

## Ćwiczenie nr IX–S

# WYZNACZANIE ZDOLNOŚCI PIENIENIA ROZTWORÓW SURFAKTANTÓW I PREPARATÓW KOSMETYCZNYCH

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie wpływu stężenia i budowy surfaktantu oraz twardości wody na zdolność pienienia roztworów surfaktantów i wybranych preparatów kosmetycznych (proszek do prania, płyn do kąpieli, mydło w płynie, mydło sodowe).

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Piany:
  - 1.1. mechanizm powstawania piany,
  - 1.2. metody otrzymywania pian,
  - 1.3. charakterystyka pian,
  - 1.4. trwałość i łamanie się pian.
2. Zdolności pianotwórcze surfaktantów.
3. Praktyczne zastosowanie procesu pienienia.
4. Substancje pieniące stosowane w kosmetykach:
  - 4.1. szampony,
  - 4.2. pieniące preparaty kąpielowe.
5. Twardość wody.

### Literatura obowiązuja:

1. A. Anastasiu, E. Jelescu, *Środki powierzchniowo czynne*, WNT Warszawa, 1973.
2. R. Zieliński, *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich zastosowania*, Wydawnictwo AR, Poznań 2000.
3. W. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed Wrocław, 1999.
4. J. Marcinkiewicz-Salmonowiczowa, *Zarys chemii i technologii kosmetyków*, Wydawnictwo PG, Gdańsk 1995.
5. A. Persona, *Chemia analityczna dla studentów kierunku Ochrona Środowiska*, tom 1, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1998.
6. A. Adamsom, *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1963.

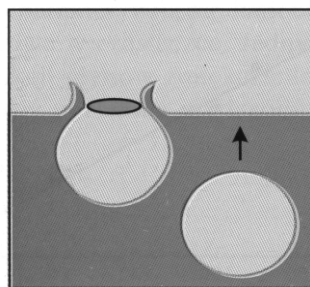
### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Piany

##### III. 1.1. Mechanizm powstawania piany

Piany są to układy dyspersyjne, w których fazą rozpraszającą jest ciecz, a rozproszoną gaz. Obie fazy znajdują się w stanie równowagi tak, że nie następuje pękanie baniek na powierzchni cieczy lub, jeżeli ono następuje, to odbywa się powoli. Piana musi posiadać określoną trwałość.

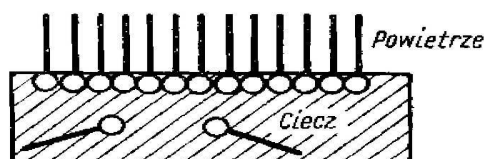
W 1888 r. Quinke wykazał, że czyste ciecze nie mogą tworzyć trwałych pian. Pęcherzyk gazu znajdujący się w cieczy lub roztworze bez surfaktantu nie jest stabilizowany. Ponieważ gęstość gazu jest mniejsza od gęstości cieczy, zgodnie z prawem Archimedesesa istniejąca w tych warunkach siła wyporu powoduje ucieczkę pęcherzyków gazu z cieczy w procesie określanym jako deareacja lub odpowietrzanie (odgazowanie).



**Rys. 1.** Układ wodny roztwór–powietrze bez surfaktantu

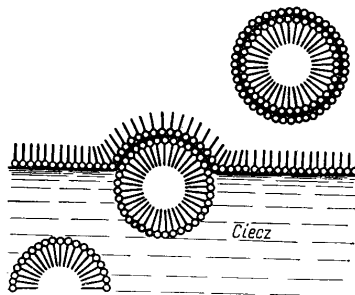
W celu uzyskania pian trwałych, oprócz fazy rozpraszanej (gazu) i ośrodka dyspersyjnego (cieczy) należy rozpuścić w cieczy trzecie ciało tj. substancję pianotwórczą o właściwościach stabilizatora. Jej działanie jest wynikiem adsorpcji cząsteczek zorientowanych na granicy faz, a tym samym zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Substancje spieniające są to przeważnie związki powierzchniowo aktywne o budowie amfifilowej obniżające napięcie powierzchniowe.

W wodnym roztworze związku powierzchniowo czynnego (faza ciekła) na granicy faz ciecz–powietrze tworzy się cienka warstwa adsorpcyjna z cząsteczek substancji pianotwórczej, w której łańcuchy węglowodorowe skierowane są prostopadle ku powietrzu, a grupy hydrofilowe znajdują się w cieczy (rys. 2).



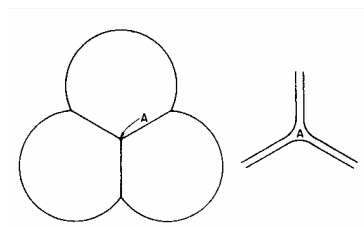
**Rys. 2.** Orientacja cząsteczek substancji pianotwórczej na granicy faz ciecz–powietrze

Gdy do roztworu surfaktantu wdmuchuje się powietrze to rozprasza się ono w postaci pęcherzyków, a na granicy faz powietrze–ciecz tworzy się warstewka adsorpcyjna. Bańka powietrza przesuwa się w cieczy ku górze, a w momencie, gdy przebija jej powierzchnię porywa część cieczy z warstewką surfaktantu, natomiast część cieczy przesuwająca się na powierzchnię tworzy nową warstewkę powierzchniową, oddzieloną od istniejącej już wewnętrznej przez warstwę cieczy (rys. 3).



