

UNIWERSYTET EKONOMICZNY W POZNANIU

Wydział Towaroznawstwa

Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej

**Dobrawa Kwaśniewska**

Praca doktorska

**Właściwości nowych sulfobetain i możliwości  
ich zastosowania**

Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Ryszard Zieliński, prof. zw. UEP

dr inż. Daria Wieczorek

Praca przedstawiona  
Radzie Wydziału Towaroznawstwa  
Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu  
celem uzyskania stopnia naukowego  
doktora nauk ekonomicznych  
w zakresie towaroznawstwa

Poznań 2014

*Serdeczne podziękowania składam  
Panu prof. dr hab. inż. Ryszardowi Zielińskiemu  
za okazaną pomoc, wsparcie merytoryczne oraz cierpliwość  
a także poświęcony czas w trakcie powstawania niniejszej pracy.*

*Dziękuję także Pani dr Darii Wieczorek  
za cenne wskazówki, okazaną pomoc oraz wyrozumiałość  
podczas powstawania niniejszej pracy.*

*Dziękuję także Pani mgr Katarzynie Kluczyńskiej oraz Pani dr Danieli Gwiazdowskiej za pomoc w wykonaniu badań mających na celu ocenę właściwości biobójczych.*

*Serdecznie dziękuję Pani dr inż. Katarzynie Staszak, Panu prof. dr hab. Teofilowi Jesionowskiemu z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej oraz Panu dr inż. Tadeuszowi Sobczyńskiemu i Panu mgr Wiesławowi Mydłowskiemu z Zakładu Analizy Wody i Gruntów Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za pomoc w uzyskaniu niektórych wyników badań zamieszczonych w niniejszej pracy.*

*Podziękowania kieruję również do pracowników Katedry Technologii i Analizy Instrumentalnej Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.*

*Serdecznie dziękuję Rodzicom za nieustanne wsparcie.*

## Spis treści

WSTĘP.....	6
CZEŚĆ LITERATUROWA.....	9
1. Surfaktanty .....	9
1.1. Budowa i klasyfikacja surfaktantów .....	9
1.2. Surfaktanty niejonowe.....	11
1.3. Surfaktanty kationowe.....	12
1.4. Surfaktanty anionowe.....	15
1.5. Surfaktanty amfoteryczne .....	17
1.5.1. Alkilobetainy .....	19
1.5.2. Sulfobetainy .....	21
2. Właściwości użytkowe surfaktantów .....	26
2.1. Właściwości zwilżające.....	26
2.2. Właściwości pianotwórcze .....	28
2.3. Właściwości piorące.....	29
2.4. Właściwości zmiękczające .....	30
2.5. Właściwości emulgujące .....	31
2.6. Właściwości solubilizujące .....	31
2.7. Właściwości antyelektrostatyczne.....	31
3. Właściwości biobójcze.....	33
3.1. Właściwości biobójcze związków z ugrupowaniem amoniowym .....	34
4. Biodegradacja surfaktantów .....	37
4.1. Biodegradacja tlenowa .....	38
4.2. Biodegradacja beztlenowa.....	39
4.3. Czynniki wpływające na biodegradację .....	40
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	41
5. Cel i metodyka prowadzonych badań .....	41
5.1. Cel i zakres pracy .....	41
5.2. Otrzymywanie nowych surfaktantów.....	43
5.2.1. Stosowane odczynniki .....	43
5.2.2. Otrzymywanie N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu .....	44
5.2.3. Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów).....	46
5.2.4. Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) .....	48

5.2.5. Otrzymywanie chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropilo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych .....	50
5.3. Metodyka przeprowadzonych badań.....	51
5.3.1. Analiza elementarna.....	51
5.3.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) .....	51
5.3.3. Spektroskopia w podczerwieni (IR) .....	52
5.3.4. Analiza termiczna.....	52
5.3.5. Wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji metodą konduktometryczną.....	52
5.3.6. Określenie właściwości zwilżających .....	53
5.3.7. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego.....	53
5.3.8. Wyznaczenie właściwości pianotwórczych metodą Rossa-Milesa .....	54
5.3.9. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych.....	54
5.3.10. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dichromianową.....	56
5.3.11. Oznaczenie 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT <sub>5</sub> ).....	57
5.4. Wzory strukturalne otrzymanych związków .....	59
6. Omówienie wyników .....	63
6.1. Otrzymywanie .....	63
6.2. Analiza elementarna.....	69
6.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) .....	70
6.4. Spektroskopia w podczerwieni (IR).....	80
6.5. Analiza termiczna.....	85
6.6. Wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji metodą konduktometryczną.....	91
6.7. Liczba wodna i HLB sulfobetain.....	96
6.8. Określenie współczynnika równowagi nieorganiczno-organicznej .....	99
6.9. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego.....	100
6.10. Określenie właściwości zwilżających .....	109
6.11. Wyznaczenie właściwości pianotwórczych metodą Rossa-Milesa.....	111
6.12. Ocena właściwości biobójczych.....	111
6.13. Ocena podatności na biodegradację .....	115
PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	118
BIBLIOGRAFIA.....	122
SPIS TABEL I RYSUNKÓW.....	130
ZAŁĄCZNIK.....	138

## WSTĘP

Związki powierzchniowo czynne nazywane surfaktantami stanowią obszerną grupę substancji, powszechnie stosowanych przez człowieka, wykorzystywane są w chemii rolnej, budownictwie lądowym, przemyśle kosmetycznym, domowych środkach czystości, przemyśle spożywczym [Karsa 2006]. Szacuje się, iż w 2018 roku globalny rynek surfaktantów osiągnie wartość 41 miliardów dolarów z przeciętnym rocznym tempem wzrostu w wysokości 4,5% [<http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/> (26.09.13)]. Jednocześnie przyjmuje się, że rynki amerykański i europejski zbliżyły się znacznie do osiągnięcia maksimum produkcji. Analiza rynku ostatnich lat pokazała, że Azja stała się największym konsumentem surfaktantów. Europa plasuje się na trzecim miejscu z udziałem w wysokości 24% w globalnym zużyciu surfaktantów [Sułek i in. 2010]. Prognozuje się także, że zapotrzebowanie w Europie wschodniej na surfaktanty w 2018 roku może wynieść 930 tys. ton [Edser 2013]. Znajduje to także potwierdzenie w rosnącej każdego roku w Polsce produkcji związków powierzchniowo czynnych [GUS 2013].

Niewątpliwie surfaktanty stały się nieodłącznym elementem życia codziennego człowieka, świadczy o tym choćby wielkość globalnej produkcji, jak i mnogość zastosowań. Nie od dziś jednak wiadomo, że surfaktanty mogą być elementem stanowiącym zagrożenie dla środowiska naturalnego, dlatego też od lat prowadzi się badania nad ich biodegradacją [Swisher 1987]. Proekologiczne tendencje wzmacniają zainteresowanie, ze strony badaczy, surfaktantami przejawiającymi podatność na biodegradację toteż duża część ich uwagi skupia się wokół związków powierzchniowo czynnych będących pochodnymi cukrów [Garofalakis, Murray i Sarney 2000; Piispanen 2002], steroli [Folmer i in. 1999; Piispanen 2002] oraz kwasów tłuszczowych [Folmer i in. 2001; Piispanen 2002]. Dbałość o środowisko naturalne oraz zdrowie człowieka powoduje, iż pod kątem biodegradacji oraz genotoksyczności bada się zwłaszcza związki zawierające ugrupowanie amoniowe [Grabińska-Sota 2011]. Jest to w zupełności uzasadnione biorąc pod uwagę niesłabnące od lat zainteresowanie czwartorzędowymi solami amoniowymi oraz powszechne ich wykorzystywanie w różnych dziedzinach gospodarki. Świadomość ekologiczna badaczy skłania ich do poszukiwania bardziej „bioprzyjaznych” surfaktantów będących pochodnymi czwartorzędowych soli amoniowych [Jiang, Geng i Li 2012]. Utrzymaniu proekologicznych tendencji w zakresie otrzymywania nowych surfaktantów służy rozporządzenie Wspólnoty Europejskiej z 2004 roku w sprawie detergentów. Przyjmuje ono, iż w skład domowych środków czystości mogą

wchodzić jedynie surfaktanty podlegające pełnej biodegradacji [Rozporządzenie WE z 31 marca 2004]. Stąd dążność, aby nowo syntetyzowane surfaktanty o potencjale aplikacyjnym podlegały biodegradacji.

Przed człowiekiem w XXI wieku poza dylematami ekologicznymi stają także inne problemy jak choćby nieustanna walka z drobnoustrojami. Mikroorganizmy odpowiadają za biodeteriorację, która niesie za sobą poważne skutki ekonomiczne. Przykładem tego mogą być ogromne koszty, jakie ponosi się na zabezpieczenie wyrobów z drewna [Kang, Prewitt i Diehl 2009]. Aktualny jest także temat zabezpieczenia tkanin przed negatywnym działaniem drobnoustrojów [Tomsic i in. 2011]. Stanowią one także zagrożenie dla dziedzictwa kulturowego odpowiadając za degradację np. starodruków, historycznie ważnych dokumentów [Sequeira, Cabrita i Macedo 2012] oraz rzeźb [Guiamet i in. 2013]. Nie od dziś wiadomo że mikroorganizmy stanowią także realne zagrożenie dla zdrowia człowieka i zwierząt. Już Homer w Odysei opisywały zastosowanie ditlenku siarki, jako prymitywnego biocydu. Z kolei w XVI wieku na galeonach do stągwi z wodą wrzucano srebrne monety wykorzystując w ten sposób biobójcze działanie srebra i wydłużając zdatność wody do spożycia. Wzrost świadomości dotyczący higieny zapoczątkował zastosowanie w XIX wieku związków fenolowych do dezynfekcji narzędzi chirurgicznych. Wiek XX przyniósł natomiast zastosowanie nowoczesnych mikrobiocydów w postaci licznych preparatów opracowanych na bazie czwartorzędowych soli amoniowych. Od tego czasu związki z ugrupowaniem amoniowym cieszą się nieustającym zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości biobójcze oraz doskonałe właściwości powierzchniowe. Jednak prace nad nowymi związkami o działaniu biobójczym trwają nadal, w związku z nabywaniem przez bakterie oporności na stosowane biocydy [Morente i in. 2013].

Uwzględniając dbałość o środowisko oraz konieczność pracy nad nowymi związkami o działaniu biobójczym celem niniejszej pracy stało się otrzymanie nowych surfaktantów, które łączyłyby w sobie takie cechy jak podatność na biodegradację oraz aktywność biobójczą. Mając na uwadze także doniesienia na temat dobrej rozpuszczalności we wodzie, wysokiej stabilności piany oraz delikatności wobec skóry i oczu sulfobetain [Qu i in. 2011], podjęto prace nad otrzymaniem nowych sulfobetain, które charakteryzowałyby się wysoką aktywnością biobójczą w stosunku do mikroorganizmów oraz podatnością na biodegradację. Zaplanowano otrzymanie sulfobetain nieopisywanych do tej pory szerzej w literaturze, a mianowicie nawiązujących budową do gemini surfaktantów. Podążając za postawionymi sobie celami niniejszej pracy podjęto udaną próbę otrzymania dwóch grup surfaktantów sulfobetainowych o budowie homo- i heterogeminalnej. Po określeniu ich właściwości

biobójczych oraz podatności na biodegradację przeprowadzono syntezę odpowiednich chlorków będących pochodnymi uprzednio otrzymanych surfaktantów heterogeminalnych, w celu otrzymania związku o zwiększonej rozpuszczalności we wodzie. Otrzymane chlorki należą do grupy kationowych surfaktantów. W niniejszej pracy określono także właściwości powierzchniowe otrzymanych połączeń.



## CZEŚĆ LITERATUROWA

### 1. Surfaktanty

#### 1.1. Budowa i klasyfikacja surfaktantów

Terminem surfaktanty określane są związki wykazujące aktywność powierzchniową wynikającą z ich charakterystycznej budowy. Tworzone są one przez dwie części cząsteczki o antagonistycznych właściwościach w stosunku do wody: polarną i niepolarną. Fragment cząsteczki o charakterze hydrofilowym (grupa polarna) zapewnia rozpuszczalność związku we wodzie bądź innej polarnej cieczy. Ugrupowanie hydrofilowe tworzy w cząsteczce surfaktantu tak zwaną głowę. Ta część cząsteczki surfaktantu jest tworzona przez ugrupowania zdolne do dysocjacji (kwasowe lub zasadowe) lub grupy o charakterze niejonowym. Jako reszty kwasowe często występują grupy: karboksylowa, sulfonowa, siarczanowa oraz fosforanowa. Fragmentami o charakterze zasadowym, które tworzą część hydrofilową są przykładowo: pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowe grupy aminowe, czwartorzędowa grupa amoniowa a także grupa pirydyniowa. Ugrupowanie niejonowe cząsteczek surfaktantów stanowią reszty wodorotlenowe, tiolowe lub cukrowe.. Fragment hydrofobowy (część niepolarna) budowany jest zwykle przez łańcuchy węglowodorowe: o nierozgałęzionej strukturze (gdy są fragmentami kwasów tłuszczowych bądź ich pochodnymi) lub o strukturze rozgałęzionej. Bywa, że część niepolarna tworzona jest przez węglowodór aromatyczny podstawiony długim łańcuchem alkilowym. Ugrupowanie hydrofobowe zapewnia cząsteczce surfaktantu rozpuszczalność w cieczach niepolarnych. Część niepolarna związku powierzchniowo czynnego nazywana jest ogonem. Zwykle ten ogon przyłączony jest bezpośrednio do głowy. Niemniej jednak, gdy w cząsteczce występuje więcej niż jedna głowa, grupa je łącząca nazywana jest spacerem (łącznikiem) [Zieliński 2013].

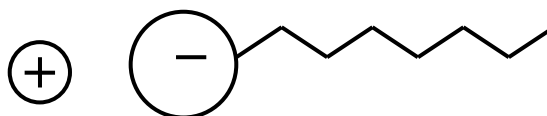
Surfaktanty są niezwykle bogatą grupą związków o różnorodnej budowie, dlatego też wyróżnia się kilka kategorii klasyfikacji tych związków. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione jedynie dwie najpopularniejsze klasyfikacje:

- wg właściwości części polarnej cząsteczki
- wg budowy chemicznej cząsteczki.

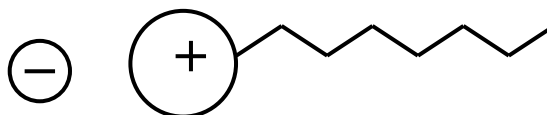
Klasyfikacja wg właściwości części polarnej cząsteczki pozwala wyróżnić [Zieliński 2013]:

- związki jonowe:

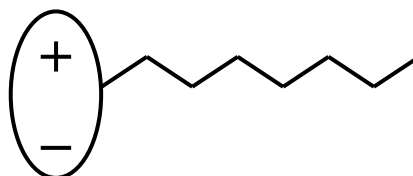
- surfaktanty anionowe- do tej grupy związków zalicza się cząsteczki, których polarna głowa tworzona jest przez anion,



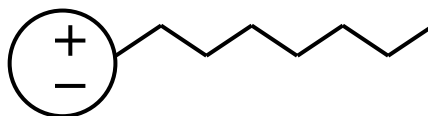
- surfaktanty kationowe- polarną głowę tej grupy surfaktantów tworzy kation,



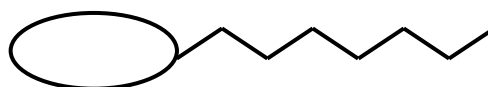
- surfaktanty amfoteryczne- charakterystyczne dla budowy tych związków jest występowanie w części hydrofilowej fragmentu kationowego oraz anionowego,



- surfaktanty mezojonowe- polarna głowa ma strukturę rezonansową.



- związki niejonowe- polarna głowa nie jest obdarzona ładunkiem.



Klasyfikacja wg budowy chemicznej cząsteczki pozwala wyróżnić:

- związki klasyczne- grupa polarna jest położona terminalnie,
- związki bolaformowe- charakterystyczne dla tej grupy związków jest rozdzielenie polarnych głów za pomocą pojedynczego łańcucha hydrofobowego lub układu łańcuchów,
- związki podwójne (gemini, dimeryczne)- do dwóch polarnych głów rozdzielonych krótkimi spacerami (łącznikami) przyłączone są długie łańcuchy hydrofobowe,
- związki potrójne (trimeryczne)- związki należące do tej grupy surfaktantów zawierają w cząsteczce trzy polarne głowy porozielane krótkimi spacerami, do głów nierzadko przyłączone są długie łańcuchy hydrofobowe,
- związki polimeryczne- polarne głowy z przyłączonymi do nich bocznymi łańcuchami układają się na kształt nici,
- kopolimery dwublokowe- budowa tych związków znamieną jest tym, iż fragmenty polarne i niepolarne tworzą układ blokowy,
- chiralne- polarna głowa tych surfaktantów obdarzona jest centrum chiralności [Zieliński 2013].

## 1.2. Surfaktanty niejonowe

Elementem wyróżniającym niejonowe związki powierzchniowo czynne jest brak ładunku na hydrofilowej głowie. Ponadto są to zazwyczaj związki o niskiej toksyczności, odporności na twardą wodę a także wysokiej delikatności w stosunku do skóry. Niektóre z nich bywają też stosowane, jako środki przeciwpieniące. Pomimo wysokiej ceny znalazły one zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym. Wykorzystywane są również, jako środki czyszczące w gałęziach przemysłu gdzie niedopuszczalna jest niewielka nawet pozostałość elektrolitów np. elektronice i optyce [Corazza i in. 2010; Zoller i Sosis 2009].

Uwzględniając budowę chemiczną oraz sposób otrzymywania niejonowych surfaktantów zaproponowano by wyróżnić cztery ich grupy tj. [Zieliński 2013]:

- niejonowe związki powierzchniowo czynne pochodzenia naturalnego,
- niejonowe surfaktanty powstałe w wyniku kondensacji polioli ze związkami hydrofobowymi,

- niejonowe surfaktanty powstałe w wyniku polioksyalkilenowania związków hydrofobowych,
- niejonowe surfaktanty będące kopolimerami blokowymi tlenków alkilenowych.

Ważną grupę niejonowych surfaktantów stanowią etoksylaty alkoholi, najczęściej alkoholi tłuszczowych. Doniesienia literaturowe podają, że wartość krytycznego stężenia micelnego (CMC) dla tej grupy niejonowych związków powierzchniowo czynnych jest zwykle niższe o dwa rzędy wielkości w porównaniu z anionowymi surfaktantami obdarzonymi łańcuchami tej samej długości. Długość łańcucha oraz ilość grup oksyetylenowych w cząsteczce determinują rozpuszczalność omawianych związków w wodzie. Poza tym stwierdzono, iż dla danego szeregu homologicznego większej liczbie grup oksyetylenowanych obecnych w cząsteczce surfaktantu odpowiada mniejszy spadek wartości napięcia powierzchniowego ich roztworów wodnych [Tadros 2005].

Powszechnie stosowanymi niejonowymi surfaktantami są estry sorbitanu i ich oksyetylenowane pochodne na rynku dostępne są pod handlową nazwą Span oraz Tween. Związki typu Span otrzymuje się w wyniku dehydratacji sorbitolu i następującej w dalszym etapie estryfikacji kwasami tłuszczowymi. Otrzymane tak surfaktanty są nierozpuszczalne w wodzie, lecz wykazują dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych. Pochodne Tween uzyskuje się w wyniku reakcji tlenku etylenu z grupami hydroksylowymi związków typu Span. Otrzymane związki charakteryzują się rozpuszczalnością we wodzie. Związki Span i Tween stosowane są, jako składnik preparatów kosmetycznych oraz farmaceutycznych. Sugeruje się, iż mogą być także stosowane, jako dodatek do żywności [Tadros 2005].

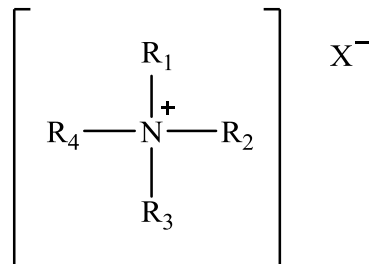
### **1.3. Surfaktanty kationowe**

Kationowe związki powierzchniowo czynne odznaczają się obecnością ładunku dodatniego na hydrofilowej głowie, a dokładnie na atomie azotu, siarki bądź fosforu. Uwzględniając tę odmienną budowę podzielono surfaktanty kationowe na cztery grupy [Zieliński 2013]:

- aminy,
- sole i zasady zawierające czwartorzędowy atom azotu,
- sole sulfoniowe,

- sole fosfoniowe.

Surfaktanty z grupy soli sulfoniowych oraz fosfoniowych nie znalazły tak szerokiego zastosowania jak czwartorzędowe sole amoniowe. Ogólny wzór alifatycznych czwartorzędowych soli amoniowych przedstawia rysunek 1.1.:



Rys. 1.1. Ogólny wzór alifatycznych czwartorzędowych soli amoniowych

Centralny atom azotu soli alifatycznych, podstawiony jest grupami alkilowymi i niekiedy alkiloarylowymi. Zdarza się jednak, że z grupą hydrofobową połączony jest nie bezpośrednio, lecz za pośrednictwem innej grupy np. amidowej, eterowej, siarczkowej bądź estrowej [Przondo 2010].

W zależności od rodzaju podstawnika atomu azotu można wyróżnić sole [Zieliński 2013]:

- alkiloamoniowe,
- alkilomonetyloamoniowe,
- alkilodimetyloamoniowe,
- alkilotrimetyloamoniowe,
- alkilobenzylodimetyloamoniowe,
- dialkilodimetyloamoniowe,
- trialkilometyloamoniowe,
- dimeryczne,
- trimeryczne,
- polimeryczne.

W grupie związków zaliczanych do czwartorzędowych soli amoniowych poza solami alifatycznymi można odnaleźć liczną grupę soli będących pochodnymi heterocyklicznymi.

Należą do nich sole [Abdallah i Yilmazer 2011; Zieliński 2013]:

- pirydyniowe,
- imidazoliniowe,
- imidazoliowe,
- benzimidazoliowe,

- chinolinowe,
- izochinolinowe,
- piperydyniowe,
- morfoliniowe,
- benzamidyniowe.

Czwartorzędowe sole amoniowe (QAS) wykazują szerokie właściwości aplikacyjne i są stosowane, jako emulgatory, dyspergatory, związki antystatyczne, zagęstniki [Przondo 2010]. Znane są także ich właściwości antykorozyjne [Badawi i in. 2010; Zhang i in. 2011] oraz biobójcze [Mohamed, A.S. i Mohamed, M.Z., 2010; Wong i in. 2012]. QAS wchodzi w skład licznych produktów kosmetycznych np. preparatów do pielęgnacji włosów [Arct 2000]. W porównaniu z innymi surfaktantami kationowymi czwartorzędowe sole amoniowe wykazują odporność na wysokie pH, co także zwiększa ich możliwości aplikacyjne [Holmberg i in. 2003].

#### Dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe

Ważną grupę kationowych związków powierzchniowo czynnych stanowią czwartorzędowe sole amoniowe o strukturze gemini zwane także dimerycznymi. W swej cząsteczce posiadają zwykle dwie hydrofilowe głowy rozdzielone łącznikiem (spacerem) a, do każdej z głów przyłączona jest grupa hydrofobowa [Shukla i Tyagi 2006]. Na właściwości powierzchniowo czynne gemini surfaktantów silnie wpływa struktura chemiczna oraz elastyczność spaceru [Jurašin, Habuš i Filipović-Vinceković 2010; Chen i in. 2008]. Stwierdzono, że gdy łącznik jest krótki, elastyczny, o charakterze lekko hydrofilowym CMC przyjmuje niższe wartości, ponadto odnotowano pewną korelację wzrostu wartości CMC wraz z wydłużeniem spaceru. CMC osiąga maksimum, gdy łącznik zbudowany jest z sześciu grup metylenowych [Rosen 2004]. Związki te cieszą się zainteresowaniem nie tylko ze względu na swoją budowę, ale także z powodu swoich właściwości. Stwierdzono, iż wykazują niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji [Zana 2002] oraz napięcia powierzchniowego w porównaniu z konwencjonalnymi surfaktantami. Wykazują także silniejsze właściwości zwilżające, solubilizujące oraz biobójcze [Chen i in. 2007]. Dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe wykazują też odmienny sposób adsorpcji na powierzchni ciała stałego niż konwencjonalne surfaktanty. W sytuacji, gdy ciało stałe

znużone jest w roztworze wodnym surfaktantu gemini o krótkim spacerze, jedna z jego hydrofilowych głów orientuje się w kierunku ciała stałego druga w kierunku fazy wodnej. Zjawisko to powoduje, że ciało stałe może być bardziej zdyspergowane w roztworze [Rosen 2004]. Zbadano ponadto, iż gemini surfaktanty posiadają bardzo ciekawą zdolność do tworzenia kompleksów z DNA, mogąc stać się tym samym syntetycznymi wektorami genów [Wang i in. 2007]. Niniejsza praca traktuje o sulfobetainach, które posiadają strukturę analogiczną do typowych związków gemini.

#### 1.4. Surfaktanty anionowe

Surfaktanty anionowe stanowią najliczniejszą grupę związków powierzchniowo czynnych pod względem produkcyjnym oraz aplikacyjnym. Przyczyną tego jest między innymi niski koszt produkcji [Tadros 2005; Zoller i Sosis 2009]. Ze względu na różnorodność budowy chemicznej omawianej grupy związków powierzchniowo czynnych zaproponowano kilka rodzajów klasyfikacji.

Ze względu na rodzaj występującej grupy hydrofilowej wyróżnia się [Tadros 2005]:

- karboksylany,
- siarczany,
- sulfoniany,
- fosforany.

Podział, który lepiej pozwala zaklasyfikować bardziej rozbudowane surfaktanty anionowe zakłada rozróżnienie ich pod względem rozmieszczenia grup funkcyjnych [Zieliński 2013]:

- związki o krótkim łańcuchu hydrofobowym i grupie hydrofilowej przyłączonej terminalnie,
- związki o długim łańcuchu hydrofobowym i grupie hydrofilowej przyłączonej terminalnie,
- związki o długim łańcuchu hydrofobowym i grupie hydrofilowej zajmującej centralne miejsce w cząsteczce,
- związki o długim łańcuchu hydrofobowym zawierające dwie grupy hydrofilowe jedną przyłączoną terminalnie drugą występującą w środku cząsteczki
- związki o długim łańcuchu hydrofobowym i dwóch hydrofilowych grupach o centralnym ułożeniu,

- związki o długim łańcuchu hydrofobowym zawierające w strukturze trzy grupy hydrofilowe: jedną ułożoną terminalnie, dwie centralnie.

Inny podział uwzględniający charakter grupy hydrofilowej wyróżnia 5 grup surfaktantów anionowych: sole kwasów karboksylowych, sole sulfonianów, estry kwasu siarkowego, estry kwasu fosforowego, związki fluorowane. Poniżej zostały przedstawione przykłady surfaktantów anionowych zaliczanych do poszczególnych grup [Rosen 2004].

Sole kwasów karboksylowych [Rosen 2004]:

- Sole potasowe i sodowe kwasów tłuszczowych o długich, prostych łańcuchach- gdy łańcuch ma długość mniejszą niż 10 atomów węgla sole te wykazują dobrą rozpuszczalność we wodzie, z kolei gdy łańcuch ma długość większą niż 20 atomów węgla sole charakteryzują się słabą rozpuszczalnością we wodzie lecz dobrą w rozpuszczalnikach organicznych co umożliwia zastosowanie tych soli podczas tzw. czyszczenia chemicznego.
- Sole potasowe i sodowe kwasów tłuszczowych oleju kokosowego- nierzadko wchodzi w skład mydeł w płynie.
- Acylowane polipeptydy- wykazują dobre właściwości myjące oraz odporność na twardą wodę. Stosowane są w preparatach do pielęgnacji włosów.

Sole sulfonianów [Rosen 2004]:

- Liniowe alkilobenzenosulfoniany- prezentują bardzo dobrą rozpuszczalność we wodzie, są związkami wykazującymi niemalże całkowitą biodegradację. Wykorzystuje się je, jako składnik domowych środków czystości a także kosmetyków.
- Sulfoniany  $\alpha$ -olefin- związki o doskonałych właściwościach myjących i pieniących w twardej wodzie, dobrej rozpuszczalności we wodzie, a także charakteryzujące się podatnością na biodegradację.
- Estry sulfobursztynowe- całkowicie rozpuszczalne w cieczach organicznych, stosowane, jako składnik farb, tuszy drukarskich. Monoestry nie drażnią oczu i skóry, dlatego też wchodzi w skład kosmetyków.

Estry kwasu siarkowego [Rosen 2004]:

- Siarczany alkoholi pierwszorzędowych- posiadają dobre właściwości pieniące, a w miękkiej wodzie także myjące, jednak mogą wykazywać działanie drażniące w stosunku do oczu i skóry. Znalazły zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.



- Siarczany polioksyetylenowanych alkoholi- wykazują dobrą rozpuszczalność we wodzie, stosowane są w preparatach typu light-duty w celu poprawienia właściwości peniących.

Estry kwasu fosforowego oraz polifosforowego- do tej grupy surfaktantów zalicza się głównie polioksyetylenowane fosforany alkoholi i fenoli. Stosowane są, jako emulgatory w preparatach ochrony roślin: pestycydach, herbicydach, wykorzystuje się je także w procesie czyszczenia chemicznego [Rosen 2004].

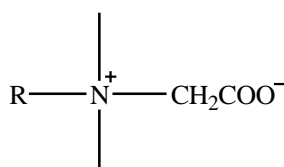
Związki fluorowane- tę grupę surfaktantów anionowych stanowią głównie pochodne kwasu perfluorooctowego, niekorzystną cechą tych związków jest brak podatności na biodegradację [Rosen 2004].

### 1.5. Surfaktanty amfoteryczne

Surfaktanty amfoteryczne posiadają charakterystyczną budowę otóż ich polarna głowa obdarzona jest zarówno ładunkiem dodatnim jak i ujemnym. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne mogą występować w postaci kationu, anionu oraz jonu obojnego w zależności od pH roztworu [Zieliński 2013; Lim i Han 2011].

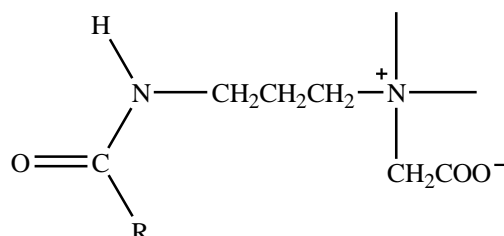
Nie rzadko omawianymi grupami surfaktantów amfoterycznych są obecnie:

- alkilobetainy [Garcia i in. 2008],



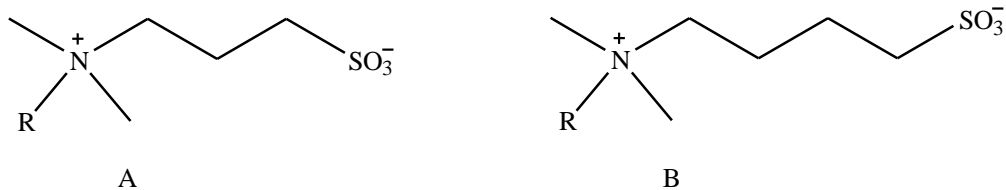
Rys. 1.2. Przykład budowy alkilobetainy [Garcia i in. 2008]

- alkiloamidobetainy [Garcia i in. 2008],



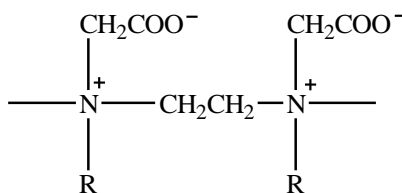
Rys. 1.3. Przykład budowy alkiloamidobetainy [Garcia i in. 2008]

- sulfobetainy [Qu i in. 2011],

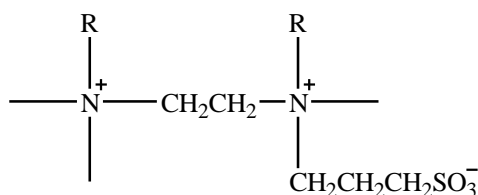


Rys. 1.4. Przykład budowy propylosulfobetainy (A) oraz butylosulfobetainy (B) [Qu i in. 2011]

- podwójne surfaktanty amfoteryczne, do tej klasy związków powierzchniowo czynnych można zaliczyć związki o strukturze homogeminalnej (rys. 1.5.) oraz heterogeminalnej (rys. 1.6.) [Zieliński 2013],

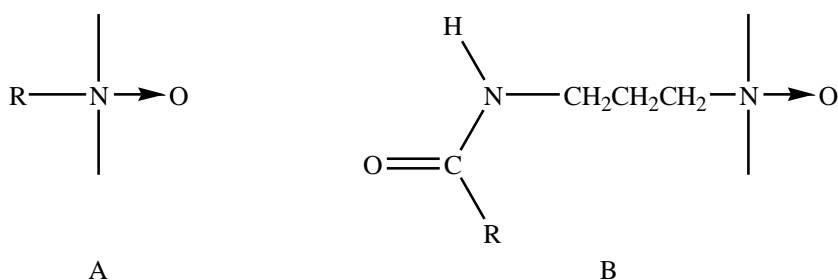


Rys. 1.5. Przykład budowy surfaktantu o strukturze homogeminalnej betainy [Xie i Feng 2010]



Rys. 1.6. Przykład budowy surfaktantu o strukturze heterogeminalnej sulfobetainy [Zieliński 2013]

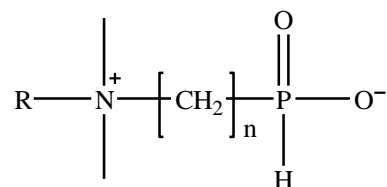
- N-tlenki amin oraz alkiloamido N-tlenki amin [Koike, Kitagawa i Otsuka 2007].



Rys. 1.7 Przykład budowy N-tlenku aminy (A) oraz alkiloamido N-tlenku aminy [Koike, Kitagawa i Otsuka 2007]

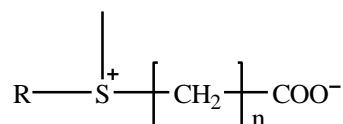
Liczną grupę surfaktantów zwitterjonowych stanowią analogi betain bądź sulfobetain w których:

- grupa karboksylowa jest zastąpiona grupą fosforanową bądź jej pochodną [Zieliński 2013],



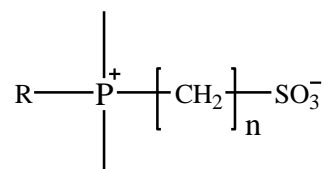
Rys. 1.8. Przykład budowy analogu betainy zawierającego grupę fosforanową [Zieliński 2013]

- atom azotu zastąpiony jest przez siarkę [Zieliński 2013],



Rys. 1.9. Przykład budowy siarkowego analogu betainy [Zieliński 2013]

- atom azotu może być również zastąpiony atomem fosforu [Zieliński 2013].

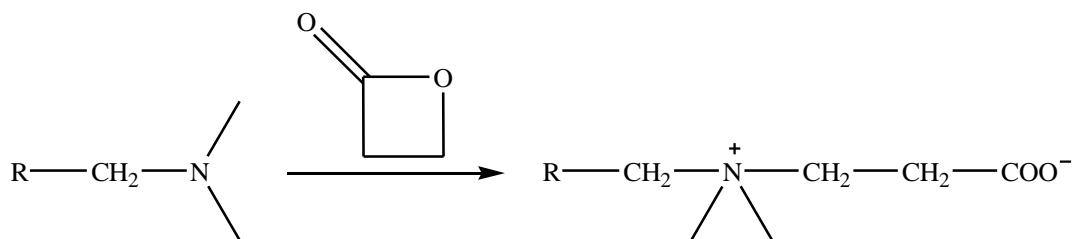


Rys. 1.10. Przykład budowy fosforowego analogu sulfobetainy [Zieliński 2013]

### 1.5.1. Alkilobetainy

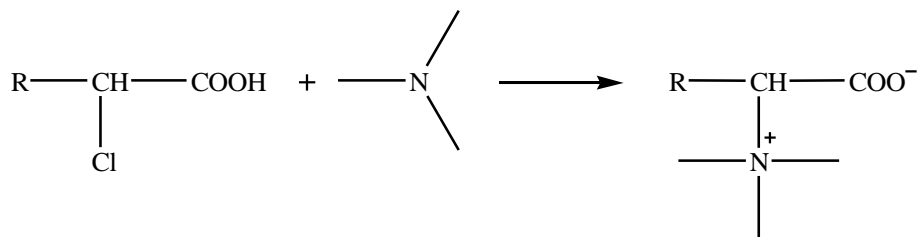
#### Alkilobetainy pojedyncze

Alkilobetainy pojedyncze stanowią grupę związków powierzchniowo czynnych, których hydrofilowa głowa zawiera dwa przeciwstawne rozseparowane ładunki: dodatni na atomie czwartorzędowego azotu oraz ujemny grupy karboksylowej. Ogon budowany jest zwykle przez długie łańcuchy alkilowe, jeśli jednak fragment łańcucha stanowi grupa amidowa mówimy wówczas o alkiloamidobetainach [Zieliński 2013]. Do alkilobetain zaliczają się również kwasy  $\beta$ -N-alkilopropionowe (rys. 1.11.).



Rys. 1.11. Schemat syntezy alkilobetainy [Kitano i in. 2004]

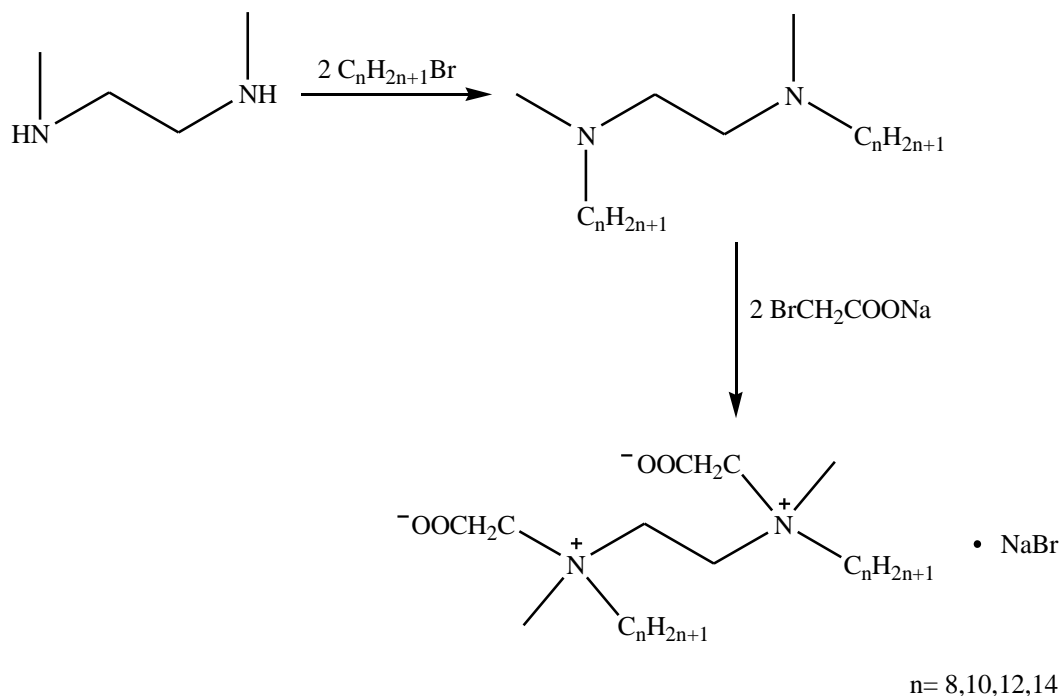
Otrzymywane są one w reakcji aminy trzeciorzędowej z  $\beta$ -propiolaktonem (rys. 1.11.) [Kitano i in. 2004]. Alkilobetainy pojedyncze można otrzymać także w reakcji chlorku kwasowego z aminą trzeciorzędową, jak to przedstawiono na rysunku 1.12. [Qi i in. 2008].



Rys. 1.12. Schemat syntezy alkilobetainy [Qi i in. 2008]

### Alkilobetainy geminalne

Pod pojęciem alkilobetain geminalnych rozumiane są związki, które analogicznie do gemini surfaktantów posiadają dwie hydrofilowe głowy oraz dwa hydrofobowe ogony. Jednakże w tym przypadku podstawą strukturalną każdej z głów jest betaina. Studia literaturowe wykazały, że w celu otrzymania geminalnych alkilobetain należy przeprowadzić reakcję dwuetapowo. Najpierw w reakcji substytucji nukleofilowej  $S_N2$  uzyskuje się aminę trzeciorzędową podstawioną odpowiednio długimi łańcuchami alkilowymi. Następnie poddaje się ją reakcji z solą kwasu octowego, jak przedstawiono na rysunku 1.13. [Xie i Feng 2010].



Rys. 1.13. Schemat syntezy alkilobetainy geminalnej [Xie i Feng 2010]

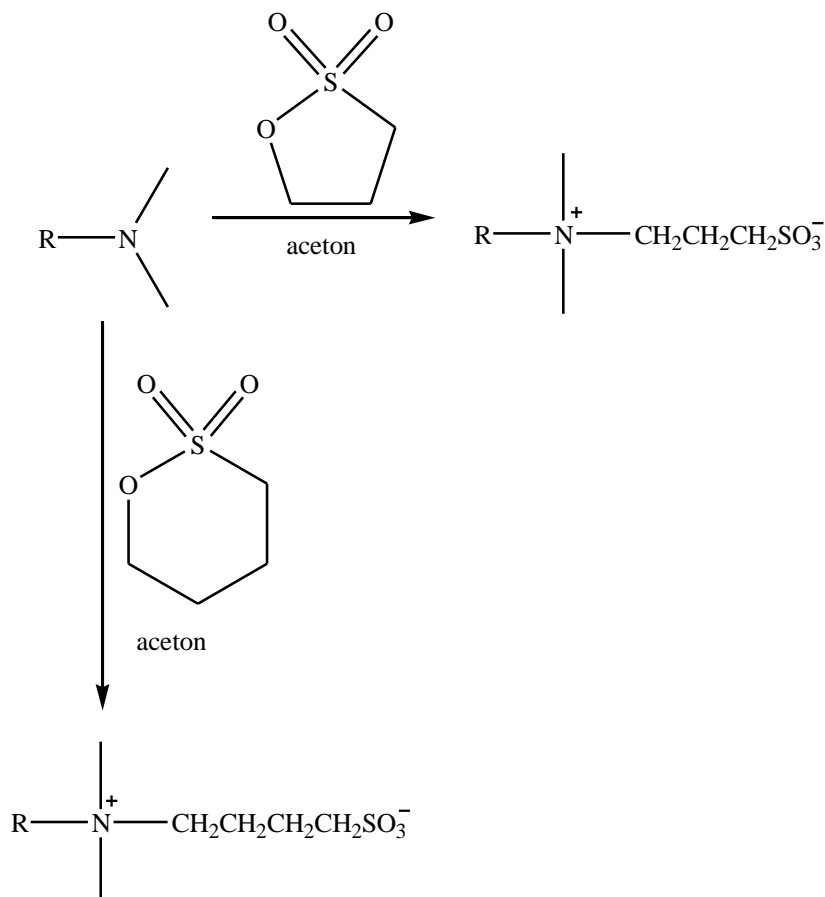
Alkilobetainy geminalne tak jak geminalne sulfobetainy mają zdolność obniżania napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe może być niższe nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu z monomerycznymi alkilobetainami o łańcuchu alkilowym tej samej długości. Dla klasycznych surfaktantów obserwuje się zależność obniżania wartości CMC wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, przyjmuje ona zwykle postać liniową. W przypadku omawianych alkilobetain homogeminalnych zależność ta wykazuje odstępstwo od charakteru liniowego dla łańcuchów alkilowych zbudowanych z 14 atomów węgla. Także powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę związku o łańcuchach 14- węglowych jest wyraźnie mniejsza niż dla związków o łańcuchach z 8 do 12 atomami węgla. Najprawdopodobniej jest to związane z tworzeniem filmu na powierzchni przez surfaktant o łańcuchach 14-węglowych. Wielkość powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę surfaktantu, która została wyznaczona przez Xie i Feng, jedynie dla gemini alkilobetain o 10-węglowych łańcuchach jest wyższa w zestawieniu z analogicznie zbudowanymi monomerycznymi pochodnymi. W pozostałych przypadkach ta wielkość jest niższa, co wskazuje na duże upakowanie na granicy faz. Przypuszcza się, że jest to spowodowane silnym oddziaływaniem między łańcuchami alkilowymi [Xie i Feng 2010].

### **1.5.2. Sulfobetainy**

#### Sulfobetainy pojedyncze

Grupami budującymi polarne głowy związków powierzchniowo czynnych o strukturze sulfobetain są: grupa sulfonowa oraz czwartorzędowy atom azotu. Ugrupowanie kationowe oddzielone jest od ugrupowania anionowego zwykle grupami metylenowymi. Chcąc uzyskać związek, w którym ugrupowania te będą oddzielone grupą propylenową stosuje się w reakcji syntezy 1,3-propanosulton, bądź 1,4-butanosulton dążąc do wprowadzenia grupy butylenowej [Zieliński 2013, Qu i in. 2011]. Doniesienia literaturowe określają właściwości N-alkilosulfobetain o łańcuchach alkilowych 12-, 14-, 16- oraz 18-węglowych, których sposób otrzymywania zaprezentowano na rysunku 1.14. Dla omawianych związków wyznaczono zależność napięcia powierzchniowego od stężenia. Zależność ta kształtowała się analogicznie jak w przypadku konwencjonalnych surfaktantów. Odnotowano również, że dla omawianych związków jak i w przypadku konwencjonalnych surfaktantów wzrost długości łańcucha alkilowego powoduje spadek CMC. Doniesienia literaturowe wskazują również, że dla

omawianych związków wyznaczono nadmiar powierzchniowy, którego wartość wzrastała wraz ze wzrostem długości łańcucha. Z kolei powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę malała wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego i dla 18-węglowych pochodnych była mniejsza o rząd wielkości [Qu i in. 2011].

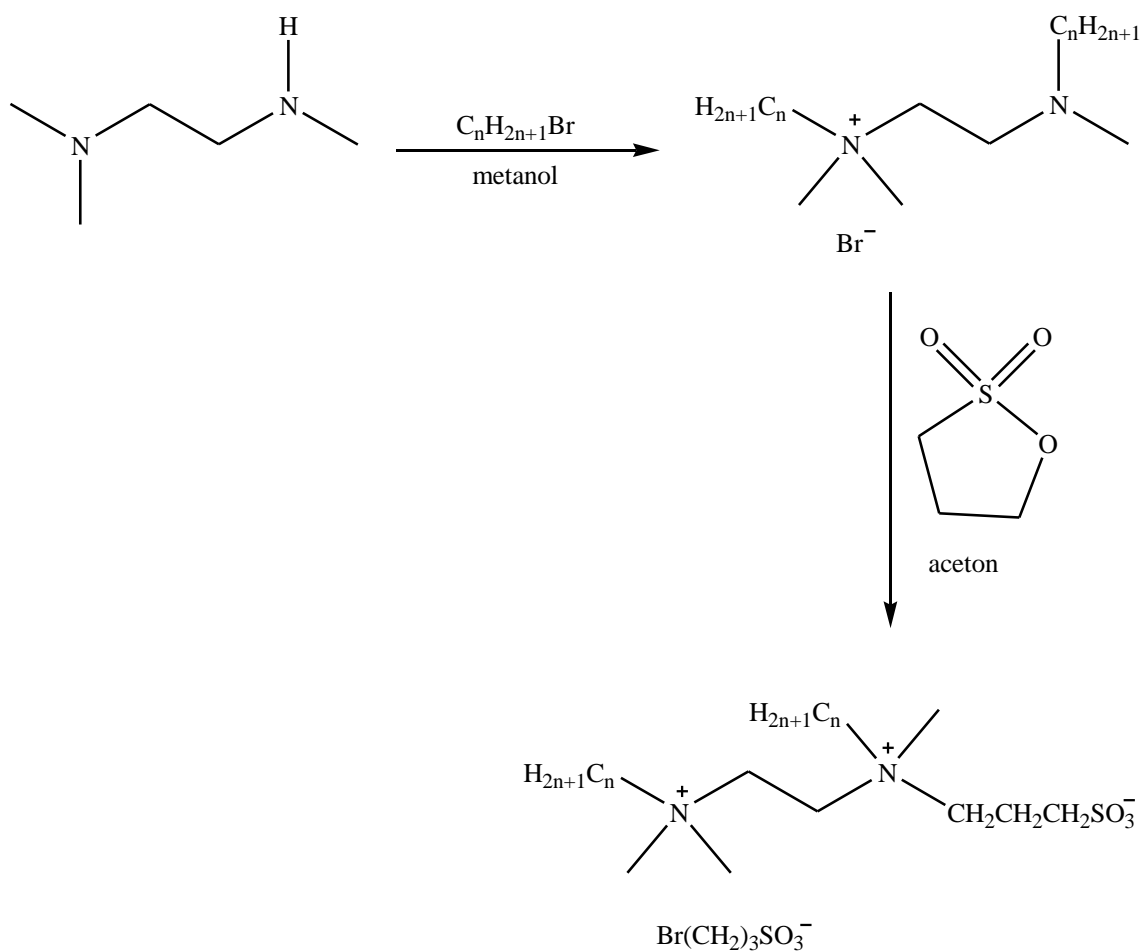


Rys. 1.14. Otrzymywanie N-alkilosulfobetain [Qu i in. 2011]

Pochodne propano-sulfobetain o łańcuchach 12-, 14- oraz 16-węglowych wykorzystano, jako modyfikatory montmorylonitu. Badania opisane w literaturze dowodzą, że montmorylonit zmodyfikowany za pomocą surfaktantów sulfobetainowych wykazuje wyższą stabilność termiczną niż modyfikowany surfaktantami kationowymi [Zhu i in. 2011].

### Sulfobetainy heterogeminalne

Sulfobetainy heterogeminalne to związki, które posiadają dwie różne pod względem budowy hydrofilowe głowy [Zieliński 2013]. Dodatkowo omawiane związki powinny posiadać przyłączone do głów długie łańcuchy alkilowe. Strukturę sulfobetain geminalnych można traktować, jako hybrydę gemini surfaktantów i sulfobetain pojedynczych.



$$n = 8, 10, 12, 14$$

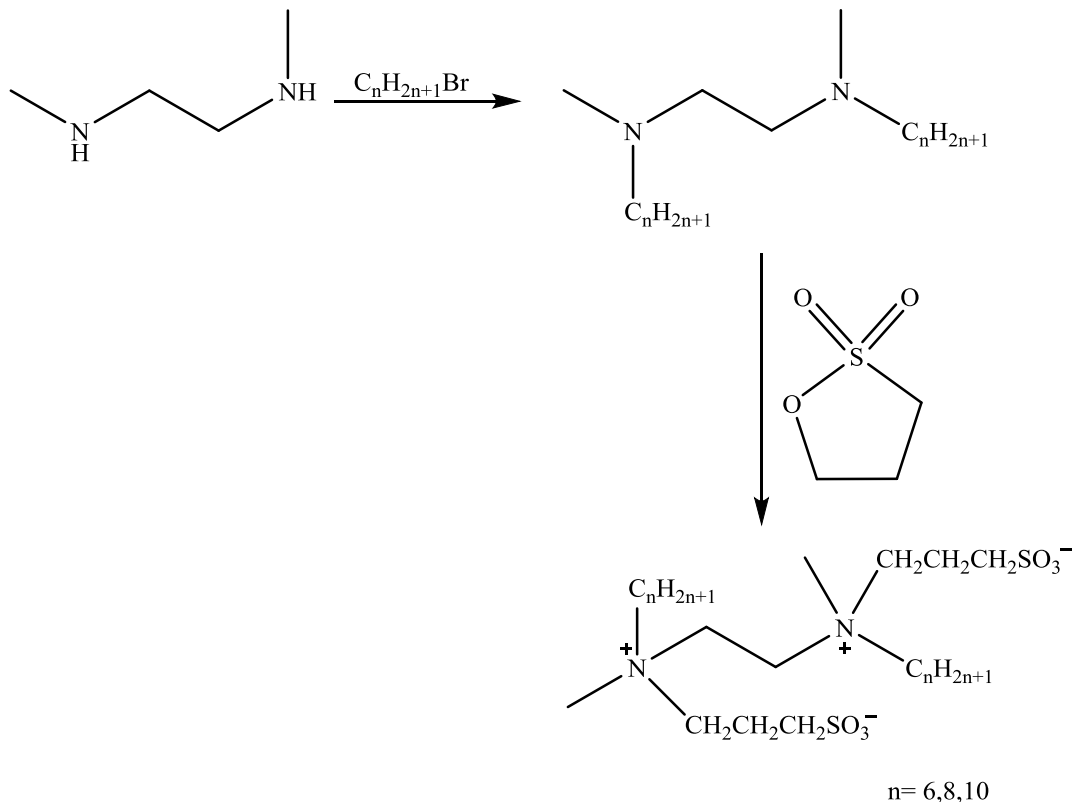
Rys. 1.15. Schemat syntezy sulfobetain heterogeminalnych [Nyuta, Yoshimura i Esami 2006]

Rysunek 1.15. przedstawia schemat otrzymywania sulfobetain heterogeminalnych. Pierwszym etapem jest reakcja substytucji nukleofilowej diaminy z bromkiem alkiowym. W wyniku tego powstaje związek posiadający w swej strukturze czwartorzędowy oraz trzeciorzędowy atom azotu. W dalszej kolejności przeprowadza się reakcje z 1,3-propanosultonem otrzymując pochodną heterogeminalną [Nyuta, Yoshimura i Esami 2006]. Dane literaturowe dowodzą, iż dla otrzymanych surfaktantów heterogeminalnych wartość CMC jest niższa niż dla monomerycznych surfaktantów amoniowych i sulfobetain o łańcuchu alkiowym tej samej długości. Jednak porównując wartość, CMC heterogeminalnych sulfobetain z analogicznie zbudowanymi sulfobetainami homogeminalnymi zauważamy, iż pochodne homogeminalne wykazują niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji. Zjawisko to tłumaczyć można silniejszym przyciąganiem czwartorzędowych atomów azotu i grup sulfonowych w cząsteczkach homogeminalnych sulfobetain [Nyuta, Yoshimura i Esami 2006]. Ponadto porównano wartości napięcia

powierzchniowego przy CMC dla heterogeminalnych sulfobetain oraz monomerycznych: sulfobetain i surfaktantów amoniowych, również w tym wypadku wartości osiągnane przez pochodne heterogeminalne były niższe. Dodatek NaCl do roztworu surfaktantu polepszył rozpuszczalność oraz powodował przesunięcie się CMC w kierunku niższego stężenia [Nyuta, Yoshimura i Esami 2006].

### Sulfobetainy homogeminalne

Sulfobetainy homogeminalne to związki, których dwie hydrofilowe głowy zawierają w swej strukturze zarówno czwartorzędowe atomy azotu oraz grupy sulfonowe, które z kolei tworzą strukturę sulfobetain. Do każdej z głów przyłączony jest hydrofobowy ogon budowany przez łańcuch alkilowy [Zieliński 2013]. Yoshimura i współpracownicy zaproponowali metodę otrzymywania homogeminalnych sulfobetain o krótkim spacerze. W tym celu diaminy drugorzędową poddaje się reakcji alkilowania otrzymując diaminy o dwóch trzeciorzędowych atomach azotu. Kolejnym etapem syntezy jest reakcja czwartorzędowania atomów azotu przy zastosowaniu 1,3-propanosultonu [Yoshimura i in. 2006]. Schemat tej reakcji przedstawia rysunek 1.16.



Rys. 1.16. Schemat syntezy sulfobetain homogeminalnych [Yoshimura i in. 2006]



Yoshimura i in. zaobserwowali, iż dla otrzymanych związków CMC maleje o jeden rząd wielkości wraz z wydłużeniem się łańcucha alkilowego o dwie grupy metylenowe. W literaturze można odnaleźć również porównanie wartości napięcia powierzchniowego dla monomerycznych oraz geminalnych sulfobetain. Wskazuje ono jednoznacznie, iż homogeminalne sulfobetainy wykazują większą zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego. Z kolei tempo obniżania napięcia powierzchniowego dla tych związków maleje wraz z wydłużaniem łańcucha. Może być to związane z faktem, że większe cząsteczki adsorbują się wolniej na granicy faz woda/powietrze. Omawiane związki mają tendencję do ścisłego upakowywania się na granicy woda/powietrze, co wynika z tego, iż powierzchnia zajmowana przez jeden z długich alkilowych łańcuchów jest znacznie mniejsza, w porównaniu z powierzchnią zajmowaną przez analogiczne monomeryczne surfaktanty [Yoshimura i in. 2006]. Wartość  $pC_{20}$  określa efektywność obniżania napięcia powierzchniowego, dla homogeminalnych sulfobetain odnotowano, iż wartość ta spada wraz ze skracaniem łańcucha alkilowego [Yoshimura i in. 2006].

