

**KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE
I METODY JEGO WYZNACZANIA**

**CRITICAL MICELLAR CONCENTRATION
AND METHODS OF ITS DETERMINATION**

**Agnieszka Piotrowska-Kirschling, Joanna Drzeżdżon*,
Lech Chmurzyński, Dagmara Jacewicz**

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: joanna.drzezdzon@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Ogólna charakterystyka i klasyfikacja surfaktantów
2. Krytyczne stężenie micelarne
3. Czynniki wpływające na wartość krytycznego stężenia micelnego
4. Metody wyznaczania krytycznego stężenia micelnego

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Agnieszka Piotrowska-Kirschling jest studentką I roku studiów stacjonarnych II stopnia na kierunku Chemia, specjalność analityka i diagnostyka chemiczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Swoją pracę naukową wykonuje w Katedrze Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracowni Fizykochemii Związków Kompleksowych. Tematyka badawcza: synteza i badanie kinetyki reakcji substytucji polikarboksylationowych związków koordynacyjnych miedzi(II) z azotowymi heterocyklicznymi ligandami organicznymi w rozpuszczalnikach surfaktantowych metodą *stopped-flow*.



 <https://orcid.org/0000-0002-3293-0814>

Dr Joanna Drzeżdżon jest pracownikiem Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań fizykochemicznych polikarboksylationowych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych jako potencjalnych antyoksydantów. Jest współautorką ponad 30 publikacji naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej.



 <https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje 85 prace naukowe, z czego 70 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

Prof. dr hab. inż. Lech Chmurzyński ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera chemika (1978). Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (1986), a doktora habilitowanego nauk chemicznych na Wydziale Chemii UG (1994). W roku 2001 uzyskał tytuł profesora nauk chemicznych. Od 1978 roku związany jest z Wydziałem Matematyki, Fizyki i Chemii, a później (1992) Chemii UG. Od roku 2003 pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego, pełniąc funkcję kierownika Katedry Chemii Ogólnej i Nieorganicznej (od 2006). Jego zainteresowania badawcze skupiają się na problematyce chemii środowisk niewodnych, oddziaływań kwasowo-zasadowych, chemii związków kompleksowych oraz chemii bionieorganicznej – w tym biosensorów molekularnych i ich zastosowań do oznaczania reaktywnych form azotu oraz tlenku w materiale biologicznym. Opublikował około 300 oryginalnych i przeglądowych prac naukowych. Jest współautorem ponad 300 prezentacji konferencyjnych, w tym wykładów na zaproszenie. Wypromował 12 doktorów, a z Jego inspiracji cztery osoby habilitowały się.



 <https://orcid.org/0000-0003-2707-0255>

ABSTRACT

Surfactants are substances, which have surface activity in aqueous solutions [1–3]. By adsorbing on the surface (boundary of phase separation) of the system, they change the surfactant properties of the liquid. Surfactants consist of a hydrophobic part (non-polar, called “tail”) and a hydrophilic part (polar, called “head”) [1–3]. The overall structure of the surfactant molecule is shown in Figure 1. In aqueous solution after exceeding one critical micellar concentration of the CMC surfatant (Critical Micelle Concentration), the surfactant molecules aggregate to form micelles [1–5]. Knowledge of CMC values and the micelle formation in solution, it determines the properties of surfactants and their subsequent use in the chemical industry. Surfactants are used in the chemical industry, *inter alia*, for the production of many detergents, cosmetics, paints, dyes, agrochemicals, pharmaceuticals, food or oil [2, 3].

