie tylko nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa wyznaczonego z równania izotermi adsorpcji Gibbsa [11], ale także wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego obliczonego z równania Guggenheima-Adama [85]. Obliczenia te wykazały, że istnieją znaczne różnice pomiędzy wartościami ułamków molowych surfaktantów w monowarstwie adsorpcyjnej obliczonych z podejścia Rosena [1] i tymi obliczonymi na podstawie wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego, a ponadto iż przy badanych stężeniach mieszaniny na granicy faz roztwór-powietrze znajduje się najwięcej cząsteczek wody. Z jednej strony interesującym jest, że w badanym zakresie stężenia na granicy faz roztwór-powietrze nie ma cząsteczek TX165, jak wynika to z wartości ułamków molowych surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej obliczonych na podstawie nadmiarowego stężenia powierzchniowego wyznaczonego z równania Guggenheima-Adama [85], co jest sprzeczne z obliczeniami z równania Rosena [1]. Z drugiej strony, dodanie różnic pomiędzy ułamkami molowymi surfaktantów obliczonymi z równania Rosena [1] i tymi obliczonymi na podstawie równania Gibbsa oraz różnic pomiędzy tymi obliczonymi z równania Rosena [1] i Guggenheima-Adama [85] dla danego stężenia jest równe ułamkowi molowemu wody na granicy faz roztwór-powietrze obliczonemu na podstawie równań Gibbsa i Guggenheima-Adama [H7]. Jeśli więc ułamek molowy surfaktantu w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze jest obliczany przy tej samej wartości napięcia powierzchniowego wszystkich mieszanin, zgodnie z sugestią Rosena [1] dotyczącą mieszanin dwuskładnikowych, wtedy istnieją znaczne różnice pomiędzy wartościami ułamków

molowych w mieszanej monowarstwie obliczonymi z równania Rosena i obliczonymi na podstawie wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego surfaktantów na tej granicy faz [H7,H8], nawet wtedy, gdy zostanie zastosowane zmodyfikowane równanie Rosena uwzględniające powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę surfaktantów na granicy faz [H7]. Przeprowadzone badania i obliczenia wykazały, że można otrzymać porównywalne wartości ułamków molowych surfaktantów w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej, jeśli dla każdego roztworu pojedynczego surfaktantu wybrana zostanie wartość napięcia powierzchniowego przy tym samym stężeniu w fazie objętościowej, a następnie całkowite stężenie mieszanin dwu- i trójskładnikowych przy tej samej wartości napięcia powierzchniowego, jak w przypadku roztworów pojedynczych surfaktantów, co oznacza, że wartość napięcia powierzchniowego jest różna dla każdej mieszaniny trójskładnikowej [H5]. Należy więc podkreślić, że tylko obliczone w przedstawiony powyżej sposób wartości ułamków molowych w mieszanej trójskładnikowej monowarstwie adsorpcyjnej powinny być następnie zastosowane do wyznaczania np. wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych, β , i porównywane z wartościami ułamków molowych surfaktantów w tej monowarstwie obliczonymi na podstawie nadmiarowego stężenia powierzchniowego wyznaczonego z równań Gibbsa [11] i Guggenheima-Adama [85] bez uwzględniania zawartości wody na granicy faz roztwór-powietrze. Warto podkreślić również, że stosując wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego obliczone z równań Gibbsa i Guggenheima-Adama [85] dla TX100, TX165 i TX114 w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze utworzonej przez ich dwuskładnikowe mieszaniny oraz ułamki molowe surfaktantów w fazie objętościowej można przewidzieć ułamki molowe badanych niejonowych surfaktantów w mieszanej trójskładnikowej monowarstwie na granicy faz roztwór-powietrze [H7].

Przy obliczaniu nadmiarowego stężenia powierzchniowego surfaktantów jonowych, typu elektrolitu AB 1:1, należy pamiętać, że stosując w równaniu izotermy adsorpcji Gibbsa $2RT$ zakłada się, że jon powierzchniowo czynny i przeciwjon są niezależnymi składnikami roztworu oraz, że surfaktant jonowy jest całkowicie zdysocjowany w fazie objętościowej i warstwie powierzchniowej [1]. Równanie izotermy adsorpcji Gibbsa w takiej postaci nie jest jednak całkowicie uzasadnione termodynamicznie z trzech powodów: po pierwsze, pomiary przewodności wskazują, że nie zachodzi całkowita dysocjacja surfaktantów jonowych; po drugie, praca przeniesienia jonu powierzchniowo czynnego z fazy objętościowej do powierzchniowej nie jest równa pracy przeniesienia przeciwjonu; po trzecie, trudno jest założyć, że powierzchnia międzyfazowa zajmowana przez jon powierzchniowo czynny jest

taka sama, jak przez przeciwjon. Problem ten jest bardzo ważny, gdyż obliczone wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego tych surfaktantów są następnie stosowane do wyznaczenia np. wartości ΔG_{ads}^0 ze zmodyfikowanego równania Langmuira [72], w którym często jest również stosowane $2RT$. Jeśli w obliczeniach nadmiarowego stężenia powierzchniowego w równaniu Gibbsa zostanie zastosowane $2RT$, oznacza to, że ta wartość odpowiada nadmiarowemu stężeniu powierzchniowemu jonu powierzchniowo czynnego, dlatego też stała w równaniu izotermi Langmuira powinna wynosić $1RT$, ponieważ jest ona związana z pracą przeniesienia jonu powierzchniowo czynnego z fazy objętościowej do warstwy powierzchniowej na granicy faz roztwór-powietrze. Przeprowadzone obliczenia dla różnych rodzajów surfaktantów jonowych typu elektrolitu AB 1:1 udowodniły, że stosując w równaniu Langmuira dla tych surfaktantów $1RT$ zamiast $2RT$ otrzymuje się bardziej wiarygodne i uzasadnione wartości parametrów termodynamicznych [70]. Dodatkowo, takie same wartości ΔG_{ads}^0 można otrzymać także przy zastosowaniu odpowiednich założeń i za pomocą innych metod [70]. W przypadku dwuskładnikowej mieszaniny TX100+CTAB [H3], jeśli w zmodyfikowanym przez de Boera równaniu Langmuira [72] zostanie zastosowane $1RT$ zamiast $(1+\alpha)RT$ (α – ułamek molowy CTAB w fazie objętościowej), wtedy wykres zależności obliczonej standardowej swobodnej energii adsorpcji Gibbsa tej mieszaniny w funkcji jej składu w fazie objętościowej (α) posiada kształt podobny do krzywych $\gamma_{LV} = f(\alpha)$ i na tych krzywych występuje minimum przy $\alpha = 0,2$ odpowiadające największemu efektowi synergetycznemu potwierdzonemu za pomocą podejścia Rosena [1,10]. Również dla trójskładnikowych mieszanin TX100, TX114 i CTAB, zostało potwierdzone, że do obliczeń ΔG_{ads}^0 z równania Langmuira lub zmodyfikowanego przez de Boera równania Langmuira [72] powinna być stosowana wartość $1RT$ [H5]. Oznacza to, że stosowanie wartości $2RT$ w równaniu izotermi adsorpcji Gibbsa do obliczeń nadmiarowego stężenia powierzchniowego, a następnie standardowej swobodnej energii adsorpcji ze zmodyfikowanego równania Langmuira jest niepoprawne. Stosowanie $2RT$ jest uzasadnione tylko w przypadku obliczeń nadmiarowego stężenia powierzchniowego surfaktantów jonowych typu elektrolitu AB 1:1, a następnie zastosowania tych wartości w równaniu Joosa dla tego typu surfaktantów [86]. Wniosek ten został potwierdzony za pomocą obliczeń wartości napięcia powierzchniowego z tego równania dla wielu układów zawierających surfaktanty jonowe typu elektrolitu AB 1:1 [H5,65,84,87]. Obliczone z równania Joosa wartości napięcia powierzchniowego mieszanin zawierających CTAB i TX100, przy zastosowaniu $2RT$ dla CTAB, są bardziej wiarygodne, niż te obliczone za pomocą $1RT$ [H5].

Należy pamiętać, że dotychczas równanie Joosa było z powodzeniem stosowane do wyznaczania wartości napięcia powierzchniowego wodnych roztworów dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów [65,66,84,86,87] w zakresie całkowitego stężenia mieszaniny od 0 do tego odpowiadającego minimalnej wartości napięcia powierzchniowego wyznaczonej eksperymentalnie. Przeprowadzone badania oraz obliczenia nieoczekiwanie wykazały, że zmodyfikowane równanie Joosa [H5] można zastosować do opisu napięcia powierzchniowego trójskładnikowych mieszanin badanych surfaktantów w zakresie stężenia od 0 do minimalnej wartości γ_{LV} . Zmodyfikowane równanie Joosa zostało zastosowane m.in. do obliczeń napięcia powierzchniowego trójskładnikowych mieszanin CTAB, TX100 i TX114 o różnym składzie i stężeniu. Niewielkie odchylenia pomiędzy wyznaczonymi eksperymentalnie i obliczonymi teoretycznie z równania Joosa dla tych mieszanin wartościami γ_{LV} prawdopodobnie wynikają z silniejszych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami Tritonów i CTAB, niż pomiędzy TX100 i TX114, ponieważ z danych literaturowych wynika, że pomiędzy cząsteczkami CTAB i Tritonów występują nie tylko oddziaływania Lifshitz-van der Waalsa, ale także silne przyciągające oddziaływania elektrostatyczne jon-dipol pomiędzy ich częściami hydrofilowymi [88]. Dlatego też możliwe jest, że w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej tworzą się mieszane agregaty CTAB i Tritonów, a w następstwie tego minimalna molowa powierzchnia surfaktantów w tej mieszanej monowarstwie jest inna od tej utworzonej przez roztwory pojedynczych surfaktantów. Sugestia ta została potwierdzona poprzez obliczenia wartości γ_{LV} trójskładnikowych mieszanin surfaktantów ze zmodyfikowanego równania Joosa [86] przy założeniu, że molowa powierzchnia surfaktantów w mieszanej monowarstwie adsorpcyjnej jest inna od tej obliczonej z równania Joosa dla pojedynczych surfaktantów [H5].

Agregacja surfaktantów i ich mieszanin w roztworach wodnych

Tworzenie micel jest ważnym zjawiskiem, nie tylko z powodu jego pośredniego wpływu na redukcję napięcia powierzchniowego czy międzyfazowego, ale także ze względu na jego zastosowanie w procesach takich, jak np. mycie i solubilizacja. Micele są stabilnymi agregatami, a ich wielkość, kształt i ładunek może się zmieniać w obecności innych składników i/lub ze zmianą stężenia surfaktantu, temperatury itd. [1]. Pierwszym krokiem określenia zachowania się surfaktantów w środowisku wodnym jest wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji, CMC, surfaktantu. Przeprowadzone pomiary napięcia powierzchniowego, gęstości, lepkości, przewodności a także analiza widm emisyjnych pirenu

wykazały, że w temperaturze 293K w przypadku wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych, FSN100 i FSO100, istnieją dwa charakterystyczne punkty przegięcia na ich izotermach [H1], a stężenie pierwszego powinno się traktować jako CMC, natomiast drugie stężenie może dotyczyć transformacji micel, zmiany ich struktury oraz wynikać z faktu, że admicele zmieniają się w micle [89]. W literaturze to drugie stężenie nazywane jest „drugim CMC” [90,91]. Istnienie „drugiego CMC” może być także wynikiem polidispersyjności badanych surfaktantów fluorowęglowych, a zatem powyżej pierwszej wartości ich CMC tworzą się małe micle złożone z krótszych łańcuchów, a przy stężeniu równym i większym niż „drugie CMC” tworzą się znacznie większe micle. Możliwe jest także, że micle badanych surfaktantów fluorowęglowych zaczynają się tworzyć nie przy jednej wartości ich stężenia w fazie objętościowej, ale w zakresie stężenia pomiędzy pierwszym a drugim CMC. Sugestia ta dotycząca zakresu stężeń, w którym tworzą się agregaty micelarne, została potwierdzona także dla węglowodorowych surfaktantów niejonowych i jonowych [71], ale dla tych surfaktantów nie stwierdzono wyraźnego punktu przegięcia, który mógłby być traktowany, jako „drugie CMC”. Wartości pierwszego CMC badanych surfaktantów fluorowęglowych są znacznie niższe niż CMC Tritonów [H2,71], jednakże stosunek C_{20} , czyli stężenia surfaktantu, przy którym napięcie powierzchniowe wody obniża się o 20 mN/m, do tych wartości CMC jest znacznie większy dla Tritonów, niż dla FSN100 i FSO100. Oznacza to, że surfaktanty fluorowęglowe posiadają większą tendencję do tworzenia micel niż do adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze, w przeciwieństwie do Tritonów. Potwierdza to sugestię, że swobodna energia oddziaływań pomiędzy łańcuchami fluorowęglowymi poprzez fazę wodną jest większa niż pomiędzy węglowodorowymi, ponieważ powierzchnia kontaktu łańcuchów fluorowęglowych jest większa niż węglowodorowych [68]. Z tego powodu pierwsze CMC badanych surfaktantów fluorowęglowych jest niższe od węglowodorowych. Interesującym jest, że w przypadku badanych surfaktantów jonowych wartości ich CMC obliczone z równania Klevensa [92] są zbliżone do wartości CMC wyznaczonych eksperymentalnie, a stałe empiryczne tego równania można wyznaczyć na podstawie napięcia powierzchniowego „ogona” i „głowy” surfaktantu oraz oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy „głowami” surfaktantów w fazie wodnej, jeśli możliwe jest ustalenie powierzchni kontaktu „głowy” i „ogona” surfaktantu [71].