## 2. Właściwości użytkowe surfaktantów

Do tej pory opracowano wiele rodzajów klasyfikacji surfaktantów jedna z nich oparta jest na właściwościach użytkowych, a także ich możliwościach aplikacyjnych [Zieliński 2013]. Do najpopularniejszych cech użytkowych surfaktantów można zaliczyć właściwości:

- zwilżające,
- pianotwórcze,
- piorące,
- emulgujące,
- zmiękczające,
- solubilizujące.

### 2.1. Właściwości zwilżające

W celu określenia właściwości zwilżających wyznacza się kąt zwilżania  $\theta$ . Mierzy się go w punkcie potrójnym, pomiędzy stycznymi do powierzchni granicznych. Jako pierwszy w 1805 roku kąt zwilżania definiował Young. Poniżej przedstawione jest równanie Younga opisujące bilans napięć międzyfazowych kropli w stanie równowagi [Yuan i Lee 2013; Zieliński 2013]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

gdzie:  $\gamma_{SV}$ - napięcie międzyfazowe na granicy faz ciało stałe-gaz,

$\gamma_{SL}$ - napięcie międzyfazowe na granicy faz ciało stałe-ciecz,

$\gamma_{LV}$ - napięcie międzyfazowe na granicy faz ciecz-gaz.

Wyróżnić można trzy najważniejsze etapy zwilżania: adhezyjne, immersyjne oraz zwilżanie przez zalewanie. Zwilżanie adhezyjne zachodzi, gdy ciało stałe mające kontakt z fazą gazową uzyskuje kontakt z cieczą jedynie jedną swoją płaszczyzną. Wówczas powstaje granica faz ciało stałe-ciecz, a zanika powierzchnia granic faz ciało stałe-gaz oraz ciecz-gaz.

Uwzględniając to zmiana energii swobodnej może być wyrażona równaniem [Myers 1999]:

$$-\Delta G = A \cdot (\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}) = W_a$$

gdzie:  $\gamma$ - napięcie międzyfazowe na granicy faz: ciało stałe-gaz ( $SV$ ), ciecz-gaz ( $LV$ ) oraz ciało stałe-ciecz ( $SL$ ),

A- pole powierzchni ciała stałego, na której zachodzi adhezja,

$W_a$ - praca zwilżania adhezyjnego.

Gdy ciało stałe, o kształcie sześciangu, przylegające jedną swą powierzchnią do powierzchni cieczy zostanie w niej zanurzone w ten sposób, że wytworzą się cztery nowe granice faz ciało stałe-ciecz, mówi się o zwilżaniu immersyjnym. A wartość pracy immersyjnej ( $W_i$ ) opisywana jest zwykle równaniem [Zieliński 2013]:

$$\Delta G = 4A \cdot (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = -W_i$$

Zwilżanie przez zalewanie natomiast występuje, gdy ciało stałe (o kształcie sześciangu), którego jedynie jedna powierzchnia ma kontakt z fazą gazową zostanie całkowicie zanurzone w cieczy. Temu procesowi towarzyszy powstanie granicy faz ciało stałe-ciecz oraz ciecz-gaz. Praca zwilżania przez zalewanie ( $W_s$ ) może być wyrażona równaniem [Zieliński 2013]:

$$\Delta G = A \cdot (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV}) = -W_s$$

Tym samym równaniem można opisać proces zwilżania przez rozlewanie. Ma on miejsce, gdy znajdująca się na powierzchni ciała stałego ciecz zaczyna wypierać z powierzchni ciała stałego drugi płyn lub gaz [Myers 1999].

Analizując wielkość kąta zwilżania cieczy można podzielić na:

- ciecze całkowicie zwilżające,  $\theta = 0^\circ$
- ciecze częściowo zwilżające,  $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$
- ciecze częściowo niezwilżające,  $90^\circ < \theta < 180^\circ$
- ciecze całkowicie niezwilżające,  $\theta = 180^\circ$  [Zieliński 2013].

W celu określenia wielkości tego kąta można stosować różne metody pomiaru, jednak do najpopularniejszych należą: metoda goniometryczna, metoda Wilhelmiego, metoda pochylonej płytki.

Metoda goniometryczna oparta jest na pomiarze granicznego kąta zwilżania z wykorzystaniem prostego instrumentu, jakim jest goniometr. Próbkę badanego roztworu nanosi się na gładką, horyzontalnie ułożoną powierzchnię ciała stałego i przy pomocy okularu z kątomierzem dokonuje się pomiaru. Obecnie w celu zwiększenia dokładności pomiaru profil kropli utrzuca się za pomocą kamery bądź aparatu fotograficznego, a następnie uzyskuje wielkości tj.: wysokość rzutu kropli, promień kuli kropli, promień śladu kropli [Yuan i Lee 2013].

Metoda Wilhelmiego polega na zanurzeniu gładkiej, cienkiej, wertykalnie ułożonej płytki w badanej cieczy. Następnie mierzy się siłę, jaką należy włożyć, aby wyciągnąć płytkę

z roztworu. Korzystając z zależności umieszczonej poniżej wyznacza się kąt zwilżania [Yuan i Lee 2013]:

$$\tau = \frac{F}{L} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$$

gdzie:  $\tau$ - naprężenie zwilżające,

$F$ - siła, która oddziałuje na płytkę podczas wyciągania jej z roztworu, jest to wielkość uwzględniająca poprawkę na siłę wyporu, która działa na płytkę.

Kąt zwilżania można zmierzyć także korzystając z metody pochylonej płytki. Częściowo zanurzoną w badanym roztworze płytkę obraca się wokół osi, pomiaru dokonuje się, gdy menisk stanie się płaski. Kąt zwilżania stanowi kąt pomiędzy płytką a meniskiem badanej cieczy [Tadros 2005].

## 2.2. Właściwości pianotwórcze

Pod pojęciem piany rozumiemy układ dyspersyjny pęcherzyków gazu w stosunkowo małej objętości cieczy, jednak czyste ciecze nie mają zdolności do tworzenia piany. Tę sytuację można zmienić, gdy doda się do cieczy surfaktant. W omawianym układzie dyspersyjnym cząsteczki związku powierzchniowo czynnego adsorbują się na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz. Jednymi z ważniejszych właściwości wodnych roztworów surfaktantów są zdolność do tworzenia piany oraz jej stabilność [Amaral i in. 2008]. Zdolności pianotwórcze zależą od: budowy chemicznej związku powierzchniowo czynnego, jego stężenia w roztworze, pH roztworu, twardości wody oraz dodatku innych składników roztworu. Surfaktanty zawierające w swej cząsteczce łańcuchy alkilowe o długości 12-15 atomów węgla wykazują tendencję do tworzenia piany, z kolei związki, których łańcuchy budowane są przez mniej niż 10 atomów węgla lub więcej niż 16 nie charakteryzują się dobrymi właściwościami pianotwórczymi. Ilość grup oksyetylenowanych w strukturze surfaktantu wpływa także na zdolność do tworzenia piany. Otóż stwierdzono, że najlepszymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się te surfaktanty, które w cząsteczce zawierają od 10 do 12 grup oksyetylenowanych. Nie bez znaczenia jest także twardość wody. Wykazano bowiem, że wzrost jej twardości pociąga za sobą pogorszenie właściwości pianotwórczych surfaktantów jonowych. Ponadto pH roztworu w zależności od budowy surfaktantu oddziałuje także na zdolności pianotwórcze [Zieliński 2013].

W zależności od stabilności piany wyróżnia się dwa rodzaje piany: suchą i moką. Piana sucha charakteryzuje się czasem życia w zakresie od minut do dni. Z kolei dla piany mokrej czas życia jest bardzo krótki i może trwać maksymalnie kilka minut [Piłakowska-Pietras, Lunkenheimer i Piasecki 2006].

Zdolność do tworzenia piany można ocenić korzystając z następujących metod:

- metoda Rossa-Milesa- znana objętość badanego roztworu wypływa z kapilary umieszczonej w ustalonej odległości od powierzchni pozostałej objętości badanego roztworu. Następnie dokonuje się pomiaru wysokości bądź objętości powstałej piany [Piłakowska-Pietras, Lunkenheimer i Piasecki 2006],
- metoda generowania piany przy użyciu perforowanego krążka- polega na ubijaniu znanej objętości badanego roztworu surfaktantu przy użyciu krążka o perforowanej powierzchni [Piłakowska-Pietras, Lunkenheimer i Piasecki 2006],
- metoda mieszania- ustaloną objętość badanego roztworu miesza się ręcznie w wyskalowanym naczyniu i dokonuje pomiaru objętości piany [Zieliński 2013].

### 2.3. Właściwości piorące

Proces prania składa się zasadniczo z dwóch etapów: usunięcia brudu z czyszczonej powierzchni oraz wytworzenia zawiesiny brudu w roztworze stosowanym do czyszczenia. Nie ma jednego mechanizmu opisującego proces prania. Wynika to z różnorodności czyszczonych powierzchni oraz właściwości usuwanych zabrudzeń.

Jeśli brud jest oleistą cieczą to mechanizm prania oparty jest na adsorpcji cząsteczek surfaktantu pochodzących z „kąpeli piorącej” na powierzchniach międzyfazowych ciało stałe-roztwór wodny oraz zabrudzenie-roztwór wodny. Cząsteczki surfaktantu w przypadku, gdy zabrudzenie ma charakter hydrofobowy orientują się na jego powierzchni kierując hydrofilowe głowy w kierunku „kąpeli”. W efekcie następuje redukcja napięcia międzyfazowego ciało stałe-roztwór wodny oraz zabrudzenie-roztwór wodny. W procesie tym następuje także zwiększenie kąta zwilżania. Zakłada się, że gdy będzie on większy niż  $180^\circ$  hydrofobowe zabrudzenie zostanie wyparte z czyszczonej powierzchni. Mechanizm opisany powyżej nosi nazwę roll-back. Zdarza się, że następuje obniżenie napięcia na granicy faz ciało stałe-roztwór wodny do poziomu, przy którym różnica napięć międzyfazowych ciało stałe-roztwór wodny a zabrudzenie-roztwór wodny ma wartość ujemną. Wtedy to następuje wzrost kąta zwilżania powyżej  $90^\circ$ . W przypadku, gdy kąt zwilżania jest większy, niż  $90^\circ$ ,

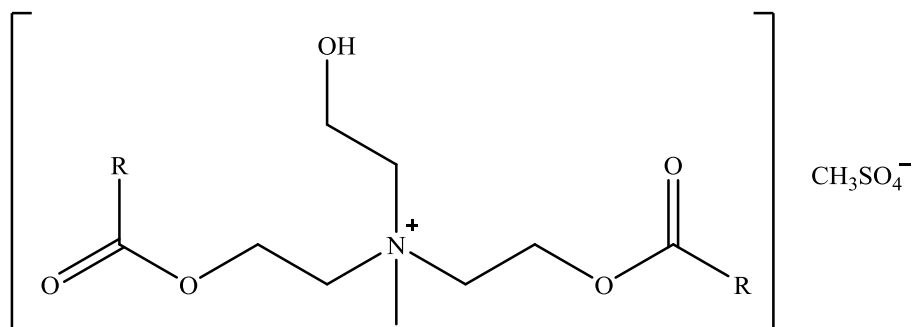
lecz mniejszy niż  $180^\circ$  zabrudzenie nie może spontanicznie oddzielić się od czyszczonej powierzchni musi zostać usunięte przy pomocy prądów hydraulicznych [Rosen 2004].

Gdy zabrudzenie jest ciałem stałym zdolnym do rozpuszczenia w kąpieli proces prania polega na penetracji zabrudzenia przez cząsteczki surfaktantu oraz asocjacji cząsteczek wody. Prowadzi to do zmiany stanu skupienia zabrudzenia na ciekły a następnie usunięciu go zgodnie z mechanizmem roll-back [Rosen 2004].

Z kolei, gdy zabrudzenie jest nierozpuszczalne pierwszym etapem jego usunięcia jest zwilżenie powierzchni czyszczonego ciała stałego wraz z zabrudzeniem. W dalszym etapie następuje adsorpcja cząsteczek surfaktantu na powierzchni międzyfazowej ciała stałego-roztwór wodny oraz zabrudzenie-roztwór wodny [Rosen 2004]. Często w dalszym etapie następuje solubilizacja. Zabrudzenie to podlega podziałowi pomiędzy micelle wytworzone przez surfaktant oraz czyszczoną/praną powierzchnię. Proces ten zależy od stężenia surfaktantu oraz temperatury. Proces prania może mieć też mechanizm emulsyjny. Wówczas surfaktant obecny w „kąpieli” stabilizuje powstałą emulsję składającą się z układu zanieczyszczenie-roztwór wodny [Rosen 2004, Zieliński 2013].

#### **2.4. Właściwości zmiękczające**

W chemii gospodarczej wykorzystuje się obecnie właściwości zmiękczające surfaktantów. Powinny one przede wszystkim zapewniać: uczucie miękkości oraz redukować ładunek na powierzchni tkaniny, mogą one także skracać czas suszenia. Jako zmiękczaczy używa się zwykle kationowych związków powierzchniowo czynnych, a mechanizm ich działania oparty jest na oddziaływaniu ujemnie naładowanej powierzchni tkaniny z hydrofilową głową surfaktantu obdarzoną ładunkiem dodatnim. Prowadzi to do wytworzenia się uporządkowanej warstwy surfaktantu, której hydrofobowe łańcuchy skierowane są prostopadle do powierzchni tkaniny. Jako zmiękczacze często używa się „ester quat”, w Europie cieszą się popularnością ze względu na podatność na biodegradację (rys. 2.1.) [Rosen 2004].



Rys. 2.1. Przykład budowy estru czwartorzędowej soli amoniowej stosowanego, jako zmiękcacz

## 2.5. Właściwości emulgujące

Dwie niemieszające się ciecze, z których jedna stanowi fazę ciągłą, a druga rozproszona w niej nazywana jest fazą rozdrobnioną tworzą emulsję. Emulsje stają się układami stabilnymi dopiero po dodaniu emulgatora, którym zwykle jest pojedynczy surfaktant bądź mieszanina związków powierzchniowo czynnych. Obszerna grupa produktów występuje w postaci emulsji bądź stosowana jest w takiej postaci. Do przykładów należą farby, pestycydy, kosmetyki a do ich uzyskania wykorzystywane są właściwości emulgujące surfaktantów [Rosen 2004, Zieliński 2013].

## 2.6. Właściwości solubilizujące

Solubilizacja jest procesem umożliwiającym rozpuszczenie związków o charakterze hydrofobowym w wodnym roztworze surfaktantu. Gdy stężenie związku powierzchniowo czynnego przekracza CMC, do typowych struktur micelarnych zostają włączone związki hydrofobowe, a tym samym uzyskują rozpuszczalność we wodzie [Zieliński 2013].

## 2.7. Właściwości antyelektrostatyczne

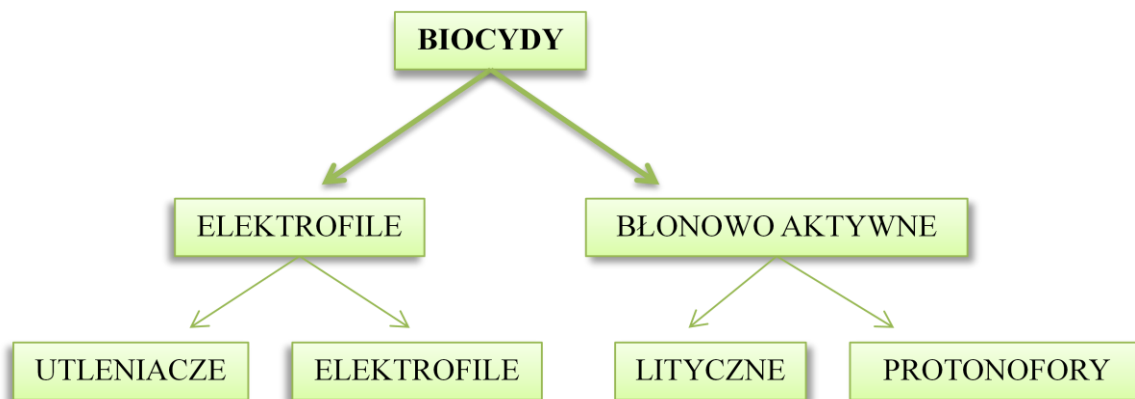
Elektryczność statyczna objawia się gromadzeniem ładunków dodatnich i ujemnych na powierzchni materiałów. Zjawisko to może mieć niekorzystne następstwa np. w postaci przeskoków ładunków czy też, nadmiernego brudzenia tworzyw sztucznych. Surfaktanty

znalazły zastosowanie w walce z tym zjawiskiem. Otóż stosowane są, jako antystatyki podczas wyrobu polimerów, bądź też stosowane są bezpośrednio na gotowe przedmioty. Dzięki takiemu rozwiązaniu na powierzchni polimeru wytwarza się higroskopijna warstwa pomocna w likwidacji ładunków elektrostatycznych [Zieliński 2013].



### 3. Właściwości biobójcze

Mianem biocydów nazywane są syntetyczne związki organiczne lub związki nieorganiczne, wykorzystywane do sanizacji, dezynfekcji bądź sterylizacji przedmiotów lub powierzchni. Biocydy stosuje się także w celu uchronienia materiałów przed biodeterioracją. Stanowią one obszerną grupę związków, którą można rozróżnić ze względu na mechanizm działania biobójczego (rys. 3.1.) [Chapman 2003].



Rys. 3.1. Podział biocydów

Do utleniaczy zalicza się halogenki oraz nadtlarki. Mechanizm ich działania oparty jest na reakcji wykorzystującej przeniesienie rodnika. Z kolei elektrofile wykorzystują oddziaływania kowalencyjne w celu inaktywowania enzymów. Wywołuje to tworzenie wewnątrzkomórkowych wolnych rodników, prowadząc do śmierci komórki. Wśród biocydów wykazujących aktywność w stosunku do błon wyróżnić można biocydy o działaniu litycznym oraz protonofory. Mechanizm działania biocydów litycznych oparty jest na destabilizacji struktury błony komórkowej prowadzącej w ostateczności do lizy. Ten mechanizm działania biobójczego wykazują czwartorzędowe sole amoniowe, niektóre alkohole np. fenoksyetanol. Kwas sorbinowy, benzoesowy oraz parabeny wykazują inny mechanizm działania, polegający na zaburzeniu zdolności błony komórkowej do utrzymania odpowiedniego pH. Skutkuje to zakwaszeniem wnętrza komórki i zakłóceniami w metabolizmie komórkowym [Chapman 2003].

### 3.1. Właściwości biobójcze związków z ugrupowaniem amoniowym

Człowiek w trosce o swoje zdrowie oraz materiały ważne dla niego z ekonomicznego punktu widzenia walczy z drobnoustrojami już od wieków. Nie szczędzi się trudu oraz nakładów finansowych na badania mające na celu poznanie istoty zagrożenia, jakie stwarzają mikroorganizmy. Obecnie wielką wagę przykładana się do nieustannych badań nad nowymi związkami o działaniu biobójczym oraz biostatycznym. Poszukuje się takiego związku, który będzie działać na wszystkie grupy mikroorganizmów chorobotwórczych, a jednocześnie bakterie nie będą nabywały na niego odporności. Zakłada się, że najmniejszy opór na związki o działaniu antyseptycznym i dezynfekującym wykazują wirusy otoczkowe, nieco większy bakterie Gram-dodatnie z kolei najmniej podatne są priony.

Czwartorzędowe sole amoniowe znalazły do tej pory wiele zastosowań np. w anestezjologii [Lee 2001], stomatologii [Xiao i in. 2008], okulistyce [Grant 1956], leczeniu astmy [Rodrigo, G., Rodrigo, C. i Burschtin 1999]. Jednak szerokie spektrum zastosowań wiąże się bezpośrednio z ich aktywnością biobójczą.

Właściwości biobójcze czwartorzędowych soli amoniowych (QAS) są powszechnie znane. Otóż wykazują one działanie antagonistyczne w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych, grzybów oraz drożdży. Potwierdzono mechanizm działania biobójczego czwartorzędowych soli amoniowych w stosunku do bakterii, jednocześnie stwierdzono, iż działają one silniej na bakterie Gram-dodatnie niż Gram-ujemne. Zakłada się jednak, że mechanizm ten rozpoczyna się od adsorpcji cząsteczki QAS na powierzchni komórki bakteryjnej, później następuje przenikanie przez ścianę komórkową. W dalszym etapie, gdy cząsteczka związku dotrze do błony komórkowej oddziałuje z jej składnikami tj. lipidami oraz białkami i w efekcie uszkadza ją prowadząc do uwolnienia najpierw jonów i małowcząsteczkowych fragmentów komórki, a finalnie do zniszczenia struktury kwasów nukleinowych i białek. Prowadzi to w konsekwencji do lizy [Obłąk i Gamian 2010].

Nieco inaczej przebiega mechanizm degradacji komórek drożdży przez czwartorzędowe sole amoniowe. Na podstawie obserwacji działania chlorku cetylopirydyniowego w stosunku do *Saccharomyces cerevisiae* stwierdzono, iż mechanizm działania biobójczego czwartorzędowych soli amoniowych w stosunku do drożdży polega na dezorganizacji dwuwarstwy lipidowej i przerwaniu błony komórkowej. Następuje wówczas wylanie jonów  $K^+$  oraz uwolnienie pentoz. Prowadzi to do lizy komórki [Obłąk i Gamian 2010, McDonnell i Russell 1999].

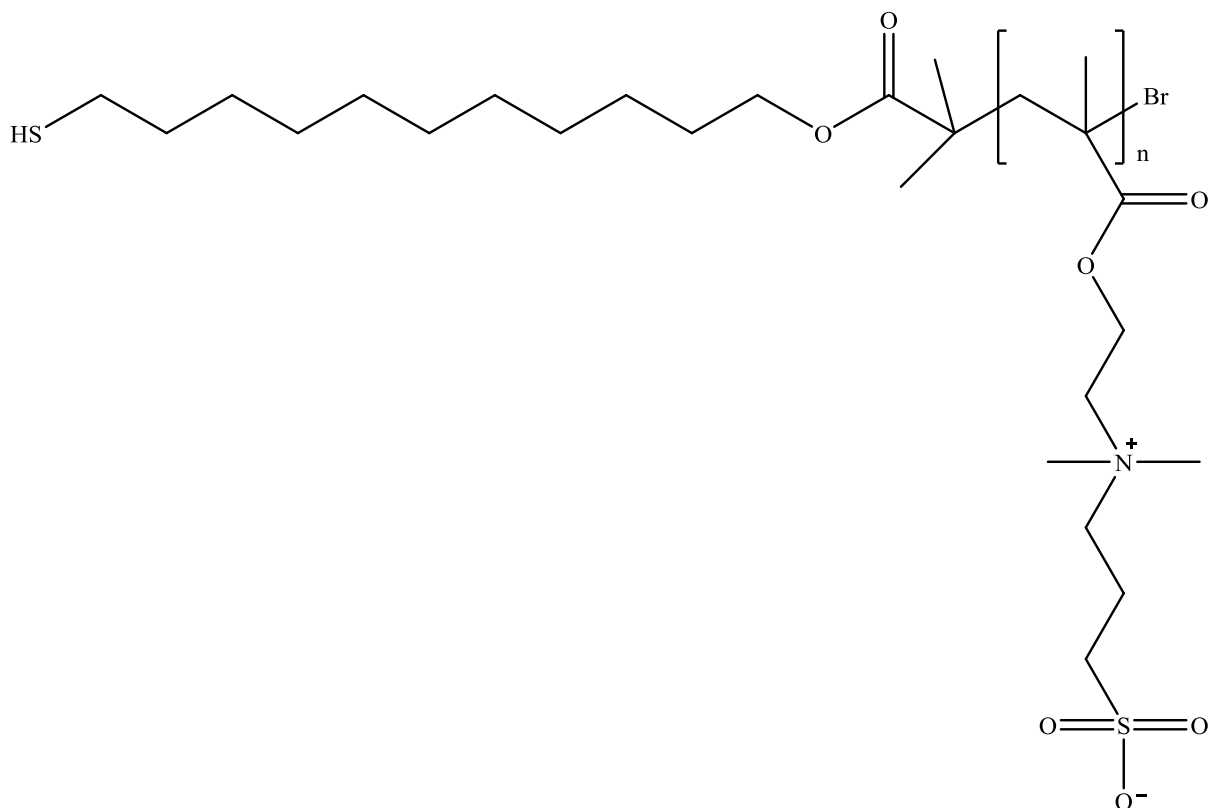
Nie bez znaczenia w aktywności mikrobiologicznej jest budowa cząsteczek omawianych soli. Otóż związki posiadające łańcuch alkilowy o długości 12-14 atomów węgla wykazują największą aktywność biobójczą w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i drożdży. Przeciw bakterii Gram-ujemnych najefektywniej działają QAS o 14-16 atomach węgla w łańcuchu alkilowym [Buffet-Bataillon i in. 2012].

Stwierdzono także, iż czwartorzędowe sole amoniowe wykazują aktywność biostatyczną w stosunku do prątków [McDonnell i Russell 1999, Russell 1996]. Posiadają też aktywność biologiczną w stosunku do wirusów otoczkowych jednakże nie wykazują takowej w stosunku do wirusów bezotoczkowych. Wykazano, że preparaty w skład, których wchodzi czwartorzędowe sole amoniowe wywołują dezintegrację i zmiany morfologiczne w wirusie zapalenia wątroby typu B, co z kolei prowadzi do ograniczenia jego zdolności do infekcyjności [Oblak i Gamian 2010, McDonnell i Russell 1999].

Wykazano także, że czwartorzędowe sole amoniowe o bardziej złożonej budowie, jak pochodne geminalne posiadają właściwości biobójcze. Najwyższą aktywność w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, nieco niższą w stosunku do grzybów i bakterii Gram-ujemnych [Murguía i in. 2008].

Niniejsza praca traktuje o związkach powierzchniowo czynnych posiadających strukturę analogiczną do surfaktantów dimerycznych, których hydrofilowa głowa poza ugrupowaniem amoniowym posiada fragment sulfoniowy tworząc tym samym sulfobetainę. Właściwości biologiczne sulfobetain są wykorzystywane niezwykle często do wytwarzania polimerów bądź kopolimerów o aktywności biobójczej. Rozwój medycyny i wzrost dbałości o zdrowie spowodował w ostatnich dziesięcioleciach wzrost ilości interwencji chirurgicznych oraz wszczepień implantów. Jednakże skażenia narzędzi chirurgicznych oraz implantów są częstym powodem infekcji. Jednocześnie wzrost oporności bakterii na stosowane antybiotyki powoduje, że poszukuje się nowych materiałów o właściwościach antybakteryjnych mogących znaleźć zastosowanie biomedyczne. W literaturze opisane zostało wykorzystanie konwencjonalnej kopolimeryzacji rodnikowej metakrylanu 2-(dimetyloamino)etylu z odpowiednim komonomerem, a następnie modyfikację 1,3-propanosultonem. Uzyskana w ten sposób polisulfobetaina wykazywała właściwości przeciwbakteryjne w stosunku do bakterii Gram-dodatnich tj. *S. aureus* oraz Gram-ujemnych tj. *E. coli* [Ward i in. 2006]. Stosując ATRP Cheng i współpracownicy otrzymali także polisulfobetainę zawierającą dodatkowo długie łańcuchy alkilowe (rys. 3.2.). Polimer ten wykazywał zdolność do inhibicji adhezji bakterii: *Staphylococcus epidermidis* oraz *Pseudomonas aeruginosa*. Na powierzchni

tego polimeru zdolność bakterii do formowania biofilmu była także ograniczona [Cheng i in 2007].



Rys. 3.2. Przykład budowy polisulfobetainy [Cheng i in 2007]

#### 4. Biodegradacja surfaktantów

Ponad połowa produkowanych w Europie surfaktantów znajduje zastosowanie, jako składnik domowych środków czystości. W dalszej kolejności związki powierzchniowo czynne wykorzystywane są do wyrobu chemii przemysłowej, środków higieny osobistej, produktów przemysłu tekstylnego. Ich potencjał aplikacyjny można odnaleźć także w przemyśle skórzanym, budowlanym, papierniczym oraz chemii rolnej [Berna i in. 2007]. Tak szerokie wykorzystanie surfaktantów powoduje, iż mogą one przedostać się do środowiska stanowiąc element składowy ścieków. Ważnym czynnikiem w procesie usuwania organicznych zanieczyszczeń ze środowiska jest biodegradacja [Merrettig-Bruns i Jelen 2009]. Biodegradacja surfaktantów jest procesem, w którym mikroorganizmy, wykorzystują omawiane związki, jako źródło węgla i energii, a przebiega ona zwykle dwuetapowo. Pierwszy etap polega na transformacji struktury w wyniku zerwania wiązań w łańcuchach alkilowych, co też skutkuje utratą charakteru amfifilowego cząsteczek surfaktantów. Dalszy etap prowadzi do powstania dwutlenku węgla i wody w wyniku pierwszorzędowej degradacji [Lima i in. 2011]. Wiele szczepów bakterii może metabolizować organiczne zanieczyszczenia, jednak żaden ze szczepów nie wykazuje potencjału do biodegradacji wszelkich rodzajów zanieczyszczeń organicznych. Najlepsze efekty biodegradacji uzyskuje się, gdy zanieczyszczenia poddane są działaniu kilku rodzajów szczepów bakterii. Do bakterii Gram-ujemnych, które wykazują aktywność w procesach biodegradacji zalicza się: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Cytophaga*, *Xanthomonas*. Również bakterie Gram-dodatnie tj.: *Nocardia*, *Mycobacterium*, *Corynebacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus* cechuje takowa aktywność. Zbadano, iż bakterie z rodzaju *Comamonas*, *Burkholderia* oraz *Xanthomonas* potrafią zdegradować ponad sto różnych związków organicznych będących zanieczyszczeniami. Również bakterie *Pseudomonas* wykazują wysoką zdolność do biodegradacji. Zakłada się, że nie wynika ona jedynie z działania enzymów katabolicznych, lecz ze zdolności do regulacji metabolizmu [Fritsche i Hofrichte 2008]. Analizując proces biologicznej degradacji w zależności od produktów powstałych w tym procesie wyróżnia się biodegradację podstawową oraz pełną. W wyniku biodegradacji podstawowej struktura chemiczna związku zostaje zmieniona, co skutkuje utratą właściwości powierzchniowych. Produktami pełnej biodegradacji są z kolei dwutlenek węgla, woda, sole mineralne. Zostaje wytworzona także biomasa [Merrettig-Bruns i Jelen

2009]. Analizując warunki procesu biodegradacji wyodrębnić można biodegradację tlenową oraz beztlenową.

#### 4.1. Biodegradacja tlenowa

Alkilobenzenosulfoniany są surfaktantami ulegającymi biodegradacji w bardzo wysokim stopniu tj. 97-99%, dlatego też proces biodegradacji tlenowej zostanie omówiony na ich przykładzie. Rozkład alkilobenzenosulfonianów przebiega trój etapowo poprzez degradację łańcucha alkilowego, następnie grupy sulfonowej, a ostatecznie pierścienia aromatycznego. W procesie  $\omega$ -oksydacji łańcucha alkilowego zostaje utleniona terminalna grupa metylowa. W toku następujących po sobie reakcji katalizowanych przez alkanomonooksygenazę oraz dehydrogenazy powstaje alkohol, aldehyd i ostatecznie kwas karboksylowy. Jest on wraz z acetyloCo-A substratem w procesie  $\beta$ -oksydacji. Po etapie rozkładu łańcucha alkilowego następuje utrata grupy sulfonowej, mogąca przebiegać wg trzech mechanizmów [Scott i Jones 2000] :

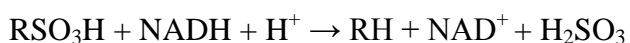
- hydroksyaktywne desulfonowanie:



- reakcja katalizowana monoooksygenazą w obecności kwasu:



- desulfonowanie redukcyjne:



Ostatnim etapem biodegradacji jest w tym przypadku utlenienie produktów pozostałych po desulfonowaniu, którym najczęściej jest kwas benzoesowy bądź kwas fenylooctowy. Utlenienie kwasu fenylooctowego prowadzi do powstania kwasu acetylooctowego, kwasu fumarowego oraz benzenu, który może zostać przekształcony do katecholu [Scott i Jones 2000].

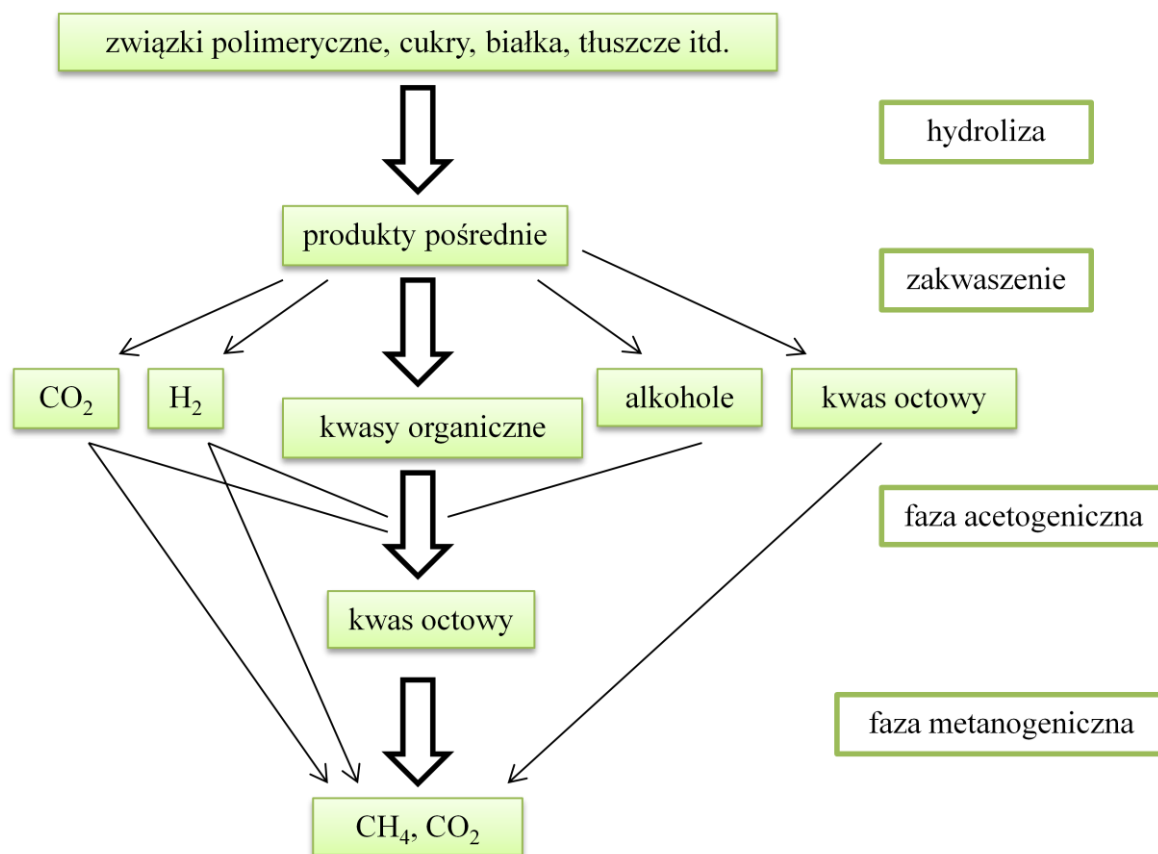
Mechanizm biodegradacji tlenowej czwartorzędowych soli amoniowych może być inicjowany przez mikroorganizmy w dwojaki sposób. Pierwszy zakłada hydroksylację terminalnej grupy łańcucha alkilowego. Drugi może stanowić rozerwanie wiązania pomiędzy czwartorzędowym atomem azotu a węglem łańcucha alkilowego. Gdy wiodącą rolę w procesie degradacji czwartorzędowych soli amoniowych wykazują bakterie *Pseudomonas* proces ten inicjowany jest w pierwszy z wymienionych sposobów, a przebiega analogicznie

do procesu biodegradacji alkilobenzenosulfonianów opisywanego uprzednio [van Ginkel 1996].

Zakłada się, że degradacja alkilobetain odbywa się przy udziale przynajmniej trzech różnych szczepów bakterii. Pierwszym etapem jest rozerwanie wiązania pomiędzy atomem azotu a atomem węgla łańcucha alkilowego. Jeśli biodegradacji ulega np. dodecylobetaina to następujące później procesy utlenienia prowadzą do powstania dimetyloglicyny. Dalsze procesy rozkładu powodują rozerwanie wiązania pomiędzy węglem grupy karboksylowej a atomem azotu, prowadzące do powstania kwasu glikolowego, wykorzystywanego przez mikroorganizmy, jako źródło energii oraz dimetyloaminy [van Ginkel 1996].

#### **4.2. Biodegradacja beztlenowa**

Surfaktanty mogą podlegać biodegradacji w warunkach beztlenowych. Zaangażowane są w ten proces zwykle różne rodzaje mikroorganizmów. Ich aktywność można porównać do łańcucha pokarmowego. Otóż zakłada się, iż produkt metabolizmu pierwszego organizmu staje się substratem dla kolejnego. Ogólny szlak biodegradacji rozpoczyna aktywność bakterii fermentacyjnych, kiedy to związki o rozbudowanej strukturze hydrolizują do produktów o mniejszej masie atomowej np. alkoholi, krótko łańcuchowych kwasów tłuszczowych. W kolejnym etapie bakterie acetogenne przekształcają te związki w octany, dwutlenek węgla, wodór. Kwas octowy, dwutlenek węgla oraz wodór mogą następnie zostać przekształcone w biogaz przez bakterie metanogeniczne (rys. 4.1.) [Merrettig-Bruns i Jelen 2009]. W omawianym szlaku biodegradacji beztlenowej mogą pojawić się także etapy związane z denitryfikacją bądź redukcją siarczanów. Azotany i siarczany stają się wówczas akceptorami wodoru [Merrettig-Bruns i Jelen 2009].



Rys. 4.1. Schemat etapów biodegradacji beztlenowej [Merrettig-Bruns i Jelen 2009]

### 4.3. Czynniki wpływające na biodegradację

Biodostępność związków organicznych jest jedną z determinant procesów biodegradacji, zależącą od rozpuszczalności i przenikania masy. Nierzadko surfaktanty w obecności jonów wapnia bądź magnezu wykazują tendencje do strącania się w postaci osadów, stając się wówczas niedostępne dla bakterii, niemogących ich metabolizować. Na metabolizm bakterii wpływają także pH oraz temperatura, jednakże poszczególne rodzaje bakterii wykazują różne preferencje w stosunku do tych czynników. Aby biodegradacja mogła zachodzić sprawnie niekiedy potrzebna jest bakteriom obecność pierwiastków śladowych bądź witamin. Nie bez znaczenia jest również ilość mikroorganizmów mogących przeprowadzić proces degradacji [Merrettig-Bruns i Jelen 2009].



## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5. Cel i metodyka prowadzonych badań

#### 5.1. Cel i zakres pracy

Zasadniczym celem niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymywania nowych biodegradowalnych surfaktantów z grupy sulfobetain o budowie homogeminalnej i heterogeminalnej oraz określenie ich właściwości użytkowych.

Postawiona w pracy główna hipoteza mówi, że nowe sulfobetainy o budowie homogeminalnej i heterogeminalnej mogą stanowić wysokiej jakości surfaktanty ulegające procesom biodegradacji w środowisku wodnym.

Ponadto sformułowano także hipotezy cząstkowe:

- możliwe jest otrzymanie sulfobetain homogeminalnych na drodze reakcji diaminy z 1,3-propanosultonem
- sulfobetainy heterogeminalne mogą zostać otrzymane na drodze reakcji dwuetapowej
- obecność w strukturze cząsteczki czwartorzędowego atomu azotu oraz długich łańcuchów alkilowych powoduje występowanie aktywności biobójczej sulfobetain homo- i heterogeminalnych,
- nowe surfaktanty sulfobetainowe zarówno o budowie homo- jak i heterogeminalnej są związkami stabilnymi termicznie
- wartość krytycznego stężenia micelizacji nowych surfaktantów jest porównywalna z wartością CMC popularnych konwencjonalnych surfaktantów
- otrzymane chlorki N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowe przejawiają właściwości zwilżające.

Osiągnięcie zasadniczego celu pracy wymagało realizacji następujących celów szczegółowych:

- opracowania metody otrzymywania surfaktantów zaliczanych do szeregu homologicznego heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamnio-N-propanosulfonów) oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamnio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)
- identyfikacji otrzymanych związków metodami spektroskopowymi oraz przy zastosowaniu analizy elementarnej

- oceny podatności na biodegradację otrzymanych związków przez określenie wartości biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen
- określenia aktywności biobójczej omawianych związków
- określenia stabilności termicznej
- wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji

Biorąc pod uwagę niedostateczną rozpuszczalność otrzymanych surfaktantów wyznaczono kolejny cel szczegółowy polegający na:

- modyfikacji budowy omawianych surfaktantów, a co za tym idzie otrzymanie chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Otrzymanie związków o zadowalającej rozpuszczalności we wodzie spowodowało, że wyznaczono dalsze cele szczegółowe, które zakładały:

- określenie zdolności biobójczych
- ocenę właściwości zwilżających, pianotwórczych oraz powierzchniowych otrzymanych związków

W pracy podjęto także próbę oszacowania wskaźnika HLB dla wybranych otrzymanych związków podstawionych 12-węglowymi łańcuchami. Niniejsza praca traktuje także o procesie tworzenia się micel w roztworach omawianych surfaktantów w ujęciu termodynamicznym.

## 5.2. Otrzymywanie nowych surfaktantów

### 5.2.1. Stosowane odczynniki

#### Aminy

- N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, 98% (Sigma- Aldrich)

#### Halogenopochodne

- 1-bromodekan, 98% (Sigma- Aldrich)
- 1-bromododekan, 97% (Sigma- Aldrich)
- 1-bromotetradekan, 97% (Sigma- Aldrich)
- 1-bromoheksadekan, 97% (Sigma- Aldrich)

#### Związki heterocykliczne

- 1,3-propanosulton, 98% (Sigma- Aldrich)

#### Związki nieorganiczne

- węglan potasu bezw. cz.d.a. (CHEMPUR)
- pięciotlenek fosforu cz.d.a. (AKTYN)
- kwas solny cz.d.a. (CHEMPUR)

#### Rozpuszczalniki

- Aceton cz.d.a. (CHEMPUR)
- Acetonitryl cz.d.a., (POCH)
- Octan etylu cz.d.a. (CHEMPUR)
- Metanol cz.d.a., (CHEMPUR)

## 5.2.2. Otrzymywanie N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

### Otrzymywanie N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Do N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu (0,02 mola; 3g) dodano roztwór 1-bromodekanu (0,04 mola; 9,66g) w 80 ml acetonitrylu oraz węglan potasu (0,04 mola; 5,74g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 36 godzin. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie rekrytalizowano go z mieszaniny acetonu i acetonitrylu w stosunku 1:1. Biały osad suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając ilości użytych substratów. Prowadzono ją z zastosowaniem analogicznych warunków, wydłużając czas reakcji do 44 godzin. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W dalszej kolejności rekrytalizowano go z mieszaniny acetonu i acetonitrylu w stosunku 1:1. Biały osad suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

### Otrzymywanie N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Do N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu (0,02 mola; 3g) dodano roztwór 1-bromododekanu (0,04 mola; 10,89g) w 80 ml acetonitrylu oraz węglan potasu (0,04 mola; 5,74g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 22 godziny. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie rekrytalizowano go z acetonu. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając ilości użytych substratów. Prowadzono ją z zastosowaniem analogicznych warunków, wydłużając czas reakcji do 24 godzin. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Potem rekrytalizowano go z acetonu. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

#### Otrzymywanie N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Do N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu (0,02 mola; 3g) dodano roztwór 1-bromotetradekanu (0,04 mola; 12,1g) w 80 ml acetonitrylu oraz węglan potasu (0,04 mola; 5,74g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 17 godzin. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W dalszej kolejności rekrytalizowano go z acetonu i acetonitrylu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając ilości użytych substratów. Prowadzono ją z zastosowaniem analogicznych warunków, wydłużając czas reakcji do 20 godzin. W dalszej kolejności odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie rekrytalizowano go z acetonu i acetonitrylu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

#### Otrzymywanie N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Do N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu (0,02 mola; 3g) dodano roztwór 1-bromoheksadekanu (0,04 mola; 13,34g) w 80 ml acetonitrylu oraz węglan potasu (0,04 mola; 5,74g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 17 godzin. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Po czym rekrytalizowano go z acetonu i acetonitrylu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając ilości użytych substratów. Prowadzono ją z zastosowaniem analogicznych warunków, wydłużając czas reakcji do 21 godzin. Następnie odsączono nieorganiczny osad. Roztwór chłodzono, otrzymany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Później rekrytalizowano go z acetonu i acetonitrylu w stosunku 9:1. Tak otrzymany biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

### **5.2.3. Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)**

#### Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonianu)

Do 1,3-propanosultoniu (0,008 mola; 0,98g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu, dodano N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,004 mola; 1,7g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 23 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w ekcykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcje powtórzono zwiększając ilość użytych substratów oraz wydłużając czas reakcji. Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,55g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu, dodano N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 2,69g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 36 godzin. W dalszej kolejności odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w ekcykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

#### Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonianu)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,59g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 3,12g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 18 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w ekcykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono w analogiczny sposób, wydłużając czas reakcji do 22 godzin.

Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonianu)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,42g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 3,12g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 17 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono zwiększając ilość użytych substratów oraz wydłużając czas reakcji. Do 1,3-propanosultoniu (0,016 mola; 1,95g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,008 mola; 4,28g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 21 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonianu)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,51g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 3,66g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 29 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono zwiększając ilość użytych substratów oraz wydłużając czas reakcji. Do 1,3-propanosultoniu (0,015 mola; 1,83g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,008 mola; 4,44g).

Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 34 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrystalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Biały produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu

#### **5.2.4. Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)**

##### Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,32g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu, dodano N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,005 mola; 2,29g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 24 godziny. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Do osadu dodano N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,005 mola; 2,29g) a następnie całość rozpuszczono w bezwodnym acetonie. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 24 godziny, a następnie chłodzono. Otrzymany biały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, w dalszym etapie rekrystalizowano go z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Produkt suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono w analogiczny sposób.

##### Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

Do 1,3-propanosultoniu (0,009 mola; 1,09g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,004 mola; 2,14g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 15 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym



ciśnieniem. Do osadu dodano N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,004 mola; 2,14g) po czym całość rozpuszczono w bezwodnym acetonie. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 15 godzin, a następnie chłodzono. Otrzymany biały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, w dalszym etapie rekrytalizowano go z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Produkt suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu

Reakcje powtórzono w analogiczny sposób.

Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,38g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 3,03g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 13 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Do osadu dodano N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,006 mola; 3,03g) a następnie całość rozpuszczono w bezwodnym acetonie. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 13 godzin, a następnie chłodzono. Otrzymany biały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, w dalszym etapie rekrytalizowano go z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Produkt suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu

Reakcje powtórzono w analogiczny sposób.

Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)

Do 1,3-propanosultoniu (0,01 mola; 1,33g) rozpuszczonego w 100 ml bezwodnego acetonu dodano N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,005 mola; 3,23g). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 26 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym

ciśnieniem. Do osadu dodano N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (0,005 mola; 3,23g) a następnie całość rozpuszczono w bezwodnym acetonie. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 26 godzin, a następnie chłodzono. Otrzymany biały osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, w dalszym etapie rekrystalizowano go z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Otrzymany produkt suszono w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

#### **5.2.5. Otrzymywanie chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych**

##### Otrzymywanie chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Do heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy) (0,0025 mola; 1,5g) dodano 26 cm<sup>3</sup> 0,1 M kwasu solnego, całość wymieszano i delikatnie podgrzewano do momentu rozpuszczenia się większości osadu. Po ochłodzeniu roztworu odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrystalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Otrzymano biały osad, który odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając proporcji użytych substratów.

##### Otrzymywanie chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Do heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy) (0,0023 mola; 1,5g) dodano 23,9 cm<sup>3</sup> 0,1 M kwasu solnego, całość wymieszano i delikatnie podgrzewano do momentu rozpuszczenia się większości osadu. Po ochłodzeniu roztworu odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrystalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Otrzymano biały osad, który odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając proporcji użytych substratów.

#### Otrzymywanie chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Do heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy) (0,0021 mola; 1,5g) dodano 22 cm<sup>3</sup> 0,1 M kwasu solnego, całość wymieszano i delikatnie podgrzewano do momentu rozpuszczenia się większości osadu. Po ochłodzeniu roztworu odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad rekrytalizowano z octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Otrzymano biały osad, który odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono nad pięciotlenkiem fosforu.

Reakcję powtórzono nie zmieniając proporcji użytych substratów.

### **5.3. Metodyka przeprowadzonych badań**

#### **5.3.1. Analiza elementarna**

Analiza została przeprowadzona na spektrometrze Elementar Analyser Vario EL III. Za jej pomocą oznaczono zawartość procentową węgla, wodoru, azotu, a także siarki w otrzymanych związkach.

#### **5.3.2. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)**

Widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR rejestrowano w CDCl<sub>3</sub> w temperaturze pokojowej, jako wzorec stosując TMS. Analizę wykonano na spektrometrach Varian Merkury oraz Gemini+300VT. Wszystkie otrzymane związki zbadano z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

### 5.3.3. Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Widma w podczerwieni dla otrzymanych związków wykonano przy użyciu spektroskopu z transformacją Fouriera firmy Perkin Elmer. Aparat wyposażony był w przystawkę odbiciową ATR. Po uprzedniej kalibracji rejestrowano transmitancję badanych próbek w zakresie liczb falowych od 380 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.4. Analiza termiczna

Analiza termogravimetryczna (TG) została przeprowadzona na aparacie Jupiter STA 449F3 firmy NETZSCH. Badanie polegało na pomiarze masy badanej próbki w trakcie ogrzewania w atmosferze azotu. Analizowany związek został umieszczony w naczynku z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a następnie ogrzewany w piecu połączonym z termowagą do temperatury 600°C. Temperatura była mierzona za pomocą termopary umieszczonej w bezpośrednim sąsiedztwie badanej próbki. Uzyskany termogram prezentuje zależność procentowego ubytku masy próbki od temperatury oraz jej pierwszej pochodnej.

Różnicowa analiza kalorymetryczna (DSC) została wykonana z użyciem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC XP-10 firmy THASS. Badanie polegało na rejestrowaniu różnic temperatury pomiędzy badaną próbką a wzorcem w trakcie ogrzewania ich do temperatury 300°C. Pomiar wykonano w atmosferze azotu z tempem zmiany temperatury ustalonym na 10°C.

Temperatura topnienia wszystkich otrzymanych produktów została określona za pomocą aparatu Boetius'a.

### 5.3.5. Wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji metodą konduktometryczną

Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wodnych roztworów heksametyleno-1,6-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N<sup>2</sup>-alkilo-N<sup>2</sup>-metyloamin) zostało wyznaczone za pomocą metody konduktometrycznej. W tym celu do wąskiej zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym wprowadzono 30  $\text{cm}^3$  wody a następnie zanurzono elektrodę konduktometryczną. W biurecie znajdującej się nad zlewką umieszczono metanolowy

roztwór badanego związku. Wartość przewodności roztworów odczytywano po każdorazowym dodaniu małej porcji roztworu i dokładnym wymieszaniu roztworu w zlewce. W tabeli 5.1. zamieszczono masę badanego związku oraz objętość metanolu użytą do sporządzenia metanolowego roztworu wykorzystanego w badaniu.

Tabela 5.1. Zestawienie masy badanych surfaktantów oraz objętości alkoholu metylowego wykorzystanych do sporządzenia roztworów

Związek	Masa [g]	Liczba moli [mol]	Objętość MeOH [cm <sup>3</sup> ]
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	0,501	0,00075	15
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	0,290	0,0009	19
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	0,312	0,0004	19
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	0,201	0,00024	18,5
DMH-10C3S	0,542	0,001	15,5
DMH-12C3S	0,542	0,0009	18
DMH-14C3S	0,71	0,001	24
DMH-16C3S	0,286	0,0004	18,5

### 5.3.6. Określenie właściwości zwilżających

Wielkość kąta zwilżania określono posługując się tensometrem TRUCKER firmy I.C. Concept. Przyrząd ten posiada kamerę CCD wykonującą 25 zdjęć na minutę. Aparat wyposażony jest w automatyczny system dozujący sterowany oprogramowaniem, zapewniający precyzyjne dozowanie. Wielkość kąta zwilżania wyznaczono dla powierzchni: szkło, teflon, polichlorek winylu, polietylen, szkło akrylowe, parafina.

### 5.3.7. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego

Metoda wiszącej kropli została zastosowana w celu wyznaczenia dynamicznego i równowagowego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów otrzymanych chlorków o określonym stężeniu. Badanie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem tensjometru TRACKER firmy I.C. Concept.

Stosując także metodę maksymalnego ciśnienia pęcherzyka wyznaczono wartość dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów otrzymanych chlorków. Pomiaru dokonano korzystając z aparatu t60-2 firmy Sita Messtechnik.

### 5.3.8. Wyznaczenie właściwości pianotwórczych metodą Rossa-Milesa

#### Stosowane odczynniki

- roztwór dodecylosiarczanu sodu (SDS) o stęż. 1%, 0,8%, 0,6%, 0,4%, 0,2%
- roztwór chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego o stęż. 1%

W zlewce o pojemności 250 cm<sup>3</sup> przygotowano 1% wodny roztwór dodecylosiarczanu sodu, który następnie umieszczono w termostacie. Gdy roztwór osiągnął temperaturę 50°C ± 2°C, 50 cm<sup>3</sup> roztworu umieszczono w cylindrze miarowym wlewając go ostrożnie po ścianie cylindra, aby nie doprowadzić do powstania piany, cylinder pozostawiono w termostacie. Pozostałe 200 cm<sup>3</sup> 1% roztworu dodecylosiarczanu sodu wiano do rozdzielacza w taki sposób by nie wytworzyła się piana. Rozdzielacz umieszczono nad cylindrem miarowym w taki sposób by odległość od otworu wylotowego rozdzielacza do powierzchni roztworu w cylindrze wynosiła 900 mm. Następnie odkręcono kran rozdzielacza, po zakończeniu wypływu dokonywano pomiarów wysokości słupa powstałej piany w czasie 10 min. Po zakończeniu pomiarów, 1% wodny roztwór dodecylosiarczanu sodu rozcieńczono uzyskując roztwór 0,8%. Postępowano analogicznie jak w przypadku roztworu 1%. Ocenę właściwości pianotwórczych wykonano także dla roztworów o stężeniu 0,6%, 0,4% oraz 0,2%. Następnie przystąpiono do określenia właściwości pianotwórczych chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego. W tym celu przygotowano 250 cm<sup>3</sup> 1% wodnego roztworu, który także umieszczono w termostacie. Gdy osiągnął temperaturę ok. 50°C umieszczono 50 cm<sup>3</sup> w cylindrze z kolei pozostałe 200 cm<sup>3</sup> w rozdzielaczu. Pomiarów dokonano analogicznie jak w przypadku roztworów dodecylosiarczanu sodu.

### 5.3.9. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych

#### Mikroorganizmy wykorzystane w badaniach

W celu określenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych otrzymanych surfaktantów wykorzystano metodę dyfuzji studzienkowej. Mikroorganizmami względem, których określano w/w właściwości były:

- bakterie Gram-dodatnie:

- *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538)
- *Bacillus subtilis* (PCM 2021)
- bakterie Gram-ujemne:
  - *Escherichia coli*
  - *Proteus vulgaris* (PCM 542)
- grzyby:
  - *Candida albicans* (ATCC 10231)

Wszystkie zastosowane drobnoustroje pochodziły ze zbiorów Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Wydziału Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.