Keywords: surface active compounds, surfactants, critical micellar concentration, micelles

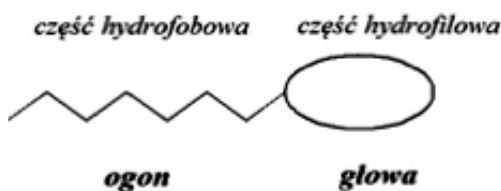
Słowa kluczowe: związki powierzchniowo czynne, surfaktanty, krytyczne stężenie micelarne, micide

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

BZA	–	1-fenylo-1,3-butadion
CMC	–	krytyczne stężenie micelarne
CMT	–	krytyczna temperatura micelarna
O/W	–	emulsja typu olej w wodzie
PGME	–	monoester glikolu propylenowego
SFE	–	swobodna energia powierzchniowa
ZPC	–	związki powierzchniowo czynne

WPROWADZENIE

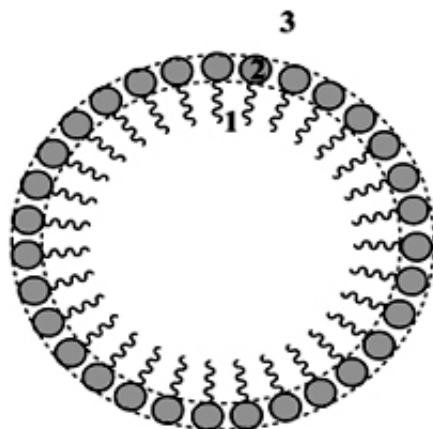
Surfaktantami lub związkami powierzchniowo czynnymi (ZPC) określamy substancje, które w roztworach wodnych wykazują aktywność powierzchniową [1–3]. Adsorbując się na powierzchni (granicy rozdziału faz) układu zmieniają właściwości powierzchniowo czynne cieczy, w której są rozpuszczone, w konsekwencji czego zmienia się jej swobodna energia powierzchniowa (SFE) (ang. *Surface Free Energy*) [1–3]. Surfaktanty są substancjami amfipatycznymi, które w swojej asymetrycznej budowie posiadają dwie części o skrajnie różnym powinowactwie do wody: część hydrofobową (niepolarną, zwaną „ogonem”) oraz część hydrofilową (polarną, zwaną „głową”) [1–3]. Ogólny schemat budowy cząsteczki surfaktantu przedstawiono poniżej na Rysunku 1.



Rysunek 1. Ogólny schemat budowy cząsteczki surfaktantu [1–3]

Figure 1. The general scheme of the structure of surfactant molecule [1–3]

Właściwości fizyczne wodnych roztworów surfaktantów określane są poprzez występujące w nich równowagi fazowe. Przy niskich stężeniach surfaktantu ich cząsteczki występują w postaci monomerycznej (monomerów). Zwiększenie jego stężenia prowadzi do wzrostu adsorpcji na granicy faz, następnie po przekroczeniu pewnego krytycznego stężenia micelarnego CMC (ang. *Critical Micelle Concentration*), cząsteczki surfaktantu ulegają agregacji tworząc micelle [1–5]. Dalszy wzrost stężenia surfaktantu na granicy faz może powodować zmiany kształtu miceli. Wyróżnia się kilka podstawowych form micelarnych: micelle kuliste, micelle niesferyczne np. cylindryczne i micelle usieciowane [2, 3]. Ogólną budowę miceli przedstawiono poniżej na Rysunku 2. Składa się ona z 3 obszarów: hydrofobowego rdzenia miceli, warstwy powierzchniowej (grupy polare) oraz obszaru fazy objętościowej (jony i rozpuszczalniki) [3].



Rysunek 2. Ogólna budowa miceli: hydrofobowy rdzeń (1), warstwa powierzchniowa (2) oraz obszar fazy objętościowej (3) [3]

Figure 2. The general micelle structure: hydrophobic core (1), surface layer (2) and volume phase area (3) [3]

W roztworze wodnym jonowych surfaktantów micelle sferyczne i cylindrycznej pozostają w równowadze dynamicznej z ich monomerami. Wielkość tworzących się asocjatów micelarnych można określić między innymi przy pomocy wartości średniej liczby agregacji m . Na wielkość micel występujących w roztworach surfaktantów ma wpływ wiele czynników, takich jak: budowa cząsteczki surfaktantu (długość łańcucha alkilowego, rodzaj głowy polarnej, rodzaj przeciwjonu), skład roztworu (stężenie surfaktantu, rodzaj i stężenie elektrolitów i nieelektrolitów), rodzaj rozpuszczalnika oraz warunki zewnętrzne (temperatura, ciśnienie).

