

WSPÓŁCZESNE SURFAKTANTY I ICH STRUKTURY MICELARNE TWORZONE W ROZTWORACH WODNYCH

CURRENTLY AVAILABLE SURFACTANTS AND THEIR MICELLAR STRUCTURES FORMED IN AQUEOUS SOLUTIONS

Anna Jakubowska

*Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Umultowska 89 b, 61-614 Poznań
e-mail: annajak@amu.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Surfaktanty o charakterze cieczy jonowych
 - 1.1. Surfaktanty na bazie kationów alkilopirydyniowych
 - 1.2. Surfaktanty imidazoliowe
 - 1.3. Surfaktanty na bazie kationów alkilopirolidyniowych i kationu diizopropylloetyloamoniowego (DIPEA)
 - 1.4. Surfaktanty „gemini”
 - 1.5. SAILs na bazie dodecylo-siarczanu i AOT
2. Surfaktanty funkcjonalizowane
 - 2.1. Surfaktanty „bolaform”
 - 2.2. Surfaktanty na bazie kaliksarenu
 - 2.3. Surfaktanty długołańcuchowe
3. Surfaktanty polimerowe

Podsumowanie

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Anna Jakubowska jest adiunktem na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu w Zakładzie Chemii Fizycznej. Jej zainteresowania naukowe dotyczą: wpływu jonów na aktywność i strukturę wody, hydratacji jonów, właściwości fizykochemicznych układów micelarnych modyfikowanych dodatkiem elektrolitów, specyficznych efektów jonowych oraz powinowactwa jonów do monomerów surfaktantów i powierzchni micel.

ABSTRACT

This article presents currently available surfactant ionic liquids as well as functionalized and polymeric surfactants.

Ionic liquids (ILs) are organic salts of melting points below 100°C. They have attracted much attention due to their unique physicochemical properties such as low volatility, high thermal stability, low toxicity, high ionic conductivity, capacity to dissolve organic, inorganic and polymeric materials [1]. ILs can be used as “green” solvents in electrochemistry, extraction, chromatography, catalysis, chemical and enzymatic reactions, and synthesis of new materials [2–4]. Ionic liquids are less corrosive than classical molten salts and therefore are used as electrolytes in batteries or solar cells [5].

Like other salts, ionic liquids are formed by ions but at least one of them is an organic ion. Moreover cations and anions differ significantly in their geometrical characteristics [1]. ILs with long alkyl chains and pronounced hydrophilic and lipophilic molecular fragments have an obvious amphiphilic nature and are called the surface active ionic liquids, SAILs, because they show combined properties of ILs and surfactants [6].

Recently, there is ever-increasing interest in SAILs based on gemini surfactants (Figs 6 and 7 [21, 22]), dodecyl sulfate, DS (Fig. 8a) and aerosol-OT, AOT (Fig. 8b) anions [23–25], alkylpyridinium (Fig. 1b [11]), imidazolium (Figs 1a and 3 [13, 14, 16]), alkylpyrrolidinium [17, 18], and diisopropylethylammonium, DIPEA [19] cations. Apart from SAILs, in recent years an attention has also been paid to functionalized surfactants such as: bolaform surfactants [32], supra-long chain surfactants [35, 36], calixarene-based surfactants (Fig. 9 [33]). Surfactants of the above types of SAILs and functionalized surfactants have been synthesized and their micellar structures formed in water have been studied. For example, very interesting vesicle systems were observed in aqueous solutions of diisopropylethylamine alkyl carboxylates, $[\text{DIPEA}]^+[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}]^-$, for $n = 3-9$ (Fig. 5 [19]) and in aqueous solutions of the surfactant mixture composed of *N*-dodecyl-*N*-methyl-pyrrolidinium and sodium dodecyl sulfate (Fig. 4 [18]). It was found that 1-hexadecyl-3-methyl-imidazolium chloride in aqueous solutions underwent the phase (micellar) transformations upon cooling (Fig. 2 [13]).

An important group of polymeric surfactants attracting a great interest in literature is that of triblock copolymers of poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(propylene oxide) (PPO), often abbreviated as $[\text{EO}]_a-[\text{PO}]_b-[\text{EO}]_a$. Recently, these copolymers, also called poloxamers, have been proposed for pharmaceutical use [37–40]. These nonionic surfactants form micelles in aqueous solutions with a core containing the hydrophobic PO blocks and a shell made up of the hydrated EO blocks [41]. The subject of current studies include: the interactions between poloxamers and anionic surfactant, SDS in aqueous solutions [42–47], micellization of poloxamers in mixtures of water and organic solvents [48], comparison of association properties of diblock and triblock copolymers [49].

The paper also presents the experimental methods used recently to study surface activity, aggregation behaviors, and micellar structures of surfactants in water.

Keywords: surfactants, ionic liquids, functionalized surfactants, polymeric surfactants, measurement techniques, micellar structures

Słowa kluczowe: surfaktanty, ciecze jonowe, surfaktanty funkcjonalizowane, surfaktanty polimerowe, techniki pomiarowe, struktury micelarne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

δ	– przesunięcie chemiczne protonów w widmach ^1H NMR
$[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Cl}$	– chlorek 1-heksadecylo-3-metylo-imidazoliowy
$[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$	– bromki 1-alkilo-3-metylo-imidazoliowe
$[\text{C}_n\text{pir}]\text{Cl}$, $[\text{C}_n\text{mpir}]\text{Cl}$	– chlorki, odpowiednio, 1-alkilopirydyniowe i 1-alkilo-2-, -3- albo -4- metylopirydyniowe
AOT	– aerosol-OT
bmim	– kation 1-butylo-3-metylo-imidazoliowy
bmpirrol	– kation <i>N</i> -butylo- <i>N</i> -metylo-pirolidyniowy
CMC	– krytyczne stężenie powstawania micel (ang. <i>Critical Micelle Concentration</i>)
cryo-TEM	– kriogeniczna transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Cryogenic-Transmission Electron Microscopy</i>)
DIPEA	– kation diizopropylamoniowy
DLS	– dynamiczne rozpraszanie światła (ang. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
dmim	– kation 1-dodecylo-3-metylo-imidazoliowy
dmpirrol	– kation <i>N</i> -dodecylo- <i>N</i> -metylo-pirolidyniowy
DOSY	– spektroskopia dyfuzyjna (ang. <i>Diffusion-Ordered Spectroscopy</i>), będąca techniką magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR
DS	– anion dodecylo-siarczanowy
EAN	– azotan etyloamoniowy
FFEM	– rodzaj mikroskopii elektronowej (ang. <i>Freeze-Fracture Electron Microscopy</i>)
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ILs	– ciecze jonowe (ang. <i>Ionic Liquids</i>)
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
PBO	– poli(tlenek butylenu)
PEO	– poli(tlenek etylenu)
PGSE	– dyfuzyjna metoda NMR (ang. <i>Pulsed Gradient Spin-Echo</i>)
PPO	– poli(tlenek propylenu)
SAILs	– powierzchniowo czynne ciecze jonowe (ang. <i>Surface Active Ionic Liquids</i>)
SANS	– mało-kątowe rozpraszanie neutronów (ang. <i>Small-Angle Neutron-Scattering</i>)

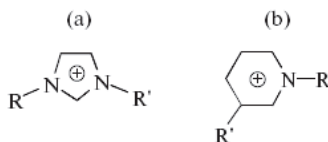
-
- SAXS i WAXS
- mało- i szeroko-kątowne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (ang. *Small- and Wide-Angle X-ray Scatterings*)
- TEM
- transmisyjna mikroskopia elektronowa
- T_K
- temperatura Krafft

WPROWADZENIE

Współczesna nauka koncentruje się na otrzymywaniu i badaniu takich surfaktantów, które w porównaniu z surfaktantami dotychczas stosowanymi są łagodniejsze dla środowiska, mniej toksyczne, mniej korozyjne, lepiej biodegradowalne, bardziej stabilne termicznie i mają korzystniejsze właściwości powierzchniowe i biologiczne. Spośród tych surfaktantów szczególnym zainteresowaniem cieszą się surfaktanty wykazujące właściwości cieczy jonowych.

