

Monika ROJEWSKA, Krystyna PROCHASKA

e-mail: monika.rojewska@doctorate.put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

## Właściwości adsorpcyjne oraz zwilżalność dwuskładnikowych mieszanin zawierających czwartorzędowe pochodne substancji lizosomotropowych

### Wstęp

Czwartorzędowe pochodne substancji lizosomotropowych są związkami wykazującymi zarówno aktywność powierzchniową, jak i grzybo- oraz bakteriobójczą, ponadto mają właściwości antystatyczne oraz hemolityczne [1]. Dzięki tym cechom mogą być stosowane jako środki dezynfekujące, środki pomocnicze w formowaniu tworzyw sztucznych o właściwościach antyelektrostatycznych, czy jako substancje zapobiegające eutrofizacji wód śródlądowych. Jednakże najciekawszą możliwością zastosowania tych substancji upatruje się w medycynie m.in. w zwalczaniu oporności wielolekowej oraz w chemioterapii nowotworów. Szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań substancji lizosomotropowych skłania do poszukiwania nowych struktur tych związków. Z drugiej strony prowadzone są badania układów dwuskładnikowych, w których działanie wybranej substancji lizosomotropowej wspomaganie jest obecnością drugiej pochodnej lub innego związku o strukturze amfifilowej. Liczne doniesienia literaturowe potwierdzają, że układy mieszane wykazują efekty synergistyczne, zarówno we właściwościach adsorpcyjnych [2], jak i w aktywności biologicznej [3].

Badania właściwości adsorpcyjnych dla mieszanin związków powierzchniowo czynnych mają na celu przede wszystkim wytypowanie układów wykazujących synergizm w obniżaniu napięcia powierzchniowego i/lub krytycznego stężenia micelnarnego CMC.

Przedstawiono fragment badań dotyczących oceny właściwości adsorpcyjnych oraz zwilżalności dwuskładnikowych mieszanin zawierających czwartorzędowe pochodne substancji lizosomotropowych (QDLS). Analizie poddano binarne mieszaniny pochodnych QDLS jak również dwuskładnikowe układy typu *catanionic* z udziałem dodecylobenzenosulfonianu sodu (DBSNa) jako anionowego surfaktanta.

### Opis badań doświadczalnych

**Materiały** stosowane w badaniach, czyli czwartorzędowe pochodne substancji lizosomotropowych:

- DMM-n (bromek [2-(acylooksy)-etylo] trimetyloamoniowy);
- DMPM-n (bromek [3-(dodekanoilooksy)propylo] trimetyloamoniowy);
- DMP<sub>2</sub>M-n (bromek [2-(acylooksy)-propylo]trimetyloamoniowy);
- M<sub>2</sub>M-n (bromek bis[2-(acylooksy)-etylo]trimetyloamoniowy) zsyntezowano na Politechnice Wrocławskiej w zespole dr. inż. J. Łuczynskiego. Natomiast dodecylobenzenosulfonian sodu (DBSNa) o czystości ok. 98% zakupiono w firmie *Fluka*.

### Metody badań

**Pomiary równowagowego napięcia powierzchniowego** w układzie woda/powietrze przeprowadzono metodą oderwania pierścienia *du Noüy'a* przy użyciu tensjometrów: *K12* firmy *Krüss* i *Sigma 701* firmy *KSV*. Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych izoterm oszacowano parametry będące miarą skuteczności ( $pC_{20}$ ) i efektywności adsorpcji ( $\gamma_{min}$ ). Izotermę napięcia powierzchniowego aproksymowano równaniem *Frumkina* w celu oszacowania wartości: swobodnej energii adsorpcji  $\Delta G_{ads}$ , nadmiaru powierzchniowego  $\Gamma^\infty$  oraz minimalnej powierzchni zajmowanej przez zaadsorbowaną cząsteczkę na nasyczonej powierzchni granicy faz  $A_{min}$ .

