

Ćwiczenie nr VIIa-S

ZWILŻALNOŚĆ. RÓWNANIE WASHBURNA

I. Cel ćwiczenia

Badanie wpływu surfaktantów na szybkość zwilżania sproszkowanego ciała stałego (metoda thin layer wicking – TLC). Zastosowanie równania Washburna.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Swobodna energia powierzchniowa a proces zwilżania.
2. Charakterystyka i budowa związków powierzchniowo czynnych.
3. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych.
4. Ochrona środowiska naturalnego.

Literatura obowiązuująca:

1. E. T. Dutkiewicz, „Fizykochemia powierzchni”, WNT Warszawa, 1998, str. 13–75.
2. A. Marzec, „Chemia kosmetyków”, TNOiK SWU „Dom Organizatora” Toruń 2005, str. 99–110.
3. Z. Witkiewicz, „Podstawy chromatografii”, WNT Warszawa, 1995, str. 219–258.
4. J. Ościk, „Adsorpcja”, PWN Warszawa, 1979, str. 225–228, 230–242.
5. A. Anastasiu, E. Jelescu, „Środki powierzchniowo czynne”, WNT Warszawa, 1973.
6. R. Zieliński, „Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania”, Wydawnictwo AE Poznań, 2000.
7. E. Szyszko, „Instrumentalne metody analityczne”, WZWL Warszawa, 1966, str. 142–151.
8. L. Hołysz, „Problemy wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej rola w opisie zjawisk międzyfazowych”, Rozprawa habilitacyjna, Wydawnictwo UMCS Lublin, 1998, str.16–30.
9. B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Eur. Polym. J.* Vol. 33, No.7, 1997, 1093
10. K. Szymczyk, B. Jańczuk, Wettability of glass by aqueous solution of two cationic surfactant mixtures, *Surfactant and dispersed systems in theory and practice*, “SURUZ 2005” (ed. K. Wilk), Korporacja Biznesowa, Wrocław, 2005, 557.

III. Część teoretyczna

III. 1. Swobodna energia powierzchniowa a proces zwilżania

III. 1.1. Metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych

Zjawiska zwilżania i adhezji są bardzo rozpowszechnione i odgrywają ważną rolę w warunkach naturalnych i w procesach technologicznych, takich jak: laminowanie polimerami i zabezpieczanie antykorozyjne powierzchni, malowanie powierzchni, procesy czyszczenia i prania, klejenie, wzbogacanie minerałów metodą flotacji, przygotowywanie różnorodnych emulsji i zawiesin (przemysł spożywczy i farmaceutyczny) i wiele innych. We wszystkich tych procesach podstawową rolę odgrywa swobodna energia powierzchniowa i międzyfazowa, która wynika z obecności nie skompensowanych oddziaływań przy powierzchni fazy.

Pomiędzy cząsteczkami substancji w każdym stanie skupienia działają siły van der Waalsa (siły kohezji – spójności). Wiele procesów fizykochemicznych zachodzi na powierzchniach graniczących ze sobą faz. Na powierzchni fazy siły kohezji między cząsteczkami nie są skompensowane. Istnienie sił kohezji między cząsteczkami substancji powoduje, że w warstwie powierzchniowej obok siły działającej prostopadle do powierzchni, skierowanej w głąb fazy (np. cieczy), występuje jeszcze inna siła działająca w kierunku stycznym do powierzchni i przeciwdziałająca jej powiększeniu. Siła ta, styczna do powierzchni, przypadająca na jednostkę długości jest miarą **napięcia powierzchniowego**. Z drugiej strony, aby utworzyć nową powierzchnię musimy wykonać pewną pracę, która w warunkach $p, T = \text{const.}$ jest równa przyrostowi swobodnej entalpii związanej z jej utworzeniem.

Dla cieczy **napięcie powierzchniowe** i **swobodna energia powierzchniowa** są równe, ponieważ powierzchnia cieczy osiąga równowagę w bardzo krótkim czasie. W przypadku ciał stałych, ze względu na małą ruchliwość atomów, cząsteczek lub jonów w sieci krystalicznej (brak równowagi), swobodna energia powierzchniowa i napięcie powierzchniowe nie będą miały tej samej wartości. Dla ciał stałych należy dodatkowo dokonać rozróżnienia na ciała izotropowe (ich właściwości są identyczne we wszystkich kierunkach) i anizotropowe (w różnych kierunkach mają różne właściwości fizyczne, jak: łupliwość, rozszerzalność cieplna, przewodnictwo elektryczne, współczynnik załamania światła). Dla ciał izotropowych równowaga może zostać osiągnięta tylko w dużo dłuższym czasie niż w przypadku cieczy, natomiast w przypadku ciał anizotropowych układ nie osiąga równowagi.

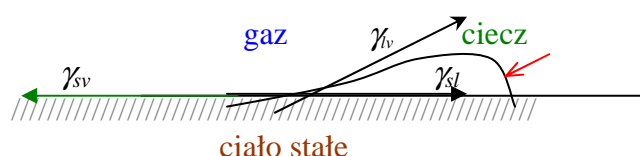
Bilans swobodnej energii powierzchniowej i międzyfazowej w układzie ciało stałe-ciecz-gaz opisuje równanie Younga:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

gdzie: θ – kąt zwilżania, γ_{LV} – napięcie powierzchniowe cieczy, γ_{SV} – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego, γ_{SL} – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe-ciecz.

Zwilżanie powierzchni zależy od napięcia powierzchniowego cieczy, swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego oraz międzyfazowej ciało stałe-ciecz, a miarą zwilżalności jest

kąt zwilżania. Kąt zwilżania jest to kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych ciało stałe-ciecz i ciecz-gaz w punkcie ich zetknięcia (w tzw. punkcie potrójnym) lub inaczej jest to kąt zawarty pomiędzy styczną do powierzchni kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie trójfazowego kontaktu, a jej rzutem na powierzchnię graniczną ciało stałe – ciecz.



