

## Ćwiczenie nr IXa

# WYZNACZANIE CMC PRZEZ POMIAR NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO METODĄ STALAGMOMETRYCZNĄ

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie krytycznego stężenia powstawania miceli (CMC) na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów).

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Napięcie powierzchniowe cieczy.
2. Charakterystyka i budowa związków powierzchniowo czynnych:
  - a) rodzaje grup hydrofobowych i hydrofilowych,
  - b) położenie grup hydrofilowych w cząsteczce.
3. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych:
  - a) surfaktanty jonowe:
    - anionowe,
    - kationowe,
    - amfoteryczne.
  - b) surfaktanty niejonowe.
4. Właściwości roztworów substancji powierzchniowo czynnych.
5. Metody wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji (CMC).
6. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych:
  - a) równowaga hydrofilowo-lipofilowa – HLB,
  - b) podział związków powierzchniowo czynnych ze względu na ich zastosowanie.
7. Właściwości technologiczne związków powierzchniowo czynnych:
  - a) piany,
  - b) solubilizacja,
  - c) emulgowanie,
  - d) zwilżanie,

- e) dyspergowanie.
- 8. Praktyczne zastosowanie środków powierzchniowo czynnych.
- 9. Ochrona środowiska naturalnego – usuwanie związków powierzchniowo czynnych ze ścieków komunalnych i przemysłowych.

**Literatura obowiązująca:**

1. A. Anastasiu, E. Jelescu, „*Środki powierzchniowo czynne*”, WNT Warszawa, 1973.
2. M. Przybyt, „*Rynek Chemiczny*”, Nr 10, 22–25 (1997), Nr 2, 28–31 (1998).
3. H. Sonntag, „*Koloidy*”, PWN Warszawa, 1982, str. 211–230.

## III. Część teoretyczna

### III. 1. Napięcie powierzchniowe cieczy

Pomiędzy cząsteczkami każdej substancji znajdującej się w jednym ze stanów skupienia działają siły zwane ogólnie siłami van der Waalsa lub siłami kohezji (spójności). Siły te ujawniają się wówczas, gdy cząsteczki znajdują się w odpowiedniej odległości rzędu kilku nm. W głębi fazy siły kohezji między cząsteczkami równoważą się. W przypadku ciała stałego, cieczy lub gazu atomy, jony lub cząsteczki znajdujące się na powierzchni graniczących faz lub w jej pobliżu podlegają działaniu nie zrównoważonych sił ze strony tych faz. Wypadkowe tych sił skierowane są prostopadle do płaszczyzny powierzchni granicznej.

Jeżeli rozpatrzmy granicę faz ciecz-gaz to na cząsteczki powierzchniowe oddziałują tylko cząsteczki od strony cieczy, przez co są one silniej wciągane do wnętrza fazy objętościowej. Dlatego ciecz dąży do zminimalizowania swojej powierzchni i jeżeli ciecz nie znajduje się w naczyniu, to stara się przyjąć kształt kropli. Siła wciągająca cząsteczki w głąb cieczy powoduje, że jeśli chcemy zwiększyć powierzchnię cieczy musimy wykonać pracę.

Pracę potrzebną do powiększenia powierzchni cieczy o wielkość jednostkowej powierzchni nazywamy **napięciem powierzchniowym**. Parametr ten oznaczamy symbolem  $\gamma$  (lub  $\sigma$ ) – wymiar [ $\text{J/m}^2$ ]. Napięcie powierzchniowe cieczy można zdefiniować również jako siłę działającą na jednostkę długości – wymiar [ $\text{N/m}$ ].

Wśród wielu cieczy woda wyróżnia się dużym napięciem powierzchniowym, znacznie wyższym niż ciecze organiczne. Dla roztworów występują trzy przypadki zmian napięcia powierzchniowego w zależności od właściwości i stężenia substancji rozpuszczonej:

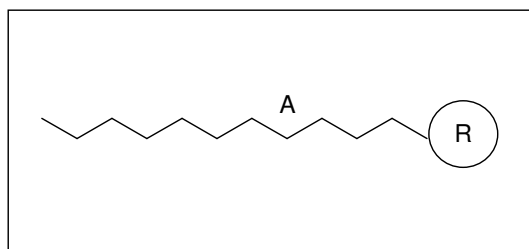
1. Substancja rozpuszczona nie ma wpływu na napięcie powierzchniowe;  $-\frac{d\gamma}{dc} = 0$ . Przykładem takiej substancji, która praktycznie nie zmienia napięcia powierzchniowego wody jest cukier.
2. Napięcie powierzchniowe wzrasta wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej;  $-\frac{d\gamma}{dc} < 0$ . NaCl dodany do wody powoduje wzrost napięcia powierzchniowego z 72.8 mN/m dla czystej wody do ok. 81.0 mN/m dla 5 M NaCl.
3. Napięcie powierzchniowe zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej;  $-\frac{d\gamma}{dc} > 0$ . Substancje, które już przy niewielkim stężeniu po-

wodują obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu nazywamy **substancjami kapilarnie lub powierzchniowo czynnymi (aktywnymi)**.

### III. 2. Charakterystyka i budowa substancji powierzchniowo czynnych

Substancje powierzchniowo czynne zwane także **detergentami, surfaktantami (SURFace ACTive AgeNTS — SURFACTANTS), tensydami, kolektorami** spotykamy bardzo często w życiu codziennym. Jedną z ich nazw – detergenty – jest powszechnie używana jako pospolite określenie wszystkich środków myjąco-czyszczących. Związki powierzchniowo czynne występują w wielu spożywanych przez nas pokarmach, w kosmetykach, środkach higieny osobistej, nawet nasz organizm wytwarza pewne substancje o charakterze powierzchniowo czynnym, które pełnią ważne funkcje fizjologiczne. Należy wspomnieć również o szerokim zastosowaniu surfaktantów w przemyśle chemicznym, a szczególnie tworzyw sztucznych i kauczuku syntetycznego, syntezy chemicznej i przetwórstwa różnych włókien tekstylnych i skóry. Jeżeli uwzględnimy jeszcze zapotrzebowanie na środki pomocnicze potrzebne do przerobu ropy naftowej i na odczynniki flotacyjne to widać jak dynamicznie musi rozwijać się produkcja coraz nowszych związków powierzchniowo aktywnych, aby zaspokoić te wszystkie potrzeby. Wszechstronne zastosowanie surfaktantów wynika z ich budowy i właściwości.

Pod pojęciem substancji powierzchniowo czynnych mieści się wiele różnorodnych związków chemicznych o stosunkowo dużej cząsteczce i amfifilowym lub inaczej amfipatycznym (hydrofilowo-hydrofobowym) charakterze, które gromadząc się na granicach faz mogą w znacznym stopniu zmieniać napięcie międzyfazowe. Wszystkie surfaktanty mają cząsteczki o budowie asymetrycznej, składające się z dwóch części o skrajnie różnych właściwościach: niepolarniej (lub słabo polarnej) – A oraz silnie polarnej – R.



**Rys. 1.** Budowa cząsteczki związku powierzchniowo czynnego. A – grupa niepolarna, hydrofobowa, łańcuch alifatyczny; R – grupa polarna, hydrofilowa, grupa funkcyjna

**Część niepolarna (hydrofobowa)** utworzona jest z łańcucha alifatycznego zawierającego na ogół od 8 do 18 atomów węgla. W przypadku kwasów tłuszczowych i tłuszczów naturalnych, a także ich pochodnych, łańcuchy są nierozgałęzione, natomiast w przypadku reszt węglowodorowych pochodzenia naftowego lub synte-

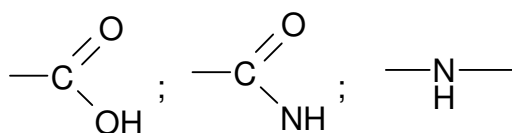
tycznego łańcuchy te są bardziej rozgałęzione. Wiele substancji powierzchniowo czynnych zawiera resztę hydrofobową utworzoną z węglowodoru aromatycznego alkilowanego. Spośród nich największe znaczenie mają alkilobenzeny, alkilotolueny i alkilofenole jednoalkilowe o łańcuchach o 8–12 atomach węgla oraz naftalen dwualkilowy o alkilach od 3–5 atomów węgla. W skład członu hydrofobowego dość często wchodzi pirydyna. Budowa części hydrofobowej, jej długość i rozgałęzienia mają decydujący wpływ na właściwości produktów otrzymywanych syntetycznie.

**Część polarna (hydrofilowa)**, która zapewnia cząsteczce rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych stanowi najczęściej grupę kwasową lub zasadową. W przypadku grup hydrofilowych, kwasowych lub zasadowych, działanie rozpuszczające surfaktantu oparte jest przede wszystkim na tworzeniu soli. Najważniejsze rodzaje grup polarnych zestawiono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Rodzaje grup hydrofilowych.

Grupy kwasowe	Grupy zasadowe
grupa karboksylowa –COOH	grupa aminowa pierwszorzędowa –NH <sub>2</sub>
grupa siarczanowa –OSO <sub>3</sub> H	grupa aminowa drugorzędowa =NH
grupa sulfonowa –SO <sub>3</sub> H	grupa aminowa trzeciorzędowa ≡N
	grupa amoniowa czwartorzędowa N <sup>+</sup>
	grupa pirydyniowa C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup>

Szereg grup kwasowych lub zasadowych w cząsteczkach związków powierzchniowo czynnych spełnia rolę grup łączących, np.:

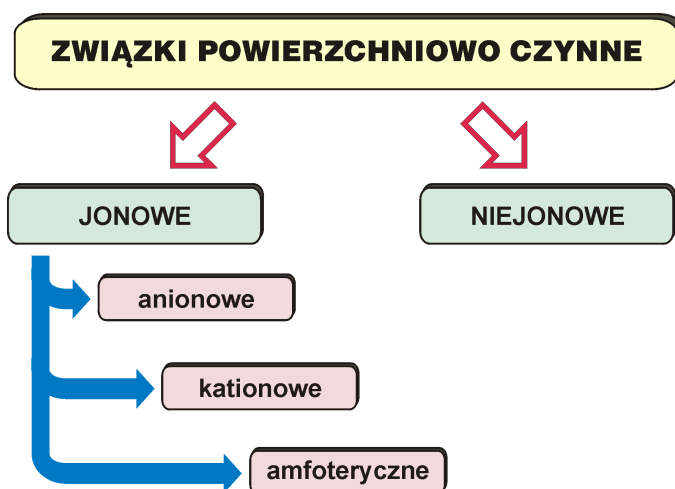


Najczęściej spotykaną grupą hydrofilową, która nie tworzy soli jest grupa alkoholowa w postaci –CH<sub>2</sub>OH, nadająca cząsteczce niewielką rozpuszczalność. W związku z tym dla większych reszt węglowodorowych do uzyskania określonej rozpuszczalności konieczna jest obecność większej ilości grup hydrofilowych.

