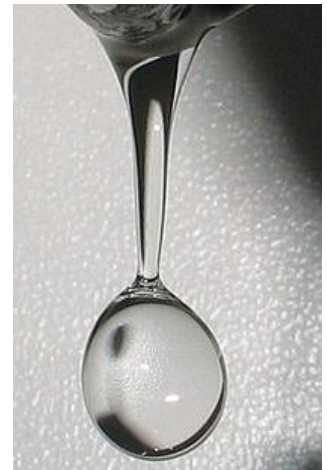
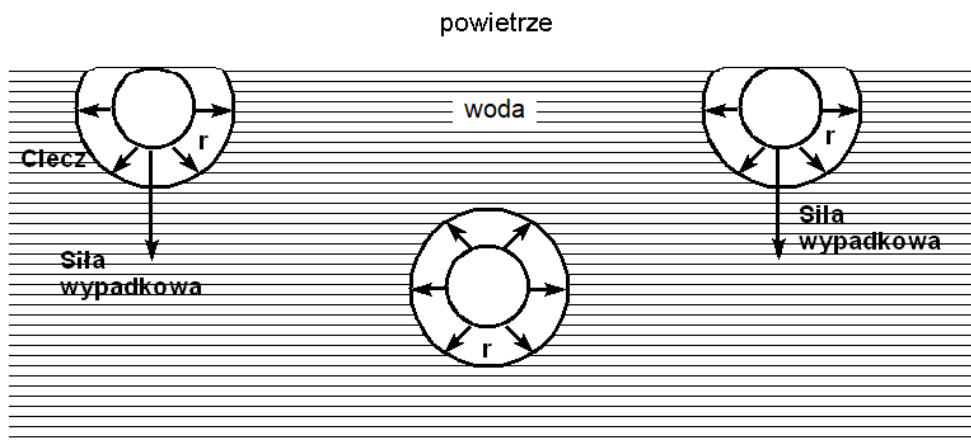


Ćwiczenie 16. Napięcie powierzchniowe - Pomiar krytycznego stężenia micelnego substancji powierzchniowo czynnej na przykładzie SLS.

Zarówno w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym powszechnie stosuje się układy składające się z dwóch nie mieszających się ze sobą faz. Granica faz między gazem i ciałem stałym, cieczą i gazem oraz cieczą i ciałem stałym jest miejscem, w których zachodzi wiele procesów prowadzących do wysycenia powierzchni granicznej znajdujących się w jej pobliżu cząsteczkami substancji. Przykładowo nakładając kosmetyk na powierzchnię skóry możemy zaobserwować, że substancje nakładane na powierzchnie skóry ulegają odkładaniu i nagromadzeniu na powierzchni (mówimy wtedy o fizycznym zjawisku określanym mianem adsorpcji). Następnie substancje te penetrują naskórek i przenikają do głębiej położonych tkanek. Poprawę przenikania i transport składników w głąb skóry można wspierać na różne sposoby. Przez skórę najłatwiej przenikają cząsteczki małe i niepolarne (o charakterze lipofilowym), o masie mniejszej niż 500 Da. Jedną z podstawowych funkcji skóry jest wytworzenie płaszcza ochronnego (lipidowego) chroniącego przed szkodliwym działaniem czynników środowiskowych, w tym zatrzymywaniu cząsteczek wody. Odmienny charakter wody, która jest substancją polarną (ma budowę biegunową – gdzie w cząsteczce możemy wyróżnić dwie odmiennie naładowane części – na jednym końcu ładunek ujemny, a na drugim dodatni) sprawia, że czysta woda bardzo słabo zwilża skórę. Dodatkowo pomiędzy cząsteczkami wody wytwarzają się siły napięcia powierzchniowego, które utrzymują cząsteczki wody razem (dzięki czemu ciecz zachowuje spójność i nawet jeśli napełnimy naczynie po brzegi, a następnie dodamy jeszcze kilka kropel to zanim się wyleje, woda tworzy zaokrąglony kształt nad krawędzią szklanki czy zlewki). Istnienie tych sił sprawia, że niektóre owady mogą swobodnie utrzymywać się na powierzchni wody, podobnie jak i niektóre przedmioty, których gęstość jest zdecydowanie większa od wody. Wysokie napięcie powierzchniowe wody sprawia, że słabo zwilża ona skórę i posiada słabe właściwości myjące. Jednak stosując środki, które to napięcie będą obniżać możemy sprawić, że woda będzie znacznie lepiej zwilżać skórę i posiadać lepsze właściwości myjące. Do jednych z najbardziej popularnych takich środków i powszechnie stosowanych w przemyśle kosmetycznym należy laurosian sodu (SLS - ang. *Sodium Lauryl Sulfate*), który obniża napięcia powierzchniowe, pieni się i odtłuszcza skórę.

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na granicy faz. Jest ono spowodowane inną sytuacją energetyczną cząsteczek wewnątrz fazy i w warstwie powierzchniowej. Siła wypadkowa działająca na cząsteczki położone na powierzchni jest skierowana w głąb cieczy i działa prostopadle do jej powierzchni - usiłuje zmniejszyć swobodną powierzchnię cieczy (Ryc. 1). Ciecz dąży zatem do zmniejszenia liczby cząsteczek na swojej powierzchni, a więc do osiągnięcia możliwie najmniejszej swobodnej powierzchni. Z tego powodu krople mają postać kulistą, gdyż powierzchnia kuli jest najmniejszą powierzchnią, jaką może objąć masę kropli.



Ryc. 1. Rozkład sił pomiędzy cząsteczkami cieczy. Pod powierzchnią cieczy siły wzajemnego oddziaływania kompensują - każda cząsteczka posiada wokół siebie inne cząsteczki oddziałujące na siebie nawzajem. W warstwie powierzchniowej cząsteczki przyciągane są wyłącznie ze strony cieczy – są wciągane w głąb cieczy dążąc do zmniejszenia swobodnej powierzchni cieczy. Istnienie tych sił powoduje, że formujące się krople wody przyjmują kształt kulisty – cząsteczki na granicy z powietrzem są wciągane do środka, tak aby kropla zajmowała jak najmniejszą objętość (a to gwarantuje kulisty kształt)

Utworzenie lub powiększenie powierzchni międzyfazowej wiąże się z nakładem pracy niezbędnej do pokonania przeciwnie działających sił powierzchniowych. Praca jaką należy wykonać przeciwko siłom międzycząsteczkowym, aby cząsteczki tworzące powierzchnię o polu jednostkowym przenieść na tę powierzchnię z wnętrza ciała określa się **napięciem powierzchniowym**. Miarą napięcia powierzchniowego (σ) cieczy jest stosunek wartości tej pracy (W) do przyrostu powierzchni cieczy (S):

$$\sigma = \frac{W}{S} \quad [\text{N/m}] \quad (1)$$

Wyrażając pracę w dżulach (J), a zmianę powierzchni w m^2 otrzymujemy jako jednostkę napięcia powierzchniowego: $\text{J} / \text{m}^2 = \text{N} \cdot \text{m} / \text{m}^2 = \text{N} / \text{m}$

Napięcie powierzchniowe możemy zatem zdefiniować jako pracę potrzebną do zmiany powierzchni cieczy o m^2 . Zależy ono od rodzaju cieczy, od sąsiadujących ze sobą faz, od temperatury czy obecności innych sybstancji. Przykładowo σ_{wody} względem powietrza wynosi $7,28 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$, a na granicy woda:beznen $3,50 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$.