Do właściwości wodnych roztworów surfaktantów na granicy faz, roztwór – ciało stałe między innymi zaliczamy: właściwości zwilżające, właściwości piorące, właściwości zmiękczone oraz adsorpcję surfaktantów [2, 3]. Ponadto ZPC wykazują właściwości biologiczne: aktywność biostatyczną (bakteriostatyczną, drożdżostatyczną, grzybobójczą, algostatyczną), aktywność biobójczą (bakteriobójczą, grzybobójczą, algobójczą) [2, 3], właściwości dermatologiczne i ochronne produktów przed drobnoustrojami np. ochrona kosmetyków czy drewna [3]. Dzięki tym właściwościom surfaktanty w szerokim zakresie znajdują zastosowanie w branży chemicznej np. w produkcji środków higieny osobistej i kosmetyków, w detergentach, farbach, barwnikach, agrochemikaliach, farmaceutykach, przetwórstwie żywności czy w przemyśle naftowym [2, 3]. W przetwórstwie żywności stosuje się między innymi naturalnie występujące ZPC np. lecytynę z żółtka jaja, polarne lipidy (monoglicerydy) jako emulgatory dla produktów spożywczych, syntetyczne surfaktanty np. estry sorbitanu, estry sacharozy w emulsjach spożywczych oraz estry np. monostearynian sorbitanu lub oksyetylenowany monooleinian sorbitanu jako środki przeciwprzywierające w margarynie stosowanej do smażenia [2]. W przemyśle naftowym surfaktanty znajdują zastosowanie do eksploatacji złóż ropy naftowej, wykorzystując procesy zwilżania poprzez zastosowanie surfaktantów [3]. Ropa znajdująca się

w porach i zagłębieniach skał roponośnych jest zastępowana przez ciecz, co spowodowane jest dobrym zwilżaniem skał za pomocą wodnych lub solankowych roztworów surfaktantów [3]. Efekt ten wynika z malejącej wartości napięcia międzyfazowego na granicy faz: ropa naftowa – woda lub ropa naftowa – solanka. Ponadto kationowe surfaktanty znajdują zastosowanie w drogownictwie przy wiązaniu asfaltu z kruszywem [3].

Znajomość właściwości fizykochemicznych surfaktantów, w tym wartości CMC, warunkuje ich zastosowanie w branży chemicznej. W dalszej części rozdziału zostaną omówione czynniki wpływające na wartość CMC oraz przykładowe metody wyznaczania CMC.

1. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I KLASYFIKACJA SURFAKTANTÓW

Część hydrofobową, lipofilową („ogon”) cząsteczki surfaktantu stanowią najczęściej alifatyczne łańcuchy węglowodorowe, łańcuchy fluorowęglowe, grupy polisiloksanowe, ugrupowania alkilonaftenowe czy wysokocząsteczkowe polimery tlenu propylenu [1–3]. Część hydrofilową, liofobową („głowa”) cząsteczki surfaktant wykazuje odmienne powinowactwo do wody w przeciwieństwie do części hydrofobowej. Obecność części polarnej nadaje cząsteczce surfaktantu zdolność do rozpuszczania się w wodzie i innych cieczach polarnych. Część hydrofilową zazwyczaj tworzą fragmenty o charakterze kwasowym np. grupa karboksylowa $-\text{COOH}$, grupa sulfonowa $-\text{SO}_3\text{H}$ lub zasadowym np. czwartorzędowa grupa amoniowa $[-\text{NR}_3]^+$ oraz inne grupy hydrofilowe, które nie tworzą soli np. grupa alkoholowa $-\text{OH}$, grupa tiolowa $-\text{SH}$ i grupa oksyetylenowa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ [1–3]. Grupa hydrofobowa często łączy się bezpośrednio z grupą hydrofilową, jednakże czasami łączą się ze sobą poprzez inną grupę pośrednią np. grupę estrową $-\text{COO}-$, amidową $-\text{CONH}-$, oksymetylenową $-\text{OCH}_2-$, acetylową $\text{CH}_3-\text{CO}-$ i wiele innych [3].

