

Streszczenie pracy doktorskiej

„Właściwości powierzchniowe, agregacyjne i zwilżające wodnych roztworów wybranych surfaktantów i ich mieszanin, ze szczególnym uwzględnieniem ramnolipidu”

Diana Mańko

Produkcja syntetycznych związków powierzchniowo czynnych (ZPC) w ilości kilkudziesięciu milionów ton rocznie powoduje gwałtowny wzrost ich stężenia w ściekach, wodzie i glebie. Niska biodegradowalność surfaktantów otrzymywanych na drodze klasycznych syntez chemicznych i ich negatywny wpływ na środowisko przyrodnicze niosą konieczność poszukiwania ekologicznych zamienników tych związków. Korzystną alternatywę dla klasycznych związków powierzchniowo czynnych stanowią biosurfaktanty – związki amfifilowe pochodzenia naturalnego. Stosowanie biosurfaktantów w przemyśle, rolnictwie, ochronie środowiska czy medycynie wymaga jednak przeprowadzenia termodynamicznej analizy procesu ich adsorpcji i agregacji w roztworach wodnych szczególnie w aspekcie procesu zwilżania.

W tym celu wykonano pomiary napięcia powierzchniowego, gęstości, lepkości dynamicznej, przewodności właściwej i pH wodnych roztworów wybranego biosurfaktantu oraz ich kąta zwilżania na powierzchni politetrafluoroetyleny (PTFE) i polietyleny (PE). Do badań wybrano glikolipid niskocząsteczkowy wytwarzany przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* – ramnolipid (RL). Wybór ramnolipidu podyktowany był niezwykle korzystną charakterystyką fizykochemiczną tego związku oraz tym, że potencjalnie mógłby być on wykorzystywany m.in. w technologiach środowiskowych, przemyśle wydobywczym, medycynie, farmacji oraz kosmetyce. Możliwość zastosowania RL w wielu dziedzinach życia i działalności człowieka wynika m.in. z wysokiej aktywności powierzchniowej i międzyfazowej, niskiego krytycznego stężenia micelizacji (CMC), doskonałych zdolności emulgujących i solubilizujących oraz aktywności biologicznej tego związku.

Obecnie wysoki koszt produkcji surfaktantów biologicznych uniemożliwia wytwarzanie ich na szeroką skalę i powszechne wykorzystywanie. Opłacalne byłoby natomiast stosowanie niewielkich ilości tych związków w roli dodatków do klasycznych

związków powierzchniowo czynnych lub ich mieszanin. W praktyce często stosuje się mieszaniny surfaktantów ze względu na fakt, iż wykazują one korzystniejsze właściwości fizykochemiczne i użytkowe niż układy pojedyncze.

Aby sprawdzić w jaki sposób dodatek ramnolipidu wpływa na właściwości powierzchniowe, objętościowe i zwilżające powszechnie stosowanych w praktyce surfaktantów syntetycznych i semisyntetycznych przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego, lepkości i gęstości wodnych roztworów mieszanin ramnolipidu z wybranymi surfaktantami, jak również ich kąta zwilżania na PTFE.

Do badań wybrano syntetyczny surfaktant anionowy – siarczan dodecylosodowy (SDS) i niejonowy – Triton X-100 (TX-100) oraz semisyntetyczny, cukrowy n-oktyl- β -D-glukopiranozyd (OGP). Badania poprzedzone były analizą termodynamiczną procesu adsorpcji i micelizacji wodnych roztworów OGP oraz ich adhezji i zwilżania na PTFE i PE ze względu na brak kompleksowych danych literaturowych dotyczących właściwości powierzchniowych, agregacyjnych i zwilżających tego związku.