Napięcie powierzchniowe cieczy maleje w miarę wzrostu temperatury, osiągając wartość zerową w temperaturze około 6°K niższej od temperatury krytycznej danej substancji. Zależność σ od T wyraża równanie Eotvosa:

$$\sigma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = K / T'_{\text{kr}} - T/ \quad (2)$$

gdzie:

M - masa molowa substancji

d - gęstość cieczy

σ - napięcie powierzchniowe cieczy

T - temperatura

T'_{kr} - temperatura niższa o około 6 K od temperatury krytycznej danej substancji

K - współczynnik proporcjonalności /tzw. współczynnik Eotvosa/, który dla cieczy nie ulegających asocjacji wynosi $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Na napięcie powierzchniowe cieczy może wpływać też obecność substancji rozpuszczonych. Jeżeli przykładowo w wodzie rozpuścimy substancje jonowe, jak np. sole (NaCl, MgSO₄, itd.) to na skutek pojawiania się jonów w roztworze, zwiększeniu ulegają oddziaływania międzycząsteczkowe – a tym samym siły napięcia powierzchniowego. Dlatego też tzw. *twarda woda* zawierające duże ilości rozpuszczonych soli ma bardzo słabe właściwości myjące. Z drugiej strony znane są substancje, które mogą obniżać te siły - jak np.: środki myjące, niektóre kwasy sulfonowe i ich sole, rozpuszczalniki organiczne, substancje humusowe.

Napięcie powierzchniowe jest właściwością cieczy wynikającą z asymetrii sił działających na cząsteczki warstwy powierzchniowej. Istnieje pewna klasa substancji, które mogą znacząco zmniejszać napięcie powierzchniowe nawet wtedy, gdy ich stężenie jest bardzo małe. Nazywamy je **substancjami powierzchniowo czynnymi** lub **surfaktantami** czy **tenzydami**, i szerzej o nich będzie w dalszej części.

Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego

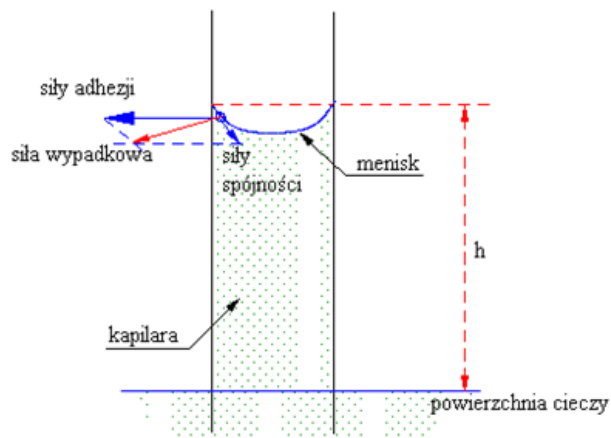
Napięcie powierzchniowe można mierzyć kilkoma sposobami np. metodą kapilarną (wzniesienia kapilarnego), stalagmometryczną, pęcherzykową czy tensjometryczną.

Metoda kapilarna polega na zanurzeniu w badanej cieczy szklanej kapilary otwartej z obu stron. W kapilarze poziom cieczy będzie podnosił się do góry do chwili, gdy ciężar słupa cieczy o wysokości (h) zostanie zrównoważony siłą napięcia powierzchniowego (σ) o obwodzie ($2 \Pi r$). Aby określić napięcie powierzchniowe (cieczy o danej gęstości d) należy dokonać pomiaru różnicy wysokości poziomu cieczy w rurce kapilarnej (o promieniu r) i w naczyniu.

$$\sigma = \frac{h r d g}{2} \quad (3)$$

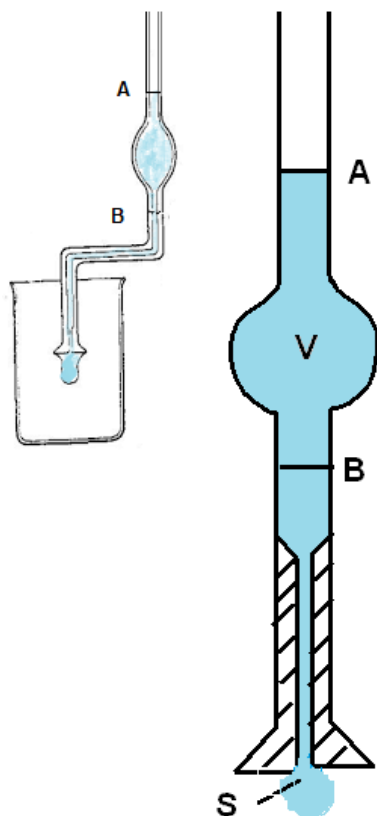
W przypadku cieczy zwilżającej ścianki naczynia (ryc. 2) napięcie powierzchniowe będzie powodowało, że ciśnienie wewnątrz kapilary będzie niższe niż na zewnątrz i menisk cieczy zostaje przesunięty na taką wysokość (h), aż różnica ciśnień zostanie zrównoważona ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy w kapilarze. Natomiast w przypadku cieczy, które nie zwilżają ścianek naczynia (np. rtęć) będziemy obserwować obniżenie poziomu cieczy w kapilarze w stosunku do poziomu cieczy w naczyniu. Do określenia napięcia powierzchniowego rejestruje się różnice wysokości poziomu cieczy w kapilarze i w naczyniu.

Metoda pęcherzykowa (metoda *maksymalnego ciśnienia baniek*) polega na wytwarzaniu pęcherzyków u wylotu rurki kapilarnej, zanurzonej w badanej cieczy.



W metodzie tej mierzy się nadwyżkę ciśnienia (p) w kapilarze w stosunku do ciśnienia otoczenia, w chwili odrywania się pęcherzyka.

$$\sigma = \frac{r p}{2} \quad (4)$$



Metoda *stalagmometryczna* polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy ciężarem kropli, która tworzy się w czasie powolnego wyciekania cieczy z rurki kapilarnej, a napięciem powierzchniowym tej cieczy. Przyrząd służący do pomiaru napięcia powierzchniowego tą metodą nosi nazwę stalagmometru (ryc. 3). Jest to szklana rurka wydęta w swej środkowej części w bańkę o pojemności kilku centymetrów sześciennych i zeszlifowana płasko na końcu kapilarnego przewężenia.