Ciecze jonowe są solami organicznymi, których temperatura topnienia jest niższa od 100°C [1]. Charakteryzują się takimi właściwościami fizykochemicznymi jak: niską lotnością, wysoką stabilnością termiczną, niską toksycznością, dużym przewodnictwem jonowym oraz dobrą rozpuszczalnością substancji zarówno nieorganicznych, organicznych jak i polimerów. Ciecze jonowe są niepalne i łatwo ulegają recyklingowi. Dzięki swoim właściwościom znajdują szerokie zastosowanie jako „zielone” rozpuszczalniki w elektrochemii, ekstrakcji, chromatografii, w syntezie nowych materiałów, w katalizie, w reakcjach chemicznych i enzymatycznych [2–4]. Mogą być stosowane jako elektrolity w bateriach i ogniwach słonecznych, ponieważ są mniej korozyjne niż klasyczne sole stopione [5].

Podobnie jak inne sole, ciecze jonowe tworzone są przez jony, przy czym przynajmniej jeden z jonów jest jonem organicznym, a ponadto kation różni się od anionu strukturą geometryczną [1]. Jeśli jeden z jonów cieczy jonowej posiada długi łańcuch węglowodorowy, to w cząsteczce tej cieczy można wyróżnić część lipofilową i część hydrofilową. W takim przypadku ciecz jonowa wykazuje właściwości amfifilowe i jest substancją powierzchniowo czynną, a zatem jest surfaktantem [6]. Powierzchniowo czynne ciecze jonowe (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, SAILs) wykazują zdolność do samoorganizacji: części hydrofilowe tworzą trójwymiarową sieć polarną, w której dominują silne oddziaływania elektrostatyczne, natomiast grupy alkilowe tworzą obszary niepolarne, w których działają siły van der Waalsa o krótkim zasięgu [7]. W obecności wody sieć polarna SAILs stopniowo ulega niszczeniu (w miarę wzrostu zawartości wody w układzie rośnie oddziaływanie między cząsteczkami wody a grupami polarnymi cieczy jonowej) i w odpowiednio rozcieńczonych roztworach wodnych tworzone są micelle. Obecnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem SAILs jako surfaktantów w procesach technologicznych opartych na solubilizacji, katalizie, makro- i mikro- emulsyfikacji oraz separacji [8]. Popularnymi surfaktantami o charakterze cieczy jonowych są na przykład sole dialkiloimidazoliowe i dialkilopirydyniowe (Rys. 1).



Rysunek 1. Wzory strukturalne kationów: (a) dialkylimidazoliowych i (b) dialkylpirydyniowych [1]
 Figure 1. Structural formulas of: (a) dialkylimidazolium and (b) dialkylpyridinium cations [1]

Zasadniczym celem prezentowanej pracy było przedstawienie takich współcześnie syntetyzowanych i badanych surfaktantów, które są szczególnie interesujące ze względu na budowę swoich cząsteczek albo ze względu na tworzone w wodnych roztworach struktury agregacyjne. Badanie struktur agregacyjnych surfaktantów ma duże znaczenie, ponieważ struktury micelarne mogą służyć jako modele membran biologicznych lub jako nośniki leków i reagentów. W pracy prezentowane są techniki pomiarowe stosowane obecnie do badań układów micelarnych.

1. SURFAKTANTY O CHARAKTERZE CIECZY JONOWYCH

1.1. SURFAKTANTY NA BAZIE KATIONÓW ALKILOPIRYDINIOWYCH

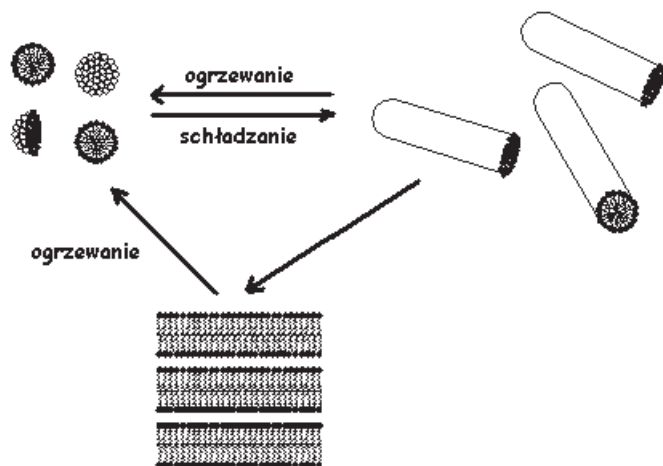
Ciecze jonowe posiadające w swoich cząsteczkach jon alkiłopirydyniowy są wysoce biodegradowalne, przy czym szybkość ich biodegradacji rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego jonu [9, 10]. Ostatnio badano zsyntetyzowane chlorki 1-alkilopirydyniowe, $[C_n\text{pir}]Cl$, oraz 1-alkilo-2-, -3- albo -4- metylpirydyniowe, $[C_n\text{mpir}]Cl$, gdzie $n = 4, 6, 8$ [11]. Dla otrzymanych związków wyznaczono wartości krytycznego stężenia powstawania micel (ang. *Critical Micelle Concentrations, CMC*) przy pomocy trzech niezależnych metod fizykochemicznych, a mianowicie poprzez pomiary: napięcia powierzchniowego, przewodnictwa elektrycznego oraz przesunięcia chemicznego δ protonów w widmach 1H NMR. Ponieważ dwie pierwsze metody są powszechnie znane, tutaj zostanie pokrótce omówione wyznaczanie wartości *CMC* za pomocą spektroskopii NMR. W tej ostatniej metodzie przygotowuje się w D_2O roztwory o różnym stężeniu badanej cieczy jonowej (stężenia roztworów powinny być poniżej i powyżej *CMC*). Z zarejestrowanych widm 1H NMR roztworów wyznacza się wartości δ dla protonów obecnych w pierścieniu pirydyniowym oraz obecnych w grupie metylowej znajdującej się na końcu łańcucha alkilowego. Protony te są czułe na zmianę otaczającego je środowiska i w miarę wzrostu stężenia SAILs w roztworze obserwuje się: przesunięcie chemiczne w stronę pola magnetycznego o niższej częstotliwości dla protonów pierścienia pirydyniowego oraz przesunięcie wartości δ w stronę pola magnetycznego o wyższej częstotliwości dla protonów ostatniej grupy metylowej łańcucha alkilowego. To przesunięcie wartości δ w stronę pola o wyższej częstotliwości dla protonów na końcu łańcucha alkilowego spowodowane jest tworzeniem się agregatów SAILs, na skutek czego protony

te znajdują się w rdzeniu micel i są wysoce przesłaniane. Poprzez wykreślenie zależności wartości δ w funkcji odwrotności stężenia badanych roztworów cieczy jonowej wyznacza się wartość *CMC* w miejscu charakterystycznego załamania krzywej.