Na podstawie otrzymanych wyników rozważono tendencję surfaktantów i ich mieszanin do adsorpcji na granicy faz woda-powietrze i polimer-woda, strukturę i skład warstwy powierzchniowej jak również wzajemny wpływ składników mieszanin na ich adsorpcję na tych granicach faz. Adsorpcję surfaktantów i ich mieszanin na granicy faz woda-powietrze przedyskutowano biorąc pod uwagę ich właściwości mikroskopowe (rozmiar części hydrofilowej i hydrofobowej cząsteczek surfaktantów, powierzchnię ich kontaktu oraz minimalną powierzchnię na granicy faz jaką mogłyby by one zajmować przy pionowej lub poziomej orientacji) oraz właściwości makroskopowe (napięcie powierzchniowe roztworów surfaktantów, napięcie powierzchniowe „hydrofilowej” i „hydrofobowej” części cząsteczek surfaktantów, napięcie międzyfazowe na granicy faz hydrofobowa część cząsteczki surfaktantu-woda).

Ze względu na fakt, że adsorpcja surfaktantów na różnych granicach faz jest związana z ich właściwościami objętościowymi rozważono także proces micelizacji surfaktantów i ich mieszanin w oparciu o izotermy napięcia powierzchniowego, gęstości i lepkości dynamicznej ich wodnych roztworów. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji, skład mieszanych micel, standardową swobodną energię micelizacji jak również swobodną energię Gibbsa mieszania surfaktantów. Objętość molową surfaktantów w formie monomerycznej i zagregowanej wyznaczoną z danych gęstości porównano z tą otrzymaną na podstawie

geometrycznego rozmiaru cząsteczki, który z kolei obliczono wykorzystując długości wiązań i kąt między nimi jak również średnią odległość międzycząsteczkową.

Proces adsorpcji mieszanin surfaktantów na granicy faz woda-powietrze i ich micelizacji w fazie objętościowej rozważono również pod kątem wystąpienia efektu synergistycznego w redukcji napięcia powierzchniowego wody i tworzeniu mieszanych micel w oparciu o teorię Hua, Rosena i Rubingha oraz Bergströma i Ericksona.

Zarówno tendencja do adsorpcji, jaki i nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa surfaktantów i ich mieszanin na granicy faz woda-powietrze zostały porównane z tymi na granicy faz polimer-woda. Tendencję do adsorpcji na granicy faz polimer-woda ustalono z obliczeń standardowej swobodnej energii adsorpcji Gibbsa surfaktantów i ich mieszanin na tej granicy faz przy wykorzystaniu wielu znanych metod jak również tej zaproponowanej przez Mańko, Zdziennicką i Jańczuka, która jest oparta na napięciu powierzchniowym i kącie zwilżania wody i roztworu surfaktantu przy jego CMC.

Właściwości powierzchniowe i objętościowe surfaktantów i ich mieszanin przeanalizowano także pod kątem ich właściwości zwilżających w układach obejmujących hydrofobowe polimery. Aby ustalić zależność pomiędzy adsorpcją i właściwościami zwilżającymi surfaktantów i ich mieszanin wyznaczono nowe wartości składowej Lifshitz-van der Waalsa i składowej kwasowo-zasadowej napięcia powierzchniowego wody przy wykorzystaniu kąta zwilżania wody na powierzchni PTFE. Wyznaczona w ten sposób wartość składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody została zastosowana do wyjaśnienia zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym badanych cieczy, cosinusem kąta zwilżania a odwrotnością ich napięcia powierzchniowego, krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania PTFE a jego napięciem powierzchniowym jak również pomiędzy krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania polimeru a pracą adhezji badanych cieczy do powierzchni polimeru.

Użyteczność nowej wartości składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody do przewidywania właściwości zwilżających surfaktantów i ich mieszanin sprawdzono nie tylko w układach PTFE-woda-powietrze, ale także tych zawierających dodatkowo alkohol. W tym celu wykorzystano dane literaturowe kątów zwilżania i napięć powierzchniowych roztworów różnych surfaktantów i ich mieszanin oraz dane z własnych pomiarów napięcia powierzchniowego mieszanin Tritonu X-100 i Tritonu X-165 z propanolem oraz ich kąta zwilżania na powierzchni PTFE.