Jeżeli ciecz wpływa przez otwór S, to tworzy kroplę, która urywa się wówczas, gdy ciężar jej przewyżczy napięcie powierzchniowe. W praktyce określa się ile kropli (n) danej cieczy wyciekło z ściśle określonej objętości i na tej podstawie określa się masę jednej kropli i wylicza napięcie powierzchniowe. Bardzo często korzysta się także z pomiarów względnych, przyjmując jako punkt odniesienia wodę, której napięcie powierzchniowe zostało dokładnie zmierzone w dość szerokim zakresie temperatur. Przyjmując wprost proporcjonalną zależność pomiędzy napięciem powierzchniowym (σ), a ciężarem kropli (Q) będziemy mieli dla dwóch różnych cieczy następującą zależność:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (5)$$

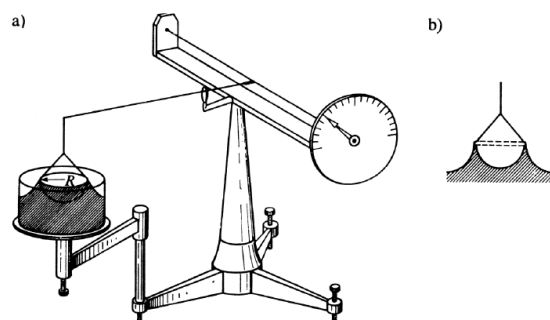
Wynika z niej, że stosunek napięć powierzchniowych wody i porównywanej z nią cieczy jest równy stosunkowi ciężarów ich kropli. Jeżeli objętość między poziomami A i B zbiorniczka oznaczamy przez V , gęstość jednej cieczy przez d_1 , a drugiej przez d_2 , ilości kropli tych cieczy wyciekających w czasie wypływu objętości V przez n_1 i n_2 , a przyspieszenie ziemskie przez g , to z równania:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{V d_1 g}{n_1} / \frac{V d_2 g}{n_2} \quad (11)$$

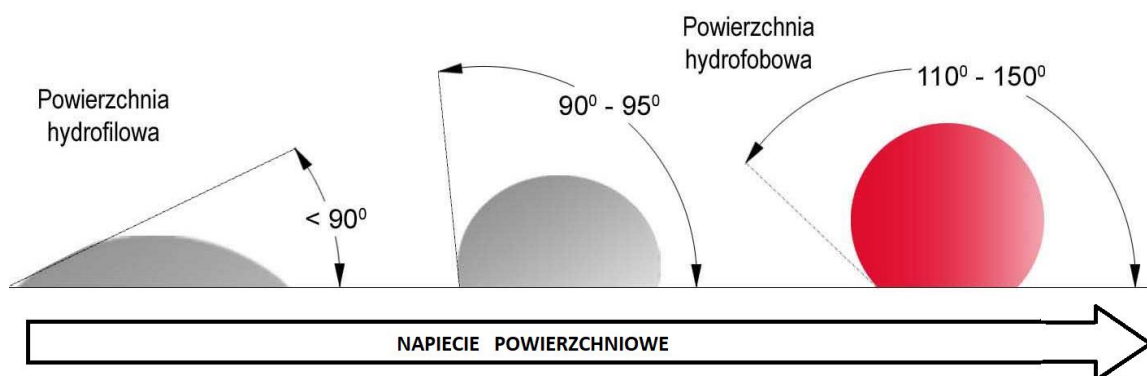
otrzymamy po uproszczeniu wyrażenie: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1}$ (12),

z którego obliczymy napięcie powierzchniowe jednej cieczy, jeżeli znamy napięcie powierzchniowe drugiej oraz pozostałe parametry.

Metoda *tensjometryczna* polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania pierścienia lub ramki od powierzchni cieczy lub też jej zanurzenia. Wymagają one



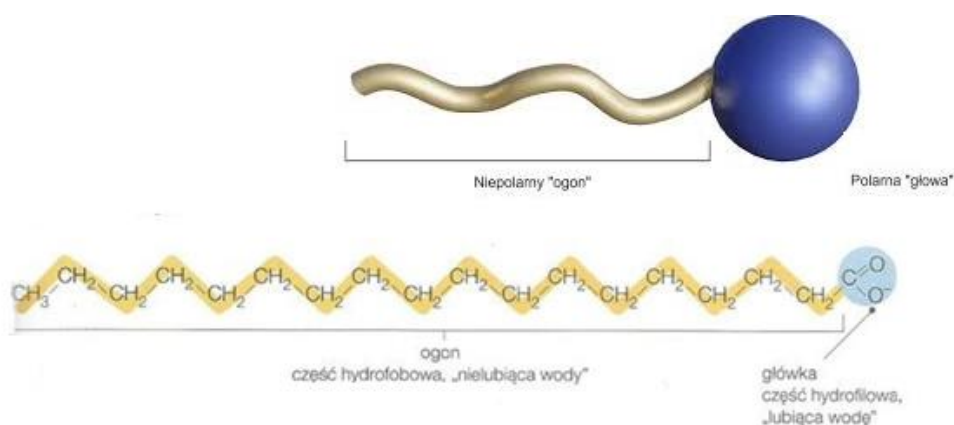
użycia precyzyjnych układów pomiarowych, które dokonują pomiaru użytej siły (ryc. 4) bądź wykorzystują czułe układy optyczne rejestrują deformację kropeł pod wpływem sił grawitacyjnych (ryc. 5). Analiza kształtu kropli i kąta zwilżania (kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego) dzięki skomputeryzowanemu systemowi obróbki obrazu pozwala na wyznaczenie napięcia powierzchniowego.



Ryc. 5. Kształt kropli na zwilżanej powierzchni zależy od napięcia powierzchniowego – im ono jest wyższe tym kropla jest bardziej okrągła, a powierzchnia zajmowana przez kroplę mniejsza.

Związki powierzchniowo czynne (tenzydy, surfaktanty)

Roztwory bardzo często mają niższe napięcie powierzchniowe od czystego rozpuszczalnika (wody). Wiele związków rozpuszczających się w wodzie (np. mydła, wyższe kwasy tłuszczowe, alkohole, estry, sole kwasów sulfonowych, sole amin) gromadząc się przy powierzchni powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego. Przyczynia się do także do lepszego zwilżania powierzchni przez wodę, bowiem cząsteczki stają się mniej kuliste. Substancje o niskim napięciu powierzchniowym, jak np. eter nie tworzą kropeł na szkłe i dobrze zwilżają powierzchnie, a w przypadku wody możemy zaobserwować, że na hydrofobowej powierzchni kropla wody może się po niej przetoczyć i wcale jej nie zwilżyć. Dlatego dodatek substancji, która obniży napięcie powierzchniowe wody ułatwi zwilżenie powierzchni tkaniny czy innego materiału hydrofobowego (np. skóry ludzkiej). Substancje zdolne do obniżania napięcia powierzchniowego określa się jako *powierzchniowo czynne (tenzydy, surfaktanty)* i wykazują swoje działanie nawet gdy ich stężenie jest bardzo małe. Związki te mają amfifilową (biegunową) budowę (ryc. 6) - zawierają w swojej cząsteczce zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne – lipofilowe (hydrofobowe). Grupy hydrofilowe (np.: $-\text{COONa}$, $-\text{OSO}_3\text{K}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) posiadają powinowactwo do wody, natomiast grupy hydrofobowe (np. reszty węglowodorów alifatycznych) "unikają" wody. Dodane do wody cząsteczki tenzydu absorbują się na powierzchni granicznej (woda-powietrze lub woda-druga ciecz) w ten sposób, że hydrofilowa grupa zwraca się do wody, podczas gdy część hydrofobowa w kierunku od wody.