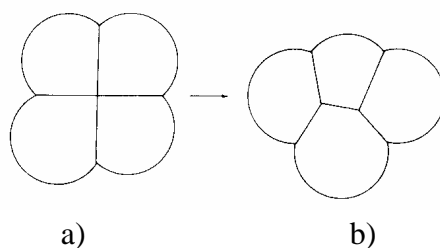
**Rys. 3.** Powstawanie piany przez wdmuchiwanie powietrza do roztworu związku powierzchniowo czynnego

Bańka, która wzniosła się na powierzchnię cieczy, nazywana **pianą elementarną**, jest przykryta błoną powierzchniową utworzoną z dwóch warstw adsorpcyjnych, między którymi znajduje się film cieczy. W miarę unoszenia się na powierzchnię cieczy bańki osadzają się warstwami jedne na drugich tworząc **pianę**. Bańki piany, zlewając się ze sobą tracą charakter kulisty tworząc **piany komórkowe**, których ścianki układają się zgodnie z prawem Plateau. Na rys. 4 schematycznie przedstawiono połączenie trzech pęcherzyków piany wzdłuż tzw. krawędzi Plateau, która odgrywa znaczącą rolę w procesie odciekania piany.



**Rys. 4.** Krawędź Plateau

W warunkach równowagi mechanicznej między trzema warstewkami wymagane jest ustawienie symetryczne pod kątem  $120^\circ$ , ponieważ napięcia powierzchniowe każdej warstewki są takie same. Dla piany dwuwymiarowej układ trzech pęcherzyków stanowi trwałe połączenie. Połączenie czterech baniek wzdłuż jednej krawędzi przedstawiono na rys. 5a.



**Rys. 5.** Połączenie 4 baniek piany

Uporządkowanie takie jest jednak mało trwałe i najmniejsza różnica ciśnień w przylegających bańkach wystarcza do zmiany ich położenia i ustalenia się trwałej konfiguracji opartej na modelu trzech połączonych baniek.

Dla piany trójwymiarowej sytuacja jest bardziej skomplikowana. W idealnym przypadku, gdy banki mają jednakowe wymiary, a ciśnienie gazu jest wszędzie jednakowe, można oczekiwać struktury przestrzennej złożonej z krawędzi utworzonych przez przecięcie się trzech powierzchni pod kątem  $120^\circ$ . Intuicyjnie można oczekiwać, że taka piana powinna składać się z wielościanów foremnych typu dwunastościan pentagonalny.

Różne zabarwienie pian jest wynikiem interferencji światła na poziomie przepon powierzchniowych, które zachowują się jak cienkie blaszki.

### III. 1.2. Metody otrzymywania pian

Podobnie jak w przypadku innych układów dyspersyjnych, piany można otrzymać metodami **kondensacyjnymi** lub **dyspersyjnymi**.

Do **metod kondensacyjnych** otrzymywania pian zalicza się: tworzenie pęcherzyków gazu w roztworze poprzez obniżanie ciśnienia zewnętrznego, wzrost temperatury (aż do uzyskania roztworu przesyconego) lub w wyniku reakcji chemicznej.

W **metodach dyspersyjnych** piana powstaje w wyniku dyspergowania gazu w postaci pęcherzyków poprzez wprowadzanie do roztworu przez kapilary, porowate płytki, gazę lub bibułę (barbotowanie lub metody pneumatyczne) lub poprzez wdmuchiwanie gazu przez gazę zwilżoną roztworem. Dyspersję gazu w cieczy można również otrzymać przez wytrząsanie naczynia wypełnionego częściowo roztworem, równoczesny przepływ gazu i cieczy przez szklaną rurkę, mechaniczne mieszanie gazu i cieczy przy użyciu mieszadła, perforowanego dysku lub innego urządzenia, nalewanie cieczy na powierzchnię tej samej cieczy, zasysanie (wchłanianie) gazu przez płynącą ciecz itp.

### III. 1.3. Charakterystyka pian

Cechy charakterystyczne pian to: *zdolność pienienia*, *gęstość* i *trwałość pian*.

Zdolność pienienia wyraża się poprzez wysokość lub objętość piany utworzonej w określonych warunkach.

Gęstość pian wyrażona jest stosunkiem objętości roztworu przeprowadzonego w pianę do objętości piany. Własność ta stanowi wskazówkę czy piana jest mokra czy bardziej sucha.

Trwałość pian wyraża się poprzez jej wysokość lub objętość po upływie określonego czasu od jej utworzenia.