**Krzywe dynamiczne napięcia powierzchniowego** wyznaczono metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza za pomocą aparatu *t-60* firmy *Sita*. Krzywe czasowe aproksymowano równaniem *Warda i Tordai'a* [2] w celu oszacowania dyfuzyjności badanych układów dwuskładnikowych. Ponadto oszacowano stałą dysocjacji micel  $k_2$ , jako miarę stabilności powstających agregatów.

**Pomiary kąta zwilżania** wykonano metodą kształtu kropli stosując aparat *Tracker* firmy *I.T.Concept*. Jako modelowe powierzchnie zastosowano: kwarc, mikę, szkło, PE oraz parafinę.

### Wyniki badań

W tab. 1 zestawiono wielkości parametrów adsorpcji otrzymane dla mieszanin dwuskładnikowych oraz dla poszczególnych pochodnych wchodzących w skład badanych kompozycji.

Tab. 1. Parametry adsorpcji badanych mieszanin dwuskładnikowych

$\alpha'$	$pC_{20}$	$\gamma_{min}$ [mN/m]	CMC [mmol/dm <sup>3</sup> ]	$\Gamma 10^6$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$A_{min}$ [nm <sup>2</sup> ]	$-\Delta G_{ads}$ [kJ/mol]
DMPM-9 <sup>+</sup> +DMP <sub>2</sub> M-9						
0,5	3,14	22,06	4,001	3,571	0,465	50,51
DMPM-11 <sup>+</sup> +DMP <sub>2</sub> M-11						
0,25	2,99	35,44	3,152	2,790	0,596	48,14
0,5	4,23	25,16	0,334	2,717	0,611	59,47
0,75	3,37	34,89	1,342	2,273	0,730	50,71
DMPM-13 <sup>+</sup> +DMP <sub>2</sub> M-13						
0,5	4,62	27,06	0,262	1,923	0,863	68,84
DMPM-9 <sup>+</sup> +DBSNa						
0,166	4,77	26,03	0,091	4,420	0,375	62,05
0,25	5,21	24,52	0,079	2,688	0,618	76,43
0,5	4,85	23,76	0,078	3,080	0,538	64,38
0,75	4,29	24,30	0,084	3,625	0,458	73,22
0,834	4,23	25,95	0,193	5,555	0,298	54,32
M <sub>2</sub> M-9 <sup>+</sup> +DBSNa						
0,25	4,64	34,28	0,103	2,128	0,780	66,57
0,5	5,28	24,11	0,018	5,605	0,296	67,72
0,75	5,17	34,20	0,080	3,378	0,491	65,84

$\alpha'$  - udział molowy pierwszego komponentu mieszaniny w roztworze

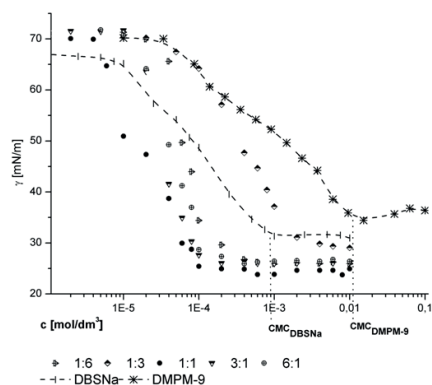
Wartości CMC dla pochodnych QDLS, które opublikowano w [4] oscylują w zakresie od 0,75 do ok. 63,8 mM. Natomiast wartości CMC oszacowane dla dwuskładnikowych mieszanin zmieniają się w zakresie od ok. 0,01 do 1 mM. Zatem dla większości badanych układów binarnych obserwuje się silny synergizm zarówno w obniżeniu napięcia powierzchniowego, jak i wartości CMC.