Rdzeń miceli składa się z łańcuchów węglowodorowych i/lub fluorowęglowych. Łańcuchy węglowodorowe są elastyczne i tworzą micle o rdzeniu cieczipodobnym. Łańcuchy fluorowęglowe są sztywne i mają większą objętość niż węglowodorowe, dlatego

też często tworzą małe i „otwarte” micelle tzn. woda może penetrować do ich wnętrza [41,42]. Z przeprowadzonych pomiarów wygaszania fluorescencji oraz obliczeń opartych na teorii Turro i Yekta [93] wynika, że dla FSN100 i FSO100 w zakresie ich stężenia pomiędzy wartościami pierwszego i drugiego CMC średnia liczba agregacji, N_{agg} , mieści się odpowiednio w zakresie 35 – 121 dla FSN100 i 20 – 70 dla FSO100 [H1]. Oznacza to, w przeciwieństwie do Tritonów, że wzrost stężenia badanych surfaktantów fluorowęglowych w roztworze powoduje wzrost wielkości ich micel. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że średnia wielkość agregatów FSN100 i FSO100 przy ich stężeniu zbliżonym do drugiego CMC jest bliska kuli o promieniu praktycznie równym długości cząsteczki danego surfaktantu, a także, że powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę agregatu FSN100 i FSO100 przy stężeniach odpowiadających wartości pierwszego i drugiego CMC jest znacznie większa niż powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze [H1]. Dlatego też można stwierdzić, że przy stężeniach odpowiadających nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze cząsteczki FSN100 i FSO100 są prostopadle zorientowane do tej granicy faz a ich grupy hydrofilowe nie są zwinięte, zaś na granicy faz micela-roztwór grupy hydrofilowe są pozwijane i są ułożone stycznie to tej granicy faz.

Wiadomym jest, że proces agregacji surfaktantów i ich adsorpcji na granicach faz związany jest ze zmniejszeniem swobodnej energii układu. Oczywiście zmiany swobodnej energii Gibbsa w większości przypadków są inne w wyniku micelizacji niż adsorpcji. Przeprowadzone badania wykazały, że tendencja do adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz roztwór-powietrze tylko niewiele różni się od tej dla Tritonów tzn. wartość standardowej swobodnej energii adsorpcji Gibbsa, ΔG_{ads}^0 , FSN100 i FSO100 [H1] wyznaczona ze zmodyfikowanego równania Langmuira [72] jest porównywalna do tej wyznaczonej w ten sam sposób dla Tritonów [70]. Standardowa swobodna energia micelizacji, ΔG_{mic}^0 , surfaktantów fluorowęglowych jest natomiast niższa od tej Tritonów [71]. Stosunek $\Delta G_{ads}^0 / \Delta G_{mic}^0$ dla badanych surfaktantów fluorowęglowych i Tritonów potwierdza wcześniejszy wniosek, że tendencja surfaktantów węglowodorowych do adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze jest większa niż fluorowęglowych, ponieważ standardowa swobodna energia micelizacji jest funkcją swobodnej energii oddziaływań cząsteczek surfaktantu poprzez fazę wodną. Otrzymane wartości $\Delta G_{ads}^0 / \Delta G_{mic}^0$ potwierdzają także, że oddziaływania pomiędzy łańcuchami fluorowęglowymi poprzez fazę wodną są większe niż pomiędzy

węglowodorowymi. Należy pamiętać, że surfaktanty fluorowęglowe wykazują dwie wartości CMC, czyli można obliczyć dwie wartości ΔG_{mic}^0 . Druga wartość ΔG_{mic}^0 może być związana z dodatkową zmianą swobodnej energii układu. Wartości standardowej swobodnej energii micelizacji obliczone dla drugiego CMC surfaktantów fluorowęglowych są wyższe od tych dla Tritonów, ale energia ta powinna być traktowana, jako wynikająca prawdopodobnie ze zmian wielkości, kształtu micel i ich struktury. Zgodnie z sugestią Tadrosa [94] należy również pamiętać, że łańcuch fluorowęglowy posiada większą zdolność do porządkowania struktury wody niż łańcuch węglowodorowy. Struktura wody wokół łańcuchów fluorowęglowych połączonej za pomocą silniejszych wiązań wodorowych, niż w przypadku łańcuchów węglowodorowych, powoduje, że proces micelizacji surfaktantów fluorowęglowych związany jest z większą zmianą struktury wody w układzie, niż w przypadku surfaktantów węglowodorowych, a tym samym większą zmianą swobodnej energii układu [42].

Do wszystkich obliczeń wartości ΔG_{mic}^0 , zarówno surfaktantów fluorowęglowych, jak i węglowodorowych, zastosowane zostały wartości CMC jako jego ułamek molowy, a nie stężenie molowe, jak sugerują niektórzy badacze [1,95,96]. Taki sam sposób obliczania ΔG_{mic}^0 zastosowano także dla trójskładnikowych mieszanin surfaktantów [H6], pamiętając, że w przypadku surfaktantów jonowych należy także wziąć pod uwagę stopień dysocjacji jonów powierzchniowo czynnych na granicy faz micela-roztwór, który zależy od rodzaju jonów powierzchniowo czynnych i przeciwnionów [71]. Prawdopodobnie z powodu nie zastosowania ułamka molowego CMC w badaniach dotyczących dwuskładnikowej mieszaniny surfaktantów jonowych [97] występują różnice pomiędzy wartościami ΔG_{mic}^0 obliczonymi za pomocą różnych podejść tzn. stosując tylko wartości CMC, podejście Maedy [37] oraz równania uwzględniającego ułamek molowy surfaktantu w mieszanej miceli i nadmiarową energię Gibbsa procesu mieszania.

Wartości ΔG_{mic}^0 trójskładnikowych mieszanin: TX100+TX165 (α TX100 = 0,8, γ_{LV} = 60 i 50 mN/m) + FSN100/FSO100 ($C = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-3}$ M), obliczone na podstawie ułamka molowego surfaktantu odpowiadającego wartości pierwszego CMC, wyznaczonego z izoterm napięcia powierzchniowego, są znacznie wyższe (-22,88; -22,60; -21,93; -22,00 kJ/mol) [H6] nie tylko od wartości ΔG_{mic}^0 pojedynczych surfaktantów FSN100 i FSO100 (-33,10 i -32,38 kJ/mol) [H1], ale także TX100 i TX165 (-29,62 i -28,10 kJ/mol) [71]. Jednocześnie najmniejsze wartości N_{agg} obliczone dla tych mieszanin trójskładnikowych są mniejsze od

wartości średniej liczby agregacji FSN100 i FSO100 [H1], ale kiedy stężenie surfaktantów węglowodorowych w mieszaninie jest większe, wtedy obliczone wartości N_{agg} są bliskie tym dla wodnych roztworów pojedynczych surfaktantów TX100 i TX165 [71]. Należy przypuszczać, że oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wody i grupami POE badanych surfaktantów niejonowych odgrywają kluczową rolę w upakowaniu hydrofilowego płaszcza w miceli, dlatego też dla badanych mieszanin trójskładnikowych, a także roztworów pojedynczych surfaktantów, FSN100, FSO100, TX100 oraz TX165, zostały wyznaczone wartości liczby hydratacji, n_h , na podstawie wartości współczynnika ściśliwości, κ_s , [H9] otrzymanych z pomiarów prędkości dźwięku i gęstości badanych roztworów oraz równania Newtona-Laplace'a [98]. Obniżenie wartości n_h wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu wskazuje na usunięcie części cząsteczek wody z warstwy hydratacyjnej, ale w przypadku surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin efekt ten jest bardziej widoczny, np. przy stężeniu pojedynczych surfaktantów równym $1 \times 10^{-3} \text{M}$, wartości n_h dla TX100 i TX165 wynoszą odpowiednio 26,22 i 37,46, a dla FSN100 i FSO100 13,80 i 6,69. Interesującym jest, że w przypadku wodnego roztworu FSO100 o stężeniu $C = 1 \times 10^{-2} \text{M}$ n_h jest bliskie zera. Także przy stężeniu w roztworze większym niż $1 \times 10^{-3} \text{M}$ wartości współczynnika ściśliwości, κ_s , surfaktantów fluorowęglowych są wyższe od tych dla surfaktantów węglowodorowych, w przeciwieństwie do wartości liczby hydratacji [H9]. Jest to zgodne z obliczeniami współczynników A i B Jones Dole'a [99,100], których wartości potwierdzają, że spośród badanych układów surfaktant fluorowęglowy FSO100 i jego mieszaniny są najsilniejszymi chaotropami (tzw. „structure-breakers”). Tak różne zachowanie się surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin w fazie objętościowej, jak i na granicy faz roztwór-powietrze, powinno wpływać także na zwilżalność polimerów.

Zwilżalność polimerów

Zwilżanie ciał stałych przez wodne roztwory związków powierzchniowo czynnych zależy od ich adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze, ciało stałe-roztwór i ciało stałe-powietrze. Warstwa adsorpcyjna utworzona na tych granicach faz drastycznie zmienia swobodną energię Gibbsa w układzie ciało stałe-ciecz-powietrze, a w wyniku tego następuje zmiana współczynnika rozplływania się wodnych roztworów surfaktantów po powierzchni ciała stałego. Współczynnik ten zależy od różnicy pomiędzy pracą adhezji roztworu do powierzchni ciała stałego i pracą kohezji roztworu. W celu wyjaśnienia procesu zwilżania ciał

stałych przez wodne roztwory różnego rodzaju związków powierzchniowo czynnych konieczna jest znajomość, nie tylko napięcia powierzchniowego wodnych roztworów, ale także napięcia powierzchniowego ciała stałego i międzyfazowego ciało stałe-roztwór oraz zmian tego napięcia pod wpływem zaadsorbowanego filmu związku powierzchniowo czynnego. Wiadomym jest, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy pracą adhezji i napięciem powierzchniowym ciała stałego i cieczy. Zmiany napięcia powierzchniowego ciał stałych pod wpływem utworzonego filmu surfaktantu nie zostały jak dotąd dostatecznie wyjaśnione w przypadku wieloskładnikowych mieszanin surfaktantów różnego typu. Aby wyjaśnić ten problem, jak wspomniano powyżej, do badań zostały wybrane dwa polimerowe ciała stałe, PTFE i PMMA.

Powierzchnie polimerów charakteryzują się wieloma specyficznymi właściwościami z powodu ich niskiego napięcia powierzchniowego. Spośród nich powierzchnia PTFE, która posiada zarówno właściwości hydrofobowe, jak i oleofobowe, jest szeroko stosowana, jako biomateriał, gdy wymagana jest tzw. „chemiczna obojętność”. PTFE traktowany jest jako hydrofobowe, niskoenergetyczne ciało stałe, którego napięcie powierzchniowe wynika z apolarnych oddziaływań międzycząsteczkowych, natomiast PMMA jako monopolarne ciało stałe, którego napięcie powierzchniowe wynika głównie z oddziaływań Lifshitz-van der Waalsa, ale które może oddziaływać z przyległym medium również poprzez oddziaływania kwasowo-zasadowe w ujęciu Lewisa [4,14].

PTFE

Przeprowadzone pomiary kąta zwilżania, θ , na powierzchni PTFE wykazały, że pomimo faktu, że FSN100 i FSO100 wykazują lepszą skuteczność i efektywność w redukcji napięcia powierzchniowego wody niż Tritony [H2], to w przeciwieństwie do Tritonów, są one słabymi środkami zwilżającymi w zakresie stężenia roztworów, w którym FSN100 i FSO100 występują w formie monomerycznej [H10]. Inne zachowanie się badanych surfaktantów fluorowęglowych w procesie zwilżania PTFE zostało wyjaśnione na podstawie zmian napięcia międzyfazowego PTFE-powietrze, γ_{SV} , PTFE-roztwór, γ_{SL} , i roztwór-powietrze, γ_{LV} , w funkcji ich stężenia oraz równania Younga [11] biorąc pod uwagę wartości γ_{SL} obliczone na podstawie dwóch głównych podejść do tego problemu [H11]. Pierwsze z tych podejść oparte jest na założeniu, że praca adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego spełnia regułę Berthelota [101] i jest funkcją składowych oraz parametrów napięcia powierzchniowego faz będących w kontakcie [4,102]. Drugie podejście zaproponowane przez

Neumanna i wsp. [103,104] także opiera się na regule Berthelota, lecz nieco zmodyfikowanej i wyraża zależność pomiędzy pracą adhezji oraz całkowitym napięciem powierzchniowym faz będących w kontakcie. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że dla badanych surfaktantów fluorowęglowych kształt izoterm napięcia międzyfazowego PTFE-roztwór obliczonego z równania Younga przy założeniu, że napięcie powierzchniowe PTFE, γ_{SV} , jest stałe i równe 20,24 mN/m [105], a także na podstawie wartości γ_{SV} wyznaczonych z równania Neumanna i wsp. jest zupełnie inny od tego dla układów zawierających surfaktanty węglowodorowe różnego typu [H12,H13], jak również kształtu izoterm napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów i kąta zwilżania na powierzchni PTFE [H10]. Różnice pomiędzy wartościami γ_{SL} obliczonymi dwoma wymienionymi sposobami zostały wyjaśnione na podstawie podejścia van Ossa i wsp. do napięcia międzyfazowego [67,106] i obliczeń składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego, γ_{LV}^{LW} . Ponieważ dla FSN100 i FSO100 na krzywych $\gamma_{LV}^{LW} - \log C$ istnieje minimum i wartości γ_{LV}^{LW} odpowiadające temu minimum są mniejsze niż napięcie powierzchniowe grup hydrofobowych tych surfaktantów, jeśli pod uwagę zostanie wzięta średnia liczba grup $-CF_2-$ w cząsteczce [68], sugeruje to, że napięcie powierzchniowe PTFE zmienia się w funkcji stężenia surfaktantu i/lub ciśnienie filmu nie jest równe zero oraz zależy od stężenia surfaktantu. Interesującym jest, że przy tym samym stężeniu, przy którym istnieje minimum na krzywych $\gamma_{LV}^{LW} - \log C$, na krzywych $\gamma_{SV} - \log C$ również istnieje minimum, jeśli wartości γ_{SV} zostały obliczone z równania Neumanna i wsp. [103,104], i te wartości γ_{SV} są bliskie γ_{LV}^{LW} dla danego stężenia w fazie objętościowej. Przy stężeniach zbliżonych do tych, przy których występują wspomniane minima, istnieje także punkt przegięcia na krzywych przedstawiających zależność napięcia adhezyjnego, $\gamma_{LV} \cos \theta$, od napięcia powierzchniowego [H10], a nachylenie krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ przy stężeniach odpowiadających nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze jest równe -0,5, w przeciwieństwie do Tritonów i innych surfaktantów węglowodorowych, dla których nachylenie krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ wynosi około -1 [H12]. Także dla wodnych roztworów badanych surfaktantów fluorowęglowych zależność $\cos \theta$ od $1/\gamma_{LV}$ nie jest liniowa w całym zakresie badanych stężeń, a w dodatku przy stężeniach tych roztworów odpowiadających nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze wartości $\cos \theta$ są praktycznie stałe. Jeżeli wartości $\cos \theta$ są stałe wraz ze wzrostem stężenia roztworu a wartości γ_{LV} maleją, zgodnie z równaniem