### III. 1.4. Trwałość i łamanie się pian

Każda piana znajduje się w polu działania czterech sił wynikających z:

- siły grawitacyjnej wywołującej odciekanie cieczy z piany,
- różnicy ciśnień pomiędzy wnętrzem bańki piany i błonki tworzącej pęcherzyki piany, powodującej odciekanie piany,

- różnicy ciśnień pomiędzy bańkami gazu różnych rozmiarów; wyższe ciśnienie gazu w mniejszych bańkach powoduje dyfundowanie z nich gazu do baniek o większych rozmiarach, w których ciśnienie gazu jest niższe,
- nakładanie się podwójnych warstw elektrycznych, co prowadzi do wzrostu stabilności piany.

Ciecz zawarta między warstwami adsorpcyjnymi ścieka z piany pod działaniem sił ciężkości i warstw powierzchniowych, w wyniku czego membrana tworząca ścianki piany staje się coraz cieńsza. Wyróżnia się dwa mechanizmy odciekania pian: odciekanie grawitacyjne i następujące po nim odciekanie kanalikowe. Szybkość odciekania grawitacyjnego zależy od lepkości błonki tworzącej pęcherzyki piany oraz cieczy i elastyczności błonki. Odciekanie pian może zachodzić albo poprzez całą powierzchnię błonki albo przez wydzielanie się cieczy na zewnątrz na krawędzi błonek. W pianach tworzących grube błonki odciekanie zachodzi głównie w wyniku grawitacyjnego odpływu cieczy z piany ze średnią szybkością opisaną równaniem (1.1):

$$v = \frac{\rho \cdot g \cdot \delta^2}{3\eta} \quad (1)$$

gdzie:  $v$  – średnia szybkość odciekania piany,  $\delta$  – grubość błonki,  $\rho$  – gęstość cieczy,  $\eta$  – lepkość cieczy,  $g$  – przyspieszenie ziemskie.

Pozostała część piany odcieka za pomocą kanalików znajdujących się pomiędzy krawędziami błonek.

Trwałość piany zależy głównie od własności adsorpcyjnej warstewki powierzchniowej surfaktantu. Im bardziej błonka powierzchniowa upodabnia się budową do ciała stałego, tym tworząca się piana jest bardziej trwała. Trwałość błonki zależy od szybkości z jaką zmienia się napięcie powierzchniowe dla umożliwienia przystosowania się do napięć miejscowych w błonce i do różnicy napięć w różnych jej obszarach. Wielkość ta, nazywana **elastycznością błonki**, określa jej trwałość w stosunku do zakłóceń mechanicznych i jest proporcjonalna do nadmiaru powierzchniowego  $\Gamma$  zastosowanego surfaktantu. Rozciąganie się bez przerwania błonki musi odpowiadać wzrostowi napięcia powierzchniowego. Dlatego najbardziej trwałe błonki uzyskuje się dla stężeń, przy których może wystąpić szybka zmiana napięcia powierzchniowego.

Aby zmniejszyć trwałość piany należy zniszczyć błonkę powierzchniową. Efekt taki można uzyskać wykorzystując zjawisko, że błonka cieczy spływając pod działaniem siły ciężkości staje się coraz cieńsza i pęka (odparowywanie przyspiesza to zjawisko), bądź w sposób mechaniczny przez nacisk, wstrząsy itp.

Trwałość piany można również zmniejszyć zastępując w błonce substancję dającą odporną warstwę powierzchniową substancją łatwo adsorbującą się, która tworzy błonki mniej wytrzymałe. W taki sposób, pianę typu woda–powietrze–woda można złamać dodając kwasu borowego lub kwasu walerianowego, które w błonce zajmują miejsce surfaktantu i powodują, że jej wytrzymałość znacznie maleje i piana łamie się.

Na trwałość piany wpływa również prężność gazu w pęcherzykach piany. Przewaga fazy gazowej (ok. 98% objętości w pianie suchej i 87% w pianie mokrej) powoduje, że piana ma

właściwości podobne do gazu, a jej objętość zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do ciśnienia zewnętrznego. Piana jest trwała dzięki prężności gazu, czyli im jej pęcherzyki są mniejsze, tym prężność gazu jest większa, a piana bardziej trwała.

W wielu przypadkach również dodanie elektrolitu w określonych ilościach powoduje łamanie się piany. Spowodowane jest to wymianą jonów między elektrolitem a środkiem pianotwórczym, przy czym ten ostatni tworzy sól o gorszych własnościach powierzchniowych, lub zmianą pH na wartość, przy której środek pianotwórczy staje się mniej aktywny. W przypadku jonowych surfaktantów dodatek soli podwyższa wartość parametru upakowania surfaktantu, co powoduje wzrost aktywności powierzchniowej i niejednokrotnie przejawia się wzrostem tendencji wytwarzania pian.

### III. 2. Zdolności pianotwórcze surfaktantów

O zdolnościach surfaktantów do tworzenia pian w wodnych roztworach decydują następujące czynniki:

- budowa chemiczna surfaktantu oraz jego stężenie,
- pH roztworu,
- twardość wody,
- obecność innych składników roztworu.