Rys.1. Schematyczny rysunek procesu zwilżania przez rozplýwanie ciała stałego przez ciecz

Wielkość kąta zwilżania jest ściśle związana z napięciem powierzchniowym cieczy w równowadze z jej parami (γ), napięciem powierzchniowym ciała stałego w obecności par cieczy zwilżającej (γ_s) i napięciem międzyfazowym ciało stałe-ciecz (γ_{sl}).

Proces zwilżania polega na zastąpieniu fazy gazowej lub ciekłej będącej w kontakcie z ciałem stałym lub z cieczą przez inną ciecz. Układami, w których mamy do czynienia z procesem zwilżania są: ciało stałe-ciecz-gaz, ciało stałe-ciecz-ciecz, ciecz-ciecz-gaz i ciecz-ciecz-ciecz. We wszystkich wymienionych układach występują trzy fazy, z których przynajmniej dwie są to fazy płynne a dodatkowo ciecz te muszą być wzajemnie nierozpuszczalne. Proces zwilżania zależy od właściwości powierzchniowych wszystkich trzech kontaktujących się ze sobą faz i może być modyfikowany przez dodanie do układu substancji powierzchniowo czynnej. W przypadku gdy zwilżana powierzchnia jest niewielka (np. nieporowate ciała stałe o małym rozdrobnieniu) wtedy może być osiągnięty stan równowagi lub stan zbliżony do równowagi a zmiana swobodnej energii towarzyszącej procesowi zwilżania określa stopień zwilżania ciała stałego lub cieczy przez ciecz. Natomiast, gdy powierzchnia zwilżana jest duża (np. porowate ciała stałe) stan równowagi nie jest praktycznie osiągany w czasie zwilżania, a stopień zwilżania jest określony poprzez kinetykę, a nie termodynamikę procesu zwilżania.

Wyróżniamy trzy różne procesy zwilżania:

- zwilżanie przez rozplýwanie,
- zwilżanie adhezyjne,
- zwilżanie immersyjne.

W procesie **zwilżania przez rozplýwanie**, ciecz kontaktująca się z ciałem stałym rozplýwa się po powierzchni, wypierając z niej gaz. Miarą siły napędowej procesu zwilżania jest współczynnik zwilżania (W_s), ściśle związany z pracą adhezji danej cieczy do powierzchni ciała stałego (W_a) i jej pracą kohezji (W_c). Praca adhezji wyraża odwracalną pracę konieczną do oddzielenia jednostkowej powierzchni cieczy od ciała stałego:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2)$$

Praca adhezji cieczy do tej samej cieczy nazywana jest pracą kohezji. Jest to praca konieczna do otrzymania dwóch jednostkowych powierzchni w wyniku rozdzielenia kolumny cieczy:

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (3)$$

Różnica pomiędzy pracą adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego i pracą kohezji cieczy, równa się współczynnikowi zwilżania (rozpływania cieczy po ciele stałym), W_s :

$$W_s = W_a - W_c = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} \cos \theta - 2\gamma_{LV} = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1) \quad (4)$$

Jeśli współczynnik zwilżania przyjmuje wartość równą lub większą od zera wówczas obserwujemy całkowite rozpływanie się cieczy po powierzchni ciała stałego, ponieważ swobodna energia układu trójfazowego, w którym zachodzi proces rozpływania dąży do minimum. Natomiast, gdy współczynnik rozpływania przyjmuje wartość ujemną, ciecz nie będzie całkowicie rozpywała się po powierzchni ciała stałego i wystąpi zjawisko powstawania kropelek cieczy na tej powierzchni.

W procesie zwilżania przez rozpływanie ciecz po skontaktowaniu się z ciałem stałym zwiększa powierzchnię kontaktową, natomiast w procesie **zwilżania adhezyjnego** ściśle przylega do jego powierzchni i wielkość powierzchni kontaktu nie zmienia się w czasie. Praca adhezji w każdym układzie jest dodatnia, a w przypadku gdy jest ona większa od pracy kohezji, będzie spełniony również warunek całkowitego rozpływania się cieczy po powierzchni ciała stałego.

W przypadku **zwilżania immersyjnego**, które polega na całkowitym zanurzeniu ciała stałego w danej cieczy, siłą napędową jest wielkość równoważna pracy immersji (W_I). Wielkość ta spełnia zależność:

$$W_I = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

Do określenia siły napędowej, a tym samym przebiegu procesu zwilżania różnymi sposobami, konieczna jest znajomość napięcia powierzchniowego zwilżanego ciała stałego i międzyfazowego ciało stałe - ciecz. Obu parametrów, dla większości układów nie można określić w sposób bezpośredni. Wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych wciąż nastęrcza wiele trudności. W przypadku ciał rozdrobionych, jak: minerały glebowe, pigmenty itp., różnicę pomiędzy γ_{SV} i γ_{SL} można określić na podstawie pomiarów szybkości penetracji cieczy w porowatą warstewkę tego ciała (metoda *thin layer wicking* – TLC) lub zwilżania wypełnienia z proszku ciała stałego znajdującego się w wąskiej szklanej rurce (metoda *thin column wicking* – TCW).

Zależność pomiędzy czasem penetracji a zwilżalnością ciała stałego jako pierwszy określił Washburn zakładając, że ruch cieczy w kapilarze zachodzi pod wpływem ciśnienia kapilarnego. Zaproponował on równanie opisujące ruch cieczy w poziomo leżącej kapilarze, a

następnie biorąc pod uwagę dane dotyczące szybkości penetracji wody w węglu aktywnym wykazał, że równanie to jest także prawdziwe dla warstwy sproszkowanego ciała stałego.

