Dr Joanna Krawczyk

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii Katedra Chemii Fizycznej Zakład Zjawisk Międzyfazowych

Załącznik 2a

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

w języku polskim

Lublin 2018

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Joanna Krawczyk, nazwisko rodowe Harkot

Adres służbowy: Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin Tel. 81-537-56-03 E-mail: j.krawczyk@poczta.umcs.lublin.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

2004	Tytuł zawodowy magistra chemii					
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie					
	Tytuł pracy magisterskiej: "Zastosowanie układu składającego się					
	z oktenianu kobaltu (II) i żelaza (II) z wodoronadtlenkami ketonów					
	zawierającymi nadtlenek wodoru do inicjowania polimeryzacji					
	wolnorodnikowej".					
	Promotor: dr hab. Tadeusz Matynia, prof. UMCS					
	Zakład Chemii i Technologii Polimerów (obecnie Zakład Chemii					
	Polimerów), Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie					
2009	Stopień naukowy doktora nauk chemicznych					
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.					
	Tytuł rozprawy doktorskiej: "Wpływ surfaktantów na zwilżalność					
	wybranych ciał stałych ze szczególnym uwzględnieniem skóry					
	ludzkiej".					
	Promotor: Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk					
	Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział					
	Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej					
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych						
2005–2009	doktorant, Zakład Zjawisk Międzyfazowych					
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie					
od 02.2010	adiunkt naukowo-dydaktyczny, Zakład Zjawisk Międzyfazowych,					
	Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie					

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

Struktura wybranych surfaktantów cukrowych a przewidywanie ich właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających

b) publikacje składające się na osiągnięcie naukowe

Podstawę postępowania habilitacyjnego stanowi monotematyczny cykl 13 publikacji naukowych (H1-H13) opublikowanych w latach 2015–2018. Publikacje te zostały uszeregowane biorąc pod uwagę omawiany cel naukowy. Komentarz do tych publikacji przedstawiony w autoreferacie stanowi podsumowanie najważniejszych osiągnięć naukowych będących podstawą przedstawionej rozprawy habilitacyjnej i nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników.

 H1 Anna Zdziennicka, Katarzyna Szymczyk, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Some remarks on the solid surface tension determination from contact angle measurements, Applied Surface Science, 405 (2017) 88-101.

$IF_{2017} = 4,439$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**.

H2 Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk, Components and parameters of liquids and some polymers surface tension at different temperature, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 529 (2017) 864-875.

$IF_{2017} = 2,829$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. H3 Anna Zdziennicka, Katarzyna Szymczyk, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Components and parameters of solid/surfactant layer surface tension, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 522 (2017) 461-469.

$IF_{2017} = 2,829$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**.

 H4 Joanna Krawczyk, Temperature impact on the water-air interfacial activity of n-octyl and n-dodecyl-β-D-glucopyranosides, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 533 (2017) 61-67.

$IF_{2017} = 2,829$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników i wykonaniu wszystkich obliczeń, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy wynosi 100%.

H5 Joanna Krawczyk, *Thermodynamic properties of disaccharide based surfactants adsorption at the water-air interface*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 551 (2018) 50-57.

$IF_{2017} = 2,829^*$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników i wykonaniu wszystkich obliczeń, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy wynosi **100%**.

 H6 Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk, Macroscopic and microscopic properties of some surfactants and biosurfactants, International Journal of Molecular Sciences, 19 (2018) 1934; 1-18.

IF₂₀₁₇ = 3,687*

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, współudziale w opracowaniu wyników i wykonaniu obliczeń, przygotowaniu tabel, a także współudziale w: napisaniu pracy i przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **65%**. H7 Joanna Krawczyk, Solid wettability modification via adsorption of antimicrobial sucrose fatty acid esters and some other sugar-based surfactants, Molecules, 23 (2018) 1597; 1-25.

$IF_{2017} = 3,098*$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników i wykonaniu wszystkich obliczeń, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy wynosi 100%.

H8 Diana Mańko, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Wetting and adsorption properties of n-octyl-β-D-glucopyranoside and monorhamnolipid in the system polytetrafluoroethylene-solution-air, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 486 (2015) 114-123.

$IF_{2015} = 2,760$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu części doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na 20%.

 H9 Diana Mańko, Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Wettability prediction of such polymers as polyethylene and polytetrafluoroethylene by aqueous solutions of classical surfactants and biosurfactants, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 506 (2016) 409-415.

$IF_{2016} = 2,714$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu części doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **45%**.

H10 Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Wettability and adhesion work prediction in the polymer-aqueous solution of surface active agent systems, Colloids and Interfaces, 2 (2018) 21; 1-13.

$IF_{2017} = brak^*$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu większości doświadczeń, współudziale w: opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **50%**. **H11** Joanna Krawczyk, Surface free energy of the human skin and its critical surface tension of wetting in the skin/surfactant aqueous solution/air system, Skin research and Technology, 21 (2015) 214-223.

$IF_{2015} = 1,776$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników i wykonaniu wszystkich obliczeń, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy wynosi 100%.

H12 Joanna Krawczyk, Aggregation properties of sucrose fatty acid esters and some other sugar-based surfactants at different temperatures, Journal of Molecular Liquids, 271 (2018) 610-620.

$IF_{2017} = 4,513^*$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: stworzeniu koncepcji całej pracy, wykonaniu wszystkich doświadczeń, opracowaniu wyników i wykonaniu wszystkich obliczeń, przygotowaniu rysunków, napisaniu pracy, korespondencji z edytorem oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy wynosi **100%**.

H13 Anna Zdziennicka, Joanna Krawczyk, Bronisław Jańczuk, Volumetric properties of rhamnolipid and surfactin at different temperatures, Journal of Molecular Liquids, 255 (2018) 562-571.

$IF_{2017} = 4,513^*$

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na: współudziale w stworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu części doświadczeń, współudziale w opracowaniu wyników, przygotowaniu rysunków, a także współudziale w napisaniu pracy oraz przygotowaniu odpowiedzi na recenzje. Mój udział procentowy szacuję na **55%**.

Sumaryczny *impact factor* (IF) jednotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania, wynosi **38,816**.

Sumaryczna liczba punktów monotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej przyznawanych za publikację przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) wynosi **365**.

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

Wprowadzenie

Przeglądając niezmiernie liczne doniesienia literaturowe na temat surfaktantów, można by pokusić się o stwierdzenie, że o tej grupie związków jest już widome niemal wszystko. Mnogość badań na temat powierzchniowych, objętościowych i zwilżających właściwości tych związków świadczy o ich niezmiernie szerokim wykorzystaniu i potwierdza fakt, iż funkcjonowanie człowieka bez ich obecności byłoby niezmiernie trudne. Okazuje się jednak, iż istnieją pewne grupy surfaktantów, których właściwości pomimo obecnie niezmiernie dużego i korzystnego wykorzystania nie są dobrze scharakteryzowane. Mam tutaj na myśli surfaktanty oparte na surowcach naturalnych oraz biosurfaktanty. W przypadku tych związków w literaturze istnieją bardzo duże nieścisłości, a nawet sprzeczności w opisie ich właściwości fizykochemicznych. W związku z powyższym, surfaktanty tego typu stały się przedmiotem prowadzanych przeze mnie badań, których najważniejsze osiągnięcia przedstawiłam w niniejszym autoreferacie.

Surfaktanty to bardzo liczna grupa związków chemicznych, z którymi stykamy się praktycznie każdego dnia i niemal na każdym kroku. Różnorodność ich właściwości, a przez to ich szerokie wykorzystanie wynika bezpośrednio z ich specyficznej hydrofilowo-hydrofobowej budowy. Dzięki tej budowie wykazują one zdolność do adsorpcji i odpowiedniej orientacji na granicy stykających się ze sobą faz. Struktura cząsteczek surfaktantu i związana z nią gestość upakowania warstw adsorpcyjnych oraz odpowiednia ich orientacja w tych warstwach zmieniają charakter oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz, co prowadzi do zmiany napięcia międzyfazowego zarówno w układach obejmujących granicę faz ciecz-gaz, ciało stałe-ciecz, jak również ciało stale-gaz. Dzieki temu, w przypadku wodnych roztworów, adsorpcja surfaktantu na granicy faz woda-powietrze powoduje redukcję wysokiego napięcia powierzchniowego wody (72,8 mN/m) do około 26 - 28 mN/m [1]. W przeciwieństwie do napięcia powierzchniowego wody, napiecie międzyfazowe ciało stałe-woda na skutek adsorpcji surfaktantu może rosnąć, maleć lub nie ulegać zmianie w funkcji stężenia surfaktantu w roztworze. Zmiany te zależą od właściwości surfaktantu i jego orientacji w warstewce adsorpcyjnej oraz od właściwości ciała stałego, o których decyduje obecność różnych grup

funkcyjnych na jego powierzchni. Stąd, w celu określenia zmian napięcia międzyfazowego ciało stałe-woda konieczna jest znajomość właściwości ciała stałego, surfaktantu oraz właściwości jego warstw adsorpcyjnych. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody i napięcia międzyfazowego ciało stałe-woda na skutek adsorpcji surfaktantu powoduje z kolei wzrost zwilżalności danego ciała stałego, czego wizualną miarą jest spadek wartości kąta zwilżania (θ). Dzięki hydrofilowo-hydrofobowej budowie, cząsteczki surfaktantów oprócz zdolności do adsorpcji na różnych granicach faz, przy odpowiednim ich stężeniu w roztworze zwanym krytycznym stężeniem micelizacji (CMC), tworzą agregaty o rozmiarach koloidalnych zwane micelami. Pojawienie się micel surfaktantu w roztworze powoduje gwałtowną zmianę jego właściwości fizykochemicznych oraz wzrost rozpuszczalności substancji apolarnych w środowisku wodnym w wyniku ich solubilizacji w hydrofobowym wnętrzu miceli [1].

Cel naukowy prac objętych postępowaniem habilitacyjnym

Właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające surfaktantów determinują ich zastosowanie nie tylko w życiu codziennym, ale również w wielu gałęziach przemysłu, takich jak na przykład przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, naftowy, tworzyw sztucznych oraz w medycynie, budownictwie, górnictwie, rolnictwie i ochronie środowiska [1,2]. Tak wszechstronne zastosowanie surfaktantów oraz ich powszechność w naszym życiu sprawiają, że wpływają one na jakość naszego życia, nasze zdrowie i stan środowiska naturalnego. Ze względu na bardzo szerokie zastosowanie, zużycie surfaktantów jest ogromne, a przez to stwarza coraz poważniejszy problem środowiskowy. Dlatego obecne badania nad surfaktantami koncentrują się przede wszystkim na poszukiwaniu i badaniu związków charakteryzujących się małą uciążliwością dla środowiska naturalnego, wysoką lub wręcz całkowitą biodegradowalnością, neutralnymi dla człowieka właściwościami fizjologicznymi oraz niskimi kosztami produkcji. Surfaktantami wykazującymi takie właściwości są najczęściej związki oparte na surowcach odnawialnych (w dalszym opisie określane jako surfaktanty naturalne, np. surfaktanty cukrowe) oraz biosurfaktanty. Wprawdzie koszty otrzymywania tego typu związków nie są niskie, lecz ich korzystne właściwości użytkowe decydują o tym, że ich praktyczne wykorzystanie z roku na rok rośnie. Surfaktanty te mogą, zatem stanowić doskonałą alternatywę dla syntetycznych surfaktantów otrzymywanych z surowców nieodnawialnych, szczególnie tam, gdzie mają one bezpośredni kontakt z organizmem człowieka (medycyna, przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny). Wymaga to jednak, aby ich właściwości fizykochemiczne były dobrze opisane i wyjaśnione. Tymczasem, pomimo licznych zastosowań, w literaturze wciąż brakuje systematycznych i kompleksowych badań właściwości fizykochemicznych surfaktantów naturalnych i biosurfaktantów, a dostępne dane literaturowe często są niepełne i niespójne. Wydaje się, że praktyczne zastosowanie surfaktantów na bazie cukrów i biosurfaktantów wyprzedziło znacznie systematyczne badania nad ich właściwościami adsorpcyjnymi, agregacyjnymi czy adhezyjnymi w różnego typu układach.

W literaturze przedmiotu brakuje między innymi systematycznej i spójnej analizy termodynamicznej ich adsorpcji zarówno na granicy faz woda-powietrze, jak i ciało stałewoda. Ponadto istnieje wiele rozbieżności między otrzymywanymi wartościami parametrów termodynamicznych adsorpcji i micelizacji wspomnianych wyżej surfaktantów [3]. Brakuje także, systematycznych badań nad wpływem temperatury na ich właściwości powierzchniowe i agregacyjne. Również wpływ rodzaju hydrofobowych i hydrofilowych części różnych surfaktantów cukrowych na ich właściwości nie jest dokładnie wyjaśniony, podczas gdy doniesienia literaturowe wskazują, że ma to na przykład duże znaczenie we właściwościach antybakteryjnych niektórych związków z tej grupy (estry sacharozy i kwasów tłuszczowych) [4-11]. Badania w tym przedmiocie koncentrują się przede wszystkim na syntetycznych jonowych i niejonowych związkach powierzchniowo czynnych, których właściwości adsorpcyjne i agregacyjne są dobrze opisane i w zależności od budowy danego związku oraz warunków pomiarowych zmieniają się w dość regularny i możliwy w dużym stopniu do przewidzenia sposób. Stąd celem podjetych przeze mnie badań naukowych było na początek zbadanie, a następnie ustalenie i wyjaśnienie korelacji między adsorpcyjnymi, agregacyjnymi, adhezyjnymi i zwilżającymi właściwościami wybranych surfaktantów cukrowych w oparciu o ich strukturę oraz oddziaływania międzycząsteczkowe. Niektóre właściwości tych surfaktantów porównano również z właściwościami wybranych biosurfaktantów i syntetycznych surfaktantów opartych na surowcach nieodnawialnych, zwanych często klasycznymi surfaktantami.

Wspomniane wyżej adsorpcyjne, agregacyjne, adhezyjne i zwilżające, czyli makroskopowe właściwości surfaktantów wynikają bezpośrednio ze struktury ich cząsteczek, czyli udziału i położenia różnego typu grup funkcyjnych decydujących o napięciu powierzchniowym surfaktantu, jak również z oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów oraz cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciał stałych fazę wodną (właściwości mikroskopowe). Pomimo niezmiernie dużego przez wykorzystania surfaktantów, wspomniane wyżej ich właściwości nie zostały jak do tej pory wyjaśnione na podstawie znajomości napiecia powierzchniowego ich części hydrofilowej (głowy) i hydrofobowej (ogona) oraz w aspekcie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów oraz cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciał stałych przez fazę wodną. Dotyczy to przede wszystkim surfaktantów naturalnych oraz biosurfaktantów, których struktura w danym układzie nie zawsze jest jasno określona. W literaturze przedmiotu, tego typu badania, szczególnie w odniesieniu do związków o dość skomplikowanej budowie są prawdziwą rzadkością. Wynika to prawdopodobnie z braku danych takich jak wartości napięcia powierzchniowego ich poszczególnych części, co dowodzi wcześniejszego stwierdzenia, że praktyczne ich wykorzystanie znacznie wyprzedziło dokładne i systematyczne badania ich właściwości fizykochemicznych.

Dane literaturowe dotyczące zmian napięcia powierzchniowego wody i ciał stałych oraz międzyfazowego ciało stałe-woda pod wpływem adsorpcji surfaktantów są bardzo liczne. Należy jednak zauważyć, że zmiany napięcia powierzchniowego surfaktantów podczas ich adsorpcji, w odniesieniu do ich orientacji w warstwie powierzchniowej nie są całkowicie wyjaśnione. Przede wszystkim brak jest powiązania tych zmian z udziałem poszczególnych grup w cząsteczce surfaktantu i w jego napięciu powierzchniowym. Według Van Ossa i Constanzo [12], napięcie powierzchniowe surfaktantu może być rozpatrywane oddzielnie dla grupy hydrofobowej i hydrofilowej. Oznacza to, że jeśli cząsteczki surfaktantów zorientowane są głową w kierunku fazy gazowej, wówczas ich napięcie powierzchniowe jest inne niż w przypadku orientacji tych cząsteczek ogonem do tej fazy. Stwierdzenie to jest zgodne z sugestią Fowkesa [13,14], że oddziaływania powierzchniowe i międzyfazowe mogą być obliczone poprzez sumowanie par potencjałów między elementami objętościowymi cząsteczek, które odpowiadają ich grupom strukturalnym. Ponieważ, w literaturze brak jest tego typu rozważań dla surfaktantów o bardziej skomplikowanej budowie (w tym surfaktantów naturalnych i biosurfaktantów) stąd kolejnym celem badań było ustalenie i sprawdzenie, czy istnieje pewna ogólna zależność między mikroskopowymi (związanymi ze strukturą cząsteczek)

a makroskopowymi właściwościami surfaktantów, pozwalająca na wyjaśnienie i przewidywanie ich właściwości adsorpcyjnych i agregacyjnych. Konieczna do tego jest znajomość napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantu oraz powierzchni ich kontaktu z przyległym medium.

Jak wspomniano wyżej, surfaktanty oparte na surowcach odnawialnych i biosurfaktanty znajdują coraz większe i bardziej różnorodne zastosowanie [3]. W większości tych zastosowań zwilżalność odgrywa bardzo ważną, a niejednokrotnie też decydującą rolę. Rozpatrując proces zwilżania w różnego typu układach, najbardziej interesujące są te obejmujące wodę i wodne roztwory surfaktantów. Czynnikiem decydującym o spontanicznym zwilżaniu ciała stałego przez wodę jest jej napięcie powierzchniowe, napięcie międzyfazowe ciało stałe-woda oraz rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych będących źródłem tych napięć.

Istnieją różne opinie dotyczące wartości napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów jakie jest konieczne, aby roztwór całkowicie zwilżał powierzchnię danego ciała stałego. Niektórzy autorzy sugerują, że całkowite rozpływanie się roztworu po powierzchni ciała stałego zachodzi, gdy jego napięcie powierzchniowe jest równe napięciu powierzchniowemu ciała stałego. Wcześniejsze badania nad zwilżalnością niektórych polimerów i innych ciał stałych wykazały, że napięcie powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów, dla których kąt zwilżania wynosi dokładnie zero, nazwane przez Zismana [15] krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania ciała stałego (γ_c), różni się od napięcia powierzchniowego zwilżanego ciała stałego. Z drugiej strony γ_c określone na podstawie pomiarów kąta zwilżania wodnych roztworów surfaktantów i ich mieszanin nie zawsze gwarantuje całkowite zwilżanie danego ciała stałego. Problem ten nadal nie został jednoznacznie rozwiązany i wyjaśniony. W związku z tym, moje badania koncentrowały się również na zbadaniu i wyjaśnieniu procesu zwilżania apolarnych, monopolarnych i bipolarnych ciał stałych przez wodne roztwory wybranych surfaktantów w świetle adhezji poszczególnych składników roztworu do powierzchni ciała stałego określonej na podstawie napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantu oraz wody, a także składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ciała stałego. Wydaje się bowiem, że znajomość udziału poszczególnych grup obecnych w cząsteczce surfaktantu w napięciu powierzchniowym jego głowy i ogona może mieć bardzo istotne znaczenie do określenia oddziaływań 11

surfaktantów z powierzchnią ciał stałych i utworzenia na niej warstewki adsorpcyjnej surfaktantu, która zmienia właściwości hydrofobowo-hydrofilowe ciała stałego. Ciekawym zatem było zbadanie, czy znajomość tych oddziaływań pozwala na przewidywanie adhezji i zwilżania ciał stałych o różnej polarności przez wodne roztwory surfaktantów.