#### Zastosowane pożywki i roztwory

Pożywki:

- Sabouraud Dextrose with Chlorophenicol Lab-Agar (BIOCORP); 13g suchego podłoża rozpuszczono w 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, następnie tak uzyskaną pożywkę poddano procesowi sterylizacji w autoklawie w temp. 121°C przez 15 minut
- Plate Count Agar Lab-Agar (BIOCORP); 4,7g suchego podłoża rozpuszczono w 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, następnie tak uzyskaną pożywkę poddano procesowi sterylizacji w autoklawie w temp. 121°C przez 15 minut

Roztwory:

- Roztwór chlorku sodu; 8,5g chlorku sodu rozpuszczono w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej a następnie poddano procesowi sterylizacji w autoklawie w temp. 121°C przez 15 minut
- Roztwory wodne DMH-10C3S\*HCl, DMH-12C3S\*HCl, DMH-14C3S\*HCl, DMH-16C3S\*HCl o stężeniu 0,017 mol/dm<sup>3</sup>
- Roztwory wodno-alkoholowe (w stosunku 4:1) DMH-10C3S, DMH-12C3S, DMH-14C3S, DMH-16C3S, DMH-10(C3S)<sub>2</sub>, DMH-12(C3S)<sub>2</sub>, DMH-14(C3S)<sub>2</sub>, DMH-16(C3S)<sub>2</sub> o stężeniu 0,017 mol/dm<sup>3</sup>
- Roztwory wodne handlowych związków: bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB), chlorku benzalkoniowego (BAC), chlorku cetylopirydynowego (CPC) o stężeniu 0,017 mol/dm<sup>3</sup>

### Namnażanie drobnoustrojów

Wykorzystywane w badaniach bakterie przeszczepiono na świeże podłoże Plate Count Agar, następnie inkubowano przez 24 godziny w cieplarni w 37°C.

Grzyby *Candida albicans* przeszczepiono na podłoże Sabouraud Dextrose with Chlorophenicol, a następnie inkubowano przez 24 godziny w cieplarni w temperaturze 30°C.

### Przygotowanie inokulum

Mikroorganizmy pobrano ze skosów i wprowadzono do soli fizjologicznej. Gęstość tak przygotowanej zawiesiny ustalono wykonując pomiar transmitancji przy długości fali 600 nm. W badaniach wykorzystano zawiesiny, których transmitancja wynosiła ok. 65%.

### Metoda dyfuzji studzienkowej

Na wyjałowione szalki Petriego naniesiono 1 cm<sup>3</sup> zawiesiny odpowiedniego drobnoustroju w soli fizjologicznej. Zawiesiny bakterii: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* oraz *Proteus vulgaris* zalano Plate Count Agar. Z kolei w przypadku zawiesiny *Candida albicans* zastosowano Sabouraud Dextrose with Chlorophenicol. Tak przygotowane podłoża z mikroorganizmami pozostawiono w celu zastygnięcia podłoża. W dalszym etapie przy pomocy wyjałowionego korkoboru wycięto w podłożu otwory (studzienki) o średnicy 1 cm, do których wprowadzono 100 µl badanych roztworów surfaktantów. Badanie wykonano w trzech powtórzeniach. Tak przygotowane szalki z bakteriami inkubowano w temp. 37°C przez 24 godziny. Szalki z grzybami inkubowano w temperaturze 30°C również przez 24 godziny. Po upływie doby zmierzono wielkość stref zahamowanego wzrostu odpowiednich drobnoustrojów w zależności od zastosowanego roztworu surfaktantu.

## **5.3.10. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dichromianową**

### Stosowane odczynniki

- dichromian(VI) potasowy (0,025 mol/dm<sup>3</sup>)
- roztwór siarczanu(VI) srebra w kwasie siarkowym(VI) (W kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> rozpuszczono 10 g siarczanu(VI) srebra w kwasie siarkowym(VI))
- siarczan(VI) frroiny



- siarczan(VI) rtęci(II) cz.d.a.
- siarczan(VI) amonu i żelaza(III) (W kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> rozpuszczono 3,92 g siarczanu(VI) amonu i żelaza(III) w wodzie destylowanej, następnie dodano 20 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI), całość dopełniono wodą destylowaną do kreski miarowej)
- roztwory wodne badanych surfaktantów o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>

#### Przebieg oznaczenia

W kolbie okrągłodennej umieszczono 20 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego danego surfaktantu, dodano 0,2 g siarczanu(VI) rtęci(II). Całość mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia siarczanu(VI) rtęci(II), następnie dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu dichromianu(VI) potasu oraz 40 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) srebra w kwasie siarkowym(VI). Tak przygotowaną mieszaninę ogrzewano przez 10 minut w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 10 minutach od zakończenia ogrzewania przez chłodnicę zwrotną wiano 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po ochłodzeniu roztworu dodano 2-3 krople siarczanu(VI) ferroiny, a następnie miareczkowano mianowanym roztworem siarczanu(VI) amonu i żelaza(III). W analogiczny sposób wykonano oznaczenie dla próbki kontrolnej zawierającej 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej [Hermanowicz i in. 1976; Gomółka B. i Gomółka E. 1992; Siepak 1992].

#### **5.3.11. Oznaczenie 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT<sub>5</sub>)**

##### Stosowane odczynniki

- roztwór siarczanu(VI) manganu(II) (W kolbie miarowej o pojemności 1dm<sup>3</sup> rozpuszczono w wodzie destylowanej 480 g MnSO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, następnie dopełniono wodą do kreski. Wykorzystywany w badaniach roztwór nie powinien wykazywać reakcji ze skrobią po uprzednim dodaniu KI oraz zakwaszeniu)
- roztwór skrobi (0,5%)
- kwas siarkowy(VI) cz.d.a.
- jodek potasu cz.d.a.
- alkaliczny roztwór jodku potasu (150 g jodku potasu rozpuszczono we wodzie destylowanej. W kolbie miarowej o pojemności 1 dm<sup>3</sup> rozpuszczono 700 g

wodorotlenku potasu, następnie dolano roztwór jodku potasu i całość uzupełniono do kreski miarowej)

- dichromian(VI) potasu ( $0,025 \text{ mol/dm}^3$ )
- tiosiarczan sodu ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) (25 g tiosiarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  rozpuszczono w wodzie destylowanej, następnie dodano 0,4 g wodorotlenku sodu i całość dopełniono wodą destylowaną do objętości  $1 \text{ dm}^3$ )
- tiosiarczan sodu ( $0,025 \text{ mol/dm}^3$ ) ( Do kolby o pojemności  $500 \text{ cm}^3$  pobrano  $125 \text{ cm}^3$  roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , rozcieńczono wodą destylowaną. Następnie dodano 0,2 g wodorotlenku sodu i dopełniono wodą destylowaną do kreski miarowej)
- roztwory wodne badanych surfaktantów o stężeniu ok.  $0,2 \text{ g/dm}^3$

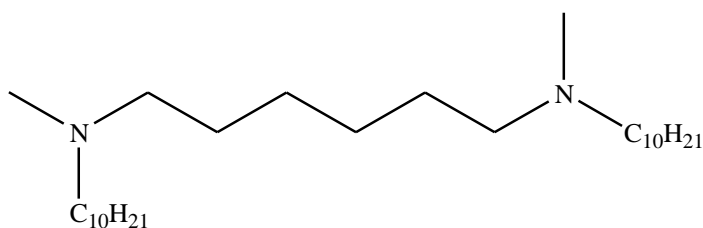
#### Przebieg oznaczenia

Cztery butelki o pojemności  $300 \text{ cm}^3$  napełniono roztworem badanego surfaktantu. Butelki zamknięto nie pozostawiając pęcherzyków powietrza pod korkami. Dwie butelki inkubowano przez okres pięciu dób w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . W pozostałych dwóch natychmiast oznaczono zawartość rozpuszczonego tlenu metodą Winklera. W tym celu do badanych roztworów surfaktantów dodano  $1 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu(VI) manganu(II) oraz  $2 \text{ cm}^3$  alkalicznego roztworu jodku potasu. Butelkę zamknięto w sposób uniemożliwiający pozostanie pod powierzchnią korka pęcherzyków powietrza. Całość wymieszano, po opadnięciu osadu dodano  $1 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego(VI). Butelkę zamknięto nie pozostawiając pod powierzchnią korka powietrza, mieszano do momentu rozpuszczenia się osadu. Z tak przygotowanej próbki pobrano  $100 \text{ cm}^3$  roztworu, który miareczkowano  $0,025 \text{ mol/dm}^3$  tiosiarczanem sodu wobec skrobi. Dla próbek inkubowanych wykonano oznaczenie w analogiczny sposób po upływie pięciu dób [Siepak 1992].

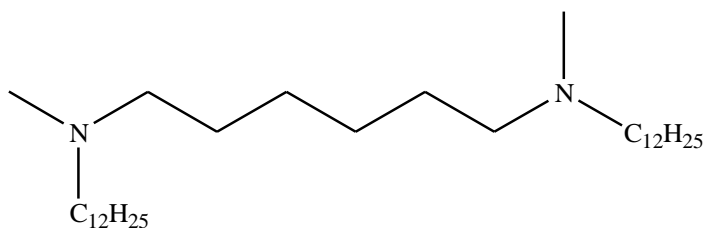
#### 5.4. Wzory strukturalne otrzymanych związków

Poniżej zamieszczono wzory strukturalne otrzymanych związków wraz z nazwami systematycznymi oraz stosowanymi skrótami tych nazw wykorzystywanymi w dalszej części niniejszej pracy:

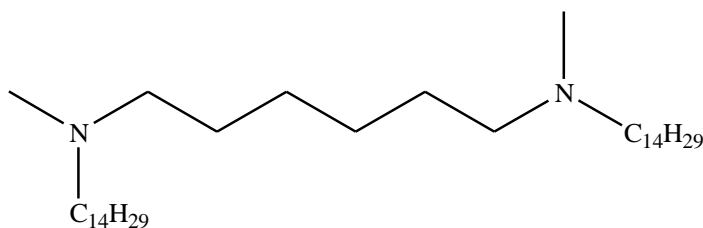
- N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (DMH-10)



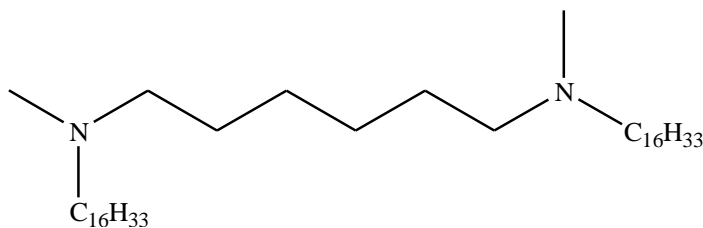
- N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (DMH-12)



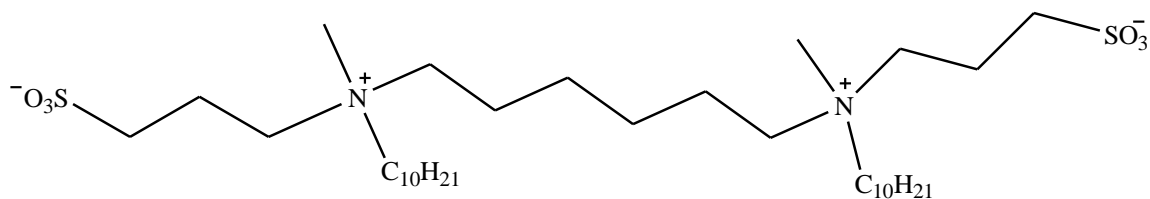
- N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan (DMH-14)



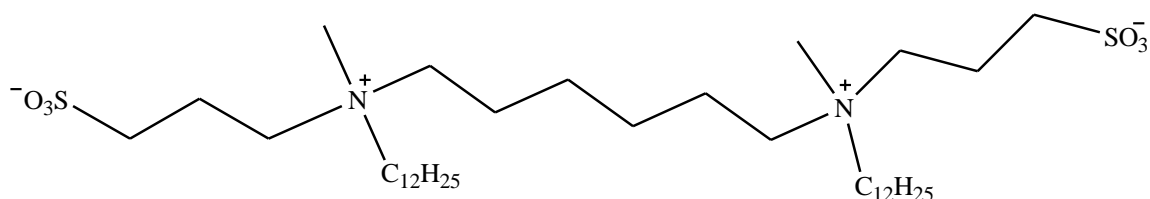
- N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu (DMH-16)



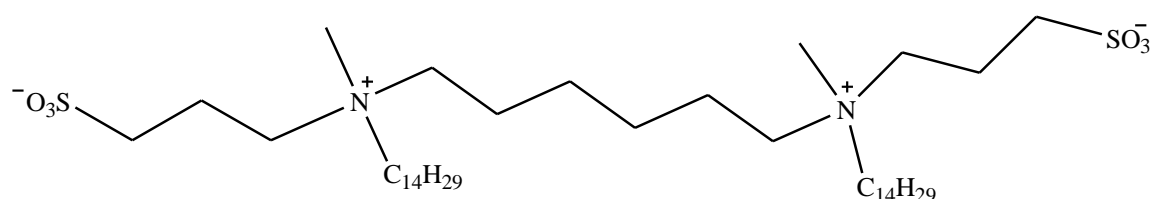
- heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonian)  
(DMH-10(C3S)<sub>2</sub>)



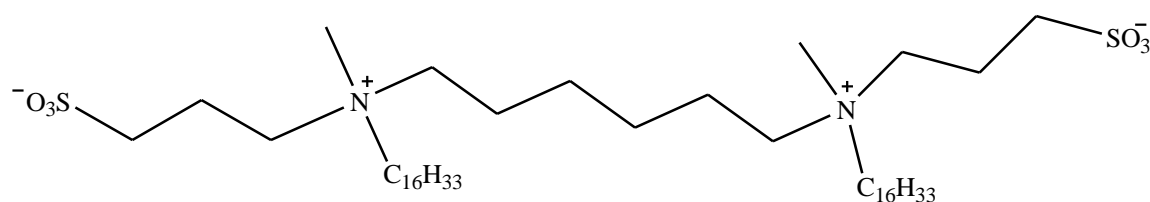
- heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonian)  
(DMH-12(C3S)<sub>2</sub>)



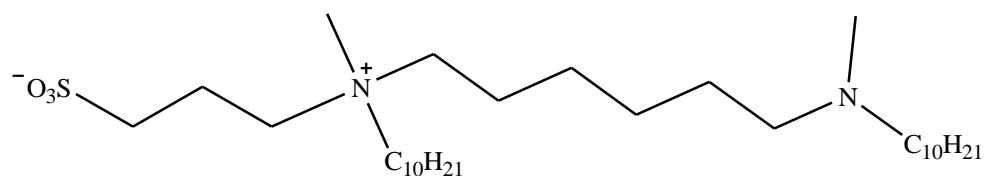
- heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonian)  
(DMH-14(C3S)<sub>2</sub>)



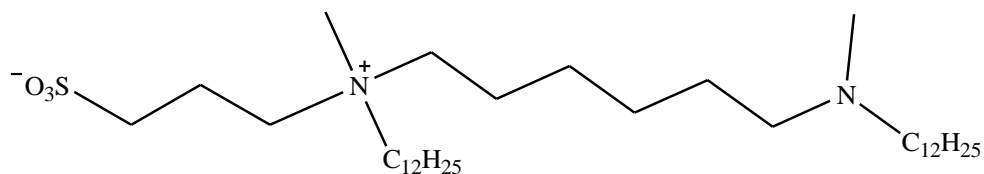
- heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonian)  
(DMH-16(C3S)<sub>2</sub>)



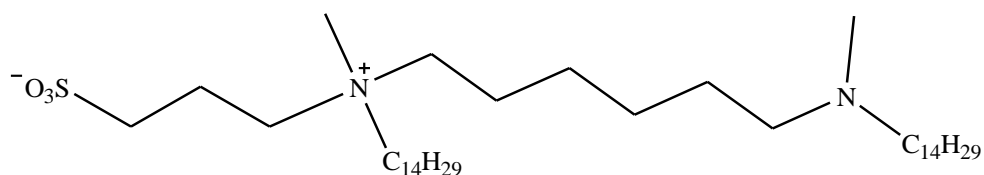
- heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloamina) (DMH-10C3S)



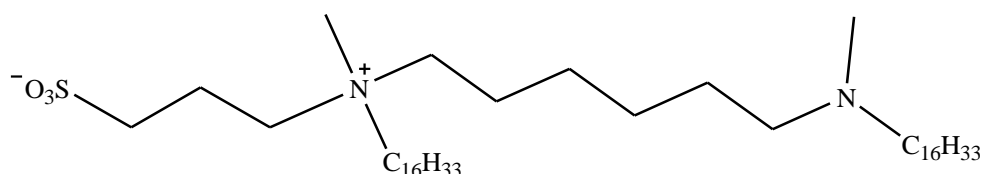
- heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloamina) (DMH-12C3S)



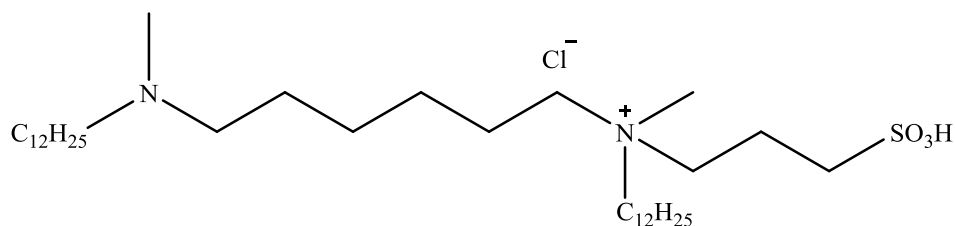
- heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloamina) (DMH-14C3S)



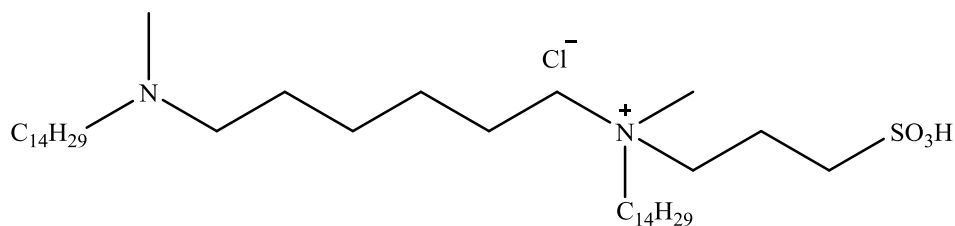
- heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloamina) (DMH-16C3S)



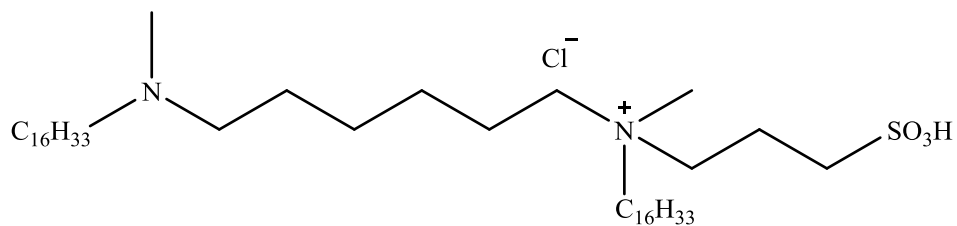
- chlorek N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowy (DMH-12C3S\*HCl)



- chlorek N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowy (DMH-14C3S\*HCl)



- chlorek N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowy (DMH-16C3S\*HCl)

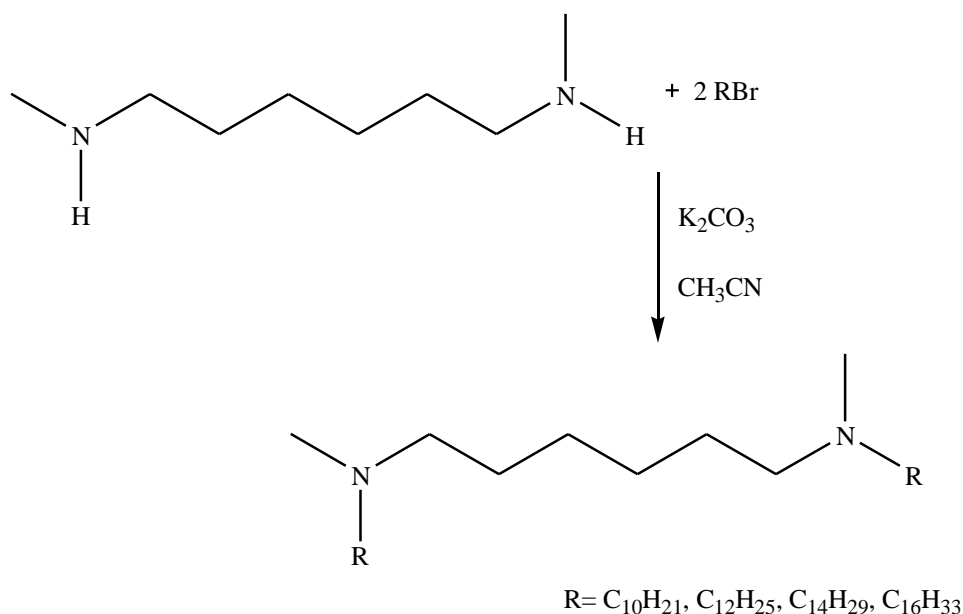


## 6. Omówienie wyników

### 6.1. Otrzymywanie

#### Otrzymywanie N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Pierwszym etapem przeprowadzonych syntez było otrzymanie odpowiednich amin będących pochodnymi N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu. Reakcję prowadzono wg schematu prezentowanego na poniższym rysunku:



Rys. 6.1. Schemat reakcji otrzymywania pochodnych N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan poddano reakcji alkilowania z 1-bromodekanem, 1-bromododekanem, 1-bromotetradekanem oraz 1-bromoheksadekanem w obecności węgla potasu. Otrzymano w ten sposób: N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan oraz N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan. Czas reakcji wynosił od 17 do 44 godzin, dla reakcji alkilowania bromkami o krótszym łańcuchu był on dłuższy. Ostatecznie stwierdzono, iż wydłużenie czasu reakcji syntezy poszczególnych diamin spowodowało jedynie nieznaczny wzrost wydajności prowadzonych reakcji. W tabeli 6.1. zamieszczono informacje eksperymentalne dotyczące omawianych syntez.

Tabela 6.1. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania pochodnych N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Związek	Wydajność reakcji [%]	Średni czas reakcji [h]	Temperatura topnienia [°C]
DMH-10	56,7	40	-
DMH-12	53,2	23	24
DMH-14	59,3	19	31
DMH-16	61,8	19	37

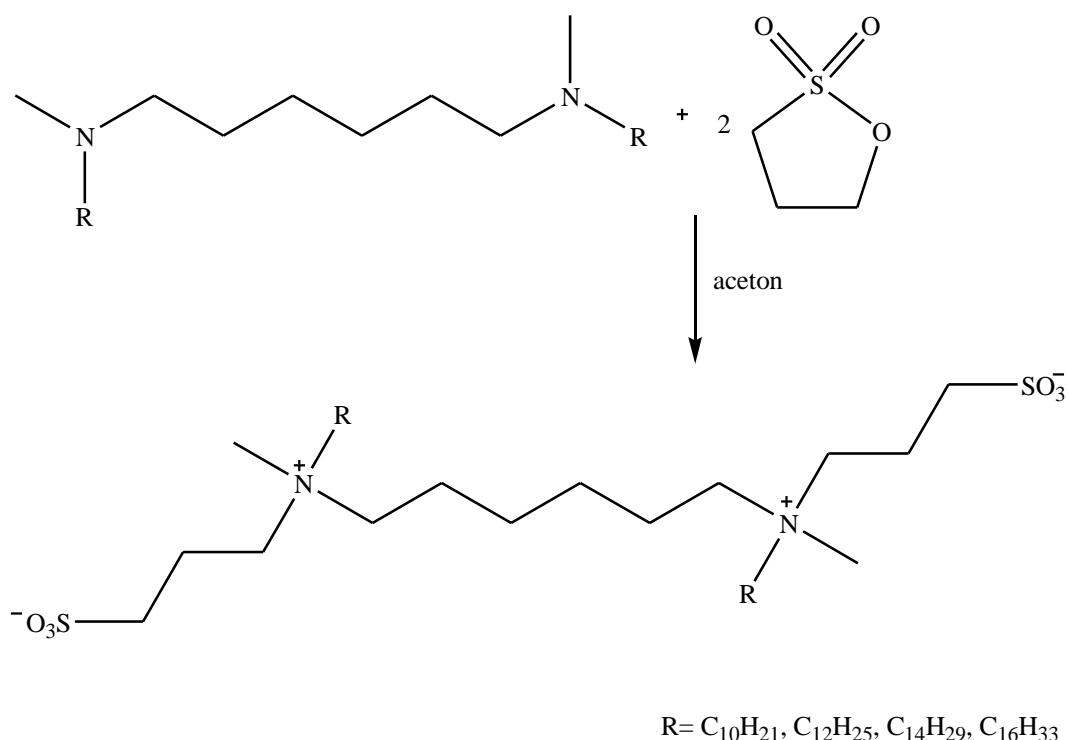
Dalszym etapem procesu otrzymywania oczekiwanych amin było odsączenie nieorganicznego osadu. Tak uzyskane klarowne mieszaniny chłodzono w lodówce. W przypadku DMH-10 zapoczątkowanie procesu krystalizacji wymagało schłodzenia roztworu do temperatury ok. -8°C. Z mieszanin poreakcyjnych wypadał biały krystaliczny osad, który rekrystalizowano z acetonu i acetonitrylu w stosunku 1:1 (w przypadku DMH-10), acetonu (w przypadku DMH-12) bądź acetonu i acetonitrylu w stosunku 9:1 (w przypadku DMH-14 i DMH-16). Otrzymane w ten sposób aminy były substratem dla kolejnych syntez mających na celu otrzymanie surfaktantów zwitterjonowych.

Dokonano pomiaru temperatury topnienia trzech diamin wykorzystując w tym celu aparat Boetius'a. W przypadku N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu pomiar temperatury topnienia tą metodą był nie możliwy, związek topił się w temperaturze niższej niż 20°C. Tak niskie temperatury topnienia omawianych amin tłumaczy reguła Carnelley'a, która podkreśla korelację symetrii cząsteczki i temperatury topnienia. Stwierdza ona, że temperatura topnienia cząsteczki jest tym wyższa im więcej elementów symetrii posiada ta cząsteczka.

#### Otrzymywanie heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Dalsze syntez miały na celu uzyskanie pochodnych heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów). W tym celu reakcji z 1,3-propanosultonem poddano N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan oraz N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan. Synteza była prowadzona wg schematu przedstawionego na rysunku 6.2.





Rys. 6.2. Schemat reakcji otrzymywania heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Reakcje były prowadzone w bezwodnym acetonie, jako rozpuszczalniku w czasie od 17 do 36 godzin. Wydłużenie czasu reakcji jedynie w przypadku DMH-12(C3S)<sub>2</sub> nie spowodowało wzrostu wydajności. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, a uzyskany osad rekrytalizowano z octanu etylu i alkoholu metylowego w stosunku 9:1. W wyniku prowadzonych prac uzyskano białe krystaliczne produkty [Kwaśniewska, Zieliński 2013]. Dane eksperymentalne na temat syntezy omawianych związków przedstawiono w tabeli 6.2.

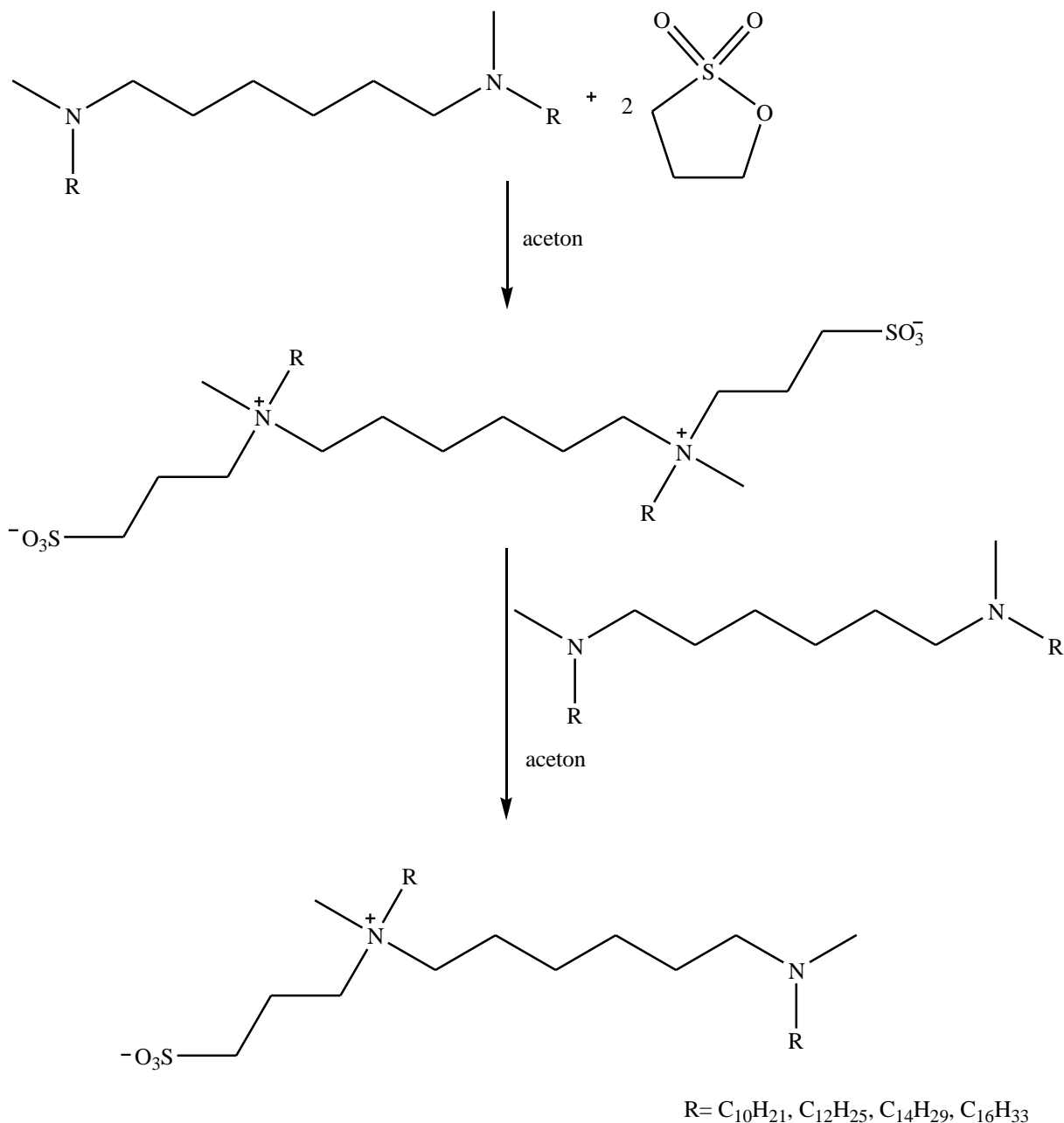
Tabela 6.2. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Związek	Wydajność reakcji [%]	Średni czas trwania reakcji [h]	Temperatura topnienia [°C]
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	26,1	30	129
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	51,3	20	219-221
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	43,1	19	215
DHH-16(C3S) <sub>2</sub>	66,7	32	228

Otrzymywanie heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Prowadzone prace laboratoryjne doprowadziły również do uzyskania pochodnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin). 1,3-propanosulton poddano reakcji z N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanem, N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanem, N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanem oraz N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanem. Reakcje zachodziły w bezwodnym acetonie w czasie od 13 do 26 godzin. Po tym czasie rozpuszczalnik został odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem. Do uzyskanego osadu dodawano odpowiednio N,N'-didecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-didodecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan, N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan bądź N,N'-diheksadecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksan w zależności od oczekiwanego produktu. Całość rozpuszczono w bezwodnym acetonie i kontynuowano ogrzewanie w czasie od 13 do 26 godzin. Następnie z mieszaniny reakcyjnej odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany w ten sposób osad krystalizowano z octanu etylu i alkoholu metylowego w stosunku 9:1, uzyskując w efekcie biały produkt. Prezentowany na rysunku 6.3. schemat przedstawia przebieg omawianej syntezy. Warto podkreślić, iż proponowany sposób otrzymywania sulfobetain heterogeminalnych nie był do tej pory opisywany w literaturze. Dostępne dane literaturowe sugerowały iż prowadzenie reakcji diaminy trzeciorzędowej z 1,3-propanosultonem w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 15-20°C pozwoli na podstawienie jednej głowy grupą sulfopropylową [Souirti, Baboulene 2001, 2003], jednak stosując tą metodę nie udało się otrzymać oczekiwanego produktu. Dane eksperymentalne na temat prowadzonych syntez zestawiono w tabeli 6.3.

Temperatura topnienia otrzymanych sulfobetain heterogeminalnych tj. heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) jest znacząco niższa od temperatur topnienia heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) (sulfobetain homogeminalnych). Obserwację tę tłumaczyć można powołując się na regułę Carnelley'a. Ponieważ sulfobetainy heterogeminalne nie posiadają elementów symetrii cząsteczki to zgodnie z tą regułą ich temperatura topnienia powinna być niższa niż temperatura topnienia odpowiednich sulfobetain homogeminalnych.



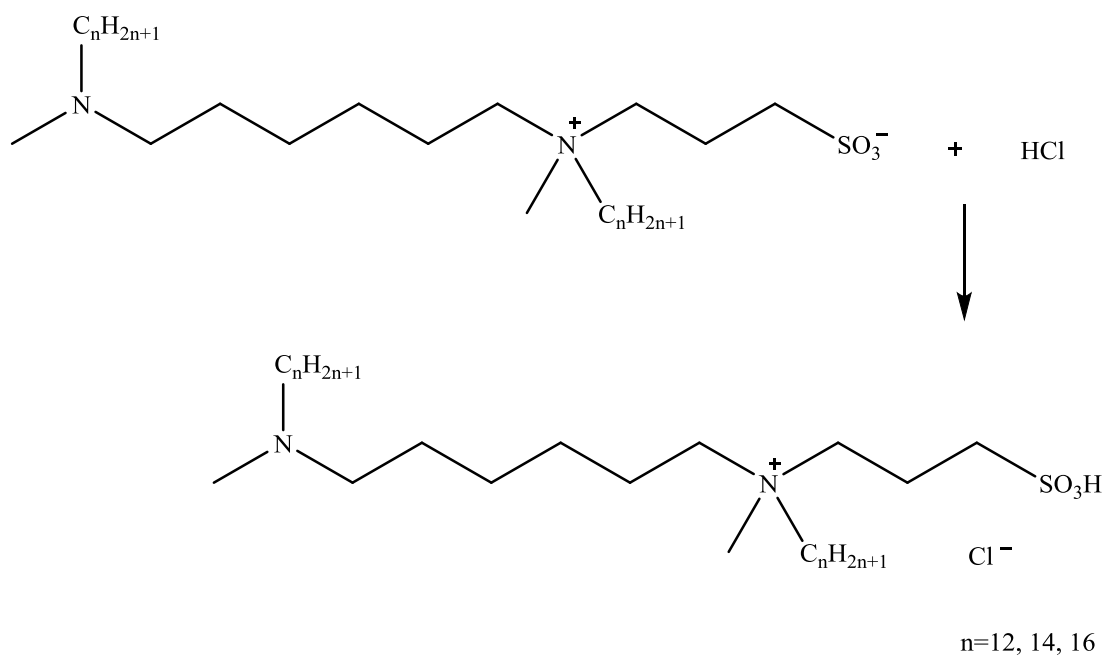
Rys. 6.3. Schemat reakcji otrzymywania heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.3. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Związek	Wydajność reakcji [%]	Średni czas trwania reakcji [h]	Temperatura topnienia [°C]
DMH-10C3S	19	48	137
DMH-12C3S	52,1	30	198
DMH-14C3S	77,8	26	218
DMH-16C3S	72	52	194

Otrzymywanie chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Dalsze prowadzone prace miały na celu otrzymanie nowych surfaktantów pochodnych sulfobetain heterogeminalnych o lepszej rozpuszczalności we wodzie. W tym celu heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloaminy) o łańcuchach 12-, 14- oraz 16-węglowych poddano reakcji z 0,1M kwasem solnym w stosunku 1:1. Całość podgrzewano do momentu aż większość osadu się rozpuściła. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a uzyskany osad krystalizowano z mieszaniny octanu etylu i metanolu w stosunku 9:1. Otrzymane chlorki miały postać białych ciał stałych. Wydajność reakcji oraz wartości temperatury topnienia zamieszczono w tabeli 6.4.



Rys. 6.4. Schemat reakcji otrzymywania chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.4. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Związek	Wydajność reakcji [%]	Temperatura topnienia [°C]
DMH-12C3S*HCl	74,9	196
DMH-14C3S*HCl	87,8	188
DMH-16C3S*HCl	86,1	194

## 6.2. Analiza elementarna

Otrzymane surfaktanty poddano analizie elementarnej. Dla wszystkich otrzymanych nowych związków oznaczano zawartość węgla, wodoru, azotu oraz siarki. W tabelach 6.5., 6.6. oraz 6.7. zamieszczono wyniki doświadczalne (oznaczono je, jako „dos.”) oraz wartości obliczone (oznaczone, jako „obl.”) procentowego składu pierwiastkowego badanych związków.

Tabela 6.5. Wyniki analizy elementarnej pochodnych heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonów)

Związek	Analiza elementarna [dos./obl.%]			
	C	H	N	S
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	58,27/(61,08)	12,56/(10,78)	3,91/(4,19)	9,01/(9,58)
DMH-10(C3S) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	58,27/(59,47)	12,56/(10,79)	3,91/(4,08)	9,01/(9,32)
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	61,78/(62,98)	12,35/(11,05)	3,93/(3,87)	8,76/(8,84)
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	63,73/(64,4)	11,74/(11,28)	3,48/(3,59)	8,11/(8,21)
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	63,01/(66,03)	12,67/(11,48)	3,05/(3,35)	7,38/(7,66)
DMH-16(C3S) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	63,01/(63,3)	12,67/(11,47)	3,05/(3,21)	7,38/(7,34)

Wyniki analizy elementarnej dla związków oznaczonych jako DMH-12(C3S)<sub>2</sub> oraz DMH-14(C3S)<sub>2</sub> wykazują zgodność z wynikami obliczeń teoretycznych zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków. Z kolei wyniki uzyskane dla DMH-10(C3S)<sub>2</sub> oraz DMH-16(C3S)<sub>2</sub> wskazują, że omawiane związki mają tendencję do tworzenia hydratów. W obu przypadkach na jedną cząsteczkę surfaktantu przypadają dwie cząsteczki wody.

W tabeli 6.6. zamieszczonej poniżej znajdują się wyniki analizy elementarnej dla pochodnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N<sup>2</sup>-alkilo-N<sup>2</sup>-metyloamin).

Tabela 6.6. Wyniki analizy elementarnej pochodnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N<sup>2</sup>-alkilo-N<sup>2</sup>-metyloamin)

Związek	Analiza elementarna [dos./obl.%]			
	C	H	N	S
DMH-10C3S	61,41/(68,13)	13,01/(12,09)	4,21/(5,13)	7,65/(5,86)
DMH-12C3S	69,1/(69,77)	12,25/(12,29)	4,38/(4,65)	4,89/(5,23)
DMH-14C3S	69,3/(71,1)	13,65/(12,46)	4,27/(4,26)	4,77/(4,86)
DMH-16C3S	69,35/(72,27)	14,04/(12,6)	3,34/(3,92)	4,26/(4,48)
DMH-16C3S + 2 H <sub>2</sub> O	69,35/(68,8)	14,04/(12,53)	3,34/(3,73)	4,26/(4,27)

Również w tym przypadku wyniki uzyskane doświadczalnie dla surfaktantów posiadających 12- oraz 14-węglowe łańcuchy dobrze odpowiadają wartościom teoretycznym. DMH-16C3S analogicznie jak w przypadku DMH-16(C3S)<sub>2</sub> wykazuje skłonność do występowania w postaci hydratów dwuwodnych. W przypadku sulfobetainy heterogeminalnej o łańcuchach 10-węglowych występuje pewna niezgodność wartości uzyskanych na drodze eksperymentalnej z wartościami obliczeń teoretycznych. Spowodowane jest to możliwym niedostatecznym oczyszczeniem produktu z pozostałości po heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propylosulfonianianie).

Zawartość procentową węgla, wodoru, siarki oraz azotu wyznaczono także dla otrzymanych chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych. Wartości te prezentuje tabela 6.7. zamieszczona poniżej.

Tabela 6.7. Wyniki analizy elementarnej chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Związek	Analiza elementarna [dos./(obl.)%]			
	C	H	N	S
DMH-12C3S*HCl	61,28/(65,78)	10,80/(11,75)	3,69/(4,39)	5,03/(5,01)
DMH-14C3S*HCl	64,64/(67,39)	10,93/(11,95)	3,75/(4,03)	4,35/(4,61)
DMH-16C3S*HCl	63,98/(68,75)	12,27/(12,13)	3,06/(3,73)	4,10/(4,26)

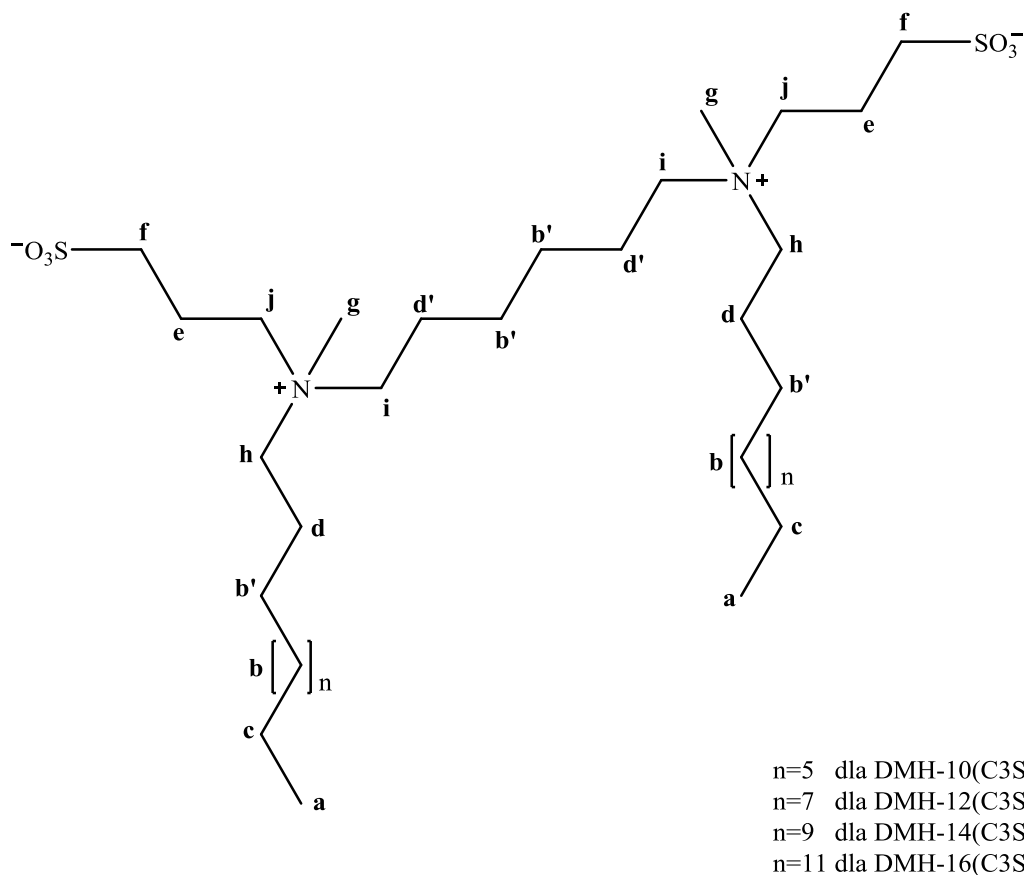
W przypadku chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych wyniki zawartości procentowej: wodoru, azotu oraz siarki uzyskane na drodze eksperymentalnej dobrze odpowiadają wartością obliczonym. Różnica między tymi wartościami nie przekracza 1,02%. Większe rozbieżności występują w przypadku zawartości procentowej węgla.

### 6.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Otrzymane związki poddano analizie z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego wykonując widma <sup>1</sup>HNMR oraz <sup>13</sup>CNMR. Jako rozpuszczalnik w omawianym badaniu stosowano deuterowany chloroform bądź mieszaninę deuterowanego chloroformu z kroplą deuterowanego alkoholu metylowego. Uzyskane widma posłużyły do określenia przesunięć chemicznych przypisanych protonom oraz atomom węgla.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Na poniższym rysunku przedstawiono wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami protonów:



Rys. 6.5. Wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami protonów

Otrzymane surfaktanty homogeminalne posiadają w swej strukturze dwa atomy azotu, które podstawione są czterema różnymi podstawnikami, dlatego też można mówić o obecności dwóch centrów stereogenicznych. Ponadto posiadają one płaszczyznę symetrii. Powyższe argumenty skłaniają do twierdzenia, iż heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfoniany) mogą występować w postaci trzech form izomerycznych tj. dwóch enancjomerycznych oraz mezo. Jednak położenie sygnałów na widmach <sup>1</sup>HNMR nie wskazuje na obecność formy mezo.

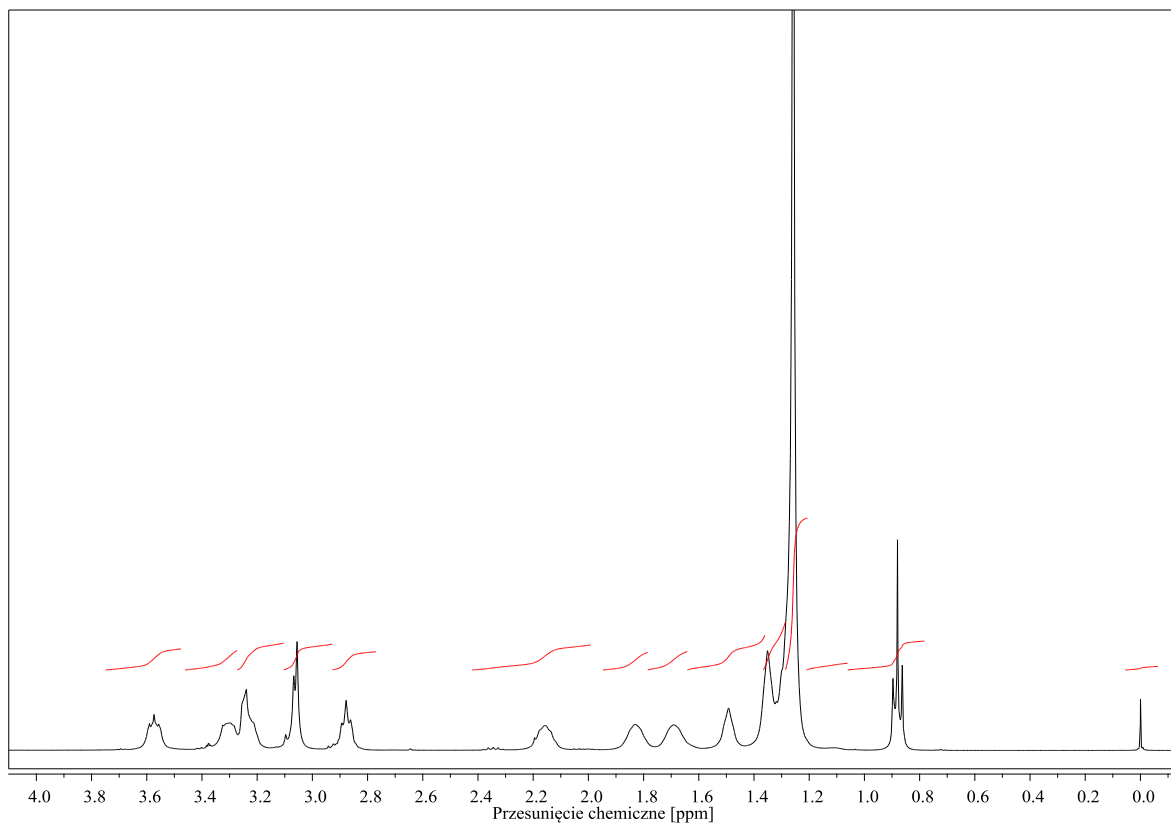
Odnotowano, iż wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego sygnały pochodzące od protonów oznakowanych, jako: *j*, *e*, *f* (protony budujące grupę sulfopropylenową) wykazują przesunięcie w kierunku mniejszego natężenia pola (tabela 6.8.).

Tabela 6.8. Wartości przesunięć chemicznych dla protonów heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Protony	Przesunięcie chemiczne $\delta$ [ppm]			
	DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	DMH-16(C3S) <sub>2</sub>
<i>a</i>	0,881	0,881	0,88	0,881
<i>b</i>	1,268	1,261	1,258	1,258
<i>b'</i>	1,354	1,351	1,347	1,351
<i>c</i>	1,489	1,49	1,496	1,493
<i>d</i>	1,693	1,69	1,685	1,691
<i>d'</i>	1,827	1,828	1,837	1,831
<i>e</i>	2,157	2,158	2,163	2,157
<i>f</i>	2,877	2,878	2,879	2,878
<i>g</i>	3,054	3,055	3,058	3,056
<i>h</i>	3,292	3,239	3,234	3,239
<i>i</i>	3,355	3,306	3,304	3,299
<i>j</i>	3,573	3,575	3,588	3,574

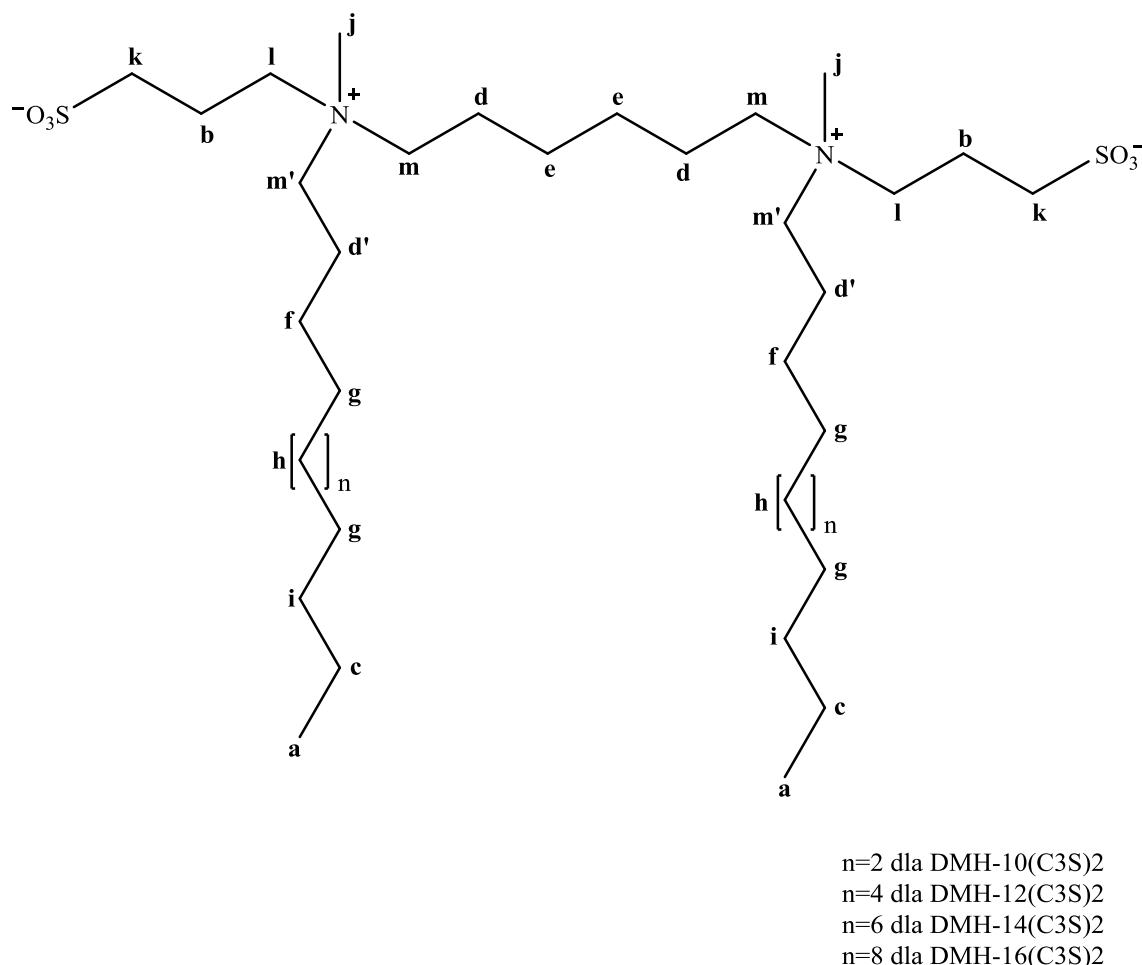
Największe przesunięcie wykazują protony położone najbliżej czwartorzędowego atomu azotu (oznaczone jako: *j*), różnica ta wynosi 0,015 ppm w przypadku wydłużenia łańcucha alkilowego z 10 do 14 atomów węgla. Zależności tej nie można potwierdzić dla sulfobetainy podstawionej łańcuchami 16 węglowymi. Zaobserwowano także korelację polegającą na przesunięciu położenia sygnałów pochodzących od protonów łańcucha alkilowego: *h*, *d*, *b'*, *b* w kierunku wyższego natężenia pola wraz z wydłużeniem tegoż łańcucha. Również w tym przypadku dla heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu) zależność ta nie jest spełniona. Widoczna jest także zmiana położenia sygnałów protonów spaceru występujących najbliżej czwartorzędowego atomu azotu. Otóż wydłużeniu łańcucha alkilowego omawianych surfaktantów towarzyszy przesunięcie tych sygnałów w kierunku wyższego natężenia pola. Na rysunku 6.6. przedstawiono przykładowe widmo protonowego rezonansu jądrowego heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu).





Rys. 6.6. Widmo  $^1\text{H}$ NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloammonio-N-propylsulfonianu)

Na rysunku 6.7. przedstawiono ogólny wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami atomów węgla, pomocnymi w omawianiu węglowych widm jądrowego rezonansu magnetycznego:



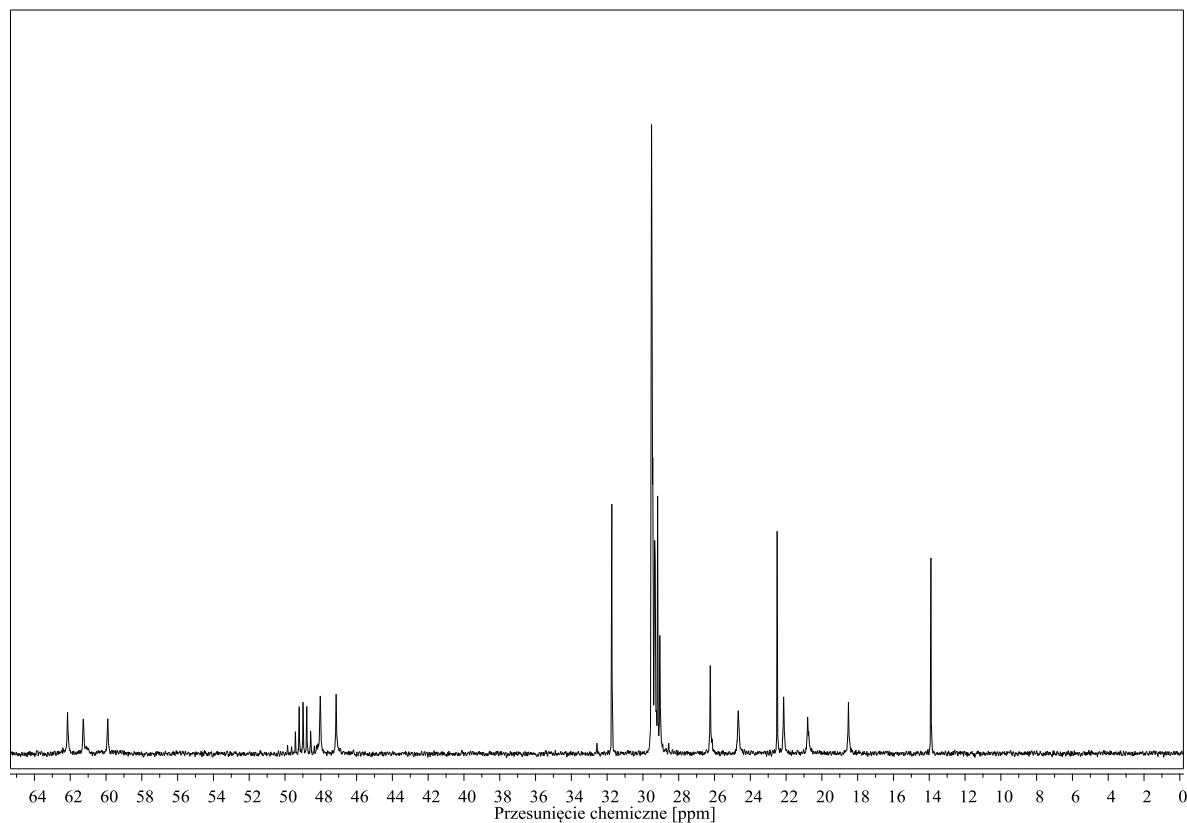
Rys. 6.7. Wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami atomów węgla

Dla atomów węgla łańcuchów alkilowych (*g* oraz *h*) występuje zależność przejawiająca się przesunięciem sygnałów w kierunku niższego natężenia pola magnetycznego wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w tych łańcuchach. Zależność ta jest spełniona dla wszystkich otrzymanych pochodnych homogeminalnych (tabela 6.9.). Z kolei dla atomów węgla: *d'*, *f* oraz *i* także wchodzących w skład długich łańcuchów alkilowych występuje analogiczna korelacja, jednakże spełniona jest ona jedynie dla surfaktantów homogeminalnych o łańcuchach 10-, 12- i 14-węglowych. Wzrost ilości atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym warunkuje także położenie sygnałów pochodzących od atomów węgla grup sulfopropylenowych. Występuje tu powiązanie, które polega na przesunięciu położenia sygnałów w stronę wyższych wartości wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Zależność

tę spełniają sulfobetainy o łańcuchach 10-, 12- i 14-węglowych. Jednak także dla pochodnej podstawionej 16-węglowymi łańcuchami występuje przesunięcie omawianych sygnałów w kierunku niższego natężenia pola, w porównaniu z pochodnymi o łańcuchach 10-węglowych. Przykładowe widmo węglowego rezonansu magnetycznego heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu) prezentuje rysunek 6.8.