Younga [11] oznacza to, że wartości $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$ powinny rosnąć. Z zależności $\gamma_{LV} \cos \theta$ od γ_{LV} wynika, że w przypadku badanych surfaktantów fluorowęglowych wraz ze wzrostem ich stężenia w roztworze wartości $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$ wzrastają, ale nachylenie krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ przy stężeniach odpowiadających nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej jest równe -0,5. Dla stężeń wodnych roztworów FSN100 i FSO100 większych od wartości pierwszego CMC [H1] różnica pomiędzy napięciem powierzchniowym PTFE i napięciem międzyfazowym PTFE-roztwór znacznie wzrasta. Zgodnie z podejściem van Ossa i wsp. [67,102] niemożliwym jest wyjaśnienie tych różnic biorąc pod uwagę zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego PTFE pod wpływem oddziaływań badanych surfaktantów fluorowęglowych z powierzchnią PTFE. Pojawia się zatem sugestia, że w tych układach występuje składowa polarna napięcia powierzchniowego PTFE wynikająca z sorpcji cząsteczek FSN100 i FSO100 [107]. Sugestia ta została potwierdzona poprzez pomiary kąta zwilżania kropli wodnych roztworów FSN100 i FSO100 osadzonych na powierzchni PTFE w funkcji czasu. Okazało się, że w przypadku roztworów FSN100 oraz FSO100 o stężeniu mniejszym, niż to odpowiadające nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze zmiany wartości kąta zwilżania w funkcji czasu są niewielkie, ale przy stężeniach większych niż pierwsze CMC zmiany kąta zwilżania są duże, a nawet występuje całkowite rozplýwanie roztworów po powierzchni PTFE [H10]. Oznacza to, że właściwości powierzchni PTFE będącej w kontakcie z roztworami FSN100 i FSO100 o dużym i małym stężeniu są inne. W przeciwieństwie do układów zawierających Tritony [108] zmiany właściwości powierzchni PTFE pod wpływem FSN100 i FSO100 wynikają zatem nie tylko ze zmniejszenia wartości składowej polarnej napięcia powierzchniowego wodnych roztworów w funkcji ich stężenia, ale także składowej Lifshitz-van der Waalsa oraz napięcia powierzchniowego PTFE, zarówno wokół kropli osadzonej na powierzchni PTFE, jak i pod kroplą.

W przypadku wodnych roztworów FSN100 i FSO100 krzywe $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ można podzielić na dwie części i każda z tych części może być w przybliżeniu opisana funkcją liniową co pozwoliło na otrzymanie dwóch wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania, γ_C , PTFE przez wodny roztwór danego surfaktantu [H10]. Zaskakującym okazało się to, że dla wodnych roztworów tych surfaktantów o stężeniu odpowiadającym nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze wartości γ_{LV} dla $\cos \theta=1$ są bardzo małe, a nawet mniejsze od napięcia powierzchniowego fluoroalkanów stanowiących grupę hydrofobową badanych surfaktantów fluorowęglowych [68]. Takie wartości γ_C

również sugerują, że napięcie powierzchniowe PTFE maleje stopniowo wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu fluorowęglowego. Jeśli ze zmianą stężenia surfaktantu tworzy się „nowa” powierzchnia PTFE, tak więc niemożliwe staje się wyznaczenie rzeczywistej wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PTFE. Z drugiej jednak strony, ekstrapolacja drugiej części krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ przy stężeniu FSN100 i FSO100 odpowiadającemu nasyczonej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze oraz równych i wyższych niż wartość pierwszego CMC pozwala otrzymać wartości γ_C zbliżone do tych wyznaczonych dla układów zawierających surfaktanty węglowodorowe [H12,H13], jednakże nachylenie tych zależności jest większe niż -1 [H10]. Oznacza to, że zachowanie się surfaktantów fluorowęglowych w warstwie powierzchniowej na granicy faz PTFE-roztwór jest zupełnie inne, niż surfaktantów węglowodorowych i adsorpcja surfaktantów fluorowęglowych na tej granicy faz nie jest taka sama, jak na granicy faz roztwór-powietrze, podobnie jak struktura warstwy powierzchniowej. Zgodnie z równaniem Lucassen-Reynders [109] oznacza to, że nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa badanych surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz roztwór-powietrze, Γ_{LV} , jest różne od tego na granicy faz PTFE-roztwór, Γ_{SL} , przy założeniu, że nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa na granicy faz PTFE-powietrze, Γ_{SV} , w przybliżeniu równa się zero. Wniosek ten został potwierdzony na podstawie wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa obliczonych bezpośrednio z równania izotermy adsorpcji Gibbsa [H11].

Zmiany wartości γ_{LV}^{LW} i γ_C w przypadku badanych surfaktantów fluorowęglowych powinny także powodować zmiany pracy adhezji, W_A , ich wodnych roztworów do powierzchni PTFE. Wyznaczone z równania Younga-Dupre [4] izotermy pracy adhezji posiadają charakterystyczne minimum przy stężeniach mniejszych niż pierwsze CMC surfaktantów fluorowęglowych. Wyniki te są różne od tych otrzymanych dla Tritonów, dla których wartości W_A do powierzchni PTFE nie zależą od ich stężenia, a średnia wartość W_A wynosi 46,88 mJ/m² [108], a także sprzeczne z twierdzeniem Blake’a [10]. Różniczkując termodynamiczne wyrażenie na pracę adhezji cieczy do ciała stałego względem napięcia powierzchniowego cieczy Blake udowodnił, że dlaiskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych praca adhezji nie zależy od rodzaju związku powierzchniowo czynnego i jego stężenia. Należy podkreślić, że w przeprowadzonych badaniach otrzymane wartości W_A dla wodnych roztworów FSN100 i FSO100 [H10] zostały wyjaśnione przy założeniu

addytywności pracy adhezji, a dodatkowo wzrost wartości tej pracy przy stężeniach odpowiadających nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze został wyjaśniony na podstawie podejścia van Ossa [106].

Sugestia, że napięcie powierzchniowe PTFE zmienia się pod wpływem surfaktantu fluorowęglowego oddziaływującego z tą powierzchnią, i że różne rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych wpływają na to napięcie została potwierdzona na podstawie pomiarów kąta zwilżania wody, formamidu i diiodometanu na powierzchni PTFE pokrytej filmem FSN100 i FSO100 [H14], podejścia van Ossa i wsp. [106] oraz równania Younga [11]. Przeprowadzone pomiary oraz obliczenia wykazały, że napięcie powierzchniowe PTFE pokrytego filmem surfaktantu fluorowęglowego wynika nie tylko z oddziaływań Lifshitz-van der Waalsa, ale także kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa oraz, że wkład tych oddziaływań w napięcie powierzchniowe PTFE pokrytego filmem zależy od stężenia roztworu surfaktantu fluorowęglowego i czasu kontaktu roztworu z powierzchnią PTFE [H14]. Również w przypadku PTFE pokrytego filmem surfaktantu fluorowęglowego, ale utworzonym w czasie 1 minuty, istnieje minimum na krzywych $\gamma_{SV}^{LW} - \log C$ przy stężeniach bliskich pierwszemu CMC surfaktantów fluorowęglowych [H1] oraz minimum na krzywych przedstawiających zależność pracy adhezji badanych surfaktantów do powierzchni PTFE i γ_{LV}^{LW} od $\log C$ [H10]. Dodatkowe obliczenia wykazały również, że w przypadku PTFE możliwe jest przewidzenie zmian składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego PTFE oraz parametrów elektrono-donorowego i elektrono-akceptorowego tego napięcia pod wpływem zaadsorbowanego filmu FSN100 i FSO100 biorąc pod uwagę wartości napięcia powierzchniowego grup hydrofobowych i hydrofilowych FSN100 i FSO100 oraz znając ułamek powierzchni zajmowanej przez te grupy [H14]. Znając wartości γ_{LV} , γ_{SL} , γ_{SV} i θ możliwe jest oczywiście obliczenie parametru oddziaływań międzyfazowych, ϕ , na podstawie podejścia Girifalco i Gooda do napięcia międzyfazowego [8,110] i równania Younga. Ponieważ w przypadku badanych surfaktantów fluorowęglowych wartości ϕ obliczone przy założeniu, że napięcie powierzchniowe PTFE jest stałe, są mniejsze nie tylko od wartości tego parametru dla różnych surfaktantów węglowodorowych [H13], ale także *n*-alkanów i różnych rodzajów cieczy [H11,110-112], wykazano, że bardziej wiarygodne wartości tego parametru można wyznaczyć, jeśli obliczenia przeprowadza się osobno dla „głowy” i „ogona” surfaktantów fluorowęglowych, biorąc pod uwagę ułamek powierzchni kontaktu, jak również wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego PTFE pokrytego filmem FSN100 i FSO100 [H14]. Również obliczenia

napięcia powierzchniowego PTFE na podstawie podejścia Neumanna i wsp. [103,104], a następnie napięcia międzyfazowego PTFE-roztwór i parametru oddziaływań międzycząsteczkowych przez granicę faz potwierdzają, że nie można wykluczyć zmian napięcia powierzchniowego PTFE poza i pod kroplą pod wpływem surfaktantów fluorowęglowych oraz, że otrzymane wartości ϕ w dużym stopniu zależą od sposobu wyznaczania napięcia powierzchniowego danego ciała stałego [H11].

Pomimo faktu, że w przypadku badanych surfaktantów fluorowęglowych wartości ϕ prawdopodobnie nie odzwierciedlają rzeczywistych oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz PTFE-roztwór, to zmiany wartości tego parametru w funkcji stężenia surfaktantów fluorowęglowych mogą być traktowane, jako wynik zmian napięcia powierzchniowego PTFE w wyniku adsorpcji lub absorpcji i odpowiedniej orientacji cząsteczek surfaktantów w warstwie powierzchniowej na granicy faz PTFE-roztwór. Zmiany tego parametru mogą być także pomocne w dyskusji na temat oddziaływań badanych surfaktantów fluorowęglowych z węglowodorowymi.

Wiadomym jest, że proces zwilżania PTFE zależy nie tylko od napięcia powierzchniowego roztworów, ale także napięcia międzyfazowego PTFE-roztwór. Lepsze właściwości zwilżające roztworów Tritonów [H12,H13], niż FSN100 i FSO100 [H10], wynikają z proporcjonalnych zmian napięcia międzyfazowego roztwór-powietrze i PTFE-roztwór związanych z jednakowym stężeniem Tritonów i ich podobną aktywnością na tych granicach faz. W przypadku niejonowych surfaktantów fluorowęglowych FSN100 i FSO100 zmiany napięcia międzyfazowego PTFE-roztwór w funkcji ich stężenia w roztworze są bardziej skomplikowane niż w przypadku Tritonów, a tendencja tych zmian wynika ze zmniejszenia właściwości zwilżających FSN100 i FSO100, pomimo ich lepszej skuteczności w redukcji napięcia powierzchniowego wody [H1,H2]. Możliwym jest, z praktycznego punktu widzenia, że sumaryczny efekt Tritonów i badanych Zonyli będzie bardziej odpowiedni w procesie zwilżania PTFE w porównaniu do pojedynczych surfaktantów. Przeprowadzone badania wykazały, że po dodaniu badanych surfaktantów fluorowęglowych do dwuskładnikowej mieszaniny TX100 i TX165 (TX100+TX165 (α TX100 = 0,8, γ_{LV} = 60 i 50 mN/m) + FSN100/FSO100 ($C = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-3}$ M)) zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym takich trójskładnikowych roztworów dla PTFE, podobnie jak w przypadku pojedynczych roztworów FSN100 i FSO100, można podzielić na dwie liniowe części oraz że praca adhezji do powierzchni PTFE nie jest stała i zależy od stężenia dodanego FSN100 i FSO100 [H10]. Wyznaczone dla

tych trójskładnikowych roztworów wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PTFE sugerują, że główną rolę w procesie zwilżania odgrywa uporządkowany film surfaktantu fluorowęglowego, który prawdopodobnie drastycznie zmienia napięcie powierzchniowe PTFE, podobnie jak pojedyncze roztwory FSN100 i FSO100. Przeprowadzone badania wykazały, że zmiany zarówno całkowitego napięcia powierzchniowego PTFE pokrytego mieszaną monowarstwą, jak i składowych i parametrów tego napięcia zależą od stężenia i składu trójskładnikowych mieszanin surfaktantów [H15]. Istnieje także dobra zgodność pomiędzy wartościami nachylenia krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ i stosunkiem wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego w równaniu Lucassen-Reynders [109], jeśli do wyznaczenia napięcia międzyfazowego PTFE-roztwór zastosuje się tylko wartości napięcia powierzchniowego PTFE [H15] obliczone z podejścia van Ossa i wsp. [67,106]. Przeprowadzone obliczenia napięcia powierzchniowego PTFE pokrytego mieszaną monowarstwą wykazały także, że w badanym zakresie stężenia surfaktantów fluorowęglowych w mieszaninie trójskładnikowej napięcie to jest nieco wyższe niż dla „czystego” PTFE i występują tylko nieznaczne różnice pomiędzy całkowitym napięciem powierzchniowym a składową Lifshitz-van der Waalsa tego napięcia. Z drugiej jednak strony, maksymalna wartość składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego jest bardzo bliska średniej wartości napięcia powierzchniowego badanych mieszanin a parametr elektrono-donorowy jest bliski wartości zaproponowanej przez van Ossa i Giese dla grup oksyetylenowych [113]. Potwierdza to różną orientację cząsteczek surfaktantu fluorowęglowego dodanego do mieszaniny Tritonów na granicy faz PTFE-roztwór, zależną od jego stężenia, a także wskazuje na proces sorpcji.