Głównym przedmiotem moich badań było określenie właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych, adhezyjnych i zwilżających wybranych surfaktantów cukrowych, do których należą: n-oktylo-β-D-glukopiranozyd (OGP), n-dodecylo-β-D-glukopiranozyd n-dodecylo-β-D-maltozyd (DDGP), (DM), monodekanian sacharozy (SMD), monolaurynian sacharozy (SML). Właściwości te porównano z właściwościami wybranych biosurfaktantów: ramnolipidu (RL) i surfaktyny (SF) oraz surfaktantów Struktura wybranych do badań surfaktantów cukrowych została klasycznych. przedstawiona na Schemacie 1. Modelowymi ciałami stałymi były: politetrafluoroetylen (PTFE), polimetakrylan metylu (PMMA), polietylen (PE), poliamid (nylon 6) i kwarc. Badane surfaktanty, zostały wybrane nie tylko ze względu na ich strukturę i właściwości, ale również ich szerokie praktyczne zastosowanie [3,16]. Surfaktanty cukrowe stanowią bowiem bardzo liczną grupę związków, co jest ściśle związane z możliwością tworzenia licznych połączeń pomiędzy hydrofilową grupą cukrową i hydrofobowym łańcuchem alkilowym. Część hydrofilowa surfaktantów cukrowych może być utworzona przez różne jednostki cukrowe o różnym stopniu polimeryzacji, podczas gdy część hydrofobowa może składać się z jednego, dwóch lub więcej łańcuchów alkilowych. Również sposób połączenia grupy polarnej i niepolarnej w cząsteczce surfaktantu może być różny [3]. W porównaniu do klasycznych surfaktantów, te oparte na surowcach naturalnych wykazują bardzo korzystne właściwości, na przykład dużą aktywność powierzchniową [3,17,18]. Te właściwości i duża różnorodność struktury surfaktantów cukrowych determinuja ich coraz szersze wykorzystanie. W rezultacie odgrywają one istotną rolę w produktach kosmetycznych, rolnych oraz czyszczeniu twardych powierzchni [3,16]. Ponadto, ze względu na wysoką biodegradowalność surfaktanty na bazie cukru są coraz częściej stosowane jako substytuty związków powierzchniowych opartych na surowcach syntetycznych [2,3]. Korzystne właściwości ekologiczne i ich neutralny wpływ na organizm człowieka pozwoliły również na ich wykorzystanie W farmacji (do otrzymywania liposomów do inkapsulacji leków), medycynie (pokrywanie powierzchni implantów celem zmiany ich charakteru hydrofobowo-hydrofilowego oraz

jako środki antybakteryjne) oraz przemyśle spożywczym (jako emulgatory, stabilizatory i konserwanty) [3,16-19].

Wybrane do badań surfaktanty różnią się rodzajem i stopniem polimeryzacji części polarnej (glukoza, maltoza, sacharoza) oraz długością łańcucha alkilowego stanowiacego cześć hydrofobowa surfaktantu. N-oktylo- β -D-glukopiranozyd i n-dodecylo- β -D-glukopiranozyd sa przedstawicielami alkiloglukozydów. Jest to grypa surfaktantów cukrowych, które dzięki temu, iż nie powodują denaturacji protein mają zastosowanie w biologii komórek oraz solubilizacji białek membranowych [20-23]. Ich wysoka biodegradowalność oraz aktywność powierzchniowa decydują o ich szerokim zastosowaniu w środkach czyszczących. Ze względu na wymienione wyżej właściwości korzystne właściwości dermatologiczne, alkiloglukozydy znalazły również oraz zastosowanie w środkach myjących oraz m.in. jako substancje zwilżające [3]. Z kolei n-dodecylo- β -D-maltozyd jest przedstawicielem alkilo poli(glukozydów). Charakteryzuje się on dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką aktywnością powierzchniowa [18]. DM najczęściej wykorzystywany jest do izolacji hydrofobowych białek membranowych, gdzie będąc łagodnym surfaktantem, często lepiej zachowuje aktywność białka niż wiele powszechnie stosowanych detergentów (np. OGP) [3,18].



Schemat 1. Struktura surfaktantów cukrowych wybranych do badań.

Pomimo tych korzystnych właściwości, w literaturze przedmiotu można znaleźć tylko marginalne dane dotyczące badań nad wielkością ich adsorpcji na różnych granicach faz, czy też właściwości ich warstewek adsorpcyjnych. W stosunku do estrów sacharozy doniesienia literaturowe na temat ich właściwości zwilżających są bardzo skąpe, co budzi niedosvt szczególnie w kontekście ich korzystnych spory właściwości przeciwbakteryjnych. Ponieważ mechanizm działania przeciwbakteryjnego w tej grupie związków jak do tej pory nie jest dokładnie wyjaśniony, niniejsze badania mające na celu korelacji pomiędzy adsorpcyjnymi, agregacyjnymi określenie i zwilżającymi właściwościami badanych surfaktantów mogą mieć duży wkład w rozwiązanie tego problemu badawczego.

Wybrane do badań biosurfaktanty (ramnolipid (RL) i surfaktyna (SF)) miały z kolei dostarczyć informacji dotyczących wpływu poszczególnych grup funkcyjnych, a szczególnie grup heterocyklicznych i -NH- na składowe i parametry napięcia powierzchniowego części hydrofilowej tych surfaktantów. Związki te mogą być bezpośrednio syntetyzowane przez mikroorganizmy lub otrzymywane na drodze reakcji enzymatycznej [24,25]. Ze względu na specyficzne właściwości biosurfaktantów są one coraz częściej stosowane w różnych gałęziach przemysłu, między innymi w przemyśle kosmetycznym, tekstylnym, papierniczym, rolnictwie, medycynie oraz w remediacji i detoksyfikacji gleb. Wybrany monoramnolipid reprezentuje glikolipidy, zaś surfaktyna jest cyklicznym lipopeptydem. Ramnolipidy są głównie produkowane przez Pseudomonas aeruginosa podczas hodowli na glukozie, glicerolu lub triglicerydach i posiadają podobną strukturę chemiczną. Obecność grupy karboksylowej w cząsteczce ramnolipidu decyduje o jego anionowym charakterze. Ramnolipid redukuje napięcie powierzchniowe wody poniżej 30 mN/m, a jego CMC mieści się w przedziale od kilku do ponad 200 mg/dm³ [26-30]. Tak szeroki zakres wartości CMC może wynikać z różnego stosunku homologów ramnolipidu obecnych w danym roztworze oraz metody badawczej wykorzystanej do wyznaczenia CMC.

Drugi z biosurfaktantów produkowany przez różne szczepy *Bacillus subtilis* może być mieszaniną izoform A, B, C i D o różnych właściwościach fizjologicznych. Generalnie cząsteczka surfaktyny jest zbudowana z heptapeptydu (ELLVDLL) o chiralnej sekwencji LLDLLDL związanego z β-hydroksykwasem tłuszczowym o łańcuchu zawierającym od 12 do 16 atomów węgla tworząc cykliczną strukturę pierścienia laktonowego. Surfaktyna

jest bardzo efektywnym i aktywnym powierzchniowo związkiem, który redukuje napięcie powierzchniowe wody do 27 mN/m przy stężeniu wynoszącym 0.005% lub jak sugerują inni poniżej 10 µM [31-33]. Surfaktyna oprócz aktywności biologicznej i potencjalnego zastosowania w medycynie zwiększa biodegradację pestycydów i wykazuje dobre właściwości emulgujące i pieniące. Należy podkreślić, że wartości CMC dla ramnolipidu i surfaktyny w większości przypadków zostały określone na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów, lecz brak jest danych dotyczących ich CMC w różnych temperaturach uzyskanych z pomiarów innych właściwości fizykochemicznych, np. gęstości, lepkości czy pomiarów spektrofotometrycznych. Warto również wspomnieć, że wcześniejsze badania dotyczące ramnolipidu i surfaktyny związane były głównie z ich właściwościami biochemicznymi, biosyntezą i zastosowaniem. Jednakże ich zastosowanie nie było poparte gruntowną wiedzą dotyczącą właściwości fizykochemicznych. Zarówno surfaktanty cukrowe, jak i wybrane biosurfaktanty ze względu na udział poszczególnych grup funkcyjnych, jak również właściwości (np. antybakteryjne) mogą mieć potencjalne zastosowanie w medycynie, jako moderatory właściwości fizykochemicznych różnych ciał stałych. Stąd prezentowane osiągnięcie naukowe obejmują rozważania dotyczące tych grup surfaktantów.

ciała różnych właściwościach hydrofobowo-Jako modelowe stałe 0 hydrofilowych ściśle związanych z obecnością różnych grup funkcyjnych na ich powierzchni, wybrano politetrafluoroetylen (PTFE), polimetakrylan metylu (PMMA), polietylen (PE), poliamid (nylon 6) i kwarc. Pośród tych ciał stałych PTFE, PMMA, PE i nylon 6 charakteryzują się dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak mały ciężar cząsteczkowy, odporność chemiczna, łatwość kształtowania, biokompatybilność z ciałem ludzkim, dzięki którym mają szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłowych oraz w życiu codziennym i medycynie [34-38]. Ponadto są one często stosowane w badaniach właściwości zwilżających różnego typu surfaktantów. PTFE i PE według klasyfikacji van Ossa [13,14,39-41] są zaliczane do apolarnych ciał stałych, których napięcie powierzchniowe wynika jedynie z oddziaływań Lifshitza-van der Waalsa i jest dużo niższe od napięcia powierzchniowego wody. Właściwości powierzchniowe PMMA i nylonu 6 różnią się nieco od właściwości PTFE i PE ponieważ na powierzchni PMMA obecne są dodatkowo takie grupy funkcyjne jak C=O, -OCH₃, zaś na powierzchni nylonu 6 C=O i -NH-. Polimery te ze względu na wartość ich swobodnej energii powierzchniowej (PTFE, PE, PMMA) lub obecność grup funkcyjnych na powierzchni (nylon 6) wykorzystywane są także do charakteryzowania właściwości skóry ludzkiej, na powierzchni, której możemy wyróżnić takie grupy funkcyjne, jak: C=O, –NH–, –COOH, –OH, –NH₂ [35,38]. W badaniach dotyczących właściwości zwilżających różnego typu cieczy bardzo często, jako modelowe bipolarne ciało stałe stosowany jest kwarc. Jest on zaliczany do wysokoenergetycznych ciał stałych, które oddziałują z przyległym medium siłami Lifshitza-van der Waalsa oraz kwasowo-zasadowymi [40,41].

Wybrane w ten sposób surfaktanty i modelowe ciała stałe dają możliwość otrzymania nie tylko napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantu, ale również udziału poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych w tym napięciu, co pozwoli określić zarówno zależność między napięciem powierzchniowym głowy i ogona surfaktantu, a jego tendencją do micelizacji, jak również właściwości zwilżające surfaktantu i jego adhezję do powierzchni ciał stałych. Wyjaśnienie procesu adsorpcji, agregacji, adhezji i zwilżania wybranych surfaktantów w aspekcie ich właściwości mikroskopowych wymaga znajomości objętości grupy hydrofobowej i hydrofilowej badanych surfaktantów i powierzchni kontaktu tych grup, jak również składowych i parametrów napięcia powierzchniowego badanych surfaktantów i ciał stałych.

Szczegółowymi celami naukowymi badań ujętych w prezentowanym osiągnięciu naukowym nad właściwościami adsorpcyjnymi, agregacyjnymi, zwilżającymi i adhezyjnymi OGP, DDGP, DM, SMD, SML było:

- określenie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy stosowanych jako modelowe do wyznaczania składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ciał stałych, na podstawie ich kąta zwilżania i w różnych temperaturach;
- określenie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego modelowych apolarnych i polarnych ciał stałych w różnych temperaturach na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy określonych na podstawie ich kąta zwilżania;
- określenie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego głowy i ogona badanych surfaktantów na podstawie pomiarów kąta zwilżania dijodometanu, formamidu i wody na warstewce adsorpcyjnej surfaktantu utworzonej na powierzchni modelowych ciał stałych;

- określenie adsorpcji badanych surfaktantów na granicy faz woda-powietrze w różnych temperaturach na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów;
- określenie adsorpcji badanych surfaktantów na granicy faz PTFE-woda, PMMA-woda, PE-woda, nylon 6-woda i kwarc-woda na podstawie pomiarów kąta zwilżania wodnych roztworów tych surfaktantów na powierzchni PTFE, PMMA, PE, nylonu 6 i kwarcu, jak również napięcia międzyfazowego ciało stałeroztwór obliczonego poprzez zastosowanie odpowiedniego podejścia do napięcia międzyfazowego w równaniu Younga;
- określenie CMC i średniej liczby agregacyjnej micel badanych surfaktantów na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego, lepkości, gęstości i dynamicznego rozpraszania światła wodnych roztworów tych surfaktantów, jak również rejestracji widm emisyjnych wybranych sond fluorescencyjnych;
- termodynamiczny opis procesu adsorpcji badanych surfaktantów na granicy faz ٠ woda-powietrze i ciało stałe-woda oraz ich micelizacji w świetle swobodnej energii Gibbsa oddziaływań międzycząsteczkowych woda-woda, woda-surfaktant, surfaktant-surfaktant. Wymagało to znalezienia zależności między standardowa swobodna energia Gibbsa adsorpcji (micelizacji) a napięciem powierzchniowym głowy i ogona surfaktantu, jak również składowej Lifshitza-van der Waalsa i kwasowo-zasadowej tego napięcia. Konieczna także była znajomość rozmiaru cząsteczek surfaktantu i powierzchni kontaktu poszczególnych grup w jego cząsteczce;
- określenie adhezji badanych surfaktantów i ich wodnych roztworów do powierzchni PTFE, PMMA, PE, nylonu 6 i kwarcu. Wymagało to znalezienia korelacji między pracą adhezji a składowymi i parametrami napięcia powierzchniowego wody, surfaktantu i ciała stałego, jak również adsorpcji poszczególnych składników roztworu na granicy faz woda-powietrze i ciało stałe-woda.

Omówienie osiągniętych wyników prac objętych postępowaniem habilitacyjnym wraz

z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Badania objęte niniejszym autoreferatem dotyczą w szczególności adsorpcji surfaktantów cukrowych (OGP, DDGP, DM, SMD i SML) na granicy faz woda-powietrze, polimer-woda i kwarc-woda, ich micelizacji oraz zwilżania apolarnych (PTFE, PE), monopolarnych (PMMA) i bipolarnych (nylon 6 i kwarc) ciał stałych przez ich wodne roztwory w aspekcie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego surfaktantów, zarówno przy orientacji ich cząsteczek do powietrza częścia hydrofobową (ogonem) jak i częścią hydrofilową (głową) oraz do powierzchni badanych ciał stałych. Do pełnego opisu i wyjaśnienia tych właściwości konieczna jest znajomość wartości napięcia powierzchniowego badanych surfaktantów i ciał stałych oraz składowych i parametrów tego napięcia, jak również wartości napięcia powierzchniowego (γ_{LV}) i kąta zwilżania (θ) wodnych roztworów badanych surfaktantów na powierzchni ciał stałych oraz krytycznego stężenia ich micelizacji (CMC). Wartości napięcia powierzchniowego, czy kąta zwilżania wodnych roztworów surfaktantów można zmierzyć bezpośrednio różnymi metodami [1], lecz określenie napięcia powierzchniowego ciał stałych, czy też napięcia międzyfazowego ciało stałe-ciecz napotyka na pewne trudności. Najczęściej do wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych oraz napięcia międzyfazowego ciało stałe-ciecz wykorzystuje się metodę pośrednią opartą na pomiarze kąta zwilżania w odpowiednio dobranych układach. W przypadku stosowalności tej metody w literaturze istnieją jednak pewne nieścisłości.

Zisman [15] próbował wyjaśnić proces zwilżania oraz określić warunek, jaki musi być spełniony by następowało całkowite zwilżanie danego ciała stałego przez ciecz biorąc pod uwagę jedynie napięcie powierzchniowe cieczy zwilżającej oraz kąt zwilżania, jaki tworzy ona na powierzchni danego ciała stałego. W tym celu zmierzono kąt zwilżania dla wielu cieczy na powierzchni polimerowych ciał stałych [42-44], a otrzymane wyniki rozpatrywano w świetle zależności pomiędzy $\cos\theta$ a γ_{LV} . Z zależności tej określono γ_c . Na podstawie tych badań stwierdzono jednak, że dla danego ciała stałego wartość γ_c zależy od rodzaju cieczy zwilżającej. Wysunięto także wniosek, że proces zwilżania w danym układzie może zależeć nie tylko od napięcia powierzchniowego cieczy i ciała stałego, lecz również od oddziaływań międzycząsteczkowych ciało stałe-ciecz. W literaturze istnieje wiele podejść do napięcia międzyfazowego, z których najczęściej stosowane przedstawiam poniżej, celem uwidocznienia podejmowanego problemu badawczego.

Fowkes [13,14] jako pierwszy stwierdził, że napięcie powierzchniowe cieczy i ciał stałych można podzielić na wiele składowych, wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych. Z praktycznego punktu widzenia możliwym jest określenie jedynie dwóch z nich, to jest składowej polarnej (γ^{p}) (wynikającej z jednego lub więcej rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych jak na przykład: dipol-dipol indukowany, dipol-dipol, elektrostatycznych, wiązania wodorowego czy kwasowozasadowych) i dyspersyjnej (γ^d) napięcia powierzchniowego. Fowkes stwierdził ponadto, że napięcie powierzchniowe n-alkanów wynika jedynie z dyspersyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Poza tym wykazał, że praca adhezji n-alkanów do powierzchni cieczy polarnych i różnego rodzaju ciał stałych jest równa średniej geometrycznej powierzchniowego n-alkanu i Z napiecia składowej dvspersvinej napiecia powierzchniowego cieczy polarnych lub ciał stałych. Reguła ta dotyczy również układu hydrofobowe ciało stałe (którego napięcie powierzchniowe wynika jedynie z oddziaływań dyspersyjnych)-ciecz [13,14]. Z tego wynika, że napięcie międzyfazowe n-alkan-ciecz polarna, n-alkan-ciało stałe i hydrofobowe ciało stałe-ciecz jest funkcją średniej geometrycznej ze składowej dyspersyjnej napięcia powierzchniowego kontaktujących się faz.

Z kolei Owens i Wendt [45] stwierdzili, że napięcie międzyfazowe dla układów, w których poprzez granicę faz występują również oddziaływania polarne jest funkcją średniej geometrycznej ze składowej dyspersyjnej i niedyspersyjnej napięcia powierzchniowego kontaktujących się faz. Natomiast Wu [46-48] w zależności od rodzaju ciała stałego i cieczy stosował średnią geometryczną lub harmoniczną ze składowych dyspersyjnych i niedyspersyjnych napięcia powierzchniowego ciała stałego i cieczy do wyznaczania napięcia międzyfazowego ciało stałe-ciecz.