Tabela 6.9. Wartości przesunięć chemicznych dla atomów węgla heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

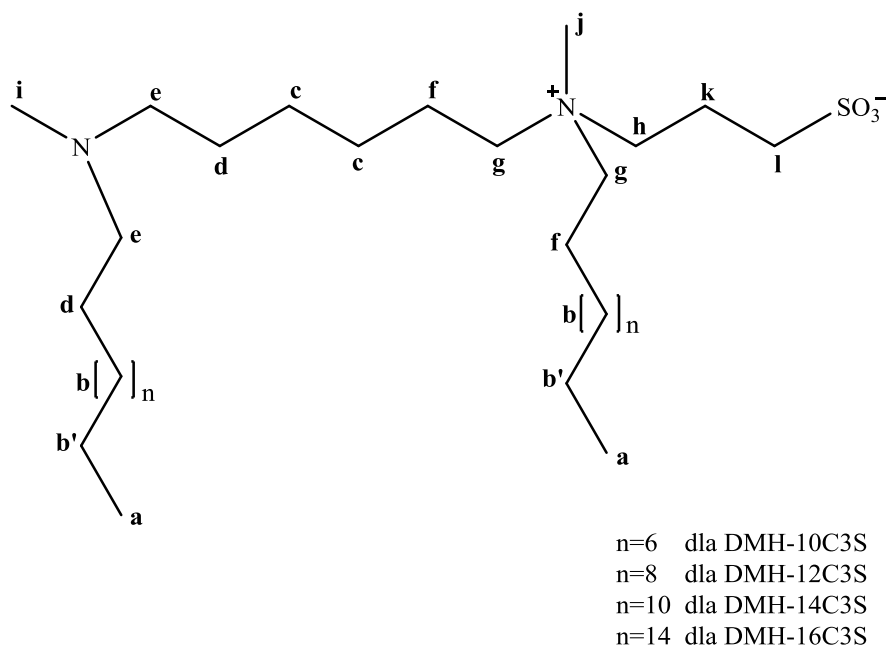
Węgiel	Przesunięcie chemiczne $\delta$ [ppm]			
	DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	DMH-16(C3S) <sub>2</sub>
<i>a</i>	13,86	13,892	13,973	13,912
<i>b</i>	18,485	18,507	18,608	18,521
<i>c</i>	20,817	20,821	20,82	20,801
<i>d</i>	22,103	22,125	22,204	22,146
<i>d'</i>	22,441	22,481	22,552	22,506
<i>e</i>	24,699	24,692	24,695	24,679
<i>f</i>	26,193	26,223	26,284	26,242
<i>g</i>	29,045	29,134	29,227	29,457
<i>h</i>	29,24	29,408	29,519	29,522
<i>i</i>	31,63	31,704	31,783	31,744
<i>j</i>	47,124	47,169	47,241	47,15
<i>k</i>	48,001	48,029	48,092	48,036
<i>l</i>	59,908	59,951	60,038	59,912
<i>m</i>	61,247	61,266	61,351	61,279
<i>m'</i>	62,117	62,099	62,14	62,159



Rys. 6.8. Widmo  $^{13}\text{C}$ NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego przeanalizowano także strukturę heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloaminy), na rysunku 6.9. przedstawiono ich budowę strukturalną wraz z oznaczeniami protonów. Protony oznaczone na rysunku *b*, *b'* oraz *c* na widmach  $^1\text{H}$ NMR dają zwykle jeden sygnał. Dostrzeżono, iż dla sygnałów tych protonów zaistniała korelacja polegająca na przesunięciu sygnału w kierunku wyższego natężenia pola wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchu (tabela 6.10.). Dla pozostałych protonów nie odnaleziono korelacji związanej z wydłużaniem łańcucha alkilowego. Ilość protonów obliczona z wielkości integracji odpowiadała oczekiwanej ilości protonów wynikającej z budowy związku.



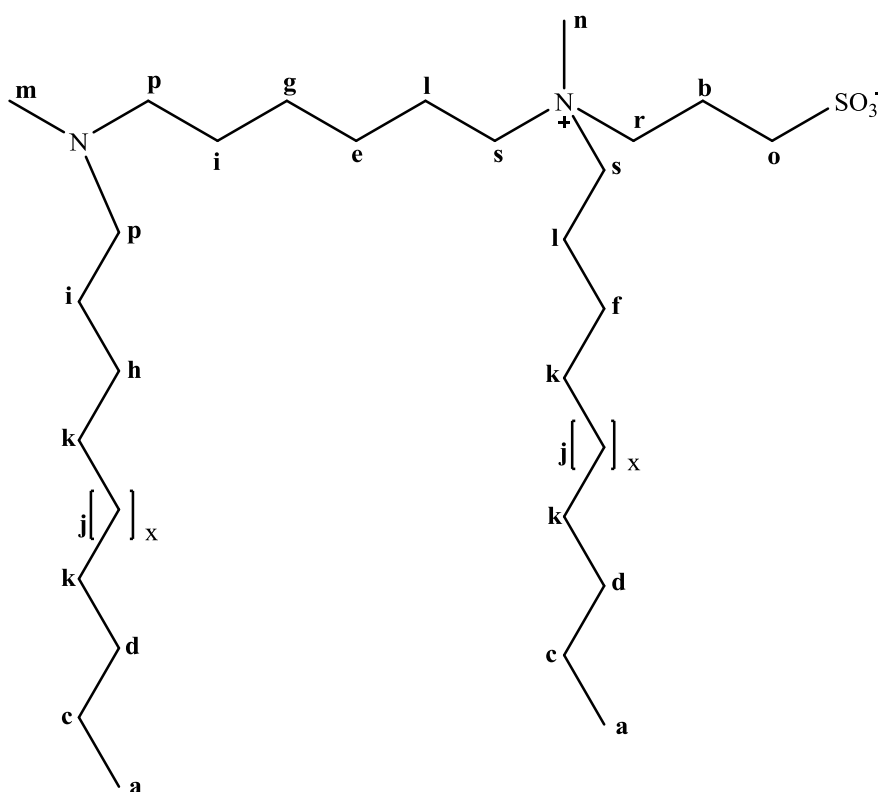
Rys. 6.9. Wzór strukturalny heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) wraz z oznaczeniami protonów

Tabela 6.10. Wartości przesunięć chemicznych dla protonów heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Protony	Przesunięcie chemiczne $\delta$ [ppm]			
	DMH-10C3S	DMH-12C3S	DMH-14C3S	DMH-16C3S
<i>a</i>	0,881	0,883	0,88	0,88
<i>b, b', c</i>	1,265	1,258	1,256	1,255
<i>d</i>	1,497	1,455	1,445	1,467
<i>e</i>	2,192	2,218	2,199	2,207
<i>f</i>	2,339	2,318	2,296	2,303
<i>g</i>	3,067	3,168	3,164	3,275
<i>h</i>	2,878	2,864	2,873	2,874
<i>i</i>	3,243	3,24	3,261	3,173
<i>j</i>	3,313	3,386	3,404	3,388
<i>k</i>	1,688	1,675	1,67	1,671
<i>l</i>	3,591	3,659	3,639	3,64

Na rysunku 6.10. oznaczono atomy węgla heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin), którym przypisano sygnały na widmach  $^{13}\text{C}$ NMR. Dla atomów węgla: *d, k, j, f* wchodzących w skład łańcuchów hydrofobowych odnotowano zależność przesunięcia sygnałów w kierunku niższego natężenia pola wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchu. Także dla atomów węgla oznaczonych, jako *i*, występujących zarówno w łańcuchu alkilowym jak i wchodzących w skład spacera

występuje korelacja, polegająca na przesunięciu sygnałów w kierunku wyższych wartości, wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Niektóre sygnały pochodzące od atomów węgla heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy) są nieco przesunięte w stosunku do oczekiwanych położań tych sygnałów co wynika zapewne z obecności zanieczyszczeń. Przesunięcia chemiczne wraz z oznaczeniami atomów węgla, którym odpowiadają zestawiono w tabeli 6.11. Przykładowe widmo  $^{13}\text{C}$ NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy) prezentowane jest na rysunku 6.11.



$x=2$  dla DMH-10C3S

$x=4$  dla DMH-12C3S

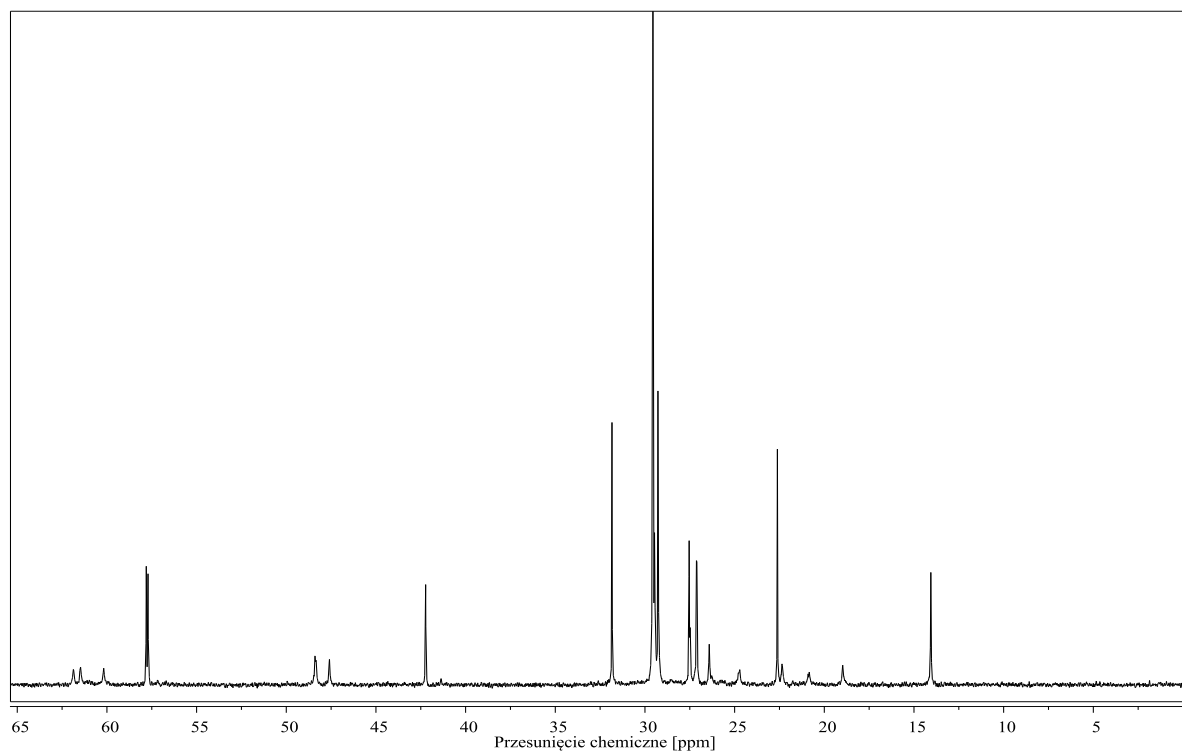
$x=6$  dla DMH-14C3S

$x=8$  dla DMH-16C3S

Rys. 6.10. Wzór strukturalny heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) wraz z oznaczeniami atomów węgla

Tabela 6.11. Wartości przesunięć chemicznych dla atomów węgla heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N<sup>2</sup>-alkilo-N<sup>2</sup>-metyloamin)

Węgiel	Przesunięcie chemiczne $\delta$ [ppm]			
	DMH-10C3S	DMH-12C3S	DMH-14C3S	DMH-16C3S
<i>a</i>	13,931	14,061	14,07	14,081
<i>b</i>	18,639	18,975	18,954	18,966
<i>c</i>	20,85	20,843	20,975	20,872
<i>d</i>	22,503	22,617	22,635	22,643
<i>e</i>	24,712	24,715	24,816	24,725
<i>f</i>	26,271	26,417	26,446	26,453
<i>g</i>	27,382	27,132	27,25	27,216
<i>h</i>	27,469	27,538	27,584	27,58
<i>i</i>	29,103	29,279	29,303	29,324
<i>j</i>	29,425	29,558	29,583	29,642
<i>k</i>	31,692	31,841	31,866	31,874
<i>l</i>	41,842	42,232	42,3	42,284
<i>m</i>	47,26	47,598	47,633	47,585
<i>n</i>	48,939	48,404	48,379	48,413
<i>o</i>	57,54	57,81	57,893	57,875
<i>p</i>	60,058	60,184	60,32	60,285
<i>r</i>	61,367	61,471	61,458	61,419
<i>s</i>	62,124	61,877	61,863	61,955

Rys. 6.11. Widmo  $^{13}\text{C}$ NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N<sup>2</sup>-dodecylo-N<sup>2</sup>-metyloaminy)

#### 6.4. Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Jedną z metod spektroskopowych wykorzystywanych w celu określenia struktury związków jest spektroskopia w podczerwieni. Na widmach uzyskanych tą metodą obserwuje się sygnały pochodzące jedynie od określonych grup atomów. Otrzymane surfaktanty posiadają rozbudowaną strukturę, której charakterystycznym elementem są dwa długie łańcuchy alkilowe. Prognozować można, iż na widmie w podczerwieni możliwe będzie obserwowanie sygnałów pochodzących od grup metylenowych łańcuchów alkilowych. Zwykle wyróżnienia się pasma drgań rozciągających C-H oraz drgań zginających C-H. Sygnały pochodzące od drgań rozciągających C-H grupy metylenowej będą pojawiały się przy  $2926\text{ cm}^{-1}$  w przypadku drgań asymetrycznych, z kolei pasma drgań symetrycznych będą występowały przy  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Liczne badania pozwoliły stwierdzić, iż w/w pasma zwykle nie zmieniają swego położenia. Jeżeli jednak, taka zmiana jest obserwowana to nie przekracza ona wartości  $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Wśród drgań zginających wyróżnia się: drgania nożycowe, wahadłowe, skręcające i wachlarzowe. Literatura podaje, że obecności pasma drgań nożycowych grupy metylenowej należy spodziewać się przy  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Wszystkie otrzymane surfaktanty posiadają więcej niż siedem atomów węgla w łańcuchach alkilowych, dlatego też biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe obecności pasma drgań wahadłowych grup łańcucha alkilowego spodziewać można się przy  $720\text{ cm}^{-1}$ . Pasma drgań skręcających i wachlarzowych grup metylenowych występują zwykle w przedziale od  $1350\text{ cm}^{-1}$  do  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Dużą stałością położenia charakteryzują się pasma pochodzące od drgań rozciągających C-H grupy metylenowej. W przypadku drgań rozciągających symetrycznych pasma można poszukiwać przy  $2872\text{ cm}^{-1}$ , a pasma drgań asymetrycznych przy  $2962\text{ cm}^{-1}$ . Obecność grupy metylenowej na widmach IR można rozpoznać także po występowaniu pasm drgań zginających C-H. Mogą one mieć charakter symetryczny i występować przy ok.  $1375\text{ cm}^{-1}$ , bądź asymetryczny. Pasma tych ostatnich pojawiają się przy ok.  $1450\text{ cm}^{-1}$  [Silverstein, Webster i Kiemle 2007].

Prowadzone prace miały na celu otrzymanie sulfobetain heterogeminalnych oraz ich soli. Ich budowa charakteryzuje się obecnością czwartorzędowego oraz trzeciorzędowego atomu azotu w jednej cząsteczce. Dlatego też w widmach IR można oczekiwać obecności pasma drgań rozciągających C-N (gdzie atom azotu jest trzeciorzędowy) występującego w obszarze od  $1250$  do  $1020\text{ cm}^{-1}$ . Na widmach IR sulfobetain homo- i heterogeminalnych powinny też pojawić się pasma drgań rozciągających  $-\text{SO}_2-$  pochodzące od grupy  $-\text{SO}_3^-$  w zakresach  $1210-1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060-1030\text{ cm}^{-1}$  oraz  $650\text{ cm}^{-1}$ . Również dla otrzymanych



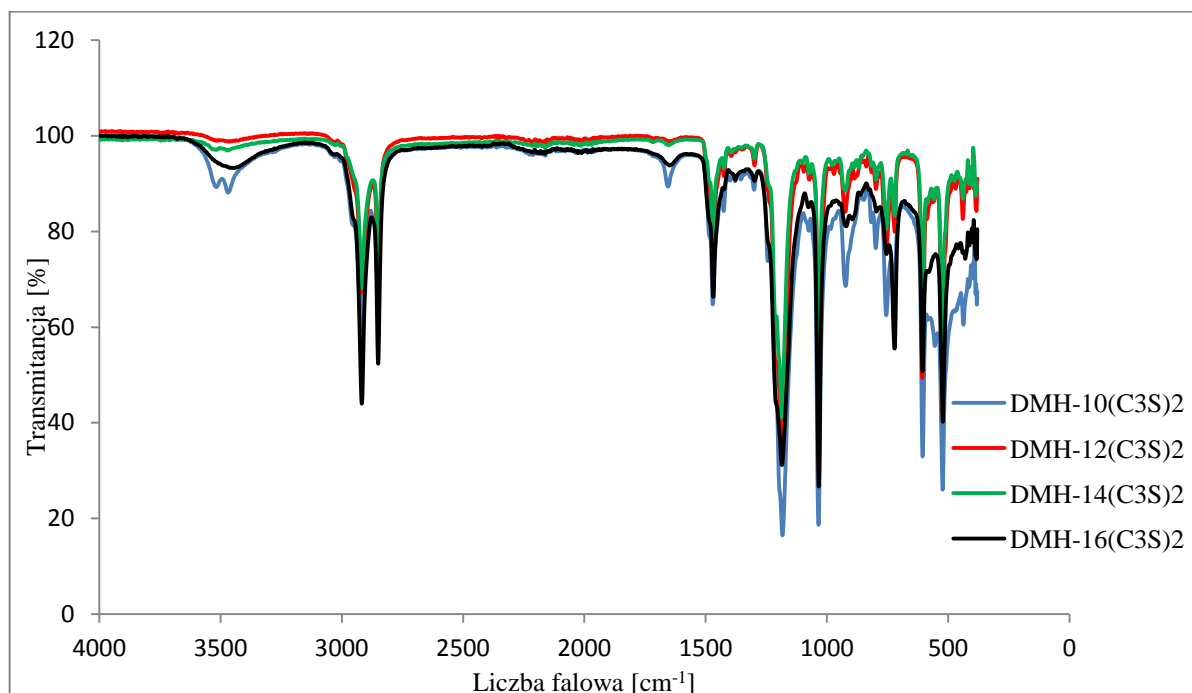
chlorków surfaktantów heterogeminalnych spodziewać należy się obecności pasm drgań rozciągających  $\text{-SO}_2\text{-}$  pochodzących od grupy  $\text{-SO}_3\text{H}$  w tych samych zakresach.

Spektroskopia w podczerwieni jest użyteczną metodą analityczną należy jednak pamiętać, iż zdarza się, że pasma, które występują w podobnym zakresie mogą się na siebie nakładać i wówczas identyfikacja ich bywa utrudniona. W dalszej części zaprezentowano otrzymane widma IR oraz interpretację charakterystycznych pasm tych widm.

#### Spektroskopia w podczerwieni heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Na widmach w podczerwieni wszystkich otrzymanych sulfobetain o strukturze homogeminalnej obserwować można pasma drgań rozciągających C-H grup metylenowych. Asymetryczne w zakresie  $2924\text{-}2916\text{ cm}^{-1}$  z kolei symetryczne w zakresie  $2853\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ , pasma te charakteryzują się średnią intensywnością. Grupy metylenowe dają także sygnał w postaci pasma drgań zginających C-H, a dokładniej pasma drgań nożycowych w zakresie  $1469\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ . Szczegółowe zakresy absorpcji dla poszczególnych związków zamieszczono w tabeli 6.12. Otrzymane widma prezentują także dwa silne sygnały, które odpowiadają drganiom rozciągającym  $\text{-SO}_2\text{-}$  grupy  $\text{SO}_3^-$ . Występują one w dwóch zakresach tj.  $1188\text{-}1186\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1033\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$ . W dalszej części niniejszego rozdziału prezentowane są widma omawianych związków. Na widmie (rys. 6.12.) w podczerwieni heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu) oraz heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu) zauważalne są także bardzo słabe sygnały odpowiednio przy  $3477\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3468\text{ cm}^{-1}$ . Obecność tych sygnałów może być tłumaczona tendencją do tworzenia przez omawiane związki hydratów. Widma w podczerwieni heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) przedstawiono na rysunku 6.12., a poszczególne widma zamieszczono także, jako załączniki do niniejszej pracy. Porównanie omawianych widm z widmami pochodnych N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu, stanowiącymi substrat w reakcjach otrzymywania omawianych sulfobetain homogeminalnych, pozwoliło stwierdzić, że reakcje przebiegły według oczekiwań. Jednoznacznie wskazuje na to obecność na widmach sulfobetain homogeminalnych sygnałów pochodzących od drgań rozciągających  $\text{-SO}_2\text{-}$  grupy  $\text{SO}_3^-$  w dwóch zakresach tj.  $1188\text{-}1186\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1033\text{-}1036\text{ cm}^{-1}$ . Na widmach pochodnych N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu nie obserwuje się w tym zakresie odpowiednich sygnałów co potwierdza zajście reakcji. Przykładowe widmo w podczerwieni pochodnej N,N'-

ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu zamieszczono w niniejszej pracy jako załącznik.



Rys. 6.12. Widma w podczerwieni sulfobetain homogeminalnych

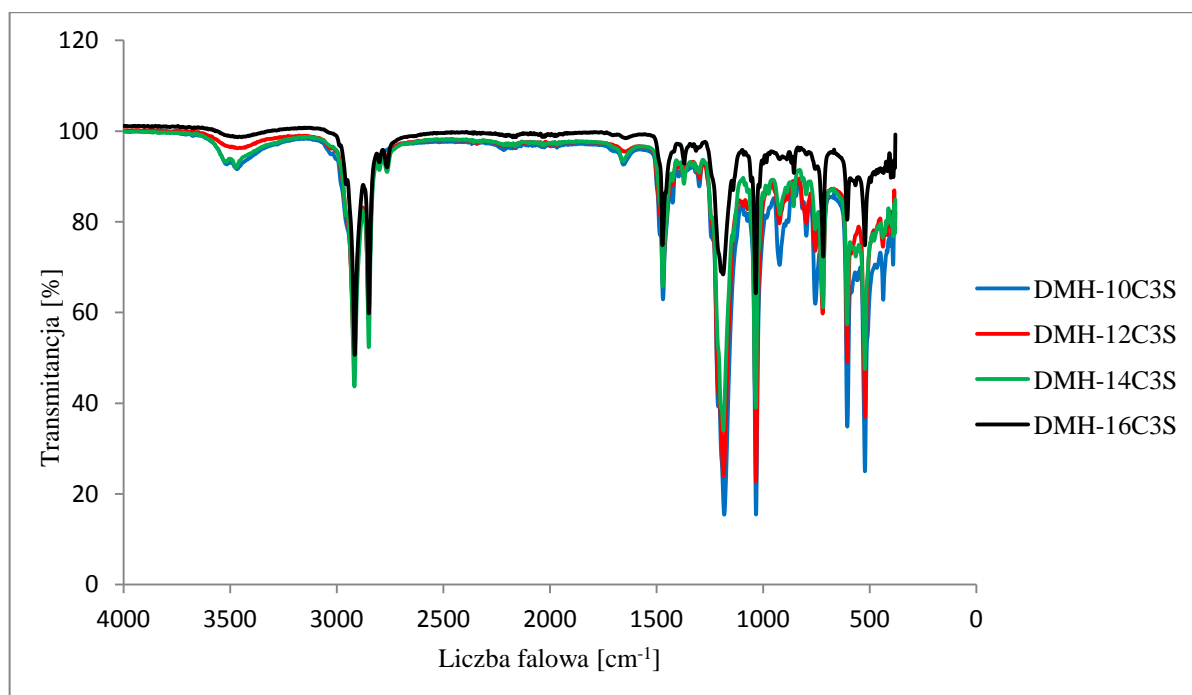
Tabela 6.12. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR sulfobetain homogeminalnych

Związek	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{as}} \text{-SO}_2^-$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} \text{-SO}_2^-$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	2924	2853	1186	1036	1471
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	2917	2849	1188	1034	1469
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	2918	2851	1186	1033	1472
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	2916	2849	1187	1035	1470

#### Spektroskopia w podczerwieni heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Widma w podczerwieni sulfobetain heterogeminalnych (rys. 6.13.) kształtują się analogicznie do widm pochodnych homogeminalnych. Obecne są pasma drgań rozciągających C-H grup metylenowych w zakresie 2916-2922  $\text{cm}^{-1}$  dla drgań asymetrycznych oraz dla drgań symetrycznych w zakresie 2850-2852  $\text{cm}^{-1}$ . Na otrzymanych widmach wszystkich sulfobetain heterogeminalnych występują także pasma drgań nożycowych C-H w położeniu od 1470  $\text{cm}^{-1}$  do 1472  $\text{cm}^{-1}$ . Pomimo tego, iż otrzymane pochodne heterogeminalne posiadają w swej strukturze trzeciorzędowy atom azotu na

uzyskanych widmach IR nie można jednoznacznie stwierdzić czy w spodziewanym zakresie 1250-1020  $\text{cm}^{-1}$  występuje sygnał od tej grupy. Pasma to nakładają się najpewniej z pasmami drgań rozciągających  $-\text{SO}_2-$  które pojawiły się na widmach w zakresach 1184-1189  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1035-1035  $\text{cm}^{-1}$ . Szczegółowe zakresy absorpcji charakterystycznych drgań dla poszczególnych związków zamieszczono w tabeli 6.13.



Rys. 6.13. Widma w podczerwieni sulfobetain heterogeminalnych

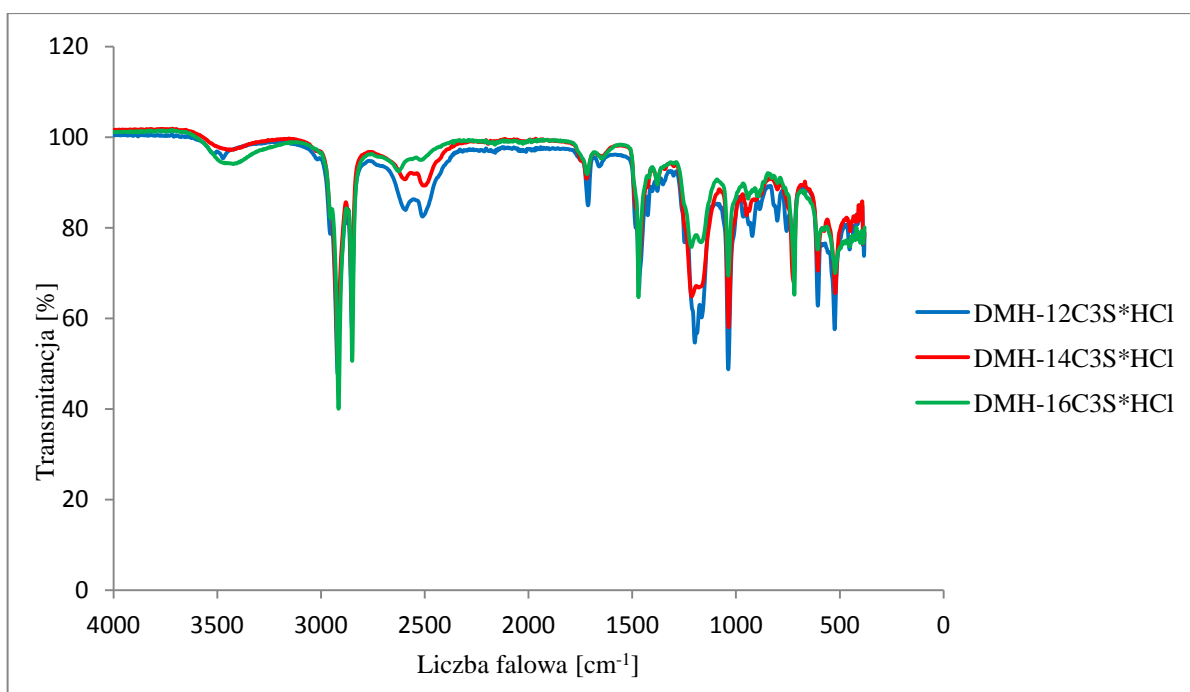
Tabela 6.13. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR sulfobetain heterogeminalnych

Związek	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{as}} -\text{SO}_2-$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} -\text{SO}_2-$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
DMH-10C3S	2922	2850	1184	1034	1472
DMH-12C3S	2920	2852	1188	1034	1470
DMH-14C3S	2917	2850	1187	1035	1471
DMH-16C3S	2916	2850	1189	1035	1472

#### Spektroskopia w podczerwieni chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amonioowych

Na widmach w podczerwieni uzyskanych chlorków (rys. 6.14.) zaobserwowano przesunięcie pasma pochodzącego od drgań asymetrycznych  $-\text{SO}_2-$  w kierunku wyższych częstości, w porównaniu z tymi samymi pasmami absorpcji na widmach odpowiednich heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-

metyloamin). Odnotowano też obecność szerokiego, lecz mało intensywnego pasma drgań rozciągających -OH. Szczegółowe dane dotyczące zakresów występowania omawianych pasm zamieszczono w tabeli 6.14. Na widmach można dostrzec także intensywne pasma drgań rozciągających C-H grup metylenowych. W zakresie 2920-2914  $\text{cm}^{-1}$  występują drgania asymetryczne grup metylenowych, a z kolei drgania symetryczne obserwować można w zakresie 2849-2853  $\text{cm}^{-1}$ . Obecne są także drgania nożycowe C-H grup metylenowych. Obecność wszystkich wyżej omawianych sygnałów oraz porównanie widm analizowanych związków z widmami IR pochodnych heterogeminalnych, stanowiących w tym przypadku substrat, sugeruje, iż prowadzone reakcje przebiegły wg założeń.



Rys. 6.14. Widma w podczerwieni chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.14. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Związek	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{as}} \text{-SO}_2\text{-}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}} \text{-SO}_2\text{-}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu \text{-OH}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
DMH-12C3S*HCl	2921	2853	1198	1036	2615-2511	1468
DMH-14C3S*HCl	2920	2852	1201	1035	2601-2503	1469
DMH-16C3S*HCl	2914	2849	1206	1036	2624-2511	1469

## 6.5. Analiza termiczna

W celu określenia stabilności termicznej otrzymanych sulfobetain wykonano analizę termograwimetryczną (TG) oraz wybrane związki zbadano z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

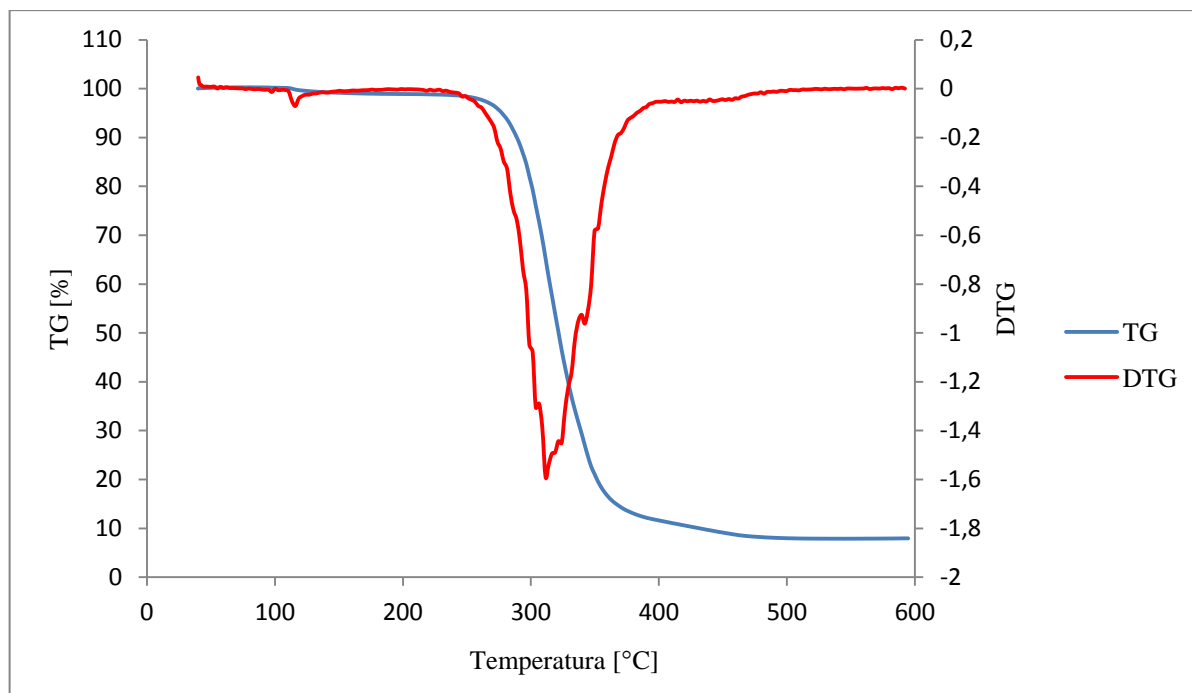
### Analiza termograwimetryczna heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Analizując krzywe termograwimetryczne (TG) oraz różnicowe krzywe termograwimetryczne (DTG) sulfobetain homogeminalnych stwierdzono, iż procesy rozkładu tych związków rozpoczynają się po przekroczeniu 200°C. Krzywe TG posiadają sigmoidalny kształt z dwoma punktami przegięcia. Z przebiegu krzywych możliwe jest odczytanie wielkości ubytku masy podczas procesu rozkładu. Odpowiednio dla sulfobetain podstawionych łańcuchami decyłowymi, dodecyłowymi, tetradecyłowymi oraz heksadecyłowymi ubytek masy wynosił: 80,5%; 92%; 95,2%; 92,7%. Ponadto ocena przebiegu krzywych DTG pozwoliła wyznaczyć temperatury, w których osiągnięta jest maksymalna szybkość rozkładu. W tabeli 6.15. umieszczono szczegółowe dane dotyczące tych temperatur oraz temperatury początku rozkładu. Na wykresach krzywych DTG brak jest dodatkowych maksimumów oraz przegięć, co sugerować może, że zachodzący rozkład przebiega jednoetapowo. Na rysunku 6.15. przedstawiono przykładowe krzywe TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu).

Wykresy prezentujące krzywe TG oraz DTG pozostałych omawianych sulfobetain homogeminalnych zamieszczono jako załączniki na końcu niniejszej pracy.

Tabela 6.15. Temperatura początku rozkładu oraz maksymalnej szybkości rozkładu heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Związek	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu [°C]
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	240	315
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	236	311
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	216	309
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	207	322



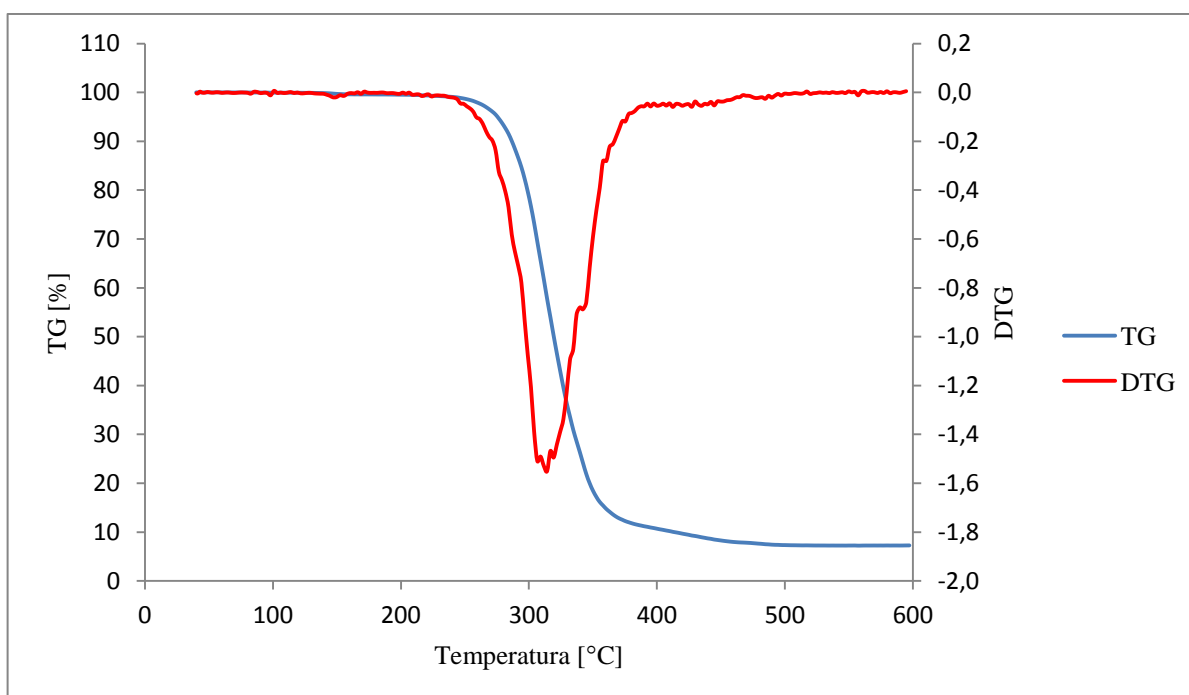
Rys. 6.15. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonatu)

Analiza termogravimetryczna heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Porównanie krzywych termogravimetrycznych z różnicowymi krzywymi termogravimetrycznymi poszczególnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) pozwoliło na wyznaczenie temperatur początku rozkładu oraz temperatur, przy których zostaje osiągnięta maksymalna szybkość rozkładu. Najniższą temperaturą rozkładu wynoszącą 190°C charakteryzuje się sulfobetaina heterogeminalna o łańcuchach 10-węglowych. Dla pozostałych pochodnych procesy rozkładu zaczynają się po przekroczeniu 200 °C. Z kolei maksymalna szybkość rozkładu dla omawianych związków zostaje osiągnięta, gdy temperatura mieści się w przedziale od 314-322°C. Szczegółowe wartości temperatur zostały zamieszczone w tabeli 6.16. Ubytek masy dla sulfobetain heterogeminalnych o łańcuchach 10-, 12-, 14- oraz 16-węglowych wynosił odpowiednio 92,7%; 92,7%; 95,7% oraz 96,3%. Na rysunku 6.16. zamieszczono przykładowe krzywe TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy). Wykresy krzywych TG oraz DTG pozostałych otrzymanych sulfobetain heterogeminalnych zamieszczono, jako załączniki niniejszej pracy.

Tabela 6.16. Temperatura początku rozkładu oraz maksymalnej szybkości rozkładu heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Związek	Temperatura początku rozkładu [°C]	Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu [°C]
DMH-10C3S	190	320
DMH-12C3S	233	314
DMH-14C3S	221	319
DMH-16C3S	202	322

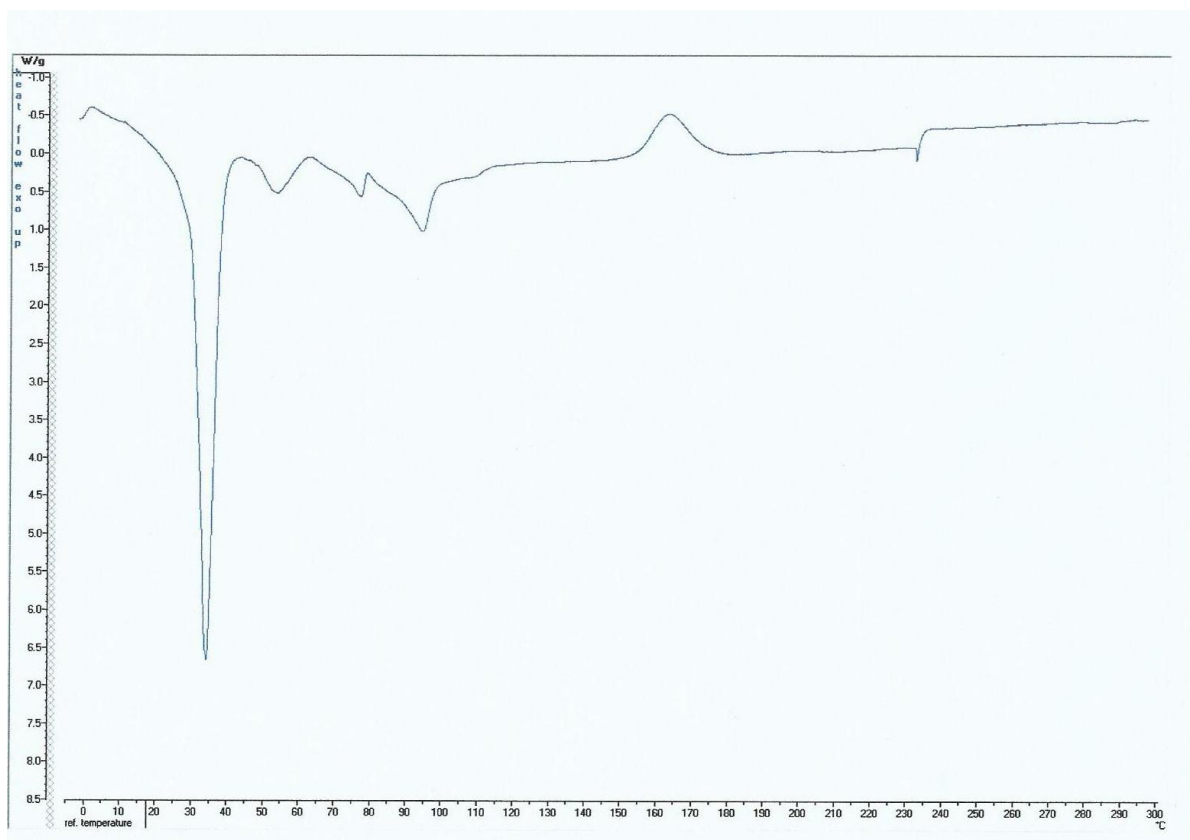


Rys. 6.16. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

#### Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

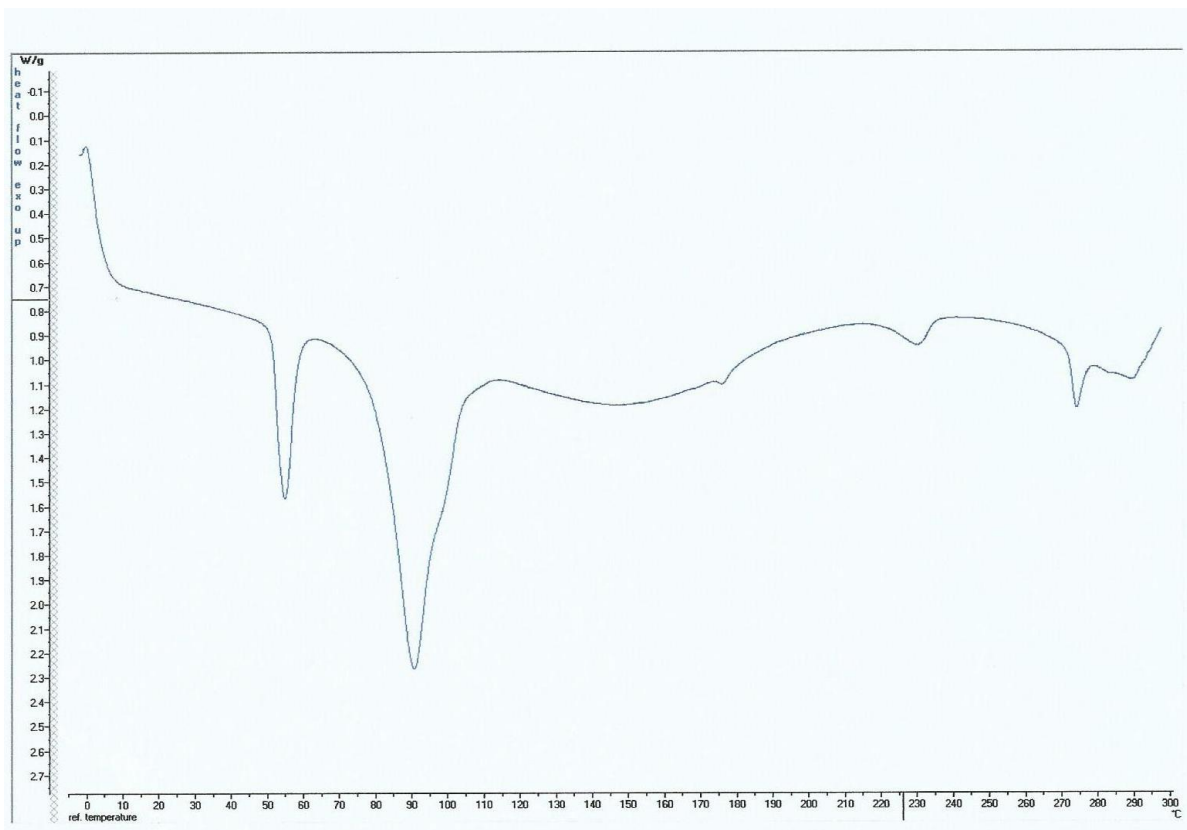
Metoda DSC jest wykorzystywana do określenia zmian strukturalnych w ciałach stałych, określenia ich czystości oraz wyznaczenia punktu topnienia [Szczepaniak 2005]. Dla wybranych związków podstawionych łańcuchami 14-węglowymi wykonano analizę DSC. Otrzymane termogramy przedstawiają zależność dostarczonej energii cieplnej (W/g) od temperatury. Rysunki prezentowane w dalszej części tego podrozdziału przedstawiają termogramy związków wg kolejności odpowiadającej szlakom syntez omawianych w niniejszej pracy. Rysunek 6.17. przedstawia termogram N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu. Obserwowany na wykresie, pik o największej intensywności odpowiada

jego temperaturze topnienia. Dla pozostałych, analizowanych za pomocą DSC, otrzymanych związków o łańcuchach 14-węglowych nie stwierdzono na termogramach (rys. 6.18., rys. 6.19., rys.6.20.) sygnałów odpowiadających temperaturze topnienia. Tłumaczy się to tworzeniem mezofazy termotropowej, a sygnały występujące na prezentowanych termogramach najpewniej odpowiadają przemianę w fazie termotropowej. Także podczas pomiaru temperatury topnienia za pomocą aparatu Boetius'a zaobserwowano, że przy niższych temperaturach niektóre kryształy przechodziły w stan mezofazy, a cała badana próbka ulegała przemianie fazowej i tym samym przechodziła w ciecz izotropową dopiero przy wyższych temperaturach. Efekt ten był szczególnie dobrze obserwowalny dla heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy).

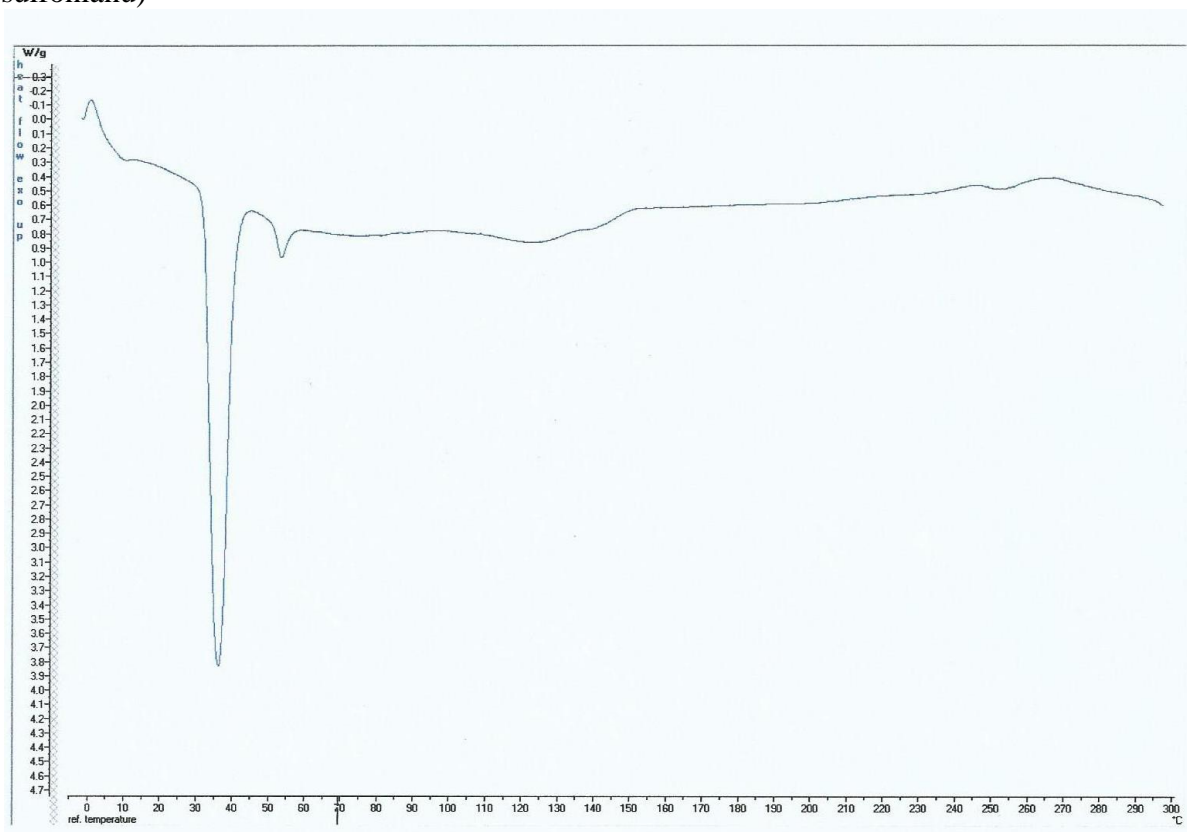


Rys. 6.17. Termogram N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu



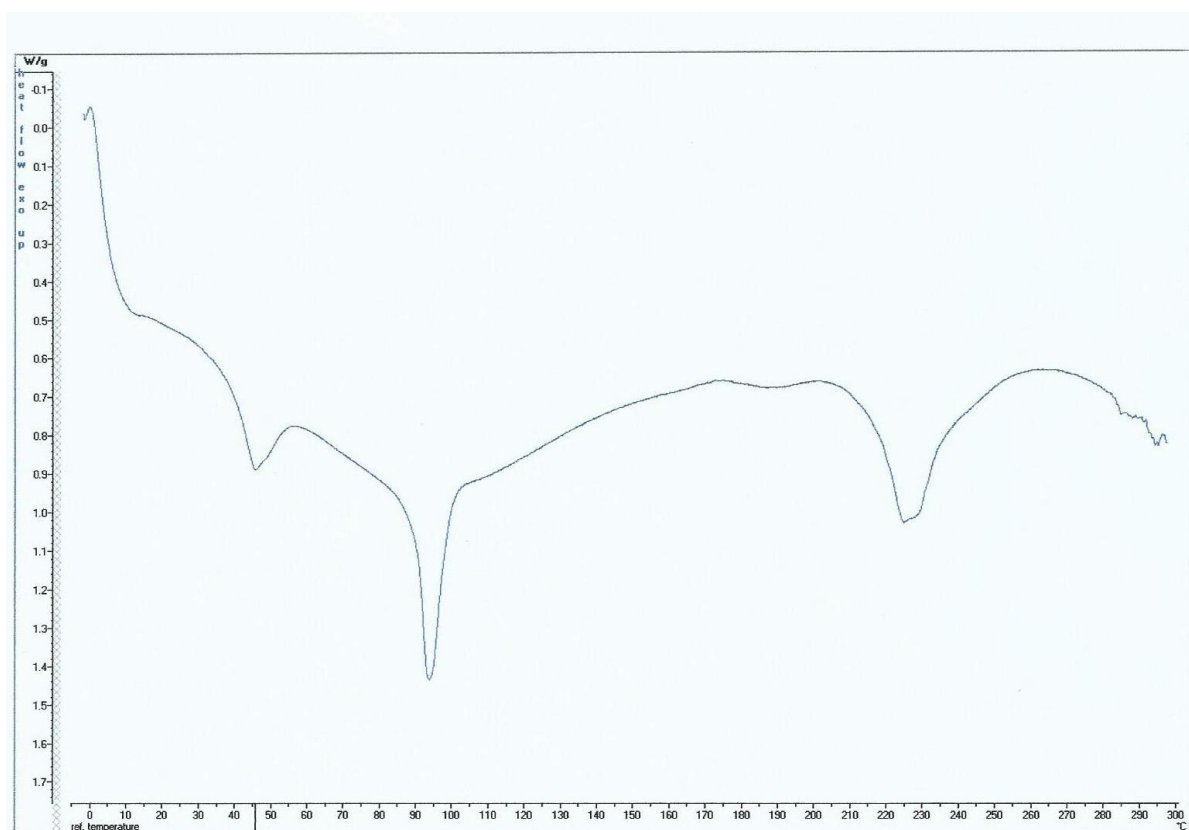


Rys. 6.18. Termogram heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamnio-N-propano-sulfonianu)



Rys. 6.19. Termogram heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamnio-N-propano-sulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

Metoda DSC może służyć także potwierdzeniu, że synteza przebiega przez postulowane etapy. Najlepiej odzwierciedla to obecność śladów substratu na termogramie DSC produktu. Na termogramie heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu) (rys. 6.18.) obserwować można sygnał o średniej intensywności odpowiadający temperaturze ok. 54°C. Analogicznie położony sygnał lecz o znacznie mniejszej intensywności występuje także na termogramie heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy) (rys. 6.19.). Prowadzić może to do konkluzji, że jako substratu do syntezy heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy) użyto heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu).



Rys. 6.20. Termogram chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Prezentowane termogramy substratów i produktów różnią się znacząco między sobą, co nie tylko jest cenną i użyteczną informacją na temat zmian strukturalnych zachodzących w związku, ale także potwierdza zajście reakcji.