Ryc. 6. Ogólna budowa cząsteczki surfaktantu i rozpisany wzór strukturalny jonu stearynianowego tworzącego taką cząsteczkę

Zjawisko amfifilowości jest bardzo ważne biologicznie i technologicznie. W biologii, dzięki temu zjawisku lipidy tworzą błony komórkowe, a także możliwa jest emulgacja tłuszczu w jelicie przy pomocy naturalnych surfaktantów jakimi są kwasy żółciowe. W technologii kosmetycznej – amfifile wykorzystuje się do wytwarzania emulsji. Właściwości amfifilowe wykazują także mydła.

Ze względu na rodzaj fragmentu hydrofilowego surfaktanty podzielono na :

- 1) kationowe, np. czwartorzędowe sole amoniowe
- 2) anionowe, np. siarczan dodecylosodowy $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (SDS)
- 3) o charakterze jonów obojnych (ang. *zwitterionic surfactants*)
- 4) niejonowe, np. alkohole posiadające łańcuch polioksoetylenowy, $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$

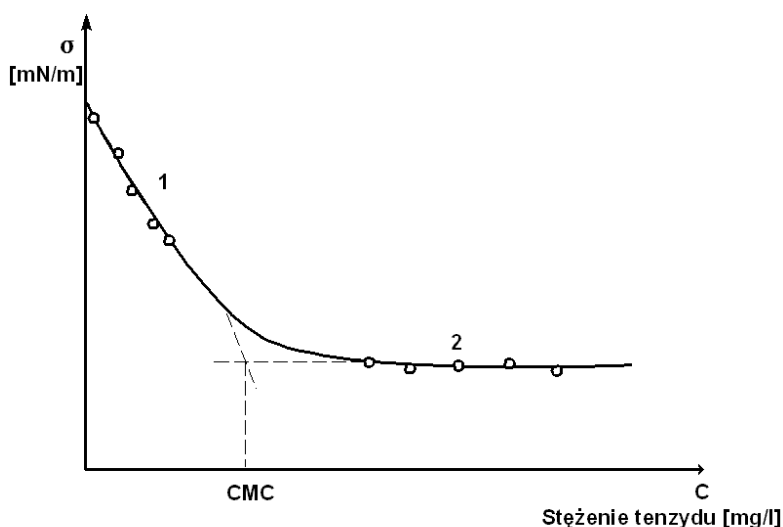
W tenzydach kationowych część aktywna powierzchniowo jest kationem. Typowymi ich przedstawicielami są czwarto-rzędowe zasady amoniowe zwane również mydlami inwertowanymi (grupa $-NR_3^+$ w bromku dodecylotrimetyloamoniowym, $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$).

Do tenzydów anionowych zaliczamy np. wyższe kwasy tłuszczowe i ich sole sodowe (mydła), siarczany i sulfoniany alkilowe. W tych związkach część powierzchniowo czynna stanowi ujemnie naładowana grupa hydrofilowa (aniony: $-COO^-$, $>SO_4^-$, $-SO_3^-$). Do tej grupy związków należą: mydła, siarczany alkilowe, niektóre sulfoniany alkilowe i alkilo-arylosulfonowe oraz saponiny, jak np.: oleinian sodowy ($C_{18}H_{33}O_2Na$), 1-dodecylosiarczan sodowy ($C_{12}H_{25}NaSO_4$), 1-oktanosulfonian sodowy ($C_8H_{17}SO_3Na$).

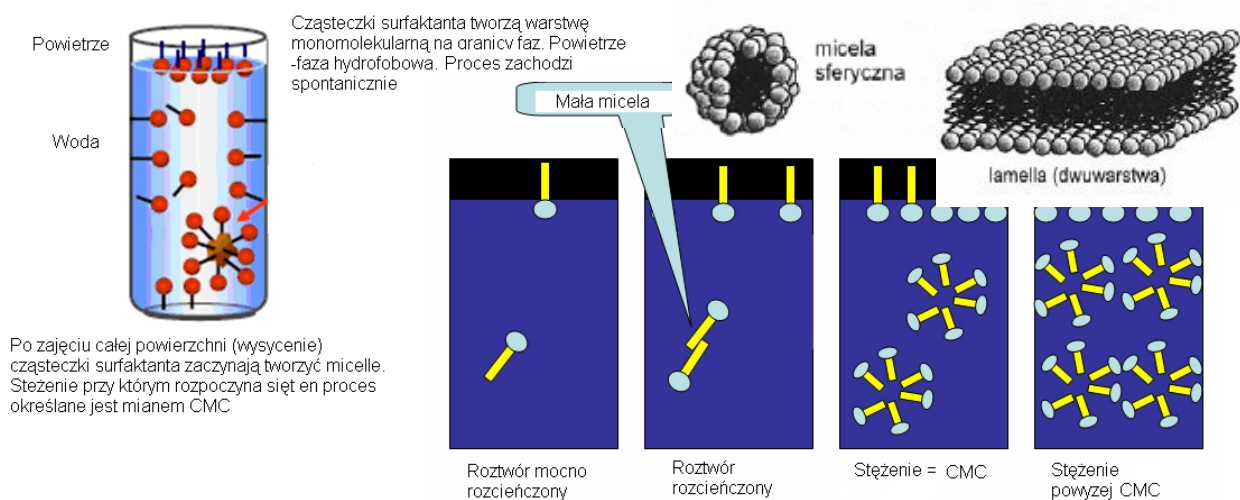
Do tenzydów amfoterycznych należą anionowo i kationowo czynne lecytyny i białka, natomiast do niejonowych: alkohole, estry, związki addycyjne węglowodorów z tlenkiem etylenu (np. dodecyl+tlenek etylenu (w stosunku 1:23)), pluroniki (polimery kondensacyjne glikoli polipropylenowych z glikolami polioksyetylenowymi) oraz produkty estryfikacji alkoholi wielowodorotlenowych z kwasami tłuszczowymi (Spany, Tweeny). Emulgatory niejonowe, w przeciwieństwie do jonowych, nie wykazują wrażliwości na dodatki w postaci elektrolitów i na zmiany pH w dość szerokim zakresie, a z względu na niską toksyczność mamy z nimi często do czynienia w farmacji i kosmetologii. Bardzo często wykorzystuje się

je do produkcji maści i kremów kosmetycznych lub jako solubilizatory do otrzymywania wodnych roztworów witamin A i D.