W przypadku otwartej kapilary równanie Washburna można przedstawić w następującej postaci:

$$v = \frac{r\gamma_{LV} \cos \theta}{2\eta x} \quad (6)$$

gdzie: v oznacza szybkość wejścia cieczy do kapilary, r – promień cylindrycznej kapilary, γ_{LV} – napięcie powierzchniowe cieczy, η – lepkość cieczy, x – odległość przemieszczenia się cieczy, a θ jest kątem, który tworzy się pomiędzy styczną do powierzchni menisku i ścianką kapilary.

Inną formę równania można uzyskać, gdy szybkość wejścia cieczy do kapilary jest wyrażona jako x/t (gdzie t jest czasem potrzebnym do osiągnięcia odległości x), wtedy:

$$x^2 = \frac{rt}{2\eta} \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

Bartell opierając się na równaniu Laplace'a, wyrażającym zależność między różnicą ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni granicznej ciecz-gaz stwierdził, że warstewka proszku może być przedstawiona jako zbiór kapilar kołowych o pewnym średnim promieniu. Jest to promień zastępczej kapilary reprezentującej pory w warstwie sproszkowanego ciała stałego nazywany efektywnym promieniem kapilar międzyziarnowych w porowatej warstewce (R). Zgodnie z tym założeniem, wszystkie zależności wyprowadzone dla pojedynczej kapilary są słuszne dla warstewki proszku.

Należy podkreślić, że obliczony z równania (6) tzw. wstępujący kąt zwilżania θ na ogół nie odpowiada kątowi z równania Younga i wówczas uzyskuje się mało wiarygodne wielkości składowych swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych. Równanie Washburna może być jednak wykorzystane do wyznaczenia składowych, jeżeli zastosuje się je w następującej postaci:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad (8)$$

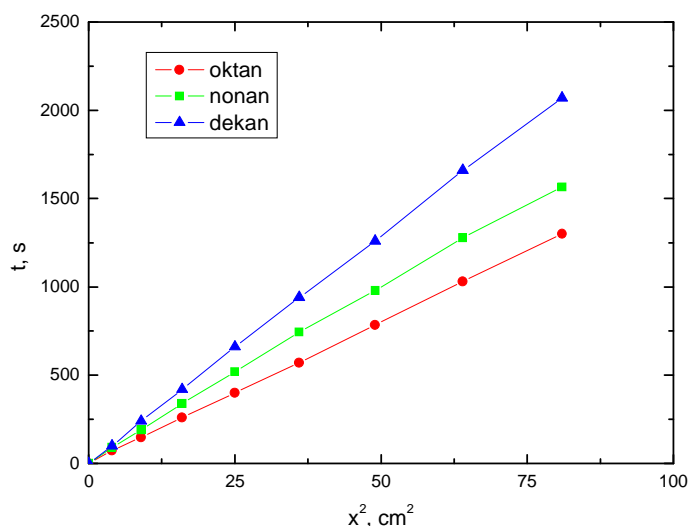
gdzie: R – efektywny promień kapilar międzyziarnowych, które powstają w porowatej warstewce lub kolumnie sproszkowanego ciała stałego, ΔG – zmiana swobodnej energii (entalpii) towarzyszącej zastąpieniu jednostkowej powierzchni granicy faz: ciało stałe-gaz, granicą faz ciało stałe-ciecz, w czasie przemieszczania się cieczy (zwilżania) w porowatej warstewce. W stałych warunkach ciśnienia i temperatury dla serii płytek, dla których doświadczalnie wyznaczono parametr R , czas zwilżania płytki t w funkcji kwadratu odległości x^2 powinien być linią prostą z nachyleniem określonym przez ΔG . Dodatkowo zakłada się, że w procesie zwilżania ΔG nie zmienia się wzdłuż płytki.

$$R = \frac{2\eta x^2}{t\gamma_{LV}} \quad (9)$$

W przypadku cieczy całkowicie rozpluwającej się po powierzchni, na której obecny jest odpowiednio gruby film o wymiarach cząsteczkowych, określany jako film „duplex” wtedy $\Delta G = \gamma_{LV}$ i równanie (8) przyjmuje postać oryginalnego równania Washburna. Film „duplex” charakteryzuje się tym, że oddziaływania między dwoma stykającymi się fazami są niezależne (ciecz-film i film-powietrze) i posiadają osobne charakterystyczne napięcia powierzchniowe.

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_{LV} \quad (10)$$

Na rys. 2 przedstawiono szybkość zwilżania powierzchni SiO_2 dla różnych n -alkanów.



Rys. 2. Szybkość zwilżania n -alkanami płytek pokrytych żelalem krzemionkowym

Przebieg procesu zwilżania powierzchni ciał stałych przez roztwory surfaktantów ściśle zależy od rodzaju surfaktantu i rodzaju powierzchni, na której zachodzi zwilżanie, dlatego może przebiegać według różnych mechanizmów. Podczas procesu zwilżania powierzchni może zachodzić na niej adsorpcja surfaktantu przez co powierzchnia ta pokrywa się warstwą surfaktantu i jej charakter może ulec zmianie, np. z hydrofilowego na hydrofobowy (szkło) i odwrotnie (teflon).

