

EMULSJE I MIKROEMULSJE STABILIZOWANE SURFAKTANTAMI NIEJONOWYMI

EMULSIONS AND MICROEMULSIONS STABILIZED BY NONIONIC SURFACTANTS

Sara Helscher^{*}, Kazimierz Orzechowski^{*}

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14,
50-383 Wrocław, Polska*

()333205@uwr.edu.pl*

**kazimierz.orzechowski@uwr.edu.pl, sara.helscher@uwr.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Surfaktanty – wprowadzenie
 - 1.1. Definicja surfaktantu
 - 1.2. Budowa i rodzaje surfaktantów
 - 1.3. Współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB)
2. Emulsje – podstawy i typologia
 - 2.1. Definicja emulsji
 - 2.2. Rodzaje emulsji
 - 2.3. Metody otrzymywania emulsji
 - 2.4. Określanie rodzaju emulsji
 - 2.5. Trwałość emulsji
3. Agregaty surfaktantów
 - 3.1. Dobór emulgatorów i rozpuszczalników
 - 3.2. Parametr krytycznego upakowania (CPP)
 - 3.3. Zachowanie fazowe
 - 3.4. Micele odwrócone
 - 3.5. Metody badań mikrostruktury
 - 3.5.1. Pomiar lepkości
 - 3.5.2. Mikroskopia polaryzacyjna
 - 3.5.3. Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)
 - 3.5.4. Spektroskopia dielektryczna
 - 3.5.5. Nieliniowy efekt dielektryczny (NDE)

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Kazimierz Orzechowski - jest kierownikiem Zespołu Badawczego i Oddziaływań Molekularnych oraz Zakładu Dydaktycznego Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Zainteresowania badawcze obejmują fizykochemię dielektryków, doskonalenie technik pomiarowych w zakresie nieliniowego efektu dielektrycznego, biomedyczne zastosowanie spektroskopii dielektrycznej, przemiany fazowe, zjawiska krytyczne, teoretyczne i eksperymentalne badania oddziaływań molekularnych, a zwłaszcza wiązania wodorowego, układów makromolekularnych, a także opracowywanie funkcjonalnych materiałów, opartych na minerałach ilastych.



<https://orcid.org/0000-0001-7174-9332>

Mgr Sara Helscher – słuchaczka Szkoły Doktorskiej przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, zajmuje się badaniem układów mikroemulsyjnych z wykorzystaniem metod dielektrycznych i spektroskopowych.



<https://orcid.org/0009-0005-8028-4422>

ABSTRACT

Surfactants play a crucial role in the formulation and stabilization of emulsion and microemulsion systems due to their amphiphilic structure and favorable physicochemical properties. These systems are widely applied in pharmaceutical, cosmetic, food, and chemical industries, as well as in biotechnology and advanced materials research.

This literature review summarizes the current knowledge on the structure and classification of surfactants, mechanisms of emulsion stabilization, and the physicochemical factors governing the formation of emulsions and microemulsions, with particular emphasis on systems stabilized by nonionic surfactants. Special attention is given to the hydrophilic-lipophilic balance (HLB), critical packing parameter (CPP), phase behavior and the formation of reverse micelles. The review also discusses selected methods used for the preparation and characterization of surfactant-based systems, including dynamic light scattering (DLS), polarization microscopy, viscosity measurements, and dielectric spectroscopy.

Understanding the relationships between surfactant structure, aggregation behavior, and microstructure is essential for the rational design of stable and functional colloidal systems.

Keywords: nonionic surfactants, emulsions, microemulsions, reverse micelles

Słowa kluczowe: surfaktanty niejonowe, emulsje, mikroemulsje, micelle odwrócone

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

<i>Tween</i>	– handlowa nazwa estrów polioksyetylenosorbitanu i kwasów tłuszczowych
<i>Span</i>	– handlowa nazwa estrów sorbitanu i kwasów tłuszczowych
HLB	– współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej (ang. <i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>)
HPH	– homogenizacja wysokociśnieniowa (ang. <i>High-Pressure Homogenization</i>)
PIT	– temperatura inwersji fazowej (ang. <i>Phase Inversion Temperature</i>)
EIP	– punkt inwersji emulsji (ang. <i>Emulsification Inversion Point</i>)
SE	– spontaniczna emulgacja (ang. <i>Spontaneous Emulsification</i>)
HSP	– parametr rozpuszczalności Hansena (ang. <i>Hansen Solubility Parameter</i>)
CPP	– krytyczny parametr upakowania (ang. <i>Critical Packing Parameter</i>)
CMC	– krytyczne stężenie micelizacji (ang. <i>Critical Micelle Concentration</i>)
SAXS	– niskokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (ang. <i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>)
NMR	– jądrowy rezonans magnetyczny (ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
DLS	– dynamiczne rozpraszanie światła (ang. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
SANS	– niskokątowe rozpraszanie neutronów (ang. <i>Small-Angle Neutron Scattering</i>)
MWS	– polaryzacja Maxwella-Wagnera-Sillarsa
NDE	– nieliniowy efekt dielektryczny (ang. <i>Non-linear Dielectric Effect</i>)

WPROWADZENIE

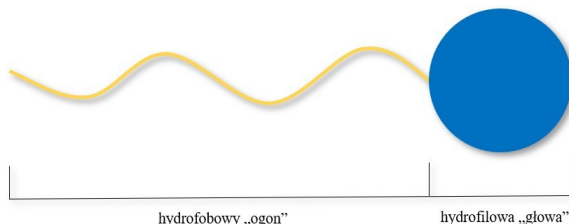
Surfaktanty oraz układy koloidalne, takie jak emulsje i mikroemulsje, stanowią istotny obszar badań współczesnej chemii fizycznej ze względu na ich złożoną mikrostrukturę, dynamiczny charakter oraz szerokie zastosowanie.

W niniejszym przeglądzie omówiono najważniejsze zagadnienia dotyczące charakterystyki układów stabilizowanych przez surfaktanty, ze szczególnym uwzględnieniem surfaktantów niejonowych, a także przedstawiono wybrane metody stosowane do badania ich mikrostruktury.

1. SURFAKTANTY – WPROWADZENIE

1.1. DEFINICJA SURFAKTANTU

Surfaktanty to związki, których cząsteczki składają się z części hydrofilowej (wykazującej powinowactwo do fazy polarnej) oraz hydrofobowej (preferującej środowiska niepolarne). Taka budowa sprawia, że wykazują one tendencję do lokowania się na granicach faz, obniżając tym samym napięcie międzyfazowe. Schematyczną budowę surfaktantu przedstawiono na **Rysunku 1**.



Rysunek 1. Schematyczna struktura surfaktantu z jedną polarną głową i jednym niepolarnym ogonem.
Figure 1. Schematic structure of a surfactant with one polar head and one nonpolar tail.

Surfaktanty określane są również jako "amfifile" lub "związki amfifilowe". W układach biologicznych często zalicza się je do lipidów polarnych, natomiast termin "surfaktant" jest zwykle używany w odniesieniu do związków wykorzystywanych technicznie, często otrzymywanych syntetycznie, choć mogą one mieć również pochodzenie naturalne [1].

1.2. BUDOWA I RODZAJE SURFAKTANTÓW

Hydrofobowy ogon surfaktantu składa się zazwyczaj z jednego lub kilku łańcuchów węglowodorowych o długości od 8 do 18 atomów węgla i może mieć

strukturę liniową, rozgałęzioną lub cykliczną. Część hydrofobowa może być również tworzona przez łańcuchy siloksanowe [1].

Polarna grupa "głowy", najczęściej zlokalizowana na końcu łańcucha alkilowego, może być jonowa lub niejonowa, a jej charakter znacząco wpływa na właściwości fizykochemiczne surfaktantu. W przypadku surfaktantów niejonowych możliwa jest modyfikacja wielkości grupy "głowy" w celu uzyskania pożądanych właściwości użytkowych, natomiast w surfaktantach jonowych wielkość ta jest zasadniczo stała i wynika z natury grupy jonowej. Na właściwości surfaktantów wpływają także długość i stopień rozgałęzienia łańcucha hydrofobowego oraz położenie grupy polarnej, przy czym ich zachowanie w danym układzie zależy przede wszystkim od względnych rozmiarów "głowy" i "ogona".

Podstawowa klasyfikacja środków powierzchniowo czynnych opiera się na ładunku polarnej grupy głowy. Według tego kryterium surfaktanty dzieli się na cztery główne klasy:

- anionowe,
- kationowe,
- niejonowe,
- amfoteryczne (zwitterjonowe).

Surfaktanty należące do tej ostatniej klasy zawierają zarówno fragment anionowy, jak i kationowy.

W surfaktantach niejonowych grupa polarna może być oparta na [1]:

- polieterach – stanowią dominującą grupę surfaktantów niejonowych; zawierają one jednostki oksyetylenowe (OE), powstające w wyniku polimeryzacji tlenku etylenu;
- polihydroksylach (poliolach) – mogą być dodatkowo etoksylovane; typowym przykładem są estry kwasów tłuszczowych sorbitanu (znane pod nazwą handlową *Span*) oraz odpowiadające im etoksylovane produkty (znane jako *Tween*).

1.3. WSPÓŁCZYNNIK RÓWNOWAGI HYDROFILOWO-LIPOFILOWEJ (HLB)

Surfaktanty klasyfikuje się na podstawie współczynnika HLB, który określa ilościowy udział fragmentów hydrofilowych i lipofilowych w cząsteczce. Każdemu surfaktantowi przypisana jest określona wartość HLB [1].

Koncepcja HLB, metody eksperymentalnego wyznaczania wartości HLB emulgatorów oraz tzw. wymaganego HLB dla różnych olejów¹ zostały po raz

¹ wymagane HLB dla oleju – zalecana wartość HLB emulgatora niezbędna do otrzymania stabilnej emulsji typu W/O z udziałem danego oleju

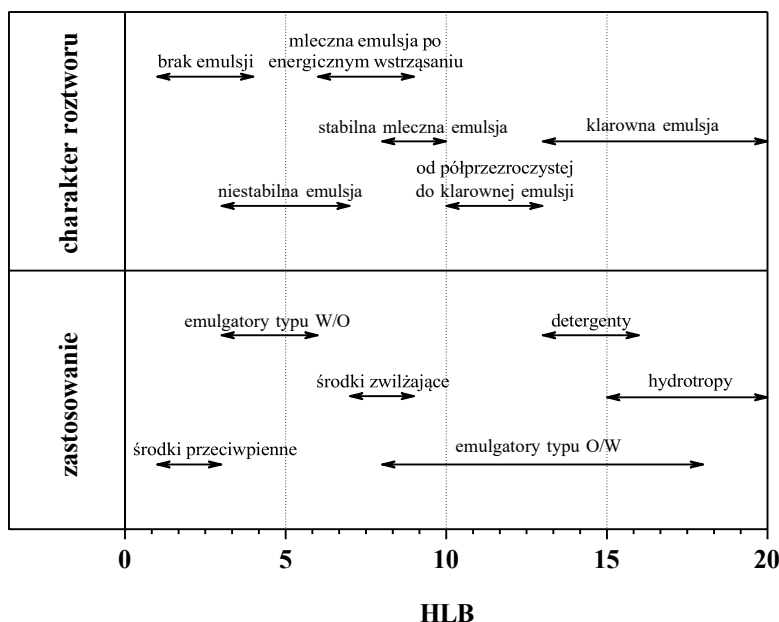
pierwsze zaproponowane przez Griffina [2]. Wykazał on również, że zarówno wartość HLB mieszaniny emulgatorów, jak i wymagane HLB dla mieszaniny olejów można wyznaczać zgodnie z zasadą addytywności.