Fowkes [13,14] stosując wartość napięcia powierzchniowego wody równą 72,8 mN/m oraz napięcie powierzchniowe n-alkanów i napięcie międzyfazowe woda-n-alkan wyznaczył składową dyspersyjną napięcia powierzchniowego wody, jako równą 21,8 mN/m oraz składową polarną tego napięcia, jako równą 51 mN/m

(w temperaturze 293 K). W przeciwieństwie do Fowkesa [13,14], van Oss i współ. [39-41,49] podzielili napięcie powierzchniowe cieczy i ciał stałych na składową Lifshitzavan der Waalsa (γ^{LW}) (wynikajaca z apolarnych oddziaływań międzycząsteczkowych) oraz polarną (γ^{AB}) (kwasowo-zasadową w ujęciu Lewisa). Jednocześnie wyrazili składową γ^{AB} , jako funkcję średniej geometrycznej z parametrów elektronoakceptorowego (γ^+) (zasadowego w ujęciu Lewisa) i elektrono-donorowego (γ^-) (kwasowego w ujęciu Lewisa). Stwierdzili ponadto, że udział polarnych oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz w pracy adhezji cieczy do powierzchni innej cieczy czy ciała stałego można wyrazić, jako sumę średniej geometrycznej z parametrów γ^+ i $\gamma^$ składowej γ^{AB} dwóch faz będących w kontakcie i biorąc pod uwagę obecność jedynie przyciągających oddziaływań międzycząsteczkowych [13,14,39]. Jednakże van Oss i współ. [39-41,49] przyjęli, że składowa Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody jest równa składowej dyspersyjnej wyznaczonej przez Fowkes i wynosi 21,8 mN/m, a parametry γ^+ i γ^- mają taką sama wartość równą 25,5 mN/m. W przeciwieństwie do Fowkesa [13,14], Owensa i Wendta [45], Wu [46-48] oraz van Ossa i współ. [39-41,49,] Neumann i współ. [50-52] sugerowali, że proces zwilżania zależy jedynie od całkowitego napięcia powierzchniowego cieczy i ciała stałego. Widać z tego wyraźnie, że stosowanie wszystkich tych metod do opisu procesu zwilżania ciała stałego ze znajomością poprawnych przez ciecz związane jest wartości napiecia powierzchniowego cieczy i ciał stałych lub składowych i parametrów tego napięcia. Użycie i stosowanie tych wielkości opiera się często na założeniu, że ich wartości nie zmieniają się na skutek obecności drugiej fazy, co oznacza, że są one stałe bez względu na rodzaj rozpatrywanego układu [50-52].

Należy zauważyć, że wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy określone w temperaturze 293 K często są stosowane do wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych w innych temperaturach. Wynika to także z faktu, iż w literaturze trudno jest znaleźć te dane dla różnych temperatur. Można również spotkać się z badaniami, w których do określania dyspersyjnych i polarnych składowych napięcia powierzchniowego ciał stałych z podejścia Wu [46-48], stosowane są składowe dyspersyjne i polarne napięcia powierzchniowego cieczy modelowych wyznaczone z podejścia Owensa-Wendta [45]. Dowodzi to, że w tego typu badaniach wciąż brakuje konsekwencji w wyznaczaniu i stosowaniu składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy i ciał stałych. Skutkiem tej niekonsekwencji jest między innymi to, że w literaturze można znaleźć różne wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ciał stałych, szczególnie w odniesieniu do powierzchni polarnych.

Wydaje się więc właściwe, by wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wszystkich cieczy stosowanych jako modelowe były wyznaczone wcześniej w ten sam sposób dla danego układu (ciało stałe-ciecz lub ciecz-ciecz). Oznacza to, że w przypadku wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych powinny być stosowane wartości składowych i parametrów cieczy modelowych określone z kąta zwilżania, natomiast te określone z napięć międzyfazowych ciecz-ciecz do przewidywania napięcia międzyfazowego w układach zawierających inne ciecze. Stąd w pierwszej kolejności, korzystając z odpowiedniego podejścia do napięcia międzyfazowego oraz kąta zwilżania cieczy, określono składowe i parametry napięcia powierzchniowego najczęściej stosowanych cieczy modelowych: wody, formamidu i dijodometanu [H1] oraz szeregu innych cieczy używanych do wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych [H2]. Następnie na podstawie tych wartości wyznaczono składowe i parametry napięcia powierzchniowego PTFE, PE, PMMA, nylonu 6 i kwarcu [H1,H2] konsekwentnie stosując odpowiednie podejście do napięcia międzyfazowego. Otrzymane wartości porównano także z tymi określonymi wcześniej.

Składowe i parametry napięcia powierzchniowego modelowych cieczy i ciał stałych

Na początek nasuwało się pytanie, czy składowe i parametry napięcia powierzchniowego wody, która stosowana była wcześniej, jako ciecz (L) odniesienia, będą miały te same wartości, jeśli wyznaczy sie je z pomiarów kąta zwilżania na powierzchni ciała stałego (S) o znanym napięciu powierzchniowym. Za takie ciało stałe uznano PTFE, a do wyznaczenia jego napięcia powierzchniowego zastosowano wartości kąta zwilżania dla szeregu n-alkanów zmierzonego w temperaturze 293 K [H1,H2]. Wybór rodzaju cieczy do określenia wartości napięcia powierzchniowego PTFE wynikał z sugestii Fowkesa [13,14], że napięcie powierzchniowe zarówno PTFE, jak i n-alkanów wynika jedynie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitza-van der Waalsa, a praktycznie

z dyspersyjnych. Wydawało się zatem, że wartość napięcia powierzchniowego PTFE otrzymana w ten sposób jest najbardziej prawdziwa. Należy także zaznaczyć, że dla układu PTFE/kropla n-alkanu/powietrze można założyć, że $\gamma_L^d = \gamma_L = \gamma_L^{LW}$, oraz że $\gamma_S^d = \gamma_S = \gamma_S^{LW}$.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i obliczeń [H1,H2] okazało się, że wartość składowej γ_s^{LW} napięcia powierzchniowego PTFE wyznaczona z kąta zwilżania n-alkanów w 293 K jest praktycznie równa tej określonej wcześniej w ten sam sposób (20,24 mN/m) [53]. Stosując następnie tę wartość, podejście van Ossa i współ. [39-41,49] do napięcia międzyfazowego oraz θ dla wody, formamidu i dijodometanu na powierzchni PTFE wyznaczono składową γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody, formamidu i dijodometanu w temperaturze 293 K [H1]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wynoszą one odpowiednio: 26,85 mN/m, 39 mN/m i 50,08 mN/m. Nowa wartość składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody okazała się bliska tej zaproponowanej przez Della Volpe i Siboni [54]. Następnie z różnicy napięcia powierzchniowego cieczy oraz wyznaczonej składowej γ_L^{LW} tego napięcia określono wartość składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego tych cieczy. Wyniosły one 45,95 mN/m, 19 mN/m i 0,0 mN/m, odpowiednio dla wody, formamidu i dijodometanu. Obliczenia te dowiodły, że składowa γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego dijodometanu jest równa jego napięciu powierzchniowemu. Zakładając ponadto, że parametr γ^- i γ^+ składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego wody są sobie równe obliczono ich nową wartość wynosząca 22,975 mN/m [H1,H2].

Wynika stąd, że składowe napięcia powierzchniowego formamidu i dijodometanu wyznaczone z kąta zwilżania tych cieczy są równe tym wyznaczonym wcześniej przez van Ossa i współ. [39-41,49]. Znaczne różnice występują jednak w przypadku wody. Zatem konsekwentnie stosując wodę, jako ciecz odniesienia, oraz uwzględniając nowe wartości składowej γ_L^{LW} oraz parametrów γ_L^+ i γ_L^- składowej γ_L^{AB} jej napięcia powierzchniowego, obliczono parametry γ_L^+ i γ_L^- napięcia powierzchniowego formamidu [H1,H2]. W tym celu wykorzystano podejście van Ossa i współ. [39-41,49] oraz dijodometan, jako ciecz apolarną. Okazało się, że otrzymane wartości parametrów γ_L^+ i γ_L^- dla formamidu znacznie

różnią się od tych wyznaczonych przez van Ossa i współ., którzy do obliczeń zastosowali wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody wyznaczone wcześniej ($\gamma_L^{LW} = 21,8$ mN./m i $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 25,5$ mN/m). Sugerowało to, że istnieje konieczność zweryfikowania wartości parametrów γ_L^+ i γ_L^- dla innych modelowych cieczy polarnych z wykorzystaniem wody, jako cieczy odniesienia. Zgodnie z tą sugestią zweryfikowano wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wielu innych cieczy [**H2**].

Z praktycznego i teoretycznego punktu widzenia ważna jest znajomość wpływu temperatury na wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy i ciał stałych, które służą do opisu procesu zwilżania w różnych układach. Do określenia wpływu temperatury na wartość składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego cieczy modelowych konieczna była znajomość napięcia powierzchniowego PTFE przy różnych jej wartościach. Stąd, na początek określono napięcie powierzchniowe PTFE z kąta zwilżania dla szeregu n-alkanów w temperaturze 293 K, 303 K i 313 K [H1,H2]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że napięcie powierzchniowe PTFE praktycznie nie zależy od temperatury w badanym zakresie, a jego średnia wartość wynosi 20,23 mN/m. Wniosek ten został potwierdzony także poprzez wyznaczenie tego napięcia z podejścia Wu [46-48] (20,38 mN/m) czy Neumanna i współ. [50-52] (20,30 mN/m) [H1,H2]. Mając na uwadze, że napięcie PTFE i n-alkanów wynika jedynie z dyspersyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych, do wyznaczenia składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego cieczy modelowych w różnych temperaturach stosowano stałą wartość napięcia powierzchniowego PTFE równą 20,24 mN/m. Na podstawie tej wartości oraz kąta zwilżania cieczy na powierzchni PTFE i podejścia van Ossa i współ. do napięcia międzyfazowego [39-41,49] wyznaczono składową γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego szeregu cieczy modelowych w zakresie temperatur 293-313 K [H1,H2]. Składową γ_L^{AB} tego napięcia obliczono z różnicy napięcia powierzchniowego cieczy i składowej γ_L^{LW} . Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w przypadku cieczy organicznych (w tym formamidu i dijodometanu) otrzymane wartości składowej γ_L^{LW} i γ_L^{AB} pokrywały się z wartościami wyznaczonymi przez autorów tej metody, natomiast wartości składowej

Załącznik 2a

dyspersyjnej napięcia powierzchniowego etanolu i propanolu były bliskie tym określonym na podstawie napięcia międzyfazowego alkohol-n-alkan [55].

Na uwagę zasługuje także fakt, że wartości składowej dyspersyjnej napięcia powierzchniowego cieczy określone na podstawie równia Wu [46-48] i stosując składową dyspersyjna PTFE wyznaczona na podstawie tego samego podejścia oraz kata zwilżania n-alkanów na jego powierzchni i równa 20,38 mN/m, były większe od składowej Lifshitzavan der Waalsa. Warto także zaznaczyć, że wartości składowej dyspersyjnej napięcia powierzchniowego takich cieczy jak: dijodometan, α -bromonaftalen, α -chloronaftalen, 1,2,3-bromopropan, bromobenzen, bromoform czy disiarczek wegla obliczone w ten sam sposób były większe od napięcia powierzchniowego cieczy. Wskazuje to na fakt, że nie dla każdego układu wartość napięcia powierzchniowego PTFE wyznaczona na podstawie równania Wu [46-48] oraz kata zwilżania n-alkanów spełnia warunek stanu równowagowego w układzie PTFE-kropla cieczy-powietrze. Okazało się również, że napiecie powierzchniowe PTFE obliczone z równania Wu oraz kata zwilżania dla innej apolarnej niż n-alkany cieczy jest wyższe niż to obliczone dla n-alkanów, oraz że zależy ono od rodzaju badanej cieczy. Ponadto różnice pomiędzy napięciem powierzchniowym PTFE obliczonym z równania Wu [46-48] i z kąta zwilżania dla n-alkanów a napięciem powierzchniowym PTFE obliczonym w ten sam sposób dla innych cieczy apolarnych są wprost proporcjonalne do różnic pomiędzy średnią harmoniczną i geometryczną napięcia powierzchniowego PTFE i badanej cieczy. Mając na uwadze fakt, że wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody wyznaczone z kąta zwilżania i podejścia van Ossa i współ. [39-41,49] do napięcia międzyfazowego znacznie różniły się od tych określonych z napięć międzyfazowych woda-n-alkan, nasunęło się pytanie co do poprawności wartości parametrów γ_L^+ i γ_L^- składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego pozostałych polarnych cieczy modelowych, do wyznaczenia których stosowano wcześniej wodę, jako ciecz odniesienia. W związku z tym, wyznaczono nowe wartości tych parametrów dla polarnych cieczy modelowych na podstawie podejścia van Ossa i współ. [39-41,49] oraz znajomości ich kata zwilżania, kata zwilżania wody, dijodometanu i innych apolarnych cieczy organicznych na powierzchni monopolarnego PMMA oraz znając składowe i parametry napięcia powierzchniowego cieczy odniesienia określone z jej kąta zwilżania na powierzchni apolarnej [H2]. Otrzymane wartości porównano również do tych wyznaczonych innymi metodami. Zatem ciekawym wydało się określenie wpływu

24

temperatury na wartość parametrów składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego cieczy modelowych, co nie zostało wcześniej określone przez van Ossa i współ.

Ponieważ okazało się, że wartość składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody, glicerolu, formamidu i glikolu etylenowego praktycznie nie zależy od temperatury, stąd do wyznaczenia parametrów składowej γ_L^{AB} tych cieczy w różnych temperaturach na podstawie podejścia van Ossa i współ. [39-41,49] zostały zastosowane stałe wartości składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody. Założono także, że parametry γ_L^+ i $\gamma_L^$ składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego wody są sobie równe w badanym zakresie temperatur. W obliczeniach tych, jako ciecz apolarną, oprócz dijodometanu stosowano również α-bromonaftalen i 1,2,3-tribromopropan [H2]. Z obliczeń tych wynika, że parametry składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego glicerolu, formamidu i glikolu etylenowego w danej temperaturze tylko nieznacznie zależą od rodzaju apolarnej cieczy modelowej użytej do ich wyznaczenia. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono jednak, że wartość parametru γ_L^+ składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego tych cieczy nieznacznie maleje, a parametru γ_L^- wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Należy tutaj podkreślić również, że otrzymane wartości parametru γ_L^+ składowej γ_L^{AB} glicerolu, formamidu i glikolu etylenowego są wyższe od tych wyznaczonych przez van Ossa i współ. [39-41,49]. Dodatkowo okazało się, że parametry składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego glicerolu wyznaczone na podstawie kąta zwilżania są bliskie tym wyznaczonym z napięcia międzyfazowego [H2]. Inaczej jest natomiast w przypadku formamidu i glikolu etylenowego, gdzie różnice były znacznie większe. Wyznaczone w ten sposób wartości składowych i parametrów napiecia powierzchniowego cieczy modelowych zostały wykorzystane następnie do obliczenia składowych i parametrów napięcia powierzchniowego PE, PMMA, nylonu 6 i kwarcu.

Ponieważ do określania składowych i parametrów napięcia powierzchniowego badanych cieczy wykorzystano pomiary ich kąta zwilżania na powierzchni PTFE, jak również monopolarnego PMMA, stąd ważnym wydało się zbadanie, czy istnieje zgodność pomiędzy składowymi i parametrami napięcia powierzchniowego badanych ciał stałych (PTFE, PMMA, nylonu 6 i kwarcu) obliczonymi z kąta zwilżania dla różnych cieczy i w różnych temperaturach oraz z wykorzystaniem różnych podejść do napięcia międzyfazowego. Jest to tym bardziej istotne, że w literaturze istnieją bardzo duże rozbieżności co do wartości kąta zwilżania różnych cieczy na różnych ciałach stałych, a tym samym i napięcia powierzchniowego tych ciał stałych.

Wykorzystując podejście van Ossa i współ. [39-41,49] oraz zakładając, że napięcie powierzchniowe danego ciała stałego wynika zarówno z apolarnych, jak i polarnych oddziaływań międzyczasteczkowych, do wyznaczenia napiecia powierzchniowego danego ciała stałego konieczna jest znajomość kąta zwilżania trzech cieczy. Równanie van Ossa i współ. względem składowych i parametrów napięcia powierzchniowego danego ciała stałego można rozwiązać na dwa sposoby. W pierwszym można zastosować trzy ciecze polarne, natomiast w drugim dwie ciecze polarne i jedną apolarną. Również w przypadku podejścia Owensa-Wendta [45] oraz Wu [46-48] istnieją dwie możliwości rozwiązania równania: biorąc pod uwagę kąt zwilżania jednej polarnej i jednej apolarnej cieczy oraz dwóch polarnych. Z podejścia Neumanna i współ. [50-52] wynika, że kąt zwilżania danej cieczy na ciele stałym zależy tylko od napięcia powierzchniowego cieczy i ciała stałego, a oddziaływania międzycząsteczkowe nie odgrywają znaczącej roli w procesie zwilżania. Stąd w tym przypadku do wyznaczenia napięcia powierzchniowego ciała stałego wystarczy jedynie jedna ciecz.

Do wyznaczenia składowych i parametrów napięcia powierzchniowego badanych ciał stałych w 293, 303 i 313 K wykorzystano ciecze, których składowe i parametry napięcia powierzchniowego wyznaczono wcześniej na podstawie ich kąta zwilżania oraz z wykorzystaniem odpowiedniej metody. Dla metody van Ossa i współ. [39-41,49] i temperatury 293 K wykonano dodatkowe obliczenia w oparciu o składowe i parametry napięcia powierzchniowego cieczy modelowych wyznaczone przez jej autorów. W podejściu van Ossa i współ. zastosowano wszystkie możliwe kombinacje trzech cieczy, a w podejściu Owensa-Wendta oraz Wu wszystkie możliwe kombinacje dwóch cieczy.

PTFE i PE

Jak wspomniano we wcześniejszym podrozdziale, składowa Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego PTFE określona na podstawie kąta zwilżania serii homologicznych n-alkanów wyniosła 20,24 mN/m [H1,H1]. Wartość ta została następnie zastosowana do wyznaczenia wartości składowej Lifshitza-van der Waalsa lub dyspersyjnej napięcia powierzchniowego wybranych cieczy, w tym również wody,

formamidu i dijodometanu. Z kolei wartość tej składowej dla PE określona na podstawie kąta zwilżania apolarnych cieczy równa jest 33,71 mN/m.

Stosując do wyznaczenia napięcia powierzchniowego PTFE i PE wartości składowej γ_L^{LW} dla wody wyznaczone przez van Ossa i współ. [39-41,49], lub też składowe dyspersyjne formamidu i dijodometanu okazało się, że otrzymane wartości napięcia powierzchniowego tych polimerów różnią się od wartości wyznaczonych na podstawie kąta zwilżania dla n-alkanów [**H1**]. Jeśli jednak do wyznaczenia napięcia powierzchniowego PTFE i PE zastosujemy wartość składowej γ_L^{LW} dla wody równą 26,85 mN/m, to otrzymane napięcie PTFE jest zbliżone do tego wyznaczonego z kąta zwilżania dla formamidu i dijodometanu. Dowodzi to faktu, że nowe składowe cieczy modelowych określone na podstawie kąta zwilżania są bardziej odpowiednie do wyznaczania i przewidywania napięcia powierzchniowego ciał stałych. Z kolei, jak pokazały dalsze obliczenia [**H1**] nie są one odpowiednie do przewidywania napięcia międzyfazowego ciecz-ciecz.