Surfaktanty zachowują się w specyficzny sposób w roztworze wodnym. Ugrupowanie o charakterze polarnym jest silnie solwatowane przez cząsteczki wody, natomiast reszta hydrofobowa nie wykazuje takiego powinowactwa. Odmienny charakter oddziaływań dwóch fragmentów cząsteczki z wodą prowadzi do tworzenia różnego typu uporządkowanych struktur. Jedną z nich jest monomolekularna warstwa na swobodnej powierzchni wody – część hydrofilowa skierowana jest do wnętrza fazy wodnej, natomiast hydrofobowa – w kierunku odwrotnym – jeśli nie ma substancji o charakterze liofilowym – to lipofilowe końce surfaktantu orientują się w kierunku fazy gazowej (powietrza). Ich zagęszczenie na powierzchni sprawia że im większe jest ich stężenie (więcej takich cząsteczek w fazie powierzchniowej) – tym mocniej obniżają one napięcie powierzchniowe (Ryc. 7), jednak tylko do pewnej granicy stężeń. Powyżej pewnego stężenia ustala się poziom równowagi - napięcie powierzchniowe nie ulega dalszym zmianom. Stężenie tenzydu, powyżej którego mimo dalszego jego dodawania nie obserwujemy zmian w napięciu powierzchniowym cieczy, nosi nazwę **krytycznego stężenia micelnego** (CMC - *critical micelle concentration*). Przy tym stężeniu następuje całkowite pokrycie powierzchni cieczy cząstkami tenzydu, a dalszy jego dodatek powoduje jedynie tworzenie się skupisk (miceli – Ryc. 8) tego związku wewnątrz cieczy. Części hydrofobowe grupują się tworząc wewnętrzny rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Kształt miceli zależy od stężenia i rodzaju tenzydu oraz od obecności w roztworze innych substancji. Rozróżnia się dwa typy miceli: sferyczne („kuliste”) oraz lamelle (lub lamele) („dwuwarstwowe” - laminarne), choć niektórzy autorzy sugerują istnienie także miceli elipsoidalnych, czy cylindrycznych. Micele sferyczne składają się przeciętnie z 30–100 molekuł i mają średnicę kilku nanometrów. Średnia liczba cząsteczek tworzących micelę nazywana jest liczbą agregacji miceli.



Ryc. 7. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia tenzydu – wyznaczanie krytycznego stężenia micelnego (CMC)



Ryc. 8. Powstawanie warstwy monomolekularnej i miceli. Przykładowe micelle tworzone przez substancje powierzchniowo czynne.

Tworzenie miceli odgrywa też ważną rolę w procesie usuwania brudu, przez środki kosmetyczne zawierające substancje powierzchniowo czynne. Związki powierzchniowo czynne tworzą otoczkę wokół kropelki oleju (smaru) w wyniku oddziaływania części hydrofobowej (węglowodorowej) z niepolarnym łańcuchem anionu kwasu tłuszczowego. Drugi koniec tenzydu zawierający część hydrofilową (polarną) orientuje się w kierunku do wody, powodując tym samym rozdzielanie cząsteczek tłuszczu. Na powierzchni gromadzony jest ładunek jednoimienny, który zapobiega zlewaniu się kropelek oleju (powstaje mocno rozdrobniona zawiesina). Powstaje emulsja oleju w wodzie, w której utworzone micelle tenzydu zamykają w środku cząsteczki usuwanego (hydrofobowego) brudu.

Powyżej CMC zespół cząsteczek miceli jest formą termodynamicznie trwałą, powstającą w stanie równowagi z pojedynczymi cząsteczkami. Przy rozcieńczaniu micelle ulegają ponownemu rozpadowi. Zmiana właściwości fizycznych roztworu powyżej CMC umożliwia pomiar tej wielkości przy pomocy szeregu różnych metod, jak np. pomiar napięcia powierzchniowego, lepkości, przewodnictwa elektrycznego, współczynnika załamania światła, natężenia światła rozproszonego lub absorbancji. Przykładowy zestaw otrzymanych wartości CMC dla jednego z tenzydów przedstawia tabela 1.

Wartości CMC uzyskane przez pomiar napięcia powierzchniowego są nieco mniejsze od wartości CMC uzyskanych innymi metodami. Jest to związane z faktem, że stężenie tenzydu w pobliżu powierzchni granicznej jest większe niż we wnętrzu cieczy; powstawanie miceli rozpoczyna się więc w warstwie powierzchniowej wcześniej niż w warstwach głębszych.

Tabela 1. Krytyczne stężenie powstawania miceli dla 1-dodekanosulfonianu sodowego zmierzone różnymi metodami

Zjawisko stanowiące podstawę metody	CMC (mmol/dm ³)
Przewodnictwo właściwe	8,15..... 8,6
Przewodnictwo równoważnikowe	7,8 8,3
Rozpraszanie światła	8,0 8,2
Solubilizacja oranżu OT	8,1 8,3
Napięcie powierzchniowe	7,0 8,1

Krytyczne stężenie micelarne większości związków powierzchniowo czynnych tylko w nieznacznym stopniu zależy od temperatury. Ze wzrostem temperatury, CMC związków niejonowych maleje i odpowiednio wzrasta liczba agregacji, natomiast CMC związków jonowych wzrasta wraz z temperaturą (tabele 2 i 3).

Tabela 2. Liczba agregacji (z) i krytyczne stężenie (CMC) powstawania miceli homologicznych związków addycyjnych politlenku etylenu z 6 grupami etoksy jako funkcja temperatury.

Związek	Temp. (°C)	z	CMC × 10 ⁻³ (mol/dm ³)
Oktyl + tlenek etylenu	18	30	4,45
	30	41	3,50
	40	51	2,85
Decyl + tlenek etylenu	25	73	0,380
	35	260	0,279
	45	640	0,183

Tabela 3. Zależność krytycznego stężenia micelnego jonowych związków powierzchniowo czynnych od temperatury

Związek	Temp. (°C)	CMC × 10 ⁻³ (mol/dm ³)
1-Dodecylosiarczan sodowy	20	9,5
	30	10,0
	60	10,2
	90	11,3
Pelargonian sodowy	20	160
	40	159
	60	173
	90	190
Oleinian sodowy	25	1,09
	40	1,64
	60	1,98
	90	3,46

Wartości poszczególnych CMC zależne są od budowy związku, zwłaszcza jego HLB (ang. *hydrophilic-lipophilic balance* - równowaga hydrofilowo-lipofilowa), co jest parametrem określającym w jakim stopniu związek jest hydrofilowy/lipofilowy. Można to wyrazić jako wypadkową powierzchni hydrofilowej "głowy" do długości hydrofobowego "ogona". Wartość HLB wyznacza się wyliczając wartości cech hydrofilowych/lipofilowych dla różnych regionów cząsteczki. W skali Griffina (0-20) wartość HLB równa 0 odpowiada cząsteczce całkowicie hydrofobowej, a 20 cząsteczce zbudowanej w całości z części hydrofilowych. Wartości HLB dla surfaktantów dodawanych do wody są stosunkowo wysokie i wynoszą: dla detergentów 13-18, a dla solubilizatorów 16-18.