Najprostsza metoda określania HLB dla surfaktantów niejonowych polega na obliczeniu udziału masowego części hydrofilowej w cząsteczce, a następnie pomnożeniu tej wartości przez dwadzieścia [3]:

$$HLB = \frac{M_H}{M_H + M_L} \cdot 20 \quad (1)$$

gdzie M_H to masa molowa części hydrofilowej, M_L – masa molowa części hydrofobowej cząsteczki [4].

Skala HLB obejmuje wartości od 0 (substancje całkowicie hydrofobowe) do 20 (substancje całkowicie hydrofilowe). Surfaktanty o niskich wartościach HLB są zazwyczaj stosowane jako emulgatory w emulsjach typu woda w oleju (W/O), natomiast te o wysokich HLB – w emulsjach typu olej w wodzie (O/W) [5, 6]. Zależność między wartością HLB a charakterem roztworu surfaktantu oraz jego możliwym zastosowaniem przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat przedstawiający zależność charakteru roztworu surfaktantu oraz jego możliwego zastosowania od wartości HLB [5, 6].

Figure 2. Schematic diagram showing the relationship between the nature of a surfactant solution and its potential applications as a function of HLB value [5, 6].

Podstawowa reguła stosowana w technologii emulsji mówi, że emulgatory wykazują tendencję do stabilizowania emulsji, jeśli lepiej rozpuszczają się w fazie ciągłej. Zasada ta została sformułowana ponad sto lat temu i znana jest jako reguła Bancrofta [1, 7].

2. EMULSJE – PODSTAWY I TYPOLOGIA

2.1. DEFINICJA EMULSJI

Zgodnie z definicją IUPAC emulsja to ciekły układ koloidalny, w którym krople cieczy i/lub ciekłe kryształy są rozproszone w innej cieczy, przy czym rozmiar kropeł może przekraczać typowy zakres wielkości przyjmowany dla cząstek koloidalnych [8]. Uściślając, emulsja to stosunkowo trwałe rozproszenie cząstek jednej cieczy (fazy rozproszonej) w drugiej, niemieszającej się z nią cieczy (fazie ciągłej) [9].

Proces rozbicia jednej cieczy na krople i ich dyspersji w drugiej prowadzi do znacznego wzrostu powierzchni międzyfazowej, a tym samym odpowiednio dużego wzrostu swobodnej energii międzyfazowej układu. W rezultacie powstała "emulsja" powinna być mniej stabilna termodynamicznie niż układ dwóch cieczy oddzielonych minimalną powierzchnią międzyfazową. Aby taki układ mógł być trwały, konieczne jest zastosowanie środka emulgującego. Adsorpcja emulgatora, w tym przypadku surfaktantu, w postaci zorientowanej warstwy międzyfazowej na granicy faz ciecz-ciecz prowadzi do obniżenia napięcia międzyfazowego, co umożliwia stabilizację układu przez czas wystarczający do jego praktycznego wykorzystania.

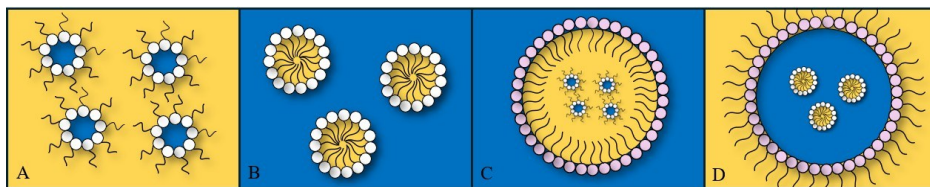
Pomimo obecności emulgatora utworzenie emulsji nadal wymaga dostarczenia energii, co oznacza, że ich niestabilność termodynamiczna zostaje jedynie zmniejszona, a nie całkowicie wyeliminowana. Układy te mogą jednak wykazywać znaczną trwałość kinetyczną – od kilku minut do nawet kilkunastu lat. Wynika ona z obecności warstwy surfaktantu na granicy faz, która tworzy wokół rozproszonych cząstek cieczy bariery mechaniczne, steryczne i/lub elektrostatyczne, spowalniając proces koalescencji [4].

W przypadku zwykłych emulsji obniżenie napięcia międzyfazowego, wynikające z zastosowania emulgatora, zmniejsza ilość pracy mechanicznej niezbędnej do wykonania dla rozdrobienia fazy wewnętrznej na krople. W mikroemulsjach napięcie to może zostać obniżone do wartości tak niskich, że proces emulgowania zachodzi spontanicznie.

2.2. RODZAJE EMULSJI

Najczęstsza metoda klasyfikacji emulsji związana jest z charakterem fazy rozproszonej. W oparciu o to kryterium wyróżnia się trzy podstawowe typy emulsji [4]:

- emulsja typu olej w wodzie (O/W) – dyspersja cieczy niemieszającej się z wodą, określanej jako "olej" (O) bez względu na swoje właściwości, w fazie wodnej (W),
- emulsja typu woda w oleju (W/O) – dyspersja wody lub roztworu wodnego (W) w cieczy niemieszającej się z wodą (O),
- emulsje wielokrotne (W/O/W, O/W/O).



Rysunek 3. Rodzaje emulsji: A – emulsja woda w oleju (W/O), B – emulsja olej w wodzie (O/W), C – emulsja wielokrotna (W/O/W) oraz D – emulsja wielokrotna (O/W/O).

Figure 3. Type of emulsions: A – water-in-oil emulsion (W/O), B – oil-in-water emulsion (O/W), C – multiple water-in-oil-in-water emulsion (W/O/W), and D – multiple oil-in-water-in-oil emulsion (O/W/O).

Dla danego środka emulgującego jeden typ emulsji jest zwykle bardziej stabilny, dlatego emulsje W/O oraz O/W nie pozostają względem siebie w stanie równowagi termodynamicznej. Powstawanie emulsji wielokrotnych uważane jest za mezofazę, która poprzedza całkowitą inwersję emulsji [10]. Rodzaj tworzącej się emulsji można przewidzieć na podstawie teorii jakościowej [7] oraz ilościowej [11].

Inna metoda klasyfikacji dotyczy rozmiaru cząstek fazy rozproszonej. W tym przypadku wyróżnia się trzy główne typy emulsji:

- Makroemulsje – najbardziej powszechne układy emulsyjne. Są nieprzezroczyste, możliwe do zaobserwowania pod mikroskopem optycznym, termodynamicznie niestabilne oraz wykazują ograniczoną stabilność kinetyczną. Ich otrzymanie wymaga dostarczenia energii mechanicznej. Rozmiar kropli fazy rozproszonej przekracza 400 nm [4], a według Gupta [12] może mieścić się w zakresie nawet 1-100 μm ,
- Nanoemulsje [13] – znane również jako miniemulsje [14], emulsje drobno zdyspergowane [15] lub ultradrobne emulsje [16]. Są to układy półprzezroczyste, często o niebieskawym zabarwieniu [4, 17, 18]. Stężenie emulgatora stanowi zazwyczaj 1–10% fazy olejowej [4, 17, 19]. Pomimo

termodynamicznej niestabilności wykazują wysoką stabilność kinetyczną, co sprawia, że procesy takie jak śmietankowanie ² czy sedymentacja zachodzą bardzo powoli [9, 12, 17, 18, 20]. Mogą być otrzymywane zarówno z wykorzystaniem metod wysokoenergetycznych, jak i niskoenergetycznych [12, 18]. Charakteryzują się mniejszym rozmiarem cząstek, w zakresie od 20 do 500 nm [9, 12, 17, 18, 20].

- Mikroemulsje – nazwa "mikroemulsja" została użyta po raz pierwszy przez Schulmana w 1959 r. [21]. W odróżnieniu od makro- i nanoemulsji, mikroemulsje są termodynamicznie stabilne oraz mogą powstawać samorzutnie przy odpowiednim doborze składników. Są to przezroczyste, izotropowe układy, których faza rozproszona cechuje się najmniejszymi rozmiarami cząstek – od 5 do 100 nm [4, 9, 12, 20].

Mikroemulsje w rzeczywistości nie są ani "mikro", ani klasycznymi emulsjami. Typowy rozmiar tych struktur mieści się w zakresie nanometrów. Nie należy ich również utożsamiać z emulsjami o bardzo małych rozmiarach kropli, ponieważ emulsje są termodynamicznie niestabilne, podczas gdy mikroemulsje cechuje stabilność termodynamiczna oraz duża dynamika struktury wewnętrznej. Jako układy stabilne termodynamicznie i powstające w wyniku samoorganizacji surfaktantów, wykazują wiele cech wspólnych z innymi fazami surfaktantowymi, takimi jak roztwory micelarne czy fazy ciekłokrystaliczne [1]. Mogą przyjmować różne formy strukturalne – typu W/O, O/W, lub bardziej złożone, w których obie fazy współistnieją w postaci ciągłych sieci [4]. Różnice między emulsją a mikroemulsją zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyczne różnice między emulsją a mikroemulsją.

Table 1. Characteristic differences between an emulsion and a microemulsion.

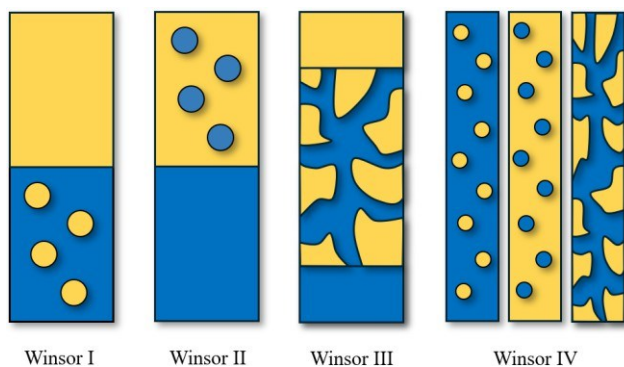
emulsja	mikroemulsja
nietrwała – z czasem ulega rozdzieleniu	termodynamicznie stabilna
duże krople (1–10 µm)	bardzo małe agregaty (ok. 10 nm)
układ statyczny	układ wysoce dynamiczny
umiarkowanie duża powierzchnia międzyfazowa – potrzebna umiarkowana ilość surfaktantu	duża powierzchnia międzyfazowa – wymagana duża ilość surfaktantu
niewielka krzywizna granicy faz olej/woda	granica faz olej/woda może być silnie zakrzywiona

² śmietankowanie – proces polegający na gromadzeniu się kropli fazy o mniejszej gęstości w górnej części układu

Według klasyfikacji Winsora [19] wyróżnia się cztery typy mikroemulsji (Rysunek 4):

- Winsor I – mikroemulsja typu O/W współistnieje z nadmiarem fazy olejowej,
- Winsor II – mikroemulsja typu W/O współistnieje z nadmiarem fazy wodnej,
- Winsor III – układ trójfazowy, w którym mikroemulsja tworzy fazę środkową, pozostającą w równowadze z nadmiarem zarówno fazy olejowej, jak i wodnej,
- Winsor IV – jednofazowy, izotropowy układ, w którym woda, olej i surfaktant tworzą mikroemulsję typu W/O, O/W lub podwójnie ciągłą.

Klasyfikacja ta ma charakter względny. W praktyce układ typu I może być uznany za układ typu IV w równowadze z nadmiarem fazy olejowej, a układ typu II – za układ typu IV w równowadze z nadmiarem fazy wodnej. Z kolei układ typu III może być traktowany jako układ typu IV z nadmiarem obu faz.



Rysunek 4. Rodzaje emulsji w oparciu o klasyfikację Winsora.
Figure 4. Types of emulsions according to the Winsor classification.