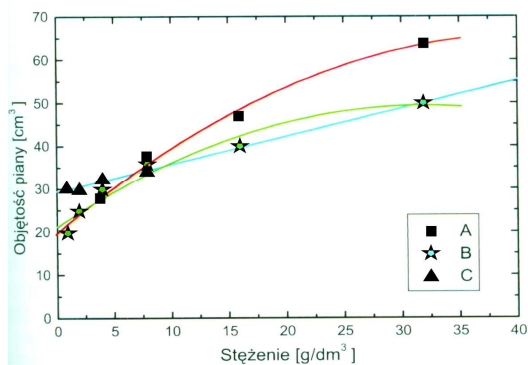
Największą zdolność pianotwórczą wykazują surfaktanty o długości łańcucha alkilowego w zakresie od 12 do 15 atomów węgla. Związki powierzchniowo aktywne zawierające w łańcuchu alkilowym poniżej 10 i powyżej 16 atomów węgla zazwyczaj nie wykazują dobrych właściwości pianotwórczych. Podobne optimum zdolności pianotwórczych dotyczy surfaktantów zawierających łańcuchy polioksyetylenowe. Najlepszymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się pochodne zawierające 10–12 grup oksyetylenowych w jednej cząsteczce surfaktantu. Wpływ na zdolności pianotwórcze ma również rodzaj grupy polarnej surfaktantu.

W Tabeli 1 przedstawiono porównanie właściwości pianotwórczych trzech głównych grup środków anionowych, dla surfaktantów zawierających tę samą resztę hydrofobową, to samo położenie grupy hydrofilowej i ten sam kation.

**Tabela 1.** Właściwości pianotwórcze grup anionowych w cząsteczce surfaktantów

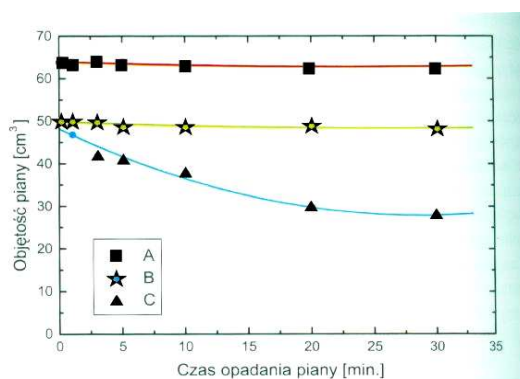
Właściwości	Grupy polarne		
	–COO–	–SO <sub>4</sub> –	–SO <sub>3</sub> –
Zdolność pianotwórcza	dostateczna	dobra	bardzo dobra
Trwałość piany	bardzo dobra	dobra	dostateczna
Łatwość tworzenia piany	dostateczna	dobra	bardzo dobra

Na Rys. 6 przedstawiono zależność zdolności pienienia w funkcji stężenia dla trzech związków powierzchniowo aktywnych stanowiących bazy do produkcji szamponów. Wynika z niego, że we wszystkich układach objętość piany wzrasta wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu.



**Rys. 6.** Zdolność pienienia trzech baz szamponowych w funkcji stężenia [2]  
**A** –  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , **B** –  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)OH$ , **C** –  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{10}OSO_3Na$

Rys. 7 przedstawia trwałość piany baz szamponów przedstawionych na rys. 6, o stężeniu  $32 \text{ g/dm}^3$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ .



**Rys. 7.** Trwałość piany trzech baz szamponowych w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  [2]  
**A** –  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ , **B** –  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)OH$ , **C** –  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{10}OSO_3Na$   
(stężenie surfaktantu  $32 \text{ g/dm}^3$ )

Surfaktant niejonowy powoduje powstawanie pian o niskiej trwałości. Najwyższą trwałość wykazują piany wytworzone przy użyciu surfaktantów anionowych, przy czym obecność w cząsteczce ugrupowania polioksyetylenowego obniża zdolność pienienia, jednak nie zmniejsza trwałości wytworzonej piany.

Wpływ pH roztworów surfaktantów na ich zdolność pianotwórczą zależy od typu surfaktantu. Dla pH mieszczącego się w zakresie od 3 do 9 zdolność pianotwórcza roztworów surfaktantów niejonowych praktycznie nie zależy od wartości pH. W przypadku surfaktantów jonowych zdolność ta wykazuje maksimum dla pH pomiędzy 7 i 10, w zależności od wartości HLB oraz CMC surfaktantu.

Wysoka twardość wody obniża zdolność pianotwórczą surfaktantów jonowych. Stosowanie mydeł w wodzie twardej powoduje powstawanie nierozpuszczalnych osadów trudno dyspergujących się, które zwiększają zużycie mydła, a w przypadku zastosowania w przemyśle włókienniczym lub przy praniu powodują powstawanie plam na materiałach. Osady tych soli mogą również zasklepić ujścia gruczołów skórnych, a w przypadku skaleczeń mogą odkładać się nawet w głębi rany.

W odróżnieniu od mydeł, syntetyczne detergenty anionowe z kationami wapnia i magnezu nie tworzą osadów nierozpuszczalnych w wodzie.

Niekiedy można zaobserwować zjawisko synergizmu właściwości pianotwórczych roztworów surfaktantów przygotowanych z dodatkiem niektórych nierozpuszczalnych w wodzie niepolarnych współrozpuszczalników (co-solvents) oraz wysokocząsteczkowych nieelektrolitów.