Trzeba jednak pamiętać, że w przemyśle kosmetycznym wykorzystuje się emulsje (krem, mleczko kosmetyczne) składające się z fazy wodnej i fazy olejowej – czyli z dwóch części, które nie mieszają się ze sobą. Ich wymieszanie doprowadzałoby do uzyskania nietrwałego układu, który by się rozwarstwiał. Dodanie emulgatora (tenzydu) powoduje, że jest możliwość uzyskania trwałej emulsji, która nie będzie ulegała rozwarstwieniu. Dlatego konieczne jest zastosowanie substancji, która będzie zawierała cząsteczki zawierające zarówno część lipofilową jak i hydrofilową. W przypadku gdy fazą zewnętrzną (rozpraszającą) emulsji jest woda stosuje się emulgatory o HLB wynoszącym 10-15, a w przypadku gdy fazą zewnętrzną olej, to w zakresie 4-8. W tabeli 4 poniżej zestawiono niektóre używane emulgatory wraz z ich wartością HLB.

Dobór emulgatora wg HLB

Emulgator	HLB
Sorbitan Trioleate	1,8
Glyceryl Oleate	3,0
Sorbitan Sesquioleate	3,7
Glyceryl (mono)stearate	3,8
Sorbitan Monooleate	4,3
Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	5,0
Polyglyceryl-4 Isostearate	5,0
Lecithin	9,7
Glyceryl Stearate + PEG-100 Stearate	11,0
Glyceryl Stearate Citrate	12,0
Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	12,0
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	13,0
Ceteareth-20	15,5
Polysorbate 20	16,7
PEG-100 Stearate	18,8

Ćwiczenie 16a - Wykonanie:

1. Do 1l wody destylowanej dodać 0,5 cm³ 1M NaOH. Następnie przygotować roztwory laurylosiarczanu sodu (SLS) używając uprzednio zalkalizowanej wody. Z 1% podstawowego roztworu SLS przygotować roztwory o następujących stężeniach: 0,025, 0,05, 0,075, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 i 0,5%.
2. Wyznaczyć metodą stalagmometryczną napięcie powierzchniowe przygotowanych roztworów. Wyniki pomiarów wpisać do tabeli.

Stalagmometry należy napełniać od dołu, tak aby nie zapowietrzyć kapilary. W tym celu należy podstawić zlewkę z badanym roztworem pod wylot kapilary stalagmometru i za pomocą gruszki/strzykawki zasysać roztwory do „banieczki” stalagmometru.

Stężenie SLS %	liczba kropeł w pomiarze 1	liczba kropeł w pomiarze 2	średnia liczba kropeł
0 (woda)			
0,025			
0,05			
0,075			
0,1			
0,15			
0,2			
0,3			
0,4			
0,5			
1,0			

3. Po napełnieniu stalagmometru do górnej kreski (powyżej zbiorniczka) zliczamy ilość kropeł przypadającą na objętość stalagmometru. W tym, celu można wykorzystać automatyczny licznik kropeł. Końcówkę stalagmometru należy tak ustawić, aby krople spadały w obszarze detekcji czujnika (każda rejestrowana kropla jest sygnalizowana zapalaniem się diody na obudowie czujnika - a podłączony interfejs/analizator pozwala na rejestrację liczby kropelek przypadających na mierzoną objętość - klawisz START/STOP znajduje się na interfejsie).

Opracowanie wyników

1. Obliczyć napięcie powierzchniowe badanych roztworów, przyjmując gęstość wody równą gęstości przygotowanych roztworów. Wyniki wpisać do tabeli

Stęż. DOC	0,025 %	0,05 %	0,075 %	0,1 %	0,15 %	0,2 %	0,3 %	0,4 %	0,5 %	1,0 %
σ (mN /m)										

Korzystając z wzoru: $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1}$, i przyjmując że gęstość roztworów jest identyczna

($d_1 = d_2$) uzyskujemy: $\sigma_1 = \frac{\sigma_2 n_2}{n_1}$. Do obliczenia napięcia powierzchniowego

dezoksycholanu sodu musimy znać ilość kropeł wody i badanego roztworu. Za napięcie powierzchniowe wody podstawić 73 mN/m.

2. Sporządzić wykres zależności napięcia powierzchniowego od stężenia DOC: $\sigma = f(C)$
3. Obliczyć (metodą najmniejszych kwadratów) współczynniki a i b równań prostych opisujących zależność napięcia powierzchniowego od stężenia DOC w zakresie małych stężeń (równanie prostej 1) i większych stężeń DOC (równanie prostej 2). Przy obliczeniu współczynników można posłużyć się wzorem:

$$a = \frac{\Sigma x \Sigma y - n \Sigma x \times y}{(\Sigma x)^2 - n \Sigma x^2} \quad (28)$$

$$b = \frac{1}{n} (\Sigma y - a \Sigma x) \quad (29)$$

gdzie n liczba pomiarów

Dla ułatwienia obliczeń można posłużyć się tabelami pomocniczymi

Tabela pomocnicza dla mniejszych stężeń DOC (poniżej 0,2 %)

n	x (% DOC)	y (σ)	$x^2 \times 10^{-4}$	xy
Σ				

Tabela pomocnicza dla większych stężeń DOC ($\geq 0,2\%$)

n	x (% DOC)	y (σ)	$x^2 \times 10^{-4}$	xy
Σ				

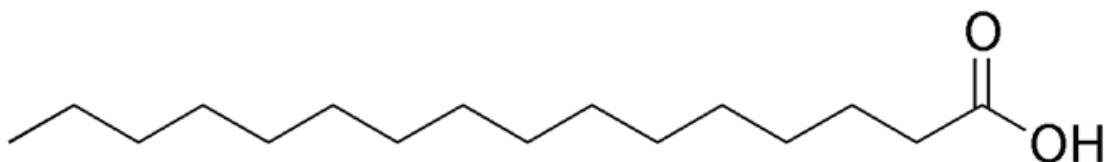
4. Po obliczeniu współczynników a i b podać równanie prostej
5. Znaleźć punkt przecięcia obu prostych odpowiadający takiemu stężeniu tenzydu przy którym napięcie powierzchniowe dla obu zakresów stężeń DOC są sobie równe. Jeżeli równanie prostej 1 ma postać: $y = a_1x + b_1$
równanie prostej 2 postać: $y = a_2x + b_2$

to obie proste przecinają się w punkcie odpowiadającym krytycznemu stężeniu micelarnemu (CMC), który obliczymy z równania:

$$CMC = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (30)$$

Ćwiczenie 16 b. Określanie wielkości cząsteczki lipidu poprzez pomiar powierzchni warstwy monomolekularnej.