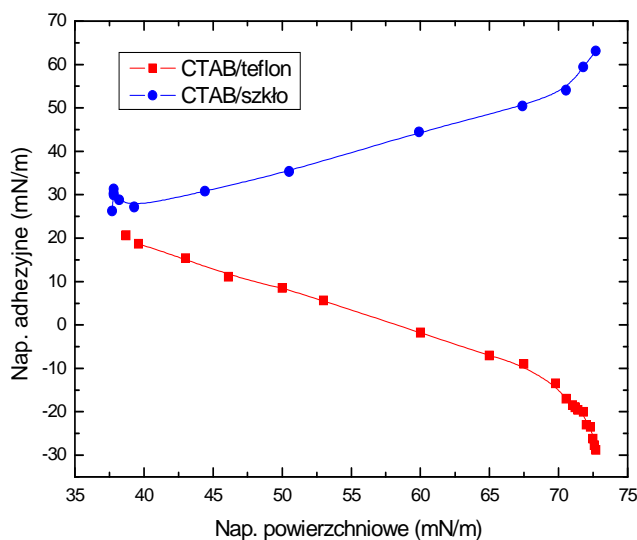
W przypadku wodnych roztworów surfaktantów ich adsorpcja na granicy faz roztwór-powietrze ma decydujący wpływ na napięcie powierzchniowe roztworu, a w konsekwencji także na proces zwilżania. Na przykład, typowy surfaktant kationowy (CTAB, bromek cetylotrimetyloamoniowy) dysocjuje w wodzie na nieorganiczny anion bromkowy i organiczny

kation składający się z części apolarnej (łańcucha węglowodorowego) i części polarnej. Na granicy faz roztwór-powietrze część polarna surfaktantu skierowana jest w głąb fazy wodnej, zaś apolarna na zewnątrz. Gromadzenie się na granicy faz cząsteczek surfaktantu zachodzi aż do obsadzenia całej powierzchni warstewką jednocząsteczkową. Nadmiar cząsteczek surfaktantu, dla których nie ma miejsca w powierzchniowej warstewce adsorpcyjnej, pozostaje nadal w fazie roztworu.

W układzie roztwór surfaktantu–ciało stałe następuje nie tylko obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu, ale również zmiany napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór. W wyniku adsorpcji surfaktantu hydrofilowa powierzchnia ciała stałego zmienia swój charakter na hydrofobowy. Zależność między ilością zaadsorbowanego surfaktantu na granicy faz, a kątem zwilżania można określić poprzez zmiany napięcia adhezyjnego ($\gamma_{LV} \cos \theta$) w funkcji napięcia powierzchniowego roztworu. Zgodnie z równaniem Younga, napięcie adhezyjne można wyprowadzić z zależności 7 i 8, wówczas otrzymujemy:

$$\Delta G = \frac{2\eta \cdot x^2}{R \cdot t} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (11)$$

Na rys.3 przedstawiono zależność zmian napięcia adhezyjnego, obliczonego z kątów zwilżania mierzonych dla wodnych roztworów CTAB o różnym stężeniu na płaskiej powierzchni teflonu lub szkła od napięcia powierzchniowego tych roztworów.



Rys. 3. Zależność napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego roztworów surfaktantu kationowego

Napięcie adhezyjne w funkcji napięcia powierzchniowego dla wodnych roztworów CTAB na powierzchni teflonu można przedstawić jako liniową zależność o nachyleniu do osi rów-

nym -1 w zakresie stężeń odpowiadających napięciu powierzchniowemu γ od 38,1 do 69,2 mN/m. Dla niższych stężeń odpowiadających $\gamma > 69,2$ krzywa nie ma przebiegu liniowego. Przebieg krzywej dla dużych stężeń CTAB potwierdza mechanizm adsorpcji na granicy faz apolarne ciało stałe/woda. Liniowa zależność oznacza, że adsorpcja na granicy faz teflon/woda jest taka sama, jak na granicy faz woda/powietrze, zaś dla małych stężeń CTAB adsorpcja na granicy faz teflon/woda jest kilka razy większa niż na granicy faz woda/powietrze. Może to wynikać z obecności słabych oddziaływań kwasowo-zasadowych poprzez tę granicę faz (teflon/woda), które to odgrywają ważną rolę w mechanizmie adsorpcji dla małych stężeń CTAB. Na granicy faz CTAB/szkło otrzymane zależności mają odwrotny przebieg. Jednakże dla obu granic faz CTAB/teflon i CTAB/szkło widoczny jest duży wpływ stężenia wodnego roztworu surfaktantu kationowego na zależność napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego, a w konsekwencji na mechanizm procesu adsorpcji.

Zwilżalność ciał stałych zależy nie tylko od wartości napięć międzyfazowych, ale również od porowatości powierzchni ciała stałego i jego kształtu. Szczególne miejsce wśród ciał stałych zajmuje skóra człowieka, o stosunkowo dużym napięciu powierzchniowym. Omówienie właściwości adsorpcyjnych surfaktantów na granicy faz woda - powietrze i ciało stałe - woda w procesie zwilżania skóry ludzkiej ma szczególne znaczenie przy aplikacji kosmetyków (substancji powierzchniowo czynnych w nich zawartych) i roli, jaką powinny spełniać, nie powodując skutków ubocznych (np. podrażnienie skóry, alergie).