2.3. METODY OTRZYMYWANIA EMULSJI

Metody otrzymywania emulsji można podzielić na dwie główne kategorie: metody niskoenergetyczne [17, 22–24] oraz metody wysokoenergetyczne [17, 22, 25–30].

Metody wysokoenergetyczne polegają na zastosowaniu urządzeń mechanicznych, zwanych homogenizatorami, które generują intensywne siły ścinające oraz rozrywające. Umożliwiają one rozproszenie jednej fazy w drugiej i rozbicie większych kropli na mniejsze. Skuteczność tych metod zależy zarówno

od rodzaju zastosowanego urządzenia, jak i właściwości fizykochemicznych układu emulsyjnego.

Metody niskoenergetyczne nie wymagają dostarczenia znacznej ilości energii mechanicznej do układu. Emulgacja zachodzi w nich na skutek zmiany warunków termodynamicznych lub składu, co prowadzi do obniżenia napięcia międzyfazowego [31–35]. Do głównych metod zalicza się:

- Inwersję faz [17] – w tym łagodną, zazwyczaj odwracalną inwersję (ang. *transitional inversion*), wywołaną przez zmianę czynników wpływających na wartość HLB, takich jak temperatura czy stężenie elektrolitów (metoda PIT [17, 22, 33, 36, 37]), oraz gwałtowną, często nieodwracalną inwersję (ang. *catastrophic inversion*), która zachodzi na skutek zwiększania udziału objętościowego fazy rozproszonej (metoda EIP [17, 22, 31, 38–41]).
- Spontaniczna emulgacja (SE) – polega na samorzutnym tworzeniu drobnych kropli jednej fazy w drugiej bez konieczności dostarczania dużej ilości energii mechanicznej [22]. Może przebiegać na kilka sposobów [17, 42]:
 - stopniowe dodawanie oleju do mieszaniny wody i surfaktantu przy ciągłym mieszaniu (emulsje O/W),
 - stopniowe dodawanie wody do mieszaniny surfaktantu rozpuszczonego w oleju przy ciągłym mieszaniu (emulsje W/O),
 - jednoczesne wymieszanie wszystkich składników w odpowiednich proporcjach i pozostawienie na pewien czas w celu osiągnięcia równowagi.

Efektywność procesu emulgowania zależy od tego, w której fazie początkowo umieszczono surfaktant – wodnej czy olejowej – ponieważ może to wpływać na szybkość jego migracji, a w konsekwencji na zachowanie fazowe układu. Metoda ta jest wykorzystywana przede wszystkim do otrzymywania mikroemulsji [4].

2.4. OKREŚLANIE RODZAJU EMULSJI

Rodzaj emulsji – typu W/O lub O/W – można określić przy użyciu prostych metod makroskopowych [4]. Zestawienie najczęściej stosowanych metod przedstawiono w Tabeli 2.

W sytuacji, gdy konieczna jest dokładniejsza charakterystyka rodzaju emulsji, stosuje się techniki mikroskopowe [4] oraz metody optyczne, takie jak pomiar natężenia światła wstecznie rozproszonego (ang. *backscattered light*) [43].

Jeśli fazy układu różnią się współczynnikami załamania światła, analiza mikroskopowa umożliwia określenie fazy ciągłej, którą stanowi substancja

o współczynniku załamania światła najbardziej zbliżonym do współczynnika załamania światła badanej emulsji.

Tabela 2. Makroskopowe metody identyfikacji typu emulsji (O/W i W/O).

Table 2. Macroscopic methods for identifying emulsion type (O/W and W/O).

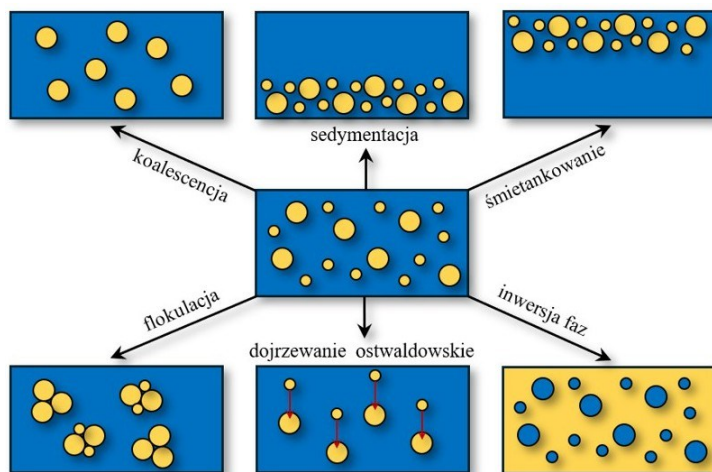
metoda	O/W	W/O
próba rozcieńczania	łatwo miesza się z wodą	łatwo miesza się z olejem
pomiar przewodnictwa	przewodnictwo zbliżone do roztworów wodnych	niskie, często pomijalnie małe przewodnictwo
barwniki selektywne	barwniki rozpuszczalne w wodzie barwią fazę ciągłą	barwniki rozpuszczalne w oleju barwią fazę ciągłą
test bibułowy	rozległy, wilgotny ślad (wyraźna dyfuzja)	zwarta, oleista plama (ograniczona dyfuzja)
HLB	wysokie	niskie

Pomiar natężenia światła wstecznie rozproszonego pozwala na określenie rodzaju emulsji poprzez analizę jej stabilności oraz rozmiaru kropeł. Monitorowanie zmian tego parametru w czasie umożliwia śledzenie procesów destabilizacji, takich jak śmietankowanie. Zjawisko to objawia się spadkiem intensywności sygnału w dolnej części próbki (klarowanie) oraz wzrostem intensywności w górnej części (mętnienie związane z akumulacją fazy rozproszonej). Wskaźniki stabilności wyznaczane na podstawie pomiarów rozpraszania światła odzwierciedlają kinetykę procesów destabilizujących emulsję.

2.5. TRWAŁOŚĆ EMULSJI

Mechanizmy wywołujące termodynamiczną niestabilność emulsji obejmują kilka procesów, zilustrowanych na Rysunku 5. *Koalescencja* to zjawisko łączenia się dwóch lub większej liczby kropli emulsji w jedną większą kroplę, co ostatecznie prowadzi do nieodwracalnego rozdziału faz. Do procesów nieodwracalnych zalicza się również *dojrzewanie ostwaldowskie* [9, 44], które polega na wzroście większych kropli kosztem mniejszych na skutek dyfuzji cząsteczek fazy rozproszonej przez fazę ciągłą. *Flokulacja* ma charakter odwracalny i wiąże się z tworzeniem agregatów kropli fazy rozproszonej bez naruszania stabilizujących je warstw. Wśród procesów odwracalnych wyróżnia się także *sedymentację* oraz *śmietankowanie*. Sedymentacja to opadanie kropli fazy rozproszonej (o większej gęstości) pod wpływem siły grawitacji i najczęściej dotyczy emulsji typu W/O. Przeciwnieństwem tego zjawiska

jest śmietankowanie [45], w którym krople fazy o mniejszej gęstości przemieszczają się ku górze układu, co jest charakterystyczne dla emulsji typu O/W.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie procesów destabilizujących emulsję.

Figure 5. Schematic illustration of emulsion destabilization processes.

Inwersja emulsji stanowi przypadek szczególny – w zależności od warunków proces ten może mieć charakter odwracalny lub nieodwracalny.

Emulsję można także zniszczyć, działając na nią silnym polem elektrycznym, stałym lub zmiennym [46]. Pod jego wpływem krople ulegają deformacji, a odpychanie wynikające z obecności warstwy surfaktantu zostaje osłabione. W konsekwencji dochodzi do koalescencji, która ostatecznie prowadzi do rozdzielenia emulsji na odrębne fazy [47].

Dodatkowo, do czynników wpływających na stabilność emulsji zalicza się [4, 48]:

- lepkość fazy ciągłej – szczególne znaczenie mają tutaj fazy ciekłokrystaliczne, które wspomagają stabilizację emulsji,
- rozkład wielkości kropeł – podobna wielkość wszystkich kropli sprzyja stabilności emulsji,
- stosunek objętości współistniejących faz,
- temperaturę – emulgatory wykazują najwyższą aktywność powierzchniową w temperaturze odpowiadającej ich minimalnej rozpuszczalności w danym rozpuszczalniku.

3. AGREGATY SURFAKTANTÓW

3.1. DOBÓR EMULGATORÓW I ROZPUSZCZALNIKÓW

Otrzymanie mikroemulsji wymaga spełnienia kilku kluczowych warunków, takich jak równomierny podział surfaktantu pomiędzy fazę wodną i olejową, jego odpowiednio zbalansowane powinowactwo do obu faz oraz wysoka elastyczność warstwy międzyfazowej. Elastyczność ta zapobiega powstawaniu uporządkowanych struktur ciekłokrystalicznych i sprzyja tworzeniu stabilnych emulsji.

Struktura surfaktantu, w szczególności budowa jego hydrofobowej oraz hydrofilowej części, wpływa bezpośrednio na typ tworzonego układu oraz jego stabilność (Tabela 3.) [1, 4]. Idealny emulgator powinien łączyć wysoką hydrofilowość głowy z silnym charakterem hydrofobowym ogona, co minimalizuje straty do faz objętościowych i sprzyja jego lokalizacji na granicy faz. Zwiększanie obu tych właściwości jest jednak ograniczone przez jednoczesny spadek rozpuszczalności oraz szybkości dyfuzji większych cząsteczek.

Tabela 3. Wpływ budowy surfaktantu na właściwości układu [1, 4].

Table 3. Influence of surfactant structure on system properties [1, 4].

wpływ budowy części hydrofobowej		wpływ budowy części hydrofilowej	
struktura części hydrofobowej	konsekwencje dla układu	struktura części hydrofilowej	konsekwencje dla układu
umiarkowanie długości, liniowy łańcuch alkilowy	stabilizacja emulsji O/W	-	-
dwa łańcuchy alkilowe	wzrost tendencji do tworzenia faz lamelarnych i struktur odwróconych	-	-
rozbudowana część hydrofobowa (duża objętość)	sprzyjanie powstawaniu mikroemulsji podwójnie ciągłych	-	-
silnie rozgałęziony łańcuch alkilowy	stabilizacja emulsji W/O, bariera steryczna	długi, silnie uwodniony łańcuch OE	stabilizacja emulsji O/W, bariera steryczna
wydłużanie łańcucha alkilowego	wzrost rozpuszczalności w fazie olejowej	zwiększanie części hydrofilowej	wzrost rozpuszczalności w fazie wodnej
nadmierna hydrofobowość	straty surfaktantu do fazy olejowej	nadmierna hydrofilowość	straty surfaktantu do fazy wodnej

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika (fazy olejowej) opiera się na dopasowaniu jego właściwości do charakteru zastosowanego emulgatora. W podejściu klasycznym wykorzystuje się koncepcję HLB, polegającą na dopasowaniu wartości HLB surfaktantu lub ich mieszaniny do wymaganej wartości HLB dla danej fazy olejowej. W przypadku mikroemulsji optymalne zakresy HLB często różnią się od tych typowych dla emulsji [49]. W układach typu W/O stabilizowanych niejonowymi surfaktantami, bez udziału kosurfaktantów oraz cieczy jonowych, najczęściej stosuje się mieszaniny surfaktantów typu *Tween/Span* w połączeniu z niepolarnymi rozpuszczalnikami, takimi jak cykloheksan [50] lub dekan [18, 51]. Dla wartości HLB zbliżonych do ok. 12 obserwuje się zmniejszanie obszaru występowania mikroemulsji, co związane jest z konkurencyjnym tworzeniem faz ciekłokrystalicznych [49]. Z tego względu szczególnie interesujące są układy umożliwiające efektywną solubilizację przy relatywnie niskich wartościach HLB [18].