Klasyfikacji surfaktantów można dokonać na wiele sposobów biorąc pod uwagę takie kryteria, jak: właściwości części polarnej cząsteczki, budowę chemiczną cząsteczki, liczbę elementów strukturalnych cząsteczki, zachowanie się cząsteczek w roztworze wodnym, źródło surowców, oddziaływanie na środowisko czy właściwości użytkowe. Najbardziej powszechne kryterium klasyfikacji surfaktantów uwzględnia właściwości części polarnej cząsteczki. Cecha ta pozwala podzielić surfaktanty na następujące związki: jonowe (anionowe, kationowe, amfoteryczne) i niejonowe. W tabeli 1 zestawiono porównanie surfaktantów jonowych i niejonowych [1, 3].

Tabela 1. Porównanie surfaktantów o różnych właściwościach części polarnej cząsteczki (głowy) odpowiedzialnej za aktywność powierzchniową [1, 3]

Table 1. Comparison of surfactants with different properties of the polar part of the molecule (head) responsible for surface activity [1, 3]

Rodzaj surfaktantu		Polarna część cząsteczki	Przykłady
Jonowy	Anionowy	Obdarzona ładunkiem ujemnym (anion)	mydła aminowe, alkilobenzenosulfonian
	Kationowy	Obdarzona ładunkiem dodatnim (kation)	sole alkiloamoniowe, sole sulfoniowe
	Amfoteryczny	Obdarzona ładunkiem ujemnym i dodatnim	długołańcuchowy aminokwas, sulfobetaina
Niejonowy		Nieobdarzona ładunkiem	monogliceryd kwasu tłuszczowego, alkilofenol polioksyetylenowy

Wśród anionowych surfaktantów wyróżniamy te:

- z grupą karboksylową np. sole kwasów karboksylowych, sole kwasów karboksylowych z grupami pośrednimi,
- z grupą siarczanową np. estry kwasu siarkowego (alkilosiarczany),
- z grupą sulfonową np. sulfoniany alkilowe, sulfoniany alkiloarylowe,
- z innymi grupami polarnymi np. sole kwasów monoalkilofosforowych, sole oksyetylenowanych kwasów dialkilofosforowych
- z dwoma i więcej grupami anionowymi (geminalne surfaktanty anionowe) [3, 5].

Większość anionowych surfaktantów wykazuje właściwości: zwilżające, piorące lub pieniące albo dyspergujące. Do kationowych surfaktantów należą sole:

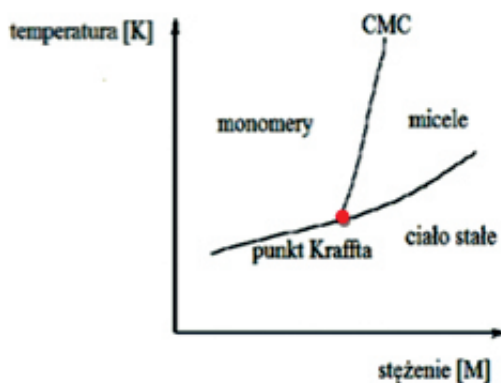
- z acykliczną grupą amoniową,
- z heterocykliczną grupą amoniową,
- z innymi grupami anionowymi np. sole sulfonowe lub sole fosfonowe,
- z dwoma i więcej grupami kationowymi (geminalne surfaktanty kationowe) [3, 5].