Na aktywność powierzchniową ma wpływ nie tylko **charakter i rodzaj grup hydrofilowych** lecz także ich **położenie w cząsteczce**. W przypadku istnienia takiej samej reszty węglowodorowej w cząsteczce, gdy grupa nadająca jej rozpuszczalność znajduje się bliżej końca reszty hydrofobowej, wtedy rozpuszczalność w wodzie cząsteczki jest mniejsza, natomiast im bliżej środka łańcucha, tym ta rozpuszczalność jest większa.

### III. 3. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych

Związki powierzchniowo czynne dzielimy ze względu na charakter chemiczny ich grupy funkcyjnej, która w dużej mierze decyduje o ich właściwościach i zastosowaniu. Wyróżniamy surfaktanty **jonowe**, w których grupa funkcyjna obdarzona jest ładunkiem elektrycznym i **niejonowe**, w których grupa funkcyjna pozbawiona jest ładunku. Z kolei wśród surfaktantów jonowych wyróżniamy surfaktanty **anionowe** — grupa funkcyjna ma ładunek ujemny, **kationowe** — grupa funkcyjna ma ładunek dodatni oraz **amfoteryczne** — gdy grupa funkcyjna posiada zarówno ładunek dodatni jak i ujemny (Rys. 2).



Rys. 2. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych.

#### III. 3.1. Surfaktanty anionowe

Do surfaktantów jonowych anionowych zaliczamy między innymi:

1. **Mydła kwasów karboksylowych**, będące solami sodowymi lub potasowymi wyższych kwasów karboksylowych, czyli tłuszczowych:



Są to najstarsze i najlepiej poznane surfaktanty. Ich produkcja jest prosta i tania. Otrzymywane są w wyniku reakcji tłuszczów zwierzęcych i roślinnych z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym. Jako detergenty zaleca się stosowanie mydeł sodowych kwasów laurylowego ( $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{COONa}$  – LAS) i mirystynowego ( $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COONa}$ ) w niskich temperaturach (ok.  $40^{\circ}\text{C}$ ), natomiast mydła kwasów stearynowego ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ ) i palmitynowego ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ ) w temperaturach wyższych ( $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ), co związane jest z optymalnymi warunkami tworzenia układów koloidalnych.

Mydła posiadają wiele wad, gdyż ich roztwory są silnie alkaliczne, a więc działają niekorzystnie na skórę. W środowisku kwaśnym wydzielają się kwasy

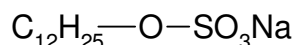
tłuszczowe i mydła tracą swoje właściwości jako detergenty. W wodzie twardej lub w roztworach o dużej zawartości soli metali ciężkich mydła tworzą trudno rozpuszczalne osady, które zwiększa ich zużycie. Mydła sodowe mają postać stałych substancji, a potasowe są maziste i dlatego stosuje się je do produkcji mydeł w płynie.

## 2. Alkilosiarczany – estry kwasu siarkowego:

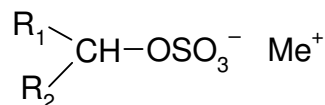
- I rządowe alkilosiarczany



stanowią jedną z podstawowych grup związków powierzchniowo czynnych. Na szeroką skalę stosuje się alkilosiarczany zawierające od 12 do 18 atomów węgla jako środki piorące i emulgatory, ponieważ mają one zdolności deflokulacyjne, polegające na zapobieganiu ponownemu osadzaniu się zemułgowanych cząstek brudu na tkaninie. Najczęściej wykorzystuje się alkilosiarczan, w którym łańcuch alifatyczny zawiera 12 atomów węgla, czyli siarczan dodecylosodowy — SDS



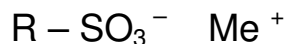
- II rządowe alkilosiarczany



Są to substancje o bardzo dobrych właściwościach zwilżających i dobrej odporności chemicznej. Przykładami mogą być związki o handlowej nazwie Terginol oraz Teepol. Właściwości piorące i deflokulacyjne tych związków są jednak gorsze niż alkilosiarczanów pierwszorzędowych.

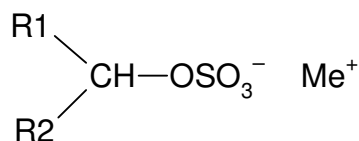
## 3. Alkilosulfoniany różnią się od siarczanów alkilowych tym, że nie posiadają mostka tlenowego między atomem węgla a grupą $-\text{SO}_3\text{H}$ (tzn. nie mają grupy estrowej), co daje im znacznie większą odporność chemiczną:

- I rządowe alkilosulfoniany

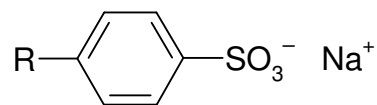


Przykładem tego typu substancji jest grupa związków o handlowej nazwie Mersolany.

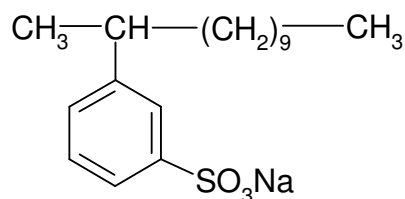
- II rządowe alkilosulfoniany



- sole kwasów sulfonowych z grupą aromatyczną (arylową):



Do tej grupy należą alkilobenzosulfoniany (alkiloarylosulfoniany) – ABS, które są łatwe w produkcji przemysłowej, lecz trudno ulegają biodegradacji. Najczęściej mają zastosowanie związki o zawartości 12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym – dodecylobenzosulfonian sodowy (DBS)



Innym produktem jest sól sodowa sulfonianu, w którym grupa sulfonowa jest przyłączona do estru izooktylowego kwasu bursztynowego nosi nazwę Aerosol OT i jest on często stosowany w środowisku niewodnym.

Sole sulfonowe i estry kwasu siarkowego są częściowo odporne na twardość wody, mogą jednak podrażniać skórę.

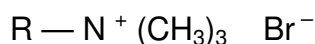
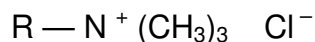
4. **Acylowane polipeptydy** – otrzymywane z częściowo zhydrolizowanych białek odpadowych.

Ich zaletą jest to, że nie podrażniają skóry, a nawet łagodzą podrażnienia wywoływane przez inne surfaktanty. Często stosowane są w szamponach, gdyż ich budowa chemiczna wykazuje podobieństwo do keratyny, z której zbudowane są włosy.

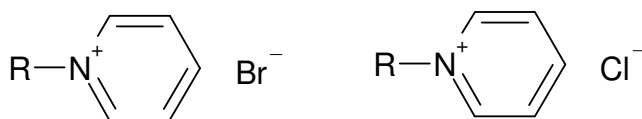
### III. 3.2. Surfaktanty kationowe

Typowymi przedstawicielami surfaktantów kationowych są:

1. **Sole amoniowe**, a w szczególności **czwartorzędowe**:



np. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) –  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ , a innym przykładem jest chlorek distearylo-dimetyloamoniowy (DSD), w którym jedną z grup  $\text{CH}_3$  zastąpiono dodatkowo grupą R.





## 2. Pochodne pirydyny

Surfaktanty kationowe łatwiej od innych związków ulegają adsorpcji na powierzchni ciał stałych, zmieniając ich właściwości powierzchniowe. Są jednak droższe od surfaktantów anionowych, a ich zdolność piorąca jest mniejsza. Surfaktantów kationowych nie stosuje się w mieszaninie z surfaktantami anionowymi, gdyż tworzą wówczas nierozpuszczalne sole.

## III. 3.3. Surfaktanty amfoteryczne

Surfaktanty amfoteryczne charakteryzują się obecnością w tej samej cząsteczce grup hydrofilowych elekroujemnych i elektrododatnich. Łączą one w sobie właściwości związków powierzchniowo czynnych kationowych i anionowych. W roztworach związków amfoterycznych istnieją bipolarnie jony obojnacze (amfijony).

Ponieważ ładunki elektryczne nie zawsze są równoważne, dlatego dysocjacja kwasowa i zasadowa nie są równe. W związku z tym roztwory związków amfoterycznych mają zazwyczaj charakter słabo kationowy lub słabo anionowy, chociaż znane są przypadki, że ich roztwory są elektrycznie obojętne.

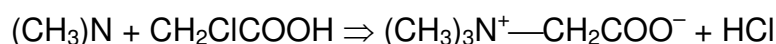
### 1. Polipeptydy

Najstarszymi i najbardziej znanymi surfaktantami amfoterycznymi są polipeptydy, produkty rozkładu białek naturalnych o wzorze ogólnym:



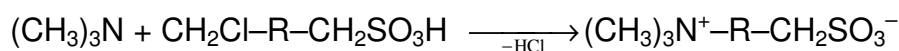
### 2. Pochodne betainy

Drugą grupę amfoterycznych substancji powierzchniowo czynnych stanowią pochodne betainy, a otrzymuje się je w reakcji między aminą trzeciorzędową i kwasem chlorooctowym:

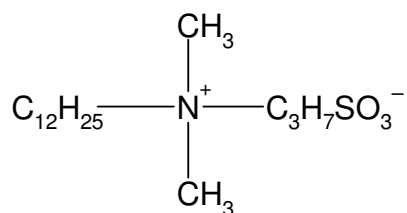


### 3. Pochodne sulfobetainy

Metody otrzymywania sulfobetain są takie same jak otrzymywanie betain, przy czym stosuje się związki zawierające grupę  $-\text{SO}_3^-$ :

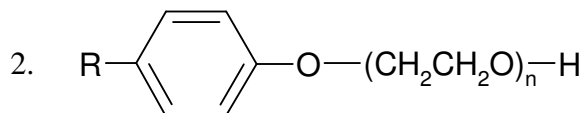
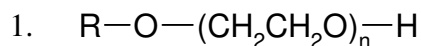


Przykładem może być związek, który nosi nazwę handlową Zwittergent



### III. 3.4. Surfaktanty niejonowe

Niejonowe związki powierzchniowo czynne otrzymywane są najczęściej w wyniku polimeryzacji tlenku etylenu (EO)  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , a następnie przyłączenia alkoholu przez wiązanie eterowe do otrzymanego politlenku etylu:



$n$  – liczba spolimeryzowanych cząsteczek tlenku etylenu (od kilku do kilkadziesiąt).