Stwierdzono [11], że wartości *CMC* badanych chlorków alkilopirydyniowych maleją ze wzrostem wartości *n*, a więc w miarę wzrostu hydrofobowości łańcucha alkilowego. Obecność grupy metylowej w pierścieniu pirydyniowym związku $[C_n\text{mpir}]Cl$ także zwiększa hydrofobowość cieczy jonowej i w konsekwencji zmniejsza wartość *CMC* w porównaniu do wartości *CMC* jego homologicznego związku $[C_n\text{pir}]Cl$ z tą samą wartością *n*.

1.2. SURFAKTANTY IMIDAZOLIOWE

W przypadku SAILs kationów alkiloimidazoliowych tworzenie wiązań wodorowych przez heterocykliczny pierścień imidazoliowy zmniejsza charakter hydrofilowy grup polarnych tych surfaktantów, co ułatwia ich agregację w roztworach wodnych [12]. Ponadto ładunek dodatni kationu imidazoliowego jest zdelokalizowany w pierścieniu, na skutek czego ten kation jest wysoce stabilny.



Rysunek 2. Schematyczny rysunek przedstawiający micelarne przejścia fazowe zachodzące w 1% wodnym roztworze $[C_{16}\text{mim}]Cl$ [13]

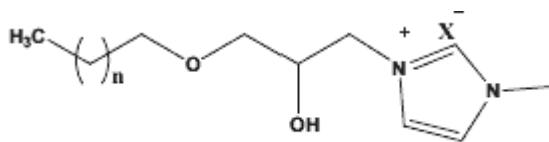
Figure 2. Schematic drawing showing the phase transformations recorded for 1% $[C_{16}\text{mim}]Cl$ aqueous dispersion [13]

Na uwagę zasługuje zachowanie chlorku 1-heksadecylo-3-metylo-imidazoliowego, $[C_{16}\text{mim}]Cl$, obserwowane w wodzie po jej ochłodzeniu do temperatury około $0^\circ C$ [13]. Przemiany fazowe wodnych roztworów surfaktantu były badane za pomocą pomiarów przewodnictwa elektrycznego, rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS i WAXS (ang. *Small- and Wide-Angle X-ray Scatterings*), spektroskopii w podczerwieni FTIR (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) oraz

mikroskopii elektronowej FFEM (ang. *Freeze-Fracture Electron Microscopy*). Wyniki badań wskazują, że w temp. 25°C w wodnych roztworach $[C_{16}mim]Cl$ o stężeniu od 0,5% do 10% obecne są micelle kuliste. Po ochłodzeniu roztworów do temperatury około 0°C, w stężonych roztworach surfaktantu (> 6%) w miejsce micel kulistych tworzone są struktury warstwowe, natomiast w 0,5 lub 1% roztworze $[C_{16}mim]Cl$ micelle kuliste przekształcają się w micelle pałeczkowate (Rys. 2). Gdy taki rozcieńczony roztwór surfaktantu ogrzano do temp. 3°C, to po jego inkubacji w tej temperaturze przez 24 h, w roztworze powstawały micelle plastrowe (warstwowe) (Rys. 2).

Ciekawe są również badania agregacji bromków 1-alkilo-3-metylo-imidazoliowych, $[C_nmim]Br$ ($n = 8, 10, 12$), w azotanie etyloamoniowym (EAN) [14]. Azotan etyloamoniowy jest protyczną cieczą jonową i podobnie jak woda posiada zdolność tworzenia trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych, co jest korzystne dla agregacji surfaktantów [15]. Stwierdzono [14], że wartości *CMC* badanych bromków w EAN maleją, podobnie jak w wodzie, ze wzrostem wartości n . Jednakże wyznaczone wartości *CMC* są znacznie wyższe od tych otrzymanych w wodnych roztworach surfaktantów, co świadczy, że EAN jest lepszym rozpuszczalnikiem dla solwofobowych łańcuchów węglowodorowych surfaktantów niż woda. Z kolei na podstawie widm 1H NMR (zarejestrowanych dla roztworów badanych bromków w EAN) i wyznaczonych z nich przesunięć chemicznych δ dla protonów obecnych w kationie etyloamoniowym i w pierścieniu imidazoliowym wykazano, że solwofobowa część jonu $[CH_3CH_2NH_3]^+$ penetruje micelę, natomiast pomiędzy jonami $[NO_3]^-$ a protonami pierścienia imidazoliowego są tworzone wiązania wodorowe. W konsekwencji wiązania wodorowe w EAN są osłabiane.

Na uwagę zasługują też badania trwałości termicznej zsyntetyzowanych długołańcuchowych bromków i chlorków 3-[3-(alkilooksy)-2-hydroksypropylo]-1-metylo-imidazoliowych (ilość atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantów wynosiła 12, 14 lub 16) (Rys. 3). Trwałość tych SAILS była wyznaczana w oparciu o ich analizę termogravimetryczną [16]. Stwierdzono, że badane surfaktanty są trwałe aż do temperatury 320°C, a ich trwałość termiczna rośnie wraz ze wzrostem długości ich łańcucha alkilowego, przy czym SAILS z przeciwjonami Br^- są trwalsze od z SAILS z przeciwjonami Cl^- .



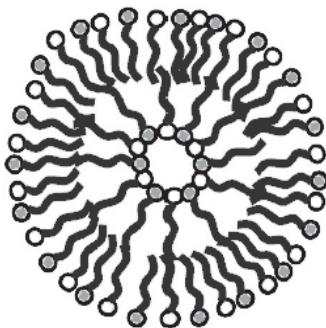
Rysunek 3. Struktura chemiczna surfaktantów β -hydroksy- γ -alkilooksy-*N*-metyloimidazoliowych, $n = 10, 12, 14$; $X = Cl^-, Br^-$ [16]

Figure 3. Chemical structures of β -hydroxy- γ -alkiloxy-*N*-methylimidazolium surfactants, $n = 10, 12, 14$; $X = Cl^-, Br^-$ [16]

1.3. SURFAKTANTY NA BAZIE KATIONÓW ALKILOPIROLIDYNIOWYCH I DIIZOPROPYLOETYLOAMONIOWEGO (DIPEA)

Przykładem SAILs otrzymanych na bazie kationów alkilopirolidyniowych jest bromek *N*-heksadecylo-*N*-metylo-pirolidyniowy. W wodnych roztworach tego surfaktantu zawierających *p*-toluenosulfonian sodu obserwowano przejście micel kulistych w micelle pałeczkowate [17]. To, zachodzące w wyniku obecności soli organicznej, przejście micelarne badano przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego cryo-TEM (ang. *Cryogenic-Transmission Electron Microscopy*) oraz pomiarów reologicznych (pomiar lepkości i szybkości ścinania).