W przypadku sorpcji surfaktantów fluorowęglowych oddziaływania pomiędzy PTFE a wodą należy traktować, jako oddziaływania pomiędzy PTFE pokrytym filmem surfaktantu a wodą. Jeśli rzeczywiście napięcie międzyfazowe PTFE-roztwór wynika z oddziaływań pomiędzy PTFE pokrytym filmem a wodą, to może to mieć wpływ na istnienie efektu synergetycznego w redukcji kąta zwilżania wody na powierzchni PTFE przez mieszaniny zawierające FSN100 i FSO100. Badania wykazały, że w przypadku wodnych roztworów mieszanin TX100, TX165 i FSN100, przygotowanych dla wszystkich permutacji ułamków molowych surfaktantów w fazie objętościowej {0,2; 0,3 i 0,5}, przy ich stężeniach większych niż CMC [H16] wartości kąta zwilżania na powierzchni PTFE są niższe niż wartości θ dla pojedynczych surfaktantów [H10]. Zasugerowany w ten sposób efekt synergetyczny w redukcji kąta zwilżania wody potwierdza stosunek wartości nadmiarowego stężenia

powierzchniowego mieszanin na granicy faz PTFE-roztwór, Γ_{SL} , i roztwór-powietrze, Γ_{LV} , obliczonego z równani Gibbsa przy założeniu, że $\gamma_{SV} = 20,24$ mN/m oraz $\gamma_{SV} \neq const$ i jest równe wartościom wyznaczonym dla FSN100 poprzez pomiary kąta zwilżania wody, formamidu i diiodometanu na powierzchni PTFE pokrytej filmem FSN100 [H14]. Obliczone w ten sposób wartości Γ_{SL}/Γ_{LV} , dodatkowo różnice pomiędzy wartościami aktywności obliczonymi z równania Sprowa i Prausnitza [75] i ułamków molowych surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze i PTFE-roztwór [H17], a także różnice pomiędzy tymi wartościami na granicy faz PTFE-roztwór obliczonymi przy założeniu, że napięcie powierzchniowe PTFE jest stałe lub się zmienia, wykazały także, że występują różne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych, tymi cząsteczkami i wodą, a także powierzchnią PTFE, w porównaniu do roztworów pojedynczych surfaktantów węglowodorowych i ich mieszanin [108]. Te różne oddziaływania mogą być przyczyną różnic pomiędzy obliczonymi w odmienny sposób wartościami pracy adhezji łańcuchów fluorowęglowych do powierzchni PTFE i składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego PTFE dla wodnych roztworów trójskładnikowej mieszaniny surfaktantów, w której ułamek molowy FSN100 w fazie objętościowej wynosi 0,5, a TX100 i TX165 odpowiednio 0,3 i 0,2 [H17]. Po pierwsze oznacza to, że zarówno adsorpcja, jak i aktywność mieszanin surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze i PTFE-roztwór wpływa na kąt zwilżania na powierzchni PTFE i parametr oddziaływań międzycząsteczkowych, ϕ , a po drugie, że napięcie powierzchniowe PTFE zmienia się wraz ze zmianą całkowitego stężenia trójskładnikowych mieszanin surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych, ale zmiany te nie muszą być takie same, jak dla roztworów pojedynczego surfaktantu fluorowęglowego. Interesującym jest, że wartości współczynnika rozpyływania, $S_{L/S}$, dla PTFE, czyli efektywności surfaktantu w zmianach właściwości zwilżających cieczy, w całym zakresie badanych stężeń trójskładnikowych mieszanin surfaktantów, zależą od aktywności surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze i PTFE-roztwór. Wszystkie wartości współczynnika rozpyływania są oczywiście ujemne, co wynika z kąta zwilżania większego od zera i częściowego zwilżania powierzchni PTFE przez trójskładnikowe mieszaniny w badanym zakresie ich stężenia [H17].

Dla wszystkich badanych mieszanin trójskładnikowych zawierających surfaktanty fluorowęglowe w całym badanym zakresie stężenia nie istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym [H10,H15,H16], w przeciwieństwie do tej zależności dla wodnych roztworów różnych dwu- i trójskładnikowych mieszanin

surfaktantów węglowodorowych [H18,H19,12,83,108,114-118], dla których nachylenie krzywych $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ jest równe -1. Jeśli $\Gamma_{SV} \approx 0$ to zgodnie z równaniem Lucassen-Reynders [109] dla danego stężenia w fazie objętościowej nadmiarowe stężenie powierzchniowe mieszaniny surfaktantów węglowodorowych na granicy faz roztwór-powietrze jest takie samo, jak na granicy faz PTFE-roztwór. Adsorpcja surfaktantów na granicy faz roztwór-powietrze i PTFE-roztwór jest taka sama, a także orientacja cząsteczek surfaktantów na tych dwóch granicach faz powinna być także taka sama, co oznacza że na granicy faz roztwór-powietrze łańcuchy węglowodorowe skierowane są w stronę powietrza i w stronę PTFE na granicy faz PTFE-roztwór. W przypadku wodnych roztworów trójskładnikowych mieszanin TX100+TX114+CTAB [H18] nadmiarowe stężenie powierzchniowe na granicy faz PTFE-roztwór i roztwór-powietrze jest praktycznie równe, ale skład mieszanej monowarstwy adsorpcyjnej nieco się różni. Być może jest to jeden z powodów występowania efektu synergetycznego w redukcji kąta zwilżania wody na powierzchni PTFE przez te mieszaniny surfaktantów w zakresie ich stężenia od 0 do stężenia odpowiadającego minimalnej wartości kąta zwilżania. Efekt ten został potwierdzony za pomocą wartości standardowej swobodnej energii adsorpcji Gibbsa wyznaczonej z równania izoterm adsorpcji Gu i Zhu [119]. Dla wodnych roztworów trójskładnikowych mieszanin TX100, TX165 i CTAB [H19] efekt synergetyczny w redukcji kąta zwilżania wody na PTFE został także potwierdzony, ale na podstawie wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych obliczonych z równania Rosena [1], przy założeniu, że mieszanina dwuskładnikowa to jeden związek powierzchniowo czynny. Przeprowadzone badania wykazały, że powinowactwo CTAB do powierzchni PTFE zwiększa się w obecności niejonowych surfaktantów węglowodorowych, ponieważ istnieją oddziaływania łańcuch-łańcuch pomiędzy cząsteczkami CTAB i Tritonów. Z powodu oddziaływań łańcuch-łańcuch na granicy faz mogą tworzyć się mieszane klastry surfaktantów, których struktura będzie zależała od długości łańcuchów oksyetylenowych i ułamka molowego surfaktantów niejonowych w układzie. Zmniejszenie adsorpcji CTAB przy wyższych stężeniach i w konsekwencji taka sama adsorpcja CTAB na granicy faz PTFE-roztwór i roztwór-powietrze przy stężeniach bliskich CMC może wynikać z maskowania ewentualnych ujemnych ładunków na powierzchni PTFE poprzez adsorpcję niejonowych monomerów lub ich klastrów oraz agregatów z CTAB. Ponieważ surfaktanty niejonowe wykazują większą aktywność, dodatkowe monomery tych surfaktantów mogą przyłączać się do tych klastrów, a ich grupy hydrofobowe skierowane są do fazy wodnej. Te dodatkowe monomery biorą

udział w oddziaływaniach łańcuch-łańcuch z zaadsorbowanymi monomerami CTAB, TX100 i TX165 powodując zwiększenie adsorpcji i efekt synergetyczny w redukcji kąta zwilżania na powierzchni PTFE, większy niż w przypadku dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów węglowodorowych [108,114].

PMMA

PMMA, w przeciwieństwie do PTFE, jest monopolarnym polimerem z powodu obecności na jego powierzchni grup $-\text{CO}$, $-\text{OCH}_3$ i $-\text{CH}_3$ [120,121]. Te grupy powierzchniowe powodują, że PMMA może oddziaływać z przylegającym medium nie tylko za pomocą sił Lifshitz-van der Waalsa, ale także kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa. Tlen w grupach $-\text{CO}$ i $-\text{OCH}_3$ zachowuje się jako elektrono-donor w kontakcie z wodą lub innymi cieczami posiadającymi „aktywny wodór”, ale wodór w grupie $-\text{CH}_3$ posiada małą tendencję do zachowywania się jako elektrono-akceptor i w niektórych przypadkach mogą tworzyć się tylko słabe wiązania wodorowe. Oddziaływania pomiędzy surfaktantami fluorowęglowymi z powierzchnią PMMA powinny być więc inne, niż te z powierzchnią PTFE. Przeprowadzone badania wykazały jednak, że w przypadku PMMA, podobnie jak dla PTFE, krzywe $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ dla FSN100 i FSO100 można podzielić na dwie części i każda z tych części może być w przybliżeniu opisana funkcją liniową [H10]. Wartości γ_C dla PMMA wyznaczone z tych liniowych zależności w zakresie stężenia odpowiadającego nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze wynoszą odpowiednio 2,19 i 3,42 mN/m dla FSN100 i FSO100, a te wyznaczone przy stężeniach większych niż wartość ich pierwszego CMC są równe odpowiednio 20,07 i 25,45 mN/m. Wartości te są niższe od γ_C dla PMMA i surfaktantów węglowodorowych (28,65 mN/m) [H12], ale wartości γ_C wyznaczone dla stężeń surfaktantów fluorowęglowych odpowiadających nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze są niemal takie same, jak w przypadku PTFE [H10]. Oznacza to, że podobnie jak w przypadku PTFE, skład monowarstwy adsorpcyjnej na granicy faz PMMA-roztwór zmienia się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów fluorowęglowych w roztworze. Skład monowarstwy powierzchniowej na granicy faz PMMA-roztwór i możliwość tworzenia warstwy powierzchniowej przez badane surfaktanty fluorowęglowe na granicy faz PMMA-powietrze wpływają na napięcie powierzchniowe PMMA, co odzwierciedlają zmiany wartości pracy adhezji wodnych roztworów tych surfaktantów i ich mieszanin do powierzchni PMMA [H10].

Interesującym jest, że w przypadku PMMA oraz FSN100 i FSO100 zależność pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ i γ_{LV} ma dodatnie nachylenie [H10]. Zgodnie z równaniem Lucassen-Reynders [109] to dodatnie nachylenie wskazuje, że zwilżanie powierzchni PMMA ulega zmniejszeniu w obecności surfaktantów fluorowęglowych. Z drugiej strony, dodatnie nachylenie krzywych wskazuje, że nadmiarowe stężenie powierzchniowe FSN100 i FSO100 na granicy faz PMMA-powietrze, Γ_{SV} , jest większe od zera i nadmiarowego stężenia powierzchniowego tych surfaktantów na granicy faz PMMA-roztwór, Γ_{SL} , lub że $\Gamma_{SL} < 0$. Jeśli założymy, że Γ_{SV} jest większe od zera, wtedy należy wziąć pod uwagę fakt, że występuje migracja cząsteczek surfaktantów z kropli roztworu na powierzchnię ciała stałego. Wpływa stąd przypuszczenie, że cząsteczki surfaktantów fluorowęglowych mogą penetrować do powierzchni PMMA, zarówno poza, jak i pod kroplą osadzoną na jego powierzchni, i napięcie powierzchniowe PMMA zmienia się wraz ze stężeniem tych surfaktantów w roztworze. Przeprowadzone badania wykazały, że składowe i parametry napięcia powierzchniowego PMMA pokrytego filmem surfaktantu fluorowęglowego wyznaczone na podstawie podejścia van Ossa i wsp. [67,106], podobnie do wartości kąta zwilżania, zależą od stężenia surfaktantów i czasu kontaktu roztworu z powierzchnią PMMA [H14]. W przeciwieństwie do PTFE, praktycznie wszystkie wartości γ_{SV}^{LW} dla PMMA są mniejsze od składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego PMMA wyznaczonego na podstawie pomiarów kąta zwilżania „czystych” cieczy [122]. Rozważania dotyczące zmian wartości γ_{SV}^{LW} dowiodły jednak, że nie zachodzi penetracja cząsteczek FSN100 i FSO100 do powierzchni PMMA, w przeciwieństwie do PTFE [H10]. Z drugiej jednak strony, jeśli napięcie międzyfazowe PMMA-roztwór zostanie obliczone przy założeniu, że napięcie powierzchniowe PMMA jest stałe, wtedy wartości napięcia międzyfazowego PMMA-roztwór zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia FSN100 i FSO100 w roztworze i niemożliwym jest wyznaczenie wartości nadmiarowego stężenia powierzchniowego Gibbsa tych surfaktantów na tej granicy faz [H11]. Sugeruje to obecność cząsteczek wody i surfaktantów na powierzchni PMMA. Istnienie filmu cząsteczek wody i surfaktantów poza kroplą wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych osadzoną na powierzchni PMMA zostało potwierdzone na podstawie wartości napięcia powierzchniowego PMMA obliczonego z równania Neumanna i wsp. [103,104], które zmieniają się w funkcji stężenia surfaktantu, jak również poprzez obliczenia aktywności surfaktantów w warstwie powierzchniowej na granicy faz PMMA-roztwór [H11]. Przeprowadzone badania wykazały także, że biorąc pod

uwagę wartości γ_{SV} dla PMMA obliczone na podstawie kąta zwilżania wody, formamidu i diiodometanu na powierzchni PMMA pokrytej filmem surfaktantu fluorowęglowego, oraz takie same ułamki powierzchni międzyfazowej zajmowanej przez „ogony” tych surfaktantów jak w przypadku PTFE [H11], obliczone wartości parametru ϕ są większe niż parametr oddziaływań międzycząsteczkowych dla wody i PMMA oraz mieszczą się w zakresie wartości ϕ dla różnego rodzaju cieczy [111,112].