Surfaktanty tego typu noszą zwykle handlowe nazwy, np. Brij (1), a gdy grupa R jest połączona z pierścieniem benzenowym, np. Triton (2).

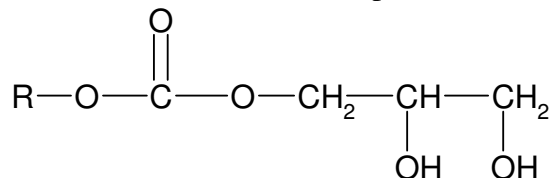
Wszystkie związki zawierające politlenek etylu wykazują lepsze właściwości jako detergenty, im dłuższy jest łańcuch polimeru, natomiast maleje ich zdolność do biodegradacji.

Niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi mogą być też:

#### 1. Estry kwasów tłuszczowych i gliceryny

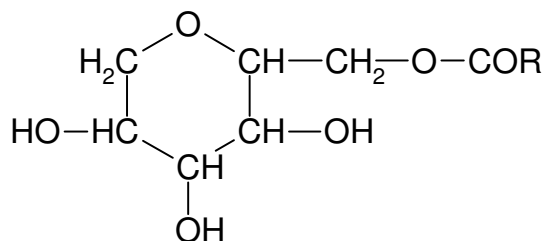
#### 2. Estry kwasów tłuszczowych i sorbitolu (sorbitol zawiera 6 grup OH).

Pierwsze z nich są bardzo podobne do tłuszczów pod względem chemicznym. Typowy tłuszcz to ester gliceryny i kwasów tłuszczowych, w których wszystkie trzy grupy zastąpiono resztami kwasowymi, natomiast w środkach powierzchniowo czynnych tylko jedna (lub czasem dwie) są zastąpione resztą kwasową.



Szczególną ich własnością jest to, że są jadalne, więc mogą być dodawane do żywności.

Monoestry sorbitolu noszą nazwę handlową, np. **spany**



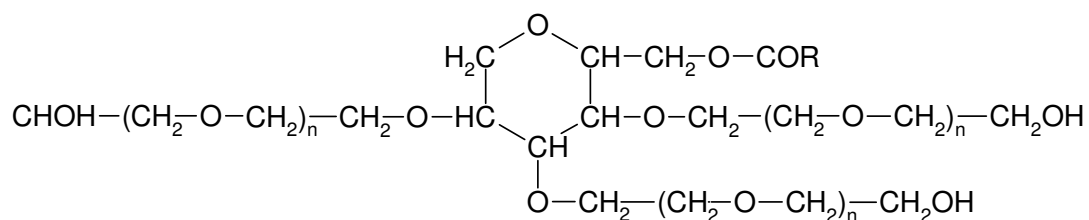
Span 20 (S20) – (R – rodnik kwasu laurylowego)

Span 40 (S40) – (R – rodnik kwasu palmitynowego)

Span 60 (S60) – (R – rodnik kwasu stearynowego)

Span 80 (S80) – (R – rodnik kwasu oleinowego)

Jeżeli sorbitol jest dodatkowo w nich związany z politlenkiem etylenu to taki produkt nosi nazwę **tweenu**.



Tween 20 (T20) – (R – rodnik kwasu laurylowego)

Tween 40 (T40) – (R – rodnik kwasu palmitynowego)

Tween 60 (T60) – (R – rodnik kwasu stearynowego)

Tween 80 (T80) – (R – rodnik kwasu oleinowego)

Niejonowe związki powierzchniowo czynne są zwykle odporne na twardość wody i duże stężenie elektrolitów. Na ich właściwości nie ma wpływu pH środowiska. Zwykle nie drażnią skóry i mogą być używane razem z jonowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

### III. 3.5. Wykorzystanie surfaktantów

Spośród kilkuset bardziej znanych związków powierzchniowo czynnych 40 przedstawicieli tych związków jest wykorzystywanych w znacznych ilościach, ale dominujące znaczenie ma 6, które stanowią 60% całego rynku związków powierzchniowo czynnych:

**Tabela II.** Najczęściej stosowane surfaktanty

mydła alkaliczne kwasów tłuszczowych	RCOOMe
prostołańcuchowe alkilobenzenosulfoniany (LABS)	R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Me; R = C <sub>10</sub> ÷ C <sub>14</sub>
oksyalkilenowe alkohole tłuszczowe (AE)	RO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H R = C <sub>8</sub> ÷ C <sub>18</sub> ; n = 1÷100
oksyalkilenowane alkilofenole (APS)	R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H R = C <sub>8</sub> ÷ C <sub>10</sub> ; n = 1÷100
alkiloeterosiarczany (AES)	RO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> Me R = C <sub>12</sub> ÷ C <sub>15</sub> ; n = 2÷4
alkilosiarczany (AS)	ROSO <sub>3</sub> Na R = C <sub>12</sub> ÷ C <sub>15</sub>

W światowej produkcji związków powierzchniowo czynnych wciąż dominują surfaktanty anionowe, których udział wynosi 59%. Mimo wcześniejszych prognoz, że pod koniec XX wieku udział niejonowych środków powierzchniowo czynnych

zbliży się do udziału surfaktantów anionowych, przekroczył on dopiero poziom 33%. Surfaktanty kationowe stanowią 7%, a amfoteryczne tylko 1%.

Światowe zużycie środków powierzchniowo czynnych w 1995 r. oceniano na 9.0 mln t, a łącznie z mydłem na 15–16 mln t.

### III. 4. Właściwości roztworów związków powierzchniowo czynnych

Jak wspomniano wcześniej podstawową właściwością związków powierzchniowo czynnych jest zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego (powierzchniowego) roztworów. Ich aktywność powierzchniowa przy niskich stężeniach wynika z tego, że cząsteczki dążą do grupowania i orientowania się na granicy faz ciecz-gaz, ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe.

Gdy w obecności surfaktantu ustala się struktura granicy faz, wówczas zanim znacznie przejawiać się ich działanie, jego cząsteczki muszą nie tylko zorientować się, ale także przesunąć się z głębi cieczy ku granicy faz. Szybkość ich przemieszczania się jest tym większa im większa jest hydrofobowość łańcucha węglowodorowego wobec rozpuszczalnika. Zwykle jest nim woda, która wyróżnia się dużym napięciem powierzchniowym, znacznie wyższym niż ciecze organiczne. Cząsteczki surfaktantów będą ustawać się na granicy faz tak aby zapewnić sobie optymalne położenie pod względem energetycznym. Tak więc warunkiem występowania aktywności powierzchniowej jest tworzenie zorientowanych warstw adsorpcyjnych.

Gromadzenie się na granicy faz surfaktantu zachodzi aż do obsadzenia całej powierzchni warstwą jednocząsteczkową. Nadmiar cząsteczek surfaktantu, dla których nie ma miejsca w powierzchniowej warstwie adsorpcyjnej, pozostaje nadal w fazie roztworu lub zawiesiny.

Proces adsorpcji dla roztworów doskonałych został opisany po raz pierwszy przez Gibbsa w 1887 r. Jego wyprowadzenia są nadal aktualne. Równanie opisujące proces adsorpcji przedstawia zależność pomiędzy powierzchniowym nadmiarem stężenia, a stężeniem objętościowym substancji rozpuszczonej. Dla roztworów rozcieńczonych można przyjąć, że współczynniki aktywności są bliskie jedności, stąd aktywność substancji rozpuszczonej jest równa stężeniu,  $a_2 \cong c_2$ , dlatego równanie izotermy adsorpcji Gibbsa przyjmie postać:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{p,T} \quad (1)$$

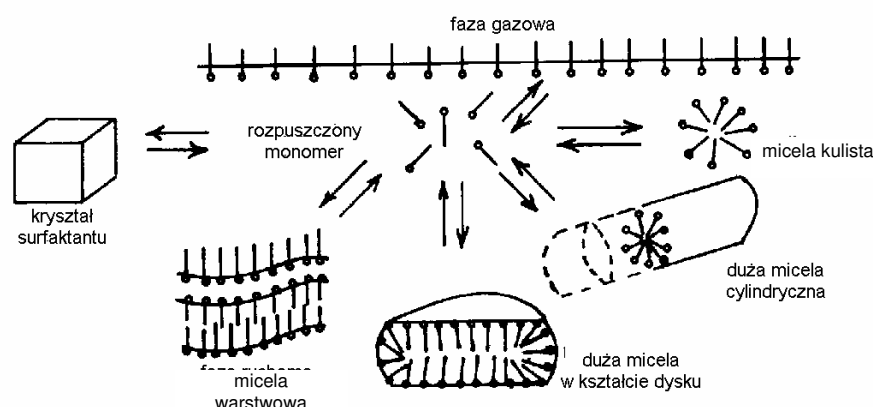
gdzie:  $\Gamma_2^{(1)}$  jest powierzchniowym nadmiarem stężenia w stosunku do stężenia substancji rozpuszczonej w fazie objętościowej,  $\gamma$  oznacza napięcie powierzchniowe.

Z równania tego wynika możliwość ilościowego określenia wielkości molekularnej  $\Gamma_2^{(1)}$  z pochodnej  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_{p,T}$ , otrzymanej z pomiarów makroskopowych.

W roztworach rozcieńczonych surfaktanty występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek, a w roztworach bardziej stężonych monomery ulegają samoasocjacji (samoagregacji) w większe agregaty zwane micelami. Samoasocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danej substancji powierzchniowo czynnej. Jest to tzw. **krytyczne stężenie micelizacji – CMC** (ang. *Critical Micellization Concentration*). Powstałe w roztworze micelle mogą mieć różne struktury. Mogą występować micelle:

- sferyczne,
- cylindryczne,
- w kształcie dysków,
- płaskie, dwuwarstwowe lub wielowarstwowe.

Micelle-agregaty występują w stanie ciekłopodobnym. Na Rys. 3 przedstawiono możliwe formy związków powierzchniowo czynnych w roztworze.

