

# Właściwości fizykochemiczne surfaktantów specjalnych na różnych granicach faz



Katarzyna Wojdat

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Studenckie Koło Naukowe Chemików "Bioaktywni"

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 2

k.wojdat2000@wp.pl



## Surfaktanty fluorowe

W surfaktantach fluorowych łańcuch węglowodorowy w reszcie hydrofobowej zostaje zastąpiony łańcuchem fluorowęglowym. To ugrupowanie wykazuje cechy hydrofobowe oraz oleofobowe. Dodatkowo fluorosurfaktanty posiadają bardzo niską energię powierzchniową.

Fluorosurfaktanty są związkami, które mogą być wykorzystywane w układach niewodnych, ponieważ w ich strukturze zawarte są słabopolarne podstawniki, które warunkują ich aktywność powierzchniową w rozpuszczalnikach nieorganicznych.

Zastąpienie atomów wodoru w kwasach karboksylowych przez atomy fluoru sprawia, że można otrzymać znacznie silniejsze kwasy niż odpowiadające im klasyczne kwasy karboksylowe. To sprawia, że surfaktanty fluorowane mogą zachować swoje właściwości w środowisku kwasowym, a także są odporne na twardą wodę.

Surfaktanty fluorowęglowe cechują się wysoką odpornością chemiczną na działanie kwasów, zasad i utleniaczy, ale również są one odporne na biodegradację.

Surfaktanty fluorowe dzielą się na: kationowe, anionowe, amfoteryczne i niejonowe. Drugim kryterium podziału jest obecność w strukturze łańcucha węglowodorowego [1].

## Surfaktanty silikonowe

W surfaktantach silikonowych atomy węgla w łańcuchach alkilowych są zastąpione przez atomy krzemu i tlenu. Ich łańcuchy hydrofobowe są giętkie.

Zazwyczaj ugrupowaniem niepolarnym w surfaktantach silikonowych są pochodne polidimetylosiloksanu – substancji całkowicie nierozpuszczalnej w wodzie i silnie hydrofobowej. Dzięki odpowiedniemu dołączeniu do jego struktury jonu lub niejonowego elementu hydrofilowemu otrzymane związki cechują się wysoką aktywnością powierzchniową w układach wodnych. Najczęściej spotykanymi grupami hydrofilowymi w surfaktantach niejonowych są niepodstawione lub podstawione kopolimery blokowe tlenków etylenu (EO) i tlenków propylenu (PO). Między krzemem grupy hydrofobowej a węglem grupy hydrofilowej mogą występować dwa rodzaje wiązań, które wpływają na właściwości surfaktantu. Niezależnie od zastosowanego wiązania są to związki o wysokiej stabilności.

Wiązania bezpośrednie (Si-C) wykazują odporność na hydrolizę, dzięki czemu surfaktanty, w których one występują, mogą być stosowane niezależnie od warunków. Mają niską energię powierzchniową, są słabo biodegradowalne i są kosztowne. W porównaniu do klasycznych surfaktantów z łańcuchem alkilowym cechują się wyższą hydrofilowością.

Drugim typem wiązania jest pośrednie połączenie atomu krzemu i atomu węgla poprzez tlen (Si-O-C). Te wiązania nie są odporne na hydrolizę kwasową i zasadową, co ogranicza możliwości ich zastosowania [1].

## Podział surfaktantów fluorowych

### Perfluorosurfaktanty

• Nie posiadają w swojej budowie łańcucha węglowodorowego. Mają wysoką aktywność powierzchniową [1].

• Wzór ogólny:  $CF_3-(CF_2)_n-X$

X – polarna głowa

n – liczba grup obecnych w łańcuchu

### Fluorowane surfaktanty z łańcuchem węglowodorowym

• Niekompatybilne z cieczami polarnymi (w tym z wodą) i powierzchniami o wysokiej polarności, ale również są niekompatybilne z olejami i cieczami o słabej polarności [1].

• Wzór ogólny:  $CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-X$

X – polarna głowa

n, m – liczba grup obecnych w łańcuchu

## Surfaktanty siloksanowe

Surfaktanty siloksanowe zbudowane są z hydrofobowej metylenowej reszty siloksanu, która jest połączona z hydrofilową grupą polarną. Sam łańcuch Si-O-Si nie jest ani hydrofobowy, ani hydrofilowy, ale posiada charakter hydrofobowy dzięki obecności grup organicznych. Dodatkowo wiązanie Si-O-Si jest elastyczne i może się zmieniać pod kątem 140-180°, dzięki czemu łańcuchy mogą się układać w różnych konformacjach na granicy faz woda/powietrze [4].