Interesujące badania [18] prowadzono w wodnych roztworach mieszaniny dwóch surfaktantów: bromku *N*-dodecylo-*N*-metylo-pirolidyniowego i dodecylo-siarczanu sodu, SDS, przy czym w roztworach stężenie surfaktantu kationowego było stałe, a ulegało zmianie stężenie SDS. Stosując technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM oraz pomiary reologiczne i przewodnictwa elektrycznego wykazano, że przy niskich stężeniach SDS w roztworach obecne są typowe micelle, które przekształcają się w dwuwarstwowe cząstki (Rys. 4), gdy stosunek molowy surfaktantu anionowego do kationowego osiąga w roztworze wartość 0,59–0,94. W pierwszym etapie procesu powstawania cząstek tworzone są, dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, pary jonowe między grupami hydrofilowymi monomerów obydwóch surfaktantów. Utworzone wolne pary jonowe surfaktantów oddziałują na siebie siłami hydrofobowymi i agregują się w dwuwarstwowe cząstki.



Rysunek 4. Dwuwarstwowe cząstki tworzone w wodnych roztworach mieszaniny dwóch surfaktantów: bromku *N*-dodecylo-*N*-metylo-pirolidyniowego i dodecylo-siarczanu sodu [18]

Figure 4. Bilayer vesicles formed in aqueous solutions of the surfactant mixture composed of *N*-dodecyl-*N*-methyl-pyrrolidinium and sodium dodecyl sulfate [18]

Na bazie kationu DIPEA zsyntetyzowano alkilo-karboksylany diizopropyl-etyloamoniowe, $[\text{DIPEA}]^+[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}]^-$ ($n = 3-9$) [19]. Przy pomocy pomiarów napięcia powierzchniowego badano w wodzie aktywność powierzchniową otrzymanych surfaktantów oraz wyznaczono ich wartości CMC. Z kolei dzięki pomiarom przewodnictwa elektrycznego wyznaczono stopień dysocjacji tworzonych w wodzie agregatów $[\text{DIPEA}]^+[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}]^-$, a ponadto przy wyższych stężeniach

surfaktantu w wodzie zaobserwowano powstawanie nowych struktur micelarnych (wyznaczono wartość drugiego CMC). Za pomocą pomiarów dynamicznego rozpraszania światła DLS (ang. *Dynamic Light Scattering*) i SAXS oraz stosując techniki mikroskopii elektronowej TEM i FFEM stwierdzono, że po przekroczeniu wartości drugiego CMC alkilo-karboksylany agregują się w cząstki powstałe z dwuwarstwy skręconej w wężownicę w kształcie ślimaka (Rys. 5).

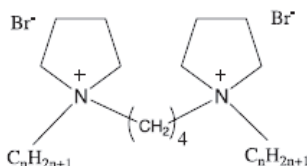


Rysunek 5. Cząstki tworzone w roztworach wodnych alkilo-karboksylanów diizopropyleoamoniowych, $[DIPEA]^+[C_nH_{2n+1}COO]^-$ ($n = 3-9$), gdy stężenie surfaktantu jest wyższe od wartości drugiego CMC [19]

Figure 5. Vesicles formed in aqueous solutions of diisopropylethylamine alkyl carboxylates, $[DIPEA]^+[C_nH_{2n+1}COO]^-$ ($n = 3-9$), for the surfactant concentrations above the second CMC [19]

1.4. SURFAKTANTY „GEMINI”

Tak zwane surfaktanty „gemiini” („bliźniacze”, dimerowe) są nową grupą surfaktantów, których pojedyncze cząsteczki zbudowane są z dwóch identycznych jednołańcuchowych monomerów połączonych ze sobą łącznikiem występującym między grupami hydrofilowymi monomerów. Zatem w cząsteczce takiego surfaktantu znajdują się dwa łańcuchy węglowodorowe i dwie grupy hydrofilowe. Surfaktanty „gemiini” mają niższe wartości CMC i wykazują wyższą aktywność powierzchniową w porównaniu z ich jednołańcuchowymi odpowiednikami spośród konwencjonalnych surfaktantów [20].



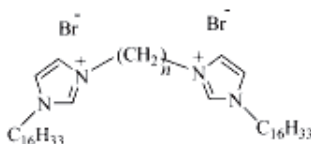
Rysunek 6. Struktura chemiczna SAILs otrzymanych na bazie surfaktantów „gemiini” pirolidyniowych [21]

Figure 6. Chemical structure of gemini pyrrolidine-based SAILs [21]

W skład nowych SAILs zsyntetyzowanych na bazie surfaktantów „gemiini” wchodzi kationy pirolidyniowe. Zsyntetyzowane surfaktanty „gemiini” pirolidyniowe (Rys. 6) poddano badaniom w roztworach wodnych [21]. Właściwości powierzchniowo czynne tych SAILs były określane na podstawie wyników pomiarów napięcia powierzchniowego i równania izotermy adsorpcji Gibbsa. Agregacja w wodzie omawianych tutaj surfaktantów była badana za pomocą pomiarów fluo-

rescencyjnych, przewodnictwa elektrycznego i napięcia powierzchniowego, przy czym statyczne wygaszanie fluorescencji i pomiary przewodności posłużyły również do wyznaczenia odpowiednio liczb agregacji i stopnia dysocjacji micel. Wykazano, że surfaktanty „gemi” piroolidyniowe w porównaniu ze swoimi jednołańcuchowymi odpowiednikami mają [21]: 1) niższe o około jeden rząd wielkości wartości CMC, 2) niższe nadmiarowe stężenie powierzchniowe, 3) ponad dwukrotnie większą powierzchnię jaką zajmuje pojedyncza cząsteczka surfaktantu na granicy faz powietrze|woda, 4) mniejszy stopień wiązania przeciwjonów do powierzchni micel oraz 5) ponad dwukrotnie mniejsze wartości liczb agregacji micel. Te właściwości surfaktantów „gemi” są wynikiem obecności łącznika (tj. łańcucha butylowego – Rys. 6) pomiędzy grupami piroolidyniowymi cząsteczki surfaktantu, przez co cząsteczki surfaktantu nie mogą być ciasno upakowane w miceli, czy też przy granicy faz.

Zsyntetyzowano również surfaktanty „gemi” wykazujące właściwości cieczy jonowych dzięki obecności w cząsteczce surfaktantu kationu imidazoliowego. Przykładem takiego surfaktantu „gemi” jest surfaktant, którego cząsteczka zbudowana jest z dwóch monomerów bromku 1-heksadecylo-3-metylo-imidazoliowego połączonych ze sobą łącznikiem $(\text{CH}_2)_n$ występującym między pierścieniami imidazoliowymi (Rys. 7).



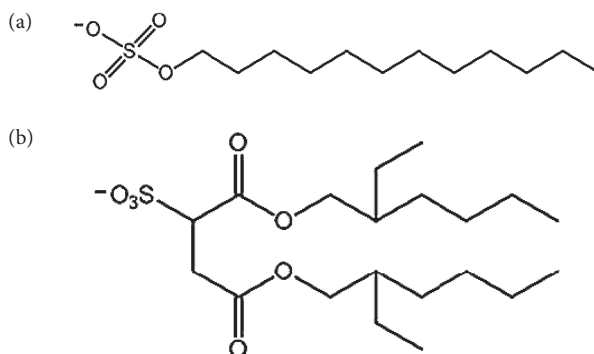
Rysunek 7. Wzór strukturalny surfaktantów „gemi” imidazoliowych
Figure 7. Structural formula of the gemini imidazolium surfactants

Badany był wpływ długości n łącznika ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12$) na wartości CMC i właściwości micel surfaktantu [22]. Za pomocą pomiarów fluorescencyjnych i mało-kątowego rozpraszania neutronów SANS (ang. *Small-Angle Neutron-Scattering*; badano kształt profilu oraz obecność i położenie pików w różniczkowym przekroju czynnym SANS analizowanym w funkcji wektora rozproszenia) stwierdzono, że ze wzrostem długości n łącznika metylowego w cząsteczce surfaktantu (Rys. 7) maleje odległość między micelami i liczba agregacji micel, natomiast ich ładunek rośnie. Oznacza to, że ze wzrostem n tworzone są coraz mniejsze micelle, przekształcające się z micel elipsoidalnych w micelle kuliste.