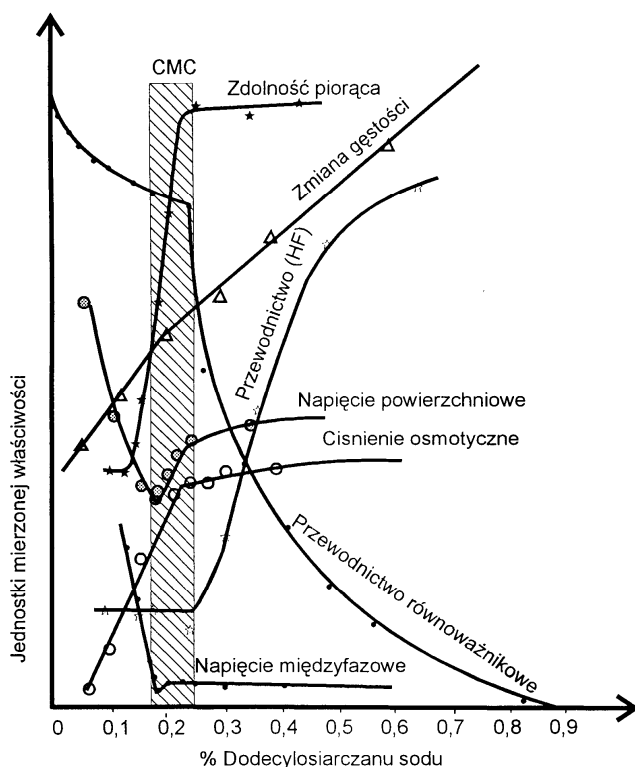


**Rys. 3.** Możliwe formy związków amfifilowych w roztworze.

[A. Couper, w „*Surfactants*”, Th.F. Tadros Ed., Academic Press, London-Tokyo (1983)]

W rozpuszczalnikach niepolarnych powstają micelle odwrotne. Grupy polarne skierowane są do wnętrza, a łańcuchy węglowodorowe na zewnątrz. Zwykle micela odwrotna zawiera kilka cząsteczek wody, które ją stabilizują.

Powstawaniu micel towarzyszy skokowa zmiana niektórych właściwości fizykochemicznych roztworów związków powierzchniowo czynnych (Rys.4).



**Rys. 4.** Zmiany właściwości fizykochemicznych w zależności od stężenia dodecylosiarczanu sodowego (SDS).

[W.C. Preston, *J. Phys. Coll. Chem.*, 52, 84 (1948)].

### III. 5. Metody wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji (CMC)

Do wyznaczania CMC wykorzystuje się zmiany właściwości fizykochemicznych związków powierzchniowo czynnych w funkcji stężenia, które po pojawieniu się miceli w roztworze zmieniają się w sposób mniej lub bardziej skokowy (Rys. 4). Na ogół przedstawia się graficznie zmierzoną właściwość jako funkcję stężenia i krytyczne stężenie micelizacji znajduje się przez ekstrapolację przecięcia krzywych poniżej i powyżej CMC. Punkt przecięcia wyznacza CMC. Poniżej wymieniono kilka metod wyznaczania CMC:

- pomiar napięcia powierzchniowego,
- pomiar przewodnictwa elektrycznego,
- pomiar współczynnika załamania,
- pomiary rozpraszania światła,
- pomiar siły elektromotorycznej,
- metody polarograficzne,
- metody solubilizacyjne,
- pomiar absorbancji.

W Tabeli III przedstawiono wartości CMC dla anionowych i kationowych związków powierzchniowo czynnych.

**Tabela III.** Krytyczne stężenia powstawania miceli dla niektórych substancji powierzchniowo aktywnych w roztworze wodnym w temperaturze 25°C.

Związek	CMC·10 <sup>3</sup> M
<b>surfaktanty anionowe</b>	
Oktylosiarczan sodowy	134
Decylosiarczan sodowy	30
<b>Dodecylosiarczan sodowy</b>	<b>8.14</b>
Tetradecylosiarczan sodowy	2.0
Heksadecylosiarczan sodowy	2.1
Oktanosulfonian sodowy	155
Dekanosulfonian sodowy	41
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -butylu	53
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -heksylu	20
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -oktylu	0.9
Laurynian sodowy	24
Mirystynian sodowy	6.9
Oleinian sodowy	1.1
Heksadecylodietoksysiarczan sodowy	0.1
Heksadecylotetraetoksysiarczan sodowy	0.08
<b>surfaktanty kationowe</b>	
Bromek decylotrimetyloamoniowy	68
Bromek dodecylotrimetyloamoniowy	15
Bromek tetradecylotrimetyloamoniowy	3.0
<b>Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy</b>	<b>0.92</b>
Bromek tetradecylpirydyniowy	2.9

### III. 6. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych

Właściwości fizykochemiczne roztworów surfaktantów przesądzą o ich bardzo szerokim zastosowaniu w różnych dziedzinach życia codziennego, przemysłu i medycyny. W celu ustalenia możliwości zastosowania związków powierzchniowo czynnych należy wziąć pod uwagę relację między właściwościami hydrofilowymi a hydrofobowymi substancji powierzchniowo czynnej, która określa wartość parametru HLB (równowaga hydrofilowo-lipofilowa). Liczba HLB jest uwarunkowana właściwościami reszty hydrofobowej oraz właściwościami i położeniem grupy hydrofilowej. Równowaga hydrofilowo-lipofilowa musi być rozważana nie tylko w ujęciu war-

tości bezwzględnych, ale też warunków w jakim środek powierzchniowo czynny występuje. Wartość wskaźnika HLB może stanowić wskazówkę o możliwości zastosowania danego środka, lecz niekoniecznie musi zapewniać jego skuteczność w danym układzie. Liczby HLB zmieniają się w różnym zakresie i na ich podstawie można zorientować się o zakresie praktycznego wykorzystania danego związku (Tabela IV).

**Tabela IV.** Wartości liczb HLB dla różnych środków powierzchniowo czynnych.

Zastosowanie	HLB
środek antypieniący	1,5 – 3
emulsje W/O	3 – 8
zwilżacze	7 – 9
emulsje O/W	9 – 13
środki myjące	13 – 15
solubilizatory	15 – 18

### III. 6.1. Wyznaczanie HLB związków powierzchniowo czynnych

W przypadku niejonowych surfaktantów typu estrów najczęściej stosuje się następujący wzór na obliczanie HLB:

$$HLB = 20 \left( 1 - \frac{LZ}{LK} \right) \quad (2)$$

gdzie:  $LZ$  oznacza liczbę zmydlenia produktu etoksylogowego,  $LK$  jest liczbą kwasową.

W przypadku produktów oksyetylowania:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (3)$$

gdzie:  $E$  jest procentem wagowym  $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$  w molekule.

Dla jonowych surfaktantów Davies zaproponował sposób wyliczenia HLB przy pomocy tzw. liczb grupowych według wzoru:

$$HLB = N_{\text{hydrofil}} - n N_{\text{CH}_2} \quad (4)$$

gdzie:  $N_{\text{hydrofil}}$  – suma grupowych liczb hydrofilowych grup,  $n$  – liczba grup  $-\text{CH}_2$  w cząsteczce,  $N_{\text{CH}_2}$  – liczba grupowa dla grupy  $-\text{CH}_2$ .



**Tabela V.** Liczby grupowe dla grup hydrofilowych i lipofilowych

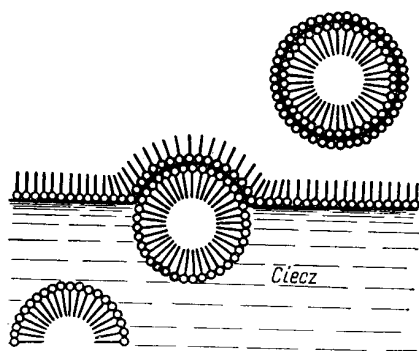
Liczby grupowe			
dla grup hydrofilowych		dla grup lipofilowych	
$-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	38.7	$=\text{CH}-$	0.475
$-\text{COO}^- \text{K}^+$	21.1	$-\text{CH}_2-$	0.475
$-\text{COO}^- \text{Na}^+$	19.1	$-\text{CH}_3$	0.475
$-\text{N}-$	9.4	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	0.330

System HLB pozwala określić związek między budową chemiczną niektórych substancji powierzchniowo czynnych i ich właściwościami. Odgrywa on dużą rolę w przewidywaniu właściwości technologicznych substancji powierzchniowo czynnych.

### III. 7. Właściwości technologiczne roztworów związków powierzchniowo czynnych

#### III. 7.1. Piany

Jedną z charakterystycznych cech roztworów surfaktantów są właściwości pieniające. W wielu zastosowaniach przemysłowych duże znaczenie ma zdolność pieniaenia danej substancji, jak np. w procesie flotacji minerałów, podczas otrzymywania środków przeciwpożarniczych, betonów komórkowych itp. Chociaż piana nie ma decydującego znaczenia w procesie prania, to jednak jest ona ważnym czynnikiem. W niektórych procesach piana jest czynnikiem ujemnym, np. podczas destylacji i odparowania.



**Rys. 5.** Powstawanie piany przez wdmuchiwanie powietrza do roztworu związku powierzchniowo czynnego.

W niektórych procesach piana jest czynnikiem ujemnym, np. podczas destylacji i odparowania.

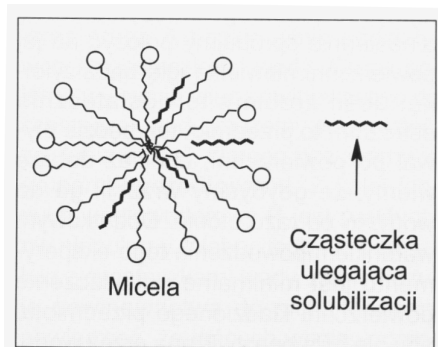
Piany są to dyspersje gazu w cieczy, w których obie fazy znajdują się w równowadze tak, że nie następuje pękanie baniek gazu na powierzchni cieczy lub jeżeli następuje to odbywa się bardzo powoli.

Już w 1888 r. Quinke wykazał, że czyste ciecze nie mogą tworzyć trwałych

pian, dopiero jest to możliwe po dodaniu substancji pianotwórczej, która adsorbując się na granicy faz zmniejsza napięcie powierzchniowe cieczy. Na granicy faz pęcherzyk powietrza-ciecz tworzy się cienka warstewka adsorpcyjno-hydratacyjna z cząsteczek substancji pianotwórczej, skierowanej łańcuchami węglowodorowymi ku powietrzu, a grupami hydrofilowymi ku cieczy.

### III. 7.2. Solubilizacja

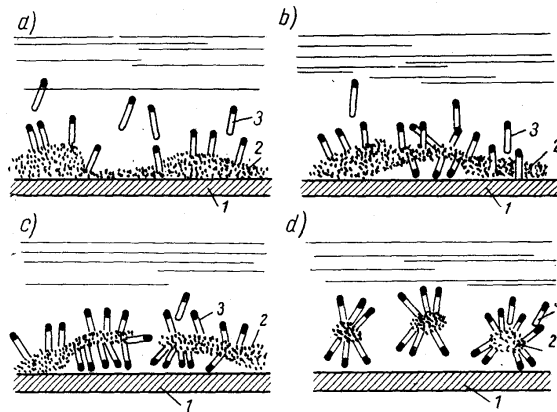
Inną szeroko wykorzystywaną właściwością roztworów surfaktantów powyżej CMC jest tzw. proces **solubilizacji**. Związek powierzchniowo czynny, w tym przypadku, jest solubilizatorem (Rys. 6.). Roztwory micelarne mają zdolność rozpuszczania związków trudno rozpuszczalnych. Rdzeń miceli ma właściwości ciekłopodobnego rozpuszczalnika, czyli właściwości rozpuszczania związków niepolarnych. Solubilizacja alkanów prowadzi do powstania mikroemulsji typu olej w wodzie: mikroemulsja typu O/W.