Amfoteryczne surfaktanty dzielimy na związki zawierające jednocześnie grupę aminową i jedną z grup: karboksylową, siarczanową, sulfonową lub fosforanową [3, 5]. Znane są naturalne surfaktanty amfoteryczne, takie jak: betaina, żelatyna, kazeina (emulgatory typu O/W) czy lecytyna [3]. Niejonowe surfaktanty to głównie surfaktanty pochodzenia naturalnego np.:

- glikolipidy,
- produkty kondensacji polioli ze związkami hydrofobowymi np. PGME (emulgator w przemyśle spożywczym i kosmetycznym),
- produkty polioksyalkilenowania różnych związków np. alkoholi tłuszczowych i alkilofenoli, które wykazują właściwości dyspergujące [3, 5].

2. KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELARNE

Krytyczne stężenie micelarne (CMC) określa stężenie surfaktantu, przy którym zaczyna się proces tworzenia miceli w roztworze. Zjawisko to powiązane jest z rozpuszczalnością substancji amfipatycznych (surfaktantów w wodzie, która zależy od temperatury [3-5]. Przy niskich temperaturach rozpuszczalność monomerów surfaktantu jest niska, jednakże zaczyna wzrastać po przekroczeniu pewnej temperatury zwanej krytyczną temperaturą micelarną (ang. *Critical Micelle Temperature*, CMT) [3-5]. W CMT z roztworu monomerów powstają agregaty micelarne. Tworzenie miceli w roztworze wodnym jest uwarunkowane osiągnięciem stężenia i temperatury odpowiednio wyższych niż CMC i CMT. Każdy z surfaktantów posiada swoje charakterystyczne krytyczne stężenie i temperaturę micelarną. Wykres przedstawiający zależność temperatury od stężenia surfaktantu jest wykresem fazowym. Przykładowy wykres fazowy surfaktantu przedstawiono na Rys. 3, na którym możemy zaobserwować punkt przecięcia się trzech krzywych określających obecne w roztworze wodnym równowagi: monomer-ciało stałe, monomer-micela i micela-ciało stałe [3]. Punkt ten nazywamy punktem Kraffta i określa on najniższą temperaturę dla danego układu surfaktant-rozpuszczalnik, dla której rozpuszczalność surfaktantu równa jest wartości CMC, w konsekwencji czego zachodzi przejście pomiędzy roztworem rzeczywistym (monomerów) a micelami [3-5].



Rysunek 3. Przykładowy wykres fazowy surfaktantu [3, 4]
 Figure 3. The example phase diagram of the surfactants [3, 4]

Na przedstawionym wykresie fazowym surfaktantu (Rys. 3) możemy wyróżnić trzy fragmenty krzywej. Początkowo krzywa, zwana krzywą rozpuszczalności monomerycznej, wyznacza równowagę pomiędzy izotropowym roztworem monomerów a fazą krystaliczną. Cząsteczki surfaktantu występują w roztworze głównie w formie monomerycznej np. w przypadku surfaktantów niejonowych dla temperatury i stężenia niższego niż temperatura i stężenie surfaktantu w punkcie Kraffta [3]. W drugim fragmencie krzywej, nazywanym krzywą krytycznego stężenia micle-

larnego, obserwujemy równowagę pomiędzy monomerami a micelami surfaktantu po osiągnięciu CMC. Trzeci fragment krzywej, określany krzywą rozpuszczalności micelarnej surfaktantu, odpowiada za równowagę pomiędzy fazą stałą a fazą micelarną po osiągnięciu CMC [3].

2.1. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA WARTOŚĆ KRYTYCZNEGO STĘŻENIA MICELARNEGO

Wartość krytycznego stężenia micelarnego CMC zależy od struktury chemicznej surfaktantu, składu roztworu czy czynników zewnętrznych (temperatury, ciśnienia i innych) [1, 3, 5–11].