Skóra stanowi granicę pomiędzy organizmem człowieka, a światem zewnętrznym. Zbudowana jest z trzech warstw: naskórka, skóry właściwej i tkanki podskórnej. Zewnętrzna warstewka naskórka, dzięki unikalnej budowie warstewki lipidowej (sebum) odpowiedzialna jest za funkcje ochronne skóry i determinuje proces jej zwilżania. Zdolność roztworów surfaktantów do zwilżania skóry człowieka nie pozostaje jednak dla niej obojętna. Bardzo często surfaktanty powodują silną ekstrakcję lipidów z sebum, przez co zmienia się równowaga hydrofilowo - hydrofobowa powierzchni skóry. Czasami grupy funkcyjne znajdujące się w cząsteczkach surfaktantów wykazują na tyle silne powinowactwo do keratyny skóry (np. siarczany oksyetylenowych alkoholi), że pozostają na skórze nawet po starannym spłukaniu. Surfaktanty adsorbujące się na powierzchni skóry mogą również dyfundować w głąb żywej tkanki naskórka, co powoduje pęcznienie jego zewnętrznej warstewki, jak również wysuszenie skóry. Ze względu na różnice we właściwościach hydrofobowo-hydrofilowych skóry człowieka pochodzącej z różnych obszarów, właściwa ocena jej zwilżalności nie jest całkowicie możliwa. Innymi czynnikami utrudniającymi badania zwilżalności skóry jest chropowatość i temperatura jej powierzchni, także zróżnicowane w zależności od obszaru badanej skóry. Jednakże znaleziono już modelowe ciała stałe (polimery: Nylon 11, PMMA, PCV), których właściwości powierzchniowe są zbliżone do tych charakterystycznych dla skóry ludzkiej i prowadzone są wszechstronne badania w tym kierunku.

III. 1.2. Wyznaczanie efektywnego promienia kapilar międzyziarnowych

Efektywny promień kapilar międzyziarnowych badanego podłoża SiO₂ na płytkach plastikowych wyznaczono uśredniając promień uzyskany dla trzech kolejnych alkanów (oktanu,

nonanu i dekanu). Do obliczenia R ze wzoru (9) wykorzystano zależności przedstawione na rys. 2 oraz następujące parametry:

$$\Delta G_p = \gamma_1 \Rightarrow R = \frac{2\eta x^2}{t\gamma_1} \quad (12)$$

	γ [mN/m]	η 20°C [cP]
Oktan	21,80	0,542
Nonan	22,91	0,714
Dekan	23,90	0,920

$$R_8 = 5,2608 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$R_9 = 5,9884 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$R_{10} = 5,6511 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

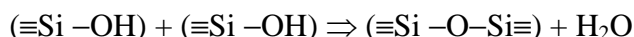
Średni efektywny promień kapilar międzyziarnowych R dla warstewki żelu krzemionkowego naniesionego na plastikowe płytki wynosi $5,6334 \cdot 10^{-5} \pm 0,3641 \cdot 10^{-5}$ cm. Tę wartość wykorzystuje się do dalszych obliczeń.

III. 1.3. Budowa żelu krzemionkowego a oddziaływania powierzchniowe

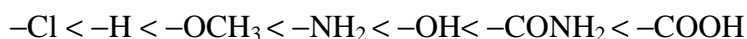
Żel krzemionkowy to typowy przedstawiciel polarnych adsorbentów nieorganicznych (adsorbent hydrofilowy). Należy on do najczęściej używanych i szeroko opisanych w literaturze adsorbentów tlenkowych. Zainteresowanie to wynika z możliwości różnorodnego zastosowania tego związku (kataliza, filtracja, medium osuszające gazy i odwadniające ciecze), a przede wszystkim jako adsorbent o dużych możliwościach modyfikacji jego właściwości powierzchniowych. Właściwości powierzchniowe adsorbentu otrzymanego przez polimeryzację kwasu krzemowego zależą od metody otrzymywania i termicznej aktywacji. Powierzchnia właściwa tak otrzymanego adsorbentu zawiera się w granicach od $100 \text{ m}^2/\text{g}$ do $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Wygrzewanie żelu w temperaturze ok. 200°C powoduje usunięcie z jego powierzchni wody zaadsorbowanej fizycznie. Na powierzchni pozostają funkcyjne grupy hydroksylowe, związane ze szkieletem wiązaniami kowalencyjnymi oraz grupy siloksanowe. Obecność tych dwu rodzajów grup na powierzchni decyduje o właściwościach powierzchniowych żelu. Grupy hydroksylowe (silanolowe) uważane są za silne centra adsorpcyjne (nierównocenne pod względem zdolności adsorpcyjnych) dzięki specyficznym oddziaływaniom z cząsteczkami adsorbentu na skutek tworzenia mostków wodorowych lub ogólniej wiązań donorowo-akceptorowych (kwasowo-zasadowych). O specyficznych właściwościach adsorpcyjnych żelu decyduje ilość grup OH, przypadających na jednostkę powierzchni, oraz rodzaj tworzonych przez nie centrów adsorpcyjnych. Wygrzewanie żelu w wyższych temperaturach powoduje usunięcie z powierzchni grup hydroksylowych, przez co właściwości hydrofilowe zmieniają się na skutek tworzenia wiązań siloksanowych. Powierzchniowe grupy siloksanowe nie mają charakteru polarnego i traktowane są zazwyczaj jako miejsca apolarne, hydrofobowe, które nie mogą tworzyć wiązań wodorowych, co prowadzi do obniżenia zdolności adsorpcyjnych.

Znajomość liczby powierzchniowych grup hydroksylowych w warunkach całkowitej hydroksylacji umożliwia określenie maksymalnej aktywności adsorpcyjnej żelu. Stężenie grup OH na powierzchni żelu wyznacza się metodą chemiczną, spektralną (IR), termogravimetryczną, adsorpcyjną. Najlepsze wyniki daje wymiana izotopowa. Przyjmuje się, że średnia liczba grup OH na maksymalnie zhydroksylowanej powierzchni (suszenie SiO₂ w próżni w temperaturze ok. 200°C) wynosi 4,6 grup/nm². W miarę podwyższania temperatury wygrzewania próbek, hydrofilowa powierzchnia żelu staje się hydrofobowa na skutek dehydroksylacji i tworzenia się mostków siloksanowych:



Stężenie powierzchniowych grup hydroksylowych odzwierciedla się w składowych swobodnej energii powierzchniowej, które wynikają z rodzaju i wielkości oddziaływań międzycząsteczkowych. Przyjmuje się, że przy całkowicie zhydroksylowanej powierzchni odległość między sąsiednimi grupami powierzchniowymi OH wynosi około 5Å. Takie odległości nie pozwalają na utworzenie mostków wodorowych. Dlatego też o właściwościach adsorpcyjnych żelu krzemionkowego decydują swobodne i bliźniacze grupy hydroksylowe. Żel krzemionkowy wykazuje silne powinowactwo do substancji elektronodonorowych i elektronoakceptorowych. Wielkość adsorpcji rośnie wraz ze wzrostem liczby wiązań podwójnych i polarnych grup funkcyjnych występujących w cząsteczkach substancji penetrujących żel krzemionkowy. Obecność grup funkcyjnych w cząsteczce zwiększa zazwyczaj jej powinowactwo do żelu, przy czym efekt ten rośnie w następującej kolejności:



Przemieszczanie się substancji na żelu krzemionkowym jest przede wszystkim wynikiem tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupami funkcyjnymi substancji a miejscami aktywnymi żelu. W zależności od rodzaju i budowy surfaktantu (surfaktant anionowy czy kationowy) zachodzi lub nie zachodzi proces adsorpcji. A dodatkowo sam mechanizm adsorpcji może zmieniać się wraz ze zmianą stężenia surfaktantu, dlatego też interpretacja wyników może być skomplikowana.

III. 2. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych

Do charakterystycznych cech i właściwości roztworów surfaktantów wykorzystywanych w przemyśle w wielu procesach technologicznych należą:

- właściwości pieniące (flotacja, otrzymywanie środków przeciwpożarowych, proces prania),
- właściwości solubilizacyjne (proces prania, oddzielanie cząsteczek brudu, tworzenie mikroemulsji),
- proces emulgowania (wytwarzanie i stabilizowanie emulsji),
- zwilżanie (obniżanie napięcia powierzchniowego, proces prania),

– dyspergowanie (zapobieganie flokulacji).

- **Przemysł spożywczy**

Podstawową funkcją, jaką spełniają środki powierzchniowo czynne w przemyśle spożywczym jest **emulgacja**. Mleko jest naturalną emulsją, w której tłuszcz jest zdyspergowany w wodnym roztworze białek i cukru. Dodatek emulgatora nie jest w tym przypadku potrzebny, gdyż taką funkcję spełnia białko mleka (kazeina). Ale w wielu produktach żywnościowych stosuje się środki powierzchniowo czynne dla polepszenia pulchności pieczywa (estry gliceryny, estry sorbitolu, pochodne politlenku etylenu); przy produkcji margaryny, lodów, sosów, kremów cukierniczych, czekolad (lecytyna); jako spieniacze i środki stabilizujące w lodach, bitej śmietanie.

- **Rolnictwo**

Przemysł rolniczy wykorzystuje surfaktanty jako środki zwilżające w roztworach wodnych i zawiesinach herbicydów, przy oczyszczaniu owoców, jako dodatki do karmy zwierząt i ptactwa domowego (środki przyspieszające przyrost wagi) oraz w środkach ochrony roślin i drzew (dobre zwilżanie na hydrofobowych powierzchniach rośliny).

- **Przemysł kosmetyczny**

W kosmetyce wiele wyrobów to emulsje wodne, tłuszczowe zawierające alkohole, węglowodory. Tworzą one jednolite trwałe układy, gdy składniki dobrze wzajemnie się mieszają. Często jednak składniki po pewnym czasie rozwarstwiają się, tworząc nietrwałą emulsję. W celu uzyskania trwałego układu (obniżenia napięcia międzyfazowego olej/woda) stosuje się substancje powierzchniowo czynne.

Najważniejsze grupy surfaktantów stosowane w przemyśle kosmetycznym to:

Emulgatory (kremy, mleczka kosmetyczne, śmietanki, balsamy, kremy do golenia). Dobry efekt działania zapewniają emulgatory dobrane do określonego układu składników. Często konieczne jest użycie kilku środków powierzchniowo czynnych z dodatkiem substancji wspomagających. W nowoczesnych kosmetykach stosuje się polimery, np. zmodyfikowane oleje silikonowe-polisiloksany. Dobór surfaktantu do konkretnej emulsji ułatwia wskaźnik HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), tzw. stała równowagi hydrofilowo-hydrofobowej. Ważną cechą emulsji jest bardzo duży stopień rozdrobnienia składników zawartych w wodzie lub roztworze olejowym, dzięki czemu mogą one łatwiej przenikać do skóry. Zaletą emulsji jest również możliwość regulowania stężenia składników i uzyskania dobrej smarowności mieszaniny tłuszczowo (olejowo)-wodnej i wodno-tłuszczowej (olejowej). Typ emulsji można rozpoznać przy pomocy prostej próby rozcieńczenia wodą: emulsja typu O/W daje się łatwo wymieszać z wodą na jednorodne mleczko, zaś emulsja typu W/O po wymieszaniu z wo-

dą tworzy grudki i kłaczkę. Konsystencja lub gęstość emulsji zależy od wielu czynników: zawartości fazy rozproszonej, rodzaju emulgatora, lepkości fazy rozpraszającej i obecności w tej fazie substancji konsystencjotwórczych.

Solubilizatory (silnie hydrofilowe preparaty, pozwalające na otrzymanie klarownych, wodnych mieszanin substancji normalnie nierozpuszczalnych w wodzie, stosowane w celu wprowadzenia kompozycji zapachowych do wodnych roztworów kosmetycznych). Wiele solubilizatorów ma właściwości myjące i piorące, co zostaje wykorzystane do usuwania brudu, którego głównym składnikiem jest tłuszcz. Mechanizm prania i mycia polega na zemulgowaniu osadzonego tłuszczu i utworzeniu z wodą zawiesiny (emulsji), którą w tej formie łatwo usunąć przez spłukanie wodą. W emulsjach kosmetycznych szczególną rolę odgrywają emulgatory niejonowe. Współczynnik HLB < 10 mają emulgatory o przewadze właściwości lipofilowych i stosowane są do wytwarzania emulsji typu W/O. HLB > 10 mają emulgatory o zwiększonej hydrofilności i stosowane są do wytwarzania emulsji typu O/W.