Stosując podejście van Ossa i współ. [39-41,49] do wyznaczenia napięcia powierzchniowego PTFE oraz układ trzech cieczy (dwu polarnych i jednej apolarnej) [H1,H2] stwierdzono także, że najbardziej spójne wartości składowej napięcia powierzchniowego PTFE otrzymano stosując to podejście i układ dwu polarnych i jednej apolarnej cieczy i to zarówno dla wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy wyznaczonych z kąta zwilżania [H1,H2], jak i tych otrzymanych przez autorów tego podejścia. Dla tego typu układów składowa γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego PTFE była bliska zeru. Natomiast już dla układu trzech cieczy polarnych składowe i parametry napięcia powierzchniowego PTFE zależały od rodzaju cieczy oraz wartości składowych i parametrów ich napięcia powierzchniowego. Ponadto okazało się, że dla niektórych układów trzech cieczy polarnych, jak na przykład: woda, glicerol i glikol etylenowy otrzymane wartości składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego PTFE były zupełnie nierealne (0,57 mN/m w 293K). Co ciekawe, już niewielka zmiana kata zwilżania glicerolu w tym układzie skutkowała zmiana wartości tej składowej do wartości zbliżonej do tej wyznaczonej dla PTFE z kąta zwilżania dla n-alkanów. Oznacza to, że układ trzech cieczy polarnych w podejściu van Ossa i współ. [39-41,49] do wyznaczania napięcia powierzchniowego PTFE jest bardzo czuły na wartość kąta zwilżania tych cieczy.

Powyższe rozważania dowodzą, że w przypadku ciał stałych, których napięcie powierzchniowe wynika jedynie z apolarnych oddziaływań międzycząsteczkowych, do jego wyznaczenia powinno stosować się układ dwóch cieczy polarnych i jednej apolarnej, których napięcie powierzchniowe zostało wyznaczone z kąta zwilżania. Wówczas również różnice w otrzymywanych wartościach są najmniejsze. Jeśli w podejściu Owensa-Wendta [45] do wyznaczenia napięcia powierzchniowego badanych polimerów apolarnych zastosowano składowe i parametry napięcia powierzchniowego cieczy określone na podstawie kąta zwilżania, wówczas niezależnie od rodzaju układu dwóch cieczy otrzymano zbliżone wartości napięcia powierzchniowego, a składowa polarna tego napięcia jest praktycznie równa zero.

Wartości napięcia powierzchniowego PTFE i PE otrzymane na podstawie podejścia Neumanna i współ. [50-52] i kąta zwilżania jednej modelowej cieczy apolarnej są zbliżone do tych otrzymanych innymi metodami i nie zależą od temperatury pomiaru (w badanym zakresie). Natomiast te wyznaczone dla cieczy polarnych silnie zależą od rodzaju cieczy. Dodatkowo, wartości napięcia powierzchniowego PTFE i PE wyznaczone z kąta zwilżania dla polarnych cieczy są znacznie niższe od tych określonych z kąta zwilżania dla n-alkanów [H2]. Na tej podstawie stwierdzono, że kąt zwilżania cieczy polarnej na ciele stałym zależy nie tylko od całkowitego napięcia powierzchniowego ciała stałego i cieczy, lecz również od składowej Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego tej cieczy. Prawdopodobnie z tego to powodu, Zisman [15] otrzymał różne wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania PTFE dla różnych cieczy polarnych i apolarnych. Stwierdzono także, że napięcie powierzchniowe PTFE wyznaczone na podstawie powyższych podejść praktycznie nie zależy od temperatury.

PMMA i nylon 6

PMMA należy traktować, jako monopolarne ciało stałe, którego napięcie powierzchniowe wynika jedynie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitza-van der Waalsa, ale w niektórych układach obejmujących PMMA mogą wystąpić oddziaływania kwasowozasadowe w ujęciu Lewisa. Ze względu na monopolarny charakter PMMA jest stosowany jako modelowe ciało stałe do wyznaczania parametrów elektrono-akceptorowego i elektrono-donorowego bipolarnych cieczy. Monopolarność powierzchni PMMA potwierdzono poprzez wyznaczenie składowych i parametrów jego napięcia powierzchniowego na podstawie kąta zwilżania trzech różnych cieczy, których składowe i parametry napięcia powierzchniowego zostały wyznaczonych z kąta zwilżania [**H1,H2**]. Tak wyznaczony parametr elektrono-akceptorowy napięcia powierzchniowego PMMA był bliski zeru. Stosując w tym celu składowe i parametry napięcia powierzchniowego polarnej cieczy wyznaczone przez van Oss i współ. otrzymano znacznie wyższe wartości parametru elektrono-donorowego składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego PMMA. Z kolei wartości tego napięcia określone na podstawie podejścia Neumanna i współ. [50-52] oraz kąta zwilżania dla cieczy apolarnej były zbliżone do tych określonych z podejście van Ossa i współ. [39-41,49], oraz wyższe od tych dla cieczy polarnej. Wartości tego napięcia wyznaczone dla cieczy polarnej nie zależały od jej rodzaju i temperatury [**H1,H2**].

Napięcie powierzchniowe PMMA wyznaczone w oparciu o podejście Owensa-Wendta [45] zależało od rodzaju układu cieczy, dla których zastosowano kąt zwilżania. Stwierdzono, że dla wszystkich układów napięcie powierzchniowe PMMA wynika z udziału składowej dyspersyjnej i polarnej w tym napięciu. Okazało się również, że wprawdzie składowa dyspersyjna tego napięcia wyznaczona z kąta zwilżania i układu ciecz polarna-ciecz apolarna jest bliska składowej γ_L^{LW} , lecz całkowite napięcie PMMA wyznaczone w ten sposób jest dużo większe od tego wyznaczonego z podejścia van Ossa i współ. [H2].

Interesujące okazało się również, że stosując podejście van Ossa i współ. dla układu trzech cieczy modelowych (jednej apolarnej i dwóch polarnych, np. woda-formamiddijodometan) oraz podejście Neumanna i współ. [50-52] i kąt zwilżania dla cieczy apolarnych (dijodometan) otrzymuje się podobne wartości napięcia powierzchniowego monopolarnego ciała stałego [**H1**, **H2**].

Stosując w podejściu Wu [45] do napięcia międzyfazowego wartości kątów zwilżania dla dwóch różnych par cieczy otrzymano wartości napięcia powierzchniowego PMMA znacznie bardziej różniące się między sobą niż w przypadku innych metod. Podobnie do innych metod wyznaczone w ten sposób wartości składowych napięcia powierzchniowego PMMA praktycznie nie zależą od temperatury w badanym zakresie.

Nylon 6 zalicza się do słabych bipolarnych ciał stałych. Obecność grup, C=O oraz –NH– na jego powierzchni [H1] decyduje o tym, że nie tylko parametr elektronodonorowy, lecz również elektrono-akceptorowy składowej γ_L^{AB} napięcia powierzchniowego nylonu 6 przyjmuje wartość większą od zera. W przypadku nylonu 6, podobnie jak dla PMMA, stosując układ trzech cieczy polarnych w podejściu van Ossa lub dwóch cieczy polarnych w podejściu Owensa-Wendta lub Wu trudno było wyznaczyć realne wartości składowych jego napięcia powierzchniowego [H1,H2]. Z otrzymanych wyników można jednak wnioskować, że podobnie jak w przypadku innych ciał stałych, w badanym zakresie temperatur napięcie powierzchniowe nylonu 6 praktycznie nie ulega zmianie. Oznacza to także, że stosując badane ciała stałe (szczególnie apolarne polimery) jako modelowe do charakteryzowania na przykład właściwości skóry ludzkiej, w temperaturze 308 K można zastosować składowe i parametry napięcia powierzchniowego tych ciał stałych wyznaczone w temp 293 K.

Kwarc

Kwarc należy do ciał stałych, których napięcie powierzchniowe wynika zarówno z polarnych, jak i apolarnych oddziaływań międzycząsteczkowych [13,14,39-41]. Udział składowej polarnej czy też kwasowo-zasadowej w ujęciu Lewisa w napięciu powierzchniowym kwarcu jest znacznie większy niż w przypadku innych omawianych tutaj ciał stałych. Również wyznaczenie tego napięcia oraz jego składowych i parametrów jest znacznie trudniejsze niż dla polimerów. Wynika to z faktu, że na powierzchni kwarcu, w wyniku silnego oddziaływania z parą wodną, tworzy się dość trwała warstewka adsorpcyjna wody, która jest trudna do usuniecia. Warstewka ta w znaczny sposób zmienia właściwości powierzchniowe kwarcu oraz wpływa na proces jego zwilżania przez różnego rodzaju ciecze [56,57]. Ponadto w literaturze można spotkać różne dane, co do wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego kwarcu, czy też wartości kąta zwilżania modelowych cieczy na jego powierzchni [H1]. Wpływ na to ma również fakt, że kwarc może przyjmować różne struktury krystalograficzne [58,H1], a tym samym charakteryzować się różną gęstością powierzchniową tlenu na powierzchni [58]. Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe dotyczące zwilżalności kwarcu [58] oraz typ struktury krystalograficznej, jaką może on tworzyć (QI, QII i QIII) wyznaczono składowe i parametry napięcia powierzchniowego kwarcu w oparciu o wcześniej stosowane metody. Do podejścia Owensa-Wendta [45] zastosowano dwie pary cieczy: woda-dijodometan oraz formamid-dijodometan. Otrzymane jednak na podstawie tego podejścia i kąta zwilżania tych cieczy, jak również składowych i parametrów ich napięcia powierzchniowego

wartości napięcia powierzchniowego kwarcu znacznie się różniły. Przyczyna tego może wynikać właśnie z tworzenia się warstewki adsorpcyjnej wody na powierzchni kwarcu. Stosując podejście van Ossa i współ. [39-41,49] oraz składowe i parametry napięcia powierzchniowego cieczy wyznaczone zarówno z kąta zwilżania jak również te wyznaczone przez van Ossa i współ. również otrzymano różne wartości napięcia powierzchniowego kwarcu. Tylko w jednym przypadku (QIII) otrzymane wartości były bliskie tym wyznaczonym z podejścia Owensa-Wendta [45] i kąta zwilżania dla formamidu i dijodometanu. Stosując metodę Neumanna i współ. [50-52] do wyznaczania napięcia powierzchniowego kwarcu okazało się, że otrzymane wyniki zależały od polarności stosowanej cieczy zwilżającej. Kwarc oznaczony jako QIII stosowano do dalszych badań nad właściwościami zwilżającymi wybranych surfaktantów cukrowych. W przeciwieństwie do PTFE czy PE wartości napięcia powierzchniowego kwarcu obliczone w ten sposób malały wraz ze wzrostem polarności cieczy zwilżającej. Fakt ten oraz rodzaj struktury krystalograficznej tłumaczy, dlaczego w literaturze można znaleźć tak wiele różnych danych dotyczących zwilżalności kwarcu. Brak spójności pomiędzy wartościami napięcia powierzchniowego kwarcu wyznaczonymi z wykorzystaniem różnych podejść do napięcia międzyfazowego dowodzi również, że przy wyznaczaniu tej wielkości daną metodą należy stosować wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy wyznaczanych również w ten sam sposób.

Konsekwentne wyznaczenie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego szeregu modelowych cieczy i ciał stałych jest niewątpliwym osiągnięciem naukowym prezentowanych tutaj badań. Tego typu dane, konieczne do prawidłowego opisu procesu zwilżania w różnego typu układach do tej pory nie były dostępne w literaturze. Wyznaczone wartości składowych i parametrów modelowych cieczy oraz wymienionych ciał stałych zostały wykorzystane do analizy procesu adsorpcji surfaktantów na granicach faz woda-powietrze i ciało stałe-woda, micelizacji oraz wyznaczania składowych i parametrów napięcia powierzchniowego głowy surfaktantów.

Składowe i parametry napięcia powierzchniowego surfaktantów

Zastosowanie surfaktantów związane jest z ich właściwościami adsorpcyjnymi i agregacyjnymi, dzięki którym wpływają one na zmianę napięcia międzyfazowego poprzez tworzenie warstw adsorpcyjnych oraz micel. W przypadku adsorpcji surfaktantów

na granicy faz ciało stałe-woda może powodować także zmianę właściwości hydrofilowohydrofobowych ciała stałego. Wszystkie te właściwości surfaktantów wynikają z ich hydrofilowo-hydrofobowej budowy. Dzięki takiej budowie cząsteczki surfaktantów podczas adsorpcji i micelizacji w środowisku wodnym mogą oddziaływać ze sobą lub powierzchnią ciała stałego za pomocą sił Lifshitza-van der Waalsa, kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa czy elektrostatycznych. Rola tych pierwszych zależy od ich udziału w napięciu powierzchniowym surfaktantów.

Zgodnie z van Oss i Constanzo [12] napięcie powierzchniowe hydrofilowej i hydrofobowej części surfaktantu można traktować oddzielnie. Zatem, jeśli cząsteczka surfaktantu skierowana jest częścią hydrofobową w stronę fazy gazowej, wówczas jego powierzchniowe wynika z Lifshitza-van der Waalsa napiecie oddziaływań międzycząsteczkowych. Natomiast, jeśli jest ona skierowana częścią hydrofilową w stronę fazy gazowej, wówczas napięcie surfaktantu wynika z Lifshitza-van der Waalsa oraz kwasowo-zasadowych w ujęciu Lewisa oddziaływań międzycząsteczkowych. Zatem znając składowe i parametry napięcia powierzchniowego hydrofilowej i hydrofobowej części surfaktantu oraz wielkość oddziaływań elektrostatycznych możliwym jest przewidywanie hydrofobowych i polarnych oddziaływań cząsteczek surfaktantów między sobą oraz z powierzchnią ciała stałego poprzez fazę wodną [12,59,60].

Aby wyznaczyć wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego głowy surfaktantów uformowano grubą warstwę badanych surfaktantów (L3) na powierzchni każdego z wyżej wymienionych ciał stałych poprzez ich zanurzanie w wodnym roztworze surfaktantu. Stężenie tego roztworu w każdym przypadku było większe od CMC danego surfaktantu [H3]. Po odparowaniu wody, na homogenicznej powierzchni ciała stałego pokrytego tak utworzoną warstwą zmierzono kąt zwilżania wody, formamidu i dijodometanu. Następnie stosując metodę van Ossa i współ. [39-41,49], oraz składowe i parametry napięcia powierzchniowego tych cieczy modelowych wyznaczone w różny sposób, obliczano składowe i parametry napięcia powierzchniowego głowy badanych surfaktantów cukrowych (OGP, DDGP, DM, SMD, SML). Porównano je także z tymi wartościami otrzymanymi dla biosurfaktantów (RL i SF). Dla potwierdzenia, czy rzeczywiście jest to napięcie powierzchniowe głowy surfaktantu zmierzono kąt zwilżania dla tych cieczy na warstwach utworzonych z ramnozy i sacharozy [H3]. Okazało się, że wartości napięcia powierzchniowego głowy danego surfaktantu nie zależą od rodzaju ciała stałego, na którym ta warstwa została utworzona oraz, że wartości składowej Lifshitza-van der Waalsa a także parametrów składowej kwasowo-zasadowej napięcia powierzchniowego warstwy RL i SF są zbliżone do wartości dla ramnozy, a surfaktantów cukrowych do sacharozy. Przy czym, wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ramnozy i sacharozy okazały się bardzo zbliżone [H3]. Wartość składowej Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego głowy badanych surfaktantów była również zbliżona do tej dla glicerolu [H3, H1, H2]. Oznacza to, że o napięciu powierzchniowym głowy badanych surfaktantów decyduje udział grup C=O oraz w dużej mierze grup –OH (Tabela 1) [H3].

Surfaktant	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ
Surfaktant	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
OGP, głowa	33.71	5.66	0.14	57.55	39.37
OGP, ogon	21.80				21.80
DDGP, głowa	33.71	5.66	0.14	57.55	39.37
DDGP, ogon	25.08				25.08
DM, głowa	32.02	8.38	0.30	58.27	40.40
DM, ogon	25.08				25.08
SMD, głowa	33.15	6.75	0.20	57.23	39.90
SMD, ogon	22.91				22.91
SML, głowa	30.87	9.80	0.42	57.50	40.67
SML, ogon	25.05				25.05

Tabela 1. Wartości składowej Lifshitza-van der Waalsa (γ^{LW}), składowej kwasowozasadowej w ujęciu Lewisa (γ^{AB}) oraz jej parametrów elektrono-akceptorowego (γ^+) i elektrono-donorowego (γ^-) napięcia powierzchniowego (γ) surfaktantów wyznaczone w oparciu o kąt zwilżania [**H3**].

Należy zaznaczyć, że wartości składowej γ^{LW} napięcia powierzchniowego głowy badanych surfaktantów wyznaczone na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody, formamidu i dijodometanu wyznaczonych przez nas z kąta zwilżania były różne od tych określonych na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego cieczy modelowych wyznaczonych innymi metodami [**H1-H3**].

Różnice te wynikały z różnych wartości składowych napiecia powierzchniowego wody i formamidu [H1,H2]. W kolejnym etapie badań określono wpływ grubości warstwy surfaktantu (L1-L3) na składowe i parametry napięcia powierzchniowego tych warstw stosując metodę van Ossa i współ. [39-41,49], Owensa-Wendta [45] oraz Neumanna i współ. [50-52], jak również odpowiednio do metody składowe i parametry napięcia powierzchniowego cieczy modelowych wyznaczone przez nas z kąta zwilżania lub te wyznaczone przez van Ossa i współ. Warstwa L1 i L2 została utworzona z roztworu surfaktantu, którego stężenie odpowiednio znajdowało się w zakresie nienasyconej i nasyconej monowarstwy adsorpcyjnej surfaktantu na granicy faz woda-powietrze. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem grubości warstewki adsorpcyjnej wzrasta wartość składowej γ^{LW} napięcia powierzchniowego tej warstwy, oraz że wartość parametru γ^- tego napięcia jest praktycznie zawsze większa od tej dla parametru γ^+ [H3]. Wykazano także [H3], że napięcie powierzchniowe warstewek adsorpcyjnych L1 i L2 wyznaczone na podstawie metody van Ossa i współ. zależy od rodzaju surfaktantu i ciała stałego, na którym zostały one utworzone. Jak wykazano, wartości napiecia powierzchniowego warstewek adsorpcyjnych badanych surfaktantów (L1-L3), jak i składowej polarnej tego napięcia wyznaczone z podejścia Owensa-Wendta dla układów woda-dijodometan i formamid-dijodometan były różne. Z kolei wartości napięcia powierzchniowego warstewek adsorpcyjnych badanych surfaktantów wyznaczone z podejścia van Ossa i współ. i te określone z podejścia Owensa-Wendta także sie różniły, co oznacza, że średnia geometryczna ze składowej polarnej cieczy i ciała stałego nie wyraża polarnych oddziaływań na granicy faz ciało stałe-ciecz, jak to zostało wcześniej stwierdzone przez Fowkesa [13,14]. Z kolei obliczenia przeprowadzone na podstawie podejścia Neumanna i współ. dowiodły, że nie tylko napięcie powierzchniowe cieczy czy ciała stałego, lecz również udział różnego rodzaju oddziaływań międzyczasteczkowych do tych napięć wpływa na wartość kąta zwilżania cieczy na danym ciele stałym. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że najwięcej informacji na temat zmian składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ciał stałych podczas tworzenia się warstewki adsorpcyjnej na ich powierzchni można uzyskać stosując podejście van Ossa i współ. [39-41,49] do napięcia międzyfazowego.

Wartości kąta zwilżania modelowych cieczy na powierzchni warstewki adsorpcyjnej surfaktantu są odzwierciedleniem jej właściwości zwilżających. Stąd w ramach niniejszych badań przeprowadzono również analizę tych właściwości w zależności od orientacji cząsteczek wybranych surfaktantów na granicy faz ciało stałeciecz oraz stężenia roztworu, z którego uformowano warstwę adsorpcyjną surfaktantu na danym ciele stałym. Do tego celu wybrano dwa stężenia roztworu danego surfaktantu odpowiadające warstwom L1 i L2 [H3]. Założono, że napięcie powierzchniowe surfaktantu, gdy jest on zorientowany częścią hydrofobową w stronę powietrza, wynika jedynie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitza-van der Waalsa. Przyjęto, że przy takiej orientacji surfaktantu jego napięcie powierzchniowe jest bliskie napięciu powierzchniowemu parafiny (25,5 mN/m) [61]. Na tej podstawie, oraz wykorzystując podejście van Ossa i współ. do napięcia międzyfazowego obliczono wartości kąta zwilżania wody, formamidu i dijodometanu oraz porównano je z tymi wyznaczonymi doświadczalnie.