## 6.6. Wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji metodą konduktometryczną

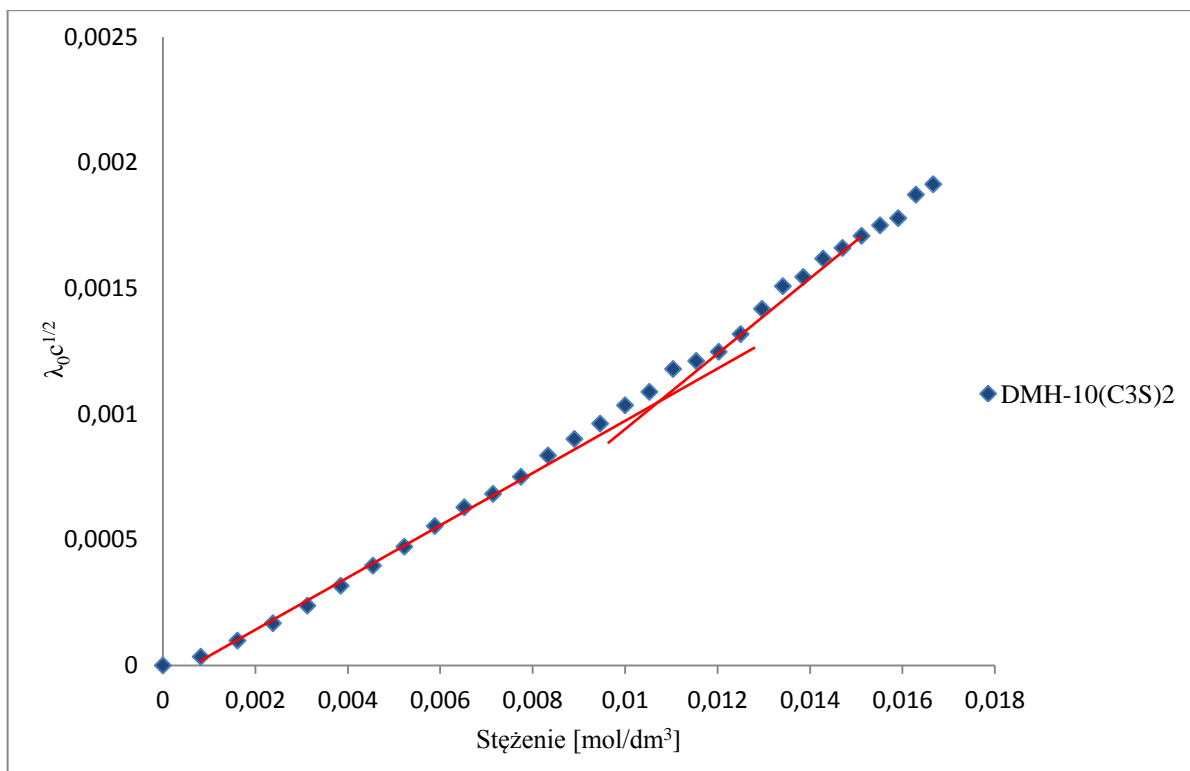
Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) zostało wyznaczone metodą konduktometryczną. Przebieg badania oraz skład roztworów został przedstawiony w rozdziale 5.3.5. Skutkiem przeprowadzonych czynności było otrzymanie wykresów zależności iloczynu przewodności właściwej ( $\lambda_0$ ) i pierwiastka ze stężenia ( $c^{1/2}$ ) od stężenia ( $c$ ). Wartość CMC określono poprzez wyznaczenie współrzędnych punktu przecięcia prostych powstałych poprzez obustronną ekstrapolację prostoliniowych odcinków krzywych doświadczalnych.

### Krytyczne stężenie micelizacji heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

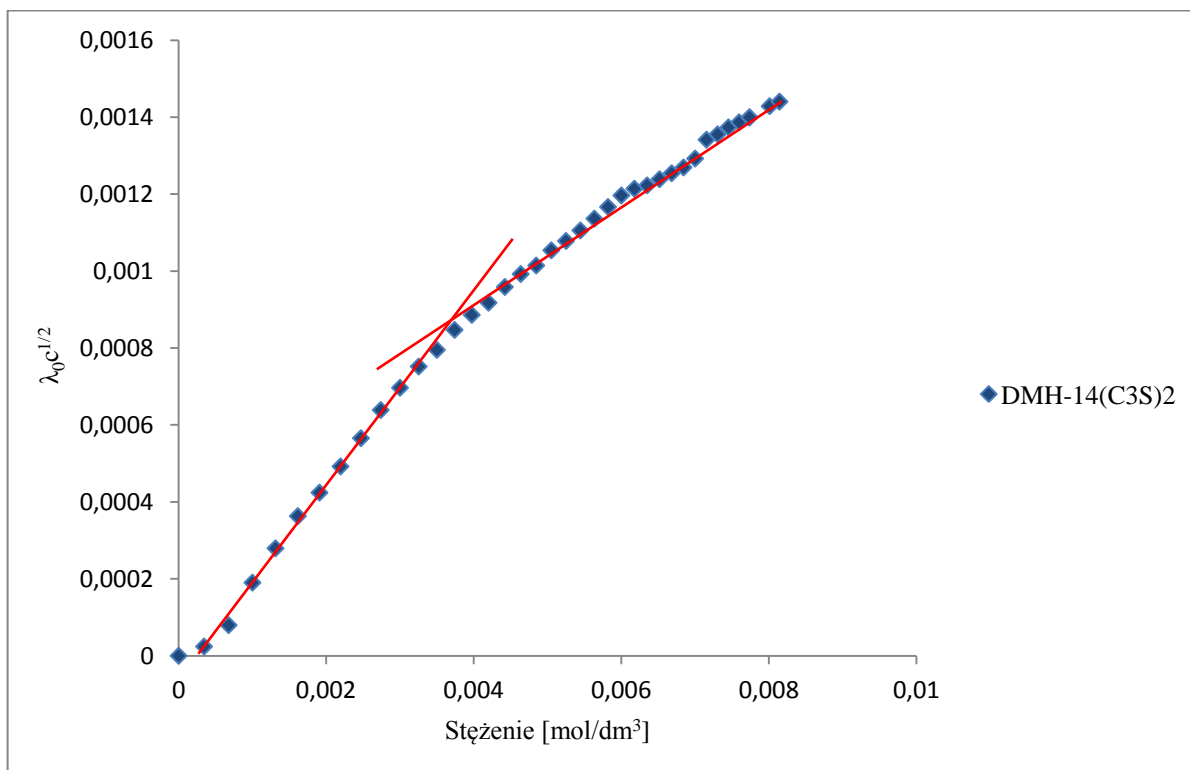
Dla otrzymanych sulfobetain homogeminalnych potwierdzona została zależność zakładająca, iż wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w cząsteczce maleje wartość krytycznego stężenia micelizacji. Wartości CMC określone na podstawie uzyskanych wykresów danych doświadczalnych zestawiono w tabeli 6.17. Rysunki 6.21. oraz 6.22. prezentują wykresy iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia jako funkcji stężenia dla wybranych sulfobetain homogeminalnych.

Tabela 6.17. Wartości CMC oraz molowej entalpii swobodnej heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Związek	CMC [mM]	$\Delta G_m^0$ [kJ/mol]
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	10,9	-20,42
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	7,0	-21,61
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	3,9	-22,96
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	1,5	-25,49



Rys. 6.21. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



Rys. 6.22. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Uzyskane wartości CMC wykorzystano w obliczeniach molowej entalpii swobodnej. Jako model procesu asocjacji micelarnej wybrano model naładowanej pseudofazy. Założenia tego modelu przyjmują, iż agregaty tworzone są przez jony surfaktantu, ale jednocześnie przeciwny nie są związane z powierzchnią tegoż surfaktantu. Poniższy wzór określa molową entalpię swobodną odpowiadającą zastosowanemu modelowi [Zieliński 2013]:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln X_{CMC},$$

gdzie:  $R$ - stała gazowa,

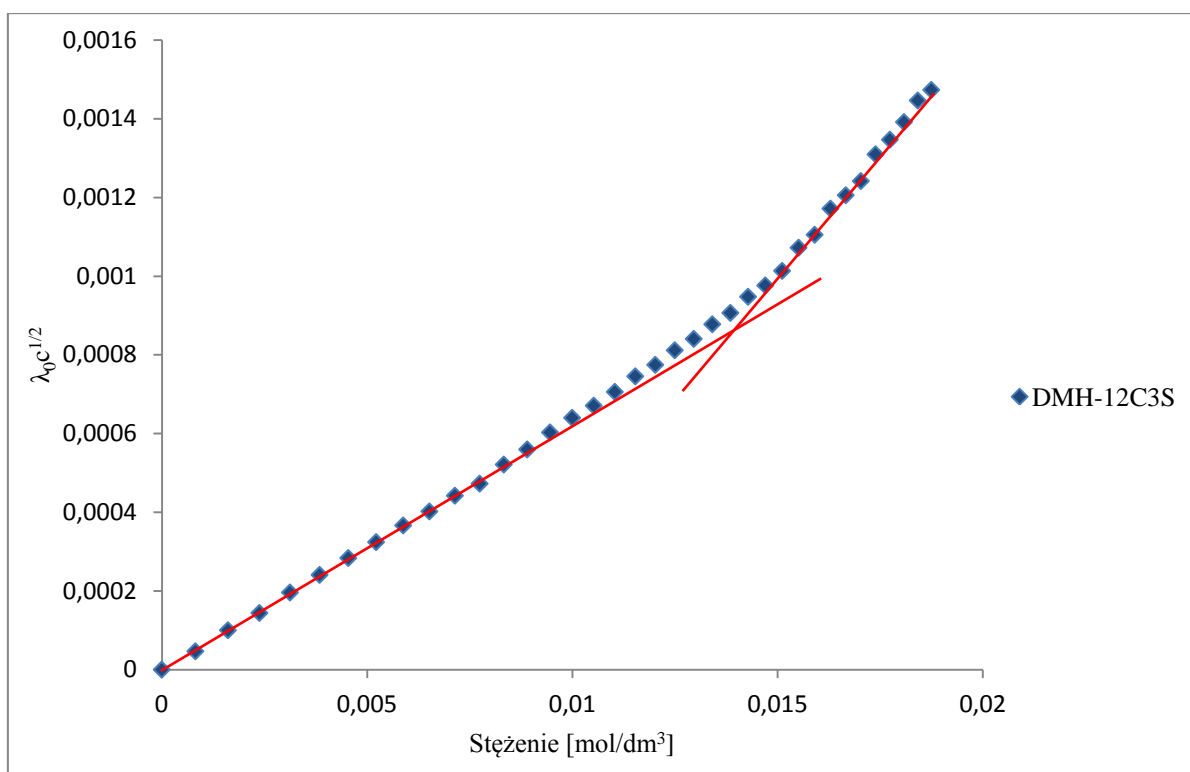
$T$ - temperatura absolutna,

$X_{CMC}$ - wartość CMC wyrażona ułamkiem molowym.

Otrzymane wartości molowej entalpii swobodnej (tabela 6.17.) wskazują na rosnącą zdolność do micelizacji sulfobetain wraz z wydłużaniem łańcuchów alkilowych. Obliczono także iż udział grupy polarnej jaki wnosi ona do wartości molowej entalpii swobodnej procesu micelizacji dla otrzymanych sulfobetain homogeminalnych wynosi -11,86 kJ/mol.

#### Krytyczne stężenie micelizacji heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Również dla pochodnych heterogeminalnych zachowana jest zależność spadku wartości CMC wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w cząsteczce. Wartości CMC uzyskane za pomocą metody konduktometrycznej prezentuje tabela 6.18. Posługując się modelem naładowanej pseudofazy obliczono wartości molowej entalpii swobodnej procesu micelizacji. Wykres zależności iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy) prezentuje rysunek 6.23. Wartość molowej entalpii swobodnej malała dla pochodnych heterogeminalnych wraz z wydłużeniem łańcuchów hydrofobowych, co świadczy o rosnącej tendencji do micelizacji. Z kolei wielkość udziału grupy polarnej w wartości molowej entalpii swobodnej wynosiła -9,76 kJ/mol. Wartość ta jest wyższa niż wartość udziału grupy polarnej heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) w wartości molowej entalpii swobodnej. Fakt ten sygnalizuje również nieco większą skłonność do tworzenia micel przez badane surfaktanty o budowie homogeminalnej.



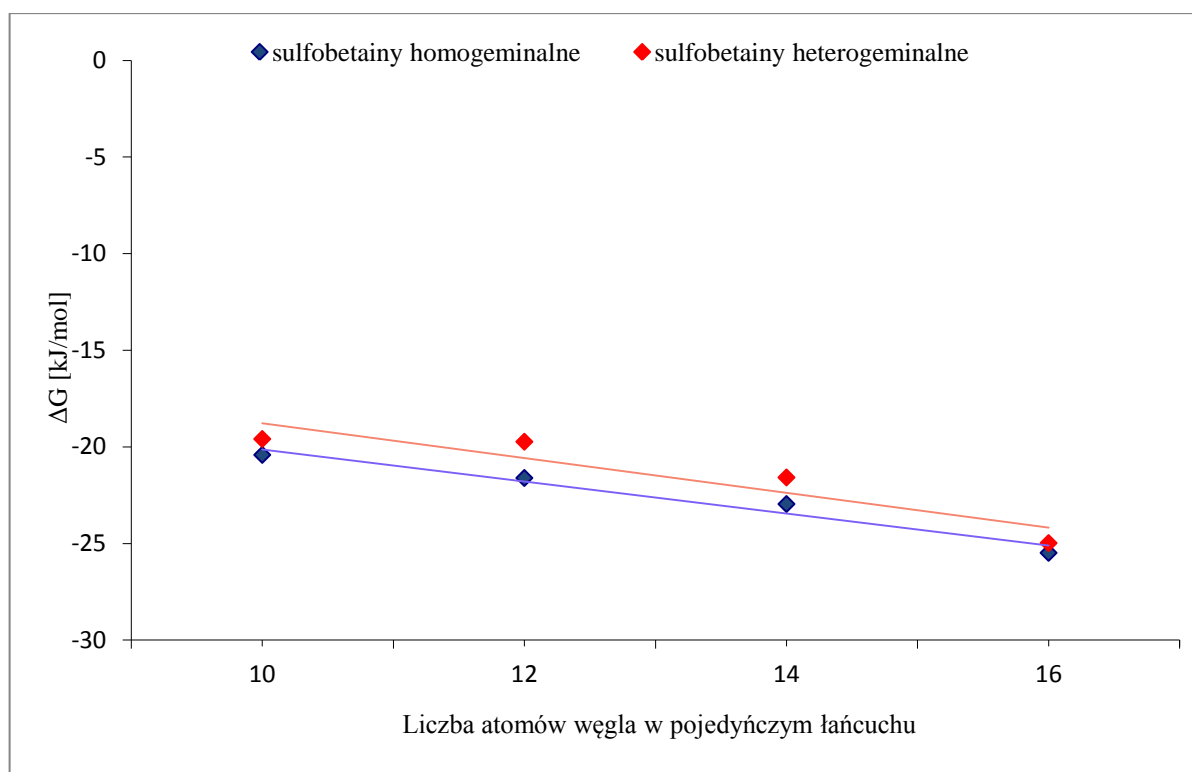
Rys. 6.23. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

Tabela 6.18. Wartości CMC oraz molowej entalpii swobodnej heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Związek	CMC [mM]	$\Delta G_m^0$ [kJ/mol]
DMH-10C3S	15,0	-19,59
DMH-12C3S	13,8	-19,73
DMH-14C3S	7,0	-21,58
DMH-16C3S	1,8	-24,98

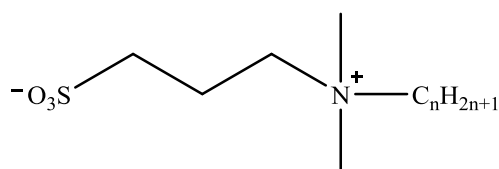
Porównując wartości molowej entalpii swobodnej pochodnych homoi heterogeminalnych (rys. 6.24.) łatwo dostrzec, iż wartości te dla sulfobetain homogeminalnych są niższe, co świadczy o tym, że proces asocjacji micelarnej zachodzi dla nich łatwiej.

Otrzymane sulfobetainy można zaliczyć do związków geminalnych. Literatura podaje, iż kationowe gemini surfaktanty prezentują niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu z pojedynczymi surfaktantami o analogicznej budowie [Rosen 2004].



Rys. 6.24. Zależność wartości entalpi swobodnej procesu micelizacji od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym sulfobetain homogeminalnych oraz heterogeminalnych

Porównanie wartości CMC otrzymanych sulfobetain z danymi literaturowymi dla pojedynczych sulfobetain o odpowiadającym łańcuchu alkilowym (rys. 6.25.) [Cheng C. i in. 2012] pozwala stwierdzić, iż dimeryczne sulfobetainy charakteryzują się wyższymi wartościami CMC niż pochodne monomeryczne.



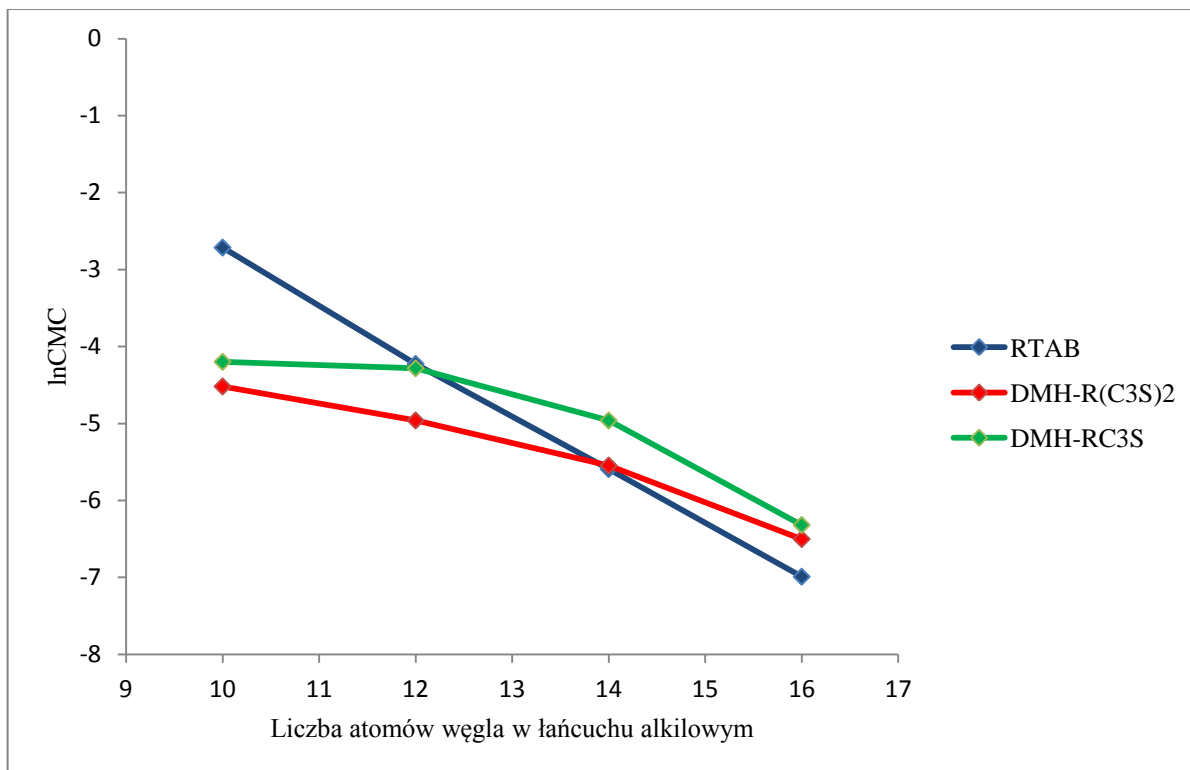
$$n = 12, 14, 16$$

Rys. 6.25. Wzór strukturalny sulfobetainy pojedynczej

Dla porównania CMC sulfobetain o łańcuchach 12-, 14- oraz 16-węglowych, których ogólny wzór prezentuje rysunek 6.25., przyjmuje w temperaturze 298,15 K następujące wartości: 1,61 mM, 0,377 mM oraz 0,029 mM [Cheng C. i in. 2012].

Analizując wartości CMC popularnych surfaktantów, jakimi są bromki alkylotrimetyloamoniowe (CTAB) stwierdzono, iż sulfobetainy homogeminalne posiadają niższe bądź porównywalne wartości CMC. W przypadku otrzymanych sulfobetain

heterogeminalnych związki podstawione łańcuchami 10- i 12-węglowymi wykazują niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji niż  $C_{10}TAB$  oraz  $C_{12}TAB$ . Na rysunku 6.26. przedstawiono zależność logarytmu naturalnego z CMC omawianych związków od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym.



Rys. 6.26. Zależność logarytmu naturalnego z CMC od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym dla bromków alkilotrimetyloamoniowych (RTAB), otrzymanych sulfobetain homogeminalnych (DMH-R(C3S)2) oraz heterogeminalnych (DMH-RC3S)

### 6.7. Liczba wodna i HLB sulfobetain

Wskaźnik HLB (hydrophile lipophile balance) jest ilościową miarą, która w sposób umowny określa udział fragmentu hydrofilowego i lipofilowego w cząsteczce surfaktantu. Istnieje kilka metod wyznaczania wartości tego wskaźnika zarówno na drodze doświadczalnej, jak i obliczeniowej. Doświadczalne metody wyznaczania wartości wskaźnika HLB są z reguły specyficzne i dotyczą wąskich grup surfaktantów lub nawet zawężają się wyłącznie do pewnych szeregów homologicznych. Popularne metody obliczeniowe stanowią metody, które zaproponowali: Griffin, Davies, Kawakami oraz McGowan [Zieliński 2013].

Wartości wskaźnika HLB dla popularnych surfaktantów otrzymywane w wyniku obliczeń bazujących na powyższych metodach niekiedy różnią się znacząco między sobą.



Początkowo dla omawianych w niniejszej pracy związków podjęto próbę obliczenia wartości HLB metodą McGowana. Jednak biorąc pod uwagę budowę badanych związków otrzymane tą metodą wyniki były znacząco zawyżone. Spowodowało to, iż podjęto próbę oszacowania wartości HLB dla tych surfaktantów na podstawie doświadczalnego oznaczania liczby wodnej ( $LW$ ) dla trzech otrzymanych związków o łańcuchach 12-węglowych oraz dla kilku popularnych surfaktantów

Liczba wodna została zdefiniowana [Verdinelli i in. 2008] jako objętość wody ( $\text{cm}^3$ ) konieczna do uzyskania trwałego zmętnienia roztworu zawierającego 1 g badanego surfaktantu rozpuszczonego w  $30 \text{ cm}^3$  mieszaniny zawierającej układ: dioksan-benzen 96:4 (v/v). W literaturze [Verdinelli i in. 2008] dostępna jest pewna liczba danych doświadczalnych korelujących wartość liczby wodnej wyznaczonej tą metodą z wartościami HLB obliczonymi metodą Daviesa. Dane te obejmują jedynie związki o stosunkowo niskich wartościach HLB. Z tego względu postanowiono rozszerzyć zakres stosowania tej metody o wyższe wartości HLB. W celu skorelowania wartości liczby wodnej z wartościami HLB badaniom poddano następujące wzorcowe surfaktanty: CTAB, SDS oraz Brij30, co pozwoliło na otrzymanie odpowiedniej krzywej wzorcowej. W tym celu  $3 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego 0,1g badanego związku w mieszaninie dioksanu i benzenu (96:4) miareczkowano wodą do momentu pojawienia się pierwszego zmętnienia. Wartość  $LW$  surfaktantu obliczono mnożąc przez 10 wyznaczoną doświadczalnie objętość wody konieczną do uzyskania trwałego zmętnienia badanych roztworów. Postępując analogicznie przeprowadzono oznaczanie wartości liczby wodnej dla kilku otrzymanych związków: DMH-12(C3S)<sub>2</sub>, DMH-12C3S i DMH-12C3S\*HCl. Niestety, nie udało się wyznaczyć liczby wodnej dla badanej pochodnej heterogeminalnej (DMH-12C3S) ze względu na jej niedostateczną rozpuszczalność w układzie benzen-dioksan.

Jednocześnie podjęto próbę skorelowania doświadczalnie dostępnych wartości liczby wodnej surfaktantów z wartościami HLB obliczonymi przy zastosowaniu metody ECL, która stanowi modyfikację metody Daviesa. W przypadku udziałów grup kationowych skorzystano z wartości liczbowych udziałów tych grup opublikowanych przez firmę AKZO Nobel [Materiały informacyjne 2011]. Wartość HLB cząsteczki surfaktantu metodą ECL oblicza się według wzoru [Guo, Rong i Ying 2006]:

$$HLB_{ECL} = 7 + GN_{CH_2} \cdot N_{CH_2\text{eff}} + GN_{EO} \cdot N_{EO\text{eff}} + GN_{PO} \cdot N_{PO\text{eff}} + \Sigma GH + \Sigma GL$$

$GN_{CH_2}$ – udział grupy metylenowej,

$GN_{EO}$ – udział grupy oksyetylenowej,

$GN_{PO}$ – udział grupy oksypropylenowej,

$GH$ – udziały innych grup hydrofilowych,

$GL$ – udziały innych grup lipofilowych,

$N_{CH_2eff}$ – efektywna liczba grup metylenowych w cząsteczce obliczana według wzoru:

$$N_{CH_2,eff} = 0,965 \cdot N_{CH_2} - 0,178 \quad \text{dla } N_{CH_2} < 50$$

$N_{EOeff}$ – efektywna liczba grup oksyetylenowych w cząsteczce obliczana według wzoru:

$$N_{EOeff} = 13,45 \cdot \ln(N_{EO}) - 0,16 \cdot N_{EO} + 1,26$$

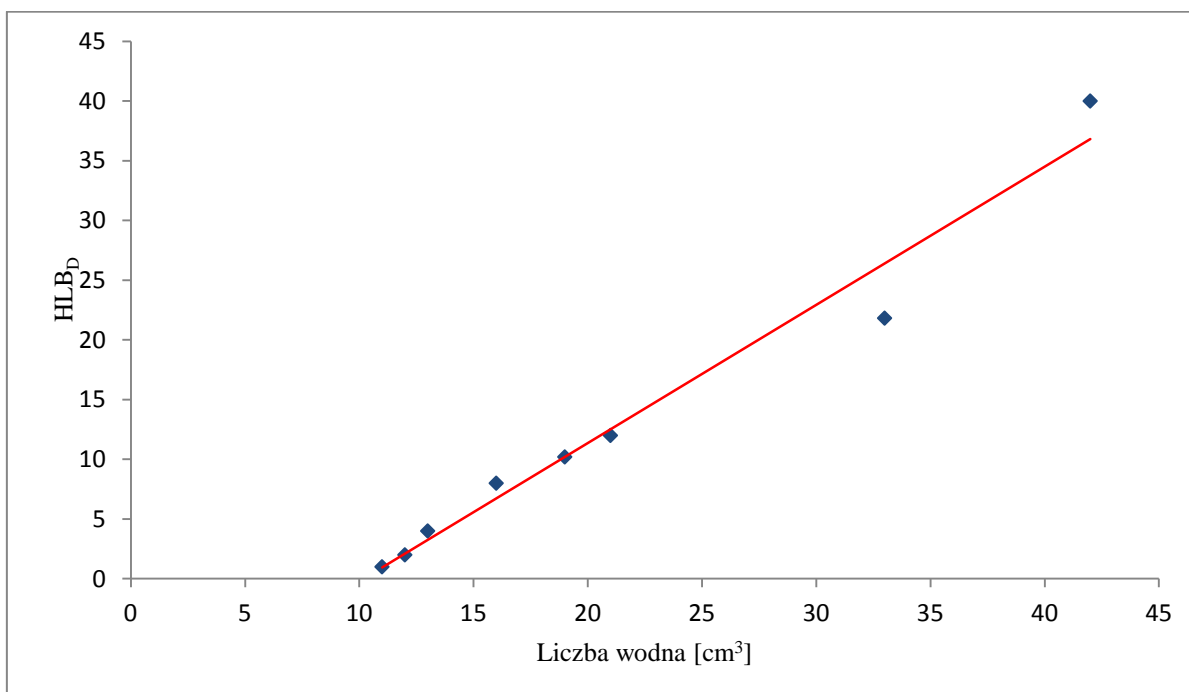
$N_{POeff}$ – efektywna liczba grup oksypropylenowych w cząsteczce obliczana według wzoru:

$$N_{POeff} = 2,057 \cdot N_{PO} + 9,06$$

$N_{CH_2}, N_{EO}, N_{PO}$ – rzeczywista liczba grup  $CH_2$ ,  $EO$  i  $PO$  w cząsteczce surfaktantu.

Bezpośrednie zastosowanie metody Daviesa i ECL nie pozwala na obliczenia wartości  $HLB$  dla otrzymanych w niniejszej pracy związków, ponieważ brak jest danych literaturowych określających wartość udziału dwóch głów oddzielonych spacerem 6-węglowym. Jednakże obliczone wartości  $HLB_{ECL}$  i otrzymane doświadczalne wartości liczby wodnej dla kilku popularnych surfaktantów oraz wybrane dostępne dane literaturowe (Verdinelli i in. 2008) pozwoliły na wykreślenie krzywej wzorcowej (rys 6.27.) o równaniu:

$$HLB_{ECL} = 0,9372 \cdot LW - 8,3034 \quad r = 0,9857$$



Rys. 6.27. Korelacja wartości  $HLB$  i liczby wodnej dla kilku wzorcowych surfaktantów

Tabela 6.19. Wartości liczby wodnej oraz  $HLB_{ECL}$  dla badanych surfaktantów

Związek	Liczba wodna [cm <sup>3</sup> ]	$HLB_{ECL}$
SDS	42	40,0
CTAB	33	21,8
Brij30	19	10,2
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	20	10,4
DMH-12C3S*HCl	21	11,4

Na podstawie tak przygotowanej krzywej wzorcowej (rys. 6.27.) oraz doświadczalnych wartości liczby wodnej wyznaczono wartości  $HLB_{ECL}$  dla badanej sulfobetainy homogeminalnej oraz chlorku. Zastosowanie opisanej procedury pozwoliło na stwierdzenie, że wartość  $HLB_{ECL}$  dla homogeminalnej sulfobetainy o łańcuchu 12-węglowym (DMH-12(C3S)<sub>2</sub>) wynosi 10,4, a dla badanego chlorowodoru (DMH-12C3S\*HCl) 11,4.

### 6.8. Określenie współczynnika równowagi nieorganiczno-organicznej

Współczynnik równowagi nieorganiczno-organicznej zwany współczynnikiem IOB wyznaczany jest przy założeniu, że związki chemiczne równocześnie wykazują cechy nieorganiczne i organiczne. Przyjęto, iż wartość IOB stanowi stosunek wartości czynnika nieorganicznego (IV) do organicznego (OV).

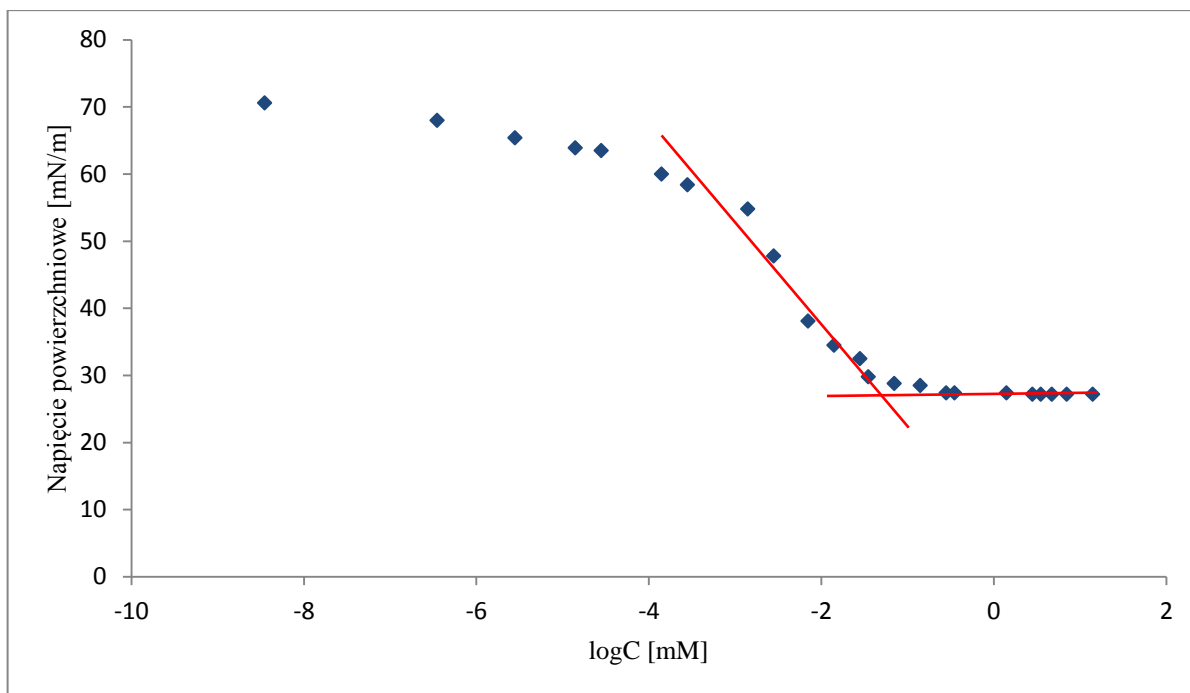
Tabela 6.20. Wartość współczynników IV, IO oraz IOB otrzymanych surfaktantów

Związek	IV	IO	IOB
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	1300	680	1,912
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	1300	760	1,711
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	1300	840	1,548
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	1300	920	1,413
DMH-10C3S	720	620	1,161
DMH-12C3S	720	700	1,029
DMH-14C3S	720	780	0,923
DMH-16C3S	720	860	0,837
DMH-12C3S*HCl	730	740	0,986
DMH-14C3S*HCl	730	820	0,890
DMH-16C3S*HCl	730	900	0,811

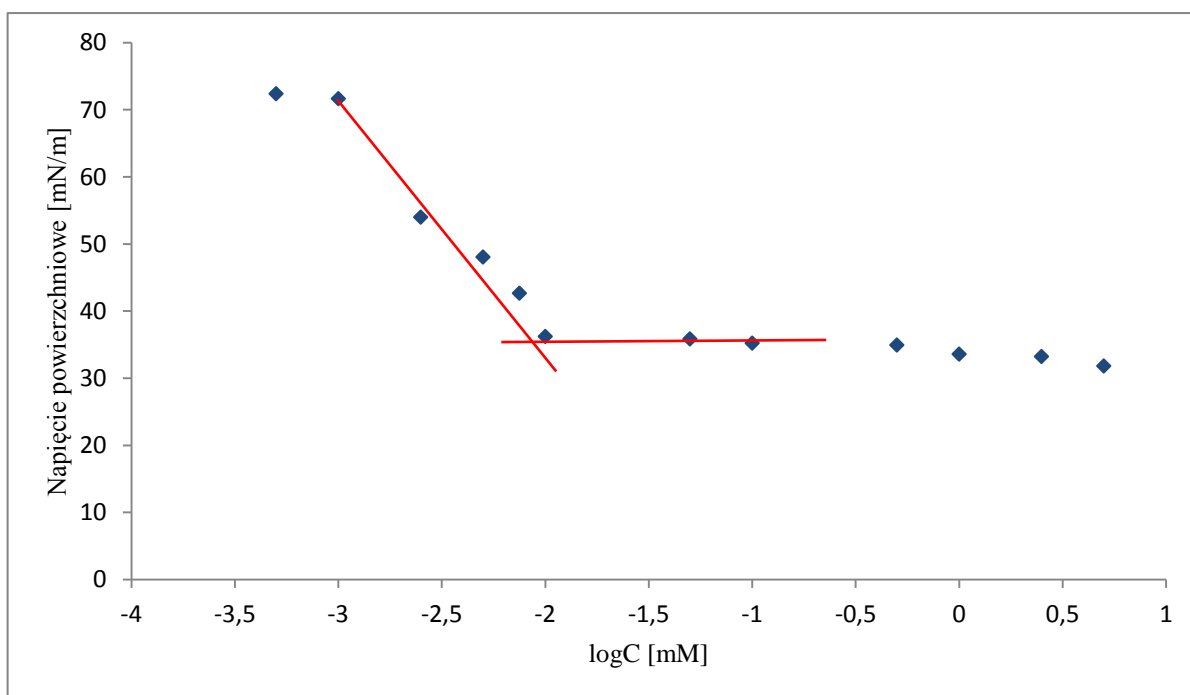
Aby wyznaczyć wartość współczynnika OV należy zsumować udziały atomów węgla obecnych w cząsteczce, udziały grup funkcyjnych i jeśli są obecne, innych elementów strukturalnych cząsteczki. Metoda IOB może okazać się użyteczna w procesie doboru składników emulsji [Zieliński 2013], dlatego też poznanie wartości współczynników IV oraz OV nowych związków jest cenną i użyteczną informacją. Wartości współczynnika IOB obliczone dla otrzymanych związków zamieszczono w tabeli 6.20.

## 6.9. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego

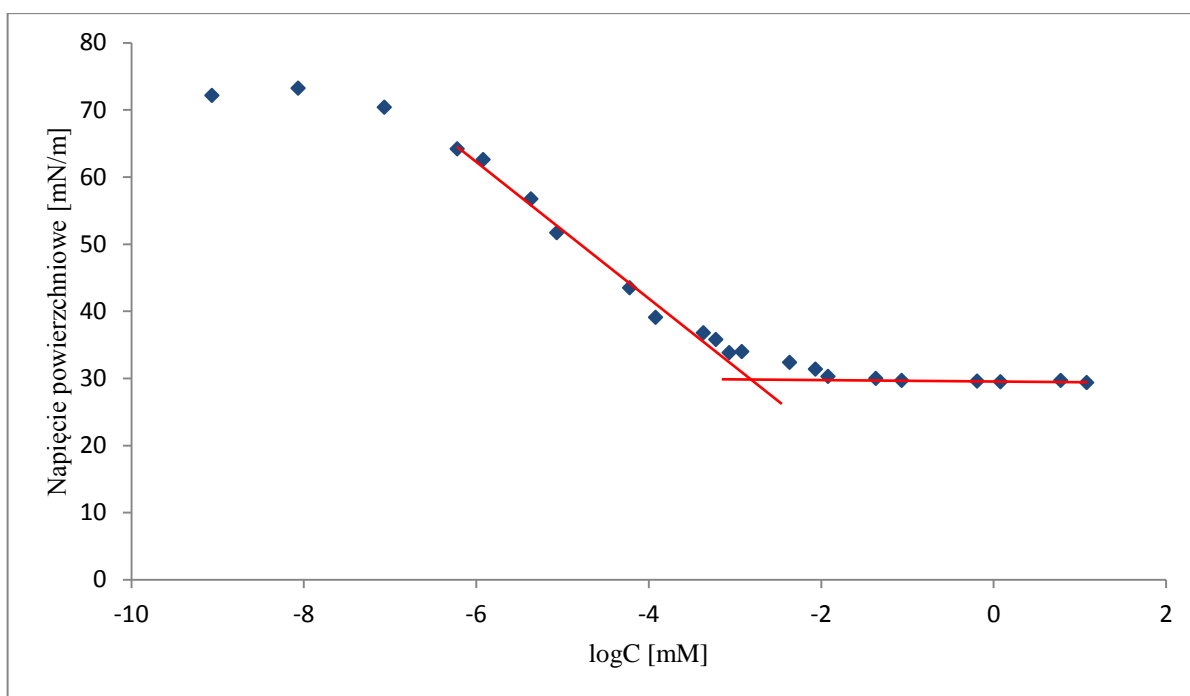
Zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego jest jedną z oznak aktywności powierzchniowej surfaktantów. Jednocześnie stanowi determinantę zastosowania danego związku powierzchniowo czynnego w gotowych produktach. Zwykle wartość napięcia powierzchniowego roztworów surfaktantów podaje się w punkcie o stężeniu bliskim wartości CMC. Ma to swoje uzasadnienie w tym, iż wzrost stężenia powyżej CMC nie pociąga za sobą istotnych zmian napięcia powierzchniowego [Zieliński 2013]. Pomiar równowagowego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych pozwolił na wykreślenie zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia. Na rysunkach 6.28., 6.29. oraz 6.30. przedstawiono izotermy napięcia powierzchniowego kolejno dla chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego, chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego oraz chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego. Przedstawione wykresy mają charakterystyczny przebieg, mianowicie układają się wzdłuż dwóch linii prostych. Punkt, w którym przecinają się te proste koresponduje z wartością CMC. Został on wyznaczony w wyniku obustronnej ekstrapolacji prostoliniowych odcinków danych doświadczalnych z zastosowaniem metody najmniejszych kwadratów. Wartości napięcia powierzchniowego wyznaczonego przy stężeniu równym wartości krytycznego stężenia micelizacji omawianych związków zestawiono w tabeli 6.21.



Rys. 6.28. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



Rys. 6.29. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



Rys. 6.30. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Tabela 6.21. Wartości CMC,  $p_{20}$ ,  $\Pi_{CMC}$  oraz napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych przy stężeniu odpowiadającym CMC

Związek	CMC [mM]	$\gamma_{CMC}$ [mN/m]	$p_{20}$	$\Pi_{CMC}$
DMH-12C3S*HCl	0,0345	27,77	2,72	44,47
DMH-14C3S*HCl	0,0093	36,28	2,35	36,77
DMH-16C3S*HCl	0,0011	30,45	4,60	41,79

Uzyskane wyniki potwierdzają znaczącą zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego przez chlorki N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowe. Dodatkowo osiągają one bardzo niskie wartości krytycznego stężenia micelizacji. W porównaniu z heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamino-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloaminami) wartości CMC prezentowane przez omawiane związki są niższe o dwa bądź trzy rzędy wielkości. Przyjmuje się, iż wartość krytycznego stężenia micelizacji maleje zwykle wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, również w przypadku omawianych związków zachowana jest ta zależność. Występuje tu wyraźne zmniejszenie wartości CMC towarzyszące wydłużaniu łańcuchów alkilowych.

Efektywność obniżania napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika przez surfaktant opisuje współczynnik  $pC_{20}$ . Stanowi on ujemny logarytm dziesiętny z wielkości  $C_{20}$ .

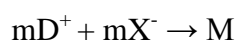
Wielkość ta z kolei odpowiada stężeniu surfaktantu, dla którego napięcie powierzchniowe roztworu danego ZPC jest niższe o 20 mN/m od napięcia powierzchniowego wody mierzonego w tej samej temperaturze [Zieliński 2013]. Dane literaturowe wskazują, że wyższa wartość  $pC_{20}$  świadczy o wyższej efektywności: procesu adsorpcji powierzchniowej oraz obniżania napięcia powierzchniowego [Geng i in. 2013]. Uzyskane dane, prezentowane w tabeli 6.21., jednoznacznie wskazują, iż pochodna o łańcuchach 16-węglowych najefektywniej obniża napięcie powierzchniowe z pośród badanych związków.

Wzrost stężenia surfaktantu we wodnym roztworze pociąga za sobą zwykle obniżenie napięcia powierzchniowego danego roztworu. Wielkość stanowiąca różnicę pomiędzy napięciem powierzchniowym rozpuszczalnika ( $\gamma_0$ ) a napięciem powierzchniowym roztworu surfaktantu nazywana jest ciśnieniem powierzchniowym ( $\Pi$ ) [Zieliński 2013]. Gdy wartość napięcia powierzchniowego roztworu surfaktantu mierzona jest przy CMC ( $\gamma_{cmc}$ ) ciśnienie powierzchniowe opisuje poniższy wzór [Taha, Rahman i Abouzeid 2013]:

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC}$$

Dla otrzymanych chlorków obliczoną wartość ciśnienia powierzchniowego zamieszczono w tabeli 6.21. Dane te wskazują, iż największą redukcję napięcia powierzchniowego przy stężeniu surfaktantu odpowiadającym wartości CMC uzyskano dla pochodnej 12-węglowej.

Wyznaczone wartości CMC zostały wykorzystane w obliczeniach molowej entalpii swobodnej procesu micelizacji. Analizując budowę chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych uznano iż najtrafniej asocjację micelną tych związków będzie opisywał model pseudofazy. Model ten dobrze opisuje równanie:



Zakłada ono, że micela (M) tworzona jest przez jony surfaktantów ( $D^+$ ) i w pełni związane z nimi przeciwjony ( $X^-$ ). Z kolei w ujęciu termodynamicznym proces ten można opisać następującym równaniem, w którym  $\Delta G_m^0$  oznacza molową entalpie swobodną,  $R$ - stałą gazową,  $T$ - temperaturę absolutną a  $X_{CMC}$  wyraża ułamek molowy surfaktantu [Zieliński 2013].

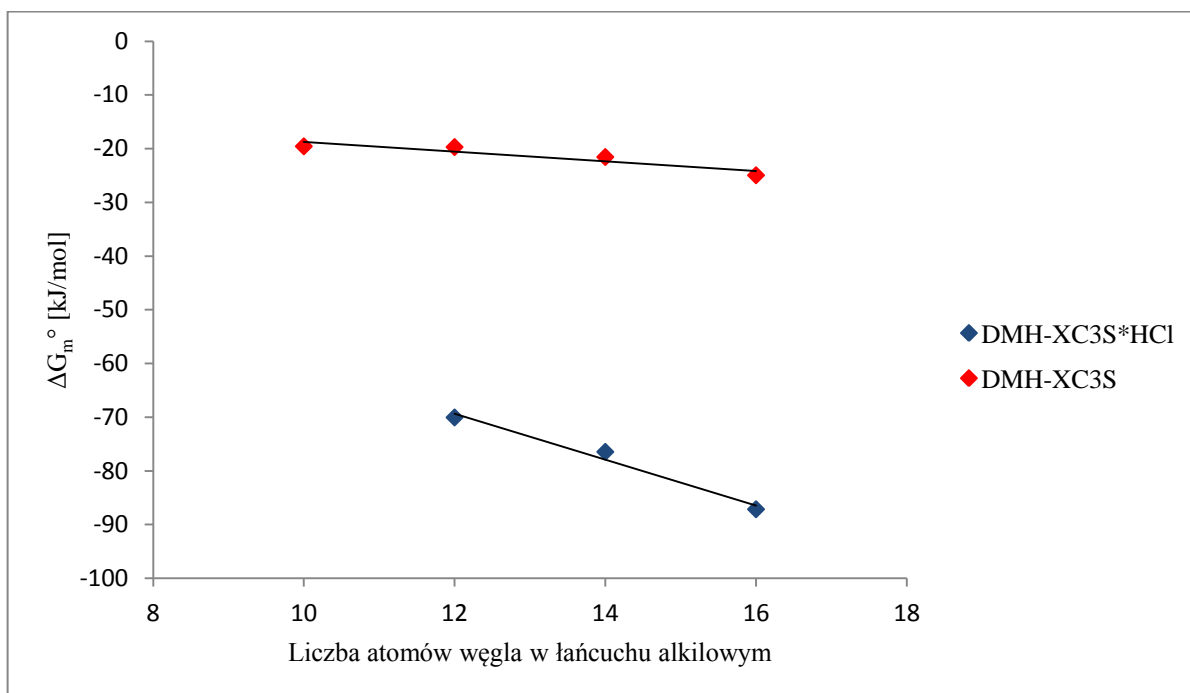
$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln X_{CMC}$$

Korzystając z powyższych równań obliczono wartości molowej entalpii swobodnej procesu micelizacji omawianych surfaktantów, zestawiono je w tabeli 6.22. wraz z wartościami CMC. Niskie wartości molowej entalpii swobodnej wskazują na tendencję do zachodzenia asocjacji micelarnej. Udział grupy polarnej wnoszony do wartości entalpii swobodnej według poczynionych obliczeń wynosił -18,066 kJ/mol.

Tabela 6.22. Wartości krytycznego stężenia micelizacji oraz molowej entalpii swobodnej chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Związek	CMC [mM]	$\Delta G_m^0$ [kJ/mol]
DMH-12C3S*HCl	0,0345	-70,08
DMH-14C3S*HCl	0,0093	-76,49
DMH-16C3S*HCl	0,0011	-87,18

W wyniku modyfikacji heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamnio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) kwasem solnym uzyskano chlorki N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowe, które charakteryzowały się znacząco niższymi wartościami molowej entalpii swobodnej, w porównaniu do substratu. Różnicę tę obserwować można na wykresie zależności molowej entalpii swobodnej od ilości atomów węgla w pojedynczym łańcuchu alkilowym (rys. 6.31.).



Rys. 6.31. Zależność molowej entalpii swobodnej od długości łańcucha alkilowego: chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamnio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)



Adsorpcja powierzchniowa

Otrzymane wyniki zdolności obniżenia napięcia powierzchniowego przez wodne roztwory otrzymanych surfaktantów posłużyły do analizy ilościowej ich właściwości powierzchniowych. Punktem wyjścia tych rozważań było równanie Szyszkowskiego opisujące zależność napięcia powierzchniowego od stężenia roztworu badanego związku [Prochalska, Bielska i Dopierała 2009]:

$$\gamma^{Sz} = \gamma_0 \left[ 1 - B_{Sz} \ln \left( \frac{c}{A_{Sz}} + 1 \right) \right]$$

gdzie:  $\gamma_0$ - napięcie powierzchniowe czystego rozpuszczalnika

$A_{Sz}$ ,  $B_{Sz}$ - stałe równania Szyszkowskiego

$c$ - stężenie surfaktantu

Określenie stałych  $A_{Sz}$  oraz  $B_{Sz}$  pozwoliło na wyznaczenie:

- a) nadmiaru powierzchniowego na nasyconej granicy faz  $\Gamma^\infty$

$$\Gamma^\infty = \frac{\gamma_0 B_{Sz}}{RT}$$

gdzie:  $R$ - stała gazowa

$T$ - temperatura, w której dokonano pomiaru

- b) swobodnej energii adsorpcji  $\Delta G_{ads}$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln A_{Sz}$$

- c) minimalnej powierzchni zajmowanej przez pojedynczą zaadsorbowaną cząsteczkę na nasyconej granicy faz  $A_{min}$

$$A_{min} = \frac{1}{N_a \Gamma^\infty}$$

gdzie:  $N_a$ -liczba Avogadro

Uzyskane parametry umieszczono w tabeli 6.23. Analiza tych danych pozwoliła skonstatować, iż niemożliwe jest jednoznaczne stwierdzenie, że wartość minimalnej powierzchni zajmowanej przez pojedynczą zaadsorbowaną cząsteczkę wzrasta w miarę wydłużania łańcuchów alkilowych. Brak takowej zależności odnotowano uprzednio także w literaturze dla sulfobetain heterogeminalnych. Ponadto dla tych sulfobetain nie stwierdzono występowania zależności pomiędzy nadmiarem powierzchniowym a długością łańcucha alkilowego [Nyuta, Yoshimura i Esami 2006]. Również w przypadku omawianych w niniejszej pracy chlorków będących pochodnymi sulfobetain heterogeminalnych nie wystąpiła zależność pomiędzy nadmiarem powierzchniowym a długością łańcucha

alkilowego. Dla badanych układów występuje jednak zależność polegająca na spadku wartości swobodnej energii adsorpcji towarzyszącej wydłużaniu łańcuchów alkilowych.

Tabela 6.23. Parametry charakteryzujące właściwości powierzchniowe wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Związek	$B_{Sz} \cdot 10^2$	$A_{Sz}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	$\Gamma^\infty \cdot 10^6$ [mol/m <sup>2</sup> ]	$\Delta G_{abs}$ [kJ/mol]	$A_{min}$ [nm <sup>2</sup> ]
DMH-12C3S*HCl	7,13	$1,4 \cdot 10^{-8}$	2,1	-44,2	0,79
DMH-14C3S*HCl	3,58	$6,13 \cdot 10^{-10}$	1,07	-51,9	1,56
DMH-16C3S*HCl	5,25	$5,62 \cdot 10^{-11}$	1,55	-57,7	1,07

### Czas życia miceli

Wyniki eksperymentalne uzyskane z pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego z zastosowaniem metody maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza posłużyły do obliczeń mających na celu określenie m.in. czasu życia miceli. Dane literaturowe dowodzą, iż dynamiczne napięcie powierzchniowe surfaktantów zależy od szybkości dyfuzji monomerów i micel. Z kolei przyjmuje się, że dysocjacja micel może być dodatkowym źródłem transportu surfaktantów [Frese i in. 2004].

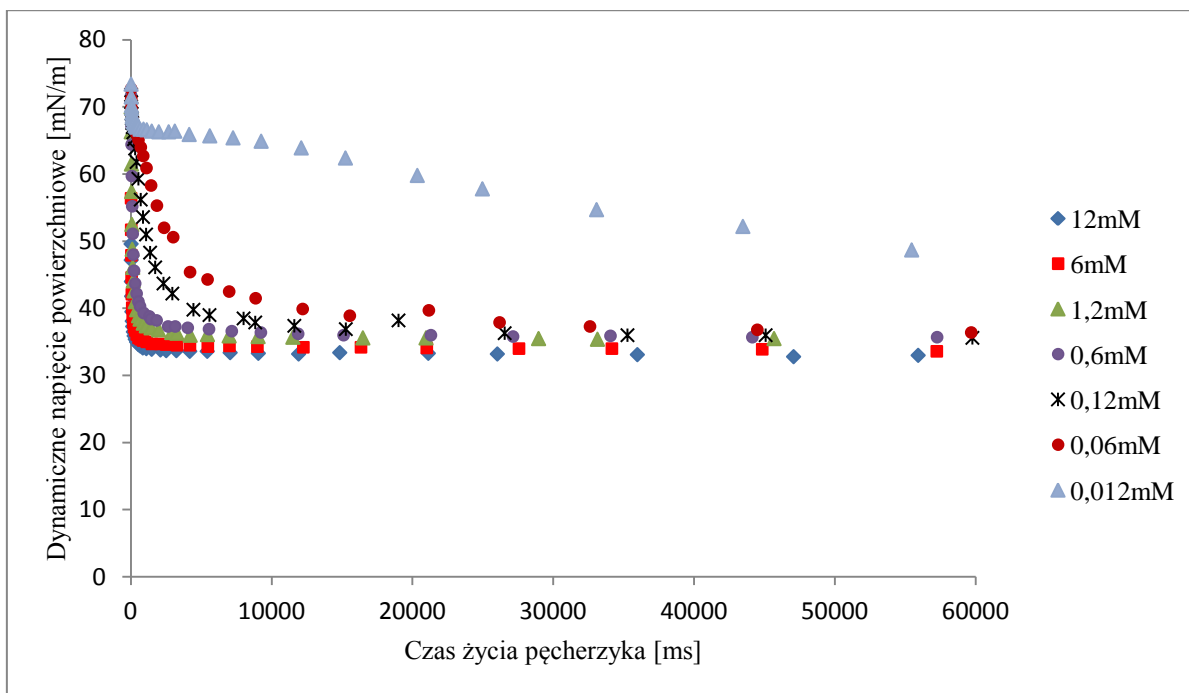
Na podstawie przeprowadzonego pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego uzyskano graficzną zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka. Takową przykładową zależność dla wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego prezentuje rysunek 6.32. Prezentowana zależność pozwala stwierdzić, że dla wyższych stężeń badanego roztworu czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej jest mniejszy.

Za sprawą uzyskanych wartości dynamicznego napięcia międzyfazowego stało się możliwe wyznaczenie stałej dysocjacji micel ( $k_2$ ) korzystając z zależności opisanej poniższym wzorem:

$$\frac{[dy/dt^{-1/2}]_{CMC}}{[dy/dt^{-1}]_{c > CMC}} = \alpha \left( \frac{k_2 \pi}{4} \right)^{1/2} = \alpha \left( \frac{\pi}{4} \right)^{1/2} \tau_2^{-1/2}$$

Wartość pochodnej  $dy/dt^{-1/2}$  została wyznaczona z wykresu zależności dynamicznego napięcia międzyfazowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z efektywnego wieku powierzchni pęcherzyka przy założeniu  $t \rightarrow \infty$  i stężeniu równym CMC. Natomiast wartość  $dy/dt^{-1}$  została wyznaczona z wykresu zależności dynamicznego napięcia międzyfazowego od

odwrotności wartości efektywnego wieku powierzchni pęcherzyka przy założeniu  $t \rightarrow \infty$  i stężeniu przekraczającym wartość CMC. Przykładowy wykres omawianej zależności przedstawia rysunek 6.33. Sugerując się doniesieniami literaturowymi przyjęto, iż wartość względna stężenia monomerów ( $\alpha$ ) jest równa 1 [Frese i in. 2004]. Należy pamiętać także iż wartość  $k_2$  zależy zarówno od temperatury jak i stężenia surfaktantu.