- **Produkcja środków czyszczących i myjących**

Przy produkcji środków czyszczących i myjących zwykle stosuje się mieszaninę surfaktantów anionowych i niejonowych, których właściwości adsorpcyjne (pasty do zębów), pieniące (pianki do golenia, szampony, płyny do kąpieli) i zwilżające (płukanki do ust, mleczka, kremy, polisiloksany) mieszaniny są lepsze niż pojedynczych składników (zjawisko synergetyzmu). Najczęściej stosuje się detergenty rozgałęzione, z długimi łańcuchami węglowodorowymi, gdyż łatwiej ulegają biodegradacji. Zazwyczaj tkaniny w środowisku wodnym mają powierzchnię naładowaną ujemnie, więc dodatkowo naładowane surfaktanty kationowe łatwo się na nich osadzają. Odpowiednie połączenia z brudem ułatwiają jego wypłukanie.

- **Przemysł włókienniczy i skórzaný**

W przemyśle włókienniczym związki powierzchniowo czynne spełniają następujące funkcje: zwilżają tkaniny (proces karbonizacji wełny roztworami kwasów, bielenie bawełny, merceryzacja bawełny w celu poprawienia połysku i odporności mechanicznej, odtłuszczenie skór zwierzęcych), pełnią funkcje piorące (oczyszczanie wełny, jedwabiu, bawełny i włókien sztucznych), dyspergujące i emulgujące (przetwórstwo włókien sztucznych), funkcje pomocnicze przy farbowaniu (zwiększenie przepuszczalności i efektów matowienia, polepszenie odporności na wodę przy barwieniu – środki wyrównujące).

- **Przemysł górniczy i naftowy**

W przemyśle górniczym i naftowym surfaktanty wykorzystuje się szczególnie do: odpylania powietrza (środki o dobrych zdolnościach zwilżających mogą być łatwo odfiltrowane), wzbogacania rudy metodą flotacji (hydrofobizacja powierzchni minerałów, kolektory), rozwarstwiania emulsji ropy naftowej, wymywania (jako wypełniacze w płuczkach wiertni-

czych), przerobu ropy naftowej (procesy wtryskiwania) oraz czyszczenia rurociągów (zmniejszenie napięcia międzyfazowego między powierzchnią metalu a środkiem czyszczącym).

- **Przemysł papierniczy**

W przemyśle celulozowym i papierniczym związki powierzchniowo czynne stosuje się przy impregnacji papieru (różne gatunki papieru o różnorodnym zastosowaniu), produkcji papieru (usuwanie farby drukarskiej, oczyszczanie celulozy, oczyszczanie makulatury).

- **Budownictwo**

W tej gałęzi przemysłu stosuje się: środki pianotwórcze (przy odlewaniu betonów, środki pobudzające wydzielanie powietrza, mikrospieniacze), zmiękczacze (zmniejszenie zużycia energii przy mieszaniu cementu, zapraw i innych mieszanin), emulgatory do emulgowania masy bitumicznej (budowa dróg).

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Sprzęt:
 - komory do chromatografii planarnej – 2 szt.,
 - kolby miarowe o pojemności 25 cm^3 – 2 szt.,
 - pipety miarowe: 1, 5 i 25 cm^3 ,
 - pojemniki plastikowe – 7 szt.,
 - płytki plastikowe pokryte SiO_2 ,
 - pocięte kawałki bibuły formatu A4 – 2 szt.,
 - stoper – 2 szt., linijka, ołówek, nożyczki.
2. Odczynniki:
 - wodne roztwory:
 - dodecylosiarczan sodowy (SDS): 10^{-3} M ,
 - bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB): 10^{-3} M i 10^{-4} M ,
 - aceton.

B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów surfaktantów.
2. Przygotowanie płytek.
3. Pomiar czasu zwilżania płytek przez badane roztwory.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów

W kolbce miarowej o pojemności 25 cm^3 sporządzić roztwór SDS o stężeniu 10^{-5} M . W tym celu obliczyć jaką objętość roztworu podstawowego surfaktantu o stężeniu 10^{-3} M należy użyć, by uzyskać żądane stężenie. Roztwór z kolbki miarowej przelać do plastikowego pojemnika oznaczonego numerem 1. Postępując analogicznie przygotować roztwór SDS o stężeniu 10^{-4} M (pojemnik nr 2). Odmierzyć 25 cm^3 roztworu podstawowego SDS 10^{-3} M i przelać do pojemnika oznaczonego numerem 3.