**Rys. 6.** Solubilizacja alkanu w rdzeniu miceli jonowej.

Solubilizację można zaobserwować np. podczas procesu prania. Roztwór detergentu dzięki aktywności powierzchniowej obniża napięcie międzyfazowe i najpierw zwilża powierzchnię, wnikając we wszystkie załamania i kapilary, gdzie sama woda nie mogła dotrzeć. Wskutek tego zmniejsza się przyczepność brudu (substancje organiczne i nieorganiczne rozpuszczalne w wodzie, substancje organiczne i nieorganiczne nierozpuszczalne w wodzie, substancje organiczne polarne, nierozpuszczalne w wodzie) do włókna. Następnie nierozpuszczalny w wodzie brud przechodzi do roztworu: brud w postaci ciekłej ulega zemulgowaniu lub rozpuszczeniu micelarnemu, zaś brud w postaci stałej ulega dyspersji. Detergent jest skuteczny wówczas, gdy najdłużej utrzymuje się stan emulsji lub zawiesiny, dzięki czemu brud ponownie nie osadza się na tkaninie. Piana odgrywa znaczącą rolę w zapobieganiu ponownego osadzania się brudu. Ważną rolę w procesie prania mają także siły elektrostatycznego odpychania, ponieważ cząstki brudu i powierzchnia włókna uzyskują ten sam ładunek.

Na schemacie (Rys. 7.) przedstawiono kolejne fazy działania związku powierzchniowo czynnego w czasie usuwania brudu. Miejsca tkaniny, z których oderwane zostały cząstki brudu, natychmiast pokrywają cząsteczki detergentu, co uniemożliwia powtórne osadzanie się brudu na tkaninie. Oderwane cząsteczki brudu szczelnie pokryte cząsteczkami środka piorącego łatwo utrzymują się w kąpeli piorącej.

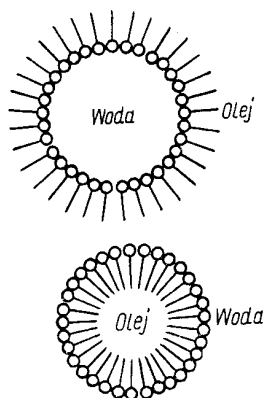


**Rys. 7.** Schemat zwilżania i odrywania cząsteczek brudu od powierzchni tkaniny przy użyciu roztworu detergentu (1 – włókno, 2 – brud, 3 – cząsteczka środka powierzchniowo czynnego).

[T. Hofmann, T. Kozłowski, *Towaroznawstwo środków piorących i czyszczących*, ZW CRS, Warszawa (1973)].

### III. 7.3. Emulgowanie

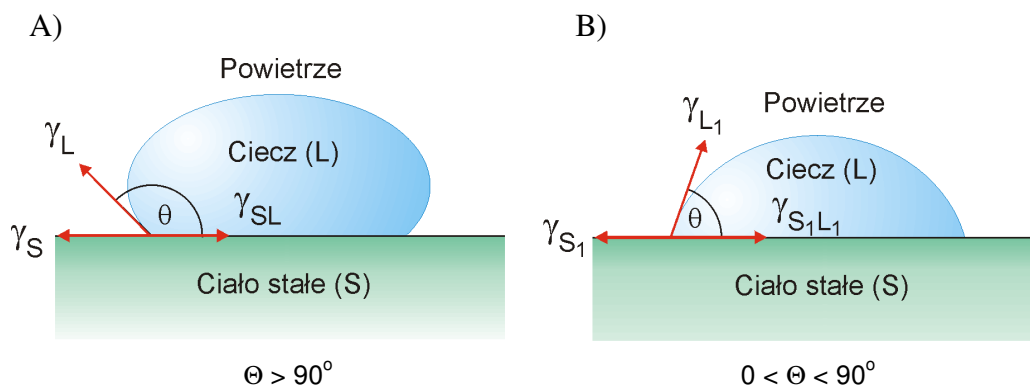
Inna ważną własnością związków powierzchniowo czynnych jest ich zastosowanie do wytworzenia (zmniejszenia nakładów energii potrzebnych do rozdrobnienia cieczy na drobne krople) i stabilizacji emulsji. Jak wiadomo woda i olej nie mieszają się w ogóle. Jeżeli spróbujemy to zrobić, np. mechanicznie, to olej rozbije się na małe krople, które po chwili szybko wypłyną na górę i będą łączyły tworząc warstewkę olejową. Przyczyną tego jest duże napięcie międzyfazowe woda-olej, powodujące że układ dąży do zmniejszenia powierzchni kontaktu w celu zmniejszenia energii. Układ dyspersyjny ciecz-ciecz może być nazwany emulsją dopiero wtedy, gdy ma określoną trwałość, która jest jedną z podstawowych cech jej właściwości. Aby emulsja stała się trwała potrzebna jest obecność substancji zwanej emulgatorem, która zwykle lepiej rozpuszcza się w jednej z cieczy. W zależności od rodzaju zastosowanego emulgatora, wzajemnego stosunku objętościowego obu cieczy i warunków prowadzenia procesu otrzymuje się emulsję oleju w wodzie (O/W) lub wody w oleju (W/O), co ilustruje Rys. 8.



**Rys. 8.** Typy emulsji w zależności od różnej orientacji emulgatorów na granicy faz woda-olej (emulsja W/O i O/W).

### III. 7.4. Zwilżanie

Z życia codziennego wiadomo, że pewne ciała stałe są zwilżalne przez wodę, a inne nie. Jeżeli powierzchnia nie jest zwilżalna przez ciecz, to mała jej objętość tworzy na powierzchni kropelkę, a kąt zawarty pomiędzy płaszczyzną powierzchni ciała stałego i styczna do powierzchni kropki nazywa się kątem zwilżania ( $\Theta$ ).



**Rys. 9.** Kropla cieczy na powierzchni ciała stałego: A) – Ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego; B) – Ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego.

Równanie Younga opisuje bilans swobodnej energii powierzchniowej i międzyfazowej w układzie ciało stałe-ciecz-gaz:

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \Theta \quad (5)$$

gdzie:  $\Theta$  – kąt zwilżania,  $\gamma_L$  – napięcie powierzchniowe cieczy,  $\gamma_S$  – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,  $\gamma_{SL}$  – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe-ciecz.

Zwilżanie powierzchni zależy więc od napięcia powierzchniowego cieczy, swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego oraz międzyfazowej ciało stałe-ciecz, a miarą zwilżalności jest kąt zwilżania. Ujmując najprościej proces zwilżania w obecności związku powierzchniowo czynnego można przyjąć, że dodanie surfaktantu do wody obniża jej napięcie powierzchniowe, a wskutek jego adsorpcji na powierzchni ciała stałego zmienia się napięcie międzyfazowe, co znacznie ułatwia zwilżanie.

### III. 7.5. Dyspergowanie

Większość układów dyspersyjnych wykazuje niezbyt dużą trwałość nawet wtedy, gdy mają wysoki stopień rozdrobnienia. Cząsteczki zawiesiny wykazują tendencję do łączenia się, tworząc tzw. flokuły, które opadają na dno lub wypływają na powierzchnię. Związki powierzchniowo czynne zwane dyspergatorami mają zdolność nie tylko zapobiegania flokulacji, ale mogą również przeprowadzać w stan zdyspergowania wytrącone osady, już skoagulowane, co ma to duże znaczenie praktyczne.

## III. 8. Praktyczne zastosowanie związków powierzchniowo czynnych

### III. 8.1. Produkcja środków czyszczących i myjących

Związki powierzchniowo czynne to podstawowe składniki proszków i płynów do prania oraz środków do mycia naczyń. Zwykle stosuje się mieszaninę anionowych i niejonowych surfaktantów ze względu na **zjawisko synergetyzmu**, które polega na tym, że właściwości adsorpcyjne, pieniące i zwilżające mieszaniny są lepsze niż pojedynczych surfaktantów. Pożądane jest stosowanie detergentów z rozgałęzionymi łańcuchami węglowodorowymi, ponieważ łatwiej ulegają biodegradacji.

W większości przypadków tkaniny w środowisku wodnym mają powierzchnię naładowaną ujemnie, więc dodatnio naładowane kationowe surfaktanty wyjątkowo łatwo się na nich osadzają. Pokrycie powierzchni warstewką sterczących w górę grup węglowodorowych nadaje tkaninom bawełnianym przyjemną w dotyku gładkość. Ponadto dodatek płynu do płukania zapobiega gromadzeniu się na powierzchni ładunków statycznych, czyli jak to popularnie nazywamy „elektryzowaniu się”.

Obecnie zaczyna się odchodzić od stosowania soli kwasów tłuszczowych w mydłach, gdyż niekorzystnie działają one na skórę, wysuszając ją i zmieniając jej naturalny kwaśny odczyn na zasadowy. Zastępuje się je stałymi detergentami syntetycznymi, które nie zmieniają pH wody i skóry. W szamponach i płynach do kąpieli stosuje się silnie pianotwórcze surfaktanty, zwykle anionowe. Surfaktanty kationowe z czwartorzędową grupą aminową są jednym ze składników odżywek regeneracyjnych, balsamów stosowanych w celu ułatwienia rozczesywania włosów i nadania im miękkości.

Produkcja środków czyszczących i myjących obejmuje:

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. środki czyszczące:        | 2. środki higieny osobistej: |
| – proszki i płyny do prania, | – mydła,                     |
| – środki do mycia naczyń,    | – płyny do kąpieli,          |
| – płyny do płukania tkanin.  | – żele pod prysznic,         |
|                              | – szampony,                  |
|                              | – balsamy do włosów.         |

### III. 8.2. Przemysł kosmetyczny

Surfaktanty w kosmetyce stosowane są jako emulgatory, środki dyspergujące, zwilżające oraz pieniące. Są one składnikami wielu kosmetyków, zwłaszcza tych, które są emulsjami, czyli kremów i maseczek. W tym przypadku są zastosowane jako emulgatory, w celu obniżenia napięcia międzyfazowego olej-woda (O/W) lub woda-olej (W/O) przez co zwiększa się trwałość i stabilność emulsji. Z biegiem czasu emulsje ulegają rozkładowi, przebiegającemu w dwóch etapach: **śmietanowania**

(faza lżejsza wypływa na powierzchnię układu, jak np. tłuszcz w mleku) i **łamania** (całkowity rozdział fazy rozproszonej i rozpraszającej).