### **III. 3. Praktyczne zastosowanie procesu pienienia**

Zdolność pienienia substancji ma duże znaczenie w wielu zastosowaniach przemysłowych, takich jak flotacja minerałów, otrzymywanie środków przeciwpożarowych dobrej jakości, w produkcji betonów komórkowych (pianotwórcze mikrosiekacze – środki pobudzające wydzielanie powietrza – poprawiają trwałość betonów przez zwiększenie odporności na postępujące niszczenie przez kolejne działanie mrozu i rozmrażania), w przemyśle spożywczym np. przy produkcji bitej śmietany itd.

Proces wzbogacania rud przez flotację polega na wprowadzaniu drobnych pęcherzyków powietrza do zawiesiny wody i odczynników flotacyjnych z dokładnie sproszkowanym minerałem. Bardziej hydrofobowe (cząstki zazwyczaj użytecznego, uzyskiwanego składnika) wypychane są z pęcherzykami powietrza ku powierzchni, zaś hydrofilowe (skała płonna) pozostają w zawieszynie, którą się odrzuca. Kolektory (odczynniki wywołujące zjawisko hydrofobizacji powierzchni minerału użytecznego, pozostawiające jednocześnie hydrofilową powierzchnię skały płonnej lub bezużytecznego minerału) obejmują prawie wszystkie typy środków powierzchniowo czynnych. Jednak, oprócz środków powierzchniowo czynnych działających jako kolektory flotacji i jako środki wspomagające lub utrudniające efekt łączenia się cząstek, ważne miejsce wśród odczynników flotacyjnych zajmują środki pianotwórcze. Ich zadaniem jest tworzenie piany na powierzchni, przy czym piana ta musi być na tyle trwała, aby bez łamania się wytrzymywała tarcie o cząstki minerału, którym utrudnia ona opadanie.

W procesie prania piana nie ma jednak decydującego znaczenia, jak pierwotnie sądzono. Odgrywa jednak znaczącą rolę w zapobieganiu ponownego osadzania się brudu. Stosując detergenty do prania w pralkach dąży się do zredukowania pienienia, a dokładniej zmiany charakteru piany z rzadkiej i objętościowej na gęstą.

Natomiast w przypadku prania materiałów obiciowych, dywanów, zasłon itp. wykorzystuje się zjawisko czyszczenia przez działanie pianą. Nanosząc za pomocą szczotki pianę detergentu na powierzchnię do czyszczenia oddziela się w postaci dyspersji cząstki pyłu i pigmentów do nich przylegające oraz emulguje się odłożony tłusty brud.

W kosmetyce, oprócz zastosowania środków powierzchniowo czynnych jako emulgatorów, dyspergatorów, zwilżaczy ważne znaczenie mają również własności pianotwórcze, czyli zdolność tworzenia obfitej, gęstej i trwałej piany. Chociaż pomiędzy zdolnością pianotwórczą detergentu a jego właściwościami myjącymi nie istnieją jakiegokolwiek współzależności, to różne artykuły kosmetyczne mogą wymagać piany o odmiennych właściwościach, a więc również innych czynników pianotwórczych. Właściwości pianotwórcze związków powierzchniowo aktywnych stosowanych



w szamponach mogą być przeciętne, ponieważ w trakcie mycia pomiędzy włosami a palcami rąk występuje ciągłe tarcie, co sprzyja tworzeniu się piany. W środkach do kąpieli piana powinna być stabilna i „sztywna”, co ma na celu opóźnienie stygnięcia gorącej kąpieli oraz delikatnie masować ciało. Również w preparatach do golenia wytworzona piana musi być „sztywna”, aby utrzymywać uniesiony zarost.

W wielu procesach piana jest jednak czynnikiem ujemnym powodującym poważne problemy technologiczne: pienienie płuczek wiertniczych, powstawanie piany w procesach galwanicznych, przy produkcji papieru, podczas procesów fermentacji przy produkcji antybiotyków i innych produktów farmaceutycznych, piwa, soku pomidorowego, drożdży, podczas destylacji i odparowywania w procesie produkcji cukru itp. Dlatego warunki w jakich powstają piany trwałe oraz sposoby ich łamania stanowią przedmiot dużego zainteresowania.

### III. 4. Substancje pieniące stosowane w kosmetykach

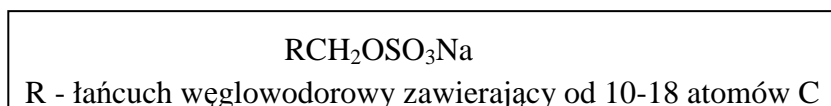
Najczęściej stosowanymi formami kosmetycznymi wymagającymi tworzenia obfitej piany są preparaty kąpielowe oraz szampony.

#### III. 4.1. Szampony

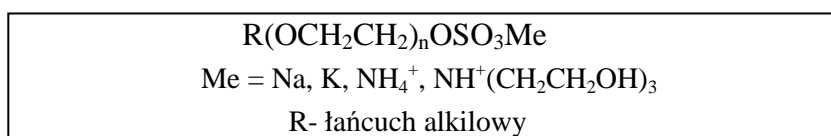
Składniki szamponu dzieli się na trzy zasadnicze grupy: zapewniające myjące działanie i powstawanie piany, stabilizatory piany oraz dodatkowe – zagęszczające, zmętniające, klarujące, barwiące, konserwujące, zapachowe i lecznicze.