Na podstawie wartości parametru ϕ surfaktantów węglowodorowych [H12], którego zmiany w funkcji napięcia międzyfazowego PMMA-roztwór posiadają charakterystyczne minimum, zasugerowano, że także zmiana napięcia powierzchniowego PMMA ma wpływ na zwilżanie PMMA przez różnego rodzaju surfaktanty węglowodorowe. Interesującym jest, że wspomniane minimum odpowiada stężeniu surfaktantów poniżej ich CMC [71]. Zależność pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ i γ_{LV} dla wodnych roztworów wszystkich badanych surfaktantów węglowodorowych jest liniowa, ale jej nachylenie jest inne dla każdego surfaktantu, stąd także wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PMMA zależą od rodzaju surfaktantu [H12]. Również wartości γ_C dla PMMA otrzymane z zależności pomiędzy $\cos \theta$ i γ_{LV} , podobnie jak dla PTFE, są nieco niższe od tych wyznaczonych z zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym. Oczywistym jest, że im większa jest możliwość występowania oddziaływań kwasowo-zasadowych pomiędzy surfaktantami i powierzchnią PMMA, tym większe różnice obserwuje się pomiędzy napięciem powierzchniowym PMMA i γ_C . Należy podkreślić, że wyznaczone dla wszystkich roztworów surfaktantów węglowodorowych wartości γ_C są mniejsze nie tylko od napięcia powierzchniowego PMMA, ale także jego składowej Lifshitz-van der Waalsa [122].

W przeciwieństwie do PTFE, dla PMMA i surfaktantów węglowodorowych nachylenie liniowej zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym jest większe niż -1 [H13]. Oznacza to, zgodnie z równaniem Lucassen-Reynders [109], że $\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}$ jest mniejsze niż Γ_{LV} . Jeśli Γ_{SV} jest równe zero, wtedy Γ_{SL} musi być mniejsze niż Γ_{LV} , ale jeśli cząsteczki surfaktantów mogą penetrować do powierzchni PMMA poza kroplą roztworu, wtedy napięcie powierzchniowe PMMA zmienia się i Γ_{SV} jest większe od zera. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że dla danego surfaktantu węglowodorowego stosunek wartości Γ_{SL} do Γ_{LV} jest bliski wartości nachylenia liniowej zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym, czyli badane surfaktanty węglowodorowe nie zmieniają

napięcia powierzchniowego PMMA poza kroplą roztworu osadzoną na tej powierzchni. Wniosek ten został również potwierdzony za pomocą wartości ułamka molowego badanych surfaktantów na granicy faz PMMA-roztwór i ich aktywności [H11]. W przypadku wodnych roztworów tych surfaktantów istnieje także liniowa zależność pomiędzy ich pracą adhezji do powierzchni PMMA i napięciem powierzchniowym roztworów, co pozwala wyznaczyć parametr oddziaływań międzyfazowych dla roztworów, których napięcie powierzchniowe jest równe krytycznemu napięciu powierzchniowemu zwilżania PMMA. Należy podkreślić, że bardziej prawdopodobnym jest, że przy stężeniach surfaktantów odpowiadających ich nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze, tworząca się warstwa adsorpcyjna na granicy faz PMMA-roztwór zmienia powierzchnię kontaktu pomiędzy PMMA i roztworem z granicy faz PMMA-roztwór na PMMA/film surfaktantu-roztwór i w konsekwencji zostaje wyznaczona wartość γ_C nie powierzchni PMMA, ale powierzchni PMMA/film surfaktantu.

Interesującym jest, że w przypadku wodnych roztworów trójskładnikowych mieszanin TX100, TX114 i CTAB krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania PMMA praktycznie nie zależy od składu mieszaniny [H18]. To krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania PMMA przez badane roztwory jest znacznie niższe od napięcia powierzchniowego tego polimeru, a nawet od składowej Lifshitz-van der Waalsa tego napięcia wyznaczonej z pomiarów kąta zwilżania modelowych cieczy [122]. Wartość γ_C dla PMMA jest jednak bliska napięciu powierzchniowemu PMMA obliczonemu na podstawie wartości kąta zwilżania roztworów badanych mieszanin trójskładnikowych o dużym stężeniu i równania Neumanna i wsp. [103,104]. Dodatkowo praca adhezji wodnych roztworów tych mieszanin do powierzchni PMMA obliczona z równania Younga-Dupre [11] zależy od składu i stężenia tych mieszanin, ale przeprowadzone obliczenia dowiodły, że jest możliwe określenie tej pracy dla badanych trójskładnikowych mieszanin surfaktantów do powierzchni PMMA za pomocą podejść van Ossa i wsp. oraz Neumanna i wsp. [H18].

W przypadku PMMA, podobnie jak dla PTFE, zależność pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ i γ_{LV} dla wodnych roztworów trójskładnikowych mieszanin zawierających FSN100 i FSO100 można przedstawić w postaci dwóch liniowych funkcji w zakresie stężenia odpowiadającego nasyconej i nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej tych mieszanin na granicy faz roztwór-powietrze [H10]. Należy podkreślić, że wartości γ_C dla PMMA wyznaczone z liniowej zależności pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ i γ_{LV} dla dużych stężeń są praktycznie takie same, jak dla

PTFE. Oznacza to, że w obydwu przypadkach główną rolę w procesie zwilżania odgrywa uporządkowany film surfaktantów fluorowęglowych, który znacznie zmienia napięcie powierzchniowe badanych polimerów. Przeprowadzone badania wykazały, że w zakresie stężenia badanych mieszanin trójskładnikowych (TX100+TX165 (α TX100 = 0,8, $\gamma_{LV} = 60$ i 50 mN/m) +FSN100/FSO100 ($C = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-3}$ M)) niższych niż wartość ich pierwszego CMC, gęstość zaadsorbowanej mieszanej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni PMMA jest mniejsza niż w przypadku PTFE, ponieważ napięcie powierzchniowe PMMA/mieszana monowarstwa jest bliskie napięciu powierzchniowemu PMMA bez obecności tej monowarstwy [H15]. Dla najmniejszego stężenia mieszaniny TX100+TX165, jeśli stężenie surfaktantu fluorowęglowego jest bliskie temu odpowiadającemu nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze [H1,H10], wtedy napięcie powierzchniowe PMMA, a zwłaszcza składowa Lifshitz van der Waalsa tego napięcia, maleje i osiąga minimum blisko CMC. Należy podkreślić, że przeciwnie niż w przypadku PTFE, praca adhezji badanych mieszanin do PMMA jest większa, niż każdego ze składników mieszaniny osobno. Z tego powodu tendencja do adsorpcji mieszanin na granicy faz PMMA-roztwór jest mniejsza w porównaniu do granicy faz PTFE-roztwór i dlatego wpływ obecności warstwy zaadsorbowanej na powierzchni przy wyższych stężeniach mieszaniny surfaktantów staje się bardziej widoczny dla PMMA niż PTFE. Z drugiej jednak strony, PMMA jest monopolarnym ciałem stałym, które posiada znaczny parametr elektrono-donorowy, i stąd istnieją siły odpychające pomiędzy powierzchnią PMMA i „głowami” surfaktantów. Maksymalna wartość napięcia powierzchniowego PMMA/mieszana monowarstwa jest większa od napięcia powierzchniowego wszystkich składników mieszaniny surfaktantów i maksymalnej wartości napięcia powierzchniowego PTFE/mieszana monowarstwa [H15]. Oznacza to, że w mieszanej monowarstwie surfaktantów na granicy faz PMMA-roztwór obecne są cząsteczki wody i wpływają one na napięcie powierzchniowe polimeru pokrytego tą monowarstwą. Stwierdzenie to zostało potwierdzone na podstawie maksymalnych wartości parametru elektrono-donorowego, które są mniejsze dla PMMA/mieszana monowarstwa niż dla PTFE/mieszana monowarstwa, a także niższe od tych dla grup oksyetylenowych. Dodatkowe obliczenia napięcia powierzchniowego PMMA za pomocą równania Neumanna i wsp. [103,104] także potwierdziły, że surfaktanty fluorowęglowe mają decydujący wpływ na napięcie powierzchniowe PMMA, podobnie jak w przypadku PTFE.

Wnioski

Przedstawione rozważania dotyczące właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych oraz ich mieszanin z uwzględnieniem szerszego opisu znajdującego się w 19 publikacjach naukowych wchodzących w skład przedstawionej rozprawy habilitacyjnej pozwalają wyciągnąć szereg oryginalnych wniosków. Do najważniejszych wniosków można zaliczyć:

- ✓ zarówno skuteczność, jak i efektywność adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz wodny roztwór-powietrze jest znacznie większa niż węglowodorowych posiadających w cząsteczce podobną liczbę grup oksyetylenowych. Wynika to z większej różnicy pomiędzy napięciem międzyfazowym woda-fluoroalkan i napięciem powierzchniowym fluoroalkanu, z którego zbudowana jest część hydrofobowa surfaktantu oraz z większej powierzchni kontaktu grup $-CF_2-$ w porównaniu do $-CH_2-$;
- ✓ wielkości takie jak: gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe oraz widma emisyjne pirenu wskazują, że dla wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin można wyznaczyć dwie wartości CMC, które potwierdzają różną wielkość micel i powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę surfaktantu w miceli. Powierzchnia ta jest większa od powierzchni zajmowanej przez cząsteczki surfaktantów fluorowęglowych w nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz wodny roztwór-powietrze;
- ✓ micelle surfaktantów fluorowęglowych w roztworach wodnych są mniejsze od micel Tritonów, jednakże w przeciwieństwie do Tritonów, wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów fluorowęglowych następuje wzrost wielkości ich micel,
- ✓ dodanie dwuskładnikowej mieszaniny surfaktantów fluorowęglowych i węglowodorowych do wody powoduje efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego wody, ponieważ mieszana monowarstwa adsorpcyjna jest wzbogacona w surfaktant fluorowęglowy w porównaniu do składu mieszaniny w fazie objętościowej. Efekt synergetyczny jest także widoczny w procesie micelizacji mieszanin surfaktantów w porównaniu do procesu tworzenia micel przez pojedyncze surfaktanty;

- ✓ dodatek surfaktantu fluorowęglowego do dwuskładnikowej mieszaniny surfaktantów węglowodorowych powoduje również efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego wody i w procesie micelizacji. W przypadku trójskładnikowej mieszaniny, w której ułamek molowy surfaktantu fluorowęglowego w fazie objętościowej wynosi 0,5 i w zakresie jej stężenia odpowiadającego nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz wodny roztwór-powietrze, współczynniki aktywności i nadmiarowa energia Gibbsa procesu tworzenia mieszanej monowarstwy wykazały, że jeśli istnieją tylko oddziaływania pomiędzy cząsteczkami surfaktantów, wtedy oddziaływania te są synergetyczne, ale jeśli zachodzą one poprzez fazę wodną są antagonistyczne;
- ✓ większa aktywność powierzchniowa surfaktantów fluorowęglowych, w porównaniu do Tritonów, nie odzwierciedla się w procesie zwilżania apolarnego i monopolarnego ciała stałego przez ich wodne roztwory. Spowodowane jest to inną, niż dla Tritonów, orientacją cząsteczek surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz polimer-wodny roztwór oraz możliwością ich sorpcji w przypadku PTFE. Takie zachowanie cząsteczek surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz polimer-wodny roztwór odzwierciedla także zależność pomiędzy pracą adhezji roztworu do powierzchni polimeru i jego stężeniem, a także pomiędzy częściami tej pracy (napięciem adhezyjnym i powierzchniowym), które są inne niż w przypadku wodnych roztworów surfaktantów węglowodorowych;
- ✓ stosunek ilości zaadsorbowanych cząsteczek surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz PTFE/PMMA-wodny roztwór do tych na granicy faz wodny roztwór-powietrze jest mniejszy od jedności i różny dla różnych stężeń tych surfaktantów w fazie objętościowej, w przeciwieństwie do Tritonów, dla których stosunek tej ilości na granicy faz PTFE-wodny roztwór i wodny roztwór-powietrze jest równy jedności, ale niższy od jedności dla PMMA i nie zależy od stężenia Tritonów,
- ✓ dodatek surfaktantów fluorowęglowych do Tritonu lub ich mieszaniny powoduje znaczące zmiany pracy adhezji ich wodnych roztworów do powierzchni PTFE i PMMA, a także składników tej pracy,
- ✓ obecność wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych powoduje zmiany nie tylko całkowitej wartości napięcia powierzchniowego PTFE i PMMA, ale także jego

składowych wynikających z oddziaływań Lifshitz-van der Waalsa i kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa. Napięcie powierzchniowe PTFE pokrytego warstwą surfaktantu fluorowęglowego wynika nie tylko z oddziaływań Lifshitz-van der Waalsa, ale także kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa;

- ✓ zachowanie się surfaktantów fluorowęglowych na powierzchni apolarnego PTFE i monopolarnego PMMA jest inne niż surfaktantów węglowodorowych z powodu możliwości absorpcji surfaktantów fluorowęglowych na powierzchni PTFE i tworzenia się na powierzchni PMMA monowarstwy surfaktantów fluorowęglowych zawierającej wodę, co wynika z większej pracy adhezji wody do powierzchni PMMA niż surfaktantów fluorowęglowych,
- ✓ w przypadku wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych mogą tworzyć się ich warstwy poza kroplą roztworu osadzoną na powierzchni PMMA i pod kroplą, które powodują, że nie istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy pracą adhezji tych roztworów do powierzchni PMMA i napięciem powierzchniowym roztworów oraz, że trudno jest wyznaczyć rzeczywistą wartość krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PMMA.