Bez względu na skład rozpatrywanej mieszaniny najlepsze właściwości adsorpcyjne wykazują układy równomolowe ( $\alpha = 0,5$ ), a szczególnie równomolowe mieszaniny typu *catanionic*. Oszacowane wartości swobodnej energii adsorpcji świadczą o większej tendencji do adsorpcji w układach mieszanych w porównaniu do roztworów indywidualnych składników. Ponadto wykazano, że  $\Delta G_{ads}$  dla mieszanin dwuskładnikowych maleje ze wzrostem hydrofobowości pochodnych.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe izotermę równowagowego napięcia powierzchniowego dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa.

Obserwowany synergizm w obniżaniu napięcia powierzchniowego w omawianym układzie mieszanym jest najprawdopodobniej wynikiem utworzenia elektroobojętnego monowarstwy adsorpcyjnej bez udziału nieorganicznych przeciwjonów.

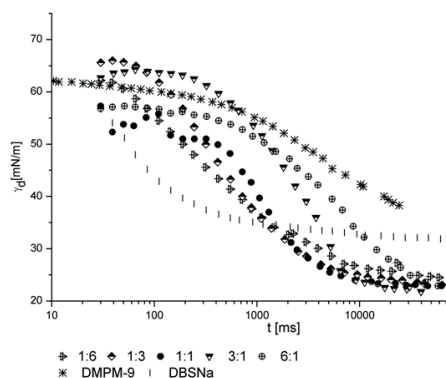
Elektroobojętność w przypadku mieszaniny typu *catanionic* jest efektem adsorpcji na powierzchni kompleksów typu kation-anion. Kompleks taki charakteryzuje się wysoką aktywnością powierzchniową a jego adsorpcja prowadzi do dwukrotnego zwiększenia stężenia surfaktantów na powierzchni, co w konsekwencji znacznie obniża napięcie powierzchniowe w rozważanym układzie.



Rys. 1. Izotermie równowagowego napięcia powierzchniowego dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa o różnym składzie molowym składników

Oszacowane wartości współczynników dyfuzji wykazały, że szybkość dyfuzji wzrasta ze wzrostem hydrofobowości pochodnych wchodzących w skład mieszaniny.

Dla większości mieszanin w przebiegu krzywych dynamicznego napięcia powierzchniowego obserwowano charakterystyczne *plateau* (Rys. 2), którego istnienie tłumaczone jest znaczną różnicą aktywności powierzchniowej komponentów, bądź też dużą różnicą stężeń i wartości nadmiarów powierzchniowych poszczególnych składników mieszaniny. Pochodne QDLS posiadają zbliżone wartości  $A_{min}$  [4], stąd też ich mieszaniny wykazują wyraźne *plateau* jedynie w układach nierównomolowych. Natomiast w mieszaninach typu *catanionic plateau* powstaje w wyniku zastępowania szybciej dyfundujących monomerów przez wolniejsze, ale bardziej aktywne kompleksy przeciwnie naładowanych surfaktantów. Wyraźne *plateau* występuje w stężonych układach, gdzie widoczne są rozbieżności w szybkości dyfuzji między monomerami i powstającymi parami jonowymi. Efekt ten spowodowany jest występowaniem w roztworze dużej ilości micel, które dysocjując uwalniają przeciwnie naładowane jony i przyczyniają się do wzrostu par jonowych w układzie [5].



Rys. 2. Dynamiczne napięcie powierzchniowe dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa i indywidualnych komponentów mieszaniny w obszarze micelarnym,  $c = 10$  mM

Stabilność mieszanych agregatów ma istotny wpływ na dynamikę adsorpcji. Dla mieszanin złożonych z dwóch pochodnych QDLS najbardziej stabilne micelle tworzą układy równomolowe. Dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa ze wzrostem udziału DBSNa maleje stabilność micel w roztworze (Tab. 2).