Szczególnym przypadkiem są surfaktanty trisiloksanowe, w których budowie występują grupy  $-CH_3$ . Ta grupa surfaktantów posiada wyjątkową właściwość, jaką jest zdolność do superzwilżania [5].

## Wpływ surfaktantów na napięcie powierzchniowe wody

- Surfaktanty fluorowe posiadają zdolność obniżania napięcia powierzchniowego do wartości niższych niż 20 mN/m. Przykładem tego są perfluorosurfaktanty, które obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości 15-20 mN/m [1].
- W surfaktantach silikonowych ilość grup silanowych ma niewielki wpływ na napięcie powierzchniowe [2]. W przypadku surfaktantów siloksanowych aktywność powierzchniowa związana jest z długością łańcucha EO, wielkością hydrofobowego siloksanu oraz samoorganizacją struktury [4].
- Trisiloksany, dzięki obecności grupy  $-CH_3$ , mogą obniżyć napięcie powierzchniowe do wartości ok. 20 mN/m. Dla porównania surfaktanty zawierające łańcuchy alkilowe, gdzie występują grupy  $-CH_2$ , obniżają napięcie powierzchniowe do wartości ok. 30 mN/m [5].
- Minimalne napięcie powierzchniowe wody dla trzech przykładowych grup hydrofobowych [3]:
  - $CH_3(CH_2)_6CH_3$  – 21,8 mN/m,
  - $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  – 15,7 mN/m,
  - $CF_3(CH_2)_6CF_3$  – 13,6 mN/m.

## Zwilżanie

Związki powierzchniowo czynne wpływają na poprawę procesu zwilżania różnego rodzaju ciał stałych. Proces zwilżania z ich wykorzystaniem jest złożony i zależy zarówno od czasu ich działania, jak i orientacji cząsteczek na granicy faz ciało stałe-ciecz zwilżająca [5].

## Superzwilżanie

Proces, w którym obserwowane jest całkowite rozpląnięcie się cieczy zwilżającej po powierzchni hydrofobowego ciała stałego. To zjawisko występujące w przypadku surfaktantów trisiloksanowych, które przyjmują kształt litery T, co prowadzi do wytworzenia dwuwarstwy. Proces superzwilżania jest spontaniczny oraz charakteryzuje się szybkim i gwałtownym przebiegiem [6,7].

Proces superzwilżania nie jest w pełni poznany, a jego mechanizm nie jest jednoznacznie wyjaśniony. Wiadomo jednak, że wiąże się ono z pojęciem krytycznego stężenia zwilżania (CWC). Po przekroczeniu tej wartości zachodzi przejście z częściowego do całkowitego zwilżenia powierzchni umiarkowanie hydrofobowych. Również istotne jest pojęcie krytycznego stężenia agregacji (CAC), którego przekroczenie sprawia, że cząsteczki trisiloksanów spontanicznie tworzą dyspersję agregatów dwuwarstwowych [8].

## Literatura

[1] R. Zieliński, *Surfaktanty budowa, właściwości, zastosowania*; Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2013, 101-113.

[2] M. Ohno, K. Esumi, K. Meguro, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, 69, 80-84.

[3] J. Tan, Y. Liu, Z. Ye, *J. Mol. Liq.*, 2019, 279, 657-661.

[4] E. G. Schwarz, W.G. Reid, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, 56, 26-31.

[5] R. M. Hill, *COCIL*, 1998, 3, 247-254.

[6] P. E. Theodorakis, E. A. Muller, R. V. Craster, O.K. Matar, *Langmuir*, 2015, 31, 2304-2309.

[7] I. V. Gapon, M.O. Kuzemenko, M.V. Adeev, N.A. Ivanova, *J. Surf. Inv.*, 2023, 17, 445-449.

[8] N. Ivanova, V. Starov, R. Rubio, H. Ritacco, N. Hilal, D. Johnson, *Colloids. Surf.*, 2010, 143-148.

*Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER XI,*

*nr umowy LIDER/5 0011 /L 11 19 / 2020*