1.5. SAILS NA BAZIE DODECYLO-SIARCZANU I AOT

Ostatnio zsyntetyzowano surfaktanty o właściwościach cieczy jonowych, których jonem organicznym o długim łańcuchu węglowodorowym jest anion [23–25]. Tym anionem był anion dodecylo-siarczanowy, DS, posiadający pojedynczy łań-

cuch alkilowy albo aerosol-OT, AOT, z podwójnym łańcuchem węglowym (Rys. 8). Zaletą otrzymanych surfaktantów jest to, że: 1) były zsyntetyzowane w procesie prostej wymiany jonowej z tanich, handlowo łatwo dostępnych i łagodnych dla środowiska odczynników, 2) łatwo można je oczyścić oraz 3) nie są zanieczyszczone halogenkami, co jest bardzo istotne, ponieważ w środowisku wodnym jony halogenkowe tworzą żrące kwasy; na przykład jony Cl^- i F^- tworzą w obecności wody kwas HCl i HF [26].



Rysunek 8. Wzory strukturalne anionów: (a) dodecylo-siarczanowego, DS i (b) aerosolu-OT, AOT
Figure 8. Structural formulas of: (a) dodecyl sulfate, DS, and (b) aerosol-OT, AOT, anions

Gdy jonami dodatnimi tych SAILs były kationy tetraalkiloamoniowe, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$, $n = 1, 2, 3, 4$, stwierdzono [23], że wyznaczone z pomiarów napięcia powierzchniowego wartości CMC powyższych surfaktantów maleją ze wzrostem hydrofobowości (tj. ze wzrostem n) kationów tetraalkiloamoniowych, przy czym dodanie do tych kationów grupy CH_2 ma znacznie mniejszy wpływ na wartość CMC niż dodanie grupy CH_2 do głównego łańcucha węglowodorowego surfaktantu. Wyniki badań pokazały, że właściwości SAILs, których jednym z jonów jest jon DS lub AOT, silnie zależą od struktury chemicznej anionu, a w małym stopniu zależą od typu kationu. Z kolei na podstawie badań mało-kątownego rozpraszania neutronów SANS wykazano, że SAILs otrzymane na bazie anionu dodecylo-siarczanowego tworzą w wodzie małe, wydłużone micelle, ponieważ spełniające rolę przeciwjonów kationy tetraalkiloamoniowe są słabo związane z jonami DS. Natomiast w przypadku surfaktantów, których anionem jest podwójno-łańcuchowy AOT, kationy tetraalkiloamoniowe są silnie związane z tym anionem i w konsekwencji tworzone są w wodzie znacznie większe micelle niż w przypadku surfaktantów z anionem DS (w roztworze surfaktantu o stężeniu 4% tworzą się micelle elipsoidalne z osią główną R_1 : około 28 Å w przypadku anionu AOT oraz od 1,5 do 1,7 Å w przypadku jonu DS).

Zsyntetyzowano również surfaktanty, których anionem był jon DS lub AOT, a kationem – jon 1-butylo-3-metylo-imidazoliowy (bmim). Te surfaktanty są pozbawione jonów halogenkowych, co czyni te związki bardziej przyjaznymi dla środo-

wiska w porównaniu do tradycyjnych SAILS imidazoliowych. Ponadto występująca w jonie bmim grupa imidazoliowa jest mniej toksyczna dla środowiska wodnego niż gdy jest połączona z dłuższym łańcuchem węglowodorowym [27]. Ciekawe właściwości powinien wykazywać surfaktant otrzymany z połączenia anionu AOT z kationem bmim – jon AOT ma właściwości antybiotyczne i jest pestycydem, natomiast jon bmim wykazuje właściwości antibakteryjne [28].

Stwierdzono [24], że wartości CMC (wyznaczone z pomiarów napięcia powierzchniowego) surfaktantów bmimDS i bmimAOT wynoszą odpowiednio: 2,3 i 1,78 mM [24] i są niższe od wartości CMC form sodowych tych surfaktantów ($CMC_{NaDS} = 8,00$ mM [24] i $CMC_{NaAOT} = 2,88$ mM [24]), ponieważ w porównaniu do kationu Na^+ kation bmim jest bardziej hydrofobowy i efektywniej ekranuje ładunek powierzchniowy ujemnie naładowanych micel DS i AOT. Z kolei badania SANS pokazują, że w wodnych roztworach o stężeniach 0,5–4,0% bmimDS lub bmimAOT tworzone są struktury warstwowe (plastrowe), w których grubość dwuwarstw jest w przybliżeniu równa dwukrotnej długości łańcucha węglowodorowego anionu surfaktantu. W miarę wzrostu stężenia surfaktantu w wodzie (od 0,5–4,0%) wzrasta liczba dwuwarstw, a odległość między nimi maleje. W micelach warstwowych tworzonych przez bmimAOT liczba dwuwarstw jest mniejsza, a odległość między nimi większa w porównaniu do micel tworzonych przez bmimDS.

Porównywano również właściwości dwóch zsyntetyzowanych SAILS, których anionem był jon dodecylo-siarczanowy, a kationem – jon bmim lub jon *N*-butylo-*N*-metylo-pirolidyniowy (bmpirol) [25]. Wartości CMC dla obu surfaktantów są niższe od wartości CMC dla NaDS oraz bromków 1-dodecylo-3-metylo-imidazoliowego (dmim) i *N*-dodecylo-*N*-metylo-pirolidyniowego (dmpirol): $CMC_{bmimDS} = 1,8$ mM [25], $CMC_{bmpirolDS} = 2,7$ mM [25], $CMC_{NaDS} = 7,8$ mM [25], $CMC_{dmimBr} = 10,9$ mM [25] i $CMC_{dmpirolBr} = 13,5$ mM [25]. Wartości CMC dla surfaktantów bmimDS i bmpirolDS są niższe od wartości CMC dla NaDS z dwóch powodów: 1) przeciwjony organiczne bmim i bmpirol są znacznie słabiej hydratowane niż przeciwjony sodowe, 2) butylowy łańcuch węglowodorowy w pierścieniu imidazoliowym i pirolidyniowym spełnia rolę drugiego łańcucha hydrofobowego cząsteczki surfaktantu (po utworzeniu się micel lokuje się w ich wnętrzu). Dzięki zdolności tworzenia wiązań wodorowych przez pierścien imidazoliowy oraz delokalizacji ładunku dodatniego w tym pierścieniu, powstawanie micel w wodnych roztworach surfaktantu bmimDS jest łatwiejsze niż w przypadku roztworów surfaktantu bmpirolDS. Z kolei wartości stopnia dysocjacji micel (wyznaczone na podstawie zależności przewodnictwa elektrycznego w funkcji stężenia roztworów SAIL w zakresie poniżej i powyżej CMC) wskazują, że ze względu na przeszkody steryczne duże, cykliczne przeciwjony organiczne (bmim, bmpirol) są gorzej wiązane z powierzchnią micel surfaktantów bmimDS i bmpirolDS w porównaniu do małych przeciwjonów nieorganicznych (Na^+ , Br^-) wiązanych do powierzchni micel odpowiednio surfaktantów NaDS, dmimBr i dmpirolBr. Z tego też powodu micelle surfaktantów bmimDS i bmpirolDS są znacznie mniejsze w porównaniu do micel tworzonych przez NaDS,

dmimBr i dmpirolBr (wartości liczb agregacji micel wyznaczono z pomiarów statycznego wygaszania fluorescencji stosując metodę Turro i Yekty [29]).