Wpływ długości łańcucha hydrofobowego na wartość CMC określana jest regułą Klevensa opisywaną przez poniższe równanie (1) [3]:

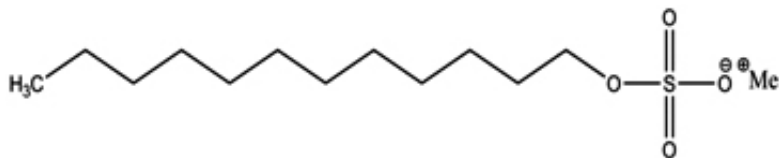
$$\ln \text{CMC} = A \cdot N_c + B \quad (1)$$

Symbole A, B to stałe charakterystyczne dla danego szeregu homologicznego, natomiast N_c określa liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Na podstawie tej zależności możemy wywnioskować, że wydłużenie łańcucha alkilowego w dowolnym szeregu homologicznym surfaktantów powoduje obniżenie wartości CMC [3].

Grupa naukowców Susany Shimizu określiła wpływ długości łańcucha alkilowego surfaktantu na wartość CMC micel utworzonych w wodnych roztworach chlorków benzylo(2-acetyloaminoetylo)dimetyloamoniumowych (kationowych surfaktantów) w temperaturze 298 K [3, 6]. Wyniki badań pokazały, że w stałych warunkach eksperymentu wzrost długości łańcucha alkilowego cząsteczki obniża wartość CMC. Im dłuższy łańcuch węglowy surfaktantu w roztworze wodnym tym większe tworzą się micelle (rosnące wartości liczby agregacji m) ale są one słabiej zdysocjowane (malejące wartości średnich stopni dysocjacji α).

Budowa głowy polarnej surfaktantu również ma wpływ na jego wartość CMC [1, 3, 7]. Grupa naukowców Richarda Geer'a określiła wpływ liczby grup metylowych w części polarnej micel bromków dodecyloamoniumowych na wartość CMC w 0,5 M wodnym roztworze NaBr w temperaturze 298 K [3, 7]. W stałych warunkach eksperymentu wzrost liczby grup niepolarnych w polarnej części kationowego surfaktantu w nieznacznym stopniu zmienia wartość CMC w przeciwieństwie do znaczącego obniżenia liczby agregacji micel, czyli tworzenia mniejszych micel.

W literaturze znane są badania nad wpływem rodzaju przeciwjonu na wartość CMC wodnych roztworów dodecylosiarczanów(VI) różnych kationów metali grupy I układu okresowego (Rys. 4) w temperaturze 298 K [3, 5, 8]. Wartość CMC maleje ze wzrostem wielkości kationu: 8,93 mM dla Li^+ [5]; 8,00 mM dla Na^+ [8]; 7,8 mM dla K^+ [5] oraz 6,2 mM dla Cs^+ [8].



Me: Li, Na, K, Cs

Rysunek 4. Dodecylosiarczan(VI) różnych kationów metali grupy I układu okresowego [5, 8]

Figure 4. Dodecyl sulfate of various cations of metals from group I of the periodic table [5, 8]

Wzrost wartości CMC powodują również inne elementy budowy cząsteczek surfaktantów takie, jak: obecność rozgałęzień lub wiązań podwójnych w łańcuchu hydrofobowym, obecność głów polarnych o dużym rozmiarze promienia jonowego, natomiast obniżenie wartości CMC wywoływane może być poprzez obecność grup fluorowęglowych oprócz CF₃ w łańcuchu hydrofobowym oraz wzrost liczby fragmentów oksypropylenowych w strukturze cząsteczki surfaktantu [3].