Do pierwszej grupy należą związki powierzchniowo czynne, będące podstawowymi składnikami szamponu. Najczęściej stosowanymi w produkcji szamponów surfaktantami są:

- siarczany alkilowe

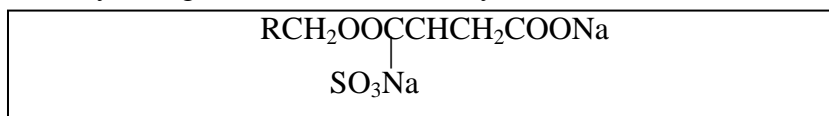


- siarczany oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych



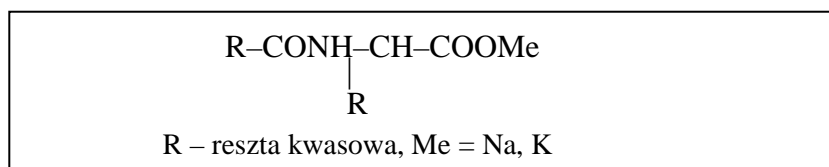
Ich działanie drażniące zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego oraz stopniem oksyetylenowania. Najczęściej stosowana jest mieszanina pochodnych alkoholi laurylowego i mirystynowego.

- monoestry kwasu sulfobursztynowego i alkoholi tłuszczowych



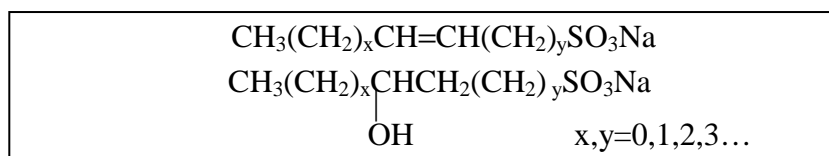
Związki te odznaczają się wyjątkowo łagodnym działaniem na skórę i błony śluzowe, oraz zapewniają powstawanie obfitej i trwałej piany.

- kondensaty kwasów tłuszczowych z aminokwasami lub polipeptydami



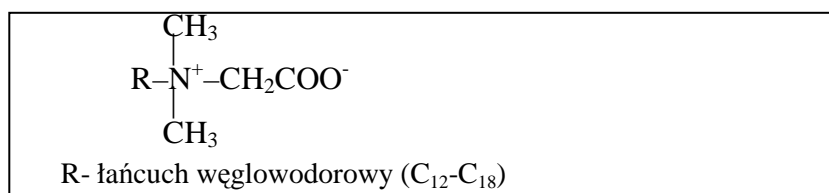
Reszta kwasowa pochodzi zazwyczaj z kwasów: laurynowego, palmitynowego, undecyowego lub z mieszaniny kwasów oleju kokosowego. Związki te korzystnie oddziałują na włosy i powodują powstawanie mniejszego ładunku elektrostatycznego niż inne związki powierzchniowo aktywne.

- sulfoniany  $\alpha$ -olefin

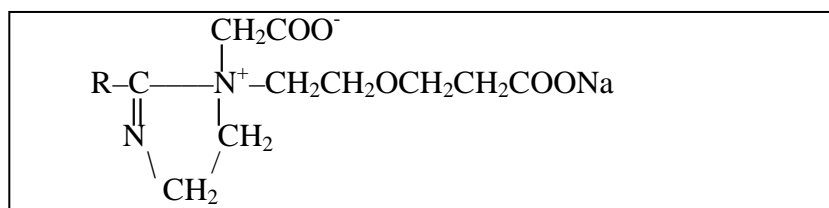


Są mieszaniną ok. 60–65% alkenosulfonianów, 35–40% hydroksyalkanosulfonianów i ok. 10% disulfonowych pochodnych. Związki te charakteryzują się korzystnymi właściwościami detergacyjnymi, pieniącymi i dobrą rozpuszczalnością oraz nieco łagodniejszym oddziaływaniem na skórę niż siarczany alkilowe.

- betainy



- pochodne imidazolinowe



Betainy oraz pochodne imidazolinowe są związkami amfoterycznymi o szczególnie łagodnym działaniu na skórę. Tworzą również obfitą, trwałą pianę, posiadają dobre właściwości zwilżające i myjące w zakresie pH 2-12 oraz dzieją lekko bakteriobójczo i grzybobójczo.

Jako stabilizatory piany stosuje się najczęściej monoalkanoloamidy, dialkanoloamidy lub tlenki amin. Dodatkowo podwyższają one zdolność myjącą kompozycji, regulują lepkość preparatów, a ponadto wywierają niewielki efekt kondycjonujący. Tlenki amin wykazują również działanie antyelektrostatyczne.