Niestabilność micel znajduje odzwierciedlenie w przebiegu krzywych dynamicznego napięcia powierzchniowego, które pokazano na rys. 2. Szybszy rozpad micel w przypadku mieszaniny DMPM-9+DBSNa o składzie 1:3 tzn. mieszaniny zawierającej nadmiar DBSNa w roztworze powoduje, że już w krótkich czasach adsorpcji obserwuje się wyraźny spadek dynamicznego napięcia powierzchniowego. Przebieg krzywych czasowych dla mieszanin o nierównomolowym składzie komponentów tj. o składzie 1:3 i 3:1 jest zbliżony do krzywej czasowej odpowiadającej pochodnej, która występuje w nadmiarze w rozważanym układzie dwuskładnikowym.

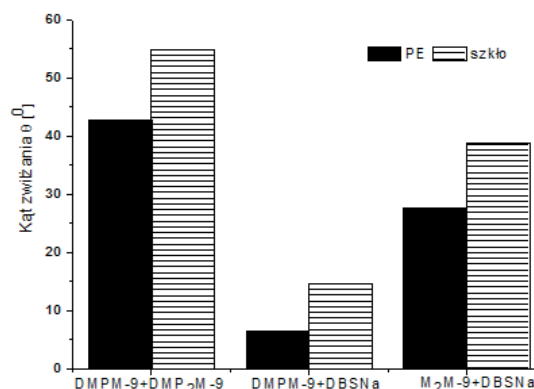
Tab. 2. Stałe dysocjacji micel  $k_2$  dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa

Mieszanina DMPM-9:DBSNa	$c$ , [mmol/l]	$k_2$ , [s <sup>-1</sup> ]
3:1	10,0	26,357
	4,0	7,378
	1,0	0,619
1:1	8,0	70,546
	4,0	28,219
	1,0	8,183
1:3	10,0	862,411
	4,0	309,827
	1,0	12,027

Najlepsze właściwości zwilżające obserwowano dla mieszaniny typu DMPM-9+DBSNa szczególnie na płytce powlekaną parafiną.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono pomiary kąta zwilżania mieszanin na modelowych powierzchniach o różnej hydrofobowości. Stwierdzono, że wszystkie badane mieszaniny bez względu na charakter powierzchni ciała stałego, wykazywały lepszą zdolność zwilżającą niż woda. Na rys. 3 przedstawiono wartości kątów zwilżania dla trzech przykładowych mieszanin na powierzchni szkła i PE.

Większość analizowanych układów binarnych wykazała synergistyczne efekty zarówno w zwilżaniu powierzchni ciał stałych, jak i dynamice tego procesu.



Rys. 3. Wartości kąta zwilżania dla 3 równomolowych mieszanin na powierzchni PE i szkła po czasie 50 s

## Wnioski

Dla większości badanych mieszanin stwierdzono synergizm w: obniżaniu napięcia powierzchniowego, tworzeniu mieszanych micel oraz w zwilżalności.

Oszacowane parametry adsorpcji potwierdzają wysoką skuteczność i efektywność procesu w układach równomolowych, szczególnie w układach typu *catanionic*.

Obserwowany synergizm we właściwościach adsorpcyjnych może wpływać na właściwości biologiczne mieszanin i tym samym na możliwości ich potencjalnych zastosowań. Dlatego badania aktywności biologicznej omawianych układów stanowią kolejny etap niniejszej pracy

## LITERATURA

- [1] E. Oblak, T. L. Lachowicz, J. Luczyński, S. Witek: Cell. Molecular. Biol. Lett. **6**, 871 (2001).
- [2] Ch. Frese, S. Ruppert, H. Schmidt-Lewerkuhne, K. P. Wittern, R. Eggers, V. B. Fainerman, R. Miller: Phys. Chem., **6**, 1592 (2004).
- [3] T. Bramer, N. Dew, K. Edsman: J. Pharmacy and Pharmacology **59**, 1319 (2007).
- [4] K. Dopierala, J. Luczyński, K. Prochaska: Adv. Coll. Interface Sci., **151**, 49 (2009).

Praca finansowana z DS-32/067/2011 oraz grantu NCN 7658/B/H03/2011/40.