Rys.6.32. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka przy różnych stężeniach roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Uzyskane wyniki pozwoliły także na określenie wartości współczynnika dyfuzji ( $D$ ) według równania zamieszczonego poniżej:

$$\frac{dy}{dt^{-1/2}} = \frac{RT\Gamma^2}{c} \left(\frac{\pi}{4D}\right)^{1/2}$$

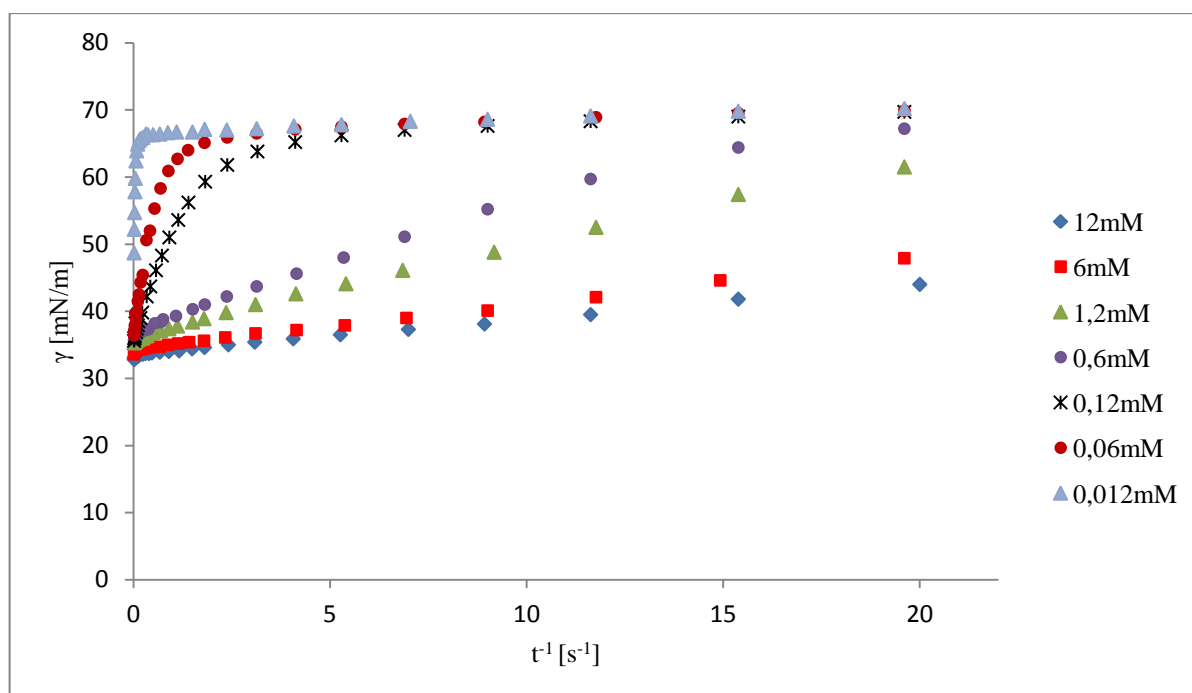
gdzie:  $R$ - stała gazowa

$T$ - temperatura

$\Gamma$ - nadmiar powierzchniowy

$c$ - stężenie surfaktantu

Uzyskane wartości stałej dysocjacji  $k_2$  oraz wartości współczynnika dyfuzji ( $D$ ) prezentuje tabela 6.24.



Rys. 6.33. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności czasu życia pęcherzyka powietrza

Istotną wartością, która została określona jest czas, w którym monomer przebywa w strukturze miceli i nazywany jest zwykle czasem życia miceli ( $T_m$ ). Wartość tą wyznaczono na podstawie wzoru zamieszczonego poniżej [Zieliński 2013]:

$$T_m = m\tau$$

Wartość  $\tau$  jest odwrotnością stałej dysocjacji  $k_2$  i odpowiada czasowi relaksacji wolnego etapu tworzenia się miceli. Z kolei w powyższym wzorze, jako  $m$  oznaczono średnią liczbę agregacji micel. Brak danych literaturowych dotyczących wartości średniej liczby agregacji micel dla omawianych związków spowodował, iż w obliczeniach, jako średnią liczbę agregacji micel przyjęto wartości dla surfaktantów o identycznej długości łańcucha alkilowego. I tak dla związku o łańcuchach dodecyłowych przyjęto 55, dla związku o łańcuchach tetradecyłowych 70, z kolei dla związku o łańcuchach heksadecyłowych 80 [Zieliński 2013]. Wyniki zamieszczone w tabeli 6.24. wskazują, że czas życia miceli przyjmuje większe wartości dla związków podstawionych dłuższymi łańcuchami alkilowymi. Odpowiednio czas ten dla chlorku o łańcuchach 12-węglowych zawiera się w przedziale od 11 do 84 min. Z kolei micelle badanych surfaktantów o 16-węglowych łańcuchach charakteryzują się czasem życia od 17 do 273 min. Cząsteczka związku cechującego się rozbudowaną strukturą, aby ułożyć się w miceli potrzebuje znacznie więcej czasu niż

cząstka związku mniejszych rozmiarów. Dłuższy jest także proces opuszczania struktur miceli przez cząsteczki większych związków.

Tabela 6.24. Wartości stałej dysocjacji, czasu życia miceli oraz współczynnika dyfuzji

DMH-12C3S*HCl					
c[mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [(mM/m)s <sup>1/2</sup> ]	$d\gamma/dt^{-1}$ [(mM/m)s]	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
28	11,95	3,91	0,11	715,91	$8,43 \cdot 10^{-16}$
14	11,94	4,56	0,08	971,85	$3,38 \cdot 10^{-15}$
2,8	11,17	10,42	0,02	5077,94	$9,44 \cdot 10^{-14}$

DMH-16C3S*HCl					
c[mM]	$d\gamma/dt^{-1/2}$ [(mM/m)s <sup>1/2</sup> ]	$d\gamma/dt^{-1}$ [(mM/m)s]	$k_2$ [s <sup>-1</sup> ]	$T_m$ [s]	D [m <sup>2</sup> /s]
12	4,15	10,43	0,0044	12580,07	$1,12 \cdot 10^{-14}$
6	4,36	11,11	0,0039	14272,95	$4,06 \cdot 10^{-14}$
1,2	2,18	3,02	0,0522	1052,66	$4,07 \cdot 10^{-12}$
0,6	3,39	7,38	0,0087	6305,87	$6,74 \cdot 10^{-12}$
0,12	18,41	7,25	0,0090	6080,82	$5,70 \cdot 10^{-12}$
0,06	22,33	11,92	0,0033	16433,17	$1,55 \cdot 10^{-11}$
0,012	9,23	9,98	0,0048	11519,60	$2,27 \cdot 10^{-9}$

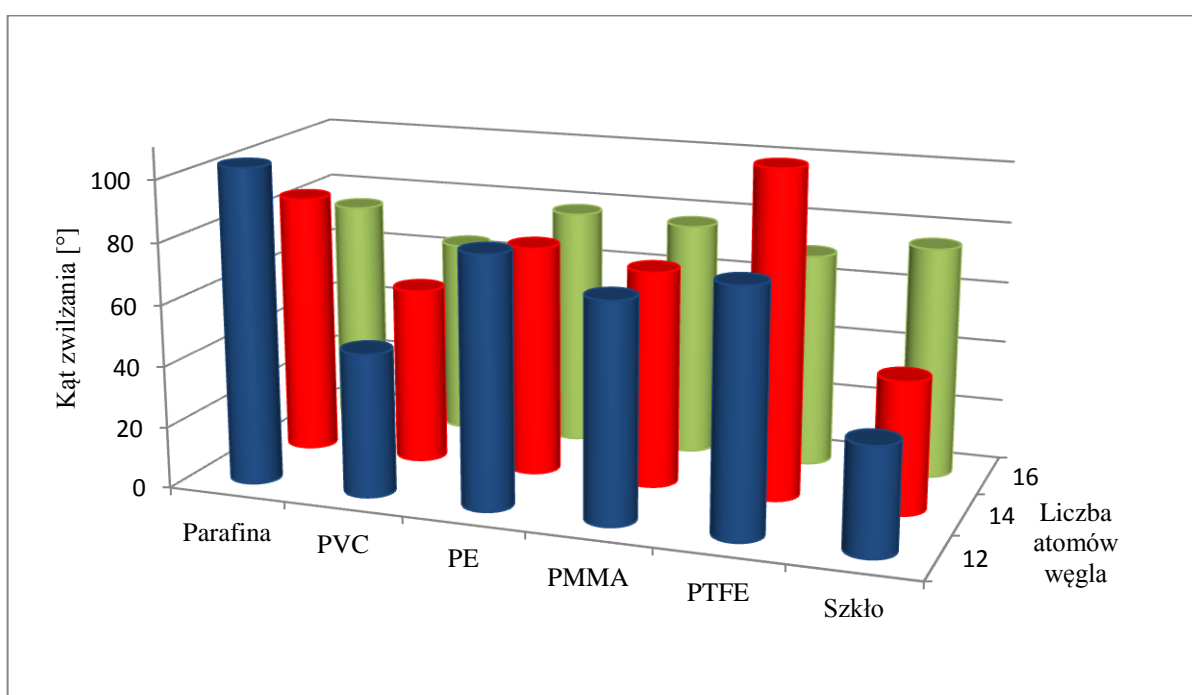
## 6.10. Określenie właściwości zwilżających

Istotną z towaroznawczego punktu widzenia właściwością surfaktantów jest zdolność do zwilżania powierzchni ciał stałych. Wielkością opisującą tę cechę jest kąt zwilżania. Zakłada się, że na zdolność wodnych roztworów surfaktantów do zwilżania ciał stałych mają wpływ: budowa i stężenie surfaktantu w roztworze, rodzaj zwilżanej powierzchni a także długość procesu zwilżania. W celu określenia wielkości kąta zwilżania dla wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych wykonano pomiar metodą goniometryczną. Pomiar przeprowadzono na powierzchniach: parafiny, polichloru winylu (PVC), polietylenu (PE), szkła akrylowego (PMMA), teflonu (PTFE) a także szkła. W tabeli 6.25. zamieszczono

średnie wartości kąta zwilżania roztworów wodnych badanych surfaktantów przy stężeniu bliskim wartości CMC bądź nieco niższym.

Tabela 6.25. Wartości kąta zwilżania wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropilo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych na wybranych powierzchniach

Związek	Parafina	PVC	PE	PMMA	PTFE	Szkło
DMH-12C3S*HCl	103,02	46,80	81,84	70,99	78,86	34,70
DMH-14C3S*HCl	85,40	57,70	75,1	70,52	106,15	42,94
DMH-16C3S*HCl	74,63	64,24	78,2	76,91	70,04	75,56



Rys. 6.34. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni

Uzyskane wartości kątów zwilżania powierzchni polichloru winylu, polietyleny, szkła oraz szkła akrylowego, mieszczą się w przedziale od 0° do 90°. Wskazuje to na częściowo zwilżający charakter roztworów badanych surfaktantów. Z kolei powierzchnia teflonu jest częściowo zwilżana przez chlorki o łańcuchach 12- i 16-węglowych. Dla roztworu chlorku o łańcuchach 14-węglowych wartość kąta zwilżania powierzchni teflonu jest większa od 90°, co wskazuje, iż w stosunku do tej powierzchni roztwór badanego chlorku ma częściowo niezwilżający charakter. Na powierzchni parafiny charakter częściowo zwilżający wykazują badane surfaktanty obdarzone łańcuchami 14- i 16-węglowymi. Na rysunku 6.34. przedstawiono zależność kąta zwilżania od liczby atomów węgla w pojedynczym łańcuchu alkilowym. Zaobserwowano, powiązanie polegające na wzroście wielkości kąta zwilżania, na

powierzchni polichlorku winylu oraz szkła wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchach badanych chlorowodorków. Z kolei na powierzchni parafiny odnotowano odwrotną zależność.

### 6.11. Wyznaczenie właściwości pianotwórczych metodą Rossa-Milesa

Zdolność do tworzenia piany może stanowić jedną z właściwości roztworów surfaktantów. Dane literaturowe wskazują, że najlepszymi właściwościami pianotwórczymi charakteryzują się związki, których łańcuchy alkilowe zawierają od 12 do 15 atomów węgla [Zieliński 2013]. Kierując się tą wiedzą badania otrzymanych chlorków rozpoczęto od pochodnej podstawionej dwoma łańcuchami 14-węglowymi, zakładając, iż związek ten będzie potencjalnie posiadał najlepsze właściwości pianotwórcze. Aby ocenić czy chlorek N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowy posiada właściwości pianotwórcze i jaka jest trwałość piany zastosowano metodę Rossa-Milesa. W badaniu wykorzystano 1% wodny roztwór badanego surfaktantu. Stwierdzono, iż możliwe jest wytworzenie niewielkiej objętości piany (ok. 10 cm<sup>3</sup>). Dodatkowo powstała piana była nietrwała. Badanie powtórzono uzyskując analogiczne wyniki. Biorąc to pod uwagę nie kontynuowano badań wodnych roztworów chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego o niższym stężeniu. Wykonane badanie pozwala założyć, iż wszystkie otrzymane chlorki będą charakteryzować się niewielką tendencją do tworzenia piany.

### 6.12. Ocena właściwości biobójczych

Właściwości biobójcze w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz grzybów badano z zastosowaniem metody dyfuzji studzienkowej. W eksperymencie wykorzystano mikroorganizmy dość powszechnie występujące w środowisku bytowym człowieka, jednocześnie mogące wykazywać działanie patogenne jak np. *S. aureus* bądź *P. vulgaris* [Parija 2009], a także mogące stanowić potencjalne zanieczyszczenie żywności, jak w przypadku *B. subtilis* [Apetroaie-Constantin *et al.* 2009]. Najnowsza literatura traktuje zwykle o modyfikowaniu sulfobetainami innych materiałów np. szkła [Chen S. i in. 2011], kopolimerów [Ward i in. 2006] uzyskujących w ten sposób właściwości biobójcze,

jednocześnie poświęcając niezbyt dużo uwagi właściwościom biobójczym i biostatycznym samych sulfobetain.

Ocena właściwości biobójczych heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfoniany) w badaniu właściwości biobójczych zastosowano w postaci roztworu wodno-alkoholowego (4:1). Użycie alkoholu miało na celu poprawę rozpuszczalności badanych związków. Jednocześnie, aby wykluczyć ewentualne działanie biobójcze mieszaniny wodno-alkoholowej użytej do sporządzenia roztworów surfaktantów zastosowano ją, jako próbę odnośnikową. Pozwoliło to stwierdzić, iż obserwowana aktywność w stosunku do mikroorganizmów jest wynikiem działania jedynie badanych sulfobetain nie zaś alkoholu. Analizując wielkości stref zahamowanego wzrostu (tabela 6.26.) uzyskanych w wyniku badania stwierdzono, iż najwyższą aktywnością bakteriobójczą z pośród omawianych sulfobetain homogeminalnych charakteryzuje się heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonian). Związek ten działał bakteriobójczo w stosunku do gronkowca złocistego, *B. subtilis* oraz *P. vulgaris*. Także homogeminalna sulfobetaina o 12-węglowych łańcuchach wykazuje działanie bakteriobójcze w stosunku do *S. aureus* oraz *P. vulgaris*. W tych samych warunkach zbadano działanie bakteriobójcze popularnych surfaktantów: CTAB oraz CPC. Wielkość stref zahamowanego wzrostu powstałych pod wpływem działania CTAB i CPC wynosiły odpowiednio dla gronkowca złocistego 3 mm i 2 mm, dla *B. subtilis*: 2 mm i 2 mm a dla *P. vulgaris* 4 mm i 3 mm. Dowodzi to iż otrzymany heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonian) posiada wyższą aktywność biobójczą niż popularne surfaktanty tj. CTAB i CPC w stosunku do *S. aureus*, *B. subtilis* oraz *P. vulgaris*. Jednocześnie można uznać iż heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonian) posiada porównywalne właściwości bakteriobójcze z CPC w stosunku do *S. aureus* i *P. vulgaris*. Otrzymane związki o łańcuchach 14- i 16-węglowych nie posiadały właściwości bakteriobójczych ani bakteriostatycznych w stosunku do żadnych z analizowanych bakterii. Ponadto nie stwierdzono, aby omawiane związki przejawiały aktywność biobójczą w stosunku do grzybów *C. albicans*.



Tabela 6.26. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Związek	Średnia wielkość strefy zahamowanego wzrostu [mm]				
	<i>S.aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>C. albicans</i>
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	4,5	3	0	7	0
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	2	0	0	3	0
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	0	0	0	0	0
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	0	0	0	0	0

Ocena właściwości biobójczych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Właściwości biobójcze otrzymanych sulfobetain heterogeminalnych w stosunku do wybranych mikroorganizmów zostały ocenione z wykorzystaniem metody studzienkowej. Analogicznie jak w przypadku sulfobetain homogeminalnych do badań wykorzystano wodno-alkoholowe (4:1) roztwory omawianych związków. Jednocześnie, aby wykluczyć ewentualne działanie biobójcze mieszaniny wodno-alkoholowej użytej do sporządzenia roztworów surfaktantów zastosowano ją, jako próbę odnośnikową. Pozwoliło to stwierdzić, iż obserwowana aktywność w stosunku do mikroorganizmów jest wynikiem działania jedynie badanych sulfobetain heterogeminalnych nie zaś alkoholu. W tabeli 6.27. zamieszczono średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu. Wśród omawianych surfaktantów najwyższą aktywnością bakteriobójczą charakteryzowała się heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloamina). Działanie tego związku było nieznacznie słabsze w stosunku do gronkowca złocistego w porównaniu z działaniem biobójczym heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu). Sulfobetaina heterogeminalna o 10-węglowych łańcuchach wykazywała także działanie bakteriobójcze w stosunku do *E. coli* oraz *P. vulgaris*. Heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloamina) cechuje się nieco słabszymi właściwościami biobójczymi w stosunku do *P.vulgaris* niż sulfobetaina homogeminalna o 10-węglowych łańcuchach na co wskazują wielkości stref zahamowanego wzrostu. Z drugiej strony dla heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy) obserwuje się aktywność biobójczą w stosunku do *E. coli*. Zjawisko to nie występowało w przypadku heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu). Stwierdzono także, iż sulfobetaina heterogeminalna o łańcuchach 10-węglowych posiada większą aktywność bakteriobójczą

w stosunku do *S. aureus* oraz *P. vulgaris* w porównaniu z CTAB oraz CPC, co stwierdzono analizując wielkość stref zahamowanego wzrostu. Wielkość tych stref powstałych pod wpływem działania CTAB i CPC wynosiły odpowiednio dla *S. aureus* 3 mm i 2 mm, oraz dla *P. vulgaris* 4 mm i 3 mm. Bakteriobójcze właściwości w stosunku do *S. aureus* wykazuje również heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloammonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloamina). Otrzymane sulfobetainy o dłuższych łańcuchach hydrofobowych tj. 14- i 16-węglowych nie wykazywały właściwości bakteriobójczych ani bakteriostatycznych. Ponadto nie stwierdzono, aby badane roztwory sulfobetain heterogeminalnych przejawiały aktywność biobójczą w stosunku do grzybów *C. albicans*.

Zaobserwowana wyższa aktywność przeciwdrobnoustrojowa surfaktantów zawierających 10 lub 12 atomów niż homologów z dłuższymi łańcuchami alifatycznymi jest zgodna z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi wielu kationowych surfaktantów z jedną głową polarną [Zieliński 2013].

Tabela 6.27. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Związek	Średnia wielkość strefy zahamowanego wzrostu [mm]				
	<i>S.aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>C. albicans</i>
DMH-10C3S	4	0	1	4,5	0
DMH-12C3S	1	0	0	0	0
DMH-14C3S	0	0	0	0	0
DMH-16C3S	0	0	0	0	0

#### Ocena właściwości biobójczych chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

W badaniach mających na celu określenie właściwości biobójczych chlorki N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowe zastosowano w postaci wodnych roztworów, jako odnośnik zastosowano wodę. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 6.28. spośród badanych związków jedynie chlorek N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowy charakteryzował się działaniem antybakteryjnym, a mianowicie wykazywał aktywność biobójczą w stosunku do *S. aureus* oraz *P. vulgaris*. Ponadto nie stwierdzono, aby omawiane związki przejawiały aktywność biobójczą w stosunku do grzybów *C. albicans*.

Tabela 6.28. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Związek	Średnia wielkość strefy zahamowanego wzrostu [mm]				
	<i>S.aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>C. albicans</i>
DMH-12C3S*HCl	1	0	0	2	0
DMH-14C3S*HCl	0	0	0	0	0
DMH-16C3S*HCl	0	0	0	0	0

### 6.13. Ocena podatności na biodegradację

Zgodnie z rozporządzeniem Wspólnoty Europejskiej z marca 2004 roku w skład detergentów mogą wchodzić jedynie surfaktanty, które podlegają pełnej biodegradacji [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z 31 marca 2004]. Jednym ze sposobów określenia czy surfaktanty będą wykazywać podatność na biodegradację jest wyznaczenie stosunku biochemicznego zapotrzebowania na tlen do chemicznego zapotrzebowania na tlen. Określenie tego ilorazu może stanowić podstawę do dalszych badań nad procesami biodegradacji. Wartość biochemicznego zapotrzebowania na tlen została określona po pięciodobowej inkubacji badanych próbek. Z kolei w badaniach mających na celu określenie chemicznego zapotrzebowania na tlen wykorzystano metodę dichromianową.

Podatność na biodegradację heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propano-sulfonianów)

Wartości biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania na tlen wyznaczono dla roztworów sulfobetain homogeminalnych o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>. Przyjmuje się, że gdy stosunek BZT do ChZT jest większy niż 0,5 badany związek wykazuje dobrą podatność na biodegradację. Dla wszystkich uzyskanych sulfobetain homogeminalnych był on większy od 0,6 (tabela 6.29.), co sugeruje, że otrzymane związki będą podlegać biodegradacji. Należy zauważyć, iż omawiane surfaktanty posiadają jednocześnie właściwości bakteriobójcze, opisane we wcześniejszym rozdziale, oraz zdolność do biodegradacji. Sugeruje to, że w proces ich degradacji będą najprawdopodobniej zaangażowane grzyby bądź szczepy bakterii, wobec których badane sulfobetainy nie wykazują aktywności biobójczej.

Tabela 6.29. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Związek	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	BZT <sub>5</sub> /ChZT <sub>Cr</sub>
DMH-10(C3S) <sub>2</sub>	3600	5520	0,65
DMH-12(C3S) <sub>2</sub>	2720	3830	0,71
DMH-14(C3S) <sub>2</sub>	2410	3610	0,67
DMH-16(C3S) <sub>2</sub>	3010	4860	0,62

Podatność na biodegradację heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Dla roztworów wodnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup> określono wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen. Stosunek tych wartości dla otrzymanych surfaktantów o budowie heterogeminalnej mieścił się w przedziale od 0,63 do 0,79. Pozwala to twierdzić, iż uzyskane związki będą wykazywać podatność na biodegradację w podobnym stopniu jak otrzymane sulfobetainy homogeminalne. Również omawiane sulfobetainy heterogeminalne łączą cechy takie jak, podatność na biodegradację oraz właściwości bakteriobójcze. Pozwala to sugerować, iż w procesach biodegradacji tych związków główną aktywność wykazują grzyby, bądź szczepy bakterii w stosunku, do których nie przejawiają działania biobójczego.

Tabela 6.30. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Związek	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	BZT <sub>5</sub> /ChZT <sub>Cr</sub>
DMH-10C3S	3060	4840	0,63
DMH-12C3S	2720	3460	0,79
DMH-14C3S	3650	5540	0,66
DMH-16C3S	2960	3750	0,79

Podatność na biodegradację chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Dla badanych chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych wyznaczono wartość 5-dniowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen. Wartości te w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla

heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) były znacznie niższe. Przyczyn tych rozbieżności doszukiwać można się w tym, iż w trakcie reakcji heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) z kwasem solnym powstaje grupa  $-\text{SO}_3\text{H}$ , która wykazuje najprawdopodobniej aktywność biobójczą w stosunku do mikroorganizmów odpowiedzialnych za degradację heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin). Określenie wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dichromianową dla chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych rozpoczęto od badania pochodnej podstawionej 16-węglowymi łańcuchami. Uzyskane wyniki doświadczalne (tabela 6.31.) znacznie odbiegają od wartości obliczeń teoretycznych. Z obliczeń tych wynika, iż wartość ChZT dla chlorku o łańcuchach 16-węglowych powinna wynosić  $2942 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Uzyskując dużą rozbieżność pomiędzy wynikami doświadczalnymi a teoretycznymi postanowiono nie kontynuować badań ChZT dla pozostałych chlorków. Przyczyn uzyskanych rozbieżności można doszukiwać się w reakcji jonów chlorkowych z jonami srebra pochodzącymi ze stosowanego w trakcie oznaczenia siarczanu srebra. Najprawdopodobniej tak jak metoda manganianowa [Siepak 1992] metoda dichromianowa nie sprawdza się w badaniach mających na celu określenie chemicznego zapotrzebowania na tlen związków zawierających w cząsteczce chlor.

Tabela 6.31. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Związek	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	BZT <sub>5</sub> /ChZT <sub>Cr</sub>
DMH-16C3S*HCl	324	1482	0,22

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy przedstawiono propozycję metody otrzymywania heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) będących przykładem nowych sulfobetain homogeminalnych. W reakcji przebiegającej dwuetapowo otrzymano pochodne o dwóch identycznych łańcuchach alkilowych o długości 10, 12, 14 oraz 16 atomów węgla.

Praca ta traktuje także o metodzie otrzymywania heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin). Otrzymane z wysoką wydajnością związki o łańcuchach 10-, 12-, 14- i 16-węglowych były produktem trzech następujących po sobie reakcji tj. syntezy odpowiedniej diaminy trzeciorzędowej, sulfobetainy homogeminalnej oraz reakcji prowadzącej do produktu o strukturze heterogeminalnej. Jednocześnie stwierdzono, iż nie możliwe byłoby otrzymanie uzyskanych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) w wyniku reakcji N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu z 1,3-propanosulfonem w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 15-20°C. Prawdopodobnie metodą tą można zsyntetyzować jedynie sulfobetainy heterogeminalne o krótkich łańcuchach alkilowych.

Prace laboratoryjne pozwoliły na uzyskanie także chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amonioowych, które stanowią nowe surfaktanty, nieopisywane do tej pory w literaturze.

Zaprezentowane w pracy metody otrzymywania sulfobetain homogeminalnych, heterogeminalnych oraz ich pochodnych mogą posłużyć w przyszłości, jako punkt odniesienia w procesie otrzymywania całego szeregu homologicznego omawianych związków, a także sulfobetain o analogicznej budowie.

Budowę heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) potwierdzono z wykorzystaniem metod spektroskopowych tj. spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. W celu potwierdzenia składu pierwiastkowego otrzymanych sulfobetain homogeminalnych zastosowano analizę elementarną.

Spektroskopię w podczerwieni oraz protonowy i węglowy magnetyczny rezonans jądrowy wykorzystano także w celu potwierdzenia struktury heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin). Z kolei analiza elementarna została zastosowana w celu określenia procentowego składu pierwiastkowego otrzymanych surfaktantów heterogeminalnych.

Potwierdzenie budowy strukturalnej chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych było możliwe dzięki zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni oraz analizy elementarnej.

Procesy technologiczne z wykorzystaniem surfaktantów nierzadko wymagają zastosowania wysokich temperatur, dlatego też w niniejszej pracy podjęto problem stabilności termicznej otrzymanych związków. Wyniki analizy termogravimetrycznej pozwoliły określić temperaturę początku rozkładu oraz temperaturę, przy której zostaje osiągnięta maksymalna szybkość rozkładu. Stwierdzono iż heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfoniowy) wykazują stabilność do temperatury 206°C, natomiast heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfoniowy)-6-(N'-alkilo-N'-metyloaminy) charakteryzują się nieco niższą stabilnością termiczną. Dla tych surfaktantów procesy rozkładu rozpoczynają się po przekroczeniu temperatury 189°C. Pozwala to uznać, że otrzymane związki wykazują wystarczającą dla procesów technologicznych stabilność termiczną.

Dla heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfoniowy) oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfoniowy)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelizacji metodą konduktometryczną. Pozwoliło to stwierdzić, iż otrzymane heterogeminalne związki powierzchniowo czynne charakteryzują się nieco wyższymi wartościami CMC w porównaniu z analogicznie zbudowanymi pochodnymi homogeminalnymi. Z kolei porównując otrzymane wartości CMC sulfobetain homogeminalnych z popularnymi surfaktantami, jakimi są bromki alkylotrimetyloamoniowe (CTAB) skonstatowano, iż sulfobetainy homogeminalne posiadają niższe bądź porównywalne wartości CMC. Analizując przebieg izotermy napięcia powierzchniowego wyznaczonej dla chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych określono ich wartości CMC. Otrzymane chlorki charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami CMC rzędu  $10^{-3}$  bądź  $10^{-2}$  mM. Niskie wartości krytycznego stężenia micelizacji pozwolą na zastosowanie znacznie niższych stężeń omawianych związków w potencjalnych produktach rynkowych. Wpłynie to zarówno na cenę produktu jak i na aspekt ekologiczny stosowania związków powierzchniowo czynnych. Mianowicie niskie stężenie surfaktantu nie spowoduje dodatkowego wzrostu ceny produktu rynkowego. Niewielki udział surfaktantu w składzie preparatu rynkowego spowoduje także zmniejszenie zawartości związków powierzchniowo czynnych w ściekach. Ponadto uzyskane wartości CMC pozwoliły na wyznaczenie molowej entalpii swobodnej procesu micelizacji. Wartości te jednoznacznie wskazują na wyższą tendencję do tworzenia agregatów micelarnych przez omawiane chlorki niż sulfobetainy heterogeminalne.

Ze względu na niedostateczną rozpuszczalność otrzymanych sulfobetain homogeminalnych i heterogeminalnych zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego została określona jedynie w stosunku do chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych. Stwierdzono, iż omawiane chlorki mają zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody. Napięcie to przyjmuje wartości w zakresie od 27,77 do 36,28 mN/m, gdy stężenie otrzymanego surfaktantu odpowiada wartości CMC.

W niniejszej pracy określono także parametry charakteryzujące właściwości powierzchniowe wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych tj. nadmiar powierzchniowy oraz minimalną powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą zaadsorbowaną cząsteczkę na nasyconej granicy faz.

Pomiar kątów zwilżania powierzchni ciał stałych tj. parafina, polichlorek winylu, polietylen, teflon, szkło oraz szkło akrylowe przez wodne roztwory chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych pozwolił uznać iż badane związki wykazują dobre właściwości zwilżające.

Przeprowadzone badania mające na celu określenie właściwości pianotwórczych chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego pozwoliły przyjąć, że otrzymane chlorki nie przejawiają zdolności pianotwórczych, tym samym można wnioskować iż będą one mogły wchodzić w skład produktów czyszczących dla których cechą pożądaną jest obniżona zdolność do tworzenia piany np. preparaty do mycia naczyń w zmywarce.

Praca ta prezentuje także wartości wskaźnika HLB wyznaczone dla heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamoniopropylosulfonianu) oraz chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego. Otrzymane wartości sugerują, iż w/w związki będą mogły znaleźć zastosowanie, jako emulgatory typu O/W.

Ponadto przedstawione w pracy wyniki badań mikrobiologicznych wskazują, iż niektóre z omawianych surfaktantów wykazują aktywność biobójczą w stosunku do bakterii Gram-dodatnich jak i Gram-ujemnych. Właściwościami biobójczymi charakteryzują się surfaktanty podstawione łańcuchami 10- bądź 12-węglowymi. Najsilniejsze właściwości z pośród otrzymanych grup związków manifestują sulfobetainy homogeminalne. Pozwala to wnioskować, iż otrzymane związki przejawiające aktywność biobójczą będą mogły stać się składnikami aktywnymi preparatów do dezynfekcji bądź sanizacji.



Wyznaczenie wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania na tlen pozwoliło określić podatność na biodegradację otrzymanych związków powierzchniowo czynnych. Bez wątplenia uzyskane sulfobetainy o strukturze homogeminalnej, a także heterogeminalnej będą podlegać biodegradacji, a tym samym wchodząc w skład produktów chemii gospodarczej nie będą stanowiły zagrożenia dla środowiska.

Reasumując, prowadzone prace doświadczalne pozwoliły na otrzymanie nowych surfaktantów o strukturze sulfobetain. Otrzymane sulfobetainy geminalne łączą w sobie zarówno właściwości biobójcze, jak i podatność na biodegradację. Dodatkowo wartość krytycznego stężenia micelizacji tych związków jest porównywalna z wartościami CMC cytowanymi w literaturze dla niektórych popularnych surfaktantów. W celu poprawienia rozpuszczalności pochodnych heterogeminalnych poddano je reakcji z kwasem solnym uzyskując chlorki N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amonio, będące przykładem surfaktantów kationowych. Związki te charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami krytycznego stężenia micelizacji, dobrymi właściwościami zwilżającymi, a pochodna podstawiona łańcuchami 12-węglowymi przejawiała także aktywność bakteriobójczą. Wszystko to pozwala stwierdzić, że otrzymane związki posiadają szeroki potencjał aplikacyjny. W ujęciu towaroznawczym można także uznać, iż w przyszłości otrzymane związki będą mogły znaleźć zastosowanie w recepturach produktów rynkowych, a mianowicie w preparatach chemii gospodarczej, produktach wykorzystywanych w procesie sanityzacji oraz dezynfekcji. Dodatkowo wysoka stabilność termiczna heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) w połączeniu z aktywnością biobójczą w stosunku do bakterii może wskazywać na potencjalne wykorzystanie omawianych związków w produkcji preparatów o zastosowaniu biomedycznym oraz produktach chemii gospodarczej i kosmetykach.

## BIBLIOGRAFIA

Abdallah, W., Yilmazer, U., 2011, *Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants*, *Thermochimica Acta*, vol. 525, s. 129-140.

Amaral, M.H., das Neves, J., Oliveira, A.Z., Bahia, M.F., 2008, *Foamability of detergent solutions prepared with different types of surfactants and waters*, *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 11, s. 275-278.

Apetroaie-Constantin C., Mikkola R., Andersson M.A., Teplova V., Suominen I., Johansson T., Salkinoja-Salonen M., 2009, *Bacillus subtilis and B. mojavensis strains connected to food poisoning produce the heat stable toxin amyloisin*, *Journal of Applied Microbiology*, vol. 106, s. 1976-1985.

Arct, J., *Skład i zasady komponowania szamponów*, 2000, *Wiadomości PTK* , vol. 3, s. 10-20.

Badawi, A.M., Hegazy, M.A., El-Sawy, A.A., Ahmed, H.M., Kamel, W.M., 2010, *Novel quaternary ammonium hydroxide cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel and as biocides for sulfate reducing bacteria (SRB)*, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, s. 458-465.

Berna, J.L., Cassani, G., Hager C.D., Rehman, N., Lopez, I., Schowanek, D., Steber, J., Taeger, K., Wind, T., 2007, *Anaerobic biodegradation of surfactants- scientific review*, *Tenside Surfactants Detergents*, vol. 44, s. 312-347.

Buffet-Bataillon, S., Tattevin, P., Bonnaure-Mallet, M., Jolivet-Gougeon, A., 2012, *Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds-a critical review*, *International Journal of Antimicrobial Agents*, vol. 5, s. 381-389.

Chapman, J.S., 2003, *Biocide resistance mechanisms*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, vol. 51, s. 133-138.

Cheng, C., Qu, G., Wei, J., Yu, T., Ding, W., 2012, *Thermodynamics of micellization of sulfobetaine surfactants in aqueous solution*, *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 15, s. 757-763.

Cheng, G., Zhanga, Z., Chena, S., Bryersb, J.D., Jiang, S., 2007, *Inhibition of bacterial adhesion and biofilm formation on zwitterionic surfaces*, *Biomaterials*, vol. 28, s. 4192-4199.

Chen, S., Chen, S., Jiang, S., Mo, Y., Luo, J., Tang, J., Ge, Z., 2011, *Study of zwitterionic sulfopropylbetaine containing reactive siloxanes for application in antibacterial materials*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 85, s. 323-329.

Chen, Q., Liang, X., Wang, S., Xu, S., Liu, H., Hu, Y., 2007, *Cationic Gemini surfactant at the air/water interface*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 314, s. 651-658.

Chen, Q., Zhang, D., Li, R., Liu, H., Hu, Y., 2008, *Effect of the spacer group on the behavior of the cationic Gemini surfactant monolayer at the air/water interface*, Thin Solid Films, vol. 516, s. 8782-8787.

Corazza, M., Lauriola, M.M., Zappaterra, M., Bianchi, A., Virgili A., 2010, *Surfactants, skin cleansing protagonists*, Journal of European Academy of Dermatology and Venereology, vol. 24, s. 1-6.

Edser, C., 2013, *Insight into the European surfactants market*, Focus on Surfactants, vol. 2013, s. 1-2.

Folmer, B.M., Holmberg, K., Klingskog, E.G., Bergström, K., 2001, *Fatty amide ethoxylates: synthesis and self-assembly*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 4, s. 175-183.

Folmer, B.M., Svensson, M., Holmberg, K., Brown, W., 1999, *The physicochemical behavior of phytosterol ethoxylates*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 213, s. 112-120.

Frese, Ch., Ruppert, S., Schmidt-Lewerkühne, H., Wittern, K.P., Eggers, R., Fainerman, V.B., Miller, R., 2004, *Adsorption dynamics of micellar solutions of a mixed anionic-cationic surfactant system*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, vo. 239, s. 33-40.

Fritsche, W., Hofrichter, M., 2008, *Aerobic degradation by microorganisms*, w: Rehm, H.-J., Reed, G. (red.) Biotechnology: Environmental Processes II, vol. 11b, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, s. 145-155.

Garcia, M.T., Campos, E., Marsal, A., Ribosa, I., 2008, *Fate and effects of amphoteric surfactants in the aquatic environment*, Environment International, vol. 34, s. 1001-1005.

Garofalakis, G., Murray, B.S., Sarney, D.B., 2000, *Surface activity and critical aggregation concentration of pure sugar esters with different sugar headgroups*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 229, s. 391-398.

Geng, X.F., Hu, X.Q., Xia, J.J., Jia, X.C., 2013, *Synthesis and surface activities of a novel di-hydroxyl-sulfate-betaine-type zwitterionic gemini surfactants*, Applied Surface Science, vol. 271, s. 284-290.

Gomółka, B., Gomółka, E., 1992, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

Grabińska-Sota, E., 2011, *Genotoxicity and biodegradation of quaternary ammonium salts in aquatic environments*, Journal of Hazardous Materials, vol. 195, s. 182-187.

Grant, W.M., 1956, *A study of the actions of nonaromatic quaternary ammonium compounds on the eye*, Transactions of the American Ophthalmological Society, vol. 54, s. 417-451.

Guiamet, P., Crespo, M., Lavin, P., Ponce B., Gaylarde, C., de Saravia S.G., 2013, *Biodeterioration of funeral sculptures in La Recoleta Cemetery, Buenos Aires, Argentina: Pre- and post-intervention studies*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 101, s.337-342.

Guo, X., Rong, Z., Ying, X., 2006, *Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 298, s. 441-450.

GUS, 2013, *Produkcja wyrobów przemysłowych w 2012 r.*, Warszawa.

Hermanowicz, W., Dożańska, W., Dojlido, J., Koziorowski, B., 1976, *Fizyczno-chemiczne badanie ścieków i wody*, Arkady, Warszawa.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., 2003, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

Jiang, Y., Geng, T., Li, Q., 2012, *Synthesis of quaternary ammonium salts with novel counterions*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 15, s. 67-71.

Jurašin, D., Habuš, I., Filipović-Vinceković, N., 2010, *Role of the alkyl chain number and head groups location on surfactants self-assembly in aqueous solutions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 368, s. 119-128.

Kang, Y.-M., Prewitt, M.L., Diehl, S.V., 2009, *Proteomics for biodeterioration of wood (Pinus taeda L.): Challenging analysis by 2-D PAGE and MALDI-TOF/TOF/MS*, International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 63, s. 1036-1044.

Karsa, D.R., 2006, *What are surfactants?* w: Farn, R. J. (ed.) *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, Oxford, s. 1-23.

Kitano, H., Imai, M., Gemmei-Ide, M., Takaha, K., 2004, *Raman spectroscopic study on the structure of water in aqueous solution of zwitterionic surfactants*; Journal of Colloid and Interface Science, vol. 269, s. 459-465.

Koike, R., Kitagawa, F., Otsuka, K., 2007, *Simultaneous determination of amphoteric surfactants in detergents by capillary electrophoresis with indirect UV detection*, Journal of Chromatography A, vol. 1139, s.136-142.

Kwaśniewska, D., Zieliński, R., 2013, *Nowe surfaktanty sulfobetainowe o strukturze homogeminalnej*, Przemysł Chemiczny, vol. 92, s. 1621-1623.

Lee, C., 2001, *Structure, conformation, and action of neuromuscular blocking drugs*, British Journal of Anesthesia, vol. 87, s. 755-769.

Lima, T.M.S., Proco'pio, L.C., Branda'no, F.D., Carvalho, A.M.X., To'tola, M.R., Borges, A.C., 2011, *Biodegradability of bacterial surfactants*, Biodegradation vol. 22, s. 585-592.

Lim, J.C., Han, D.S., 2011, *Synthesis of dialkylamidoamine oxide surfactant and characterization of its dual function of detergency and softness*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 389, s. 166-174.

Mahmoud, S.A., Ismail, D.A., Ghazy, E.A., 2007, *Surface properties and biological activity of select cationic surfactants*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 10, s. 191-194.

Materiały informacyjne, 2011, *HLB & emulsification. Description of hydrophile, lipophile balance and use of HLB in producing emulsions*. AKZO Nobel Surface Chemistry LLC.

Merrettig-Bruns, U., Jelen, E., 2009, *Anaerobic biodegradation of detergent surfactants*, Materials, vol. 2, s. 181-206.

McDonnell, G., Russell, A.D., 1999, *Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance*, Clinical Microbiology Reviews, vol. 12, s. 147-179.

Mohamed, A.S., Mohamed, M.Z., 2010, *Preparation of novel cationic surfactants from epichlorohydrin: their surface properties and biological activities*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 13, s. 159-163.

Morente, E.O., Fernández-Fuentes, M.A., Burgos, M.J.G, Abriouel, H., Pérez Pulido, R.P., Gálvez, A., 2013, *Biocide tolerance in bacteria*, International Journal of Food Microbiology, vol. 162, s. 13-25.

Murguía, M.C., Vaillard, V.A., Sánchez, G., Di Conza, J., Grau, R.J., 2008, *Synthesis, surface-active properties, and antimicrobial activities of new double-chain gemini surfactants*, Journal of Oleo Science, vol. 57, s. 301-308.

Myers, D., 1999, *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*, John Wiley & Sons, Inc.

Nyuta, K., Yoshimura, T., Esami, K., 2006, *Surface tension and micellization properties of heterogemini surfactants containing quaternary ammonium salt and sulfobetaine moiety*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 301, s. 267–273.

Obłąk, E., Gamian, A., 2010, *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA)*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, vol. 64, s. 201-211.

Parija S.C., 2009, *Textbook of microbiology and immunology*, Elsevier.

Piispanen, P.S., 2002, *Synthesis and characterization of surfactants based on natural products*, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm.

Piłakowska-Pietras D., Lunkenheimer K., Piasecki A., 2006, *Investigations on foamability of surface-chemically pure aqueous solutions of functionalized alkylaldonamides*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 294, s. 423-428.

Prochalska, K., Bielska, M., Dopierała, K., 2009, *Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej*, w: Wódzki, R., (red.), *Membrany. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, s. 80-109.

Przondo, J., 2010, *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom.

Qi, L., Fang, Y., Wang, Z., Ma, N., Jiang, L., Wang, Y., 2008, *Synthesis and physicochemical investigation of long alkylchain betaine zwitterionic surfactant*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 11, s. 55-59.

Qu, G., Cheng, J., Wei, J., Yu, T., Ding, W., Luan, H., 2011, *Synthesis, characterization and surface properties of series sulfobetaine surfactants*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 14, s. 31-35.

Rodrigo, G., Rodrigo, C., Burschtin, O., 1999, *A meta-analysis of the effects of ipratropium bromide in adults with acute asthma*, American Journal of Medicine, vol. 107, s. 363-370.

Rosen M.J., 2004, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady NR 648/2004 z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, Dz.U. L, nr. 104.

Russell, A. D., 1996, *Activity of biocides against mycobacteria*, Journal of Applied Bacteriology, vol. 81, s. 87S-101S

Scott, M.J., Jones, M.N., 2000, *The biodegradation of surfactants in the environment*, Biochimica et Biophysica Acta, vol. 1508, s. 235-251.

Sequeira, S., Cabrita, E.J., Macedo, M.F., 2012, *Antifungals on paper conservation: An overview*, International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 74, s. 67-86.

Shukla, D., Tyagi, V.K., 2006, *Cationic gemini surfactants: a review*, Journal of Oleo Science, vol. 55, s. 381-390.

Siepak, J. (red.), 1992, *Fizyczno-Chemiczna Analiza Wód i Gruntów*, Wydawnictwo UAM, Poznań.

Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2007, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

Souirti, S., Baboulene, M., 2001, *Original disymmetric bolaforms bearing at least one sulfobetaine head; synthesis and surface properties*, Canadian Journal of Chemistry, vol.79, s. 1153-1158.

Souirti, S., Baboulene, M., 2003, *A new class of bolaforms bearing sulfobetaine and cationic heads: Synthesis and aggregation properties*, Canadian Journal of Chemistry, vol. 81, s. 883-888.

Sulek, M.W., QiuXiao, L., Yongqiang, S., Hreczuch, W., 2010, *Globalne trendy gospodarcze w sektorze środków powierzchniowo czynnych*, Przemysł chemiczny, vol. 89, s. 1316-1318.

Swisher, R.D., 1987, *Surfactant Biodegradation*, 2nd ed., Marcell Dekker Inc., New York.

Szczepaniak, W., 2005, *Metody Instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

Tadros, T.F., 2005, *Applied surfactants. Principles and applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

Taha, A.A., Rahman, H.H.A., Abouzeid F.M., 2013, *Effect of surfactants on the rate of diffusion controlled anodic dissolution of copper in orthophosphoric acid*, International Journal of Electrochemical Science, vol. 8, s. 6744-6762.

Thebault, P., de Givenchy E.T., Levy, R., Vandenberghe, Y., Guittard F., Ge'ribaldi, S., 2009, *Preparation and antimicrobial behaviour of quaternary ammonium thiol derivatives able to be grafted on metal surfaces*, European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 44, s. 717-724.

Tomsic, B., Klemencic, D., Simoncic, B., Orel, B., 2011, *Influence of antimicrobial finishes on the biodeterioration of cotton and cotton/polyester fabrics: Leaching versus bio-barrier formation*, Polymer Degradation and Stability, vol. 96, s. 1286-1296.

van Ginkel C.G., 1996, *Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms*, Biodegradation, vol. 7, s. 151-164.

Verdinelli, V., Messyna, P.V., Schulz, P.C., Guano, B., 2008, *Hydrophile-lipophile balance (HLB) of n-alkane phosphonic acids and their salts*, Colloids and Surfaces, Ser. A., Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 316, s. 131-135.

Wang, C., Wettig, S.D., Foldvari, M., Verrall, R.E., 2007, *Synthesis, characterization, and use of asymmetric pyrenyl-gemini surfactants as emissive components in DNA-lipoplex systems*, Langmuir, vol. 23, s. 8995-9001.

Ward, M., Sanchez, M., Elasri, M.O., Lowe, A.B., 2006, *Antimicrobial activity of statistical polymethacrylic sulfopropylbetaines against Gram-positive and Gram-negative bacteria*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 101, s. 1036-1041.

Wong, S.P., Lim W.H., Cheng, S.F., Chuah, C.H., 2012, *Biological properties of sodium alkyl methyl ester sulfonate/alkyltrimethylammonium bromide surfactant mixtures*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 89, s. 48-52.

Xiao, Y.H., Chen, J.H., Fang, M., Xing, X.D., Wang, H., Wang, Y.J., Li, F., 2008, *Antibacterial effects of three experimental quaternary ammonium salt (QAS) monomers on bacteria associated with oral infections*, Journal of Oral Science, vol. 50, s. 323-327.

Xie, Z., Feng, Y., 2010, *Synthesis and properties of alkylbetaine zwitterionic gemini surfactants*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 13, s. 51-57.

Yoshimura, T., Ichinokawa, T., Kaji, M., Esami, K., 2006, *Synthesis and surface-active properties of sulfobetaine-type zwitterionic gemini surfactants*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 273, s. 208-212.

Yuan, Y., Lee, T. R., 2013, *Contact angle and wetting properties*, Springer Series in Surface Sciences, vol. 51, s. 3-34.

Zana, R., 2002, *Dimeric (gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 248, s. 203-220.

Zieliński, R., 2013, *Surfaktanty budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.

Zhang, Q., Gao, Z., Xu, F., Zou, X., 2011, *Adsorption and corrosion inhibitive properties of gemini surfactants in the series of hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminium in hydrochloric acid solution*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 380, s. 191-200.



Zhu, J., Qing, Y., Wang, T., Zhu, R., Wei, J., Tao, Q., Yuan, P., He, H., 2011, *Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 360, s. 386-392.