Przedstawione eksperymentalne i teoretyczne badania potwierdzają inne i specyficzne właściwości adsorpcyjne, objętościowe i zwilżające surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin w porównaniu do klasycznych surfaktantów węglowodorowych. Znajomość tych właściwości dla surfaktantów fluorowęglowych jest bardzo ważna nie tylko z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia, ale ma także bardzo ważny aspekt ekologiczny. Wiadomym jest, że surfaktanty fluorowęglowe są wyjątkowo trwałe, a przez to nie ulegają metabolizmowi i degradacji w środowisku [41,46,47]. Ponieważ są one także zazwyczaj bardziej toksyczne niż ich węglowodorowe odpowiedniki zrozumienie i wyjaśnienie ich właściwości na różnych granicach faz i w roztworze, tak jak w przypadku przedstawionych dwóch surfaktantów FSN100 i FSO100, powinno być także przydatne do projektowania nowych struktur związków opartych na tych surfaktantach lub zawierających łańcuchy węglowodorowe i fluorowęglowe surfaktantów hybrydowych, które wykazywałyby podobne właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające jak surfaktanty fluorowęglowe i w ten sposób mogły je zastąpić w produktach stosowanych tam, gdzie wymagana jest zwiększona biodegradowalność i niska toksyczność.

Literatura²

- [1] J.M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience, New York, 2004.
- [2] J.F. Scaimehorn, D.A. Sabatini, J.H. Harwell in: Samosundaran (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [3] D.C. McDermott, D. Kanelleas, R.K. Thomas, *Langmuir*, 9 (1993) 2404.
- [4] W.A. Zisman, *Adv. Chem. Ser.*, 43 (1964) 1.
- [5] E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 57.
- [6] M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1241.
- [7] M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1911.
- [8] R.J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6 (12) (1992) 1269.
- [9] D. Bargeman, F. van Voorst Vader, *J. Colloid Interface Sci.*, 42 (1973) 467.
- [10] T.D. Blake, *Wetting*, in: Th.F. Tadros (Ed.), *Surfactants*, Academic Press, London, 1984.
- [11] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth ed., Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [12] **K. Szymczyk**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 293 (2006) 172.
- [13] V.R. Gray, *Nature* 209 (1966) 608.
- [14] Y. Kitazaki, T. Hata, *J. Adhesion Soc.*, 8 (1972) 131.
- [15] A. Zdziennicka, *Colloids Surf. A.*, 367 (2010) 108.
- [16] J.L. Gardon, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1935.
- [17] S.K. Rhee, *Mater. Sci. Eng.*, 11 (1973) 311.
- [18] Y. Kitazaki, T. Hata, *J. Adhesion*, 4 (1972) 123.
- [19] Y. Kitazaki, T. Hata, in: L.H. Lee (Ed.), *Recent Advances in Adhesion*, Gordo and Breach, New York, 1973.
- [20] A.H. Ellison, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 503.
- [21] E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 740.
- [22] H.W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, 7 (1952) 109.
- [23] N.F. Owens, P. Richmond, D. Gregory, J. Mingins, D. Chan, *Contact angles of pure liquids and surfactants on low-energy surfaces*, in: J.F. Padday (Ed.), *Wetting, spreading and adhesion*, Academic Press, London, 1978.
- [24] R.M. Hill, in: K. Ogino, M. Abe (Eds.), *Mixed Surfactant Systems*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [25] E.H. Lucassen-Reynders, J. Lucassen, D. Giles, *J. Colloid Interface Sci.*, 82 (1981) 150.
- [26] X.Y. Hua, M.J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, 90 (1980) 212.
- [27] Z.G. Cui, J.P. Canselier, X.Q. Zhou, *Colloid Polym. Sci.*, 283 (2005) 539.
- [28] S. Puvvada, D. Blankschtein, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5567.
- [29] A. Schiloach, D. Blankschtein, *Langmuir*, 14 (1998) 1618.
- [30] A. Schiloach, D. Blankschtein, *Langmuir*, 14 (1998) 4105.
- [31] J.H. Clint, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 251 (1975) 1327.
- [32] M.J. Rosen, F. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, 95 (1983) 443.
- [33] D.N. Rubingh, in: K. Mittal (Ed.), *Solution Chemistry of Surfactants*, Plenum Press, New York, 1979.

² Najważniejsze pozycje dotyczące przedstawianego tematu.

- [34] K. Motomura, M. Aratono, in: K. Ogino, M. Abe (Eds), *Mixed Surfactant System*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [35] K. Motomura, N. Ando, H. Matsuki, M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.*, 139 (1990) 188.
- [36] G.S. Georgiev, *Colloid Polymer Sci.*, 274 (1996) 49.
- [37] H.J. Maeda, *J. Colloid Interface Sci.*, 172 (1995) 98.
- [38] E. Smulders, P. Krings, *Chemistry Ind.*, 19 (1990) 174.
- [39] S. Gosh, S.P. Moulik, *J. Colloid Interface Sci.*, 208 (1998) 357.
- [40] M.B. Ghoulam, N. Moatadid, A. Graciaa, J. Lachaise, G. Marion, R.S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.*, 200 (1998) 74.
- [41] E. Kissa, *Fluorinated Surfactants, Synthesis, Properties, Applications; Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [42] E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents; Surfactant Science Series*, Second ed., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [43] J. Eastoe, S.E. Rogers, L.J. Martin, A. Paul, *Langmuir*, 22 (2006) 2034.
- [44] J.L. López-Fontán, F. Sarmiento, P.C. Schulz, *Colloid Polym. Sci.*, 283 (2005) 862.
- [45] G-L. Li, L-Q. Zheng, J-X. Xiao, *J. Fluorine Chemistry*, 130 (2009) 674.
- [46] M.P. Kraft, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 47 (2001) 209.
- [47] M.P. Kraft, J.G. Riess, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 1714.
- [48] C.A. Fraker, A.J. Mendez, I. Inverardi, C. Ricordi, C.L. Stabler, *Colloids Surf. B*, 98 (2012) 26.
- [49] J.A. Howarter, K.L. Genson, J.P. Youngblood, *Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 2022.
- [50] Q. Li, B. Lu, L. Zhang, C. Lu, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 13564.
- [51] F.J. Lim, K. Ananthanayanan, J. Luther, G.W. Ho, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 25057.
- [52] H. Ranjbar, B.H. Shahraki, *Chem. Eng. Technol.*, 36 (2013) 295.
- [53] T.F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications; Wiley-VCH: Weinheim, Germany*, 2005.
- [54] T. Asakawa, S. Miyagishi, M. Nashida, *J. Colloid Interface Sci.*, 104 (1985) 279.
- [55] G.X. Zhao, B.Y. Zhu, in: J.F. Scamehorn (Ed.) *Phenomena in mixed surfactant systems; ACS Symposium Series 311; American Chemical Society, Washington, DC*, 1986.
- [56] W. Guo, B.M. Fung, S.D. Christian, E.K. Guzman, in: P.M. Holland, D.N. Rubingh (Eds.) *Mixed surfactant systems, ACS Symposium Series 501; American Chemical Society, Washington, DC*, 1992.
- [57] W. Guo, E.K. Guzman, S.D. Heavin, Z. Li, B.M. Fung, S.D. Christian, *Langmuir*, 8 (1992) 2368.
- [58] P. Long, J. Hao, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 171 (2012) 66.
- [59] V. Peyre, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14 (2009) 305.
- [60] P. Barthélémy, V. Tomao, J. Selb, Y. Chaudier, B. Pucci, *Langmuir*, 18 (2002) 2557.
- [61] C. Lu, Y.B. Zu, *Chem. Commun.*, (2007) 3871.
- [62] Z.F. Chen, Y.B. Zu, *J. Electroanal. Chem.*, 603 (2007) 281.
- [63] Z.F. Chen, K.M.-C. Wong, V.K.-M. Au, Y.B. Zu, V.W.-W. Yam, *Chem. Commun.*, (2009) 791.
- [64] L. Wang, L. Zhang, Ch. Lu, *Trends Anal. Chem.*, 54 (2014) 45.
- [65] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, *Colloids Surf. A*, 293 (2007) 39.
- [66] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, *Langmuir*, 23 (2007) 4972.
- [67] C.J. van Oss, F.M. Constanzo, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6 (1992) 477.
- [68] B. Jańczuk, J.A. Méndez-Sierra, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 192 (1997) 408.

- [69] B. Jańczuk, J.A. Méndez-Sierra, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 184 (1996) 607.
- [70] A. Zdziennicka, **K. Szymczyk**, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *Fluid Phase Equilib.*, 318 (2012) 25.
- [71] A. Zdziennicka, **K. Szymczyk**, J. Krawczyk B. Jańczuk, *Fluid Phase Equilib.*, 322-323 (2012) 126.
- [72] J.H. De Boer, *The dynamic character of adsorption*, Oxford University, Oxford, 1953.
- [73] C. Gamboa, A.F. Olea, *Colloids Surf. A*, 278 (2006) 241.
- [74] J.M. Rosen, S. Aronson, *Colloids Surf. A*, 3 (1981) 201.
- [75] F.B. Sprow, J.M. Prausnitz, *Can. J. Chem. Eng.*, 45 (1967) 25.
- [76] D.K. Chataraj, K.S. Birdi, K. Kalder, K.P. Das, A. Mitra, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 123-126 (2006) 151.
- [77] V.B. Fainerman, E.H. Lucassen-Reynders, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96 (2002) 295.
- [78] K. Beyer, *J. Colloid Interface Sci.*, 86 (1982) 73.
- [79] D.I. El Eini, B.W. Barry, J. Rhodes, *J. Colloid Interface Sci.*, 54 (1976) 348.
- [80] T.R. Desai, S.G. Dixit, *J. Colloid Interface Sci.*, 177 (1996) 471.
- [81] E. Tyrode, C.M. Johnson, A. Kumpulainen, M.W. Rutland, P.M. Clesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16848.
- [82] M.J. Schick, *Nonionic surfactants*, Physical chemistry, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [83] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, *J. Surfact. Deterg.*, 13 (2010) 207.
- [84] **K. Szymczyk**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *Colloids Surf. A*, 264 (2005) 147.
- [85] J. Ościk, *Adsorption*, Wyd. PWN, Warszawa, 1982.
- [86] P. Joos, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 76 (1967) 591.
- [87] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Colloids Surf. A*, 244 (2004) 1.
- [88] Y. Zhu, G. Xu, X. Xin, H. Zhang, X. Shi, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 989.
- [89] B. Zhmud, F. Tiberg, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 113 (2005) 21.
- [90] A.D. Tsamaloukas, A. Beck, H. Heerklötz, *Langmuir*, 25 (2009) 4393.
- [91] C. Du, D. Cai, M. Qin, P. Zheng, Z. Hao, T. Yin, J. Zhao, W. Shen, *J. Phys. Chem.*, 118 (2014) 1168.
- [92] H.B. Klevens, *J. Phys. Colloid Chem.*, 52 (1948) 130.
- [93] N.J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5951.
- [94] Th.F. Tadros, *Surfactants in agrochemicals*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [95] F. Andriamainty, J. Čižmárik, M. Holíková, *Sciencia Pharmaceutica* 72 (2004) 221.
- [96] N. Dubey, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 3291.
- [97] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, *Langmuir*, 25 (2009) 4377.
- [98] E. Blanco, A. González-Pérez, J.M. Ruso, R. Pedrido, G. Prieto, F. Sarmiento, *J. Colloid Interface Sci.*, 288 (2005) 247.
- [99] G. Jones, M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2950.
- [100] A. Ali, S. Hyder, Y. Akhtar, *Indian J. Phys.*, 79 (2005) 157.
- [101] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 81 (1999) 167.
- [102] F.M. Fowkes, *Adv. in Chemistry Series*. (1963) 99.
- [103] A.W. Neumann, R.J. Good, C.J. Hope, M. Sejpal, *J. Colloid Interface Sci.*, 49 (1974) 291.
- [104] J.K. Spelt, D. Li, *The equation of state approach to interfacial tensions*, in: A.W. Neumann, J.K. Spelt, (Eds.), *Applied Surface Thermodynamics*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [105] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 1093.
- [106] C.J. van Oss, *Interfacial forces in aqueous media*, Marcel Dekker, New York, 1994.

- [107] J.C. Berg, Wettability, Surfactant Science Series, vol.49, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [108] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, Langmiur, 23 (2007) 8740.
- [109] E.H. Lucassen-Reynders, J. Phys. Chem., 67 (1963) 969.
- [110] A. Girifalco, R.J. Good, J. Phys. Chem., 61 (1957) 904.
- [111] P. Becher, J. Colloid Interface Sci., 59 (1977) 429.
- [112] J. Bulou, J.M. Raynal, J. Vial, J. Colloid Interface Sci., 98 (1984) 168.
- [113] C.J. van Oss, R.F. Giese, J. Dispersion Sci. Technology, 31 (2010) 1697.
- [114] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, J. Colloid Interface Sci., 303 (2006) 319.
- [115] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, J. Adhesion Sci. Technol., 22 (2008) 1145.
- [116] **K. Szymczyk**, B. Jańczuk, J. Adhesion Sci. Technol., 25 (2011) 2641.
- [117] J. Krawczyk, **K. Szymczyk**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, Int. J. Adhes. Adhes., 45 (2013) 98.
- [118] J. Krawczyk, **K. Szymczyk**, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, Int. J. Adhes. Adhes., 45 (2013) 106.
- [119] T. Gu, B-Y. Zhu, Colloid Surf., 44 (1990) 81.
- [120] T. Miyamae, H. Nozoye, Surf. Sci., 535 (2003) 1045.
- [121] F.M. Fowkes, W.B. Kaczinski, D.W. Dwight, Langmuir, 7 (1991) 2464.
- [122] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, A. Zdziennicka, J. Colloid Interface Sci., 211 (1999) 96.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

W roku 2003 po zgłoszeniu się do Zakładu Zjawisk Międzyfazowych Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UMCS w związku z realizacją tematu pracy doktorskiej w ramach Studiów Doktoranckich w pierwszej kolejności zapoznałam się z właściwościami związków powierzchniowo czynnych, wpływem różnego rodzaju czynników na te właściwości oraz metodami badawczymi. Po zapoznaniu się z tymi właściwościami i metodami badawczymi rozpoczęłam pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. Bronisława Jańczuka badania dotyczące adsorpcyjnych i objętościowych właściwości wodnych roztworów dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów węglowodorowych, powszechnie stosowanych w praktyce, w aspekcie procesu zwilżania modelowych ciał stałych. Badania te obejmowały następujące dwuskładnikowe mieszaniny surfaktantów: kationowy (CTAB) – kationowy (CPyB), anionowy (SDS) – anionowy (SDDS), niejonowy (TX100) – niejonowy (TX165), kationowy (CTAB) – niejonowy (TX100), anionowy (SDS) – niejonowy (TX100) oraz modelowe ciała stałe: politetrafluoroetylen (PTFE), polimetakrylan metylu (PMMA) i szkło.