Bardziej zaawansowane metody doboru rozpuszczalników i emulgatorów bazują na parametrach rozpuszczalności, takich jak parametr Hildebranda lub HSP [52].

Po przeprowadzeniu wstępnej selekcji należy uwzględnić czynniki praktyczne, takie jak toksyczność, lotność czy biokompatybilność, w zależności od docelowego zastosowania układu emulsyjnego.

3.2. PARAMETR KRYTYCZNEGO UPAKOWANIA (CPP)

Teoria struktury miceli została opracowana przez Israelachviliego, Mitchella i Ninhama [53, 54], a następnie rozwinięta przez Mitchella i Ninhama [55]. Pozwala ona przewidywać najbardziej prawdopodobne struktury samoorganizacji cząsteczek surfaktantów na podstawie analizy geometrycznej, zilustrowanej na Rysunku 6.

Zgodnie z tą koncepcją zależność między objętością hydrofobowego łańcucha V_H , jego maksymalną efektywną długością l_c oraz optymalną powierzchnią międzyfazową przypadającą na hydrofilową głowę a_0 opisuje tzw. krytyczny parametr upakowania:

$$CPP = \frac{V_H}{l_c \cdot a_0} \quad (2)$$

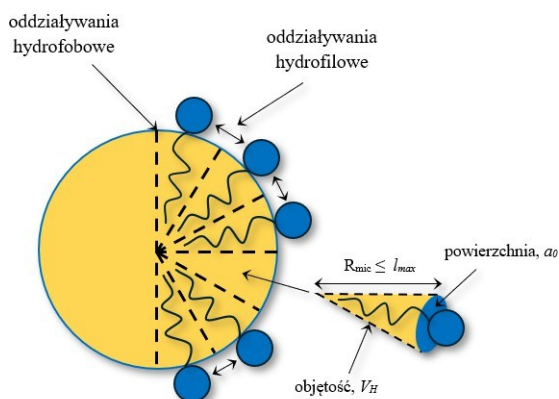
Według Tanforda [56] objętość hydrofobowego łańcucha można oszacować na podstawie zależności:

$$V = (27,4 + 26,9 \cdot n) \text{ \AA}^3 \quad (3)$$

gdzie n oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu. Dla łańcucha w pełni nasyconego spełniona jest zależność:

$$l_c \leq l_{max} \approx (1,54 + 1,256 \cdot n) \text{ \AA} \quad (4)$$

przy czym l_{max} odpowiada długości w pełni rozciągniętego łańcucha.



Rysunek 6. Parametr CPP. Schematyczne przedstawienie analizy geometrycznej umożliwiającej przewidywanie preferowanych kształtów agregatów [1].

Figure 6. CPP parameter. Schematic representation of a geometric analysis enabling prediction of preferred aggregate shapes [1].

W zależności od wartości parametru CPP można wyróżnić następujące typy struktur (**Rysunek 7**) [9]:

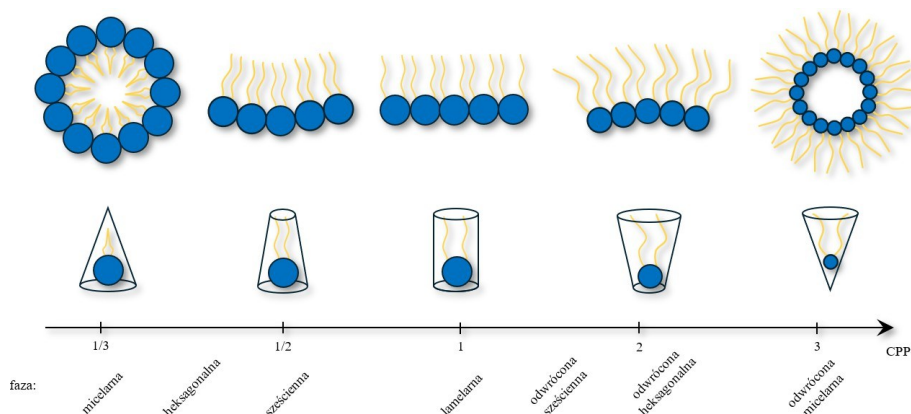
- $CPP \leq 1/3$ – micelle sferyczne,
- $1/3 < CPP \leq 1/2$ – micelle niesferyczne,
- $2/3 \leq CPP < 1$ – pęcherzyki (liposomy), fazy sześciennne,
- $CPP \approx 1$ – struktury lamelarne,
- $CPP > 1$ – fazy odwrócone.

Surfaktanty o niskich wartościach CPP (<1) sprzyjają tworzeniu emulsji typu O/W, natomiast dla wysokich wartości CPP (>1) preferowane są emulsje typu W/O. Należy jednak podkreślić, że przedstawione na Rysunku 7 struktury mają charakter graniczny – cząsteczki mogą przyjmować konfiguracje odpowiadające strukturom położonym po prawej stronie wartości krytycznej (na skutek chwilowego skrócenia efektywnej długości łańcucha), natomiast nie mogą tworzyć struktur odpowiadających wartościom niższym. Dla danej wartości CPP możliwe jest formowanie różnych faz o zbliżonej energii swobodnej, przy czym entropowo korzystniejsze są agregaty złożone z mniejszej liczby cząsteczek.

Model CPP ma jednak swoje ograniczenia [1]. Nie uwzględnia on m.in. oddziaływań między grupami hydrofilowymi, które mogą istotnie wpływać na strukturę agregatów – silne odpychanie sprzyja formowaniu struktur o mniejszym

CPP, natomiast oddziaływania przyciągające przesuwają równowagę w stronę większych wartości tego parametru. Istotne są również oddziaływania między agregatami, szczególnie przy wysokich stężeniach, które mogą powodować przesunięcie równowagi w kierunku struktur o większym CPP.

Pomimo tych ograniczeń koncepcja CPP pozostaje użytecznym narzędziem do przewidywania i opisu struktur powstających w wyniku samoorganizacji surfaktantów.



Rysunek 7. Wartości parametru CPP wraz z odpowiadającymi im geometrycznymi reprezentacjami cząsteczek surfaktantu oraz tworzonych przez nie struktur.

Figure 7. CPP parameter values together with corresponding geometric representations of surfactant molecules and the structures formed by them.

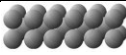
3.3. ZACHOWANIE FAZOWE

Układy amfifilowe można podzielić na jednofazowe oraz wielofazowe [1]. Do pierwszej grupy zalicza się fazy stałe, ciekłokrystaliczne oraz roztwory izotropowe. Fazy stałe charakteryzują się uporządkowaniem zarówno bliskiego, jak i dalekiego zasięgu, którego stopień zależy od ich struktury krystalicznej. Fazy ciekłokrystaliczne (mezofazy) wykazują uporządkowanie dalekiego zasięgu przy jednoczesnym zachowaniu częściowego nieuporządkowania lokalnego, natomiast roztwory izotropowe pozostają całkowicie nieuporządkowane.

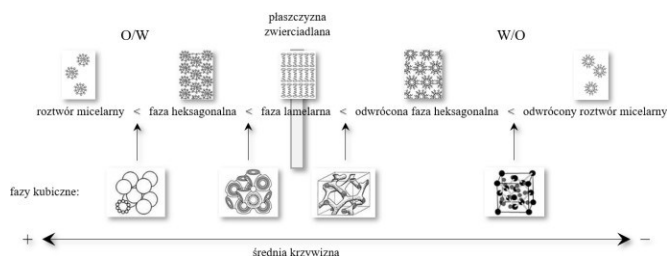
Dla układów jednofazowych charakterystyczny jest mechanizm solubilizacji [4], polegający na włączeniu cząsteczek substancji rozpuszczonej do struktur micelarnych, co prowadzi do powstania jednorodnego i termodynamicznie stabilnego układu. Z kolei proces emulgowania polega na rozproszeniu jednej fazy w drugiej, w wyniku czego powstają układy wielofazowe, które wykazują jedynie stabilność kinetyczną i z czasem ulegają rozdziałowi na odrębne fazy.

Wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze wodnym obserwuje się przejście od cząsteczek zdyspergowanych (unimerów) do struktur samoorganizujących się. Proces ten rozpoczyna się po osiągnięciu CMC, przy którym powstają micelle, najczęściej o kształcie sferycznym, pozostające w dynamicznej równowadze z cząsteczkami surfaktantu zaadsorbowanymi na granicy faz. W tym punkcie obserwuje się charakterystyczne załamanie krzywych przedstawiających zależność od stężenia wielu właściwości fizycznych opisujących zachowanie układów micelarnych [4]. Dalszy wzrost stężenia może prowadzić – w zależności od właściwości surfaktantu – do trzech scenariuszy [1]: (i) braku istotnych zmian strukturalnych w przypadku dobrej rozpuszczalności, (ii) wzrostu i wydłużania miceli, czemu towarzyszy wzrost lepkości oraz duże rozpraszanie światła, związane z fluktuacjami krytycznymi, (iii) rozdziału fazowego wynikającego z ograniczonej rozpuszczalności surfaktantu. Po przekroczeniu tzw. drugiego CMC³ układ może przechodzić w bardziej uporządkowane struktury [1], co umożliwia minimalizację niekorzystnych oddziaływań wynikających z wysokiego zagęszczenia cząsteczek. Najczęściej obserwuje się powstawanie faz ciekłokrystalicznych, których rodzaje przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Rodzaje faz ciekłokrystalicznych tworzących się w nasyconych roztworach micelarnych [1].
Table 4. Types of liquid crystalline phases formed in saturated micellar solutions [1].

faza ciekłokrystaliczna	struktura	
faza micelarna kubiczna	regularnie upakowane sferyczne micelle, bardzo wysoka lepkość	
faza heksagonalna	heksagonalnie upakowane cylindryczne micelle, duża lepkość	
faza lamelarna	naprzemiennie ułożone dwuwarstwy surfaktantu i warstwy wody, zwiększona lepkość	
faza podwójnie ciągła kubiczna	trójwymiarowa sieć tworzona przez agregaty surfaktantów	
fazy odwrócone	struktury o odwróconym układzie faz, na podstawie schematu Fontella [57]	

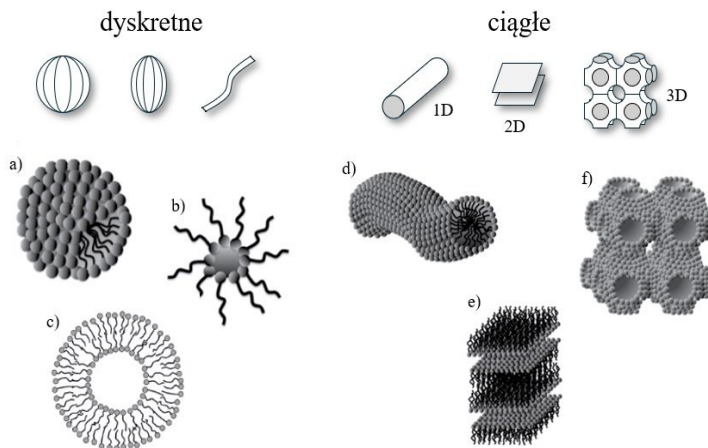
³ drugie CMC – stężenie, przy którym micelle zaczynają silnie ze sobą oddziaływać, co prowadzi do zmian ich kształtu i rozmiaru oraz do ich łączenia się w większe agregaty