Dodatek elektrolitu bądź nieelektrolitu do wodnego roztworu surfaktantu również ma wpływ na wartość CMC [3]. Wpływ dodatku nieorganicznej soli na wartość CMC jest niewielki w przypadku surfaktantów niejonowych, w przeciwieństwie do surfaktantów jonowych [3, 9]. Dodatek nieelektrolitu np. mocznika do kationowych surfaktantów w temperaturze 298 K zwiększa wartość CMC surfaktantu [3, 10, 11]. W obecności dużych stężeń mocznika, wytrąca się osad, prawdopodobnie związek inkluzyjny tego surfaktantu z mocznikiem [10]. Dodatek do surfaktantów innych nieelektrolitów np. metanolu, etanolu, acetonu w niższych ich stężeniach, także zwiększa wartość CMC, jednakże znacznie mniej niż mocznik, natomiast w wyższych stężeniach nieelektrolitów (6–8 M) wywołują one większy wzrost wartości CMC w porównaniu do mocznika [10]. Grupa naukowców z Nowego Yorku przebadła wpływ dodatku alkoholi na wartość CMC anionowego surfaktantu dodecylosiarczanu(VI) sodu [11]. Wykazali oni, że wzrost długości łańcucha alkilowego dodanego alkoholu obniża wartość CMC, a dodatkowo obecność polihydroksylowych alkoholi nie wpływa na wartość CMC [11]. Ponadto dodatek formamidu lub glikolu etylenowego do wodnych roztworów surfaktantów podwyższa wartość CMC, natomiast dodatek mocnych elektrolitów, polarnych związków organicznych (alkoholi lub amidów) albo węglowodanów obniża wartość krytycznego stężenia micelarnego [3].

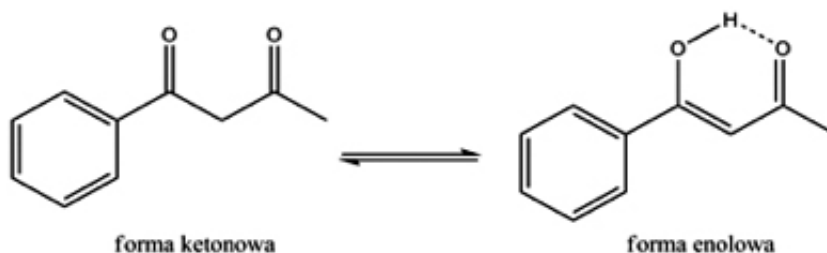
Czynniki zewnętrzne, takie jak: temperatura i ciśnienie nie wpływają w ściśle określony sposób na wartość CMC [3].

2.2. METODY WYZNACZANIA KRYTYCZNEGO STĘŻENIA MICELARNEGO

W literaturze znanych jest wiele metod wyznaczania krytycznego stężenia micelarnego. W podrozdziale 2.2. zostaną omówione najczęściej wykorzystywane metody wyznaczania CMC, między innymi: metoda stalagmometryczna [3], metoda spektrofotometryczna [12] i metoda luminescencyjna [12, 13].

Metoda stalagmometryczna polega na pomiarze napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów, następnie sporządzeniu wykresu zależności napięcia powierzchniowego roztworu (σ) od logarytmu stężenia badanej substancji (i wyznaczenia z wykresu krytycznego stężenia micelarnego [3]. Wartość CMC należy odczytać z miejsca przecięcia się dwóch prostych poprowadzonych przez otrzymane początkowo i pod koniec wyniki zależności $\sigma(\log C)$.

Spektrofotometryczna metoda wyznaczania wartości CMC oparta jest na reakcji tautomerizacji β -diketonu np. benzoiloacetonu (1-fenyl-1,3-butadionu, BZA) przedstawione na Rysunku 5 [12]. W roztworze wodnym surfaktantu o stężeniu mniejszym od jego CMC, BZA występuje głównie w formie ketonowej, natomiast po przekroczeniu CMC, micelle solubilizują cząsteczki BZA, kumulując je w swoim hydrofobowym rdzeniu. Skumulowane cząsteczki BZA zwiększają rozpuszczalność miceli surfaktantu w danym środowisku, przez co równowaga reakcji przesuną się w kierunku formy enolowej [12]. Zjawisko tautomerii możemy obserwować za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie ultrafioletu wiedząc, że forma ketonowa BZA posiada pasmo absorpcji z maksimum przy 250 nm, natomiast widmo formy enolowej BZA ma maksimum przy 312 nm. Na podstawie zależności absorbancji od stężenia surfaktantu można wyznaczyć wartości CMC [12].