Zoller, U., Sosis, P. (eds.), 2009, *Handbook of Detergents, Part F: Production*, CRC Press Taylor & Francis Group LLC

<http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/surfactants/> (26.0913)

## SPIS TABEL I RYSUNKÓW

### Spis tabel zamieszczonych w pracy

Tabela 5.1. Zestawienie masy badanych surfaktantów oraz objętości alkoholu metylowego wykorzystanych do sporządzenia roztworów

Tabela 6.1. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania pochodnych N,N'-dialkilo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Tabela 6.2. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.3. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.4. Dane eksperymentalne dotyczące reakcji otrzymywania chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.5. Wyniki analizy elementarnej pochodnych heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.6. Wyniki analizy elementarnej pochodnych heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.7. Wyniki analizy elementarnej chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.8. Wartości przesunięć chemicznych dla protonów heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.9. Wartości przesunięć chemicznych dla atomów węgla heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.10. Wartości przesunięć chemicznych dla protonów heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.11. Wartości przesunięć chemicznych dla atomów węgla heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.12. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR sulfobetain homogeminalnych

Tabela 6.13. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR sulfobetain heterogeminalnych

Tabela 6.14. Wartości liczby falowej charakterystycznych pasm widm IR chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.15. Temperatura początku rozkładu oraz maksymalnej szybkości rozkładu heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.16. Temperatura początku rozkładu oraz maksymalnej szybkości rozkładu heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.17. Wartości CMC oraz molowej entalpii swobodnej heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.18. Wartości CMC oraz molowej entalpii swobodnej heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.19. Wartości liczby wodnej oraz  $HLB_{ECL}$  dla badanych surfaktantów

Tabela 6.20. Wartość współczynników IV, IO oraz IOB otrzymanych surfaktantów

Tabela 6.21. Wartości CMC,  $p_{20}$ ,  $\Pi_{CMC}$  oraz napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych przy stężeniu odpowiadającym CMC

Tabela 6.22. Wartości krytycznego stężenia micelizacji oraz molowej entalpii swobodnej chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.23. Parametry charakteryzujące właściwości powierzchniowe wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Tabela 6.24. Wartości stałej dysocjacji, czasu życia miceli oraz współczynnika dyfuzji

Tabela 6.25. Wartości kąta zwilżania wodnych roztworów chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych na wybranych powierzchniach

Tabela 6.26. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Tabela 6.27. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Tabela 6.28. Średnie wielkości stref zahamowanego wzrostu analizowanych mikroorganizmów

Tabela 6.29. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)

Tabela 6.30. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Tabela 6.31. Wartości biochemicznego oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Spis rysunków zamieszczonych w pracy

- Rys. 1.1. Ogólny wzór alifatycznych czwartorzędowych soli amoniowych
- Rys. 1.2. Przykład budowy alkilobetainy
- Rys. 1.3. Przykład budowy alkiloamidobetainy
- Rys. 1.4. Przykład budowy propylosulfobetainy (A) oraz butylosulfobetainy (B)
- Rys. 1.5. Przykład budowy surfaktantu o strukturze homogeminalnej betainy
- Rys. 1.6. Przykład budowy surfaktantu o strukturze heterogeminalnej sulfobetainy
- Rys. 1.7. Przykład budowy N-tlenku aminy (A) oraz alkiloamido N-tlenku aminy
- Rys. 1.8. Przykład budowy analogu betainy zawierającego grupę fosforanową
- Rys. 1.9. Przykład budowy siarkowego analogu betainy
- Rys. 1.10. Przykład budowy fosforowego analogu sulfobetainy
- Rys. 1.11. Schemat syntezy alkilobetainy
- Rys. 1.12. Schemat syntezy alkilobetainy
- Rys. 1.13. Schemat syntezy alkilobetainy geminalnej
- Rys. 1.14. Otrzymywanie N-alkilosulfobetain
- Rys. 1.15. Schemat syntezy sulfobetain heterogeminalnych
- Rys. 1.16. Schemat syntezy sulfobetain homogeminalnych
- Rys. 2.1. Przykład budowy estru czwartorzędowej soli amoniowej stosowanego, jako zmiękczacza
- Rys. 3.1. Podział biocydów
- Rys. 3.2. Przykład budowy polisulfobetainy
- Rys. 4.1. Schemat etapów biodegradacji beztlenowej
- Rys. 6.1. Schemat reakcji otrzymywania pochodnych N,N'-dialkano-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu
- Rys. 6.2. Schemat reakcji otrzymywania heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów)
- Rys. 6.3. Schemat reakcji otrzymywania heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)
- Rys. 6.4. Schemat reakcji otrzymywania chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych
- Rys. 6.5. Wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami protonów

Rys. 6.6. Widmo  $^1\text{H}$ NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.7. Wzór strukturalny heksametyleno-1,6-bis-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianów) wraz z oznaczeniami atomów węgla

Rys. 6.8. Widmo  $^{13}\text{C}$ NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.9. Wzór strukturalny heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) wraz z oznaczeniami protonów

Rys. 6.10. Wzór strukturalny heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin) wraz z oznaczeniami atomów węgla

Rys. 6.11. Widmo  $^{13}\text{C}$ NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 6.12. Widma w podczerwieni sulfobetain homogeminalnych

Rys. 6.13. Widma w podczerwieni sulfobetain heterogeminalnych

Rys. 6.14. Widma w podczerwieni chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych

Rys. 6.15. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.16. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 6.17. Termogram N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu

Rys. 6.18. Termogram heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.19. Termogram heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 6.20. Termogram chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 6.21. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.22. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 6.23. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 6.24. Zależność wartości entalpii swobodnej procesu micelizacji od liczby atomów węgla w łańcuch alkiowym sulfobetain homogeminalnych oraz heterogeminalnych

Rys. 6.25. Wzór strukturalny sulfobetainy pojedynczej

Rys. 6.26. Zależność logarytmu naturalnego z CMC od liczby atomów węgla w łańcuchu alkiowym dla bromków alkylotrimetyloamoniowych (RTAB), otrzymanych sulfobetain homogeminalnych (DMH-R(C3S)2) oraz heterogeminalnych (DMH-RC3S)

Rys. 6.27. Korelacja wartości HLB i liczby wodnej dla kilku wzorcowych surfaktantów

Rys. 6.28. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 6.29. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 6.30. Izoterma napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 6.31. Zależność molowej entalpii swobodnej od długości łańcucha alkiowego: chlorków N-alkilo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-alkilo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowych oraz heksametyleno-1-(N-alkilo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-alkilo-N'-metyloamin)

Rys. 6.32. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka przy różnych stężeniach roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 6.33. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności czasu życia pęcherzyka powietrza

Rys. 6.34. Wartości kąta zwilżania różnych powierzchni

#### Spis rysunków w załączniku

Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamoniopropanosulfonianu)

Rys. 2. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamoniopropanosulfonianu)

Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamoniopropanosulfonianu)

Rys. 4. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamoniopropanosulfonianu)

Rys. 5. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamoniopropanosulfonianu)

- Rys. 6. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)
- Rys. 7. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 8. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 10. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 11. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 12. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 13. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 14. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 15. Widmo IR N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu
- Rys. 16. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)
- Rys. 17. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)
- Rys. 18. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)
- Rys. 19. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)
- Rys. 20. Widmo IR heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 21. Widmo IR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 22. Widmo IR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 23. Widmo IR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)
- Rys. 24. Widmo IR chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 25. Widmo IR chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 26. Widmo IR chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 27. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 28. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 29. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 30. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)

Rys. 31. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 32. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 33. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 34. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

Rys. 35. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)

Rys. 36. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 37. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)

Rys. 38. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka przy różnych stężeniach chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego

Rys. 39. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności czasu życia pęcherzyka powietrza



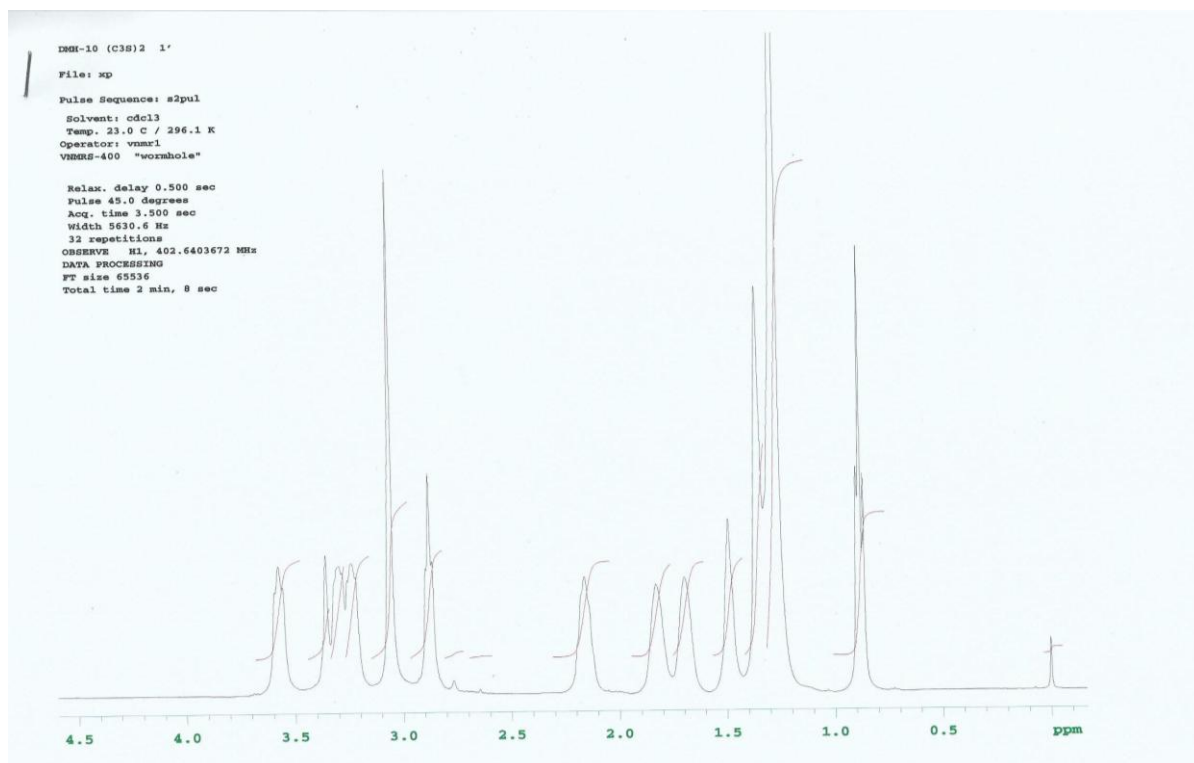
Rys. 40. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z czasu życia pęcherzyka powietrza

Rys. 41. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z czasu życia pęcherzyka powietrza

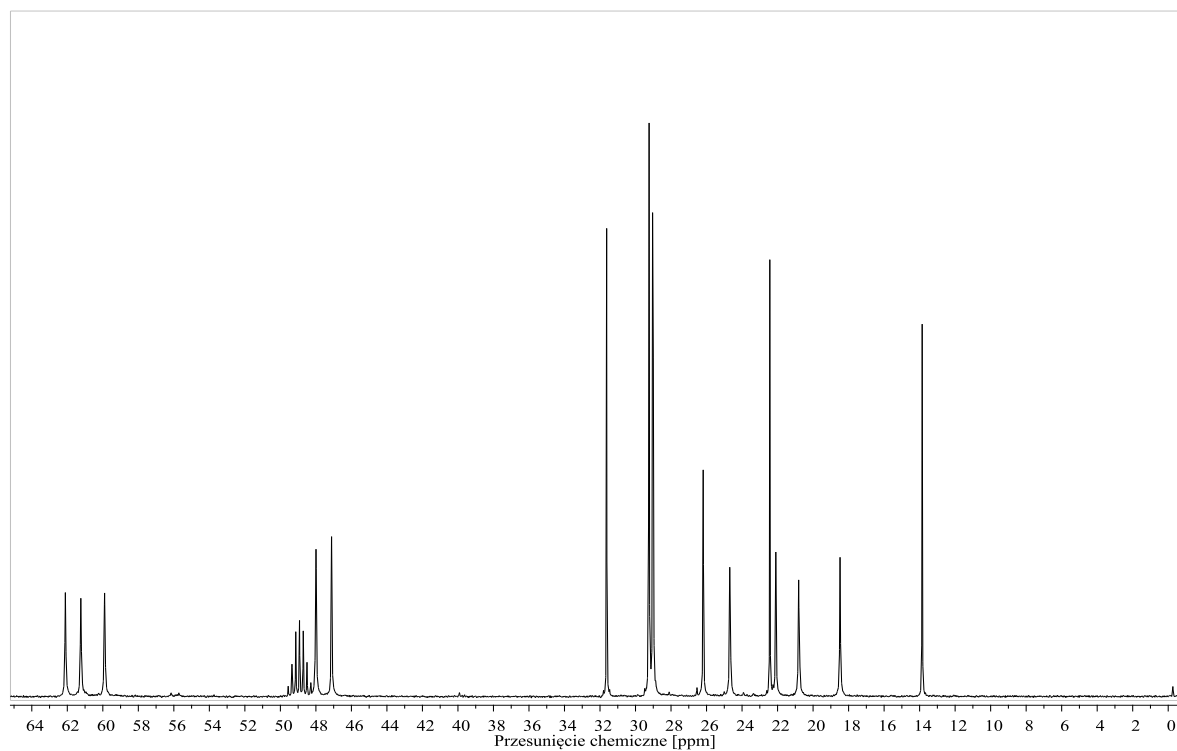
## ZAŁĄCZNIK

W niniejszym rozdziale zamieszczono:

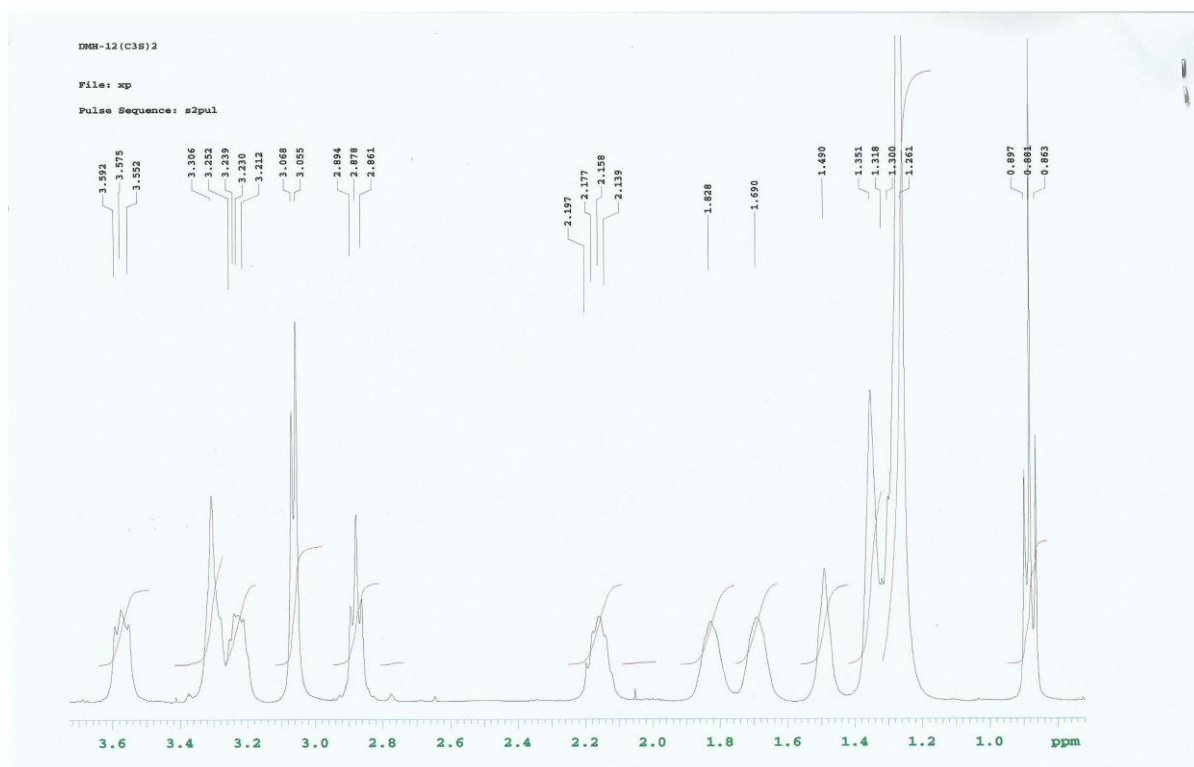
- widma  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR (w postaci skanów bądź otwarte za pomocą programu MestReNova)
- widma IR
- krzywe analizy termicznej TG oraz DTG
- wykresy zależności iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia roztworów odpowiednich surfaktantów
- wykres zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka przy różnych stężeniach badanego chlorowodoru
- wykres zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego od odwrotności czasu życia pęcherzyka powietrza.
- wykresy zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z czasu życia pęcherzyka powietrza



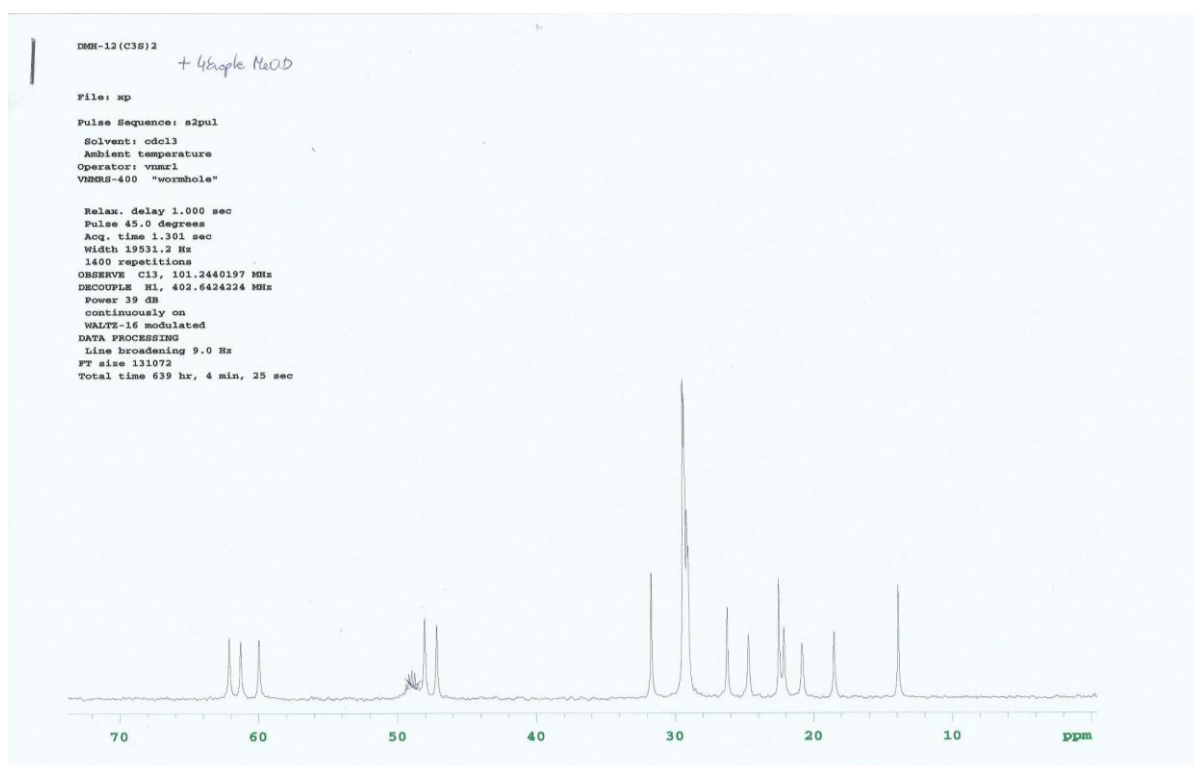
Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



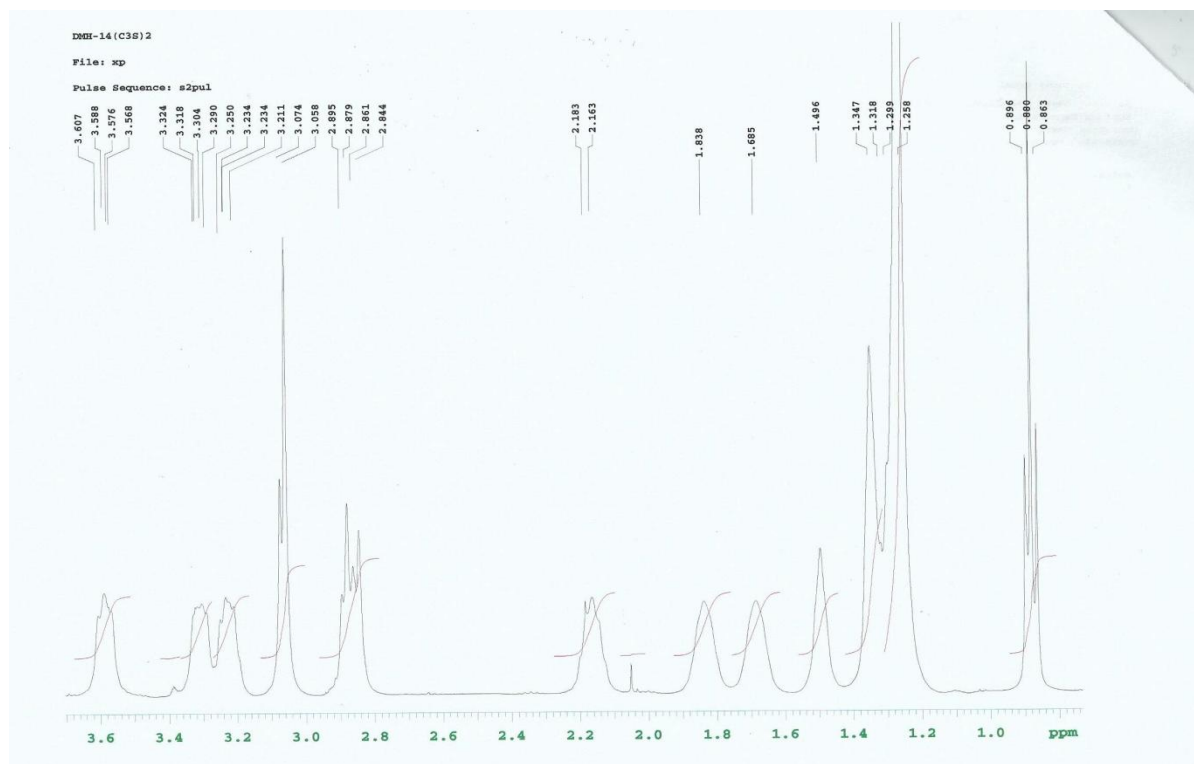
Rys. 2. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



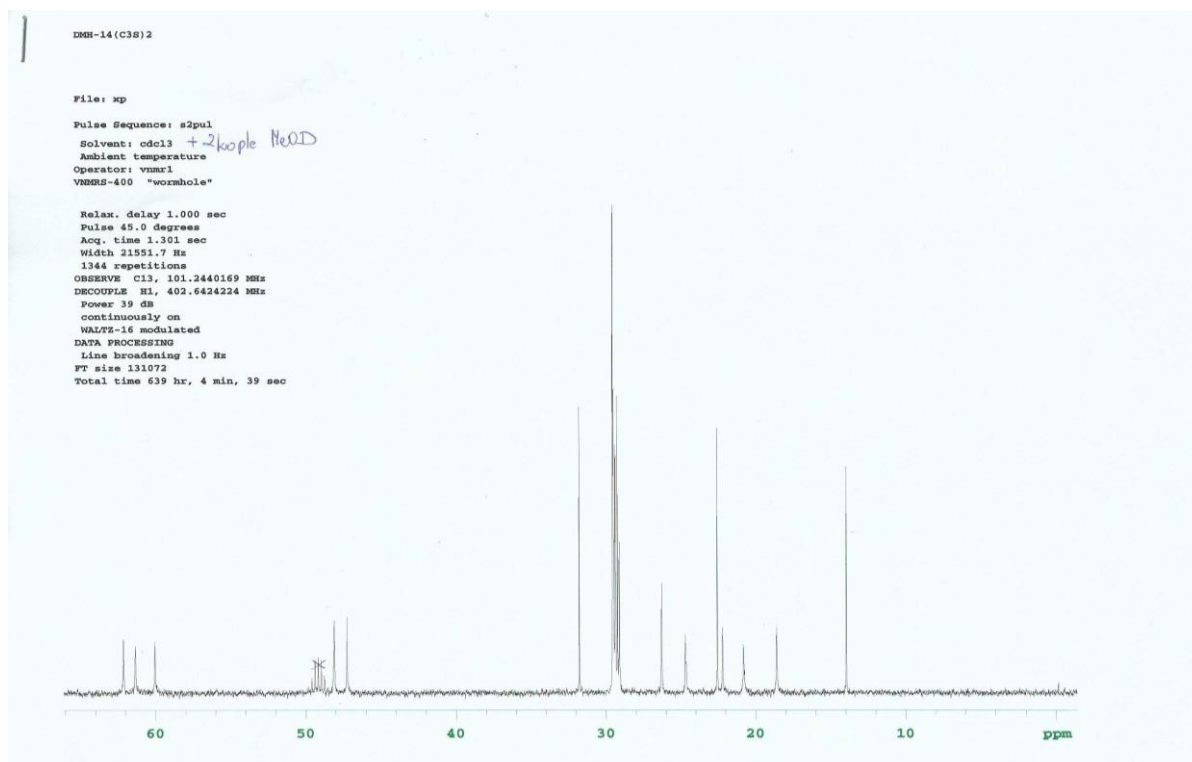
Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



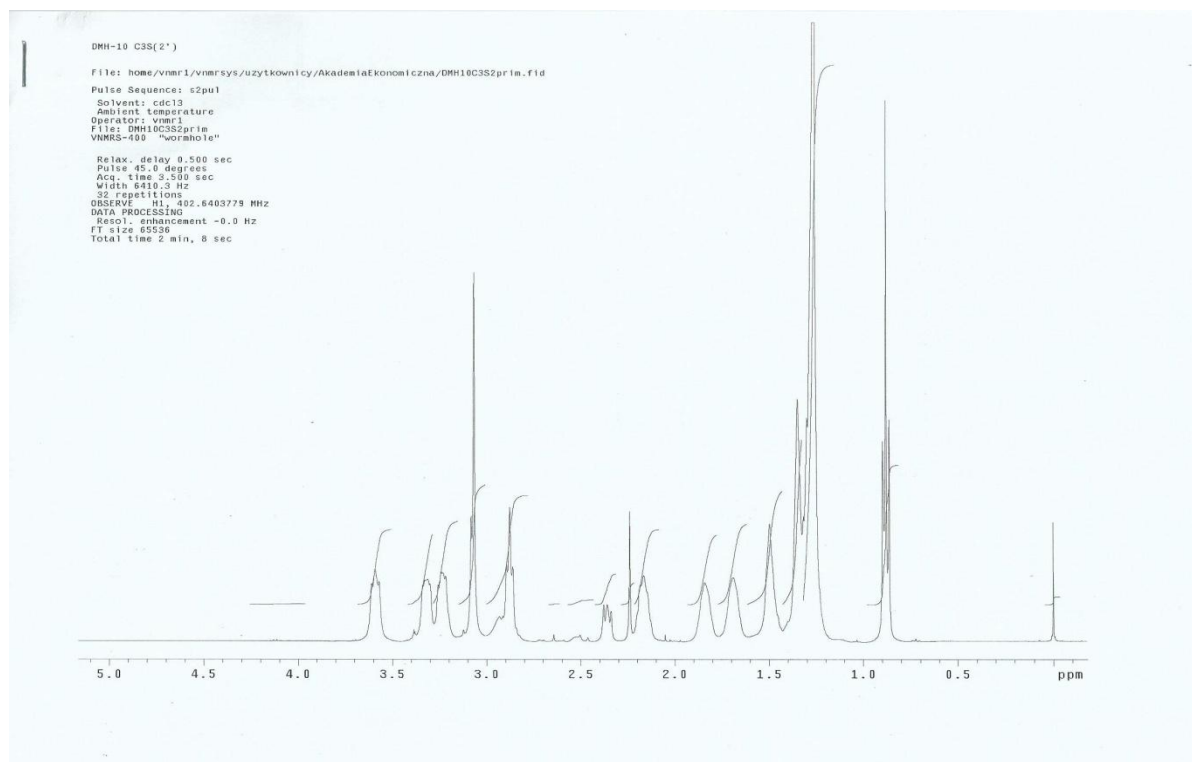
Rys. 4. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecyl-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



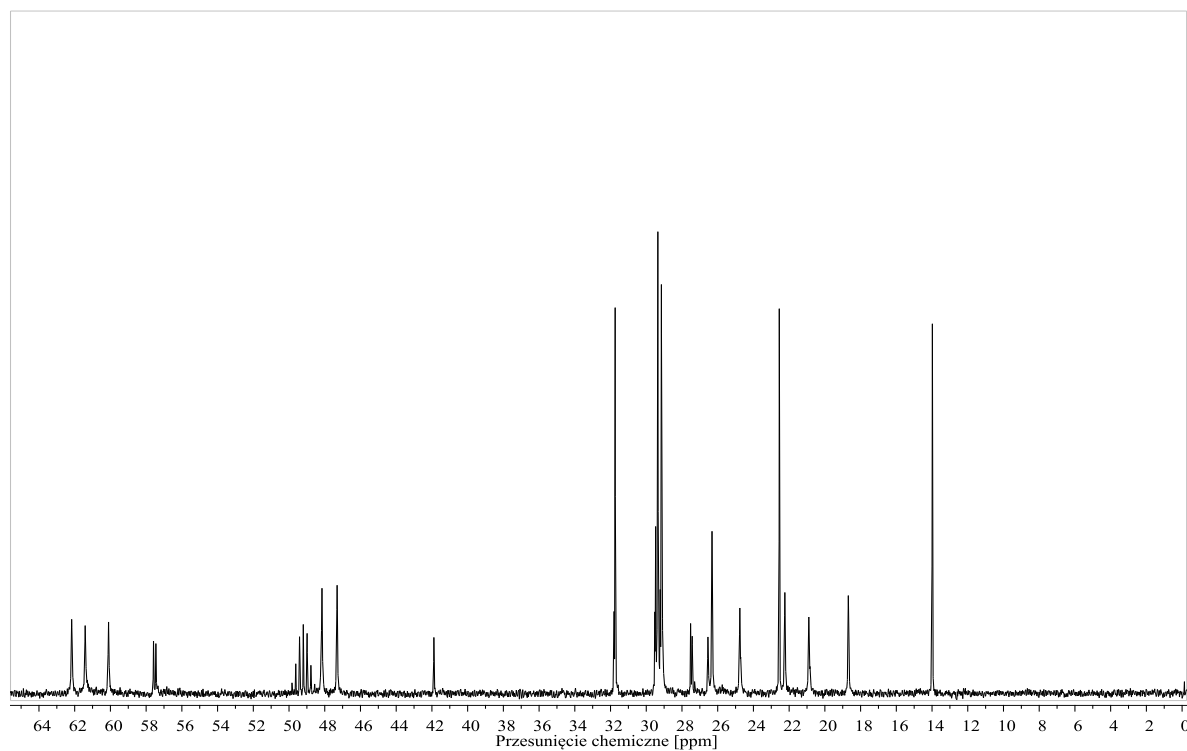
Rys. 5. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecyl-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



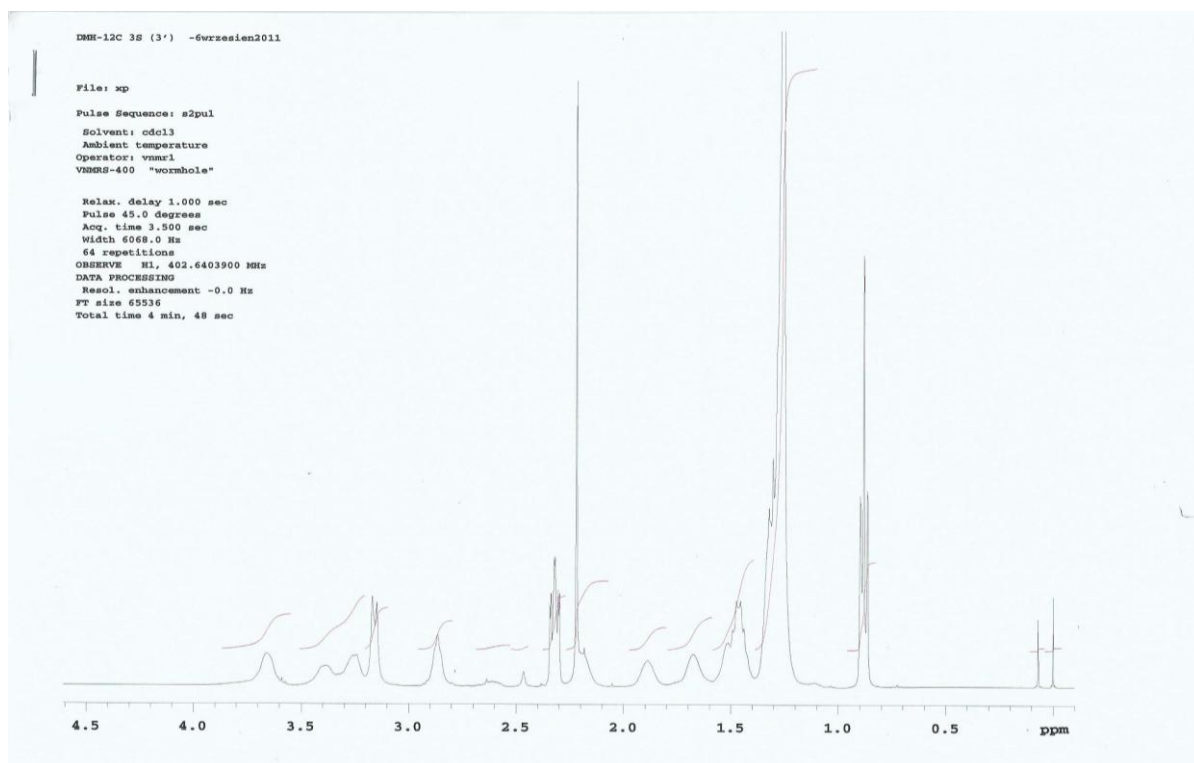
Rys. 6. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfoniu)



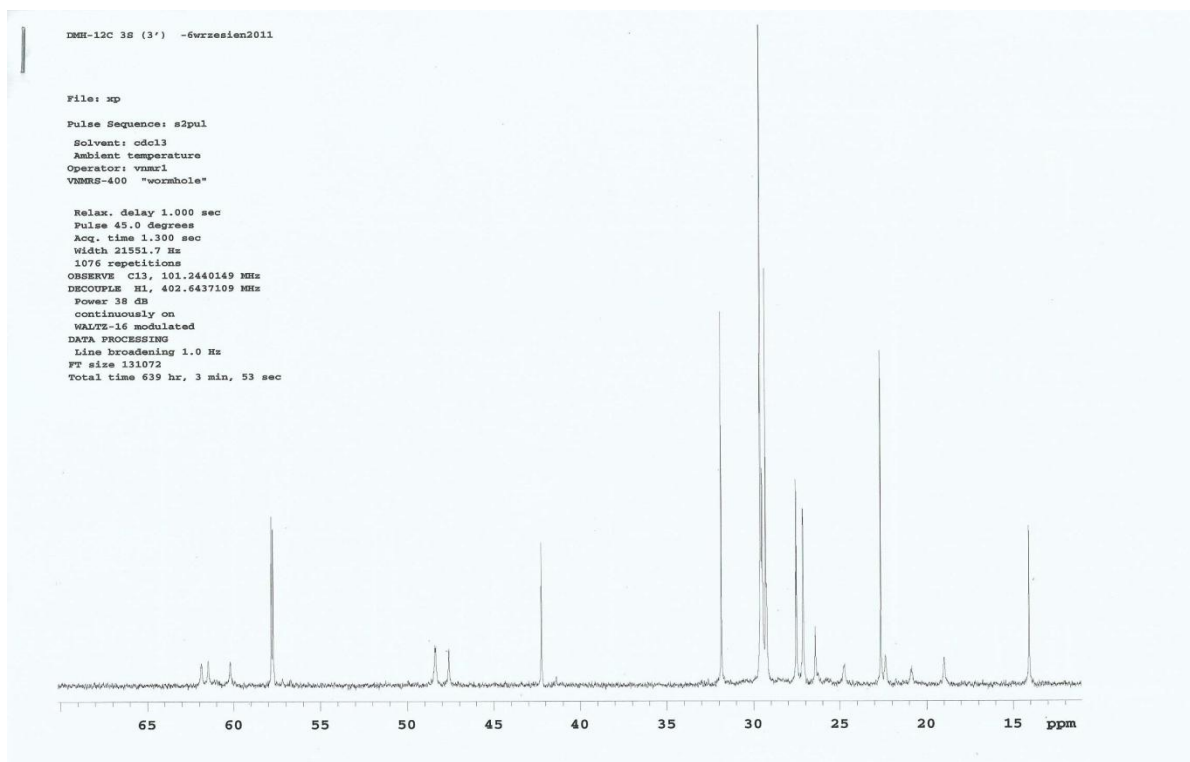
Rys. 7. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-decyl-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decyl-N'-metyloaminy)



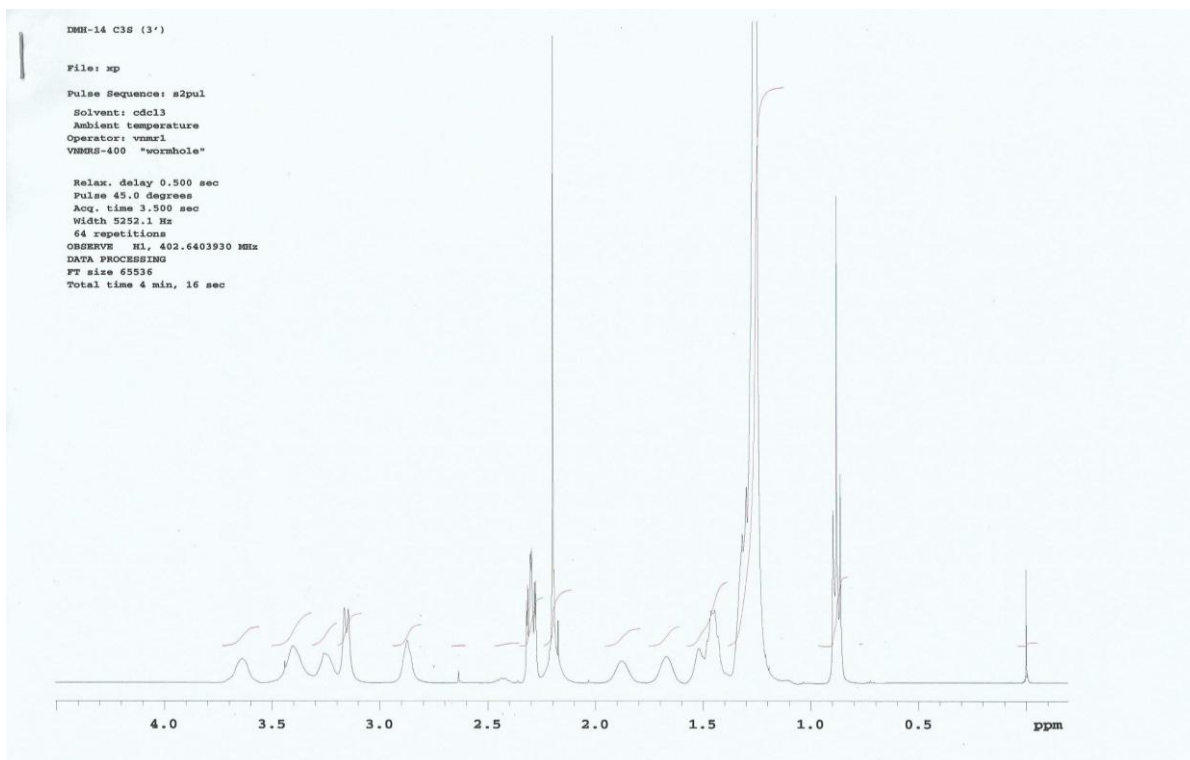
Rys. 8. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)



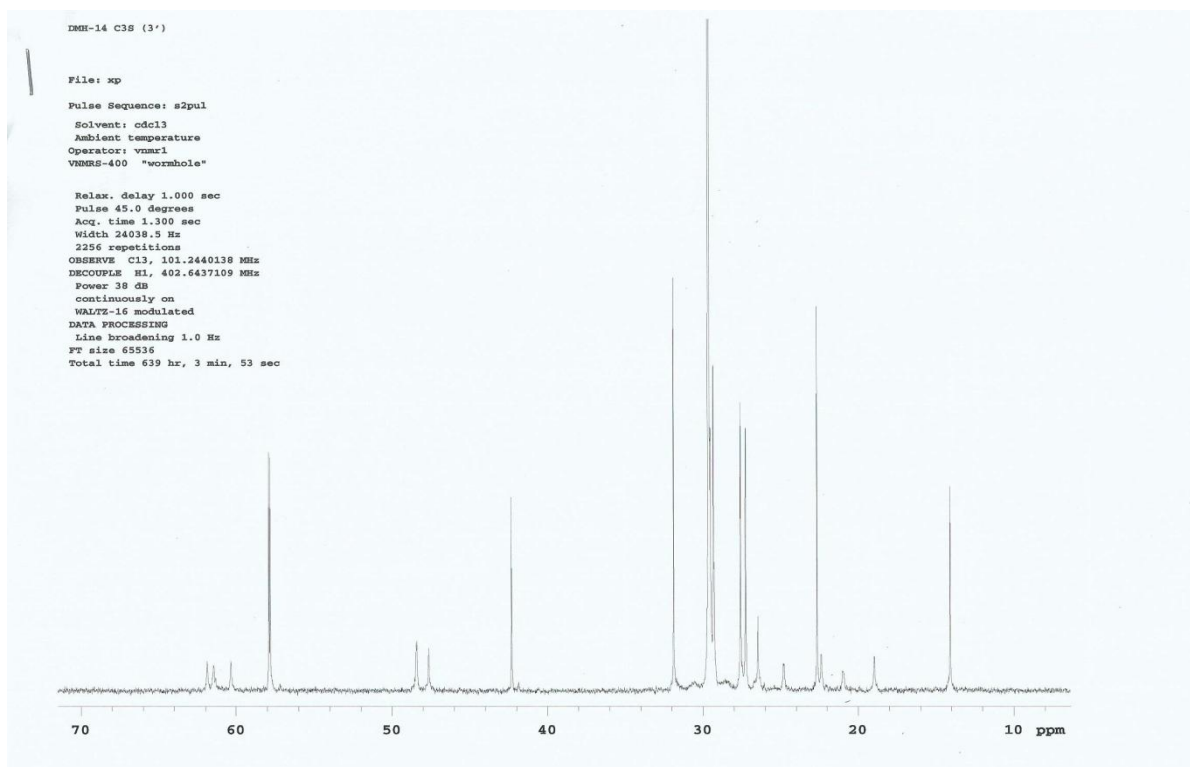
Rys. 9. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)



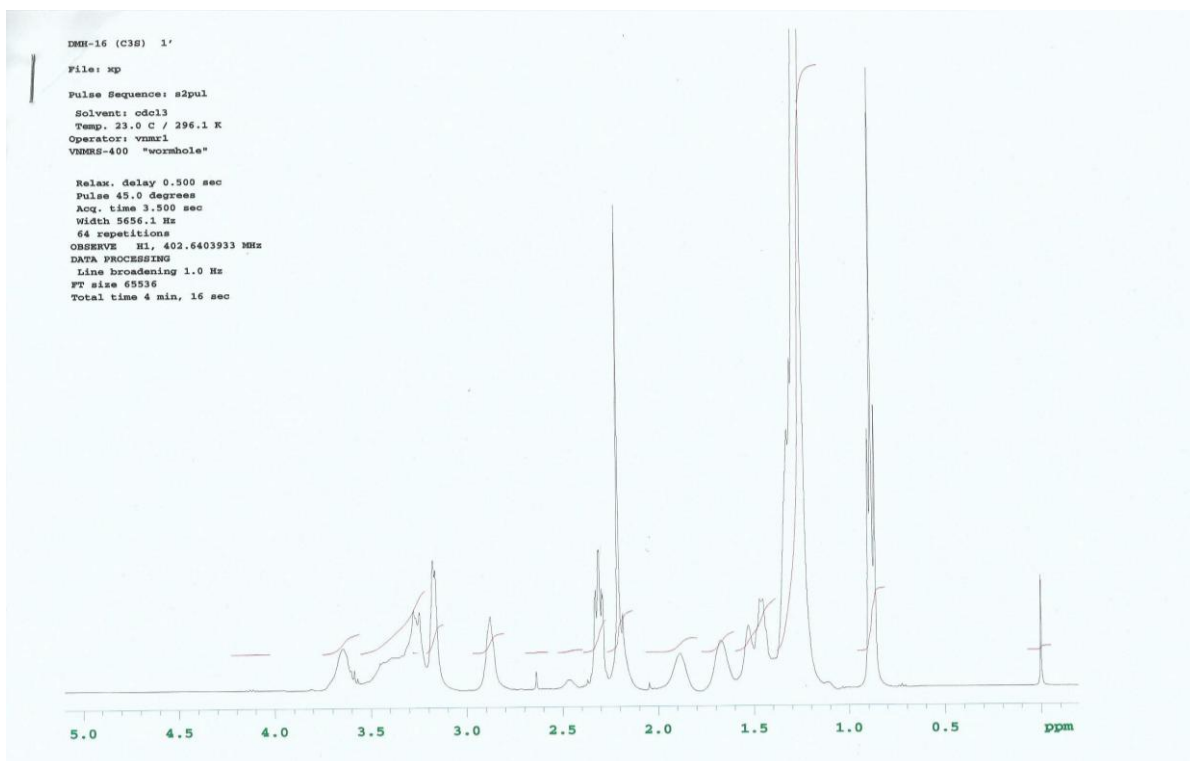
Rys. 10. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)



Rys. 11. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

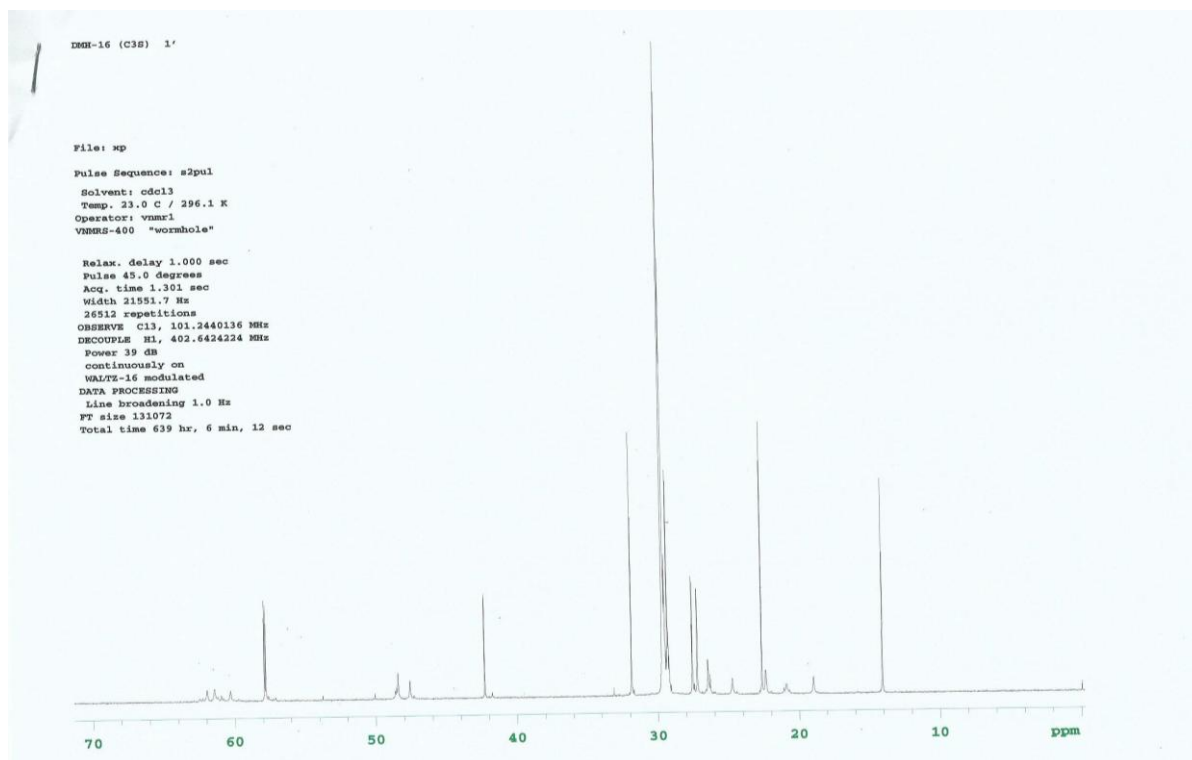


Rys. 12. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)

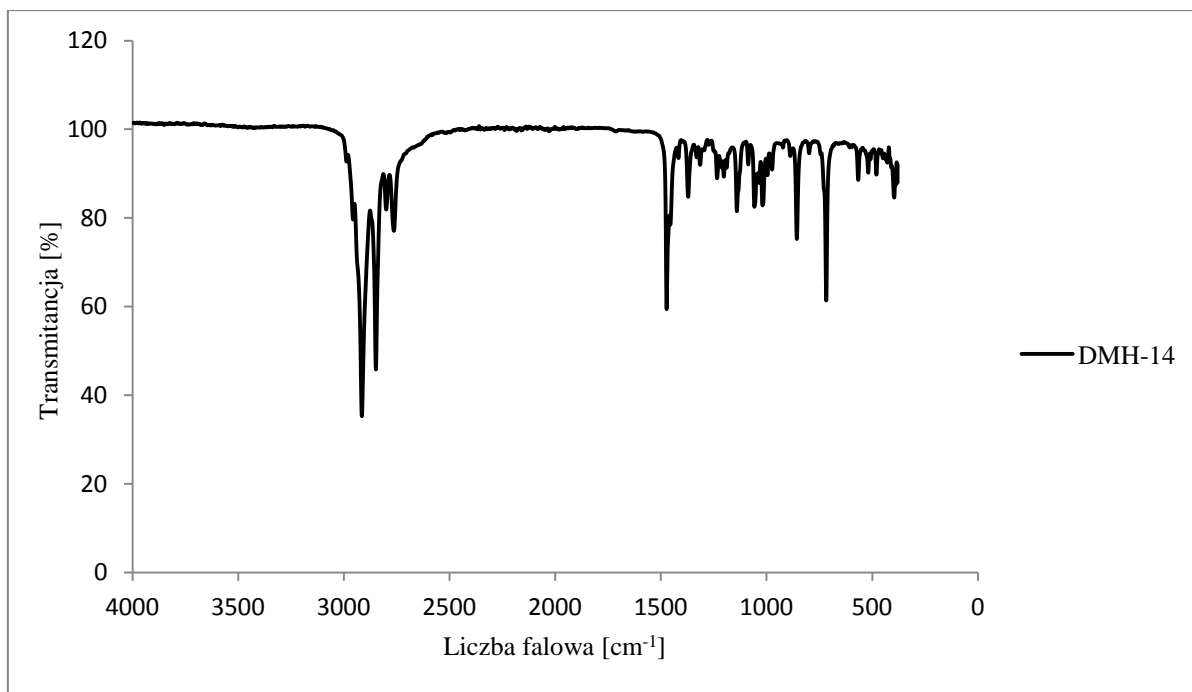


Rys. 13. Widmo  $^1\text{H}$  NMR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)

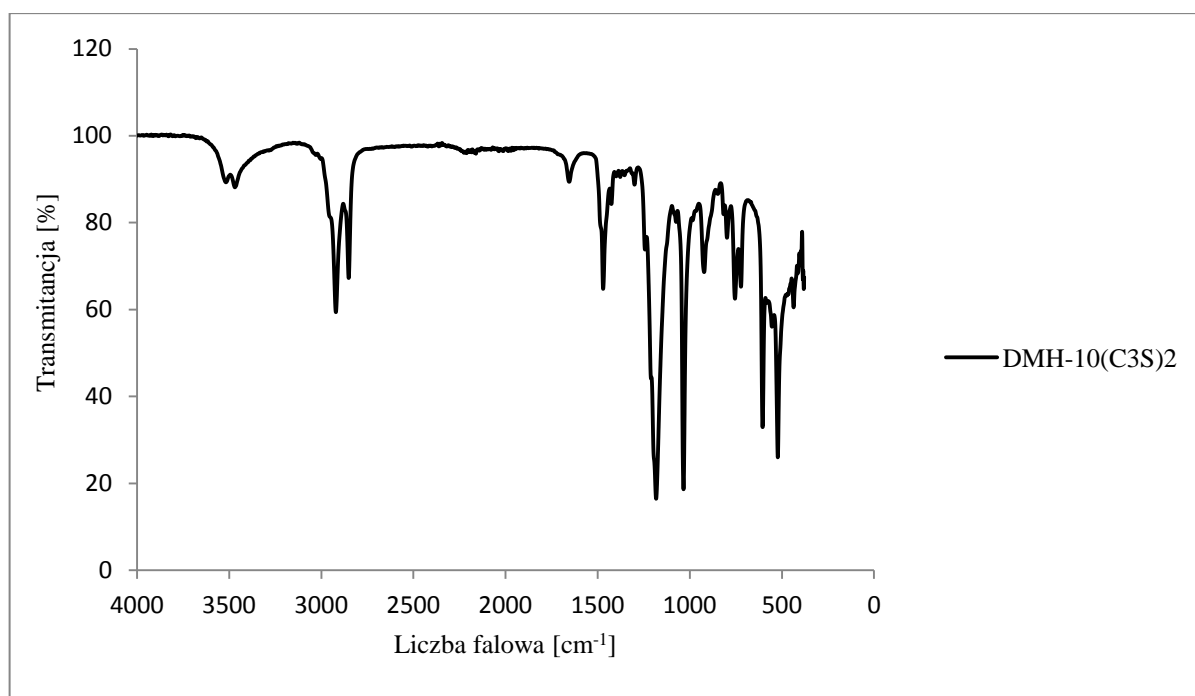




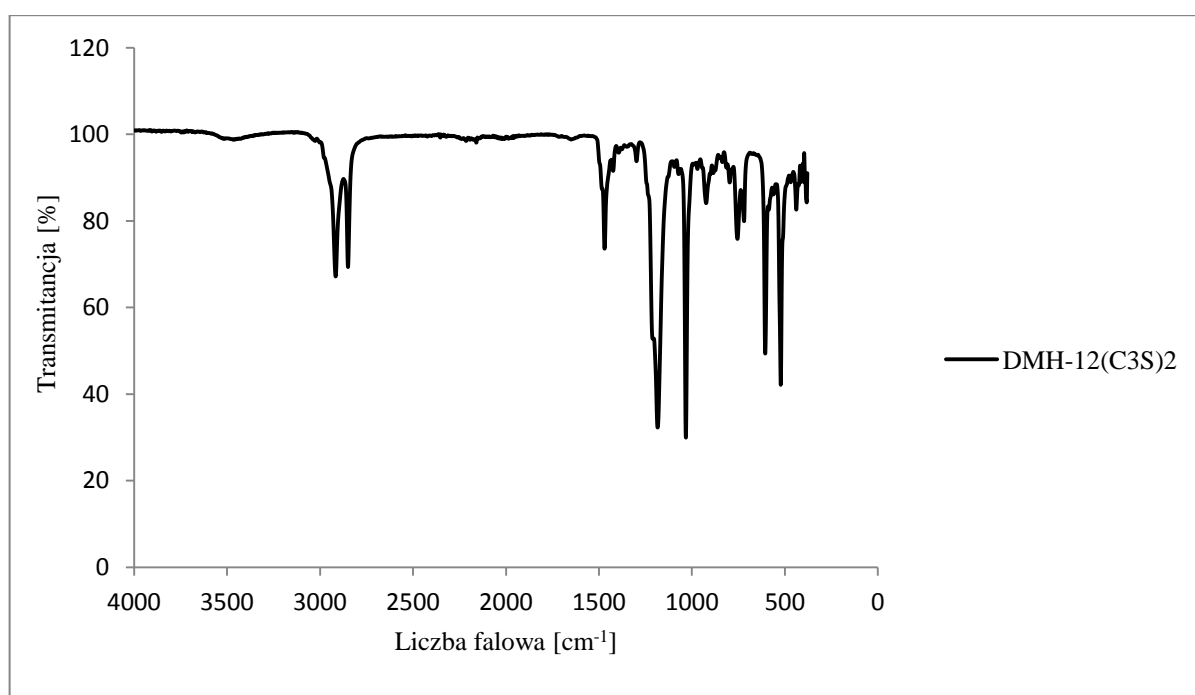
Rys. 14. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)



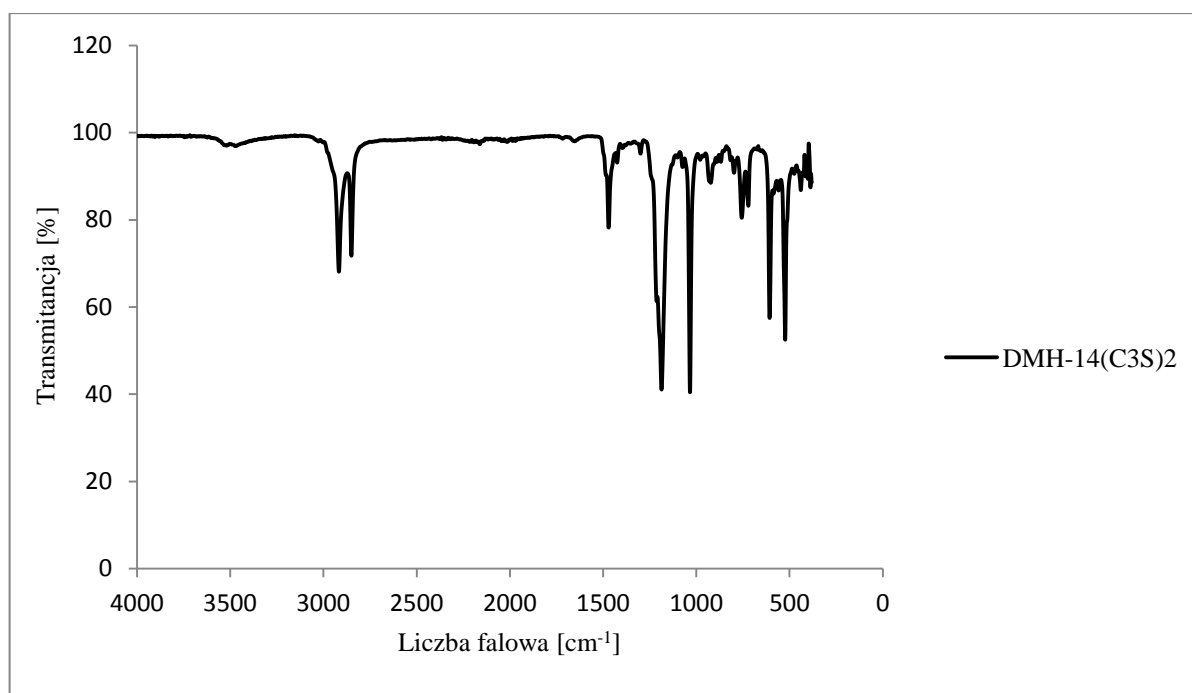
Rys. 15. Widmo IR N,N'-ditetradecylo-N,N'-dimetylo-1,6-diaminoheksanu



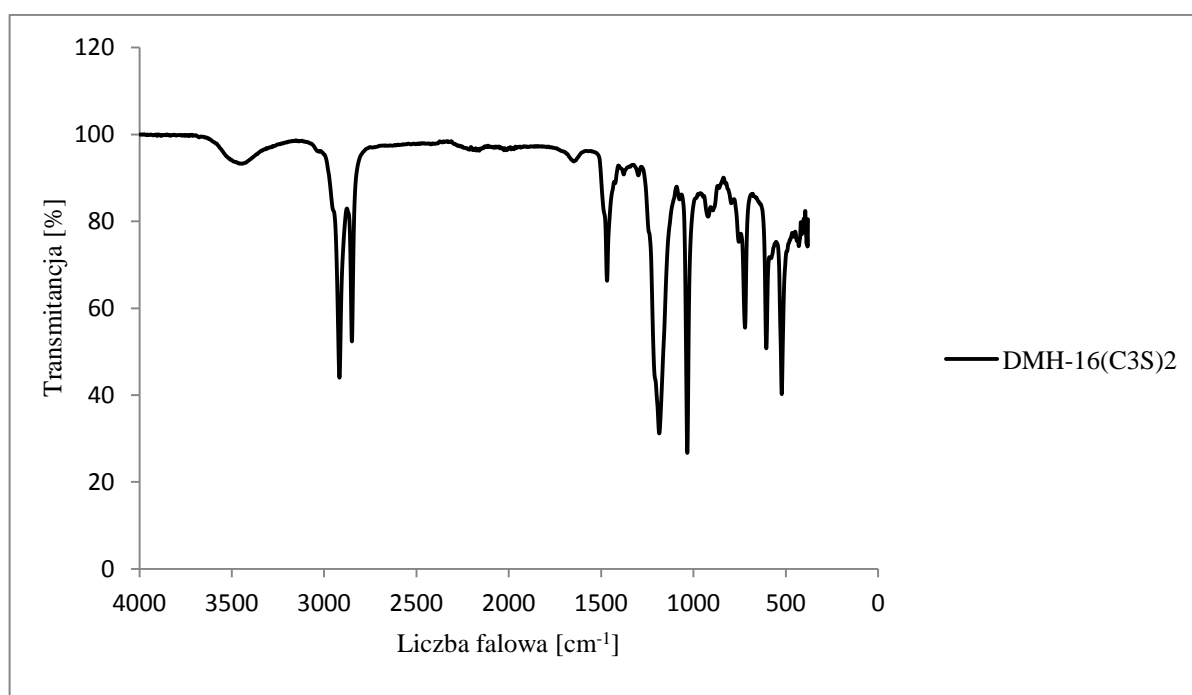
Rys. 16. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



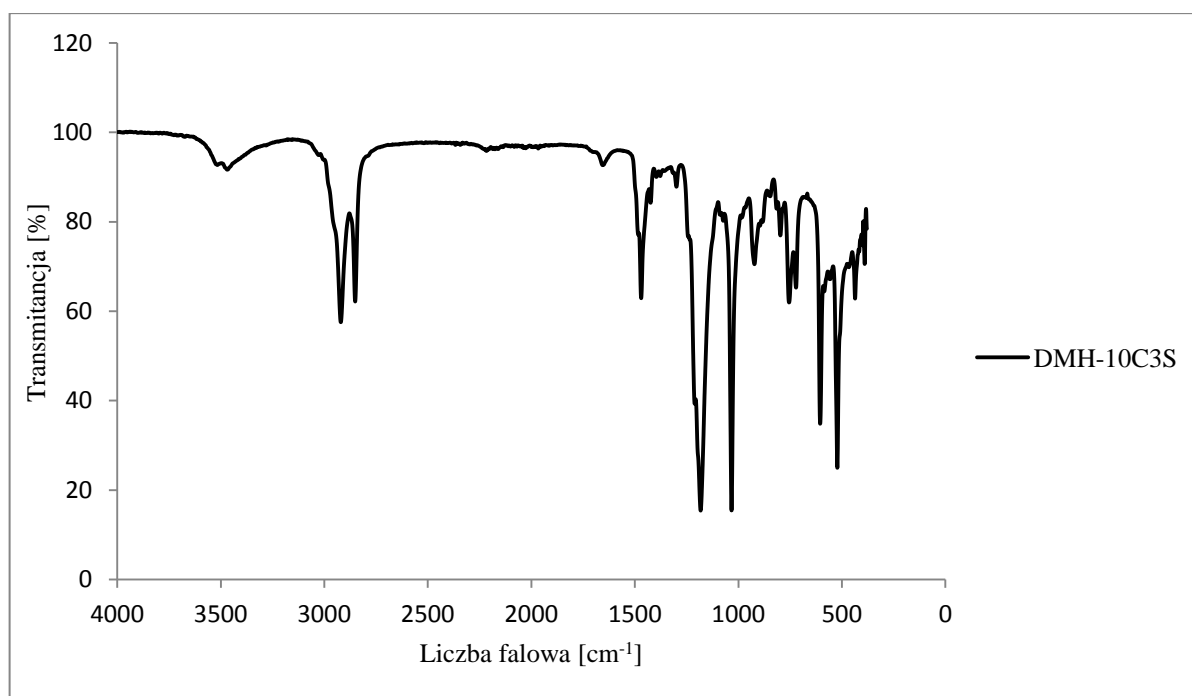
Rys. 17. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