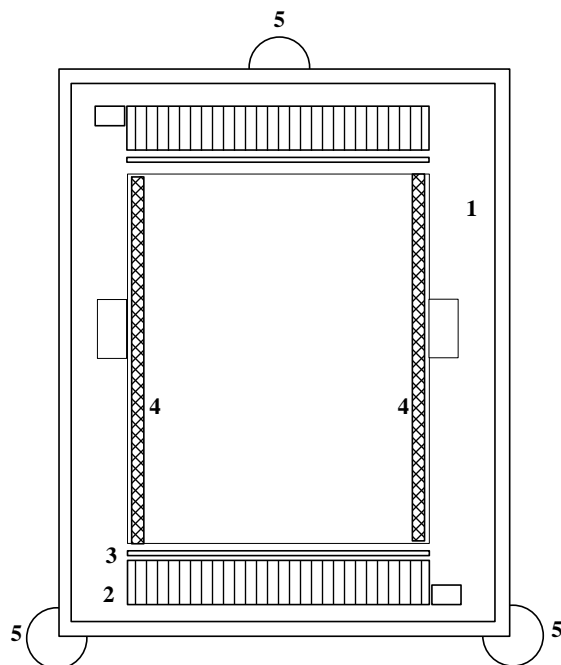
W drugiej kolbce miarowej sporządzić roztwór CTAB o stężeniu 10^{-6} M (przez rozcieńczenie roztworu CTAB 10^{-4} M) i przelać do plastikowego pojemnika oznaczonego numerem 4, a następnie kolejno roztwory CTAB o stężeniu 10^{-5} i 10^{-4} (pojemniki nr 5, 6). Roztwór CTAB o stężeniu $8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ sporządzić przez rozcieńczenie roztworu podstawowego o stężeniu 10^{-3} M i przelać do pojemnika oznaczonego numerem 7.

2. Przygotowanie płytek

Pociąć płytki plastikowe pokryte SiO_2 na paski o długości 10cm i szerokości 1cm (10szt.). Miejsca nacięć delikatnie oznaczyć ołówkiem, aby nie zdrapać adsorbentu.

3. Pomiar szybkości zwilżania płytek przez wodę destylowaną i badane wodne roztwory surfaktantów.

Wszystkie czynności związane z komorą należy wykonywać ostrożnie, by nie stłuc szklanych elementów.



Rys. 4. Schemat komory chromatograficznej

- zdjąć szklaną szybę przykrywającą 1,
- przesunąć maksymalnie do siebie płytkę szklaną 2,
- wlać wodę destylowaną lub roztwór surfaktantu pod płytkę 2 nie wyjmując jej z komory. Wlew znajduje się z boku płytki 2 (płytsze wgłębienie po prawej stronie). Jeżeli ciecz gromadzi się z jednej strony 2 należy śrubami 5 wypoziomować komorę tak, aby ciecz pod płytką była rozmieszczona równomiernie. Gdy ciecz podpłynie pod płytkę 2 należy ją przesunąć w kierunku występu 3 do oporu,
- na jednej z krawędzi 4 kładziemy linijkę tak, aby 0 dotykało dokładnie do występu 3. Wówczas cienki pasek wycięty z płytek plastikowych nasuwamy na występ 3, tak aby ciecz została zassana przez warstwę adsorbentu. Jednocześnie włączamy stoper. Jeżeli ciecz nie zostanie zassana należy poruszyć jeszcze raz płytkę plastikową i szklaną 2 (docisnąć je ponownie do siebie, nie wyjmując z komory). Resetujemy stoper i włączamy go jeszcze raz w momencie zassania cieczy. Gdy ciecz zostanie zassana przykrywamy komorę szybą przykrywającą 1,
- gdy czoło cieczy znajdzie się na poziomie 1 cm odczytujemy na stoperze czas zwilżania. Pomiaru takie wykonujemy dla każdego kolejnego odcinka o długości 1 cm aż do 5 cm

(tj. dla 2 cm, 3 cm, 4 cm i 5 cm) i dla każdego podanego roztworu surfaktantu. Jeżeli czoło cieczy jest nierównomierne lub wyraźnie szybciej ciecz podsiąka z jednej strony, pomiar czasu wykonujemy dopiero, gdy cała ciecz z obu stron paska znajdzie się na poziomie 1 cm. Po zmianie stężenia surfaktantu komorę osuszamy bibułą i przemywamy niewielką ilością acetonu. Po wykonaniu wszystkich pomiarów postępujemy analogicznie. Pozostałe po pomiarach roztwory surfaktantów wylewamy z kolbek do zlewu i przemywamy kolbki wodą, a następnie wszystkie kolbki przemywamy jedną porcją acetonu i zostawiamy do wyschnięcia.

Wykonać kolejno pomiary czasu zwilżania płytek plastikowych pokrytych SiO_2 przez wodę destylowaną, roztwory anionowego surfaktantu – SDS i roztwory kationowego surfaktantu – CTAB o różnych stężeniach. Czas zwilżania zapisujemy dla każdego odcinka płytki o długości 1 cm.

D. Opracowanie wyników

- Otrzymane wyniki przedstawić w postaci wykresów zależności $t = f(x^2)$. Czas podać w sekundach. Na jednym wykresie umieścić wyniki otrzymane dla wody destylowanej i SDS, zaś na drugim dla wody destylowanej i CTAB.
- Przyjmując, że średni efektywny promień kapilar międzyziarnowych R wynosi $5,6334 \cdot 10^{-5}$ cm wyznaczyć wartości napięcia adhezyjnego z równania (11), wstawiając podane poniżej wartości lepkości dla poszczególnych roztworów surfaktantów. Przedstawić zależności napięcia adhezyjnego w funkcji napięcia powierzchniowego (albo w funkcji $\log c$). Na podstawie budowy zarówno surfaktantu, jak i adsorbentu wyciągnąć wnioski odnośnie zachodzących zjawisk.
- Dla odległości $x = 5$ cm wyznaczyć kąty zwilżania dla poszczególnych roztworów surfaktantów z równania (11), a następnie współczynniki rozplływania z równania (4). Na tej podstawie określić, który z surfaktantów w większym stopniu zwilża powierzchnię badanych płytek.

Badana ciecz	Lepkość [cP]	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Woda destylowana	0,961	72,8
10^{-6} M CTAB	0,981	72,7
10^{-5} M CTAB	1,010	71,7
10^{-4} M CTAB	1,253	66,4
8×10^{-4} M CTAB	1,335	39,9
10^{-5} M SDS	1,121	71,9
10^{-4} M SDS	1,290	69,2
10^{-3} M SDS	1,360	64,3