- *kremy kosmetyczne* (emulsje na tyle gęste, że zachowują przez pewien czas kształt powierzchni),
- *mleczka kosmetyczne* (emulsje o właściwościach typowych dla cieczy),
- *śmietanki, balsamy* (pośrednia forma pomiędzy mleczkiem a kremem).
- *kremy do golenia*

Małe ilości związków powierzchniowo czynnych stosuje się przy sporządzaniu *kredek do warg* w celu dyspersji barwników eozynowych.

Reasumując, surfaktanty w kosmetyce stosuje się jako:

- |                       |                      |                        |
|-----------------------|----------------------|------------------------|
| 1. Emulgatory:        | 2. Środki pieniające | 3. Środki dyspergujące |
| – kremy, mleczka,     | – pianka do golenia, | – kredki do ust,       |
| – śmietanki, balsamy, |                      |                        |
| – kremy do golenia.   |                      |                        |

W medycynie surfaktanty, przede wszystkim kationowe, stosowane są jako środki bakteriobójcze – germicydy ze względu na szczególną zdolność do adsorpcji. Osadzają się one na błonach komórkowych bakterii powodując ich rozpad czyli lizę. Ponadto hamują rozwój bakterii i wirusów. Związki powierzchniowo czynne są składnikami niektórych leków, szczególnie maści będących emulsjami oraz środków miejscowo znieczulających

Na pograniczu medycyny i kosmetyki znajdują się środki stosowane w higienie jamy ustnej, np. pasty do zębów, która oprócz wielu różnych składników zawiera zawsze pewną ilość detergentu (zwykle siarczanu laurylosodowego) oraz płukanki do ust, stosowanej w zapobieganiu i leczeniu paradontozy. W skład płukanek wchodzi środek bakteriobójczy chlorek cetylopirydyny.

Zastosowanie surfaktantów w kosmetyce i medycynie obejmuje:

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| 1. Środki bakteriobójcze | 2. Składniki:                             |
| – germicydy              | – maści będących emulsjami,               |
|                          | – środków miejscowo znieczulających,      |
|                          | – pasty do zębów,                         |
|                          | – płukanki do ust w leczeniu paradontozy. |

### III. 8.3. Przemysł spożywczy

Związki powierzchniowo czynne w przemyśle spożywczym stosuje się przede wszystkim jako emulgatory. Naturalną emulsją jest mleko, w którym tłuszcz zdyspergowany jest w wodnym roztworze białek i cukru. Rolę emulgatora spełnia w tym przypadku nie środek powierzchniowo czynny, ale białko mleka – kazeina. W wielu produktach żywnościowych stosowane są związki powierzchniowo czynne. Przy wypieku pieczywa stosuje się emulgatory dla polepszenia pulchności i wydłu-

żenia czasu czerstwienia chleba. W wielu krajach oprócz mono- i diestrów gliceryny używa się do tego estrów sorbitolu, a także pochodne politolenu etylenu.

Emulgatory wykorzystuje się również przy produkcji margaryny, lodów, sosów (tzw. dressingi), kremów cukierniczych, czekolad i polew do ciast. Najczęściej używa się emulgatorów naturalnych, tj. lecytyny otrzymanej z soi oraz syntetycznych (mono- i diestrów gliceryny) ze względu na ich podobieństwo do tłuszczów i brak toksyczności.

Związki powierzchniowo czynne (mono- i diestry gliceryny) jako spieniacze i środki stabilizujące stosuje się w lodach, bitej śmietanie w spray'u, zabielaaczach do kawy (typu Completa).

W przemyśle spożywczym związki powierzchniowo czynne mają zastosowanie jako:

- |                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Emulgatory:                       | 2. Spieniacze i środki stabilizujące: |
| – margaryna,                         | – lody,                               |
| – lody,                              | – bita śmietana,                      |
| – sosy, dressingi,                   | – zabielaacze do kawy.                |
| – kremy cukiernicze,                 |                                       |
| – polewy do ciast,                   |                                       |
| – polepszacze przy wypieku pieczywa. |                                       |

### III. 8.4. Przemysł włókienniczy

Związki powierzchniowo czynne w przemyśle włókienniczym stosuje się jako produkty do zwilżania tkanin, środki piorące, dyspergujące i emulgatory, a także jako środki pomocnicze przy farbowaniu. Wykorzystuje się je do zwilżania i napawania tkanin w następujących procesach:

- *proces karbonizacji wełny* (zwilżanie przy zadawaniu wełny stężonymi roztworami kwasów w celu usunięcia zanieczyszczeń pochodzenia roślinnego),
- *operacja bielenia bawełny* (zwilżanie z zastosowaniem NaClO lub H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- *operacja merceryzacji* (zwilżanie bawełny stężonym zimnym roztworem NaOH w celu poprawienia połysku i odporności mechanicznej nici),
- *przetwórstwo włókien sztucznych* (środki zwilżające i powodujące przenikanie cieczy przez tkaninę),
- *produkcja włókien wiskozowych* (zwiększenie przepuszczalności i efektów matowienia).

W przemyśle włókienniczym związki powierzchniowo czynne stosuje się również jako detergenty przy oczyszczaniu wełny, jedwabiu naturalnego, bawełny, włókien sztucznych i syntetycznych oraz jako:

1. emulgatory i dyspergatory:

- *chwilowe natłuszczenie w jednym lub wielu stadiach przerobu (oprócz bawełny)*
- *zmniejszenie elektryczności statycznej przy produkcji włókien sztucznych i syntetycznych*
- *operacje wykańczanie chemicznego: apreturowanie, impregnacja i hydrofobizacja.*

2. środki pomocnicze w procesach farbowania:

- *środki zwilżające, które ułatwiają całkowite i jednolite przeniknięcie kąpieli barwiącej przez materiał włókienniczy,*
- *środki dyspergujące przy barwieniu barwnikami w zawiesinie lub farbami drukarskimi.*

W przemyśle włókienniczym wykorzystuje się związki powierzchniowo czynne jako:

1. Środki zwilżające:

- proces karbonizacji wełny,
- operacja bielienia i merceryzacji bawełny,
- przetwórstwo włókien sztucznych.

2. Detergenty przy praniu:

- wełny,
- jedwabiu naturalnego,
- bawełny,
- włókien sztucznych i syntetycznych.

3. Emulgatory i dyspergatory:

- natłuszczenie,
- zmniejszanie elektryczności statycznej,
- operacje wykańczania (apretura, impregnacja, hydrofobizacja).

4. Środki pomocnicze w procesach farbowania:

- zwilżające (przenikanie kąpieli barwiącej),
- dyspergujące (barwienie w zawiesinie farb drukarskich).

### III. 8.5. Przemysł skórzany i futrzarski

Związki powierzchniowo czynne używane są w szeregu operacjach przy produkcji skór:

- moczenie suchych skór,
- odłuszczenie i natłuszczenie skór,
- garbowanie, farbowanie.

### III. 8.6. Przemysł górniczy i naftowy

Związki powierzchniowo czynne wykorzystuje się szczególnie w procesie:

- *flotacji rud (kolektory stosowane do hydrofobizacji powierzchni minerałów),*
- *odpylania powietrza (surfaktanty rozpylane są w postaci mgły w chodnikach kopalnianych w celu koagulacji cząstek pyłu).*

Przemysł naftowy wykorzystuje związki powierzchniowo czynne do:



- *wymywania ropy naftowej,*
- *rozbijania emulsji ropy naftowej – W/O (jako dezemulgatory typu O/W),*
- *w procesach wtryskiwania,*
- *przy przerobie ropy naftowej jako dodatki do olejów smarowych.*

### **III. 8.7. Przemysł metalurgiczny**

Związki powierzchniowo czynne znalazły szerokie zastosowanie w operacjach:

- *oczyszczania i odtłuszczania,*
- *trawienia powierzchni metalowych (zwilżanie powierzchni),*
- *zwilżanie form odlewniczych dla odlewów precyzyjnych.*

### **III. 8.8. Budownictwo i przemysł materiałów budowlanych**

Podstawowymi działami stosowania surfaktantów z tej gałęzi przemysłu są betoniarnie i budowa dróg:

1. przy odlewaniu betonów stosuje się:
  - *środki pianotwórcze – mikrospieniacze (środki pobudzające wydzielanie powietrza),*
  - *zmiękczacze (zmniejszenie zużycia energii przy mieszaniu).*
2. przy budowie dróg stosuje się emulgatory do emulgowania bitumów.

### **III. 8.9. Przemysł farb, lakierów i farb drukarskich**

Farby i lakiery są to na ogół układy dyspersyjne, w których rozdrobniony jest pigment. Związki powierzchniowo czynne stosuje się przy:

1. produkcji farb:
  - *środki dyspergujące nierozpuszczalne w wodzie,*
  - *środki zwilżające (ułatwienie zwilżania pigmentu).*
2. przy mieleniu pigmentów.

### **III. 8.10. Przemysł celulozowy i papierniczy**

W przemyśle celulozowym i papierniczym związki powierzchniowo czynne stosuje się przy:

1. produkcji papieru do usuwania farby drukarskiej oraz tłustych zanieczyszczeń z makulatury oraz oczyszczaniu celulozy,
2. impregnacji papieru.

### **III. 8.11. Ochrona roślin, rolnictwo i zootechnika**

Surfaktanty stosuje się jako:

- *środki zwilżające* w roztworach wodnych i zawiesinach insektycydów i herbicydów,
- *środki zwilżające* przy oczyszczaniu owoców, które były zadawane insektycydami toksycznymi,
- *dotatki do karmy zwierząt i ptactwa domowego*, gdyż mają one działanie przyspieszające przyrost wagi.