Z kolei zakładając, że cząsteczki surfaktantu zorientowane są równolegle do powierzchni ciała stałego w warstewce adsorpcyjnej, teoretyczne wartości kąta zwilżania cieczy modelowych dla takiej orientacji obliczono stosując równanie Baxtera-Cassie [62,63]. W tym celu konieczne było również określenie ułamka powierzchni zajmowanej przez głowę i ogon danego surfaktantu. Wielkość ta została określona na podstawie powierzchni kontaktu poszczególnych części surfaktantu obliczonych w oparciu o znajomość długości wiązań pomiędzy poszczególnymi atomami w jego cząsteczce, kąta pomiędzy tymi wiązaniami, jak również średniej odległości międzycząsteczkowej [**H3**].

Na podstawie teoretycznych i doświadczalnych wartości kąta zwilżania modelowych cieczy na powierzchni warstewki surfaktantu osadzonej na ciele stałym stwierdzono, że w żadnym przypadku cząsteczki surfaktantu nie są całkowicie zorientowane częścią hydrofobową w stronę fazy gazowej. Jedynie dla niektórych ciał stałych w przypadku biosurfaktantów oraz dla PMMA i nylonu 6 (warstwa L1) w przypadku surfaktantów cukrowych równoległa orientacja ich cząsteczek w warstewce adsorpcyjnej wydawała się najbardziej prawdopodobna. Wynika stąd, że praktycznie tylko dla monopolarnych ciał stałych możliwe jest obniżenie ich zwilżalności poprzez utworzenie warstewki adsorpcyjnej surfaktantu cukrowego na ich powierzchni [**H3**].

Wcześniejsze badania [60] wykazały, że znając składowe i parametry napięcia powierzchniowego ogona i głowy prostołańcuchowych surfaktantów syntetycznych możliwe jest wyjaśnienie stałych w równaniu Klevensa na podstawie znajomości oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów poprzez fazę wodną. Wykazano również, że tendencję do adsorpcji tego typu surfaktantów na granicy faz woda-powietrze można przewidzieć na podstawie napięcia międzyfazowego woda-ogon oraz ogon-powietrze oraz znając powierzchnie kontaktu głowy i ogona surfaktantu [64]. Ciekawym zatem było zbadanie, czy w przypadku surfaktantów o bardziej skomplikowanej budowie będzie to również możliwe. Stąd w ramach badań określono adsorpcyjne, agregacyjne, adhezyjne i zwilżające właściwości wybranych surfaktantów

cukrowych, a następnie zbadano stosowalność wyznaczonych wcześniej składowych i parametrów napięcia powierzchniowego surfaktantów w przewidywaniu tych właściwości.

Adsorpcja surfaktantów cukrowych na granicy faz woda-powietrze

Wielkość adsorpcji danego surfaktantu na granicy faz woda-powietrze zależy od jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowych. W przypadku surfaktantów cukrowych, może ona zależeć zarówno od długości i struktury hydrofobowej części surfaktantu, jak również od rodzaju i ilości jednostek cukrowych tworzących jego polarną część.

Stąd, dalsze badania przedstawione w niniejszym autoreferacie koncentrowały się na zbadaniu właściwości adsorpcyjnych wybranych surfaktantów cukrowych (OGP, DDGP, DM, SMD i SML) na granicy faz woda-powietrze w zakresie temperatur 293-313 K, celem określenia wpływu struktury surfaktantu i temperatury pomiaru na te właściwości. Adsorpcję surfaktantów na granicy faz woda-powietrze badano poprzez pomiary napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów [H4,H5]. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że kształt otrzymanych izoterm napięcia powierzchniowego zależy od rodzaju surfaktantu oraz temperatury pomiaru. Bez względu jednak na rodzaj surfaktantu oraz temperaturę pomiaru, podobnie jak dla surfaktantów klasycznych [65] czy biosurfaktantów [66-68] największy spadek napięcia powierzchniowego obserwowano w obszarze nasyconej monowarstwy adsorpcyjnej [H4,H5]. Wykazano również, że maksymalna redukcja napięcia powierzchniowego wody przez adsorpcję surfaktantów na granicy faz woda-powietrze w przypadku surfaktantów opartych na monosacharydach

(OGP i DDGP) była większa niż w przypadku tych opartych na disacharydach (DM, SMD, SML) (w danej temperaturze) o tej samej długości łańcucha hydrofobowego w cząsteczce. Wynika to najprawdopodobniej z rozmiarów cząsteczki i jej hydratacji, co wpływa z kolei na gęstości upakowania surfaktantu na granicy faz woda-powietrze. Tym bardziej, że składowe i parametry napięcia powierzchniowego surfaktantów cukrowych o tym samym łańcuchu są porównywalne (Tabela 1) [**H3**].

Analizując dane dla wszystkich badanych surfaktantów cukrowych dotyczące ich adsorpcji na granicy faz woda-powietrze okazało się, że ich skuteczność w redukcji napięcia powierzchniowego (podobnie do klasycznych surfaktantów [65]) określona na podstawie parametru pC_{20} (C_{20} - stężenie surfaktantu w roztworze, przy którym następuje redukcja napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m) [1] maleje wraz ze spadkiem długości łańcucha alkilowego w hydrofobowej części surfaktantu [**H4,H5**], a na podstawie wartości

parametru $\frac{CMC}{C_{20}}$ w różnych temperaturach stwierdzono, że dla wszystkich badanych surfaktantów cukrowych, ich tendencja do adsorpcji maleje wraz ze wzrostem temperatury

[H4,H5].

Celem dokładniejszego przeanalizowania otrzymanych wyników dla OGP i DDGP zbadano ponadto wpływ rodzaju i stężenia surfaktantu na jego aktywność na granicy faz woda-powietrze w badanym przedziale temperatur [H4] stosując symetryczną definicje aktywności oraz równanie Sprowa i Prausnitza [69]. Okazało się, że w obszarze nienasyconej monowarstwy adsorpcyjnej aktywność zarówno OGP jak i DDGP jest praktycznie taka sama w danej temperaturze, oraz że jest ona wyższa niż dla klasycznych surfaktantów (SDDS i TX-100) [65,H4]. Z kolei wartość minimalnego napięcia powierzchniowego, jaka może być osiągnięta w tym obszarze przez roztwór badanych surfaktantów cukrowych wyniosła 31,6 mN/m i była praktycznie równa tej wyznaczonej wcześniej dla szeregu klasycznych surfaktantów [65]. Wartość ta okazała się również bliska napięciu powierzchniowemu PE [H1,H2]. Stwierdzono zatem, że orientacja OGP i DDGP na granicy faz woda-powietrze w zakresie nienasyconej monowarstwy adsorpcyjnej surfaktantu jest taka sama i praktycznie równoległa. W zakresie nasyconej monowarstwy adsorpcyjnej OGP i DDGP w danej temperaturze różnice te były już nieco większe. Świadczy to o zmianie struktury warstewki adsorpcyjnej surfaktantu wraz ze wzrostem jego stężenia w fazie objętościowej roztworu oraz o tym, że struktura tej warstewki dla OGP i DDGP nie jest taka sama. Stwierdzono ponadto, że w zakresie nienasyconej monowarstwy adsorpcyjnej wpływ temperatury na aktywność OGP i DDGP był większy niż w zakresie nasyconej monowarstwy, oraz że wpływ ten malał wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego [H4]. Dowodzi to faktu, że w przypadku surfaktantów cukrowych temperatura wpływa głównie na energię kinetyczną cząsteczek surfaktantu i oddziaływania pomiędzy nimi, co z kolei skutkuje zmianą struktury warstewki adsorpcyjnej.

Korzystając następnie z izoterm napięcia powierzchniowego [H4,H5] wodnych roztworów badanych surfaktantów cukrowych w różnych temperaturach oraz równania izotermy adsorpcji Gibbsa [1] wyznaczono nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa surfaktantu na granicy faz woda-powietrze (Γ_{LV}) w całym badanym zakresie jego stężenia, a następnie ułamek powierzchni zajmowanej przez cząsteczki danego surfaktantu (X_{LV}) zakresie temperatur 293-313 K [H4,H5]. Do wyznaczenia X_{LV} zastosowano W nadmiarowe stężenia powierzchniowe Gibbsa surfaktantów (Γ_{LV}), jak również wartości granicznych powierzchni cząsteczek wody (A_w^{∞}) i surfaktantu (A_s^{∞}) . A_s^{∞} obliczono zarówno na podstawie długości wiazań w czasteczce surfaktantu, kata miedzy wiazaniami i średniej odległości między cząsteczkami surfaktantu i wody [H6], jak również z równania Joosa [70]. Do obliczeń X_s po raz pierwszy zastosowano stosunek A_s^{∞} i A_w^{∞} , czyli stopień pokrycia powierzchni granicznej woda-powietrze przez cząsteczki surfaktantu [H5,H6]. Z kolei tendencję badanych surfaktantów do adsorpcji na granicy faz woda-powietrze, której miarą jest standardowa swobodna energia Gibbsa adsorpcji (ΔG_{ads}^0) określono różnymi metodami, korzystając z danych napięcia powierzchniowego wodnych roztworów badanych surfaktantów w zakresie temperatur 293-313 K [H4,H5]. Dalej znając wartości ΔG_{ads}^0 w różnych temperaturach określono standardowa entalpię (ΔH_{ads}^{0}) i entropię (ΔS_{ads}^{0}) adsorpcji badanych surfaktantów na granicy faz wodapowietrze [H4,H5]. Na koniec zbadano stosowalność wyznaczonych wcześniej składowych i parametrów napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantu oraz ich powierzchni kontaktu [H3,H6] do przewidywania tendencji badanych surfaktantów do adsorpcji na granicy faz woda-powietrze.

Otrzymane wartości maksymalnego nadmiarowego stężenia powierzchniowego badanych surfaktantów (Γ_{LV}^{max}) w różnych temperaturach były bliskie tym dostępnym w literaturze [3,71-81]. Jednak należy podkreślić, że nie wszystkie otrzymane dane udało się porównać z danymi literaturowymi (szczególnie w temperaturach innych niż 293 K) ze względu na brak tego typu danych. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że efektywność adsorpcji badanych surfaktantów zależy od wielkości polarnej części surfaktantu, a dla OGP i DDGP również nieco od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu. Analizując dane dla wszystkich badanych surfaktantów cukrowych wykazano, że Γ_{LV}^{max} zależy od wielkości polarnej głowy surfaktantu. Stąd większe wartości Γ_{LV}^{max} w danej temperaturze otrzymano dla alkiloglukozydów niż dla surfaktantów opartych na disacharydach (DM, SMD i SML) [H4-H6]. Dla wszystkich badanych surfaktantów cukrowych wzrost temperatury powodował niewielki spadek Γ_{LV}^{max} surfaktantu na granicy faz woda-powietrze, a tym samym wzrost minimalnej powierzchni zajmowanej przez jego cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej [H4,H5]. Biorac pod uwagę fakt, że zmiany minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę surfaktantu na granicy faz woda-powietrze pod wpływem temperatury są niewielkie, można wnioskować, że wpływ dehydratacji cząsteczek surfaktantów cukrowych jest kompensowany wzrostem ich energii kinetycznej. Stwierdzono również, że ułamek powierzchni zajmowanej przez cząsteczki surfaktantu na granicy faz woda-powietrze maleje nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury, oraz że w każdym przypadku tworząca się warstewka adsorpcyjna ma charakter monowarstwy [H4-H6]. Stwierdzono, że otrzymane wartości X_{LV} dla surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów [H4,H5,65,66-68], wyznaczone zarówno z Γ_{LV}^{max} jak i Γ_{LV}^{∞} są większe od tych dla klasycznych jonowych i niejonowych surfaktantów, i na tej podstawie wykazano, że w przypadku surfaktantów cukrowych nie występują oddziaływania odpychające pomiędzy ich cząsteczkami (nawet w przypadku jonowych biosurfaktantów). Jest to najprawdopodobniej związane z tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy polarnymi głowami surfaktantów [H4-H6]. Następnie, znając maksymalne wartości $X_{\scriptscriptstyle LV}$ na granicy faz woda-powietrze, oraz zakładając pionową orientację surfaktantu częścią hydrofobową w stronę powietrza możliwym było przewidywanie minimalnego napięcia powierzchniowego roztworu surfaktantu [H6]. Obliczone wartości w większości przypadków pokrywały się z tymi wyznaczonymi doświadczalnie [H6]. Potwierdza to również pionową orientację cząsteczek surfaktantu w jego nasyconej monowarstwie na granicy faz woda-powietrze.

Celem określenia tendencji badanych surfaktantów do adsorpcji na granicy faz wodapowietrze obliczono zmiany ΔG_{ads}^0 różnymi metodami [H4-H6], a otrzymane wartości porównano z wartościami swobodnej energii Gibbsa adsorpcji surfaktantu obliczonymi metodą opartą na napięciu międzyfazowym woda-ogon i napięciu powierzchniowym ogona oraz powierzchni kontaktu ogona surfaktantu [H6]. Na podstawie otrzymanych wyników okazało się, że tendencja badanych surfaktantów cukrowych do adsorpcji na granicy faz woda-powietrze rośnie wraz ze wzrostem temperatury, oraz że zależność ta w badanym zakresie jest liniowa [H4,H5]. Podobnie jak CMC jest ona funkcją długości łańcucha alkilowego [H4-H6]. Dodatnie wartości ΔH_{ads}^0 oraz ΔS_{ads}^0 wskazują ponadto, że w procesie adsorpcji badanych surfaktantów cukrowych na granicy faz woda-powietrze więcej wiązań jest rozrywanych niż tworzonych (dehydratacja), a entropia jest siłą napędową tego procesu. Wartości swobodnej energii Gibbsa przeniesienia cząsteczki surfaktantu z fazy objętościowej do fazy powierzchniowej obliczone na podstawie napięcia powierzchniowego ogona, międzyfazowego woda-ogon, powierzchni kontaktu ogona, oraz zakładając, że napięcie międzyfazowe woda-głowa surfaktantu nie zmienia się, a jego ogon jest zorientowany równolegle do granicy faz, okazały się praktycznie równe ΔG_{ads}^0 . Dowodzi to, że wykorzystując mikroskopowe właściwości surfaktantów możliwym jest przewidywanie ich właściwości adsorpcyjnych na granicy faz woda-powietrze.

Ciekawym zatem wydawało się zbadanie, czy możliwe jest przewidywanie właściwości adhezyjnych i zwilżających badanych surfaktantów w układach obejmujących apolarne, monopolarne i bipolarne ciała stałe.

Adsorpcja surfaktantów cukrowych na granicy faz ciało stałe-woda

Mechanizm adsorpcji, upakowanie, jak również orientacja cząsteczek surfaktantów w warstewce adsorpcyjnej na granicy faz ciało stałe-woda jest bardziej złożony niż na granicy faz woda-powietrze [H6]. Między innymi z tego powodu badania nad adsorpcją surfaktantów w oparciu o znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych surfaktantów poprzez fazę wodną trudno jest znaleźć w literaturze.

Adsorpcję wybranych surfaktantów cukrowych na granicy faz ciało stałe-woda badano poprzez pomiary kąta zwilżania ich wodnych roztworów na powierzchni PTFE, PE, PMMA, nylonu 6 i kwarcu w temperaturze 293 K [H6,H7-H9]. Właściwości zwilżające surfaktantów cukrowych zostały również porównane z tymi dla biosurfaktantów [H8,H9], jak i związków klasycznych [H6,H9-H11] w różnego typu układach. Wykazano, że kształt otrzymanych izoterm kata zwilżania dla PTFE i PE jest analogiczny jak izoterm napięcia powierzchniowego wodnych roztworów badanych surfaktantów [H4,H5] i zależy od rodzaju surfaktantu, natomiast dla PMMA, nylonu 6 i kwarcu jest różny i zależy od rodzaju ciała stałego i surfaktantu. W żadnym jednak przypadku nie zaobserwowano całkowitego zwilżania ciała stałego przez wodne roztwory badanych surfaktantów, nawet dla ich stężenia w roztworze powyżej CMC. Otrzymane minimalne wartości kąta zwilżania badanych roztworów na danym ciele stałym okazały się bliskie tym dla anionowych i kationowych klasycznych surfaktantów oraz nieco wyższe niż te dla związków niejonowych w układach zawierających te same ciała stałe [82,83]. Ponadto wykazano, że otrzymane wartości kąta zwilżania wodnych roztworów surfaktantów cukrowych na PTFE i PE są bliskie tym dla klasycznych jonowych i niejonowych surfaktantów na skórze ludzkiej [H11]. Wykazano także, że krytyczne stężenie micelizacji surfaktantu cukrowego wyznaczone na podstawie izoterm kąta zwilżania jest bliskie temu wyznaczonemu innymi metodami oraz zależy nieco od rodzaju ciała stałego [H7-H11].

Z praktycznego punktu widzenia, ciekawym było zbadanie, czy znając wcześniej wyznaczone wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody oraz badanych surfaktantów i ciał stałych możliwym jest przewidywanie wartości kąta zwilżania wodnych roztworów badanych surfaktantów na powierzchni apolarnych, monopolarnych i bipolarnych ciał stałych. Ma to bardzo duże znaczenie w przypadku estrów sacharozy i kwasów tłuszczowych, które ze względu na właściwości antybakteryjne [4-11] mają szansę być stosowane jako moderatory właściwości powierzchniowych ciał stałych stosowanych między innymi jako implanty w medycynie [34-38]. Korzystając z podejścia van Ossa i współ. [39-41,49] do napięcia międzyfazowego, oraz zakładając, że zmiany napięcia powierzchniowego wody pod wpływem surfaktantu są związane ze spadkiem składowej γ_L^{AB} tego napięcia oraz że parametr elektrono-akceptorowy i elektrono-donorowy wodnego roztworu surfaktantu są sobie równe, obliczono

teoretyczne wartości kata zwilżania dla badanych surfaktantów na powierzchni apolarnych, monopolarnych i bipolarnych ciał stałych [H7]. W obliczeniach tych uwzględniono wyznaczone wcześniej wartości napięcia powierzchniowego badanych ciał stałych [H1,H2], jak również nową składową Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody (26,85 mN/m) celem sprawdzenia jej stosowalności do przewidywania zwilżalności w różnego typu układach. W przypadku apolarnych ciał stałych (PE i PTFE) uwzględniono również, że ich napięcie powierzchniowe wynika jedynie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitza-van der Waalsa [39,61]. Dla PE przyjęto wartość napięcia powierzchniowego wyznaczoną z kąta zwilżania dla dijodometanu (33,71 mN/m) [H1,H2]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w przypadku PTFE i wszystkich badanych surfaktantów cukrowych [H7,H8], biosurfaktantów [H8,H9] oraz surfaktantów klasycznych i ich wieloskładnikowych mieszanin [H10] istnieje bardzo dobra zgodność pomiędzy wartościami kąta zwilżania wyznaczonymi teoretycznie i tymi wyznaczonymi w sposób doświadczalny. Dowodzi to, że stosując nową wartość składowej γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody wyznaczoną z kata zwilżania, możliwym jest przewidywanie zwilżalności hydrofobowych polimerów przez wodne roztwory surfaktantów, nawet tych o dość skomplikowanej budowie, oraz że adsorpcja surfaktantów w tego typu układach powoduje redukcję jedynie składowej γ_I^{AB} napięcia powierzchniowego wody.

Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że nowa wartość γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego wody w porównaniu do tej określonej wcześniej przez van Ossa i współ. jest bardziej zbliżona do napięcia powierzchniowego węglowodorów stanowiących hydrofobową część surfaktantu. Ponadto, minimalne wartości napięcia powierzchniowego badanych roztworów, które niemal w żadnym przypadku nie są mniejsze od nowej wartości tej składowej, a raczej są do niej zbliżone, zdają się także potwierdzać ten wniosek. Obliczenia przeprowadzone dla wodno-alkoholowych roztworów surfaktantów [**H10**], gdzie składowa γ_L^{LW} napięcia powierzchniowego alkoholu jest mniejsza od tej dla wody, pokazały, że w tego typu układach występuje znacznie mniejsza zgodność pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi wartościami kąta zwilżania. Dowodzi to poprawności sformułowanych wcześniej wniosków. W przypadku PE bardzo dobra zgodność pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi wartościami kąta zwilżania obliczonymi w ten sam sposób występowała dla układów obejmujących estry sacharozy [H7], surfaktynę [84] oraz klasyczne surfaktanty i ich wieloskładnikowe mieszaniny [H9,H10]. W przypadku pozostałych surfaktantów cukrowych oraz RL wykazano [H7,H9], że istnieje dobra zgodność pomiędzy wartościami kąta zwilżania wyznaczonymi teoretycznie i tymi wyznaczonymi w sposób doświadczalny, ale jedynie w zakresie nienasyconej monowarstwy adsorpcyjnej surfaktantu na granicy faz woda-powietrze. Wykazano ponadto, że zależność pomiędzy kątem zwilżania wodnego roztworu surfaktantu oraz sumą logarytmów z napięcia powierzchniowego roztworu i napięcia międzyfazowego ciało stałe-woda jest dla PTFE w każdym badanym przypadku zależnością liniową [H7, H8]. W przypadku PE jest ona liniowa tylko SMD i SML [H7]. Oznacza to, że tylko dla PTFE oraz PE i SMD/SML orientacja cząsteczek surfaktantu w nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz ciało stałe-woda i woda-powietrze jest taka sama (pionowa), a napięcie powierzchniowe ciała stałego nie zmienia się podczas adsorpcji surfaktantu.

W przypadku PMMA, nylon 6 i kwarcu, stosując równanie Neumanna i współ. [50-52], wykazano, że podczas adsorpcji napięcie powierzchniowe polarnego ciała stałego zmienia się w funkcji stężenia surfaktantu i prawdopodobnie na powierzchni ciała stałego pod kroplą badanego roztworu tworzy się film, w którym cząsteczki surfaktantu mogą być zorientowane w różny sposób. Stąd, dla układów obejmujących tego rodzaju ciała stałe, kąt zwilżania wodnych roztworów badanych surfaktantów obliczono z uwzględnieniem ciśnienia tego filmu [H7]. Porównując obliczone w ten sposób i zmierzone wartości kąta zwilżania na powierzchni monopolarnych i bipolarnych ciał stałych wykazano, że największa zgodność występuje dla układów obejmujących kwarc i surfaktanty cukrowe oparte na maltozie i sacharozie [H7]. W pozostałych przypadkach występowały dość duże różnice pomiędzy teoretycznymi a doświadczalnymi wartościami kąta zwilżania [H7].

Celem wyjaśnienia tych różnic, w kolejnym etapie badań dokonano analizy zmian teoretycznych wartości kąta zwilżania wodnego roztworu surfaktantu na powierzchni polarnego ciała stałego pokrytej warstwą surfaktantu, wraz ze zmianą orientacji cząsteczek surfaktantu w tej warstwie. Można wyróżnić tutaj trzy przypadki: pierwszy, kiedy cząsteczki surfaktantu w warstwie pod kroplą roztworu zorientowane są prostopadle częścią hydrofobową w jej kierunku; drugi, kiedy cząsteczki surfaktantu zorientowane są prostopadle częścią hydrofilową w kierunku roztworu, oraz kiedy cząsteczki surfaktantu w warstwie pod kroplą zorientowane są równolegle. W przypadku równoległej orientacji kąt zwilżania zależy zgodnie z równaniem Baxtera i Cassie [62,63,**H7**] od napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu oraz powierzchni ich kontaktu. Wykorzystując to równanie oraz podejście van Ossa i współ. [39-41,49], jak również stosując wyznaczone wcześniej wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego roztworu, wody, ciał stałych, głowy i ogona badanych surfaktantów oraz powierzchnie ich kontaktu obliczono wartości kąta zwilżania odpowiadające odpowiedniej orientacji cząsteczek badanych surfaktantów na granicy faz ciało stałe-woda [**H7**]. Powyższe obliczenia wykazały, że orientacja cząsteczek surfaktantów w nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz ciało stałe-woda w przypadku apolarnych ciał stałych jest pionowa, a w przypadku polarnych jest równoległa do granicy faz [**H7**].

Ponadto stosując podejście van Ossa i współ. wykazano, że zakładając równoległą orientację cząsteczek surfaktantu do granicy faz polarne ciało stałe-woda, oraz że wartość napięcia powierzchniowego ciała stałego podczas adsorpcji surfaktantu zmienia się maksymalnie do tej równej średniej wartości z napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu możliwym jest z bardzo dobrą dokładnością przewidywanie kąta zwilżania polarnych ciał stałych praktycznie w całym zakresie stężenia surfaktantu [**H7**]. Okazało się, że średnia wartość z napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu jest bliska połowie wartości ciśnienia filmu na powierzchni ciała stałego [**H7**].

Odpowiednia orientacja cząsteczek surfaktantu na granicy faz ciało stałe-woda i wzajemne oddziaływania między nimi wpływają również na jego maksymalne nadmiarowe stężenie w warstwie adsorpcyjnej (Γ_{SL}^{\max}), a tym samym na minimalną powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę surfaktantu w twej warstwie (A_{SL}^{\min}). Nadmiarowe stężenie badanych surfaktantów cukrowych na granicy faz PTFE-woda i estrów sacharozy na granicy faz PE-woda wyznaczono z zależności między napięciem adhezyjnym ($\gamma_{LV} \cos\theta$) a powierzchniowym, zaś wszystkich na granicy faz PMMAwoda, nylon 6-woda i kwarc-woda oraz OGP, DDGP i DM na granicy faz PE-woda z izotermy adsorpcji Gibbsa dostosowanej do granicy faz ciało stałe-ciecz [**H6,H7-H10**]. Okazało się, że adsorpcja surfaktantów na granicy faz hydrofobowy polimer-woda jest podobna do tej na granicy faz woda-powietrze, a dla pozostałych ciał stałych znacznie mniejsza [**H6,H7**]. Ponadto wykazano, że adsorpcja surfaktantów cukrowych [**H6,H7**], podobnie jak i biosurfaktantów [84,**H6**] czy surfaktantów klasycznych [82,83] maleje wraz ze wzrostem polarności ciała stałego. Stwierdzono zatem, że właściwości warstw adsorpcyjnych surfaktantów na granicy faz apolarny polimer-woda i woda-powietrze są podobne oraz, że wynikają one z podobnej orientacji cząsteczek badanych surfaktantów na tych granicach faz [H6,H7]. Porównując wartości powierzchni kontaktu badanych surfaktantów obliczone na podstawie długości wiązań między atomami w cząsteczce surfaktantu, kąta między nimi oraz minimalnych odległości międzycząsteczkowych, z tymi wyznaczonymi doświadczalnie stwierdzono, że wszystkie surfaktanty cukrowe na granicy faz polarny polimer-woda są zorientowane równolegle [H6,H7], a surfaktanty zawierające w polarnej części dwie jednostki cukrowe mogą oddziaływać z powierzchnią ciała stałego za pomocą jednej (PMMA) lub dwóch jednostek cukrowych (nylon 6 i kwarc) [H6,H7]. Wykazanie sposobu oddziaływania surfaktantów z powierzchnią ciała stałego może mieć duże znaczenie praktyczne w aspekcie przeciwdziałania tworzeniu się biofilmu na powierzchni ciała stałego poprzez zmianę charakteru hydrofilowo-hydrofobowego powierzchni [H7].

Ponieważ wzajemne oddziaływania pomiędzy cząsteczkami surfaktantów wpływają również na upakowanie surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej, to kolejnym celem badań było wyznaczenie ułamka powierzchni zajmowanej przez jego cząsteczki na granicy faz ciało stałe-woda (X_{st}). W obliczeniach uwzględniono również ilość cząsteczek wody, jaka może być zastąpiona przez cząsteczkę surfaktantu na granicy faz ciało stałe-woda w wyniku jego adsorpcji. Na podstawie otrzymanych wyników [H6,H7] stwierdzono, że w przypadku PTFE i PE obliczony X_{SL} dla DM, SMD i SML jest praktycznie taki sam jak na granicy faz woda-powietrze i niewiele zależy od rodzaju surfaktantu oraz że w przypadku PTFE jest on mniejszy niż dla alkiloglukozydów (OGP, DDGP). Ta różnica wynika prawdopodobnie z budowy oraz stopnia hydratacji polarnej części tych surfaktantów [H1-H6]. Dla OGP i DDGP upakowanie surfaktantu na granicy faz PTFE-woda było większe niż dla PE-woda. Z kolei X_{SL} DM, SMD i SML na granicy faz PMMA-woda jest mniejszy niż dla alkiloglukozydów oraz zbliżony do SF [H6]. W przypadku kwarcu stwierdzono natomiast, że X_{SL} nie zależy od rodzaju surfaktantu cukrowego oraz zawsze jest on mniejszy niż na innych badanych ciałach stałych [H3]. Ponadto stwierdzono, że na granicy faz PMMA-woda surfaktanty cukrowe, w przeciwieństwie do badanych biosurfaktantów [H6] tworzą gęsto upakowaną warstwę adsorpcyjną, co świadczy również o mniejszej hydratacji i silniejszych oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami surfaktantów cukrowych niż biosurfaktantów [**H6**].

Ponieważ, z praktycznego punktu widzenia ważna jest znajomość napięcia powierzchniowego roztworu surfaktantu, przy którym następuje całkowite zwilżanie danego ciała stałego, w dalszej części badań korzystając z zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a powierzchniowym roztworu surfaktantu wyznaczono γ_c dla badanych surfaktantów i ciał stałych. Wykazano, że tylko dla PTFE i wszystkich badanych surfaktantów oraz PE i niektórych surfaktantów (OGP, SMD, SML) zależność te dla danego ciała stałego można opisać jedną funkcją liniową [H7-H10]. W pozostałych przypadkach zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym a powierzchniowym roztworu surfaktantu można podzielić na dwie części, z których jedna odpowiada nienasyconej a druga nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej surfaktantu na granicy faz woda-powietrze [H7]. Taki przebieg zależności $\gamma_{LV} \cos\theta$ od γ_{LV} można tłumaczyć obecnością filmu na powierzchni ciała stałego oraz zmianą jego napięcia powierzchniowego w wyniku adsorpcji surfaktantu. Okazało się, że w żadnym przypadku nie uzyskano zgodności między napięciem powierzchniowym danego ciała stałego a krytycznym napięciem powierzchniowym jego zwilżania [H6,H7,H10]. Analizując otrzymane wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania w przypadku PTFE okazało się, że były one większe, a dla PE mniejsze od ich napiecia powierzchniowego. Udowodniono, że tylko w przypadku hydrofobowych ciał stałych, których napięcie powierzchniowe jest równe składowej Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody wyznaczonej przez nas, ich γ_c jest bliskie napięciu powierzchniowemu ciała stałego.

Zdolność cząsteczek surfaktantu do adsorpcji na różnych ciałach stałych można określić i przewidzieć na podstawie pracy adhezji (W_A) roztworu surfaktantu do powierzchni danego ciała stałego [1]. W_A dla danego roztworu do ciała stałego można określić na podstawie zależności $\gamma_{LV} \cos\theta$ od γ_{LV} (jeśli ta zależność ma przebieg liniowy, a współczynnik kierunkowy prostej opisującej tę zależność jest równy -1) lub też znając składowe i parametry napięcia powierzchniowego roztworu i badanych ciał stałych [**H7-H10**].

Dla PTFE w każdym przypadku zależność $\gamma_{LV} \cos\theta$ od γ_{LV} była liniowa, a współczynnik kierunkowy równy -1. Na tej podstawie wykazano, że W_A wodnych roztworów surfaktantów cukrowych do powierzchni PTFE nie zmienia się wraz ze stężeniem surfaktantu i jest bliska tej dla wodnych roztworów surfaktantów klasycznych oraz wody [H10]. Dla PE taką zależność obserwowano tylko dla wodnych roztworów estrów sacharozy, a dla pozostałych surfaktantów cukrowych w zakresie nienasyconej monowarstwy adsorpcyjnej surfaktantu na granicy faz woda-powietrze [H7]. Dla monopolarnych i bipolarnych ciał stałych W_A udało się przewidzieć korzystając z równania Younga [1], van Ossa i współ. [39-41,49], Neumanna i współ. [50-52] oraz stosując wcześniej wyznaczone wartości napięcia powierzchniowego roztworu i ciał stałych [H1-H3]. Na podstawie otrzymanych wartości stwierdzono, że W_A w układach zawierających PMMA, nylon 6 i kwarc spada wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu, co sugeruje, że część tej pracy związana jest z tworzeniem się filmu surfaktantu na powierzchni ciała stałęgo [H6,H7,H10].

Miarą tendencji danego surfaktantu do adsorpcji na granicy faz ciało stałe-woda jest standardowa swobodna energia Gibbsa adsorpcji (ΔG_{ads}^0). Stąd wyznaczono ΔG_{ads}^0 dla wszystkich badanych układów zawierających apolarne, monoplarne i bipolarne ciała stale i badane surfaktanty cukrowe [**H6,H7**]. ΔG_{ads}^0 obliczono różnymi metodami, oraz na podstawie równania zaproponowanego przez nas [**H6-H9**]. W równaniu tym wzięto pod uwagę wcześniej wyznaczone z kąta zwilżania na danym ciele stałym wartości CMC badanych surfaktantów, kąt zwilżania surfaktantu w punkcie CMC oraz kąt zwilżania dla wody, jak również napięcie powierzchniowe roztworu i wody oraz maksymalne nadmiarowe stężenie powierzchniowe danego surfaktantu na danym ciele stałym [**H8**]. Obliczone wartości ΔG_{ads}^0 porównano ze swobodną energią Gibbsa oddziaływań między cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciał stałych poprzez fazę wodną. Energię tę wyznaczono na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantów, napięcia powierzchniowego ciał stałych i wody oraz płaszczyzny kontaktu cząsteczek surfaktantów z ciałem stałym [**H3**].

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że ΔG_{ads}^0 zależy głównie od rodzaju surfaktantu, a jej wartości otrzymane różnymi metodami są porównywalne [**H6,H7**].

Podobnie jak dla klasycznych surfaktantów, ΔG_{ads}^0 surfaktantów cukrowych [H7] jest funkcją długości łańcucha alkilowego w hydrofobowej części surfaktantu i praktycznie nie zależy od stopnia polimeryzacji jednostki cukrowej stanowiącej jego polarną część. Wartości tych nie da się jednak przewidzieć jedynie na podstawie znajomości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantów. Konieczna jest w tym przypadku znajomość swobodnej energii Gibbsa oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciała stałego poprzez fazę wodną [H6].

Okazało się również, że w przypadku hydrofobowych ciał stałych możliwym jest przewidywanie ΔG_{ads}^0 na podstawie CMC, kąta zwilżania w CMC oraz napięcia powierzchniowego roztworu surfaktantu [**H6**].

Wykazano zatem, że znając składowe i parametry napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantów oraz energię oddziaływań pomiędzy surfaktantami a powierzchnią ciał stałych poprzez fazę wodną możliwym jest przewidywanie ich tendencji do adsorpcji na tej granicy faz [**H6**].

Właściwości agregacyjne surfaktantów cukrowych

Na wielkość adsorpcji surfaktantów na granicy faz woda-powietrze i ciało stałe-woda wpływa również tworzenie się micel surfaktantów w fazie objętościowej przy stężeniu CMC [1]. Pomimo, iż właściwości agregacyjne różnych grup surfaktantów klasycznych zostały już dobrze zbadane i opisane, to jednak w przypadku surfaktantów opartych na surowcach naturalnych i biosurfaktantów dane literaturowe na ten temat sa dość wybiórcze i często ograniczają się jedynie do badań w temperaturze 293 K. Stąd w ramach niniejszych badań przeprowadzono także analizę wpływu temperatury i długości łańcucha w hydrofobowej części surfaktantu, jak również rodzaju i stopnia polimeryzacji jednostki cukrowej stanowiącej jego polarną część, na właściwości agregacyjne wybranych surfaktantów cukrowych (OGP, DDGP, DM, SMD i SML) i porównano je z tymi dla biosurfaktantów (RL i SF) i niejonowych surfaktantów klasycznych. Analizę tę przeprowadzono w oparciu o izotermy napięcia powierzchniowego badanych surfaktantów, gęstości, lepkości dynamicznej, pomiary dynamicznego rozpraszania światła oraz na podstawie zmian intensywności emisji fluorescencji wybranej sondy fluorescencyjnej (ANS lub pirenu) w roztworze surfaktantu w danej temperaturze. Następnie, na podstawie otrzymanych wyników badań wyznaczono podstawowe

parametry charakteryzujące właściwości agregacyjne badanych surfaktantów tj. CMC, liczbę agregacyjną (*N*), polarność wnętrza miceli, zmiany parcjalnej i pozornej objętości molowej surfaktantu w procesie micelizacji. Określono również zmiany standardowej swobodnej energii Gibbsa (ΔG_{mic}^0), standardowej entalpii (ΔH_{mic}^0) i entropii (ΔS_{mic}^0) micelizacji. Znając parametry strukturalne cząsteczek badanych surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów [**H6**] wyznaczono ich objętości molowe w wodzie i w miceli [**H6,H12,H13**].

Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że CMC zarówno surfaktantów cukrowych [H12], jak i biosurfaktantów [H13] mieści się w pewnym zakresie stężenia surfaktantu i jest zgodne z danymi literaturowymi na ten temat [3,26-29,72,73,79,85-92] Niemożliwym było jednak porównanie wszystkich otrzymanych wartości CMC z danymi literaturowymi, gdyż w większości przypadków było ono określane jedynie z izoterm napięcia powierzchniowego wodnych roztworów badanych surfaktantów, a jak wykazano [H5,H7,H13] wartość ta zależy nieco od metody wyznaczania CMC. Różnice te wynikają z różnej czułości stosowanych metod na wielkość micel surfaktantu. Wykazano, że CMC jest raczej funkcją długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu cukrowego niż polimeryzacji cukrowej surfaktantu stopnia jednostki stanowiącej głowę w przeciwieństwie do surfaktantów oksyetylenowanych [H7]. Otrzymane wartości CMC były wyższe dla surfaktantów cukrowych niż dla biosurfaktantów [H5,H7,H12,H13].