Struktury powstające w wyniku samoorganizacji surfaktantów można podzielić na [1]:

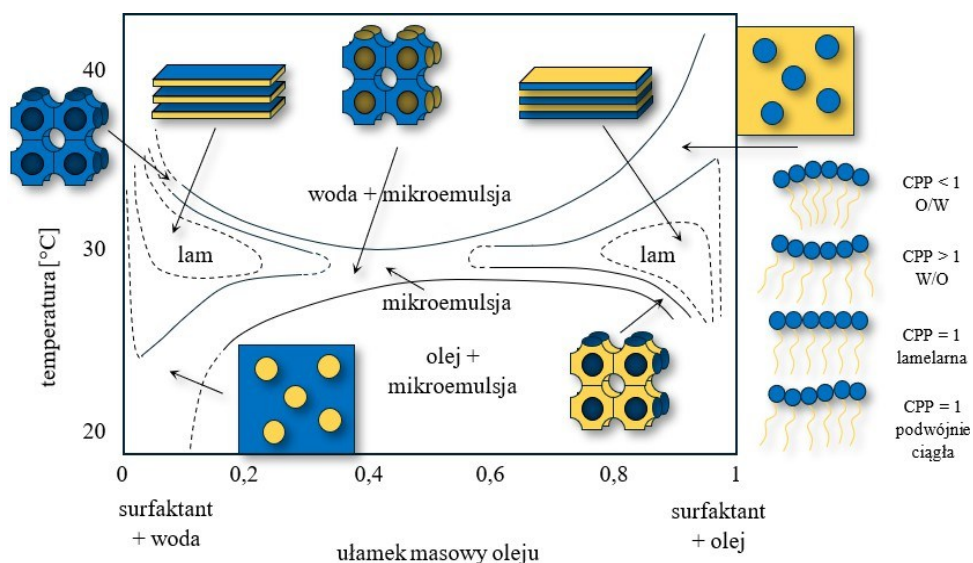
- agregaty ograniczone (dyskretne) – takie jak micelle normalne i odwrócone, mikroemulsje typu micelnego oraz niektóre micelarne fazy kubiczne normalne i odwrócone,
- agregaty nieograniczone (ciągłe) – obejmujące fazy heksagonalne (1D), lamelarne (2D) oraz kubiczne podwójnie ciągłe (3D).

Najważniejsze z tych struktur przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8. Struktury powstające w wyniku samoorganizacji surfaktantów: (a) micelle sferyczne, (b) micelle odwrócone, (c) pęcherzyki (liposomy), (d) micelle cylindryczne, (e) dwuwarstwy surfaktantów (lamelle), (f) struktura podwójnie ciągła [1].

Figure 8. Structures formed via surfactant self-assembly: (a) spherical micelles, (b) reverse micelles, (c) vesicles, (d) cylindrical micelles, (e) surfactant bilayers (lamellae), (f) bicontinuous structure [1].

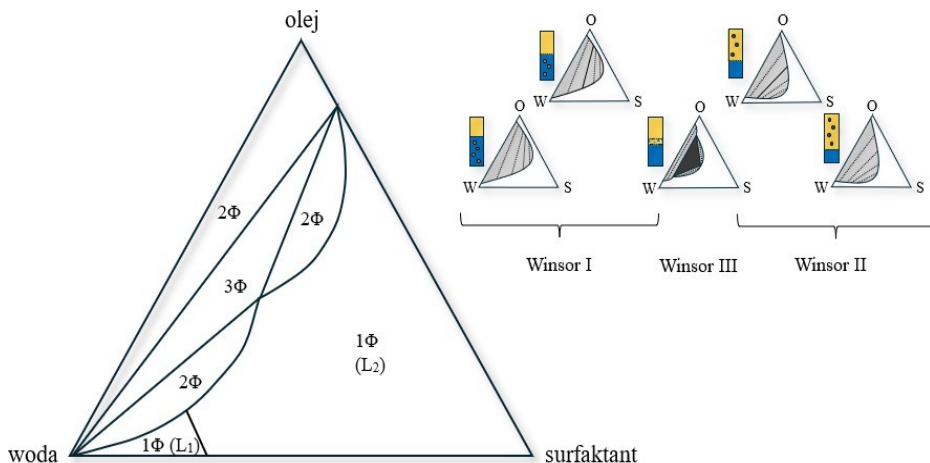


Rysunek 9. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury układów niejonowych w zależności od ich składu oraz temperatury [1, 58].

Figure 9. Schematic representation of the microstructure of nonionic systems as a function of their composition and temperature [1, 58].

Ewolucja mikrostruktury układów niejonowych wzdłuż tzw. kanału mikroemulsji, rozciągającego się od lewego dolnego do prawego górnego rogu diagramu przedstawionego na Rysunku 9 [58], obejmuje kolejno: wzrost i wydłużanie kropli, ich łączenie, powstawanie struktury podwójnie ciągłej, inwersję faz oraz ponowną dezintegrację do mniejszych agregatów. Na szczególną uwagę zasługuje bliskie sąsiedztwo struktur podwójnie ciągłych i fazy lamelarniej. W określonej temperaturze dla danego surfaktantu może występować jedynie część z wymienionych faz.

Obszary występowania poszczególnych faz oraz stany równowagi między nimi przedstawia się na diagramach fazowych. Na Rysunku 10 przedstawiono uproszczony diagram trójskładnikowy oraz charakterystyczne zachowanie fazowe układów stabilizowanych surfaktantami niejonowymi w zależności od stopnia powinowactwa cząsteczek amfifilowych do wody.



Rysunek 10. Uproszczony trójskładnikowy diagram fazowy przedstawiający liczbę faz (Φ) w poszczególnych obszarach. L_1 – normalna faza micelarna, L_2 – odwrócona faza micelarna; faza mikroemulsji występuje w sąsiedztwie obszaru trójfazowego (3Φ) [4]. Na mniejszym schemacie przedstawiono charakterystyczne zachowanie układów niejonowych surfaktantów w zależności od ich charakteru: po lewej stronie surfaktant o charakterze bardziej hydrofilowym (Winsor I), po prawej – lipofilowym (Winsor II), natomiast środkowy diagram odpowiada układowi zrównoważonemu (Winsor III) [1].

Figure 10. Simplified ternary phase diagram showing the number of phases (Φ) in individual regions. L_1 – normal micellar phase, L_2 – reverse micellar phase; the microemulsion phase occurs in the vicinity of the three-phase region (3Φ) [4]. The smaller diagram illustrates the characteristic behavior of nonionic surfactant systems depending on their nature: on the left, a more hydrophilic surfactant (Winsor I), on the right, a more lipophilic surfactant (Winsor II), while the central diagram corresponds to a balanced system (Winsor III) [1].

Wyznaczanie diagramów fazowych obejmuje zarówno etap jakościowy (identyfikacja powstających faz), jak i ilościowy (określenie granic ich stabilności na podstawie analizy układów o różnych składach). W układach wielofazowych rozdział faz może być prowadzony metodą wirowania, jednak bywa to utrudnione ze względu na wysoką lepkość oraz niewielkie różnice gęstości między fazami [1]. Alternatywnie stosuje się techniki strukturalne, takie jak SAXS [59] czy spektroskopia w podczerwieni (analiza zmian konformacyjnych) [60].

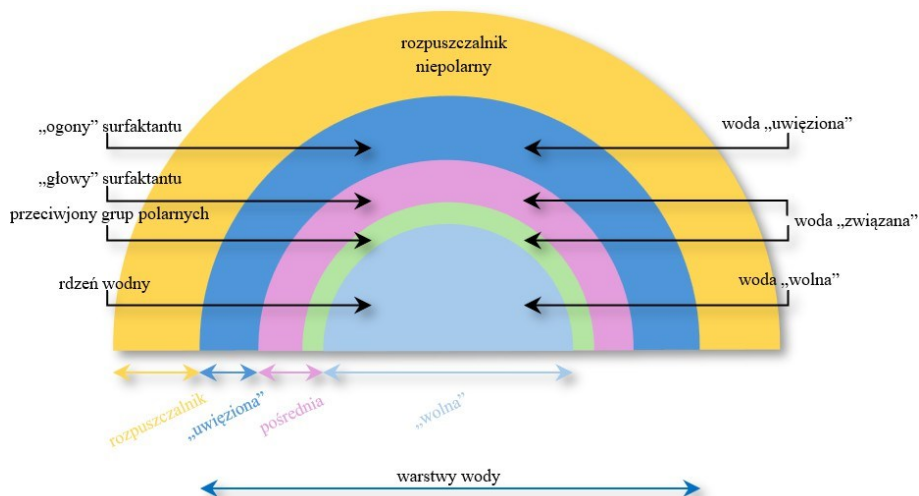
3.4. MICELE ODWRÓCONE

Micelle odwrócone tworzą dynamiczne agregaty, w których cząsteczki surfaktantu mogą z dużą szybkością wymieniać się z rozpuszczalnikiem; czas przebywania pojedynczej cząsteczki surfaktantu na powierzchni miceli wynosi ok. 10^{-7} s [61]. Pomimo wysokiej ruchliwości cząsteczek, granica faz miceli jest bardzo dobrze zdefiniowana i nieprzepuszczalna dla otaczających je rozpuszczalników organicznych [62].

Właściwości strukturalne miceli w dużej mierze zależą od stosunku molowego lub objętościowego fazy polarnej do surfaktantu, który – w przypadku gdy fazą polarną jest woda – określa się mianem stopnia uwodnienia miceli, definiowanym jako stosunek molowy wody do surfaktantu w mieszaninie ($W_0 = n_{\text{woda}}/n_{\text{surfaktant}}$) [63]. Standardowe rozmiary miceli odwróconych mieszczą się w zakresie od 5 do 100 Å [63]. Promień sferycznego agregatu można wyznaczyć m.in. na podstawie pomiarów rozpraszania światła lub badań samodyfuzji miceli [1].

Układy miceli odwróconych często nazywa się mikroemulsjami typu W/O, jednak granica między tymi pojęciami jest płynna [63]. Oba układy składają się z dwóch niemieszających się cieczy oraz surfaktantu tworzącego warstwę międzyfazową, są termodynamicznie stabilne i izotropowe. Kluczowa różnica dotyczy charakteru wody wewnątrz rdzenia: w mikroemulsjach występuje woda o właściwościach zbliżonych do wody "wolnej" (*bulk*), natomiast w micelach odwróconych woda "wolna" może być niemal nieobecna ("suche" micelle) lub silnie związana z grupami polarnymi surfaktantu ("spęczniałe" micelle). Wraz ze wzrostem stopnia uwodnienia rdzeń miceli powiększa się, a jego właściwości stają się bardziej zbliżone do wody "wolnej".

Struktura wodnego rdzenia miceli, określanego jako *water pool* (termin zaproponowany przez Mengera [64, 65] w 1973 r.), opisywana jest jako układ warstwowy. Klasyczny model wyróżnia dwa składniki [66]: powierzchniowy, czyli wodę "związaną", zlokalizowaną przy granicy faz, oraz rdzeniowy, czyli wodę "wolną". Bardziej zaawansowane modele wskazują na istnienie trzech typów cząsteczek wody [63]: "uwięzionych" w bezpośrednim sąsiedztwie główek surfaktantu, gdzie nie występują wiązania wodorowe między cząsteczkami wody, "związanych" poprzez wiązania wodorowe zarówno z główkami surfaktantu, jak i z innymi cząsteczkami wody, oraz "wolnych", o strukturze zbliżonej – choć nieidentycznej – do wody w stanie ciekłym. Liczba tych warstw jest bezpośrednio zależna od siły oddziaływań na granicy faz oraz odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru miceli i stopnia hydratacji. Schematyczna struktura wodnego rdzenia miceli odwróconej została przedstawiona na Rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat ilustrujący zależność między ogólną strukturą odwróconych miceli a wielowarstwową organizacją wody w ich wnętrzu [63].