Rysunek 5. Tautomeria BZA [12]

Figure 5. Tautomerism of BZA [12]

Wartość krytycznego stężenia micelarnego surfaktantu można wyznaczyć z wykorzystaniem metody luminescencyjnej [12, 13]. Podstawą tej metody jest zmiana charakterystyki wzbudzenia i emisji sondy molekularnej. Zmiana ta występuje poprzez umiejscowienie sondy fluorescencyjnej w roztworze zawierającym micelle surfaktantu. Zjawisko wygaszania fluorescencji stosuje się do wyznaczania liczby agregacji micelarniej [13]. W metodzie tej znajdują się w micelach takie cząsteczki, jak: fluorofor i wygaszacz. Cząsteczka – wygaszacz ma zdolność do obniżania

nia intensywności fluorescencji [13]. Na podstawie zmiany intensywności wyznacza się wartość CMC na podstawie równania (2) przedstawionego poniżej [13]:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{[S] - \text{CMC}}{[Q] \cdot N} \quad (2)$$

Jako I oznaczono intensywność fluorescencji w obecności wygaszacza, I_0 – intensywność fluorescencji w nieobecności wygaszacza, $[S]$ – stężenie surfaktantów, N – liczba agregacji oraz $[Q]$ – stężenie wygaszacza.

UWAGI KOŃCOWE

Surfaktanty są związkami powszechnie wykorzystywanymi w branży chemicznej do produkcji wielu detergentów, kosmetyków, farb, barwników, agrochemikaliów, farmaceutyków, żywności czy ropy naftowej. Badając nowe surfaktanty oraz ich zachowanie w roztworach różnych rozpuszczalników należy najpierw określić właściwości fizykochemiczne tych surfaktantów. Podstawową wielkością fizykochemiczną charakteryzującą surfaktanty jest krytyczne stężenie micelarne CMC i krytyczna temperatura micelarna CMT. Badając wartość CMC surfaktantów należy uwzględnić wpływ wielu czynników na wartość CMC między innymi: długość i strukturę łańcucha hydrofobowego surfaktantu, rodzaj i rozmiar części hydrofilowej surfaktantu, obecność innych elektrolitów oraz nieelektrolitów. Znając wartość CMC i CMT danego surfaktantu w określonych warunkach możemy przewidzieć jego właściwości, od których zależy jego późniejsze zastosowanie w przemyśle chemicznym.

PODZIĘKOWANIA

Praca wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki w ramach dotacji 2015/19/N/ST5/00276.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.J. Rosen M.J., *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley-Interscience, New Jersey 2004, str. 1, 105.
- [2] T.F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim 2004, str. 1, 115, 259, 285, 309, 399, 503, 595.
- [3] R. Zieliński R., *Surfaktanty budowa właściwości zastosowanie*, Wyd. UEP, Poznań 2017, str. 19, 495, 807.
- [4] A. Adamson, *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa, 1963, str. 325.
- [5] P. Mukerjee, K.J. Mysels, *Natl. Bur. Stand.*, 1971, 4.

- [6] S. Shimizu S., P.A.R. Pires, W. Loh, O.A. El. Seoud, *Colloid Polymer Sci.*, 2004, **282**, 1026, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-003-1028-5>.
- [7] R.D. Geer, E.H. Eylar, E.W. Anacker, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 369, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100673a013>.
- [8] M. Benrraou, M.L.Bales, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, 2003, **107**, 13432, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp021714u>.
- [9] J.N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 561, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: [dx.doi.org/10.1039/TF9555100561](https://doi.org/10.1039/TF9555100561).
- [10] P. Mukerjee, A. Ray, *J. Phys. Chem.*, 1962, **67**, 190, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100795a046>
- [11] I.V. Rao, E. Ruckenstein, *J. Colloid. Interface Sci.*, 1986, **113**, 375, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979786901736>.
- [12] A. Dominguez, A. Fernandez, N. Gonzalez, E. Iglesias, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74(10)**, 1227, [dostęp: 2018-07-30]. Dostępny w Internecie: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed074p1227>.
- [13] E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa 1998, 208, 218.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 maja 2018