### III. 9. Występowanie surfaktantów w organizmie ludzkim

W organizmie ludzkim można spotkać naturalne surfaktanty. Są to np. kwasy żółciowe syntezowane w wątrobie człowieka. Związki te biorą udział w trawieniu tłuszczów. Proces ten rozpoczyna się w dwunastnicy, gdzie wydzielany jest sok trzustkowy zawierający lipazę, rozkładającą tłuszcze na proste związki przyswajalne przez organizm. Aby było to możliwe tłuszcz musi być zemulgowany, umożliwia to żółć produkowana przez wątrobę, która zawiera kwasy żółciowe

**Mucyny** to substancje obniżające napięcie powierzchniowe wydzieliny gruczołów łzowych w oku. Powierzchnia oka musi być stale zwilżana, żeby zapobiec jej wysychaniu. Ponadto łzy oczyszczają oko i zapobiegają infekcjom. Jednak napięcie międzyfazowe na granicy oka-woda jest zbyt duże, aby łzy rozlewały się w postaci cienkiej warstewki. Mucyny obniżają napięcie powierzchniowe wody tak, że tworzy ona cienki film na powierzchni oka.

**Związki powierzchniowo czynne występują w naszym otoczeniu w ogromnych ilościach i odgrywają niebagatelną rolę w życiu codziennym.**

### III. 10. Ochrona środowiska

Szybkiemu rozwojowi produkcji i zastosowaniu związków powierzchniowo aktywnych towarzyszy wzrost ich stężenia w ściekach. Są one komponentami ścieków miejskich i przemysłowych i stanowią jeden ze wskaźników zanieczyszczeń o stałej tendencji wzrostowej. Większość badań nad usuwaniem związków powierzchniowo aktywnych ze ścieków w procesach oczyszczania dotyczy przede wszystkim problemu ich biochemicznego rozkładu oraz sorpcji tych substancji przez osady ściekowe.

#### III. 10.1. Występowanie detergentów w wodach powierzchniowych i ściekach

Dostające się do ścieków detergenty mogą działać szkodliwie nie tylko na procesy oczyszczania ścieków (zmniejszenie napięcia powierzchniowego – obniżenie zdolności do wprowadzenia tlenu) i eksploatację urządzeń, lecz również zanieczysz-

czają zbiorniki wody i utrudniają procesy jej uzdatniania. Najbardziej widocznym skutkiem występowania detergentów w wodzie i ściekach jest powstawanie piany.

### III. 10.1.1. Wpływ detergentów na wody powierzchniowe

Obecność nawet niewielkich ilości substancji powierzchniowo aktywnej obniża stężenie tlenu w rzekach, a tym samym hamuje przebieg procesów samooczyszczania. Detergenty nie są obojętne dla organizmów wodnych, a wpływ ten jest zależny od rodzaju i stężenia substancji powierzchniowo aktywnej, czasu jej działania, jak również od rodzaju organizmu. Ponieważ detergenty w swoim składzie zawierają polifosforany, krzemiany, siarczany jako substancje wypełniające, dlatego należy również uwzględnić ich szkodliwość dla środowiska naturalnego. Wzrost stężenia fosforanów w zbiornikach wodnych powoduje szybki rozrost glonów: alg i sinic. Powoduje to wyczerpanie tlenu w wodzie, a opadające na dno martwe szczątki powodują zatrucie wody produktami rozkładu. Proces ten zwany eutrofizacją wód prowadzi do całkowitego zaniku życia biologicznego w zbiornikach wodnych.

### III.10.1.2. Wpływ detergentów na procesy uzdatniania wody

Związki powierzchniowo aktywne znajdujące się w wodzie nie sprzyjają procesowi flokulacji. Powodują rozpuszczanie cząstek koloidalnych zawieszonych w wodzie oraz unoszą cząsteczki rozpuszczone. Substancje powierzchniowo czynne wywierają również wpływ na smak i zapach wody, co zależy przede wszystkim od rodzaju i stężenia substancji powierzchniowo czynnej.

### III.10.1.3. Wpływ detergentów na procesy oczyszczania ścieków

Wpływ detergentów na procesy oczyszczania ścieków i pracę urządzeń zależy przede wszystkim od rodzaju i stężenia substancji powierzchniowo czynnej. Obecność surfaktantów pogarsza pracę komór napowietrzania i utrudnia ich eksploatację, co objawia się powstawaniem piany, zmniejszoną zdolnością do wprowadzania tlenu, a pęcherzyki powietrza w wodzie wskutek obniżenia napięcia powierzchniowego są znacznie mniejsze.

## **III. 10.2. Usuwanie substancji powierzchniowo czynnych ze ścieków**

Wśród wielu metod stosowanych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych ze ścieków miejskich jest metoda biochemicznego ich rozkładu w procesach biologicznego oczyszczania ścieków – biodegradacja.

**Biodegradacja** jest to zdolność rozkładu cząsteczek pod wpływem drobnoustrojów na proste substancje praktycznie nie szkodzące środowisku (związki nieorganiczne: CO<sub>2</sub>, woda, azotany i inne). Jest to tzw. biodegradacja całkowita. Zachodzi ona nie tylko w oczyszczalniach ścieków ale i wodach powierzchniowych. W praktyce osiągnięcie tak idealnego rozkładu nie zawsze jest możliwe, czasami jest to proces długotrwały. Zazwyczaj zachodzi biodegradacja częściowa, a w wyniku roz-

kładu powstają produkty pośrednie o różnym stopniu szkodliwości dla środowiska. Zdolność do biodegradacji jest tym mniejsza im dłuższy jest łańcuch węglowodorowy. Łańcuch węglowodorowy rozgałęziony jest znacznie łatwiej rozkładany przez bakterie niż prosty. Obecność grupy aromatycznej natomiast znacznie utrudnia biodegradację.

Z analizy produkcji poszczególnych surfaktantów można wnioskować, że w ściekach występują głównie anionowe i niejonowe substancje powierzchniowo czynne w proporcji zbliżonej do 2:1. Ich biodegradacja zależy przede wszystkim od struktury chemicznej, od charakteru dwóch podstawowych składników cząsteczki:

- charakteru hydrofobowej grupy alkilowej związków anionowych
- hydrofilowej grupy polioksyetylenowej związków niejonowych

Podatność biodegradacyjna poszczególnych typów surfaktantów maleje w szeregu:

**anionowe surfaktanty > niejonowe surfaktanty >> kationowe surfaktanty**

Oprócz usuwania detergentów ze ścieków metodami biologicznymi wykorzystuje się **metody fizyko-chemiczne**, jak: wypienianie, utlenianie, wymianę jonową, koagulację i sorpcję. Proces wypieniania pozwala na usunięcie znacznej ilości substancji powierzchniowo aktywnej, niemniej jednak problemem jest wytworzenie uciążliwej piany, która może stanowić niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia. Najbardziej efektywnie jest usuwanie detergentów za pomocą metod sorpcyjnych.

### III. 11. Tendencje rozwojowe w przemyśle środków piorących

Ze względu na konieczność ochrony środowiska naturalnego dąży się do stosowania produktów ulegających biodegradacji. W związku z tym zwraca się uwagę na następujące zagadnienia:

- powrót do odtwarzalnych surowców naturalnych takich jak olej z ziaren palmowych – olej kokosowy,
- szersze stosowanie i wytwarzanie środków ulegających biodegradacji,
- stopniowa eliminacja związków fosforu i zastępowanie ich zeolitami (płynne środki piorące oraz proszki do prania bez fosforanów lub z niewielką ich ilością),
- rozwój produkcji środków piorących skoncentrowanych,
- eliminowanie chlorowych środków bielących na rzecz produktów zawierających tlen.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: stalagmometr.
2. Sprzęt: naczynka pomiarowe po 3 szt. do każdego pomiaru.
3. Odczynniki: roztwory wodne:
  - a) bromek cetylotrimetyloamoniowy  $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}](\text{CH}_3)_3\text{NBr}\}$ :  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,
  - b) dodecylosiarczan sodowy  $\{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}\}$ :  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  $6 \cdot 10^{-3}$ ,  $8 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ .

### B. Program ćwiczenia

1. Wyznaczenie wartości napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktanta podanego przez asystenta.
2. Sporządzenie wykresu zależności napięcia powierzchniowego roztworu od stężenia substancji rozpuszczonej  $\gamma = f(c)$ .
3. Graficzne wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji (CMC) na podstawie zależności  $\gamma = f(c)$ .
4. Porównanie otrzymanej wartości CMC z danymi literaturowymi.

### C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Zważyć naczynko pomiarowe.
2. Zmierzyć napięcie powierzchniowe każdego roztworu metodą stalagmometryczną. W tym celu należy:
  - a) stopkę stalagmometru zanurzyć w badanym roztworze (zaczynając od **najniższego stężenia**); przepłukać stalagmometr badanym roztworem, napełniając go do ok. połowy bańki,
  - b) napełnić ponownie stalagmometr, a następnie podstawić pod stopkę naczynko wagowe i wycisnąć **trzy krople** badanego roztworu, po czym zważyć ponownie naczynko z roztworem.

#### UWAGA!!

**ABY UNIKNĄĆ BŁĘDÓW POMIAROWYCH SPOWODOWANYCH PRZYWIERANIEM CIECZY DO STOPKI STALAGMOMETRU, WYCISKANIE JEDNEJ KROPLI NIE MOŻE TRWAĆ KRÓCEJ NIŻ JEDNĄ MINUTĘ!!**

Dla każdego roztworu pomiar powtórzyć **dwukrotnie**, używając za każdym razem innego naczynka pomiarowego. Jeżeli dwa pomiary znacznie różnią się między sobą to należy wykonać trzeci.

- c) Po zakończeniu pomiarów stalagmometr i naczynka przepłukać dokładnie wodą destylowaną.
- d) Wyniki pomiarów przedstawić w tabeli:

Stężenie $c$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	1 pomiar		2 pomiar		3 pomiar		$\overline{M}$
	$m_1$	$M_1$	$m_2$	$M_2$	$m_3$	$M_3$	

gdzie:  $m$  – masa trzech kropli,  $M$  – masa jednej kropli.

#### D. Opracowanie wyników

- Znając średnią masę kropli  $\overline{M}$  policzyć objętość kropli dla każdego badanego roztworu przyjmując różnicę gęstości wody i powietrza  $\Delta d = 0.9982$  g/cm<sup>3</sup> w temperaturze 20°C. Dla roztworów rozcieńczonych przyjęto gęstość taką jak dla wody w danej temperaturze.
- Policzyć napięcie powierzchniowe według wzoru zaproponowanego przez Wilkinsona do wyznaczania napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną ważenia kropli:

$$\gamma = \frac{r^2 \Delta d g}{2 x^2} \quad (6)$$

gdzie:  $r$  – promień stopki stalagmometru (0.308 cm);  $g$  – przyspieszenie ziemskie (980,7 cm/s<sup>2</sup>);  $\Delta d$  – różnica gęstości wody i powietrza;  $x$  – współczynnik korekcyjny, który jest funkcją ilorazu  $r / \sqrt[3]{v}$ , gdzie:  $v$  jest objętością pojedynczej kropli.