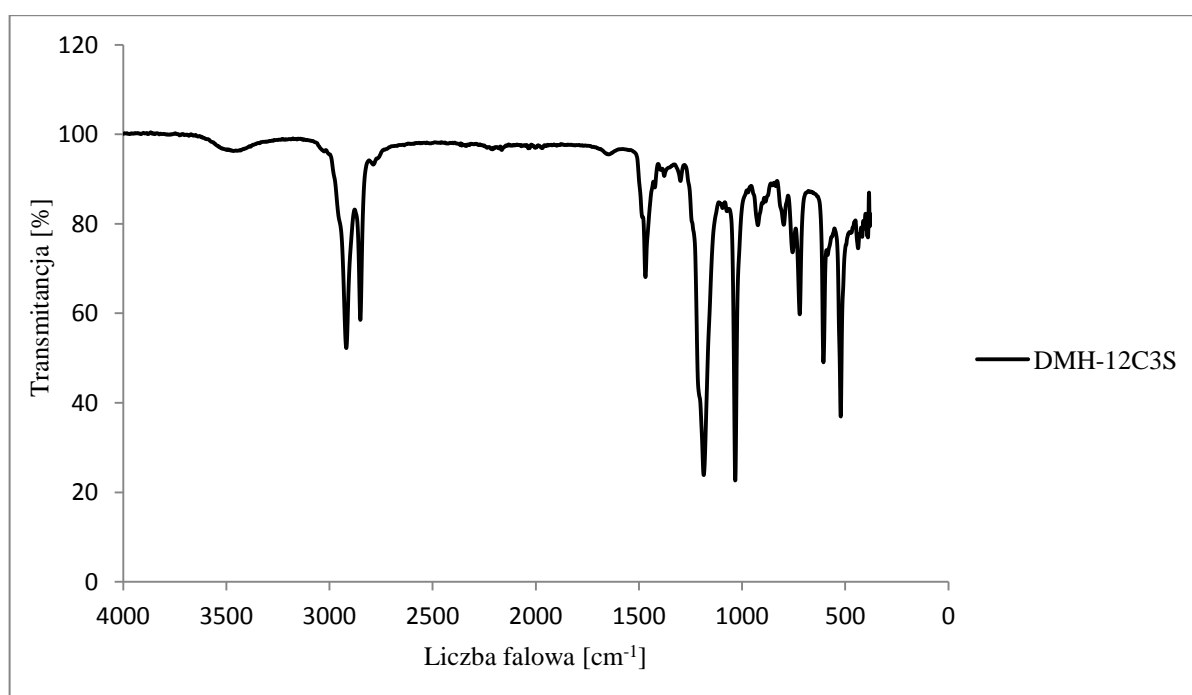
Rys. 18. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



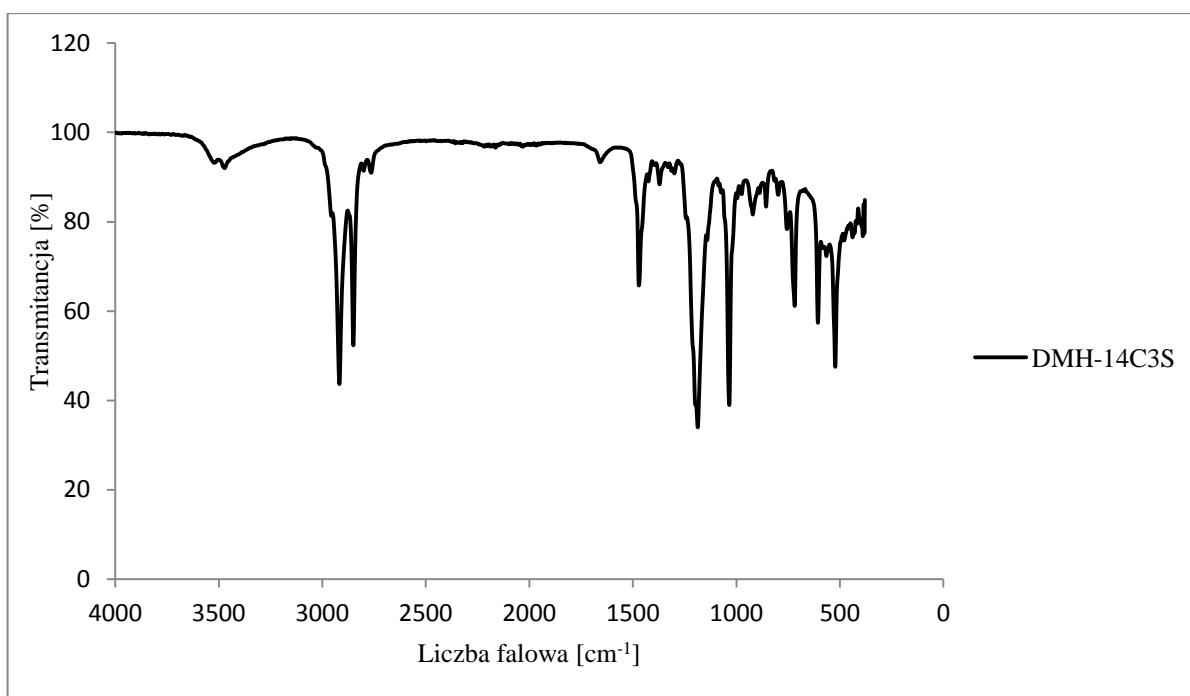
Rys. 19. Widmo IR heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



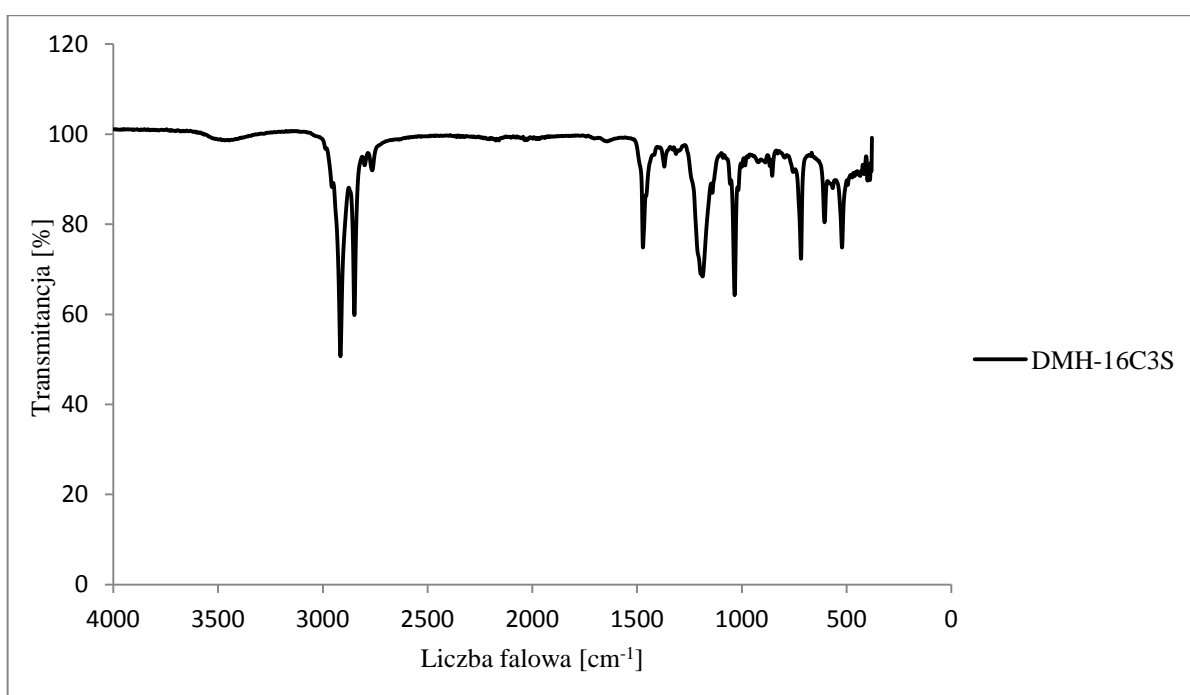
Rys. 20. Widmo IR heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)



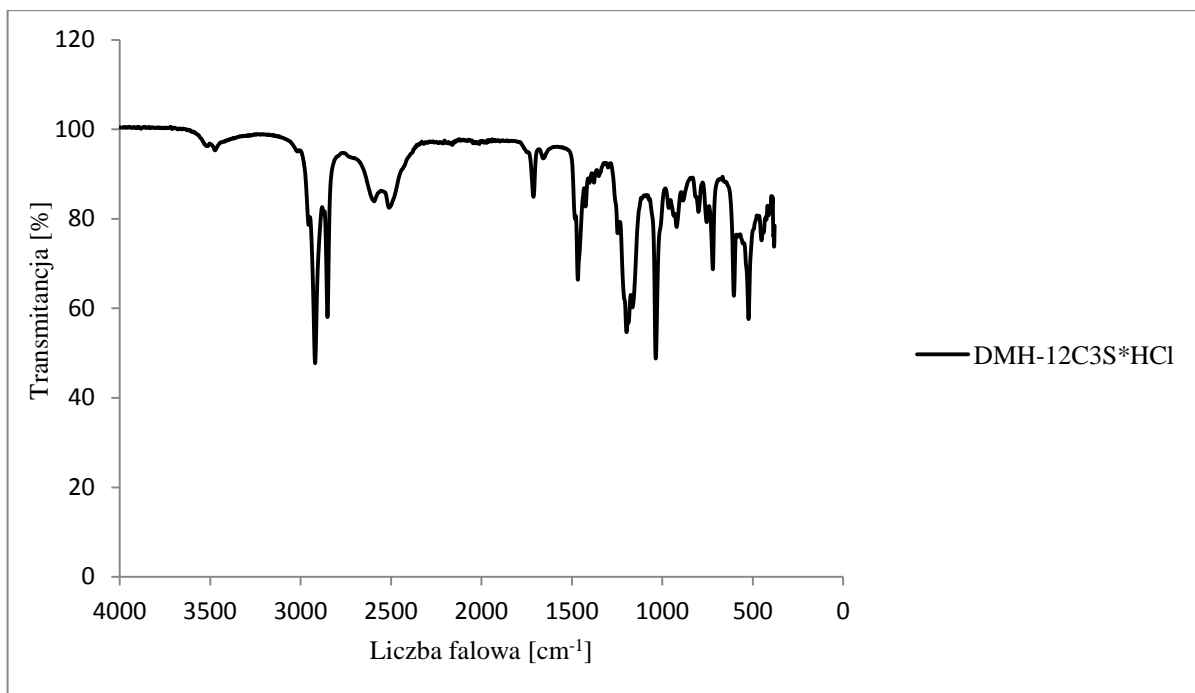
Rys. 21. Widmo IR heksametyleno-1-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminy)



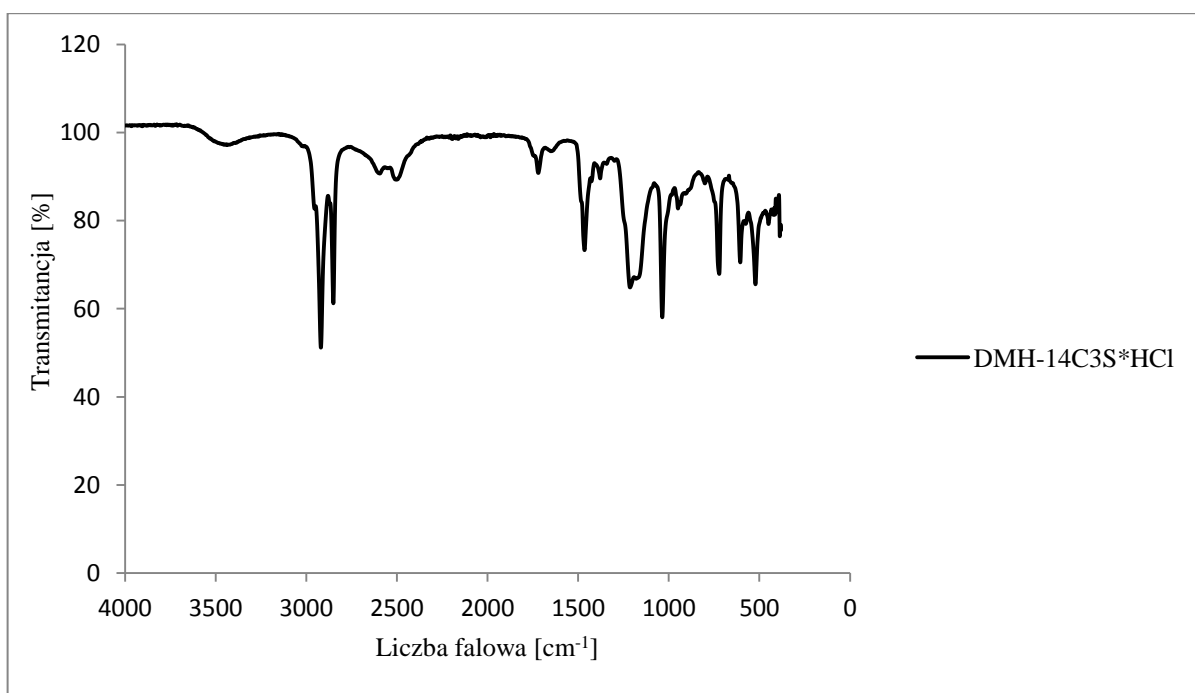
Rys. 22. Widmo IR heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)



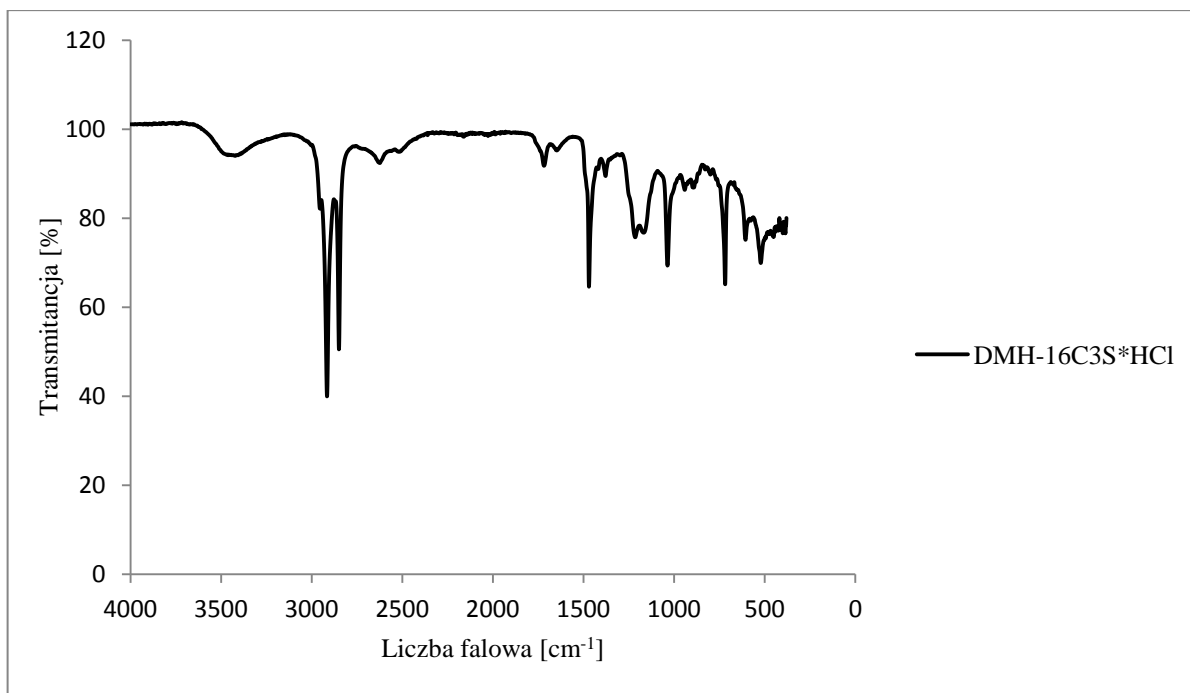
Rys. 23. Widmo IR heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamoniopropanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)



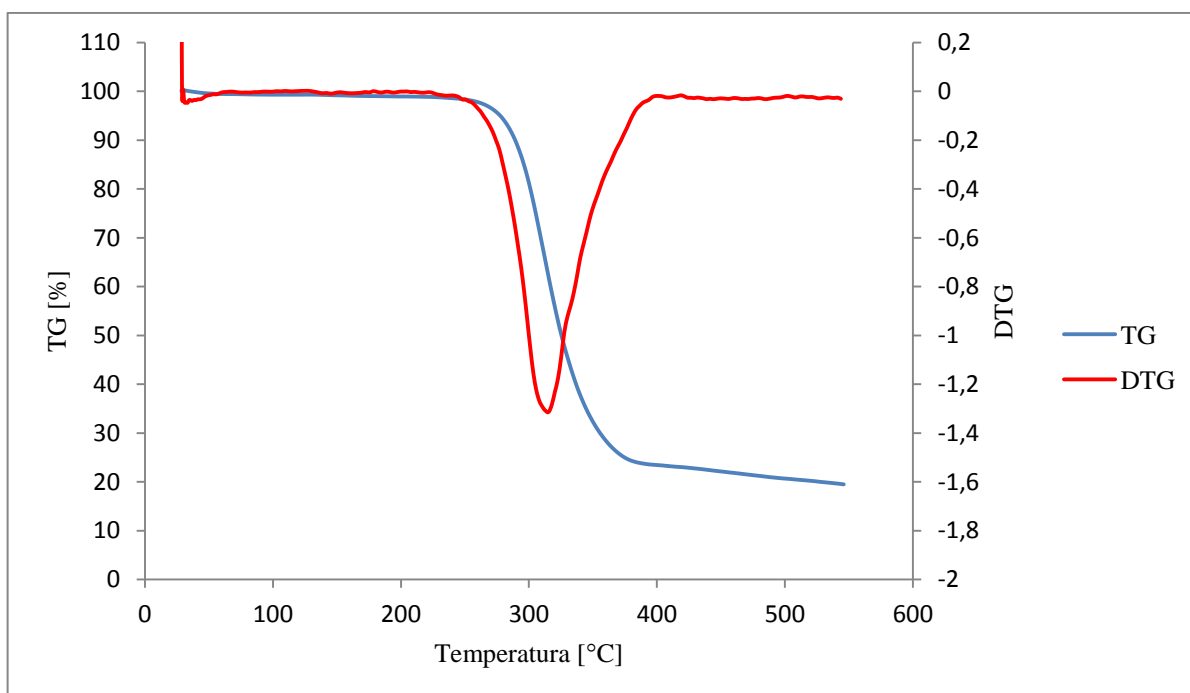
Rys. 24. Widmo IR chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



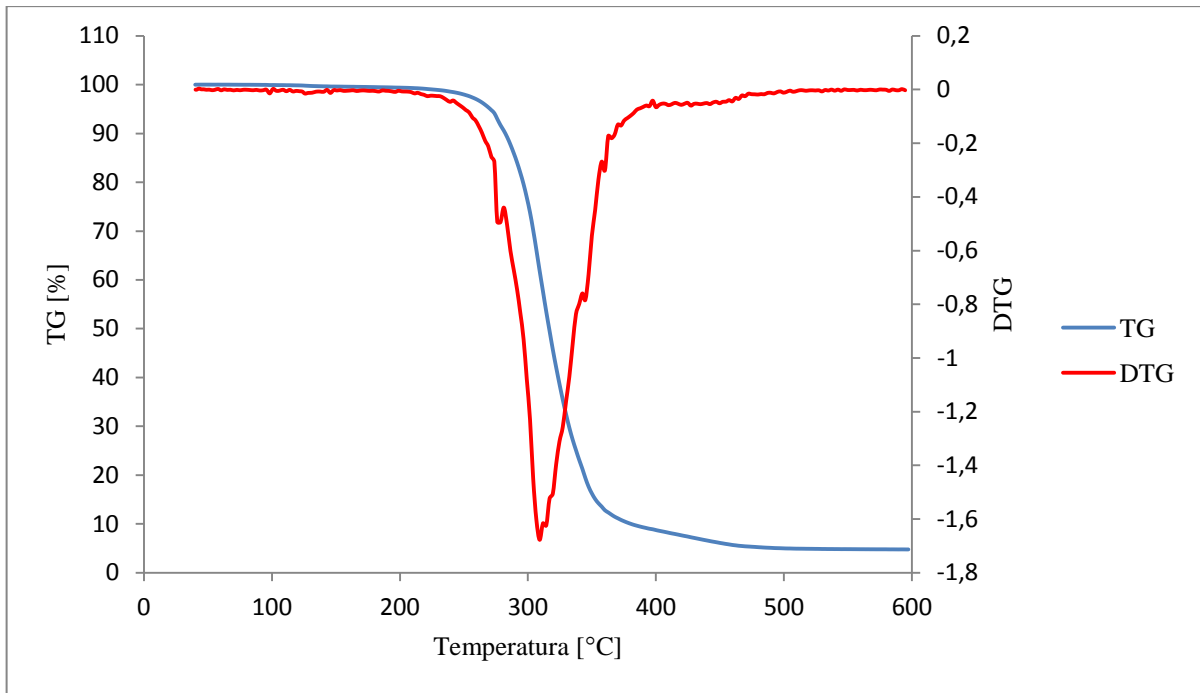
Rys. 25. Widmo IR chlorku N-tetradecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropylo)-N-[6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



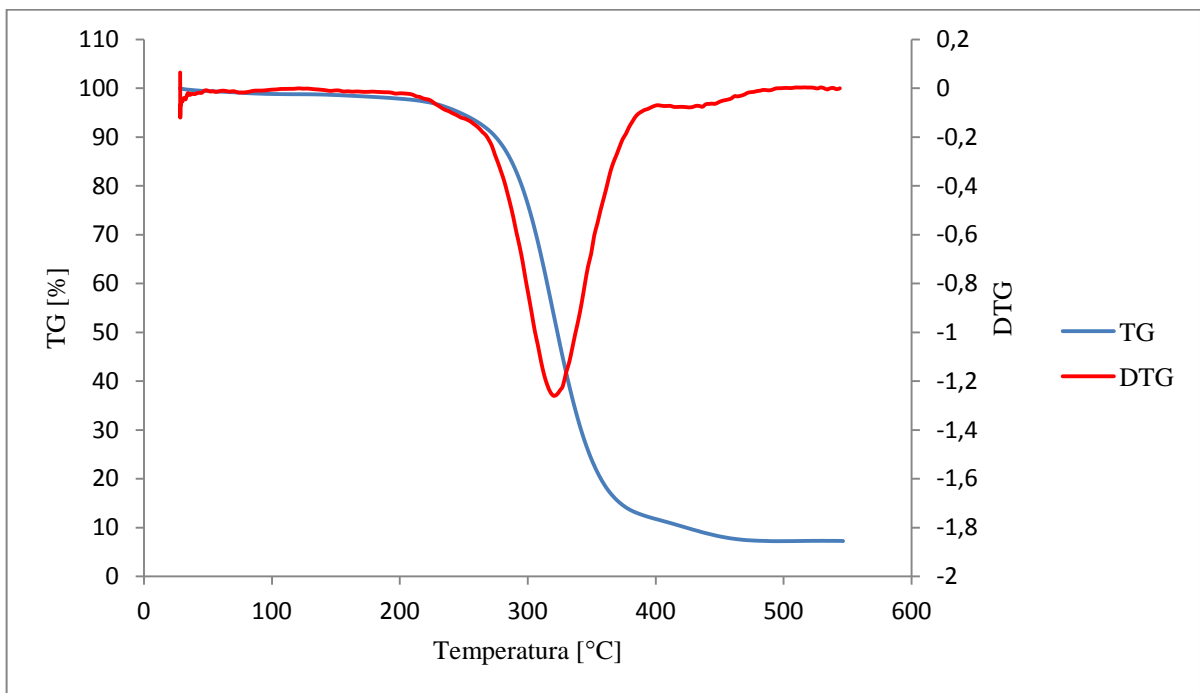
Rys. 26. Widmo IR chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



Rys. 27. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-decyl-N-metyloamnio-N-propanosulfonianu)

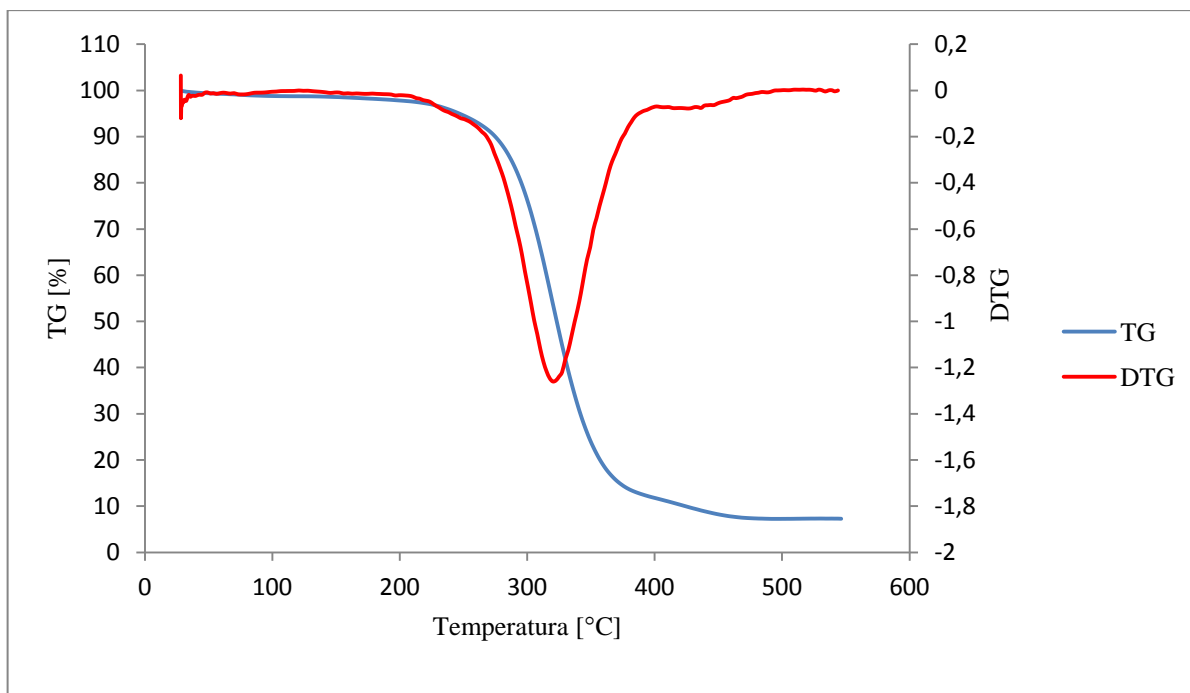


Rys. 28. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

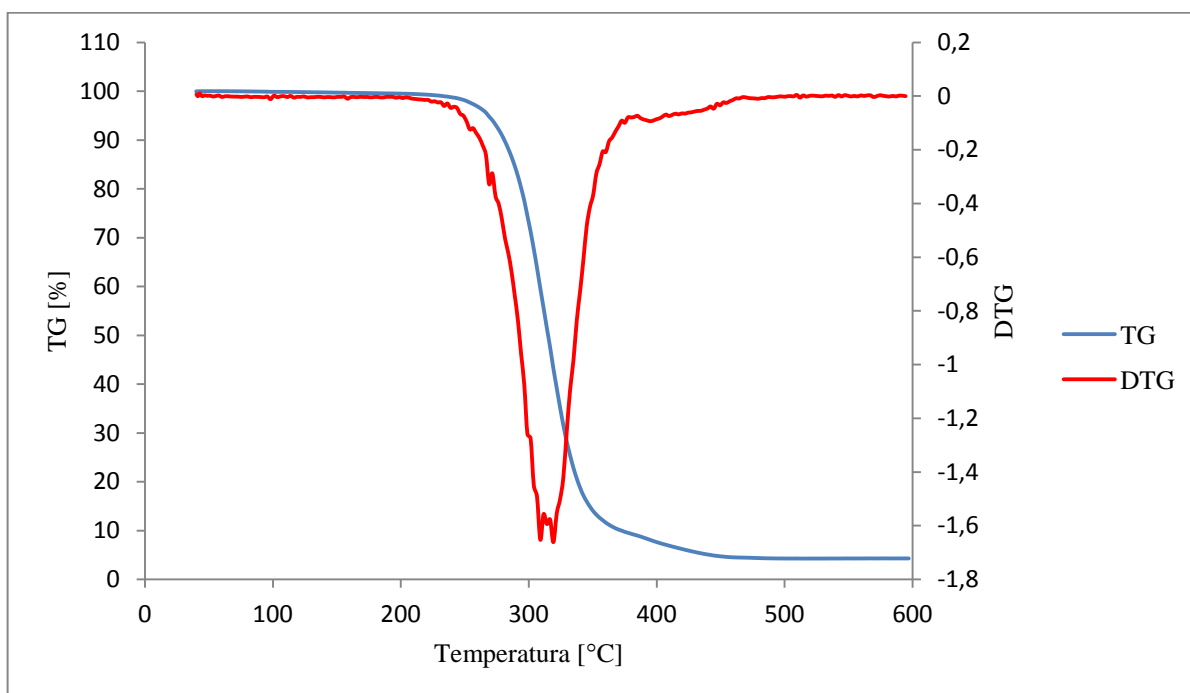


Rys. 29. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)

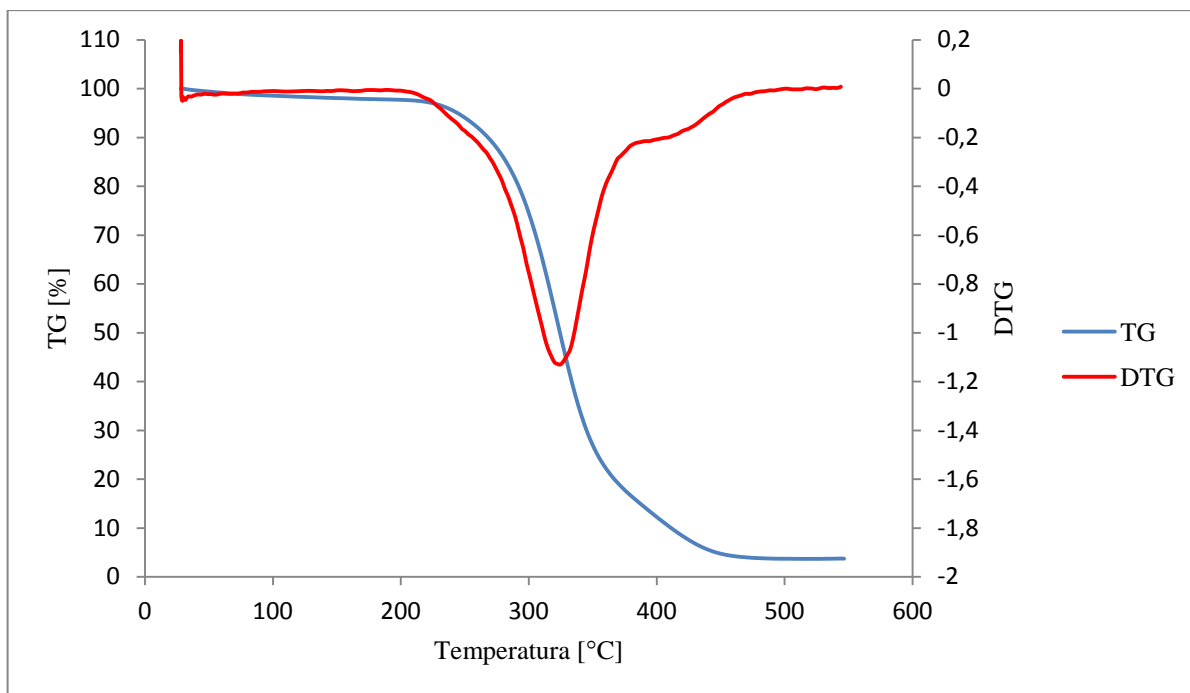




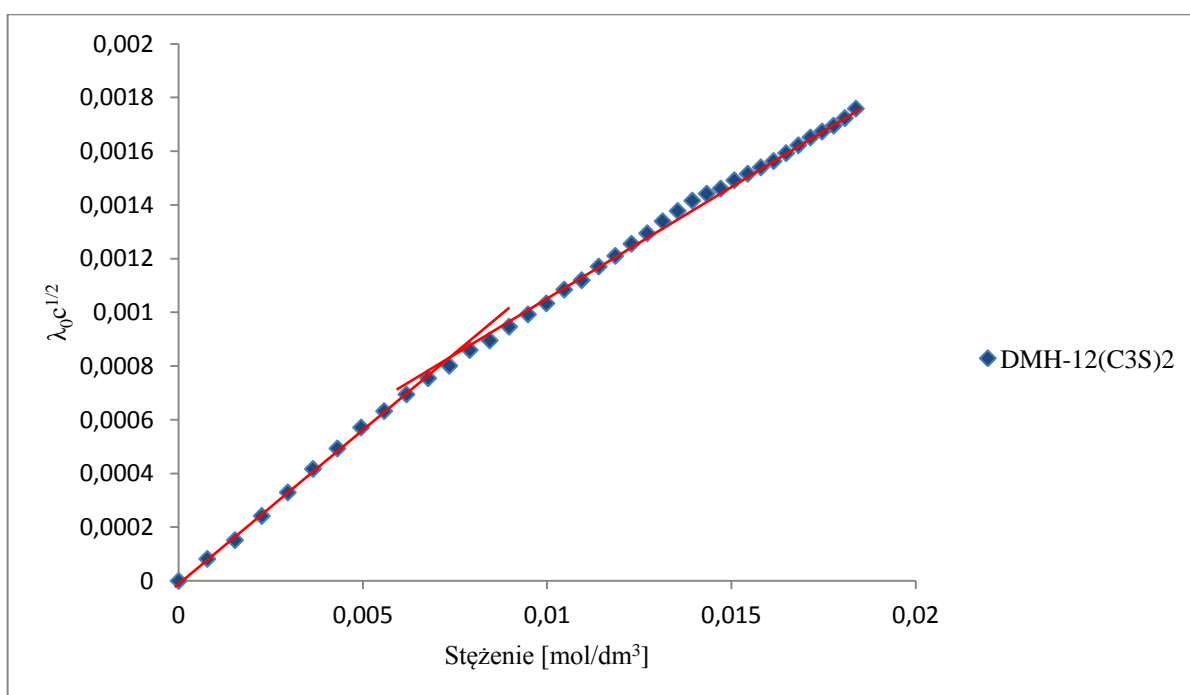
Rys. 30. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloammonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)



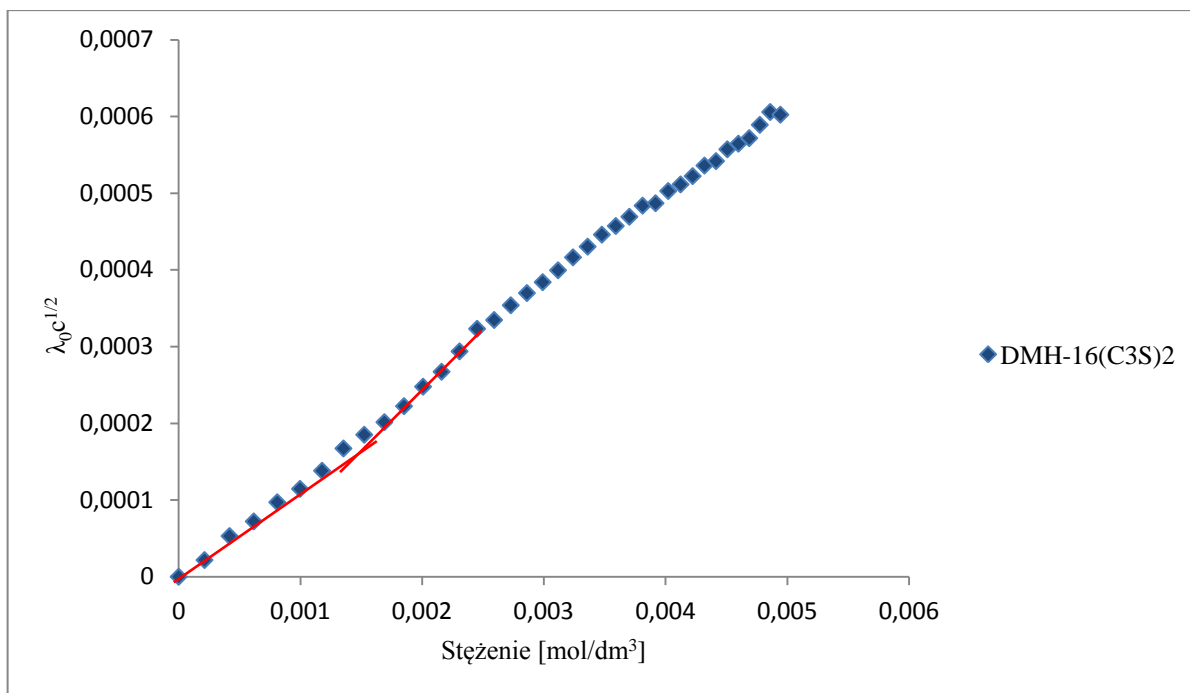
Rys. 31. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloammonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tetradecylo-N'-metyloaminy)



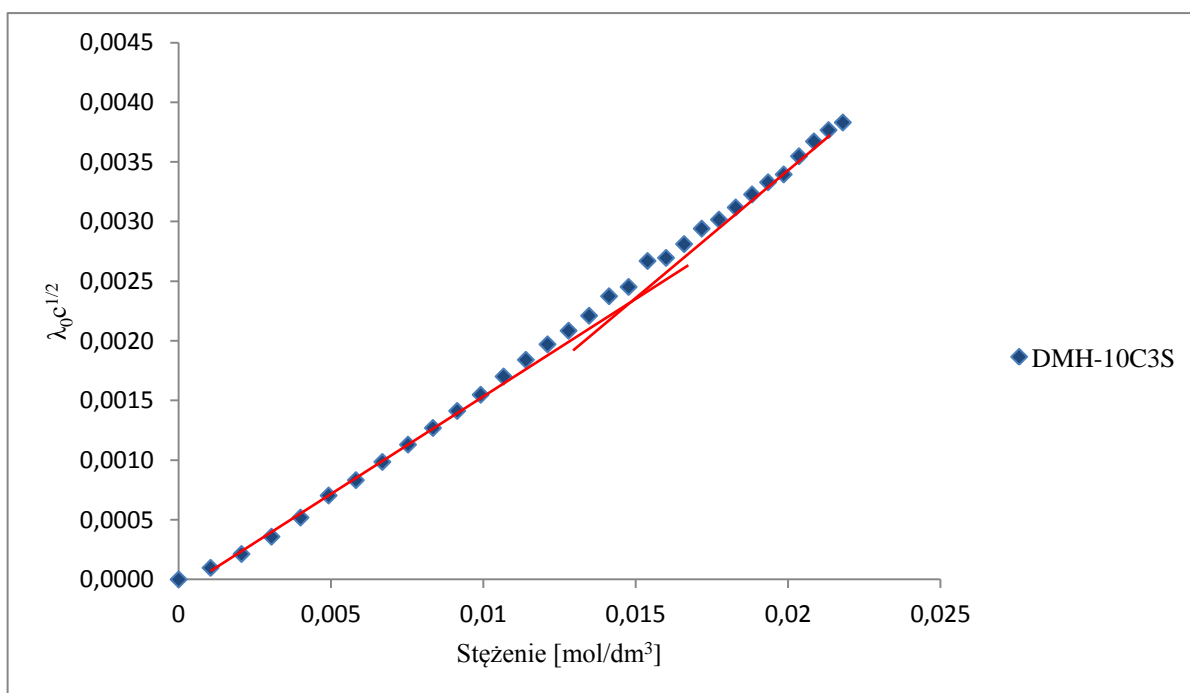
Rys. 32. Krzywa analizy termicznej TG oraz DTG heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)



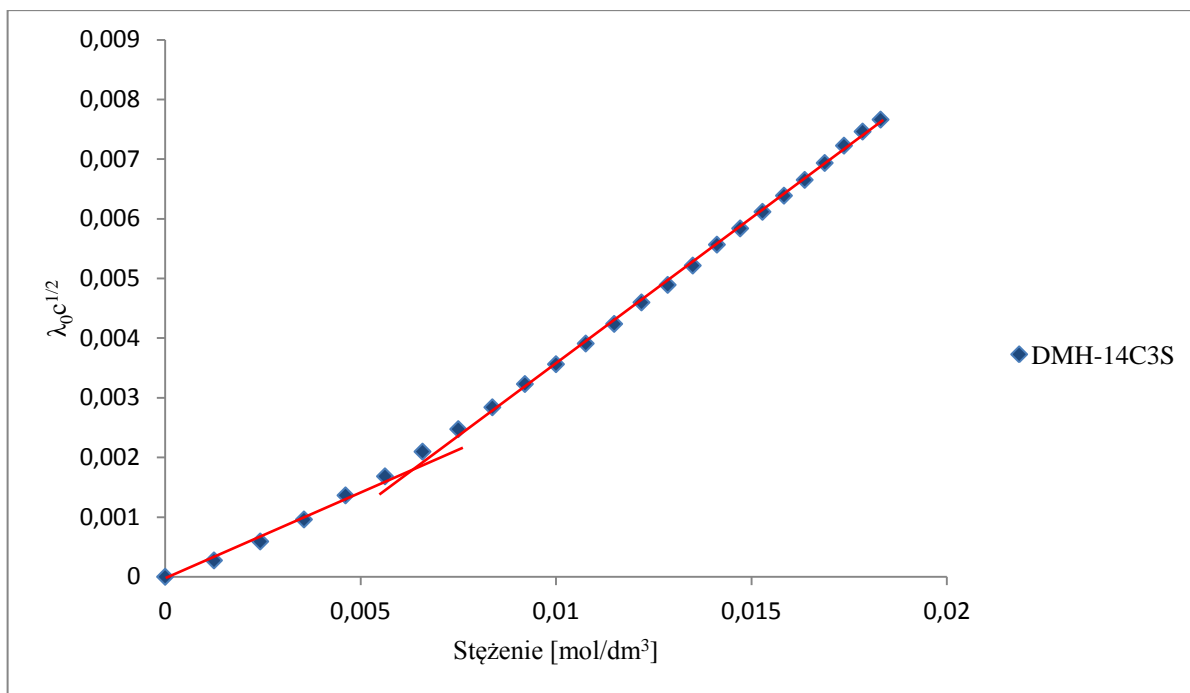
Rys. 33. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-dodecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



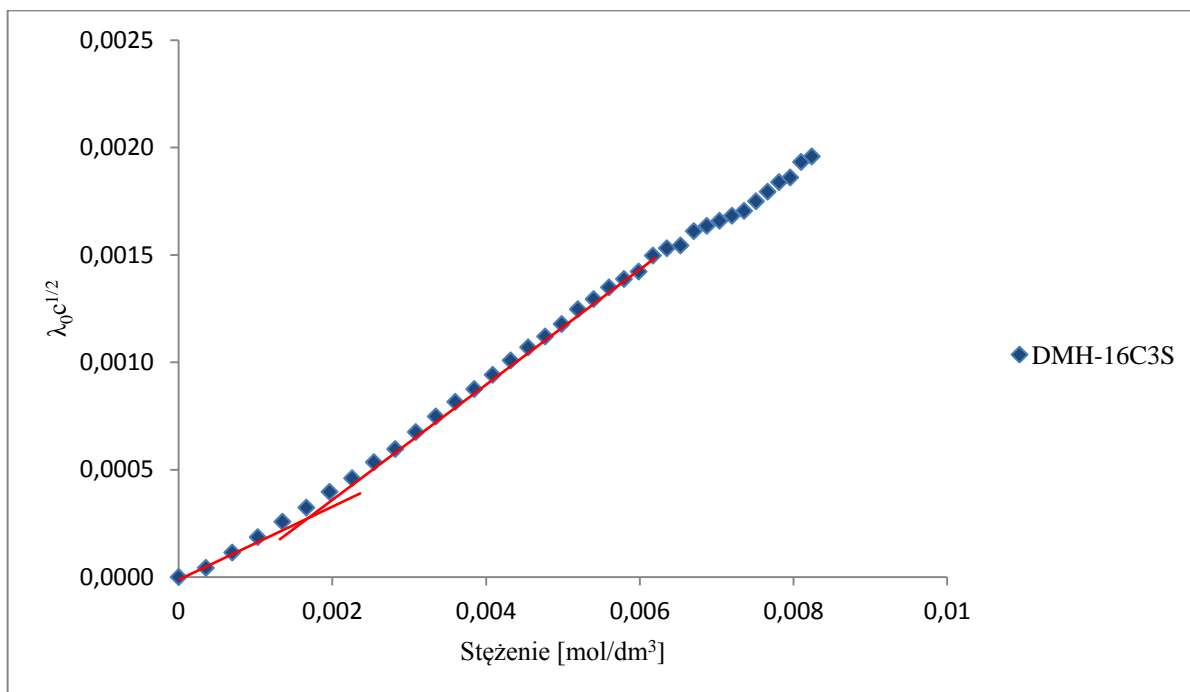
Rys. 34. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1,6-bis-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonianu)



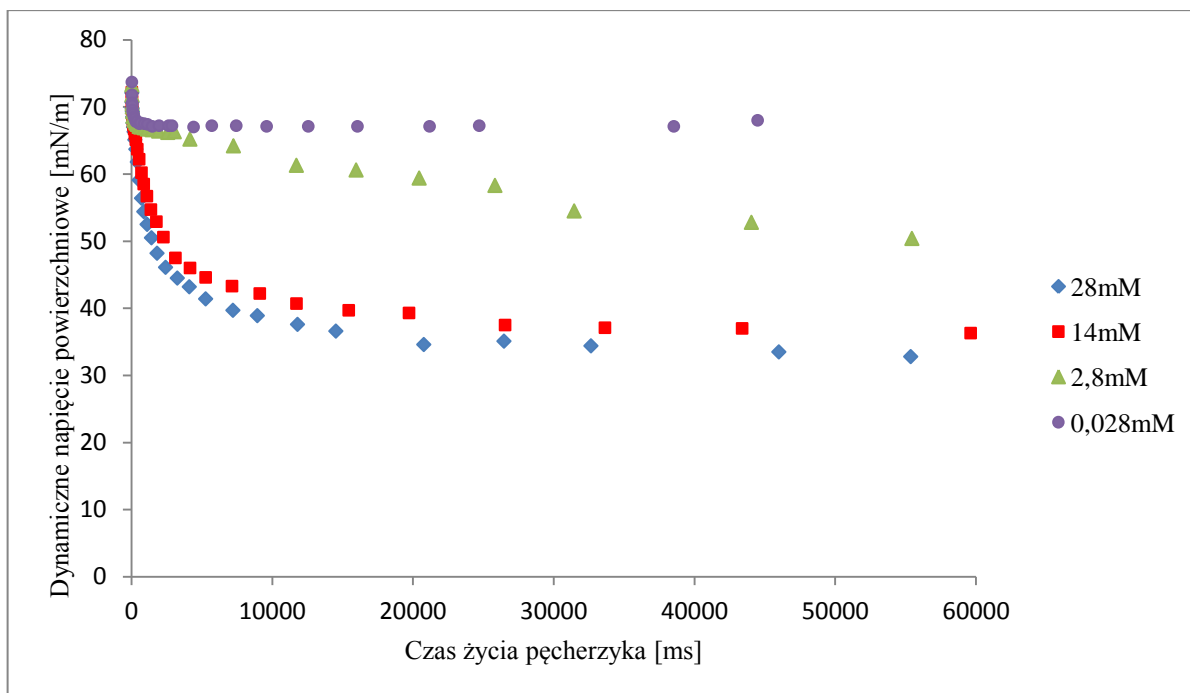
Rys. 35. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-decylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-decylo-N'-metyloaminy)



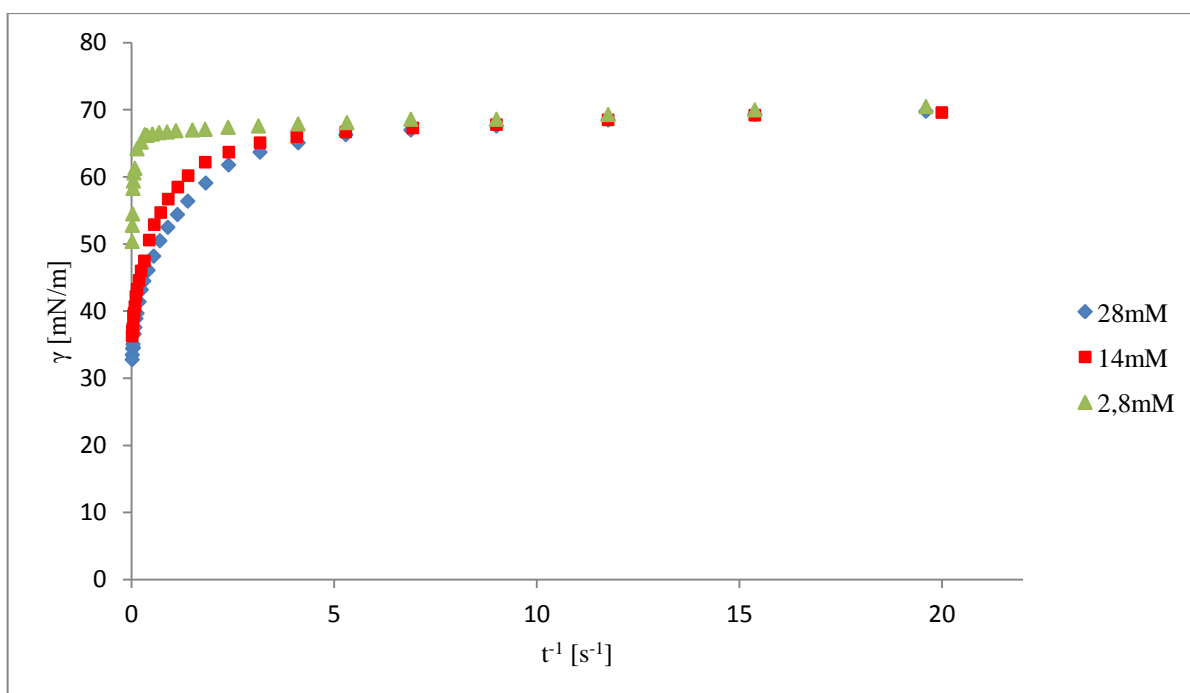
Rys. 36. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-tetradecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-tertadecylo-N'-metyloaminy)



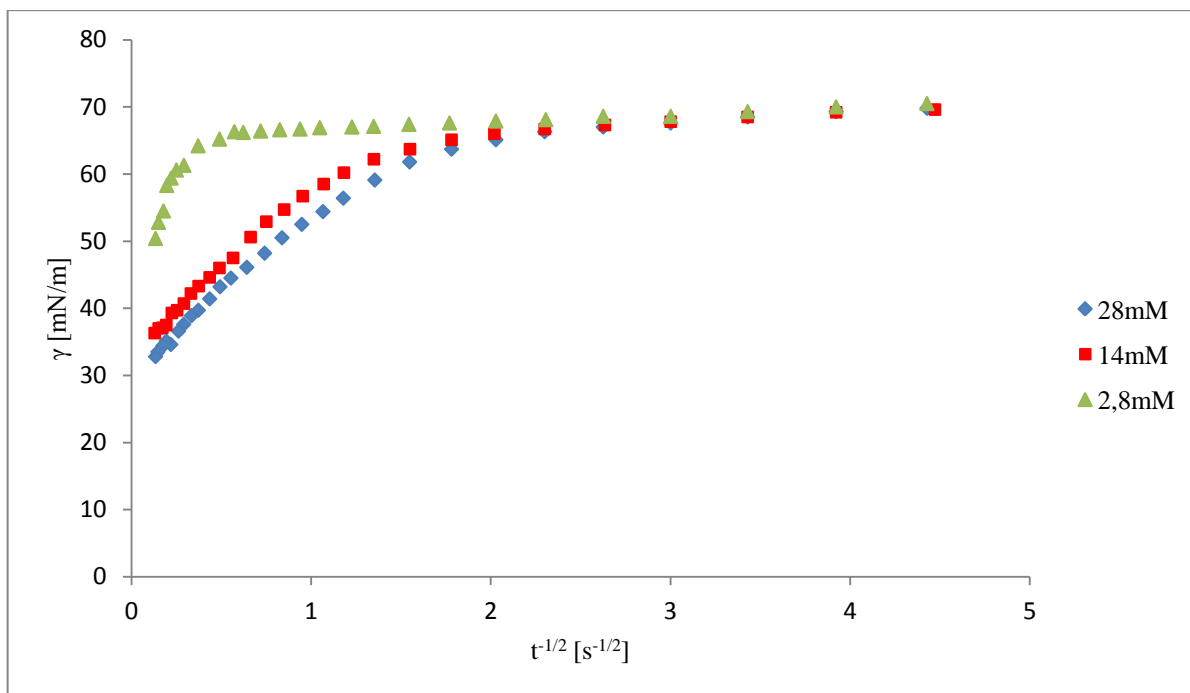
Rys. 37. Zależność iloczynu przewodności właściwej i pierwiastka kwadratowego ze stężenia od stężenia dla heksametyleno-1-(N-heksadecylo-N-metyloamonio-N-propanosulfonio)-6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminy)



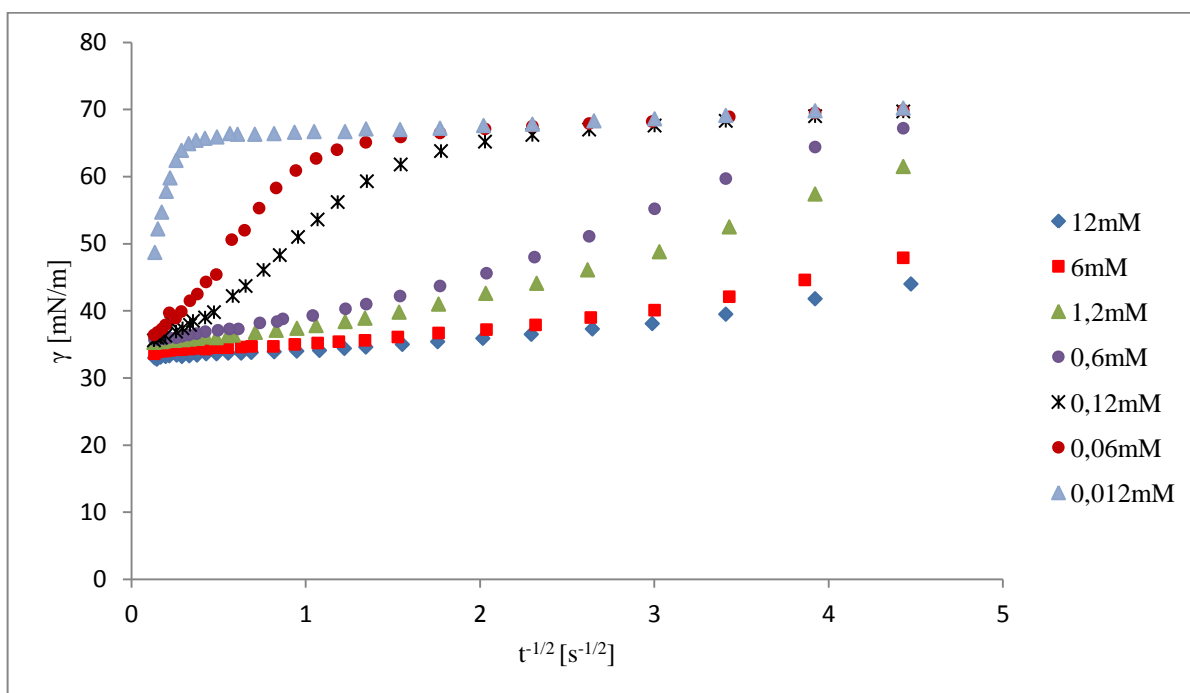
Rys. 38. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka przy różnych stężeniach chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego



Rys. 39. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności czasu życia pęcherzyka powietrza



Rys. 40. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-dodecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-dodecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z czasu życia pęcherzyka powietrza



Rys. 41. Zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku N-heksadecylo-N-metylo-N-(3-sulfopropyl)-N-[6-(N'-heksadecylo-N'-metyloaminoheksylo)]amoniowego od odwrotności pierwiastka kwadratowego z czasu życia pęcherzyka powietrza