### III. 4.2. Pieniające preparaty kąpielowe

Podstawową funkcją pieniących się preparatów kąpielowych w postaci płynów lub kremów jest oczyszczenie ciała połączone z relaksem. Powinny one zatem charakteryzować się łatwością rozpuszczania w wodzie, zdolnością tworzenia obfitej i trwałej piany oraz neutralnością w stosunku do organizmu człowieka. Odpowiednio dobrane związki powierzchniowo czynne stosowane w tego typu preparatach powinny wykazywać dobrą rozpuszczalność w wodzie i skuteczność działania przy dużym rozcieńczeniu. Wymagania takie spełniają siarczany alkoholi tłuszczowych lub ich etoksylatów. Charakteryzują się one wysoką pienistością i stabilnością wobec mydła oraz zdolnością dyspersji mydeł wapniowych. Na uwagę zasługują również sulfobursztyniany z jedną grupą estrową o długim łańcuchu węglowodorowym ( $C_{18}$ ). Zaliczają się one do łagodnych detergentów, nie wykazujących podrażnień, o bardzo dobrych własnościach pieniących. Zwiększają one również tolerancję przez skórę innych detergentów, np. alkiloarylosulfonianów. Gdy trzeba zwiększyć łagodność działania pozostałych składników receptury w preparatach do kąpieli stosuje się amfoteryczne detergenty typu betain lub imidazolinowych pochodnych. Interesującymi związkami dla tych preparatów są kondensaty kwasów tłuszczowych z proteinami lub ich hydrolizatami. Jednak ze względu na wysoki koszt stosuje się je głównie w połączeniu z innymi detergentami.

Rolę stabilizatorów piany spełniają mono- i dietanoloamidy lub oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, które jednocześnie podnoszą lepkość kompozycji, a także dzięki obecności w nich wolnych alkoholi wpływają zmiękczająco na skórę. Gdy wymagane są produkty o niższej lepkości oraz gdy trzeba stabilizować większe ilości kompozycji zapachowej stosuje się oksyetylenowane alkanoloamidy, np. oksyetylenowany monoetanolamid kwasów oleju kokosowego lub oksyetylenowane alkohole tłuszczowe zawierające około 10 moli tlenu etylenu.

### III. 5. Twardość wody

Twardość wody spowodowana jest obecnością rozpuszczonych w niej soli, głównie wapnia i magnezu oraz w nieznacznych ilościach kationów  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Zanieczyszczenia wydzielają się w reakcjach chemicznych lub po przekroczeniu stanu nasycenia w danej temperaturze. W pierwszej kolejności wytrącają się związki, które w danych warunkach mają najmniejszy iloczyn rozpuszczalności. Twardość wody wyrażana jest najczęściej w miligramorównoważnikach składnika nadającego jej twardość zawartego w  $1\text{ dm}^3$  wody ( $\text{mval/dm}^3$ ).

Ze względu na twardość wody naturalne można sklasyfikować w pięciu grupach:

- bardzo miękkie  $<1,5\text{ mval/dm}^3$ ,
- miękkie  $1,5\text{--}3\text{ mval/dm}^3$ ,
- średnio twarde  $3\text{--}6\text{ mval/dm}^3$ ,
- twarde  $6\text{--}9\text{ mval/dm}^3$ ,
- bardzo twarde  $> 9\text{ mval/dm}^3$ .

Oprócz  $\text{mval/dm}^3$  twardość wody można również przedstawiać w stopniach niemieckich ( $1^\circ\text{n}=10\text{mg CaO}$  w litrze wody), francuskich ( $1^\circ\text{f}=10\text{mg CaCO}_3$  w litrze wody) i angielskich (1 gran  $\text{CaCO}_3$  w galonie wody).

Rozróżnia się twardość:

- *węglanową* – wywołaną obecnością kwaśnych i obojętnych węglanów oraz wodorotlenków wapnia i magnezu,
- *niewęglanową* – spowodowaną obecnością siarczanów, chlorków i krzemianów wapnia i magnezu,
- *całkowitą* – którą stanowi suma twardości węglanowej i niewęglanowej.

Twardość węglanowa nazywana jest również twardością przemijającą, ponieważ podczas gotowania wody zanika. Wytrącają się wówczas osady tworzące kamień kotłowy, którego głównym składnikiem jest węglan wapnia powstający w wyniku rozkładu wodorowęglanu wapnia:



W wyniku usunięcia z układu dwutlenku węgla, a tym samym naruszenia równowagi węglanowej wytrąca się trudno rozpuszczalny węglan magnezu, który po pewnym czasie przekształca się w trudniej rozpuszczalny wodorotlenek magnezu.