Figure 11. Schematic illustrating the relationship between the overall structure of inverted micelles and the multilayer organization of water within their interior [63].

Micelle odwrócone, ze względu na elektrycznie obojętną warstwę zewnętrzną, nie wykazują odpychania kulombowskiego, co umożliwia częste zderzenia między nimi [61]. Wymiana zawartości zachodzi poprzez mechanizm zderzenie-fuzja-rozszczepienie [67]: w wyniku zderzenia dwóch miceli powstaje dimer z jednym wspólnym jądrem wodnym, który następnie ulega rozszczepieniu na dwa nowe agregaty z ponownie rozdzieloną zawartością [68]. W micelach odwróconych tworzonych przez jonowe surfaktanty obserwuje się zjawisko perkolacji elektrycznej, objawiającej się gwałtownym wzrostem przewodnictwa (nawet 1000-krotnym), związane z tworzeniem klastrów kropelek oraz migracją ładunków wewnątrz agregatów [69–71].

Właściwości i strukturę miceli odwróconych można badać na pomocą licznych metod doświadczalnych. Najczęściej stosowane techniki obejmują NMR [1, 51], TEM [51, 72], pomiary lepkości [51, 60], DLS [18, 51], a także SANS [73] i SAXS [59]. Do pełnego, jednoznacznego opisu badanego układu zazwyczaj konieczne jest zastosowanie kilku metod komplementarnych. Choć badania te wskazują na podobieństwa między układami jonowymi i niejonowymi [74], wciąż brakuje kompleksowych analiz dynamiki wody w niejonowych micelach odwróconych w zależności od ich rozmiaru oraz temperatury [75].

3.5. METODY BADAŃ MIKROSTRUKTURY

3.5.1. POMIAR LEPKOŚCI

Lepkość układów stabilizowanych przez surfaktanty stanowi istotny parametr wykorzystywany do charakterystyki struktury powstających agregatów. Lepkość jest często charakterystyczna dla określonej fazy [1], co może stanowić pomocną wskazówkę przy interpretacji wykresu fazowego. Jednocześnie lepkość faz może zmieniać się w szerokim zakresie w zależności od składu i zastosowanego surfaktantu, dlatego konieczne jest stosowanie dodatkowych eksperymentów potwierdzających obecność danej fazy.

W układach micelarnych o dużym nadmiarze fazy ciągłej lepkość jest zbliżona do lepkości rozpuszczalnika, a układy te wykazują zachowanie cieczy newtonowskich. Przejście do faz ciekłokrystalicznych powoduje wyraźny wzrost lepkości. Fazy kubiczne charakteryzują się bardzo wysoką lepkością oraz znaczną sztywnością, a ich przejrzysty, żelowy wygląd umożliwia stosunkowo prostą identyfikację. Fazy heksagonalne, choć mniej lepkie niż kubiczne, również wykazują wysokie wartości lepkości, znacznie przewyższające te obserwowane dla faz lamelarnych.

W Tabeli 5 zestawiono charakterystyczne zakresy lepkości dla poszczególnych faz [6].

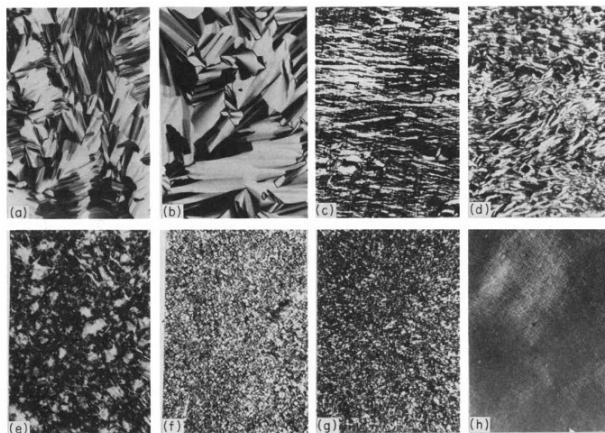
Tabela 5. Charakterystyczne zakresy lepkości układów surfaktantowych w zależności od rodzaju fazy [6].
Table 5. Characteristic viscosity ranges of surfactant systems depending on the type of phase [6].

rodzaj fazy	lepkość [mPa s]
roztwór micelarny (micele sferyczne)	0 – 1,000 (ciecz newtonowska)
faza heksagonalna (micele cylindryczne)	1,000 – 100,000 (ciecz reopektyczna/tiksotropowa)
faza lamelarna	1,000 – 50,000 (ciecz tiksotropowa)

3.5.2. MIKROSKOPIA POLARYZACYJNA

Fazy makroskopowo izotropowe, takie jak roztwory micelarne czy kubiczne ciekłe kryształy, są optycznie jednorodne i przejrzyste, natomiast anizotropowe fazy ciekłokrystaliczne rozpraszają światło, przez co wydają się w różnym stopniu mętne. Obserwacja próbek w świetle spolaryzowanym, przy użyciu skrzyżowanych polaryzatorów, pozwala na ich proste rozróżnienie: fazy izotropowe dają obraz ciemny, podczas gdy anizotropowe – jasny [1]. Poszczególne typy faz anizotropowych można identyfikować na podstawie charakterystycznych tekstur

widocznych w mikroskopie polaryzacyjnym [76]. Pozwala to m.in. odróżnić fazy heksagonalne od lamelarnych. Heksagonalne ciekłe kryształy posiadają strukturę wachlarzową i nieregularną, podczas gdy lamelarne ciekłe kryształy przypominają krzyże maltańskie lub smugi oleju [4]. Rysunek 12 przedstawia mikrofotografie anizotropowych liotropowych faz ciekłokrystalicznych w układach amfifilowych dwu- oraz trójskładnikowych.



Rysunek 12. Mikrofotografie anizotropowych liotropowych faz ciekłokrystalicznych w układach amfifilowych: (a) faza heksagonalna normalna E, (b) faza heksagonalna odwrócona F, (c) mezofaza C (pośrednia między L_1 a D, tzw. faza "kwadratowa" normalna), (d) mezofaza K (pośrednia między D a L_2 , tzw. faza "kwadratowa" odwrócona), (e) mezofaza R (pośrednia między E a D, faza "prostokątna" normalna), (f) faza lamelarna D (dwuwarstwowa), (g) faza lamelarna D_s (jednowarstwowa), (h) mezofaza B (pośrednia między L_1 a D, o zaburzonej strukturze warstwowej) [76].

Figure 12. Micrographs of anisotropic lyotropic liquid crystalline phases in amphiphilic systems: (a) normal hexagonal phase E, (b) inverted hexagonal phase F, (c) mesophase C (intermediate between L_1 and D, the so-called normal "square" phase), (d) mesophase K (intermediate between D and L_2 , the so-called inverted "square" phase), (e) mesophase R (intermediate between E and D, normal "rectangular" phase), (f) lamellar phase D (bilayer), (g) lamellar phase D_s (monolayer), (h) mesophase B (intermediate between L_1 and D, with a disordered layered structure) [76].

3.5.3. DYNAMICZNE ROZPRASZANIE ŚWIATŁA (DLS)

DLS jest techniką pomiarową opartą na analizie czasowych fluktuacji intensywności światła rozproszonego przez cząstki znajdujące się w zawiesinie [77]. W momencie, w którym wiązka laserowa przechodzi przez badaną próbkę, cząstki rozpraszają światło w różnych kierunkach, a intensywność tego rozproszenia ulega charakterystycznym zmianom w czasie.

Fluktuacje intensywności analizowane są za pomocą funkcji autokorelacji, która pozwala określić skalę czasową tych zmian. Na tej podstawie wyznaczany jest współczynnik dyfuzji cząstek, a następnie – w oparciu o równanie Stokesa-Einsteina – ich promień hydrodynamiczny [78]:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (5)$$

gdzie R_h – promień hydrodynamiczny cząstki, k – stała Boltzmanna, T – temperatura bezwzględna, η – lepkość ośrodka, D – współczynnik dyfuzji.

Technika DLS znajduje szerokie zastosowanie w charakterystyce układów koloidalnych, m.in. do określania rozkładu wielkości kropeł w emulsjach [79]. Monitorowanie zmian średniego rozmiaru cząstek w czasie umożliwia również ocenę stabilności układu [43].

W przypadku niektórych układów micelarnych wzrost zawartości wody prowadzi początkowo do zmniejszania rozmiarów agregatów [80], co wynika z niedopasowania rzeczywistej krzywizny kropli do krzywizny spontanicznej warstwy międzyfazowej. W takiej sytuacji układ dąży do minimalizacji energii poprzez redukcję powierzchni międzyfazowej, co prowadzi do kurczenia się kropli i osiągnięcia granicy solubilizacji. Dalsze zwiększanie zawartości wody może prowadzić do konkurujących efektów. Z jednej strony, zmiana właściwości warstwy międzyfazowej może umożliwiać dostosowanie jej krzywizny do wartości preferowanej, co sprzyja reorganizacji mikrostruktury oraz powstawaniu większych i bardziej złożonych agregatów, w tym struktur niesferycznych (typ II równowagi fazowej). Z drugiej strony, w przypadku przekroczenia zdolności solubilizacyjnej układu, nadmiar wody ulega wydzieleniu jako odrębna faza, co prowadzi do zmętnienia i przejścia w układ dwufazowy (typ I równowagi fazowej). Ostateczny przebieg zmian zależy od równowagi między krzywizną spontaniczną, elastycznością warstwy międzyfazowej oraz oddziaływaniem między agregatami. Rozważania termodynamiczne dotyczące tego mechanizmu przedstawiono w pracy [81].

3.5.4. SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA

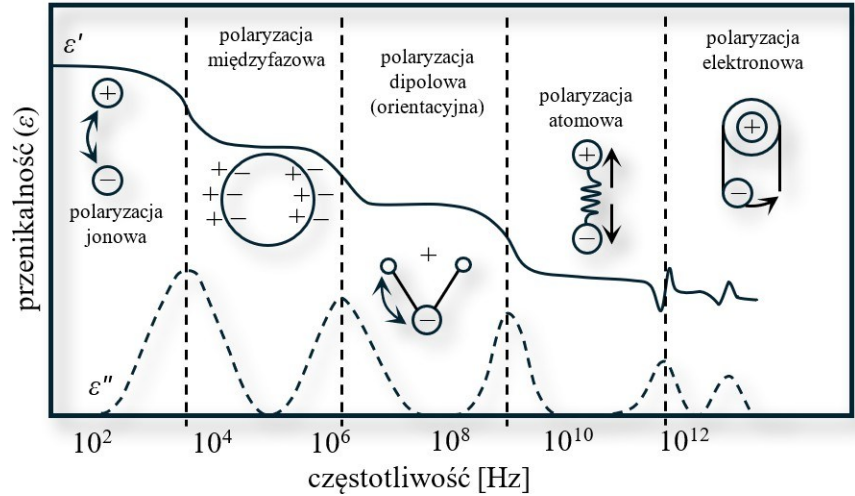
Spektroskopia dielektryczna jest metodą badawczą umożliwiającą analizę oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią w szerokim zakresie częstotliwości – od ok. 10^{-3} do nawet 10^{12} Hz [82]. Podstawy tej metody zostały sformułowane przez Debye'a w 1929 r. [83].