W wyniku przeprowadzonych badań określiłam:

- ✓ wpływ stężenia i składu dwuskładnikowych mieszanin związków powierzchniowo czynnych na wielkość adsorpcji i strukturę warstw adsorpcyjnych na granicy faz

wodny roztwór-powietrze poprzez pomiary napięcia powierzchniowego wodnych roztworów pojedynczych surfaktantów kationowych, anionowych, niejonowych i ich mieszanin o odpowiednim składzie, zastosowanie różnych modeli teoretycznych do obliczania ciśnienia i składu warstw adsorpcyjnych i termodynamiczną analizę procesu adsorpcji,

- ✓ właściwości objętościowe związków powierzchniowo czynnych i ich mieszanin na podstawie analizy ich izoterm adsorpcji, pomiarów przewodności i gęstości oraz termodynamicznej analizy procesu micelizacji,
- ✓ wpływ stężenia i składu mieszanin surfaktantów na zwilżalność modelowych ciał stałych poprzez pomiary kąta zwilżania roztworów tych mieszanin na powierzchni PTFE, PMMA i szkła,
- ✓ wpływ stężenia i składu badanych mieszanin dwuskładnikowych na wielkość adsorpcji i strukturę warstw adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe-wodny roztwór na podstawie analizy zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym wodnych roztworów badanych mieszanin surfaktantów, rozważań nad rodzajem i wielkością oddziaływań pomiędzy cząsteczkami związku powierzchniowo czynnego a powierzchnią ciała stałego i termodynamicznej analizy procesu zwilżania.

Wyniki otrzymane w trakcie prowadzonych badań zostały częściowo opublikowane jeszcze przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora w czasopismach specjalistycznych o światowym obiegu takich jak *Colloids and Surfaces A* (2 prace) i *Journal of Colloid and Interface Science* (2 prace). Ponadto uzyskane wyniki były prezentowane w ramach międzynarodowego programu SURUZ, w artykułach przeglądowych w *Wiadomościach Chemicznych* i *Annales UMCS* oraz na konferencjach międzynarodowych i krajowych w postaci 4 komunikatów i 4 posterów³. Ze względu na to, że uzyskane przeze mnie wyniki wymagały ścisłej analizy termodynamicznej w dniach 11-17 września 2005 roku uczestniczyłam w Third Summer School „Thermodynamics for Environment” w Zakopanem organizowanej przez Thermodynamic Laboratory for Environmental Purposes, Centre of Excellence TALES. Ponieważ do poznania i właściwej oceny właściwości powierzchniowych i objętościowych surfaktantów w aspekcie zwilżania ciał stałych konieczne jest zastosowanie nowoczesnej aparatury, dlatego też brałam czynny udział w przygotowywaniu wniosków

³ Pełny wykaz publikacji naukowych znajduje się w załączniku 3a.

o przyznanie dotacji na inwestycje aparaturowe oraz opracowywałam procedury pomiarowe np. zestawu do pomiaru gęstości i lepkości firmy Anton Paar.

Ze względu na osiągnięte w trakcie Studiów Doktoranckich interesujące wyniki badań zaproponowano mi pracę w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii. Po wygraniu konkursu pracę tę rozpoczęłam 17 października 2005 roku na stanowisku asystenta kontynuując dotychczas prowadzone badania. Pragnę również nadmienić, że w okresie 01.02.2006-31.07.2006 pobierałam stypendium doktorskie przyznane przez Rektora UMCS. Wyniki osiągnięte z badań prowadzonych w latach 2003-2006 pozwoliły mi na opracowanie rozprawy doktorskiej pt. **„Badanie adsorpcyjnych i objętościowych właściwości dwuskładnikowych mieszanin związków powierzchniowo czynnych w aspekcie procesu zwilżania”**, której promotorem był Pan Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk. Po zdaniu obowiązujących egzaminów wyniki z rozprawy doktorskiej zaprezentowałam podczas publicznej obrony na Wydziale Chemii UMCS w dniu 17 stycznia 2007 roku. Na podstawie tej rozprawy i publicznej jej obrony Rada Wydziału Chemii na posiedzeniu w dniu 26 stycznia 2007 roku nadała mi stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Jednocześnie zrealizowałam projekt badawczy promotorski KBN obejmujący badania wchodzące w skład tej rozprawy wykonane w latach 2005-2006 (Numer projektu: **3 T09A 036 29**). Moja rozprawa doktorska została wysoko oceniona przez Recenzentów i na podstawie Ich wniosków została wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii UMCS oraz nagrodzona przez Dziekana Wydziału Chemii UMCS II miejscem w konkursie na najlepszą pracę doktorską obronioną na Wydziale w roku 2007. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora wygrałam konkurs na stanowiska adiunkta w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych i z dniem 01.10.2007 roku rozpoczęłam pracę na tym stanowisku.

Ze względu na to, że w literaturze dostępnych było niewiele badań dotyczących właściwości wodnych roztworów wieloskładnikowych mieszanin substancji powierzchniowo czynnych mających szerokie zastosowanie w praktyce, a moje badania można było traktować jako wstępne dotyczące problemu adsorpcji, agregacji i zwilżania ciał stałych przez te mieszaniny surfaktantów, postanowiłam prowadzić dalsze badania w tym kierunku poprzez zastosowanie innych mieszanin dwuskładnikowych, a także trójskładnikowych zawierających surfaktanty fluorowęglowe, węglowodorowe oraz inne dodatki organiczne. Badania opisane w pracy doktorskiej wykazały, że wodne roztwory dwuskładnikowych mieszanin niektórych surfaktantów wykazują synergetyzm w procesie zwilżania politetrafluoroetyleny (PTFE), jednakże synergetyzm ten nie zapewnia całkowitego, spontanicznego zwilżania powierzchni PTFE. Stąd zrodził się pomysł zastosowania trójskładnikowych mieszanin substancji

powierzchniowo czynnych, niekoniecznie tylko surfaktantów, jako zwilżaczy hydrofobowych ciał stałych. Mając to na uwadze 30.01.2007 roku wspólnie z Panem Prof. dr hab. B. Jańczukiem i Panią dr hab. A. Zdziennicką prof. nadzw. UMCS złożyłam do MNiSW wniosek o finansowanie projektu badawczego własnego pt. *„Wpływ właściwości adsorpcyjnych i objętościowych wieloskładnikowych mieszanin surfaktantów i kosurfaktantów na zwilżalność ciał stałych”* (Numer projektu: N N204 1471 33). Ponieważ projekt ten nie został zakwalifikowany do finansowania w dniu 23.01.2008 roku złożyliśmy kolejny wniosek o finansowanie projektu badawczego własnego pt. *„Badania zwilżalności modelowych ciał stałych w obecności wieloskładnikowych mieszanin surfaktantów i kosurfaktantów”* (Numer projektu: N N204 130635). Wniosek ten został zakwalifikowany do finansowania przez MNiSW i był realizowany w latach 2008-2010. Pragnę podkreślić, że byłam pomysłodawcą i redaktorem dwóch wymienionych wyżej projektów, a w projekcie realizowanym jego Głównym Wykonawcą. Analiza wyników uzyskanych w tym projekcie wykazała m.in, że izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów badanych substancji powierzchniowo czynnych w całym zakresie ich stężenia można opisać z dobrą dokładnością za pomocą równań Szyszkowskiego i Connorsa, a roztworów mieszanin dwu- i trójskładnikowych tych substancji za pomocą równań Szyszkowskiego i Connorsa oraz Fainermana i Millera poprzez dopasowanie odpowiednich stałych w tych równaniach metodą najmniejszych kwadratów, jednakże stałe te są inne w danym równaniu w przedziale stężenia substancji powierzchniowo czynnych występujących w postaci monomerycznej i zagregowanej. Interesujące okazało się, że istnieje dodatnie nachylenie prostoliniowej zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym i powierzchniowym badanych roztworów dla kwarcu co dowodzi, że adsorpcja badanych w projekcie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych nie zachodzi na „czystej” powierzchni kwarcu, ale raczej na powierzchni kwarcu z monowarstwowym filmem wodnym. Wniosek ten potwierdziły izotermy adsorpcji substancji powierzchniowo czynnych na granicy faz kwarc-roztwór obliczone z równania Gibbsa i Gugenheima-Adama przy założeniu, że poza osadzoną kroplą roztworu na powierzchni kwarcu istnieje film cieczy obniżający jego napięcie powierzchniowe.

W latach 2011-2013 jako Główny Wykonawca wspólnie z Panem Prof. dr hab. B. Jańczukiem, Panią dr hab. A. Zdziennicką prof. nadzw. UMCS i Panią dr J. Krawczyk brałam także udział w realizacji kolejnego projektu badawczego własnego MNiSW pt. *„Badanie wpływu surfaktantów stosowanych w kosmetyce na zwilżalność skóry ludzkiej i jej ekwiwalentów”* (Numer projektu: N N204 352040). Celem tego projektu było zbadanie

adsorpcji wybranych surfaktantów węglowodorowych oraz ich mieszanin z etanolem na granicy faz roztwór wodny-powietrze i PTFE/PMMA/nylon 6/skóra ludzka-roztwór wodny w aspekcie procesu zwilżania PTFE, PMMA, nylonu 6 i skóry ludzkiej. Analiza uzyskanych w tym projekcie wyników pozwoliła nam na wyciągnięcie wielu interesujących wniosków m.in. że napięcie powierzchniowe skóry ludzkiej zależy głównie od obecności wodno-lipidowej warstewki na jej powierzchni, a jedynie nieznacznie od temperatury oraz, że krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania skóry ludzkiej przez wodne roztwory wszystkich badanych surfaktantów jest znacznie mniejsze niż napięcie powierzchniowe skóry oraz PMMA i nylonu 6, a nawet od składowej Lifshitz-van der Waalsa tego napięcia.

Przedstawione dwa zrealizowane projekty badawcze zostały bardzo dobrze ocenione, a ich wyniki zostały opublikowane w wielu pracach. W ramach projektu nr N N204 130635 byłam współautorem lub autorem 3 artykułów opublikowanych w *Journal of Colloid and Interface Science*, *Langmuir* i *Applied Surface Science*, 2 komunikatów prezentowanych na XII Polish-Ukrainian Symposium (Kielce, 2010) i 53 Zjeździe PTChem-SITPChem (Gliwice, 2010) oraz 2 posterów prezentowanych na 52 Zjeździe PTChem-SITPChem (Łódź, 2009) i 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, ECIS (Praga, 2010). W ramach projektu nr N N204 352040 byłam współautorem lub autorem 10 artykułów naukowych opublikowanych w *Journal of Surfactants and Detergents*, *Fluid Phase Equilibria*, *Colloids and Surfaces A*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *Journal of Chemical Thermodynamics* i *Applied Surface Science* oraz 18 posterów prezentowanych na 54 i 55 Zjeździe PTChem-SITPChem w Lublinie i Białymstoku, a także Eighth International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, ISSHAC-8 (Kraków, 2012). Uzyskane przeze mnie wyniki, zarówno te opublikowane, jak i prezentowane na konferencjach naukowych wzbudziły szerokie zainteresowanie innych badaczy o czym świadczy sumaryczna liczba ich cytowań równa 84.

Tylko część badań zrealizowanych w ramach tych dwóch projektów została ujęta w przedstawionej przeze mnie rozprawie habilitacyjnej. W chwili obecnej moje badania dotyczące dwuskładnikowych i trójskładnikowych mieszanin surfaktantów obejmują adsorpcję głównie z ich wodnych roztworów na powierzchni szkła i kwarcu.

W roku 2013 rozpoczęłam badania dotyczące oddziaływania kwercetyny i rutyny z micelami surfaktantów niejonowych. Kwercetyna i jej glikozyd, rutyna należą do najczęściej występujących flawonoidów. Związki te to nie tylko niezbędny element diety człowieka, ale także grupa wielu leków o różnym działaniu na organizmy żywe. Problem izolowania flawonoidów przy zachowaniu ich specyficznych właściwości pozostaje nadal

nierozwiązany. Podstawową metodą wyodrębniania tych substancji czynnych z surowców roślinnych jest ich ekstrakcja wykonywana w różnych warunkach. Stosunkowo nowym rozwiązaniem jest użycie do procesu ekstrakcji surfaktantów. Dotychczasowe badania dotyczące oddziaływań flawonoid-surfaktant są raczej wybiórcze i oparte na jednym stężeniu wybranego flawonoidu w wodnych roztworach pojedynczych surfaktantów węglowodorowych. Stąd też celem prowadzonych przeze mnie badań jest znalezienie optymalnych warunków do solubilizacji kwercetyny i rutyny w roztworach micelarnych wybranych surfaktantów niejonowych i ich mieszanin. Optymalizację tę można osiągnąć poprzez określenie zachowania się flawonoidów w środowisku wodnym oraz rozpuszczalnikach organicznych bez i w obecności surfaktantów. Ponieważ proces solubilizacji jest ściśle związany z oddziaływaniami różnego rodzaju cząsteczek przez fazę wodną lub np. wodno-alkoholową, stąd też prowadzone przeze mnie badania polegają na wyznaczeniu składowych i parametrów napięcia powierzchniowego kwercetyny i rutyny przy różnej orientacji ich cząsteczek na granicy faz polimer/warstwa kwercetyny lub rutyny-powietrze. Wyznaczone wielkości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego kwercetyny, rutyny i surfaktantów z uwzględnieniem udziału poszczególnych grup strukturalnych zostaną w dalszej części badań zastosowane do opracowania termodynamicznych zależności pozwalających na określenie swobodnej energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami flawonoidów oraz flawonoidów i surfaktantów poprzez fazę wodną i wodno-alkoholową.