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono również, że CMC surfaktantów cukrowych tylko nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie i jedynie w przypadku DM wraz ze wzrostem temperatury jego CMC może rosnąć [3,17,H12]. Świadczy to o tym, że podobnie jak w przypadku adsorpcji [H7], dla surfaktantów cukrowych, wraz ze wzrostem temperatury spada tendencja tworzenia sie wiązań wodorowych pomiędzy jednostką cukrową w polarnej głowie surfaktantu а cząsteczkami wody oraz że wzrasta prawdopodobieństwo oddziaływań miedzyczasteczkowych pomiedzy jednostkami cukrowymi surfaktantu [H12]. Można przypuszczać, że podobnie jak w przypadku adsorpcji na granicy faz woda-powietrze [H4,H5] energia związana z rozrywaniem wiązań wodorowych w dużej mierze kompensuje wzrost energii kinetycznej cząsteczek surfaktantu wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto stwierdzono, że wpływ temperatury na CMC surfaktantów cukrowych w badanym zakresie jest tym mniejszy im dłuższy jest łańcuch alkilowy

w hydrofobowej części surfaktantu. CMC RL i SF zmieniało się wraz z temperaturą w sposób charakterystyczny dla klasycznych surfaktantów jonowych tj. w okolicach temperatury 298 K występowało minimum tej wartości a następnie jej wzrost. Jedynie w przypadku SF jej CMC wyznaczone z pomiarów spektrofuorymetrycznych rosło wraz ze wzrostem temperatury [**H13**]. Zmiany CMC wraz ze wzrostem temperatury dla biosurfaktantów były jednak większe niż dla surfaktantów cukrowych.

Kolejnym krokiem do charakterystyki właściwości agregacyjnych badanych surfaktantów było określenie kształtu ich micel [H12,H13]. Widomym jest, że kształt micel surfaktantu można przewidzieć na podstawie jego parametru upakowania (P_p) [1], który jest funkcją długości (L_c) i objętości (V_H) hydrofobowej części surfaktantu w rdzeniu miceli oraz pola powierzchni przekroju poprzecznego polarnej głowy surfaktantu na granicy faz micelaroztwór (a_0) [1,H7]. V_H badanych surfaktantów obliczono na podstawie długości wiązań pomiędzy poszczególnymi atomami w cząsteczce surfaktantu oraz na podstawie średnich odległości międzycząsteczkowych, jak również metodą zaproponowaną przez Tanforda [93]. Przy obliczeniach P_p założono również, że a_0 jest równa minimalnej powierzchni surfaktantu na granicy faz woda-powietrze [H4-H6]. Na podstawie obliczonych wartości P_p stwierdzono, że surfaktanty cukrowe tworzą raczej micele cylindryczne lub drutopodobne, co potwierdzają również dane literaturowe [3]. Badania nie potwierdziły jednak jednoznacznie, że wielkość tych micel wzrasta wraz ze stężeniem surfaktantu w danej temperaturze. Z kolei na podstawie pomiarów gęstości wodnych roztworów badanych surfaktantów wykazano, że jeszcze przed punktem CMC surfaktantu następują zmiany jego pozornej i parcjalnej objętości molowej, co świadczy o tworzeniu się dimerów i trimerów surfaktantu.

Zmiany pozornej i parcjalnej objętości molowej surfaktantów cukrowych w procesie micelizacji okazały się jednak niewielkie [H12] w porównaniu do tych dla klasycznych surfaktantów [60] czy biosurfaktantów [H13]. Wykazano również, że wpływ temperatury na wartość tych objętości jest dużo mniejszy niż dla innych grup surfaktantów [H12,H13,60]. W przypadku surfaktantów cukrowych, wpływ ten był tym mniejszy im dłuższy był łańcuch alkilowy w ich cząsteczce. Ponadto zmiany objętości molowej surfaktantu cukrowego wraz z temperaturą w miceli były dużo mniejsze niż te w wodzie [H12]. Wykazano również, że znając parametry strukturalne cząsteczek badanych

surfaktantów oraz średnie odległości pomiędzy nimi zarówno w monomerycznym roztworze wodnym, jak i w miceli możliwym jest przewidywanie objętości molowej badanych surfaktantów [H6,H12,H13]. Wyznaczone wartości parcjalnej i pozornej objętości molowej badanych surfaktantów w różnych temperaturach, obok pomiarów dynamicznego rozpraszania światła i spektrofluorymetrycznych (metoda statycznego wygaszania fluorescencji) [H12,H13] posłużyły do wyznaczenia średniej liczby agregacji surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów [H12,H13] oraz jej zmian wraz z temperaturą. Konieczna do tego była także znajomość parametrów strukturalnych (długości wiązań i kata między nimi) cząsteczek badanych surfaktantów [H6,H12,H13]. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i obliczeń wykazano, że praktycznie w każdym przypadku średnia liczba agregacji badanych surfaktantów cukrowych rośnie wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie [H12], natomiast dla biosurfaktantów zmienia się w podobny sposób jak CMC tych surfaktantów [H13]. Ponadto okazało się, że wartości N obliczone na podstawie długości cząsteczki surfaktantu oraz powierzchni zajmowanej przez głowę surfaktantu w miceli są najbardziej zbliżone do tych wyznaczonych doświadczalnie. Wykazano również, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie hydrofobowość wnętrza micel badanych surfaktantów cukrowych [H12], co świadczy o słabszych oddziaływaniach polarnych części surfaktantów cukrowych z cząsteczkami wody.

Kolejnym celem badań było określenie tendencji surfaktantów do tworzenia micel w różnych temperaturach oraz sprawdzenie, czy istnieje zależność pozwalająca na przewidywanie tej tendencji dla surfaktantów cukrowych, tak jak to było możliwe wcześniej dla klasycznych surfaktantów prostołańcuchowych [60]. Miarą tendencji surfaktantów do micelizacji jest standardowa swobodna energia Gibbsa micelizacji. Stąd na początek, korzystając z wcześniej wyznaczonych wartości CMC badanych surfaktantów [**H5,H12,H13**] obliczono wartości tej energii w różnych temperaturach. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że tendencja surfaktantów cukrowych i badanych biosurfaktantów do micelizacji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i długości łańcucha alkilowego w hydrofobowej części surfaktantu cukrowego. Następnie znając zależność ΔG_{mic}^{0} od temperatury, oraz zakładając, że ΔH_{mic}^{0} praktycznie nie zmienia się w badanym zakresie, wyznaczono wartości ΔS_{mic}^{0} badanych surfaktantów. Na podstawie otrzymanych

wyników wykazano, że wartości ΔH_{mic}^0 i ΔS_{mic}^0 dla surfaktantów cukrowych i SF są dodatnie, co dowodzi, że w przypadku tych surfaktantów zachodzi proces dehydratacji polarnej głowy surfaktantu [**H12,H13**], lecz jej wpływ na micelizację jest kompensowany przez wzrost energii kinetycznej surfaktantu wraz z temperaturą.

Na podstawie wyznaczonych zmian funkcji termodynamicznych procesu micelizacji badanych surfaktantów wykazano także, że entropia jest główną siłą napędową procesu ich micelizacji. Znając parametry i składowe napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantów [H3,H6,H7] oraz powierzchni ich kontaktu [H3] obliczono wartości swobodnej energii Gibbsa oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów poprzez fazę wodną, przy założeniu, że cząsteczki wody penetrują do wnętrza miceli na głębokość trzech lub czterech grup –CH₂– [H6]. Okazało się, że wartości te są prawie równe wartościom ΔG_{mic}^0 określonym na podstawie różnych podejść [H6,H12,H13]. Dowodzi to, że na podstawie wyznaczonych wcześniej właściwości mikroskopowych badanych surfaktantów można przewidywać ich właściwości agregacyjne.

Podsumowanie

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć naukowych przedstawionych w niniejszym autoreferacie należą:

- ustalenie nowych wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego szeregu modelowych cieczy oraz politetrafluoroetylenu (PTFE), polietylenu (PE), polimetakrylanu metylu (PMMA), poliamidu (nylonu 6) i różnych odmian kwarcu w temperaturze 293 K, 303 K i 313 K, w przeciwieństwie do van Ossa i współ., tylko na podstawie pomiarów kąta zwilżania w odpowiednio dobranych układach [H1,H2];
- wykazanie ograniczeń w zastosowaniu podejść van Ossa i współ., Owensa i Wendta, Wu oraz Neumanna i współ. do wyznaczania napięcia powierzchniowego ciała stałego oraz jego składowych i parametrów [H1,H2];
- wykazanie, że składowe napięcia powierzchniowego części hydrofilowej surfaktantów cukrowych wyznaczone na podstawie pomiarów kąta zwilżania modelowych cieczy na grubych warstwach surfaktantów osadzonych na powierzchni PTFE, PE, PMMA, nylonu 6 i kwarcu są zbliżone do napięcia

powierzchniowego sacharozy, oraz że nie zależą one od rodzaju ciała stałego, na którym utworzono warstwę surfaktantu **[H3]**;

- wykazanie, że w oparciu o nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa surfaktantu na granicy faz woda-powietrze można wyznaczyć ułamek powierzchni zajmowanej przez cząsteczki surfaktantu na tej granicy faz tylko wtedy, gdy znany jest stosunek powierzchni granicznej zajmowanej przez cząsteczkę surfaktantu w warstwie powierzchniowej do powierzchni granicznej zajmowanej przez cząsteczkę wody [H4-H6];
- Wykazanie, że na podstawie nowych wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody, badanych polimerów i kwarcu oraz napięcia powierzchniowego wodnego roztworu surfaktantu można przewidzieć wartości kąta zwilżania i pracę adhezji w układzie ciało stałe-roztwór surfaktantupowietrze [H7-H10];
- wykazanie, że badane modelowe polimerowe ciała stałe zastosowane do badań mogą również służyć określeniu właściwości zwilżających naturalnych biopolimerów (np. skóra ludzka) [H11];
- wyjaśnienie w oparciu o nową wartość składowej Lifshitza-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody, dlaczego krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania hydrofobowych ciał stałych wyznaczone z kąta zwilżania dla wodnych roztworów surfaktantów węglowodorowych różni się od napięcia powierzchniowego ciał stałych, oraz jaki warunek musi być spełniony, aby powierzchniowe zwilżania krytyczne napiecie było równe napięciu powierzchniowemu hydrofobowego ciała stałego [H7-H10];
- wyprowadzenie równania pozwalającego na obliczenie standardowej swobodnej energii Gibbsa adsorpcji surfaktantu na granicy faz ciało stałe-woda w oparciu o krytyczne stężenie micelizacji, napięcie powierzchniowe roztworu surfaktantu przy CMC, napięcie powierzchniowe wody, kąt zwilżania wody i wodnego roztworu surfaktantu przy CMC oraz maksymalne nadmiarowe stężenie powierzchniowe Gibbsa surfaktantu na granicy faz ciało stałe-woda [H6-H10];

- wykazanie, że istnieje korelacja pomiędzy standardową swobodną energią Gibbsa adsorpcji surfaktantu na granicy faz woda-powietrze a swobodną energią Gibbsa przeniesienia hydrofobowej części surfaktantu z fazy wodnej do gazowej wynikającej ze zmiany napięcia międzyfazowego ogon-woda na napięcie powierzchniowe ogona z uwzględnieniem powierzchni jego kontaktu [H4-H6];
- wykazanie, że istnieje ścisła zależność między standardową swobodną energią Gibbsa adsorpcji surfaktantu na granicy faz ciało stałe-woda a swobodną energią Gibbsa oddziaływań cząsteczek surfaktantu z powierzchnią ciała stałego poprzez fazę wodną [H6,H7];
- wykazanie, że swobodną energię Gibbsa oddziaływań cząsteczek surfaktantów z powierzchnią ciała stałego poprzez fazę wodną można wyznaczyć na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu, napięcia powierzchniowego ciała stałego oraz powierzchni kontaktu ogona i głowy surfaktantu z powierzchnią ciała stałego [H6];
- wykazanie, że istnieje ścisła zależność pomiędzy standardową swobodną energią Gibbsa micelizacji badanych surfaktantów a swobodną energią Gibbsa oddziaływań ich cząsteczek poprzez fazę wodną wyznaczoną na podstawie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu oraz ich powierzchni kontaktu [H6,H12,H13].

Adsorpcja surfaktantów na granicy faz woda-powietrze i ciało stałe-woda, ich micelizacja oraz adhezja ich wodnych roztworów do powierzchni różnych ciał stałych ma duże znaczenie w przemyśle, medycynie, farmacji, kosmetyce, rolnictwie, ochronie środowiska, a także w życiu codziennym. W układach zawierających różne ciała stałe procesy te zależą od składowych i parametrów napięcia powierzchniowego wody, ogona i głowy surfaktantu, jak również udziału poszczególnych grup obecnych w cząsteczce surfaktantu w tym napięciu. Rodzaj tych grup decyduje o wielkości składowej Lifshitza-van der Waalsa i kwasowo-zasadowej w ujęciu Lewisa napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu. Stąd znajomość tych wielkości może być pomocna do przewidywania standardowych funkcji termodynamicznych adsorpcji i micelizacji surfaktantów, jak również pracy adhezji ich wodnych roztworów do powierzchni ciał stałych. Możliwość

przewidywania tych procesów może być wykorzystana w doborze rodzaju i ilości surfaktantu do danego praktycznego zastosowania. Wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ogona i głowy surfaktantu decydują o tworzeniu się ich warstwy o odpowiednich hydrofobowo-hydrofilowych właściwościach. Stwarza to możliwość doboru odpowiedniego rodzaju surfaktantu i jego stężenia w roztworze, jakie pozwoliłoby na otrzymanie warstwy pokrywającej powierzchnię ciała stałego charakteryzującej się pożądanymi właściwościami hydrofobowo-hydrofilowymi, innymi niż te dla ciała stałego bez takiej warstwy. Może to mieć szczególne znaczenie w układach biologicznych. Zmiana właściwości hydrofobowo-hydrofilowych jest bowiem jedną z metod przeciwdziałania tworzeniu się biofilmu na powierzchni różnych ciał stałych. Wykorzystanie w tym celu surfaktantów na bazie cukrów i posiadających właściwości antybakteryjne (na przykład estry sacharozy) może mieć zatem istotne znaczenie praktyczne.

Literatura uzupełniająca

- [1] Rosen, J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2004.
- [2] Tadros, Th.F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005; pp. 85-113.
- [3] Ruiz, C.C. *Sugar-based surfactants: Fundamentals and applications*, Surfactant Science Series, 143, CRC Press, Taylon & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009.
- [4] Souza, J.L.S.; da Silva, A.F.; Carvalho, P.H.A.; Pacheco, B.S.; Pereira, C.M.P.; Lund R.G. Arch. Oral Biology, 59 (2014) 880-886.
- [5] Huang, C.B.; George, B.; Ebersole, J.L. Arch. Oral Biology, 55 (2010) 555-560.
- [6] Zhao, L.;Zhang, H.; Hao, T.; Li, S. Food Chemistry, 187 (2015) 370-377.
- [7] Ferrer, M.; Perez, G.; Plou, F.J.; Castell, J.V.; Ballesteros, A.; Biotechnology and Applied Biochemistry, 42(1) (2005) 35-39.
- [8] Furukawa, S.; Akiyousi, Y.; O'Toole, G.A.; Ogihara, H.; Morinaga, Y. Int. J. Food Microbiol., 138(1) (2010) 176-180.
- [9] Devulapalle, K.S.; Gómez de Segura, A.; Ferrer, M.; Alcalde, M.; Moser, G.;Plou, F.J. Carbohydrate Research, 339(6) (2004) 1029-1034.
- [10] Favier, G.J.; Escudero, M.E.; de Guzmán, A.M.S. J. Appl. Microbiol., 106 (2009) 774-786.

- [11] Huang, C.B.; Alimowa, Y.; Myers, T.M.; Ebersole, J.L. Arch. Oral Biology, 56 (2011) 650-654.
- [12] van Oss, C.J.; Constanzo, P.M. J. Adhes. Sci. Technol., 6 (1992) 477-487.
- [13] Fowkes, F.M. Ind. Eng. Chem., 56 (1964) 40-52.
- [14] Fowkes, F.M. J. Phys. Chem., 66 (1962) 382-383.
- [15] Zisman, W.A. Adv. Chem. Ser., 43 (1964) 1-51.
- [16] von Rybinski, W.; Hill, K. Angew. Chem. Int. Ed., 37 (1998) 1328-1345.
- [17] Capalbi, A.; Gente, G.; La Mesa, C. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 246 (2004) 99-108.
- [18] Holmberg, K. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 6 (2001) 148-159.
- [19] Molina-Bolivar, J.A.; Aguir J.; Peula-Garcia, J.M.; Ruiz, C.C. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 12813-12820.
- [20] VanAlken, T.; Foxall-VanAlken, S.; Castelman, S.; Ferguson-Miller, S. Methods Enzym., 125 (1986) 27-35.
- [21] Rather, M.; Mishra, S.; Sustain. Chem. Processes, 1(17) (2013) 1-15.
- [22] Muzzalupo, R.; Tavano, L.; La Mesa, C. Int. J. Pharm., 458 (2013) 224-229.
- [23] Matsumura, S.; Imai, K.; Yoshikawa, S.; Kawada, K.; Uchibori, T. J. Am. Chem. Soc., 67 (1990) 996-1001.
- [24] Fiechter, A. Trends Food Sci. Technol., 3 (1992) 286-293.
- [25] Banat, I. M., Makkar, R.S; Cameotra, S.S Appl. Microbiol. Biotechnol., 53 (2000) 495-508.
- [26] Abalos, A.; Pinazo, A.; Casals, M.R.; Garcia, F.; Manresa, A. Langmuir, 17 (2001)1367-1371.
- [27] Pornsunthorntwee, O.; Chavadej, S.; Rujiravanit, R. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 72 (2009) 6-15.
- [28] Zhang, Y.; Miller, R.M. Appl. Environ. Microbiol., 58 (1992) 3276-3282.
- [29] Benincasa, M.; Abalos, A.; Oliveira, I.; Maresa, A. Antonie van Leeuwenhoek, 85 (2004) 1-8.
- [30] Liu, J.-F.; Mbandinga, S.M.; Yang, S.-Z.; Gu, J.-D.; Mu, B.-Z. Int. J. Mol. Sci., 16 (2015) 4814-4837.
- [31] Ishigami, Y.; Osman, M.; Nakahara, H.; Sano, Y.; Ishiguoro, R.; Matsumoto, M. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 4 (1995) 341-348.
- [32] Han, Y.; Hveng, X.; Cao, M.; Wang, Y. J. Phys. Chem. B, 112 (2008) 15195-15201.
- [33] Shen, H.-H.; Thomas, R.K.; Darton, R.C.; Chen, Ch.-Y.; Baker, S.C.; Penfold, J. Langmuir, 25 (2009) 4211-4218.

- [34] Chakrabarty, G.; Vashishtha, M.; Leeder, D. J. Clin. Orthop. Trauma, 6 (2015) 108-112.
- [35] El-Shimi, A.; Goddard, E.D. J. Colloid Int. Sci., 48 (1974) 242-248.
- [36] Olędzka, E.; Sobczak, M.; Kołodziejski, W.L. Polimery, 11-12 (2007) 795-916.
- [37] Noh, J.H.; Baik, H.K.; Noh, I.; Park, J.Ch.; Lee, I.S. Surf. Coat Technol., 201 (2007) 5097-5101.
- [38] Schott, H. J. Pharm. Sci., 60 (1971) 1893-1895.
- [39] van Oss, C.J. Interfacial forces in Aqueous Media, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [40] van Oss, C.J.; Good, R.J. J. Macromol. Sci. Chem., 26 (1989) 1183-1203.
- [41] van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. Adv. Colloid Interface Sci., 28 (1987) 35-64.
- [42] Fox, H.; Zisman, W.A. J. Colloid Int. Sci., 7 (1952) 428-442.
- [43] Bernett, M.K.; Zisman, W.A. J. Phys. Chem., 63 (1959) 1241-1246.
- [44] Ellison, A.H.; Zisman, W.A. J. Phys. Chem., 58 (1954) 503-506.
- [45] Owens, D.K.; Wendt, R.C. J. Appl. Polym. Sci., 13 (1969) 1741-1747.
- [46] Wu, S. J. Adhes., 5 (1973) 39-45.
- [47] Wu, S. J. Colloid Int. Sci., 71 (1979) 605-609.
- [48] Wu, S. J. Phys. Chem., 74 (1970) 632-638.
- [49] Good, R.J.; van Oss, C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies, in: Schrader, M.E.; Loeb, G. (Eds.), Theory and Applications, Plenum Press, New York, 1991.
- [50] Li, D.; Neumann, A.W. Adv. Colloid Interface Sci., 39 (1992) 299-345.
- [51] Kwok, D.Y.; Neumann, A.W. Adv. Colloid Interface Sci., 81 (1999) 167-249.
- [52] Kwok, D.Y.; Neumann, A.W. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 161 (2000) 31-48.
- [53] Jańczuk, B.; Zdziennicka, A.; Wójcik, W. Eur. Polym. J. 33 (1997) 1093-1098.
- [54] Della-Volpe, S.; Siboni, S. In: Mittal, K.L. (Ed.), Acid-base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2000, pp.55.
- [55] Jańczuk, B.; Białopiotrowicz, T.; Wójcik, W. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 36 (1989) 391-403.
- [56] Fowkes, F.M. J. Colloid. Int. Sci., 28 (1968) 493-505.
- [57] Staszczuk, P.; Chibowski, E.; Jańczuk, B. Mater. Chem. Phys., 12 (1985) 469-481.
- [58] Suzuki, T.; Kasahara, T. Cryst. Res. Technol., 45(12) (2010) 1305-1308.