Przykładem substancji o charakterze amfifilowym jest kwas palmitynowy $\text{H}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ (ryc. 9), którego cząsteczka zbudowana jest z długiego łańcucha węglowodorowego $\text{H}(\text{CH}_2)_{15}$ o charakterze hydrofobowym oraz z hydrofilowej grupy karboksylowej.



Ryc. 9. Wzór kwasu palmitynowego

Aby otrzymać monomolekularną warstwę kwasu palmitynowego $\text{H}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ rozpuszczamy go w lotnym rozpuszczalniku (np. benzen, chloroform), a następnie kroplę roztworu nanosimy na wodę. Roztwór rozplywa się równomiernie po powierzchni, a po wyparowaniu lub rozpuszczeniu się rozpuszczalnika pozostaje monomolekularna błonka powierzchniowa. Cząsteczki kwasu stearynowego, znajdujące się na granicy faz woda - powietrze ustawiają się grupami polarnymi (COOH) w wodzie, a łańcuch węglowodorowy „sterczy” w powietrzu.

Zjawisko tworzenia się warstwy monomolekularnej może być wykorzystane do wyznaczania rozmiarów cząsteczek. W ćwiczeniu wyznaczać będziemy rozmiary cząsteczki kwasu palmitynowego: długość łańcucha, pole przekroju poprzecznego i średnicę przekroju.

W tym celu sporządzamy roztwór kwasu palmitynowego w chloroformie. Aby obserwacja warstwy monomolekularnej była łatwiejsza powierzchnię wody posypujemy talkiem. Cząsteczki talku nie są zwilżane przez wodę i pływają po jej powierzchni. Jeżeli kroplę roztworu kwasu palmitynowego upuścimy na powierzchnię wody posypanej talkiem, to chloroform odparowuje, zaś cząsteczki kwasu palmitynowego rozprzestrzeniają się po powierzchni wody, odsuwając przed sobą talk. Po pewnym czasie utworzy się kolistą, monomolekularną warstwę kwasu palmitynowego. Mierzmy średnicę takiej warstwy (D) i wyliczamy pole powierzchni (S) zajmowanej przez warstwę. Znając stężenie roztworu (c) oraz objętość kropli (V) roztworu naniesionej na powierzchnię wody, możemy obliczyć liczbę n cząsteczek tworzących warstwę monomolekularną wg wzoru:

$$n = \frac{cN_A V}{M} \quad [31]$$

gdzie: N_A - liczba Avogadra ($= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); $M = 254 \text{ g}$ - masa molowa kwasu palmitynowego.

Powierzchnia $S = \frac{\pi \cdot D_{sr}^2}{4}$ zajmowana przez warstwę monomolekularną,

$$S = n \cdot s_0 \quad [32]$$

gdzie: s_0 - średnie pole przekroju poprzecznego cząsteczki. Z [31] i [32] wynika, że

$$s_0 = \frac{\pi \cdot D_{sr}^2 \cdot M}{4c \cdot N_A \cdot V} \quad [33]$$

Przyjmując, że cząsteczka w przekroju ma kształt koła, możemy obliczyć średnicę (d) cząsteczki:

$$d = \sqrt{\frac{s_0}{\pi}} \quad [34]$$

Długość (L) cząsteczki kwasu stearynowego w jej pionowym ustawieniu jest równa grubości warstwy monomolekularnej. Grubość warstwy otrzymujemy dzieląc objętość (V_k) warstwy przez powierzchnię (S) warstwy.

$$L = \frac{V_k}{S} \quad [35]$$

Objętość warstwy równa się objętości kwasu stearynowego zawartego w kropli roztworu puszczonej na wodę i wynosi:

$$V_k = \frac{c \cdot V}{\rho} \quad [36]$$

gdzie: $\rho = 0,84 \text{ g/cm}^3$ - gęstość kwasu palmitynowego. Po podstawieniu [36] do [35] otrzymujemy wzór, z którego wyliczamy długość (L) cząsteczki:

$$L = \frac{c \cdot V}{S \cdot \rho} \quad [37]$$

Wykonanie ćwiczenia:

- 1) Przygotować zestaw pomiarowy jak na rycinie 10 (poniżej):



Ryc. 10. Zestaw do pomiaru wielkości cząsteczek tworzących warstwę monomolekularną

- 2) Napełnić płytkę Petriego wodą destylowaną. Przesuwając bibułę po powierzchni wody zdjąć wszelkie ewentualne zanieczyszczenia.
- 3) Posypać powierzchnię wody równą, cienką warstwą talku, tak aby równomiernie pokrył on całą powierzchnię. Można zamieszać bagietką lub wykonując delikatne koliste ruchy rozprowadzić go równomiernie po całej powierzchni.
- 4) Przygotować roztwór kwasu palmitynowego o stężeniu $1,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. W tym celu rozpuścić 1,5 mg kwasu palmitynowego (przygotowana naważka) w 1 ml chloroformu.
- 5) Na powierzchnię wody z talkiem nanieść (w różnych miejscach) pipetą automatyczną (ustawioną na pojemność 100-200 μl) co najmniej 7 kropli roztworu kwasu palmitynowego w chloroformie ($C = 1,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$). Możemy założyć, że objętość 1 kropli wynosi ok. 20 μl . Chloroform powoduje odsuwanie cząsteczek talku od siebie, dlatego też po dodaniu kropli na powierzchni wody powinny być wyraźnie widoczne krople dodanego rozpuszczalnika.

- 6) Odczekać kilka minut, aby rozpuszczalnik odparował. Następnie sfotografować płytkę trzymając aparat bezpośrednio nad nią. Obok fotografowanego obszaru powinien znajdować się papier milimetrowy, aby na uzyskanym zdjęciu móc zaznaczyć okrąg, o średnicy 1 cm (w zależności od odległości od fotografowanego obiektu możemy uzyskać obiekty o różnej wielkości – okrąg o średnicy 1 cm będzie naszym punktem odniesienia).
- 7) Wybrać 3-4 różne powierzchnie, które są zbliżone kształtem do powierzchni kolistej i zmierzyć średnicę powstałych warstw monomolekularnych.

Średnicę powstałych monowarstw mierzymy stawiając szalkę Petriego na podkładkę z podziałką milimetrową (Ryc. 14). Zapisać wyniki poszczególnych pomiarów, a następnie obliczyć średnią wartość średnicy (D_{sr}).

- 8) Uzyskane zdjęcia przenieść do komputera i przy użyciu programu Motic Images Plus 2.0 obrysować warstwy monomolekularne i wyznaczyć ich powierzchnie* (-> patrz obsługa programu Motic Images Plus 2.0). Porównać to z wynikiem uzyskanym dla powierzchni okręgu o średnicy 1 cm ($\sim 0,785 \text{ cm}^2$). W przypadku uzyskania bardzo różniących się wartości wyliczyć współczynnik korekcji i wykorzystać go przy wyliczaniu powierzchni warstwy zajmowanej przez kwas palmitynowy.