2. SURFAKTANTY FUNKCJONALIZOWANE

2.1. SURFAKTANTY „BOLAFORM”

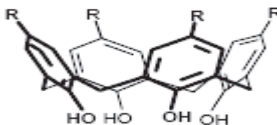
Cząsteczki tak zwanych surfaktantów „bolaform” są dwubiegunowe i posiadają dwie lub więcej grup hydrofilowych, które są rozdzielone częścią o charakterze hydrofobowym. Po raz pierwszy te surfaktanty zostały opisane przez Fuossa i Chu [30] oraz Fuossa i Edelsona [31]. Można powiedzieć, że monomer surfaktantu „bolaform” składa się z dwóch monomerów dwóch różnych surfaktantów, połączonych ze sobą poprzez końce ich alifatycznych łańcuchów węglowodorowych. Surfaktanty „bolaform” mają wyższe wartości *CMC* i tworzą mniejsze micelle (o średnicy prawie dwukrotnie mniejszej) w porównaniu do mających tę samą długość łańcucha alkiłowego surfaktantów konwencjonalnych (tj. posiadających w swoich cząsteczkach jedną grupę hydrofilową i jeden łańcuch węglowodorowy).

Z tej grupy surfaktantów zsyntetyzowano ostatnio bromki α,ω -hydroksy-heksadecylo-trialkiloamoniowe i α,ω -karboksy-heksadecylo-trialkiloamoniowe [32]. Wartości *CMC* otrzymanych surfaktantów wyznaczono przy pomocy spektroskopii ^1H NMR i przesunięć chemicznych δ protonów, natomiast tworzone w środowisku wodnym micelle badano przy użyciu techniki rozpraszania światła DLS i mikroskopii cryo-TEM. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że liczba agregacji micel jest mniejsza niż 10, przy czym micelle hydroksy-surfaktantów (średnica tych micel wynosi około 1,0–1,4 nm) są mniejsze od micel karboksy-surfaktantów (średnica tych micel wynosi około 2,1–2,4 nm). Te różnice w rozmiarach micel wyjaśniono różnym stopniem penetracji micel przez cząsteczki wody. W przypadku karboksy-surfaktantów obecne na powierzchni miceli grupy karboksylowe i amoniowe silnie wiążą cząsteczki wody, przez co monomery w miceli są luźno upakowane. W przypadku natomiast hydroksy-surfaktantów silne oddziaływanie ze sobą obecnych na powierzchni miceli grup hydroksylowych i amoniowych powoduje zmniejszenie się odległości między grupami hydrofilowymi surfaktantu i jego monomerami, co skutkuje wypychaniem cząsteczek wody z obszaru powierzchniowego micel.

2.2. SURFAKTANTY NA BAZIE KALIKSARENU

Kaliksareny są syntetycznymi organicznymi związkami makrocyclicznymi, których cząsteczki o budowie kielichowej zawierają 4 lub więcej jednostek fenolowych połączonych mostkami metylenowymi znajdującymi się w położeniu *orto*

względem grup hydroksylowych - Rysunek 9. Surfaktanty na bazie kaliksarenów są otrzymywane poprzez wprowadzenie: grup hydrofobowych (przeważnie – łańcuchów alkilowych) do grup OH i grup hydrofilowych w pozycje *para* pierścieni aromatycznych.



Rysunek 9. Budowa przestrzenna kaliks[4]arenu
Figure 9. Structure of calix[4]arene

Ostatnio badano w wodzie agregację zsyntetyzowanych amfifilowych kaliksarenów *p*-siarczynowych różniących się długością łańcucha alkilowego i liczbą jednostek aromatycznych w pierścieniu makrocyklicznym [33]. Wartości CMC i stopnia dysocjacji micel wyznaczono z pomiarów przewodnictwa elektrycznego, natomiast strukturę i wielkość agregatów badano przy pomocy spektroskopii NMR. Do badania micel zastosowano spektroskopię dyfuzyjną DOSY (ang. *Diffusion-Ordered Spectroscopy*), która jest techniką NMR pozwalającą na uzyskanie informacji o szybkości dyfuzji cząsteczek w rozpuszczalniku. Dzięki pomiarom spektroskopowym DOSY wyznaczono wartości współczynników dyfuzji monomerów i agregatów i na ich podstawie obliczono z równania Stokesa-Einsteina wartości promieni hydrodynamicznych micel. Przeprowadzone badania wskazują, że struktury micelarne mają kształt elipsoidalny, przy czym monomery kaliksarenów amfifilowych przyjmują w miceli konformację stożka.

2.3. SURFAKTANTY DŁUGOŁAŃCUCHOWE

W przemyśle i w badaniach naukowych często są stosowane surfaktanty posiadające dwunastowęglowy łańcuch alkilowy. W miarę wydłużania się łańcucha węglowodorowego w cząsteczce, rośnie temperatura Kraffta, T_K i maleje rozpuszczalność surfaktantu w wodzie. I tak na przykład, wartości T_K dla surfaktantów kationowych, bromków alkilo-trimetyloamoniowych $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3Br^-$, wynoszą: 3°C dla $n = 12$, 25°C dla $n = 16$ oraz 36°C dla $n = 18$ [34]. Na zwiększenie rozpuszczalności w wodzie surfaktantów długołańcuchowych można wpływać poprzez odpowiedni dobór grup hydrofilowych w cząsteczce związku.

Ostatnio otrzymano nowe surfaktanty długołańcuchowe (ang. *supra-long chain surfactants*), które dzięki obecności w cząsteczkach wielu grup hydrofilowych charakteryzowały się wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Były to surfaktanty: $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_3 \times 2Br^-$ oraz $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_3 \times 3Br^-$, gdzie $n = 18, 20$ i 22 , zawierające w swoich cząsteczkach dwie lub trzy czwartorzędowe grupy amoniowe [35]. Przy pomocy pomiarów napięcia powierzchniowego zbadano aktywność powierzchniową surfaktantów

w wodzie oraz wyznaczono ich wartości CMC . Z kolei z pomiarów przewodnictwa elektrycznego wyznaczono dla badanych surfaktantów wartości CMC , temperaturę Kraffta oraz stopień dysocjacji micel. Stopień wiązania przeciwjonów (tj. jonów Br^-) z powierzchnią micel był także wyznaczany z pomiarów potencjometrycznych przy zastosowaniu jonoselektywnej elektrody bromkowej [36]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono [35], że ze wzrostem w cząsteczce surfaktantu liczby czwartorzędowych grup amoniowych rosną wartości CMC , a maleją wartości T_K . Na szczególną uwagę zasługują zmiany w wartościach T_K . Stwierdzono, że dla surfaktantu z $n = 18$, posiadającego jedną grupę amoniową wartość T_K wynosi $36^\circ C$, a po wprowadzeniu do jego cząsteczki drugiej i trzeciej grupy amoniowej wartość T_K spada poniżej $5^\circ C$. Z kolei surfaktant z $n = 22$, posiadający jedną grupę amoniową jest nierozpuszczalny w wodzie (i nie ma dla niego temperatury Kraffta); po wprowadzeniu do jego cząsteczki drugiej i trzeciej grupy amoniowej wartość T_K wynosi odpowiednio $26,5^\circ C$ i $23,5^\circ C$.