Sole powodujące twardość węglanową wytrącają się w postaci mułów w wodzie wrzącej, natomiast w postaci kamienia w wodzie podgrzanej (nie doprowadzonej do wrzenia). W pierwszej fazie z wytrąconych osadów powstają ultracząstki stałe, które wskutek koagulacji przekształcają się albo w bezpostaciowe koagulatory, albo zarodki kryształów. Szybkość powstawania osadów zależy od ilości zarodków powstających w jednostce czasu oraz szybkości liniowego wzrostu kryształów.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: mieszadło mechaniczne BML-04.
2. Sprzęt:
  - kolbki miarowe o pojemności  $25\text{ cm}^3$  – 5 szt.,
  - pipety miarowe o pojemności:  $5\text{ cm}^3$  – 3 szt.,
  - pipety miarowe o pojemności:  $10\text{ cm}^3$  – 3 szt.,
  - szklane naczynie do tworzenia pian – 1 szt.,
  - tryskawka,
  - bibuła,
  - stoper,
  - linijka.
3. Odczynniki: wodne roztwory:
  - dodecylosiarczan sodowy – SDS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) –  $10^{-1}\text{ M}$ ,
  - dodecylobenzenosulfonian sodowy – SDBS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ) –  $10^{-1}\text{ M}$ ,
  - proszek do prania –  $0,5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ ,
  - płyn do kąpieli –  $0,5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ ,
  - mydło sodowe –  $0,5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ ,
  - mydło w płynie –  $0,5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ ,
  - chlorek wapnia –  $10^{-2}\text{ M}$ .

### B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie wodnych roztworów surfaktantów o stężeniach:  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $4 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ .
2. Wyznaczenie wysokości piany.
3. Sporządzenie wykresu zależności wysokości piany od stężenia surfaktantu  $h = f(c)$ .
4. Porównanie wpływu stężenia i budowy surfaktantu na proces tworzenia pian.
5. Sporządzenie wykresu zależności wysokości piany od stopnia twardości wody  $h = f(T_w)$  dla wodnych roztworów czterech handlowych detergentów.
6. Porównanie wpływu stopnia twardości wody na proces pienienia handlowych preparatów piorących i myjących.

### C. Sposób wykonania ćwiczenia

#### 1. Wyznaczanie wysokości piany w zależności od budowy i stężenia surfaktantu

1. Sporządzić  $25\text{ cm}^3$  roztworu wodnego SDS o stężeniu  $10^{-3}\text{ M}$  przez rozcieńczenie roztworu wyjściowego o stężeniu  $10^{-1}\text{ M}$  (**przed pobraniem roztwór wyjściowy o stężeniu  $10^{-1}\text{ M}$  należy ogrzać**).
2. Wodny roztwór SDS o stężeniu  $10^{-3}\text{ M}$  przelać do szklanego naczynia pomiarowego, umieścić w nim końcówkę mieszadła tak, aby dotykała powierzchni cieczy (**bez zanurzania**).

3. Ustawić obroty mieszadła na poziom 3.
4. Włączyć mieszanie. Po upływie 1 min. wyłączyć mieszadło, odczekać 15 s i odczytać wysokość piany.
5. W trakcie mieszania przygotować 25 cm<sup>3</sup> roztworu surfaktantu o kolejnym stężeniu.
6. Wylać roztwór z naczynia pomiarowego i dokładnie wypłukać je wodą destylowaną.
7. Wykonać pomiary dla roztworów SDS o stężeniach: 5·10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 2·10<sup>-2</sup>, 4·10<sup>-2</sup> M.
8. Analogiczne pomiary wykonać dla wodnych roztworów SDBS.

## 2. Wyznaczanie wysokości piany w funkcji twardości wody dla środków myjących i piorących.

1. W kolbce o pojemności 25 cm<sup>3</sup> sporządzić roztwory wodne zawierające:

**Tabela 1.**

nr kolbki	proszek do prania/ płyn do kąpieli/ mydło w płynie/mydło sodowe	CaCl <sub>2</sub> 10 <sup>-2</sup> M
1	5 cm <sup>3</sup>	0
2	5 cm <sup>3</sup>	2,5 cm <sup>3</sup>
3	5 cm <sup>3</sup>	5,0 cm <sup>3</sup>
4	5 cm <sup>3</sup>	10,0 cm <sup>3</sup>

2. Zmierzyć wysokość piany jak w części 1.

## D. Opracowanie wyników

### D 1.

1. Otrzymane wyniki przedstawić w Tabeli 2.

**Tabela 2.**

Rodzaj surfaktantu	Wysokość piany – h [mm]				
	10 <sup>-3</sup> M	5·10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-2</sup> M	2·10 <sup>-2</sup> M	4·10 <sup>-2</sup> M
SDS					
SDBS					

2. Wykreślić przebieg zmian wartości wysokości piany w funkcji stężenia związku powierzchniowo czynnego  $h = f(c)$ .
3. Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnąć wnioski o wpływie stężenia oraz budowy surfaktantu na proces tworzenia piany.

**D 2.**

- Otrzymane wyniki zamieścić w Tabeli 3.

**Tabela 3.**

Wodny roztwór detergentu	wysokość piany $h$ [mm]			
	bez $\text{Ca}^{2+}$	+ 2,5 cm <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	+ 5 cm <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>	+ 10 cm <sup>3</sup> CaCl <sub>2</sub>
płyn do kąpieli				
mydło w płynie				
mydło sodowe				
proszek do prania				

- Wykreślić przebieg zmian zależności wartości wysokości piany od stopnia twardości wody  $h = f(^{\circ}T_w)$  wyrażonej w  $^{\circ}\text{n}$ .
- Na podstawie wykresu wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu twardości wody na pienie handlowych roztworów surfaktantów.