Odpowiedź materiału na działanie zewnętrznego pola elektrycznego opisuje zespolona przenikalność elektryczna $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, która odzwierciedla trzy główne mechanizmy [82]: (i) reorientację dipoli molekularnych, (ii) transport nośników ładunku (dyfuzja translacyjna elektronów, jonów lub dziur), (iii) polaryzację międzyfazową Maxwella-Wagnera-Sillarsa [84-86] w skali mezoskopowej oraz polaryzację elektrodową w skali makroskopowej. Każdy z tych procesów wykazuje specyficzne cechy [82].

Tabela 6. Rodzaje polaryzacji w materiałach dielektrycznych [82, 87, 88].

Table 6. Types of polarization in dielectric materials [82, 87, 88].

rodzaj polaryzacji	mechanizm	skala czasowa	zakres częstotliwości
elektronowa	przesunięcie chmury elektronowej względem jądra	10^{-12} s	10^{13} – 10^{16} Hz zakres światła widzialnego i nadfioletu
atomowa/ionowa	przesunięcie jonów lub deformacja wiązań chemicznych	wolniejsza od elektronowej	10^{10} – 10^{14} Hz światło podczerwone
orientacyjna	uporządkowanie trwałych dipoli w zewnętrznym polu elektrycznym	zależy od temperatury i lepkości	10^2 – 10^{11} Hz mikrofale
MWS	gromadzenie ładunku na wewnętrznych granicach faz	wolna	10^2 – 10^8 Hz; fale radiowe
elektrodowa i jonowa	gromadzenie ładunku na granicy próbka/elektroda	dosyć wolna, zależna od geometrii układu pomiarowego	$<10^3$ Hz



Rysunek 13. Mechanizmy polaryzacji dielektrycznej w funkcji częstotliwości pola elektrycznego [89].

Figure 13. Dielectric polarization mechanisms as a function of the electric field frequency [89].

Podstawowym mechanizmem odpowiedzi dielektryków na działanie zewnętrznego pola elektrycznego jest polaryzacja elektryczna. Polega ona na przesunięciu ładunków elektrycznych w obrębie atomów, cząsteczek lub faz materiału oraz reorientacji trwałych momentów dipolowych. Wszystkie rodzaje

polaryzacji prowadzą do powstania makroskopowego momentu dipolowego [87]. W zależności od natury tych procesów wyróżnia się kilka rodzajów polaryzacji zestawionych w Tabeli 6. Zakresy częstotliwości odpowiadające poszczególnym mechanizmom polaryzacji przedstawiono schematycznie na Rysunku 13.

W układach mikroemulsji obserwuje się szereg procesów relaksacyjnych, których charakter zależy od ich struktury oraz dynamiki (Tabela 7). Badania te, choć rzadziej wykonywane, pozwalają na wyciągnięcie ważnych wniosków na temat rodzaju tworzących się struktur. Relaksacje w zakresie niskich częstotliwości (kHz–MHz) przypisywane są zwykle polaryzacji międzyfazowej. W zakresie pośrednim (MHz–GHz) dominują zjawiska wynikające z obecności wody "związanej" oraz ruchów grup polarnych surfaktantów, natomiast przy wysokich częstotliwościach (ok. 20 GHz) widoczna jest charakterystyczna relaksacja wody "wolnej".

Tabela 7. Procesy relaksacyjne w wybranych układach – dane literaturowe.

Table 7. Relaxation processes in selected systems – literature data.

układ	zakres częstotliwości	przypisany proces
TX-100/ciecz jonowa/cykloheksan [90]	100 MHz	MWS
	1 GHz	-
	10 GHz	-
Igepal/woda/cykloheksan [91]	<10 GHz	woda "związana"
	1 MHz (LF)	woda "związana"
mikroemulsje W/O stabilizowane AOT [69]	60 MHz (HF)	ruch grupy głowy względem hydrofobowego ogona (polaryzacja surfaktantu)
	20 GHz (MW)	woda "wolna"
	0,1 MHz	MWS
materiały wilgotne (żywność) [92]	100 MHz	woda "związana"
	20 GHz	woda "wolna"
TX-100/toluen/woda [70]	700 kHz–25 MHz	MWS

Wraz ze wzrostem temperatury lub zawartości wody w układach mikroemulsji może wystąpić zjawisko perkolacji dielektrycznej, objawiające się gwałtownym wzrostem przewodnictwa i przenikalności dielektrycznej [69].

Zjawisko to opisuje się za pomocą dwóch modeli: statycznego oraz dynamicznego [71].

W modelu statycznym perkolacja polega na tworzeniu ciągłych struktur (kanałów) fazy wodnej i olejowej. Dzieje się tak jeśli ułamek objętościowy wody jest większy od pewnej wartości krytycznej ϕ_c . W pobliżu progu perkolacji przewodnictwo mierzone dla niskich częstotliwości podlega uniwersalnym prawom skalowania [71]:

$$\sigma \approx (\phi_c - \phi)^{-s}, \phi < \phi_c \quad (6)$$

$$\sigma \approx (\phi - \phi_c)^\mu, \phi > \phi_c \quad (7)$$

gdzie wartości wykładników krytycznych wynoszą odpowiednio $s = 0,7$ i $\mu = 1,9$.

W modelu dynamicznym zakłada się, że przewodnictwo wynika z przejściowego tworzenia klastrów oraz wymiany ładunku między micelami, bez konieczności powstawania ciągłej sieci. W tym przypadku suma wykładników krytycznych wynosi $\mu (=1,9) + s (=1,2) = 3,10$ [71].

3.5.5. NIELINIOWY EFEKT DIELEKTRYCZNY (NDE)

Jeszcze rzadziej niż konwencjonalne badania dielektryczne w emulsjach wykonywane są pomiary nieliniowego efektu dielektrycznego. Metoda ta okazuje się niezwykle czuła na mikroniejednorodność i dostarcza informacji często trudnych do uzyskania innymi technikami badawczymi.

Nieliniowy efekt dielektryczny opisuje zmianę przenikalności elektrycznej materiału pod wpływem silnego pola elektrycznego. Jego miarą jest inkrement NDE [93]:

$$\Delta\epsilon_{\text{NDE}} = \epsilon_E - \epsilon_{E \rightarrow 0} \quad (8)$$

gdzie ϵ_E – przenikalność dielektryczna badanego układu zmierzona w obecności silnego pola elektrycznego o natężeniu E , $\epsilon_{E \rightarrow 0}$ – przenikalność dielektryczna badanego układu zmierzona w obecności słabego pola elektrycznego ($E \rightarrow 0$). Wartość tej wielkości może być ujemna lub dodatnia (anomalny inkrement NDE), w zależności od charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych. W prostych cieczeniach dipolowych inkrement NDE powinien być ujemny i proporcjonalny do kwadratu natężenia pola elektrycznego [93]. Pojawienie się dodatniego inkrementu NDE może wynikać z różnych mechanizmów, których wspólną cechą jest zwiększenie się momentu dipolowego (cząsteczek, kompleksów, makroskopowych struktur) pod wpływem silnego pola elektrycznego. Zwykle rozważanych jest kilka mechanizmów:

- zmiany równowagi asocjacyjnej (przejście struktur cyklicznych w łańcuchowe) [94],
- zmiany konformacyjne cząsteczek [95],

- zjawiska krytyczne w cieczach i mieszaninach cieczy [96],
- przejścia fazowe typu izotropowego-mezofazowego w ciekłych kryształach [97].

W prostych cieczach dipolowych NDE ma wartość ujemną, rzędu 10^{-18} – 10^{-16} [98]. Dla wody efekt też jest ujemny i wynosi około 10^{-15} m²/V² [99], natomiast dla węglowodorów jest dodatni i osiąga wartości rzędu 10^{-20} m²/V² [100].

W układach micelarnych tworzonych przez surfaktanty jonowe, takich jak mieszanina AOT/izooktan/woda, obserwuje się bardzo duże efekty, sięgające nawet $5 \cdot 10^{-13}$ m²/V² [101]. Zaproponowany mechanizm zakłada migrację kationów sodu wewnątrz rdzenia miceli pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [101, 102]. Powstające w ten sposób makrodipole tłumaczą duży dodatni efekt NDE w mikroemulsjach typu W/O stabilizowanych przez jonowy surfaktant. W interpretacji zaobserwowanych efektów NDE rozważa się również udział migracji miceli w polu elektrycznym, prowadzącej do silnej polaryzacji elektrod, a tym samym do pozornego wzrostu efektu NDE [103].

W oparciu o badania NDE dosyć łatwo jest odróżnić fazy micelarne od ciekłokrystalicznych. NDE w materiałach ciekłokrystalicznych stanowi wyjątkowo czuły wskaźnik zmian orientacyjnego uporządkowania cząsteczek, szczególnie w pobliżu przejścia fazowego między fazą izotropową a nematyczną [102]. W fazie izotropowej, jeszcze przed pojawieniem się uporządkowania nematycznego, można obserwować symptomy tworzenia się nowej fazy w postaci fluktuacji prenematycznych, czyli lokalnego, chwilowego uporządkowania cząsteczek. Pomiar NDE stanowi zatem przydatne narzędzie do badania dynamiki oraz mechanizmu przejść fazowych w ciekłych kryształach [93, 104].

PODSUMOWANIE

Surfaktanty – jako związki amfifilowe – wykazują zdolność do adsorpcji na granicach faz i obniżania napięcia międzyfazowego. Ich właściwości fizykochemiczne i tendencja do stabilizowania określonego typu emulsji (O/W lub W/O) można przewidywać przy wykorzystaniu klasycznych koncepcji, takich jak współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) oraz parametr krytycznego upakowania (CPP). Parametry te pozwalają określić preferowaną krzywiznę warstwy międzyfazowej oraz przewidzieć rodzaj agregatów powstających w wyniku samoorganizacji cząsteczek surfaktantu.

W zależności od składu, temperatury oraz warunków przygotowania mieszaniny olej/woda/surfaktant mogą tworzyć się różne rodzaje dyspersji:

- makroemulsje i nanoemulsje – układy termodynamicznie niestabilne, różniące się przede wszystkim rozmiarem kropeł oraz stopniem stabilności kinetycznej,
- mikroemulsje – układy termodynamicznie stabilne, przezroczyste i wysoce dynamiczne.

Po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji (CMC) cząsteczki surfaktantu ulegają samoorganizacji, prowadzącej do powstawania różnorodnych agregatów. Wśród nich wyróżnia się agregaty ograniczone, takie jak micle normalne, liposomy i micle odwrócone, oraz struktury nieograniczone, do których należą fazy ciekłokrystaliczne – heksagonalne, lamelarne i kubiczne. Szczególną grupę stanowią micle odwrócone, dla których istotnym parametrem strukturalnym jest stopień uwodnienia miceli W_0 , determinujący wielkość agregatów oraz organizację cząsteczek wody wewnątrz ich rdzenia. W zależności od stopnia uwodnienia woda może występować w postaci związanej lub wykazywać właściwości zbliżone do wody "wolnej", co wpływa na dynamikę i właściwości całego układu.