Kształt micel, tworzonych w wodnych roztworach surfaktantów długołańcuchowych $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_32Br^-$ i $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_33Br^-$, z $n = 18, 20$ i 22 , był badany przy użyciu techniki rozpraszania światła DLS i mikroskopii elektronowej TEM [36]. Wykazano, że w przypadku surfaktantów „dwuwartościowych” (tj. z dwiema grupami hydrofilowymi) obserwowane są micelle pałeczkowate ($n = 18, 20$ i 22), natomiast monomery surfaktantów „trójwartościowych” (tj. z trzema grupami hydrofilowymi) agregują się w micelle kuliste gdy $n = 18$ i w micelle o kształcie elipsoidalnym gdy $n = 20$ i 22 .

3. SURFAKTANTY POLIMEROWE

W tej grupie surfaktantów do ciekawych należą kopolimery blokowe, a spośród nich szczególnym zainteresowaniem cieszą się kopolimery trójblokowe: poli(tlenek etylenu) (PEO) i poli(tlenek propylenu) (PPO), o wzorze $[EO]_a-[PO]_b-[EO]_a$. Te kopolimery trójblokowe zwane są powszechnie poloksamerami i ostatnio znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym jako [37–40]: matryce żelowe w różnych maściach do nosa, składniki środków stosowanych przy leczeniu oparzeń termicznych, systemy kontrolowanego, miejscowego uwalniania leku i wzrostu jego biodostępności w organizmie. Te niejonowe surfaktanty polimerowe tworzą w wodnych roztworach micelle; hydrofobowe bloki PO tworzą rdzeń miceli, a hydrofilowe bloki EO (które są hydratowane) znajdują się w fazie powierzchniowej miceli [41].

W ostatnich latach duży nacisk kładziono na badanie w wodnych roztworach oddziaływań kopolimerów blokowych z surfaktantem anionowym, dodecylo-siarczanem sodu, SDS [42–46]. I tak, na przykład, przy pomocy dyfuzyjnej metody NMR, PGSE (ang. *Pulsed Gradient Spin-Echo*) oraz pomiarów reologicznych (pomiar lepkości i szybkości ścinania) badano struktury micelarne (przejścia strukturalne) tworzone w funkcji stężenia surfaktantów w trójskładnikowym układzie: poloksamer $[EO]_{13}-[PO]_{30}-[EO]_{13}/SDS/woda$ [47]. W badanym układzie stwierdzono obecność

roztworu izotropowego (tzw. fazy L), fazy heksagonalnej oraz lamelarnej fazy ciekło-kryształicznej, których obszary zaznaczono na diagramie fazowym (w trójkącie stężeń Gibbsa). W szczegółowych badaniach skoncentrowano się na fazie L, w której w miarę wzrostu zawartości SDS obserwowano przejście micel kulistych w miciele pałeczkowate.

W bieżącym roku została opublikowana praca [48], prezentująca wpływ różnych rozpuszczalników organicznych na micelizację poloksamerów w roztworach wodnych. Rozpuszczalniki dodane do wodnych roztworów surfaktantu ułatwiały lub utrudniały jego agregację zależnie od tego, czy zachowywały się jak kosurfaktant, czy jak korozpuszczalnik.

Godna uwagi jest też praca, w której porównuje się właściwości kopolimerów dwublokowych z trójblokowymi [49]. Badane były kopolimery zbudowane z bloków: PEO i PPO oraz PEO i PBO, gdzie PBO oznacza poli(tlenek butylenu). W wodnych roztworach micelarnych kopolimerów, bloki PO i BO tworzą rdzeń micel. Wykazano, że wartości *CMC* (wyznaczone z pomiarów napięcia powierzchniowego) są dla kopolimerów dwublokowych o dwa rzędy wielkości niższe w porównaniu do wartości otrzymanych dla kopolimerów trójblokowych (w temperaturze 25°C, *CMC* = 0,05 mM [49] dla kopolimeru o wzorze [EO]₁₈-[BO]₁₀, a dla kopolimeru [EO]₄₀-[BO]₁₀-[EO]₄₀ *CMC* = 2.2 mM [49]). Z kolei dzięki pomiarom dynamicznego rozpraszania światła DLS stwierdzono, że dodanie surfaktantu anionowego SDS do wodnych roztworów badanych kopolimerów powoduje znaczny wzrost micel w roztworach kopolimeru dwublokowego i zmniejszanie się micel w roztworach kopolimerów trójblokowych. Ta obserwowana zmiana wielkości micel spowodowana jest oddziaływaniem SDS z danym kopolimerem i tworzeniem się micel mieszanych SDS/kopolimer.

PODSUMOWANIE

Jak już wspomniano we wstępie, obecnie otrzymuje się i bada takie surfaktanty, które w porównaniu z dotychczasowymi są łagodniejsze dla środowiska, mniej toksyczne, mniej korozyjne, lepiej biodegradowalne, bardziej stabilne termicznie i mają korzystniejsze właściwości powierzchniowe i biologiczne. W roztworach wodnych cząsteczki surfaktantów tworzą w określonych warunkach różne struktury micelarne, które mogą służyć jako modele membran biologicznych lub jako nośniki leków i reagentów. W niniejszym artykule przedstawiono współcześnie syntetyzowane i badane surfaktanty, które są ciekawe albo ze względu na budowę swoich cząsteczek albo ze względu na tworzone w wodnych roztworach struktury agregacyjne. Do takich surfaktantów należą surfaktanty o charakterze cieczy jonowych, uzyskiwane na bazie: surfaktantów „gemini”, anionu dodecylo-siarczanowego, DS lub aerozolu-OT, AOT oraz kationów alkilopirydyniowych, imidazoliowego, alkilopirolidyniowych lub diizopropylloetyloamoniowego, [DIPEA]. W ostatnich latach uwaga jest również poświęcana surfaktantom funkcjonalizowanym, takim jak sur-

faktantom „bolaform”, surfaktantom długołańcuchowym (ang. *supra-long chain surfactants*), czy też surfaktantom otrzymany na bazie kaliksarenu.

W niniejszym artykule rozpatrywano także surfaktanty polimerowe. Spośród tych surfaktantów zainteresowaniem cieszą się obecnie kopolimery blokowe, a wśród nich szczególnie – kopolimery trójblokowe poli(tlenek etylenu) (PEO) i poli(tlenek propylenu) (PPO), o wzorze $[\text{EO}]_a-[\text{PO}]_b-[\text{EO}]_a$. Te kopolimery trójblokowe zwane są powszechnie poloksamerami i ostatnio znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym.