*) Powierzchnie (S) zajmowaną przez monowarstwę można też wyznaczyć korzystając z zależności: $S = \frac{\pi \cdot D_{sr}^2}{4}$,

jeżeli została określona średnica okręgu utworzonego przez badaną substancję.

- 9) Wyliczyć liczbę cząsteczek (n), które tworzą monowarstwę i na tej podstawie określić średnie pole przekroju poprzecznego (S_0):

$$n = \frac{c N_A V}{M}$$

gdzie: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

$M = 254 \text{ g/mol}$

$C = 1,5 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

$V = 0,02 \text{ cm}^3$

$S = n \cdot S_0$ gdzie powierzchnia S to wartość wyznaczona w p. pkt. 8

- 10) Wyliczyć średnią długość (L) cząsteczki oraz średnią średnicę (d) cząsteczki kwasu palmitynowego:

$$L = \frac{c \cdot V}{S \cdot \rho}$$

$$d = \sqrt{\frac{S_0}{\pi}}$$

gdzie: $\rho = 0,84 \text{ g/cm}^3$

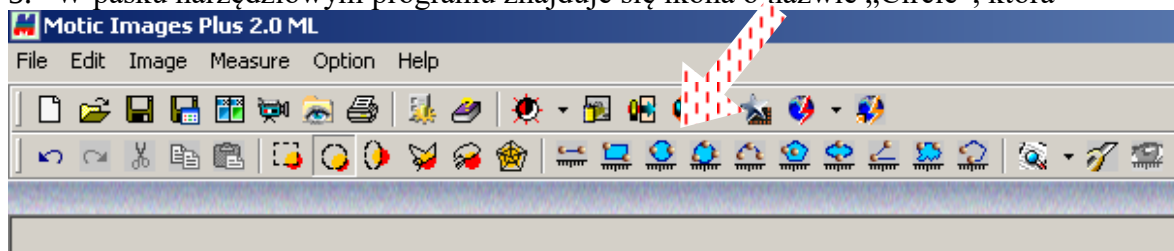
- 11) Całą procedurę powtarzamy dla oleju rzepakowego. Nie rozpuszczamy go jednak w benzenie, lecz wkraplamy bezpośrednio na warstwę wody. Wykonać analogiczne obliczenia aby wyznaczyć długość cząsteczki oleju rzepakowego (L).

Gęstość oleju rzepakowego: $\rho = 0,90 \text{ g/cm}^3$. Ponieważ olej rzepakowy nie jest roztworem rozcieńczonym (nie rozcieńczamy go w żaden sposób), jego stężenie wyrażone w g/cm^3 , będzie równe gęstości (Kwas palmitynowy był rozcieńczany dlatego tam podane jest zarówno jego stężenie, jak i gęstość).

Wśród kwasów tłuszczowych obecnych w oleju rzepakowym najwięcej jest kwasu oleinowego ($M=282,46 \text{ g/mol}$) i linolinowego ($M=280,45 \text{ g/mol}$). Dlatego w obliczeniach gdzie konieczne jest użycie masy molowej dla oleju możemy przyjąć przybliżoną wartość: 281 g/mol

Obsługa programu Motic Images Plus 2.0

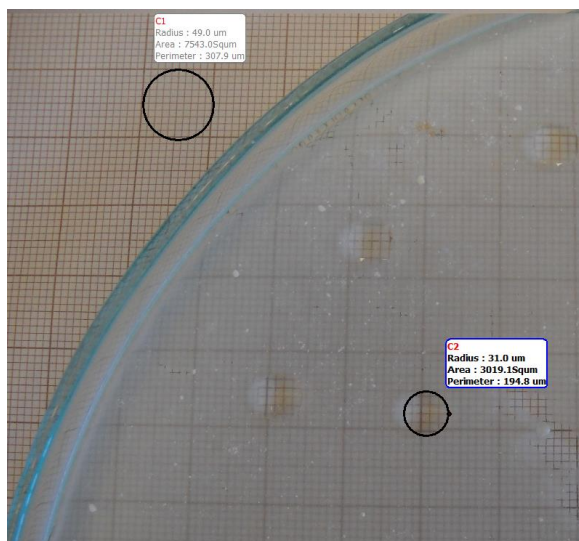
1. Zdjęcia z aparatu przenosimy na komputer, do wskazanego przez prowadzącego zajęcia folderu.
2. Uruchomić program Motic Images Plus 2.0
3. Z zakładki File wybieramy opcję „Open” (Ctrl+O) i otwieramy wybrane przez nas zdjęcie (proszę wskazać folder w którym są zgrane zdjęcia)
4. Klikając na polecenie „Image”, a następnie „Image Size” możemy ustawić wielkość obrabianego zdjęcia. Zalecana wielkość to: 1600 (width)/ 1200 (height) pikseli.
5. W pasku narzędziowym programu znajduje się ikona o nazwie „Circle”, która



umożliwia zmierzenie powierzchni zaznaczonego obszaru (w tym przypadku okręgu). Obrysowujemy interesujący nas obszar na zdjęciu (w miarę dokładnie)

Jednoczesne użycie klawiszy „Ctrl Z” pozwala odznaczyć zaznaczony obszar i ponowne obrysowanie interesującego nas obiektu)

6. Program automatycznie wyliczy nam powierzchnię zaznaczonego obszaru (μm^2).
7. Przełączamy na kolejne zdjęcie i czynność powtarzamy.
8. **Nie otwieramy jednorazowo dużej ilości zdjęć (2-3 max.).**



Przykład wykonanego zdjęcia w programie Motic Images Plus 2.0 z zaznaczonymi powierzchniami (obliczenia):

- koło o średnicy 1 cm (C1) wyliczone wartości w programie: $D = 98 \mu\text{m}$ ($r = 49 \mu\text{m}$); $S = 7543 \mu\text{m}^2$

- kropla badanej substancji (C2); wyliczone wartości w programie: $D = 62 \mu\text{m}$ ($r = 31 \mu\text{m}$); $S = 3019 \mu\text{m}^2$

Zatem:

$$\begin{array}{rcl} 7543 \mu\text{m}^2 & \text{----- (odpowiada dla)} & 0,785 \text{ cm}^2 \\ 3019 \mu\text{m}^2 & \text{-----} & x \quad (\text{wartość szukana}) \\ x = \frac{3019 \cdot 0,785}{7543} & & = 0,314 \text{ cm}^2 \end{array}$$

Podobną wartość uzyskamy, z wzoru: $S = \frac{\pi \cdot D_{sr}^2}{4}$

Jeżeli zmierzona średnica wynosiła $D = 0,63 \text{ cm}$, to po podstawieniu ($\Pi = 3,14$) do wzoru: $S = 0,312 \text{ cm}^2$