Pełna charakterystyka tak złożonych struktur wymaga zastosowania komplementarnych metod badawczych:

- pomiary lepkości – dostarczają wstępnych informacji o rodzaju występujących faz oraz stopniu ich uporządkowania,
- mikroskopia polaryzacyjna – umożliwia identyfikację anizotropowych faz ciekłokrystalicznych na podstawie charakterystycznych struktur optycznych,
- dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) – pozwala wyznaczać promień hydrodynamiczny agregatów oraz monitorować zmiany ich rozmiaru i procesy destabilizacji układu,
- metody dielektryczne – spektroskopia dielektryczna umożliwia analizę procesów relaksacyjnych związanych z ruchem grup polarnych surfaktantów oraz dynamiką wody "wolnej" i "związanej", a także badanie zjawiska perkolacji. Z kolei pomiary nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE) stanowią wyjątkowo czułe narzędzie do wykrywania mikroniejednorodności, badania procesów samoorganizacji oraz obserwacji fluktuacji prenematycznych poprzedzających przejścia fazowe w ciekłych kryształach.

Zrozumienie zależności pomiędzy budową surfaktantów, zachowaniem fazowym oraz mikrostrukturą układów stanowi podstawę racjonalnego projektowania nowoczesnych układów koloidalnych o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych. Wiedza ta ma istotne znaczenie zarówno dla

badzeń podstawowych nad procesami samoorganizacji surfaktantów, jak i dla praktycznych zastosowań emulsji oraz mikroemulsji w chemii, farmacji, kosmetologii i inżynierii materiałowej.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną serdecznie podziękować Profesorowi Zbigniewowi Galewskiemu za życzliwość, cenne rady oraz wsparcie merytoryczne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B. *Surface Chemistry Of Surfactants And Polymers*. John Wiley & Sons, 2014.
- [2] Griffin, W. C. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1** (1949): 311.
- [3] Griffin, W. C. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **5** (1954): 249.
- [4] Rosen, M. J., Kunjappu, J. T. *Surfactants And Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.
- [5] Cheng, K. C., et al. *Heliyon* **6.5** (2020).
- [6] Fung, H. K., Wibowo, C., Ng, K. M. *Computer Aided Chemical Engineering* **23** (2007): 239–274.
- [7] Bancroft, W. D. *The Journal of Physical Chemistry* **17.6** (1913): 501.
- [8] Everett, D. H. *Pure and Applied Chemistry* **31.4** (1972): 577.
- [9] Tadros, T. F. *Emulsion Science and Technology* **1.1** (2009): 1.
- [10] Matsumoto, S., Kitayama, T., Koh, Y. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **34.9** (1985): 688.
- [11] Davies, J. T. *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. Proceedings of the International Congress of Surface Activity* **1** (1957).
- [12] Gupta, A., et al. *Soft Matter* **12.11** (2016): 2826.
- [13] Calvo, P., Vila-Jato, J. L., Alonso, M. J. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **85.5** (1996): 530.
- [14] Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **11.8** (1973): 503.
- [15] Sagitani, H. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **58.6** (1981): 738.
- [16] Nakajima, H., Tomomasa, S., Okabe, M. *Proceedings of the First World Emulsion Conference* **1** (1993).
- [17] Tadros, T., et al. *Advances in Colloid and Interface Science* **108** (2004): 303.
- [18] Porras, M., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **324.1–3** (2008): 181.
- [19] Winsor, P. A. *Transactions of the Faraday Society* **44** (1948): 376.
- [20] Tartaro, G., et al. *Nanomaterials* **10.9** (2020): 1657.
- [21] Schulman, J. H., Stoeckenius, W., Prince, L. M. *The Journal of Physical Chemistry* **63.10** (1959): 1677.
- [22] McClements, D. J. *Food Emulsions: Principles, Practices, And Techniques*. CRC Press, 2004.
- [23] Solans, C., et al. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10.3–4** (2005): 102.
- [24] Fryd, M. M., Mason, T. G. *Annual Review of Physical Chemistry* **63.1** (2012): 493.
- [25] Meleson, K., Graves, S., Mason, T. G. *Soft Materials* **2.2–3** (2004): 109.
- [26] Delmas, T., et al. *Langmuir* **27.5** (2011): 1683.
- [27] Wooster, T. J., Golding, M., Sanguansri, P. *Langmuir* **24.22** (2008): 12758.
- [28] Gothsch, T., et al. *Chemical Engineering & Technology* **34.3** (2011): 335.

- [29] Feng, J., et al. *Nature Physics* **10.8** (2014): 606.
- [30] Fryd, M. M., Mason, T. G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1.23** (2010): 3349.
- [31] Forgiarini, A., et al. *Langmuir* **17.7** (2001): 2076.
- [32] Davies, J. T. *Chemical Engineering Science* **42.7** (1987): 1671.
- [33] Anton, N., Vandamme, T. F. *International Journal of Pharmaceutics* **377.1-2** (2009): 142.
- [34] McClements, D. J., Rao, J. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **51.4** (2011): 285.
- [35] Solans, C., Solé, I. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **17.5** (2012): 246.
- [36] Izquierdo, P., et al. *Langmuir* **18.1** (2002): 26.
- [37] Roger, K., Cabane, B., Olsson, U. *Langmuir* **26.6** (2010): 3860.
- [38] Forgiarini, A., et al. *Trends in Colloid and Interface Science* **XIV** (2000): 36.
- [39] Forgiarini, A., et al. *Trends in Colloid and Interface Science* **XV** (2001): 184.
- [40] Ostertag, F., Weiss, J., McClements, D. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **388.1** (2012): 95.
- [41] Pey, C. M., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **288.1-3** (2006): 144.
- [42] Saberi, A. H., Fang, Y., McClements, D. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **411** (2013): 105.
- [43] Porras, M., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **249.1-3** (2004): 115.
- [44] Mason, T. G., et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18.41** (2006): R635.
- [45] Mewis, J., Wagner, N. J. *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2012.
- [46] Wang, Y., et al. *RSC Advances* **12.47** (2022): 30658.
- [47] Srivastava, A., et al. *Langmuir* **34.4** (2018): 1520.
- [48] Friberg, S., Mandell, L., Larsson, M. *Journal of Colloid and Interface Science* **29.1** (1969): 155.
- [49] Huibers, P. D. T., Shah, D. O. *Langmuir* **13.21** (1997): 5762.
- [50] Davies, R., Graham, D. E., Vincent, B. *Journal of Colloid and Interface Science* **116.1** (1987): 88.
- [51] Koneva, A. S., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **518** (2017): 273.
- [52] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. CRC Press, 2007.
- [53] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **72** (1976): 1525.
- [54] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* **470.2** (1977): 185.
- [55] Mitchell, D. J., Ninham, B. W. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **77.4** (1981): 601.
- [56] Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation Of Micelles And Biological Membranes*. 2nd ed. Wiley, 1980.
- [57] Fontell, K. *Colloid and Polymer Science* **268.3** (1990): 264.
- [58] Kabalnov, A., et al. *Colloid and Polymer Science* **274.4** (1996): 297.
- [59] Li, H., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **495** (2016): 221.
- [60] Hendrikse, R. L., et al. *The Journal of Physical Chemistry B* **127.20** (2023): 4676.
- [61] Fletcher, P. D., Howe, A. M., Robinson, B. H. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **83.4** (1987): 985.
- [62] Lindman, B., Stilbs, P., Moseley, M. E. *Journal of Colloid and Interface Science* **83.2** (1981): 569.

- [63] Arsene, M. L., et al. *Processes* **9.2** (2021): 345.
- [64] Menger, F. M., Donohue, J. A., Williams, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **95.1** (1973): 286.
- [65] Menger, F. M., Saito, G. *Journal of the American Chemical Society* **100.14** (1978): 4376.
- [66] Venables, D. S., Huang, K., Schmuttenmaer, C. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **105.38** (2001): 9132.
- [67] Gębicki, J. L. *Central European Journal of Chemistry* **2.2** (2004): 371.
- [68] Chhaya, U., Ingale, S. *The Open Biotechnology Journal* **10.1** (2016).
- [69] Lunev, I. V., et al. *International Journal of Molecular Sciences* **26.15** (2025): 7152.
- [70] Chen, K., Zhao, K. *Colloid and Polymer Science* **292.3** (2014): 557.
- [71] Ponton, A., Bose, T. K., Delbos, G. *The Journal of Chemical Physics* **94.10** (1991): 6879.
- [72] Ren, Y., et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **452** (2014): 95.
- [73] Chen, S. H. *Annual Review of Physical Chemistry* **37.1** (1986): 351.
- [74] Fenn, E. E., Wong, D. B., Fayer, M. D. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106.36** (2009): 15243.
- [75] van der Loop, T. H., et al. *The Journal of Chemical Physics* **137.4** (2012).
- [76] Ekwall, P. *Advances in Liquid Crystals* **1** (1975): 1.
- [77] Shi, X., Qi, D., Lin, C., Li, J. *APL Materials* **12.11** (2024): 110602.
- [78] Stetefeld, J., McKenna, S. A., Patel, T. R. *Biophysical Reviews* **8.4** (2016): 409.
- [79] Chaikov, L. L., et al. *Physics of Wave Phenomena* **27.2** (2019): 87.
- [80] Zhu, D. M., Feng, K. I., Schelly, Z. A. *The Journal of Physical Chemistry* **96.5** (1992): 2382.
- [81] Leung, R., Shah, D. O. *Journal of Colloid and Interface Science* **120.2** (1987): 330.
- [82] Kremer, F., Schönhal, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2002.
- [83] Debye, P. J. W. *Polare Molekeln*. Verlag von S. Hirzel, 1929.
- [84] Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol. I*. Cambridge University Press, 1954.
- [85] Wagner, K. W. *Archiv für Elektrotechnik* **2.9** (1914): 371.
- [86] Sillars, R. W. *Institution of Electrical Engineers-Proceedings of the Wireless Section* **12.35** (1937): 139.
- [87] Janik, J. M. *Fizyka Chemiczna*. PWN, 1989.
- [88] Smith, G., Duffy, A. P., Shen, J., Olliff, C. J. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **84.9** (1995): 1029.
- [89] Tehrani, F. D., O'Toole, M. D., Collins, D. J. *Lab on a Chip* **25.5** (2025): 837.
- [90] Lian, Y., Zhao, K. *New Journal of Chemistry* **42.4** (2018): 2605.
- [91] Zhang, J., Yan, Y., Liu, L., Zhang, W. *Optics Letters* **22.1** (2024): 013001.
- [92] Jiao, Y. *Evaluation Technologies for Food Quality* (2019): 595.
- [93] Rzoska, S. J., Drozd-Rzoska, A., Starzonek, S. *Nonlinear Dielectric Spectroscopy* (2018): 187.
- [94] Małecki, J., Balanicka, S., Nowak, J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **76** (1980): 42.
- [95] Nowak, J., Małecki, J. *Chemical Physics Letters* **116.1** (1985): 55.
- [96] Rzoska, S. J., Chrapeć, J., Ziolo, J. *International Journal of Thermophysics* **11.6** (1990): 1087.
- [97] Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S. J., Ziolo, J. *Physical Review E* **54.6** (1996): 6452.
- [98] Małycha, K., et al. *Proceedings of the 13th International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances (ISEMA)* (2021): 1.

- [99] Kołodziej, H. A., Jones, G. P., Davies, M. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **71** (1975): 269.
- [100] Chełkowski, A. *Fizyka Dielektryków*. PWN, 1979.
- [101] Małycha, K., Pocheć, M., Orzechowski, K. *Journal of Molecular Liquids* **291** (2019): 111344.
- [102] Małycha, K., et al. *Journal of Molecular Liquids* **330** (2021): 115335.
- [103] Małycha, K., Burakowski, A., Orzechowski, K., *J. Mol. Structure* **1318** (2024) 139370.
- [104] Małecki, J., Zioło, J. *Chemical Physics* **35.1–2** (1978): 187.
- [105] Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., Czupryński, K., *Phys. Rev. E* **61** (2000) 5355.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 maja 2026 r.