Wstępne wyniki badań, dotyczące syntetycznej kwercetyny i rutyny, prezentowałam na 3rd International Conference and Workshop Plant – the source of research material, która odbyła się w Lublinie w dniach 16-18.10.2013 oraz na X Jubileuszowej Konferencji FLAWONOIDY I ICH ZASTOSOWANIE w Łańcucie w dniach 21-23.05.2014. Wyniki te wzbudziły szerokie zainteresowanie, nie tylko specjalistów z dziedziny zjawisk międzyfazowych, ale także farmaceutów i technologów przemysłu spożywczego. Prowadzone przeze mnie badania stały się podstawą do nawiązania współpracy naukowej z Panią **dr hab. Martą Mitek Prof. nadzw. SGGW** i Panią **dr Iwoną Ścibisz**, pracownikami **Zakładu Technologii Owoców i Warzyw, Katedry Technologii Żywności, Wydziału Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie**. Celem tej współpracy jest opracowanie procedur chromatograficznego i spektrofotometrycznego oznaczania zarówno syntetycznych flawonoidów, jak i tych występujących w różnych owocach, w obecności surfaktantów. W dniach 10-12.03.2014 zapoznałam się z aparaturą badawczą w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw SGGW w Warszawie oraz

przeprowadziłam pomiary próbek własnych, które są podstawą opracowywanej publikacji. W grudniu 2013 roku w związku z tym tematem badań wspólnie z Panem Prof. dr hab. B. Jańczukiem i Panią dr hab. A. Zdziennicką prof. nadzw. UMCS złożyłam wniosek o finansowanie projektu badawczego z zakresu badań podstawowych w ramach konkursu Narodowego Centrum Nauki OPUS 6 pt. „*Zachowanie się flawonoidów w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych oraz ich solubilizacja w roztworach micelarnych wybranych surfaktantów*” (nr ID 237691) (mój udział w tym projekcie: Kierownik projektu). Ponieważ wniosek ten nie został zakwalifikowany do finansowania, został on poprawiony i zgłoszony w konkursie OPUS 7 (nr ID 258937).

Owoce i warzywa są głównym źródłem flawonoidów. Polską specjalnością są jabłka, porzeczki i wiśnie (największa produkcja w UE), a przetwórstwo owoców i warzyw należy do ważnych sektorów gospodarki żywnościowej w Polsce. Aby zapoznać się z poszczególnymi etapami przetwórstwa owoców, a więc pośrednio z transportem flawonoidów od np. jabłka do soku jabłkowego, w dniach 01.08.2013-30.08.2013 odbyłam bezpłatny staż przemysłowy w firmie AGRANA JUICE Poland SP z.o.o. z siedzibą w Lipniku koło Sandomierza. W trakcie tego stażu zapoznałam się z produkcją i kontrolą jakości różnego rodzaju soków zagęszczonych oraz aromatów owocowych. Również w dniach 23.09.2013-04.10.2013 odbyłam bezpłatny staż przemysłowy w Okręgowej Spółdzielni Mleczarskiej z siedzibą w Bidzinach, gdzie zapoznałam się z kontrolą jakości mleka oraz produktów mlecznych z dodatkiem owoców.

Prowadzone przeze mnie badania dotyczące przede wszystkim surfaktantów fluorowęglowych wzbudziły bardzo duże zainteresowanie innych badaczy, a szczególnie Pana **Profesora Masanori Tachiya z National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Ibaraki w Japonii**. Profesor Tachiya po zapoznaniu się z moją publikacją w Journal of Fluorine Chemistry ([H1]) w listopadzie 2013 roku zaprosił mnie do współpracy i szczegółowego opracowania mechanizmu wygaszania fluorescencji w wodnych roztworach badanych przeze mnie surfaktantów fluorowęglowych. W chwili obecnej jest już gotowa większość obliczeń dotyczących tego mechanizmu. Obliczenia te wykonane według modelu Prof. Tachiya są podstawą opracowywanej wspólnie publikacji naukowej.

W roku 2013 wspólnie z Panem Prof. dr hab. B. Jańczukiem i Panią dr hab. A. Zdziennicką prof. nadzw. UMCS rozpoczęłam współpracę naukową z Panem **dr hab. inż. Rafałem Longwicem, prof. PL** i Panem **mgr inż. Przemysławem Sanderem**, pracownikami **Katedry Pojazdów Samochodowych Politechniki Lubelskiej** oraz Panem **prof. dr hab.**

inż. Wincentym Lotko i Panem dr. inż. Krzysztofem Górskim, pracownikami **Zakładu Technicznej Eksploatacji Pojazdów Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu**. Celem tej współpracy jest znalezienie optymalnych właściwości powierzchniowych, objętościowych i zwilżających oleju rzepakowego umożliwiających jego zastosowanie w silnikach o zapłonie samoczynnym.

Problem ustalenia optymalnych warunków do zastosowania oleju rzepakowego jako paliwa silników o zapłonie samoczynnym jest nadal otwarty i wymaga szczegółowych badań właściwości fizykochemicznych oleju rzepakowego i ich zmian pod wpływem różnego rodzaju dodatków organicznych, jak również testów silnikowych polegających na indykowaniu silnika w warunkach statycznych i dynamicznych. Do najważniejszych właściwości determinujących praktyczne zastosowanie oleju rzepakowego należą lepkość, gęstość i napięcie powierzchniowe. Nie można również pomijać zwilżania różnych części silnika podczas jego pracy przy zastosowaniu biopaliwa.

Biorąc pod uwagę znaczenie oleju rzepakowego w wielu dziedzinach przemysłowych i życiu codziennym prowadzone są przez nas także badania mające na celu zastosowanie termodynamicznych podstaw procesu adhezji i zwilżania do układów obejmujących olej rzepakowy i jego główne składniki tzn. wyznaczanie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego oleju rzepakowego i nienasyconych kwasów tłuszczowych wchodzących w jego skład oraz różnych gatunków stali. Uzyskane w ten sposób wyniki pozwolą na określenie adhezji oleju i jego składników do powierzchni ciał stałych oraz współczynnika rozpylania cieczy po powierzchni tych ciał stałych w różnych temperaturach.

Efektem współpracy prowadzonej z pracownikami Politechniki Lubelskiej i Uniwersytetu w Radomiu jest m.in. artykuł pt. **„Nowa koncepcja wykorzystania oleju rzepakowego jako paliwa do zasilania silników o zapłonie samoczynnym”** (R. Longwic, P. Sander, K. Górski, B. Jańczuk, A. Zdziennicka, K. Szymczyk) opublikowany w Technice Transportu Szynowego w roku 2013 oraz wysłana do druku publikacja pt. **„Surface properties of canola oil and some parts of diesel engine”** (A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, R. Longwic, P. Sander). Również w grudniu 2013 roku wspólnie złożyliśmy wniosek o finansowanie projektu badawczego w ramach konkursu NCN OPUS 6 pt. **„Określenie właściwości powierzchniowych, objętościowych i zwilżających oleju rzepakowego w obecności węglowodorów i związków powierzchniowo czynnych w aspekcie jego zastosowania w silnikach o zapłonie samoczynnym”** (nr ID 237329) (B. Jańczuk, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, R. Longwic, P. Sander, W. Lotko, K. Górski) (mój udział w tym projekcie: Wykonawca projektu). Wniosek ten został potraktowany jako aplikacyjny

i nie został on zakwalifikowany do finansowania. Z tego powodu w ramach konkursu OPUS 7 złożyliśmy nowy wniosek pt. **„Opracowanie termodynamicznych podstaw do przewidywania adhezji i zwilżania w układzie ciało stałe-ciecz z zastosowaniem do układów obejmujących olej rzepakowy i jego główne składniki w szerokim zakresie temperatur”** (nr ID 258024) (B. Jańczuk, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, R. Longwic, P. Sander) (mój udział w tym projekcie: Główny Wykonawca projektu).

Przeprowadzone przez nas badania wstępne w ramach wyżej wymienionych projektów wzbudziły duże zainteresowanie wśród potencjalnych użytkowników oleju rzepakowego jako napędowego. Dzięki pozyskaniu Sponsora Strategicznego w maju 2014 roku możliwe było złożenie wspólnie z pracownikami Politechniki Lubelskiej wniosku zatytułowanego **„Dodatek chemiczny umożliwiający wykorzystanie oleju rzepakowego jako paliwa do zasilania silników o zapłonie samoczynnym”** w ramach projektu **„INNOVA-INVEST: inwestycje w innowacyjne przedsięwzięcia w Lubelskim Parku Naukowo-Technologicznym”** współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Działanie 3.1 Inicjowanie działalności innowacyjnej.

Wspólnie z Panem **Prof. dr hab. Bronisławem Jańczukiem**, Panią **dr hab. Anną Zdziennicką prof. nadzw. UMCS** i Panią **dr Joanną Krawczyk**, pracownikami **Zakładu Zjawisk Międzyfazowych UMCS**, prowadzę także badania, których celem jest określenie właściwości adsorpcyjnych i objętościowych surfaktantu cukrowego i biosurfaktantu oraz ich mieszaniny w środowisku wodnym i wodno-alkoholowym. Wybrane do badań surfaktanty: cukrowy (n-dodecyl- β -D-glukopiranozyd) i biosurfaktant (ramnolipid) oprócz biokompatybilności i biodegradowalności odznaczają się również właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi i przeciwnowotworowymi, dzięki którym mają zastosowanie między innymi w medycynie. Ramnolipid znacznie obniża przyleganie bakterii do powierzchni implantów, które tworząc często trudny do usunięcia tzw. biofilm mogą powodować zakażenia, a przez to różnego typu powikłania lub odrzucenia implantów, co przedłuża powrót pacjenta do zdrowia i podnosi koszty leczenia. Dotychczasowe badania dotyczące właściwości ramnolipidu są wybiórcze i dotyczą głównie jego aktywności powierzchniowej i bakteriobójczej. Prowadzone przez nas kompleksowe badania koncentrują się na znalezieniu korelacji pomiędzy właściwościami hydrofobowo-hydrofilowymi powierzchni implantów pokrytej warstwą adsorpcyjną surfaktantów, a ich właściwościami adsorpcyjnymi i objętościowymi w aspekcie minimalizacji adhezji bakterii do tych implantów. W związku z realizacją tych badań złożyliśmy wniosek o finansowanie projektu

badawczego w ramach konkursu NCN Opus 6 pt. „*Wpływ właściwości adsorpcyjnych i objętościowych biokompatybilnych surfaktantów na bilans hydrofobowo-hydrofilowy powierzchni wybranych implantów*” (nr ID 237885) (mój udział w tym projekcie: Wykonawca projektu). Ponieważ wniosek ten nie został zakwalifikowany do finansowania, został on poprawiony i zgłoszony w konkursie OPUS 7 (nr ID 257510). Między innymi w związku z realizacją tej tematyki badawczej prowadzę współpracę naukową z Panią **Prof. Marią Luizą González-Martin** i Panem **Prof. José Morales Bruque** z **Uniwersytetu Extremadura w Hiszpanii**. Efektem tej współpracy jest m.in. publikacja naukowa w Journal of Colloid and Interface Science w roku 2014 ([H15]).

Mój dotychczasowy dorobek naukowy przedstawia się następująco:

- ✓ Liczba publikacji przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora – 7
- ✓ Liczba publikacji stanowiących podstawę wniosku habilitacyjnego – 19
- ✓ Liczba publikacji po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nieobjętych habilitacją – 14

co daje łączną liczbę 40 publikacji naukowych, w tym 35 z listy Journal Citation Report (JRC) o sumarycznym IF równym 83,364. Sumaryczna liczba cytowań tych publikacji wynosi 337, sumaryczna liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań wynosi 221, a h-index = 10.⁴

Wyniki swoich badań prezentowałam także na wielu konferencjach międzynarodowych i krajowych w postaci 1 wykładu sekcyjnego, 8 komunikatów i 36 posterów, na seminariach Katedry Chemii Fizycznej UMCS (4 wystąpienia) i podczas Wydziałowych Konferencji Sprawozdawczych (3 wystąpienia).

Jestem laureatką **nagrody zespołowej I stopnia Rektora UMCS** za osiągnięcia naukowe w roku 2010 oraz **nagrody zespołowej III stopnia Rektora UMCS** za osiągnięcia naukowe w roku 2012.

Od roku 2007 na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym znajdujących się w bazie JCR wykonałam wiele recenzji artykułów dotyczących różnych właściwości związków powierzchniowo czynnych. Przygotowałam recenzje naukowe m.in. dla następujących czasopism: Journal of Colloid and Interface Science (8 recenzji), Journal of

⁴ Statystyki wygenerowane w bazie Web of Science (WoS) 20 sierpnia 2014 roku, z wyjątkiem sumarycznego IF, który jest zsumowanym IF publikacji przedstawionych w załączniku 3a.

Surfactants and Detergents (5 recenzji), Colloids and Surfaces A (2 recenzje), Fluid Phase Equilibria (1 recenzja), Langmuir (2 recenzje).

Od dnia 1 lutego 2013 roku stale współpracuję z **Centrum Innowacji i Transferu Technologii Lubelskiego Parku Naukowo-Technologicznego Sp. z o.o.**, jako konsultant w zakresie realizowanych usług polegających na wykonaniu opinii o innowacyjności mających posłużyć w procesie selekcji oraz przygotowania pomysłodawców do komercjalizacji innowacyjnych pomysłów. Obecnie jestem **ekspertem z zakresu chemii** w ramach prowadzonego Inkubatora Technologicznego (projekt „Zainwestujmy w Innowacje – Inkubator Technologiczny 2”). Moim zadaniem jest fachowe doradztwo na potrzeby procesu preinkubacji innowacyjnych pomysłów, którego celem jest wdrożenie i komercjalizacja innowacyjnych technologii. Doradztwo to polega na ocenie stopnia zaawansowania technologicznego zgłoszonych pomysłów, ich faktycznej innowacyjności, jak również technicznej możliwości implementacji produktu/usługi.

Lublin, 29.08.2014
Katarzyna Szymczyk