W pracy przytoczone są również techniki eksperymentalne stosowane obecnie do badań układów micelarnych. I tak, aktywność powierzchniowa surfaktantów w wodzie i temperatura Kraffta badane są przy pomocy pomiarów, odpowiednio, napięcia powierzchniowego i przewodnictwa elektrycznego. Z kolei wartości krytycznego stężenia powstawania micel, *CMC* wyznacza się przy pomocy kilku niezależnych metod, a mianowicie poprzez pomiary: fluorescencyjne, napięcia powierzchniowego, przewodnictwa elektrycznego oraz przesunięcia chemicznego δ protonów w widmach ^1H NMR. W omawianych w niniejszym artykule pracach wyznaczano stopień dysocjacji tworzonych w wodzie agregatów z pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz z pomiarów potencjometrycznych przy zastosowaniu elektrod jonoselektywnych. Dzięki pomiarom przewodnictwa elektrycznego można również rejestrować przemiany fazowe wodnych roztworów surfaktantów jonowych. Natomiast do badań struktur micelarnych (kształtu i wielkości micel) stosuje się: rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego SAXS i WAXS, spektroskopię w podczerwieni FTIR, mikroskopię elektronową TEM, FFEM, cryo-TEM, rozpraszanie światła DLS, SANS, spektroskopię dyfuzyjną DOSY i PGSE, pomiary reologiczne (pomiary lepkości i szybkości ścinania), statyczne wygaszanie fluorescencji.

PODZIĘKOWANIE

Autor pragnie podziękować pani prof. dr hab. inż. Kazimierze Annie Wilk z Politechniki Wrocławskiej za inspirację tematyką surfaktantów funkcjonalizowanych i surfaktantów będących cieczami jonowymi.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] N.A. Smirnova, E.A. Safonova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2010, **84**, 1695.
- [2] *Ionic liquids in synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton [red.], Wiley, Weinheim, 2008.
- [3] *Ionic liquids: industrial applications to green chemistry*, R.D. Rogers, K.R. Seddon [red.], ACS, Waszyngton, 2002.
- [4] L.A. Aslanov, M.A. Zakharov, N.L. Abramycheva, *Ionic liquids among other solvents*, Mosk. Gos. Univ., Moskwa, 2005.
- [5] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**, 1106.
- [6] O.A. El Seoud, P.A.R. Pires, T. Abdel-Moghny, E.L. Bastos, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **313**, 296.
- [7] W. Jiang, Y. Wang, G.A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4812.
- [8] J. Łuczak, J. Hupka, J. Thoming, C. Jungnickel, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, **329**, 125.
- [9] K.M. Docherty, J.K. Dixon, C.F. Kulpa Jr, *Biodegradation*, 2007, **18**, 481.
- [10] A. Cornellias, L. Perez, F. Comelles, I. Ribosa, A. Manresa, M.T. Garcia, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **355**, 164.
- [11] N.V. Sastry, N.M. Vaghela, P.M. Macwan, S.S. Soni, V.K. Aswal, A. Gibaud, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **371**, 52.
- [12] P.D. Galgano, O.A. El Soud, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **345**, 1.
- [13] F.-G. Wu, J.-S. Yu, S.-F. Sun, H.-Y. Sun, J.-J. Luo, Z.-W. Yu, *Langmuir*, 2012, **28**, 7350.
- [14] L. Shi, L. Zheng, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 2162.
- [15] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206.
- [16] V. Chauhan, S. Singh, A. Bhadani, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **395**, 1.
- [17] J. Li, M. Zhao, L. Zheng, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **396**, 16.
- [18] M. Zhao, J. Yuan, L. Zheng, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **407**, 116.
- [19] M. Anouti, P.-Y. Sizaret, C. Ghimbeu, H. Galiano, D. Lemordant, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **395**, 190.
- [20] H. Li, C. Yu, R. Chen, Jn Li, Jg Li, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **395**, 116.
- [21] S. Zhang, H. Yan, M. Zhao, L. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **372**, 52.
- [22] A. Pal, S. Datta, V. K. Aswal, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 13239.
- [23] P. Brown, C. Butts, R. Dyer, J. Eastoe, I. Grillo, F. Guittard, S. Rogers, R. Heenan, *Langmuir*, 2011, **27**, 4563.
- [24] P. Brown, C.P. Butts, J. Eastoe, D. Fermin, I. Grillo, H.-C. Lee, D. Parker, D. Plana, R.M. Richardson, *Langmuir*, 2012, **28**, 2502.
- [25] J. Jiao, B. Dong, H. Zhang, Y. Zhao, X. Wang, R. Wang, L. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 958.
- [26] P. Wasserscheid, R.V. Hal, B. Andreas, *Green Chem.*, 2002, **4**, 400.
- [27] C.-W. Cho, T.P.T. Pham, Y.-C. Jeon, K. Vijayaraghavan, W.-S. Choe, Y.-S. Yun, *Chemosphere*, 2007, **69**, 1003.
- [28] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.J.H. Davis, R.D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1429.
- [29] N.J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5951.
- [30] R.M. Fuoss, V.F.H. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 949.
- [31] R.M. Fuoss, D. Edelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 269.
- [32] S.J. Holder, B.C. Sriskantha, S.A. Bagshaw, I.J. Bruce, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 293.
- [33] N. Basilio, L. Garcia-Rio, M. Martín-Pastor, *Langmuir*, 2012, **28**, 2404.
- [34] T.W. Davey, W.A. Ducker, A.R. Hayman, J. Simpson, *Langmuir*, 1998, **14**, 3210.
- [35] T. Yoshimura, N. Chiba, K. Matsuoka, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **374**, 157.
- [36] K. Matsuoka, N. Chiba, T. Yoshimura, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **379**, 72.

- [37] V.Y. Alakhov, A.V. Kabanov, *Expert Opin. Invest Drugs*, 1998, **7**, 1453.
- [38] P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1996, **1**, 490.
- [39] M.W. Edens, *Polyoxyalkylene block copolymers*, w: *Nonionic surfactants*, pod red. V. Nace'a, Dekker, CRC Press, Nowy Jork, 1996.
- [40] M. El Fray, J. Gajowy, *Polimery*, 2012, **57**, 255.
- [41] Y. Zhang, Y.M. Lam, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, **6**, 1.
- [42] C.S. Ouderc-Azouani, J. Sidhu, T.K. Georgiou, *Langmuir*, 2004, **20**, 6458.
- [43] T. Thurn, S. Couderc, J. Sidhu, *Langmuir*, 2002, **18**, 9267.
- [44] R.C. da Silva, G. Olofsson, K. Schillen, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1239.
- [45] R. Ivanova, P. Alexandridis, B. Lindman, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, **183**, 41.
- [46] P.R. Desai, N.J. Jain, R.K. Sharma, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, **178**, 57.
- [47] M. Youssry, F. Asaro, L. Coppola, L. Gentile, I. Nicotera, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **342**, 348.
- [48] B. Sarkar, V. Ravi, P. Alexandridis, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **390**, 137.
- [49] A. Kelarakis, C. Chaibundit, M.J. Krysmann, V. Havredaki, K. Viras, I.W. Hamley, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **330**, 67.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 sierpnia 2013