Wartości funkcji  $x = f(r / \sqrt[3]{v})$  umieszczone są w Tabeli VI. Dla każdego badanego roztworu policzyć stosunek  $r / \sqrt[3]{v}$ , a następnie – korzystając z Tabeli VI odczytać odpowiednie wartości  $x$ . Policzone wartości umieścić w tabeli:

Nr	$c$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$v$ [cm <sup>3</sup> ]	$r / \sqrt[3]{v}$	$x$	$\gamma$ [mN/m]
1					
2					
3					
4					
...					

- Wykreślić przebieg zmian napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia związku powierzchniowo czynnego  $\gamma = f(c)$ .
- Wyznaczyć punkt CMC przez ekstrapolację przecięcia krzywych poniżej i powyżej CMC.

**Tabela VI.** Wartości współczynników korekcyjnych „x” dla określonych wartości  $r/\sqrt[3]{V}$ . [M.C. Wiskinson, J. Colloid Interface Sci., 40, 14 (1972)].

$r/\sqrt[3]{V}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.06	0.0242	0249	0256	0263	0269	0276	0283	0290	0297	0304
0.07	0311	0318	0325	0332	0340	0347	0354	0361	0368	0376
0.08	0383	0390	0398	0405	0412	0420	0427	0435	0442	0450
0.09	0457	0465	0472	0480	0487	0495	0503	0511	0518	0526
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.10	0.0534	0542	0549	0557	0565	0573	0581	0589	0597	0605
0.11	0613	0621	0629	0637	0645	0653	0661	0669	0678	0686
0.12	0694	0702	0711	0719	0727	0736	0744	0752	0761	0769
0.13	0778	0786	0795	0803	0812	0820	0829	0838	0846	0855
0.14	0864	0872	0881	0890	0898	0907	0916	0925	0934	0943
0.15	0952	0960	0969	0978	0987	0996	1005	1014	1023	1032
0.16	1042	1051	1060	1069	1078	1087	1097	1106	1115	1121
0.17	1134	1143	1152	1162	1171	1180	1190	1199	1209	1218
0.18	1218	1237	1247	1256	1266	1276	1285	1295	1304	1314
0.19	1324	1333	1343	1353	1363	1373	1382	1392	1402	1412
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.20	0.1422	1432	1442	1451	1461	1471	1481	1491	1501	1511
0.21	1521	1532	1542	1552	1562	1572	1582	1592	1603	1613
0.22	1623	1633	1644	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1716
0.23	1726	1737	1747	1758	1768	1779	1789	1800	1810	1821
0.24	1831	1842	1853	1863	1874	1885	1895	1906	1917	1927
0.25	1938	1949	1960	1970	1981	1992	2003	2014	2025	2036
0.26	2047	2057	2068	2079	2090	2101	2112	2123	2134	2115
0.27	2156	2168	2179	2190	2201	2212	2223	2234	2246	2257
0.28	2268	2279	2290	2302	2313	2324	2334	2347	2358	2370
0.29	2381	2392	2404	2415	2427	2438	2450	2461	2473	2484
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	0.2496	2507	2519	2530	2542	2553	2565	2577	2588	2600
0.31	2612	2623	2635	2647	2658	2670	2682	2694	2705	2717
0.32	2729	2741	2753	2765	2776	2788	2800	2812	2824	2836
0.33	2848	2860	2872	2884	2896	2908	2920	2932	2944	2956
0.34	2968	2980	2992	3005	3017	3029	3041	3053	3065	3078
0.35	3090	3102	3114	3127	3139	3151	3163	3176	3188	3200
0.36	3213	3225	3237	3250	3262	3275	3287	3299	3312	3324
0.37	3337	3349	3362	3374	3387	3399	3412	3425	3437	3450
0.38	3462	3475	3488	3500	3513	3526	3538	3551	3564	3576
0.39	3589	3602	3615	3627	3640	3653	3666	3679	3691	3704
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.40	0.3717	3730	3743	3756	3769	3782	3795	3808	3820	3833
0.41	3846	3859	3872	3885	3898	3911	3925	3938	3951	3964
0.42	3977	3990	4003	4016	4029	4043	4056	4069	4082	4095
0.43	4108	4122	4135	4148	4161	4175	4188	4201	4215	4228
0.44	4241	4255	4268	4281	4295	4308	4322	4335	4348	4362
0.45	4375	4389	4402	4416	4429	4443	4456	4470	4483	4497
0.46	4510	4524	4538	4551	4565	4578	4592	4606	4619	4633
0.47	4647	4660	4674	4688	4702	4715	4729	4743	4757	4770
0.48	4784	4798	4812	4826	4840	4853	4867	4881	4895	4909
0.49	4923	4937	4951	4965	4979	4993	5007	5021	5035	5049
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.50	0.5063	5077	5091	5105	5119	5133	5147	5161	5175	5189
0.51	5203	5218	5232	5246	5260	5274	5288	5303	5317	5331
0.52	5345	5360	5374	5388	5403	5417	5431	5446	5460	5474
0.53	5489	5503	5517	5532	5546	5561	5575	5589	5604	5618
0.54	5633	5647	5662	5676	5691	5705	5720	5734	5749	5764
0.55	5778	5793	5807	5822	5837	5851	5866	5881	5895	5910

cd **Tabeli VI.**

$r/\sqrt[3]{V}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>0.56</b>	5925	5940	5954	5969	5984	5998	6013	6028	6043	6058
<b>0.57</b>	6072	6087	6102	6117	6132	6147	6162	6177	6191	6206
<b>0.58</b>	6221	6236	6251	6266	6281	6296	6311	6326	6341	6356
<b>0.59</b>	6371	6386	6401	6417	6432	6447	6462	6477	6492	6507
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>0.60</b>	0.6523	6538	6553	6568	6583	6599	6614	6629	6644	6660
<b>0.61</b>	6675	6690	6706	6721	6736	6752	6767	6782	6798	6813
<b>0.62</b>	6829	6844	6859	6875	6890	6906	6921	6937	6952	6968
<b>0.63</b>	6983	6999	7014	7030	7046	7061	7077	7092	7108	7124
<b>0.64</b>	7139	7155	7171	7186	7202	7218	7234	7249	7265	7281
<b>0.65</b>	7297	7312	7328	7344	7360	7376	7392	7407	7423	7439
<b>0.66</b>	7455	7471	7487	7503	7519	7535	7551	7567	7583	7599
<b>0.67</b>	7615	7631	7647	7663	7679	7695	7712	7728	7744	7760
<b>0.68</b>	7776	7792	7809	7825	7841	7857	7873	7890	7906	7922
<b>0.69</b>	7939	7955	7971	7988	8004	8020	8037	8053	8070	8086
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>0.70</b>	0.8102	8119	8135	8152	8168	8185	8201	8218	8235	8251
<b>0.71</b>	8268	8284	8301	8318	8334	8351	8367	8384	8401	8418
<b>0.72</b>	8434	8451	8468	8485	8501	8518	8535	8552	8569	8586
<b>0.73</b>	8602	8619	8636	8653	8670	8687	8704	8721	8738	8755
<b>0.74</b>	8772	8789	8806	8823	8840	8857	8874	8892	8909	8926
<b>0.75</b>	8943	8960	8977	8995	9012	9029	9046	9064	9081	9098
<b>0.76</b>	9116	9132	9150	9168	9185	9202	9220	9237	9255	9272
<b>0.77</b>	9290	9307	9325	9342	9360	9377	9395	9413	9430	9448
<b>0.78</b>	9466	9483	9501	9519	9536	9554	9572	9590	9607	9625
<b>0.79</b>	9643	9661	9679	9697	9732	9750	9768	9786	9804	9821
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>0.80</b>	0.9822	9840	9858	9876	9894	9912	9930	9949	9967	9985
<b>0.81</b>	1.000	1.002	1.004	1.006	1.008	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017
<b>0.82</b>	1.019	1.020	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.031	1.033	1.035
<b>0.83</b>	1.037	1.039	1.041	1.043	1.044	1.046	1.048	1.050	1.052	1.054
<b>0.84</b>	1.056	1.058	1.059	1.061	1.063	1.065	1.067	1.069	1.071	1.073
<b>0.85</b>	1.074	1.076	1.078	1.080	1.082	1.084	1.086	1.088	1.090	1.092
<b>0.86</b>	1.093	1.095	1.097	1.099	1.101	1.103	1.105	1.107	1.109	1.111
<b>0.87</b>	1.113	1.115	1.117	1.118	1.120	1.122	1.124	1.126	1.128	1.130
<b>0.88</b>	1.132	1.134	1.136	1.138	1.140	1.142	1.144	1.146	1.148	1.150
<b>0.89</b>	1.152	1.154	1.156	1.158	1.160	1.162	1.164	1.166	1.168	1.170
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>0.90</b>	1.172	1.174	1.176	1.178	1.180	1.182	1.184	1.186	1.188	1.190
<b>0.91</b>	1.192	1.194	1.196	1.198	1.200	1.202	1.204	1.206	1.208	1.210
<b>0.92</b>	1.212	1.214	1.216	1.218	1.220	1.222	1.224	1.226	1.228	1.230
<b>0.93</b>	1.233	1.235	1.237	1.239	1.241	1.243	1.245	1.247	1.249	1.251
<b>0.94</b>	1.253	1.255	1.257	1.260	1.262	1.264	1.266	1.268	1.270	1.272
<b>0.95</b>	1.274	1.276	1.279	1.281	1.283	1.285	1.287	1.289	1.291	1.293
<b>0.96</b>	1.296	1.298	1.300	1.302	1.304	1.306	1.308	1.311	1.313	1.315
<b>0.97</b>	1.317	1.317	1.321	1.324	1.326	1.328	1.330	1.332	1.335	1.337
<b>0.98</b>	1.339	1.341	1.343	1.345	1.348	1.350	1.352	1.354	1.357	1.359
<b>0.99</b>	1.361	1.363	1.365	1.368	1.370	1.372	1.374	1.377	1.379	1.381
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
<b>1.00</b>	1.383	1.386	1.388	1.390	1.392	1.395	1.397	1.399	1.401	1.404
<b>1.01</b>	1.406	1.408	1.410	1.413	1.415	1.417	1.420	1.422	1.424	1.427
<b>1.02</b>	1.429	1.431	1.433	1.436	1.438	1.440	1.443	1.445	1.447	1.450
<b>1.03</b>	1.452	1.454	1.457	1.459	1.461	1.464	1.466	1.469	1.471	1.473
<b>1.04</b>	1.476	1.478	1.480	1.483	1.485	1.487	1.490	1.492	1.495	1.497