- [59] Jańczuk, B.; Méndez-Sierra, J.A.; González-Martín, M.L.; Bruque, J.M.; Wójcik, W. J. Colloid Int. Sci., 184 (1996) 607-613.
- [60] Zdziennicka, A.; Szymczyk, K.; Krawczyk, J.; Jańczuk, B. Fluid Phase Equilib. 322-323 (2012) 126-134.
- [61] Fowkes, F.M. *Chemistry and Physics of Interfaces*, American Chemical Society, Washington D.C., 1965, 1-12.
- [62] Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Trans Faraday Soc. 40 (1944) 546-551.
- [63] Cassie, A.B.D.; Disc. Faraday Soc., 3 (1948) 11-16.
- [64] Jańczuk, B.; González-Martín, M.L.; Zdziennicka, A.; Wójcik, W.; Bruque, J.M. Tens. Surf. Deterg., 39 (2002) 28-32.
- [65] Zdziennicka, A.; Szymczyk, K.; Krawczyk, J.; Jańczuk, B. Fluid Phase Equilib., 318 (2012) 25-33.
- [66] Mańko, D.; Zdziennicka, A.; Jańczuk, B. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 119 (2014) 22-29.
- [67] Mańko, D.; Zdziennicka, A.; Jańczuk, B. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 114 (2014) 170-176.
- [68] Zdziennicka, A.; Jańczuk, B.; J. Mol. Liq., 243 (2017) 236-244.
- [69] Sprow, F.B.; Prausnitz, J.M. Can. J. Chem. Eng., 45 (1967) 25-28.
- [70] Joos, P. Bull. Soc. Chim. Belg., 76 (1967) 591-600.
- [71] Matsumura, S.; Imai, K.; Yashikawa, S.; Kawada, K.; Uchibori, T. J. Am. Chem. Soc., 67 (1190) 996-1001.
- [72] Castro, G.; Amigo, A.; Brocos, P. Fluid Phase Equilibria, 376 (2014) 31-39.
- [73] Boyd, B.J.; Drummond, C.J.; Krodkiewska, I.; Grieser, F. Langmuir, 16 (2000) 7359-7367.
- [74] Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Warszyński, P.; Jachimska, B.; Pomianowski, A. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 443 (2014) 515-524.
- [75] Aveyard, R.; Binks, B.P.; Chen, J.; Esquena, J.; Flechter, P.D.I. Langmuir, 14 (1998) 4699-1709.
- [76] Stubenrauch, C. Curr. Opin. Colloid Int. Sci., 6 (2001) 160-170.
- [77] Rojas, O.J.; Stubenrauch, C.; Schulze-Schlarmann, J.; Claesson, P.M. Langmuir, 21 (2005) 11836-11843.
- [78] Soderberg, I.; Drummond, C.J.; Furlong, D.N.; Godkin, S.; Matthews, B. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 102 (1995) 91-97.
- [79] Garofalakis, G.; Murray, B.S.; Sarney, D.B. J. Colloid Int. Sci., 229 (2000) 391-398.
- [80] Varga, I.; Meszaros, R.; Stubenrauch, C.; Gilanyi, T. J. Colloid Int. Sci., 379 (2012) 78-83.

- [81] van Kempen, S.E.H.J.; Schols, H.A.; vander Linden, E.; Sagis, L.M.C. Food Hydrocoll., 40 (2014) 22-29.
- [82] Szymczyk, K.; Zdziennicka, A.; Krawczyk, J.; Jańczuk, B. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 402 (2012) 139-145.
- [83] Szymczyk, K.; Zdziennicka, A.; Krawczyk, J.; Jańczuk, B. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 402 (2012) 132-138.
- [84] Zdziennicka, A.; Jańczuk, B. Int. J. Adhes. Adhes., 84 (2018) 275-282.
- [85] Drummond, C.J.; Warr, G.G.; Grieser, F.; Ninham, B.W.; Evans, D.F. J. Phys. Chem. 89 (1985) 2103-2109.
- [86] Aoudia, M.; Zana, R. J. Colloid Int. Sci., 206 (1998) 158-167.
- [87] Zhang, X.; Song, F.; Taxipalati, M.; Wie, W.; Ferg, F. Plos One, 9 (2014) 1-19.
- [88] Ferrer, M.; Comelles, F.; Plou, F.J.; Cruces, M.A.; Fuentes, G.; Parra, J.L.; Ballesteros, A. Langmuir, 18 (2002) 667-673.
- [89] Lipfert, J.; Columbus, L.; Scott, V.B.; Lesley, S.A.; Doniach, S. J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 12427-12438.
- [90] Nikel, D.; Nitsch, C.; Kurzendörfer, P; von Rybinski, W. Prog. Colloid Polym. Sci. 89 (1992) 249-252.
- [91] de Gri, W.J.; Bovee-Geurts, P.H.M. chem. Phys. Lipids, 23 (1979) 321-335.
- [92] Shinoda, K.; Yamaguchi, T.; Hori, R. Bull. Chem. Soc. Jpn., 34 (1961) 237-241.
- [93] Tanford, C. The Hydrophobic Effect, 2nd Ed.; Wiley: Hoboken, New York, 1980.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Studia wyższe rozpoczęłam w 1999 roku na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie na kierunku Chemia Podstawowa i Stosowana. Podczas studiów magisterskich moje zainteresowania naukowe koncentrowały się na syntezie i właściwościach polimerów. Pracę magisterską pt. "*Zastosowanie układu składającego się z oktenianu kobaltu (II) i żelaza (II) z wodoronadtlenkami ketonów zawierającymi nadtlenenek wodoru do inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej*" wykonywałam w Zakładzie Chemii i Technologii Polimerów (obecnie Zakład Chemii Polimerów) pod kierunkiem dr hab. Tadeusza Matyni. Celem tej pracy było zbadanie i opracowanie nowych układów redoks inicjujących polimeryzację wolnorodnikową, w której przyspieszacz Co (II) ze względu na jego możliwy szkodliwy wpływ na organizmy żywe zastąpiono układem przyspieszaczy

Co(II)/Fe(II). Otrzymane wyniki badań dowiodły, że nowe układy wraz z wodoronadtlenkami ketonów zawierającymi nadtlenek wodoru wykazują korzystne właściwości inicjujące polimeryzację wolnorodnikową w stosunku do badanej żywicy poliestrowej. Stąd istnieje możliwość efektywnego ich wykorzystania w praktyce. Badania te, w 2004 roku były prezentowane na Zimowej Szkole Nowoczesnej Chemii Organicznej w Szczyrku, organizowanej przez pracowników Instytutu Chemii Organicznej PAN.

Już w trakcie wykonywania pracy magisterskiej zwróciłam uwagę na korzystne aspekty różnorodnego wykorzystania związków powierzchniowo czynnych w chemii organicznej i nie tylko. Stąd po ukończeniu studiów i uzyskaniu dyplomu moje zainteresowania naukowe skierowały się na praktyczne wykorzystanie surfaktantów w chemii gospodarczej i kosmetyce. W tym kierunku odbyłam ośmiomiesięczny staż przemysłowy w H.F. Cosmed w Lublinie na stanowisku chemik-laborant w dziale jakości produkcji środków chemii gospodarczej i kosmetyków. Pozwoliło mi to na zapoznanie się z praktycznym aspektem wykorzystania i stosowania surfaktantów. W tym czasie uczestniczyłam również wykładach laboratoryjnych W i zajęciach studium podyplomowego "Chemia Kosmetyczna" w Wyższej Szkole Zawodowej Kosmetyki i Pielęgnacji Zdrowia w Warszawie.

Zdobyta przeze mnie w tym czasie wiedza na temat ciekawych i różnorodnych właściwości surfaktantów oraz praktycznych i technologicznych aspektów ich stosowania zachęciła mnie do podjęcia w 2005 r. studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UMCS. Prace doktorską pt. "Wpływ surfaktantów na zwilżalność wybranych ciał stałych ze szczególnym uwzględnieniem skóry ludzkiej" wykonywałam w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych pod kierunkiem Prof. dr hab. Bronisława Jańczuka. Celem niniejszej pracy było ustalenie korelacji pomiędzy powierzchniowymi i agregacyjnymi właściwościami surfaktantów o różnej strukturze stosowanych w kosmetyce, zwilżalnością skóry ludzkiej, jak również ustalenie krytycznego napięcia а powierzchniowego jej zwilżania w zależności od rodzaju surfaktantu. Ze względu na wysoką niejednorodność energetyczną skóry ludzkiej i wynikające stąd trudności w prowadzeniu badań na jej powierzchni do badań zastosowano również polimery (PTFE, PE, PMMA i nylon 6), które w literaturze często stosowane są jako powierzchnie imitujące właściwości powierzchni skóry ludzkiej. Wybrane do badań polimery różniły między sobą hydrofobowością oraz rodzajem grup obecnych na ich powierzchni. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że wysoką niejednorodność energetyczną powierzchni skóry, wykazującej specyficzne właściwości w procesie zwilżania można zniwelować poprzez usunięcie (przemycie etanolem) wierzchniej warstewki skóry (sebum). Zapewniło to właściwą standaryzację warunków pomiarów kąta zwilżania oraz spowodowało spadek napięcia powierzchniowego i wzrost hydrofobowości skóry. Okazało się, że wzrost hydrofobowości skóry występuje na skutek obniżenia wartości parametru elektrono-donorowego składowej kwasowo-zasadowej w ujęcie Lewisa jej napięcia powierzchniowego, a wartość składowej Lifshitza-van der Waalsa tego napięcia praktycznie nie uległa zmianie. Ponadto okazało się, że przebieg zmian kąta zwilżania badanych wodnych roztworów surfaktantów w funkcji ich stężenia na powierzchni skóry jest inny, niż dla napięcia powierzchniowego tych roztworów. Badania wykazały także, że w zakresie stężenia surfaktantu odpowiadającego nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej surfaktantu na granicy faz woda-powietrze zwilżalność skóry ulega gwałtownej zmianie. Świadczyć to może o absorpcji surfaktantu do głębszych warstw skóry od pewnej wartości jego stężenia w roztworze, lub o zmianie właściwości powierzchniowych skóry.

Moja praca doktorska została uznana jako wyróżniająca się na Wydziale Chemii UMCS w roku akademickim 2008/2009 i na wniosek Recenzentów brała ona udział w wydziałowym konkursie na najlepszą pracę doktorską obronioną na Wydziale Chemii w 2009 roku, w którym zajęła drugie miejsce. Część wyników otrzymanych z badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej została opublikowała w 6 czasopismach o zasięgu międzynarodowym i krajowym, jak np. Journal of Colloid and Interface Science, Applied Surface Science, Wiadomości Chemiczne oraz była prezentowana na konferencjach naukowych. Niniejsze badania były również przedmiotem złożonego w 2008 roku wniosku o grant promotorski MNiSW pod kierunkiem Prof. dr hab. Bronisława Jańczuka (ID 27926), który pomimo bardzo dobrych recenzji w ramach konkursu nie został zakwalifikowany do finansowania.

Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po zatrudnieniu mnie w 2010 roku w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Katedry Chemii Fizycznej początkowo kontynuowałam i rozszerzałam tematykę podjętą w ramach pracy doktorskiej. Badania nad zwilżalnością modelowych polimerowych ciał stałych pogłębiłam o analizę różnych czynników (temperatura) wpływających na proces adsorpcji i micelizacji w układach zawierających substancje powierzchniowo czynne oraz skład badanych układów. Badania te były realizowane pod kierunkiem Prof. dr hab. Bronisława Jańczuka oraz we współpracy z Prof. dr hab. Anną Zdziennicką i dr hab. Katarzyną Szymczyk z Zakładu Zjawisk Międzyfazowych UMCS w ramach grantu MNiSW pt. "Badanie wpływu surfaktantów stosowanych w kosmetyce na zwilżalność skóry ludzkiej *i jej ekwiwalentów*" (N N204 352040). Byłam głównym wykonawca projektu. Realizacja tego projektu wymagała opracowania i opanowania dodatkowych technik pomiarowych (np. spektroskopia fluorescencyjna). Przy realizacji powyższego projektu pojawiły się pewne pytania co do poprawności składowych i parametrów napięcia powierzchniowego modelowych cieczy i ciał stałych. Problematyczne było również znalezienie tych danych dla różnych temperatur, a te obecne w literaturze określone były z napięć międzyfazowych a nie kąta zwilżania cieczy. Dodatkowo, w związku ze wzrastającą tendencją do stosowania surfaktantów na bazie surowców naturalnych oraz zastępowania przez nie surfaktantów klasycznych zastanawiające było, czy ich właściwości zwilżające są porównywalne. Tym bardziej, iż okazało się, że doniesienia literaturowe co do tych właściwości w odniesieniu do pewnych grup surfaktantów naturalnych są bardzo nieliczne i często sprzeczne między sobą. Badania tego typu wydawały się tym bardziej istotne, gdyż surfaktanty na bazie surowców naturalnych posiadają różnorodne zastosowanie w medycynie czy farmacji, gdzie proces zwilżania i adhezji odgrywa niejednokrotnie decydującą rolę i determinuje użycie danego związku.

Celem otrzymania finansowania badań na ten temat w ramach zespołu badawczego (Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk, Prof. dr hab. Anna Zdziennicka, dr hab. Katarzyna Szymczyk i dr Joanna Krawczyk) we wrześniu 2013 r. złożono wniosek o projekt badawczy NCN w ramach konkursu OPUS 6 pod kierunkiem Prof. dr hab. Anny Zdziennickiej pt. "*Wpływ właściwości adsorpcyjnych i objętościowych biokompatybilnych surfaktantów na bilans hydrofobowo-hydrofilowy powierzchni wybranych implantów*" (ID 237885). Projekt ten nie został zakwalifikowany do finansowania. W konkursie OPUS 7 ponownie staraliśmy się o finansowanie tego rodzaju badań składając wniosek pt. "*Biosurfaktanty i surfaktanty cukrowe jako alternatywa dla surfaktantów syntetycznych w procesie zwilżania powierzchni*" pod kierunkiem Prof. dr hab. Anny Zdziennickiej (ID 257510). Niestety i tym razem wniosek nie został przyjęty do finansowania. Dopiero wniosek złożony we wrześniu 2014 roku w ramach konkursu OPUS 8 pt. "*Makroskopowe*

a mikroskopowe właściwości surfaktantów" pod kierunkiem Prof. dr hab. Bronisława Jańczuka został wysoko oceniony i otrzymał finansowanie badań na lata 2015-2018. Obecnie projekt ten został już zakończony oraz przygotowano raport końcowy z jego realizacji. Zaowocował on licznymi publikacjami naukowymi o zasięgu międzynarodowym, które już w tym momencie są dość licznie cytowane. Moj udział w tym projekcie polegał na współredagowaniu wniosku oraz byłam jednym z jego wykonawców.

W roku akademickim 2017/2018 realizowałam również zadanie badawcze "Influence of the solute composition on the aggregation properties of natural surfactants used in medicine and as food additives" w ramach współpracy międzynarodowej Erasmus+. Tematyka tych badań obejmowała analizę objętościowych właściwości cholanów, jako przedstawicieli surfaktantów o szerokim zastosowaniu medycznym. Wyniki badań dwóch wybranych związków z tej grupy są już opracowywane i przygotowywane do publikacji.

W ramach konkursu OPUS 14 w 2017r. wspólnie z Prof. dr hab. Anną Zdziennicką i Prof. dr hab. Bronisławem Jańczukiem złożyliśmy kolejny wniosek o finansowanie projektu NCN (ID 393769). Projekt ten przeszedł do drugiego etapu oceny merytorycznej, nie uzyskał jednak finansowania. Stąd ramach konkursu OPUS 15 wniosek ten został poprawiony i wysłany ponownie. Obecnie jest on w trakcie oceny merytorycznej

W ramach wieloletniej współpracy naszego zespołu z Prof. dr. María Luisa Gonzalez-Martín (Department of Applied Physics, University of Extremadura, Badajoz, Hiszpania) pojawiła się możliwość odbycia stażu naukowego pod jej kierunkiem. W związku z tym w sierpniu 2018 roku złożyłam wniosek o finansowanie tego wyjazdu w ramach projektu NCN Miniatura 2 (ID 405983).

W trakcie mojej dalszej pracy badawczej chciałabym kontynuować badania nad związkami powierzchniowo czynnymi przyjaznymi dla środowiska naturalnego w różnego typu układach, również tych zawierających substancje biologicznie aktywne lub o działaniu antybakteryjnym (np. estry sacharozy). Między innymi tego typu badania są przedmiotem złożonego wniosku w ramach konkursu Miniatura 2 oraz planowanych wspólnie z Instytutem Mikrobiologii Uniwersytetu Warszawskiego badań.

Moj dotychczasowy dorobek naukowy obejmuje:

- 6 publikacji przed osiągnięciem stopnia naukowego doktora, w tym 5 z listy Journal Citation Reports (JCR);
- 13 publikacji stanowiących podstawę wniosku habilitacyjnego, z których 5 są monoautorskie;
- 15 publikacji po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, nieobjętych habilitacją.

Stanowi to łącznie 34 publikacje naukowe, w tym 26 z listy JCR o sumarycznym IF równym 70,671. Sumaryczna liczba cytowań wszystkich publikacji według bazy Web of Science (WoS) wynosi 252, a z wyłączeniem autocytowań 197. Indeks Hirscha według bazy WoS wynosi 9.

Wyniki moich badań były prezentowane na: 19 konferencjach krajowych i 6 międzynarodowych w postaci 12 referatów i 92 posterów.

Od roku 2010 na zaproszenie edytorów czasopism o zasięgu międzynarodowym znajdujących się na liście JCR i nie tylko, wykonałam recenzje artykułów dotyczących zarówno właściwości surfaktantów, jak również powierzchni imitujących właściwości skóry ludzkiej. W tym czasie przygotowałam 7 recenzji dla: Current Drug Delivery, Journal of the Royal Society Interface, Fluid Phase Equilibria, Journal of Molecular Liquids, Surface Science oraz IEEE Access. W ostatnim czasie otrzymałam również zaproszenie do napisania rozdziału w książce redagowanej m.in. przez dr. Kash Mittalla nt. "*Surface Science and Adhesion in Cosmetics*".

Dokładny wykaz moich osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych znajduje się w załączniku nr. 3.

Joanna Kraweryk 04.10. 2018 r.