

ZJAWISKA MIĘDZYFAZOWE – 80 LAT BADAŃ. CZEŚĆ II - MAKROSKOPOWE I MIKROSKOPOWE WŁAŚCIWOŚCI GRANIC FAZ

INTERFACIAL PHENOMENA – 80 YEARS OF STUDIES. PART II. MACROSCOPIC AND MICROSCOPIC PROPERTIES OF INTERFACE

**Lucyna Hołysz*, Anna Zdziennicka,
Agnieszka Ewa Wiącek, Małgorzata Jurak,
Emil Chibowski, Bronisław Jańczuk**

*Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: lucyna.holysz@mail.umcs.pl

Abstract

Katedra Zjawisk Międzyfazowych – Rys historyczny

Wprowadzenie

1. Procesy wzbogacania
 - 1.1. Flotacja minerałów
 - 1.2. Separacja pianowa metali i związków powierzchniowo czynnych
2. Swobodna energia powierzchniowa
 - 2.1. Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych
 - 2.2. Wpływ modyfikacji powierzchni ciał stałych na ich właściwości i swobodną energię powierzchniową
3. Roztwory i układy zdyspergowane
 - 3.1. Wpływ pola magnetycznego na właściwości układów zdyspergowanych
 - 3.2. Stabilność układów zdyspergowanych – emulsje i suspensje
4. Układy biologiczne i biomateriały
5. Związki powierzchniowo czynne
6. Układy biomimetyczne

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Lucyna Hołysz jest absolwentką Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS w Lublinie. Tutaj uzyskała tytuł zawodowy magistra (1976), stopień doktora (1985), doktora habilitowanego (1998) oraz tytuł profesora (2009). W latach 2012–2019 pełniła funkcję kierownika Katedry Chemii Fizycznej, Wydziału Chemii UMCS. Zainteresowania naukowe: zjawiska międzyfazowe: procesy zwilżania, swobodna energia powierzchniowa ciał stałych i metody jej wyznaczania, modyfikacja powierzchni ciał stałych w aspekcie użytkowym, modelowe układy biomimetyczne, właściwości układów zdyspergowanych i ich stabilności, wpływ pola magnetycznego na właściwości wody, roztworów i układów zdyspergowanych.



<https://orcid.org/0000-0001-6479-0919>

Prof. dr hab. Anna Zdziennicka w roku 1988 ukończyła studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. UMCS. Stopień doktora uzyskała w 1996 roku, doktora habilitowanego w 2011 roku, a w 2017 roku tytuł profesora. Była kierownikiem Studiów Doktoranckich (2016–2023) oraz Międzynarodowych Studiów Doktoranckich na Wydziale Chemii (2018–2023), a od 2014 roku kieruje Zakładem Zjawisk Międzyfazowych przemianowanym w Katedrę. Jej badania dotyczą zjawisk międzyfazowych, tj. swobodna energia powierzchniowa i jej składowe, adsorpcja, objętościowe, powierzchniowe i zwilżające właściwości surfaktantów i biosurfaktantów oraz ich wieloskładnikowych mieszanin.



<https://orcid.org/0000-0002-7450-8507>

Dr hab. Agnieszka Ewa Wiącek, prof. UMCS (stopień dr 2000 r., dr hab. 2013 r., prof. uczelni 2018 r.). Autor/współautor blisko 100 prac naukowych/monografii i prawie 200 doniesień konferencyjnych. W 2022 r. w rankingu Elsevier wśród kilkunastu najczęściej cytowanych naukowców UMCS. Tematyka badawcza: zjawiska międzyfazowe, stabilność układów zdyspergowanych, proces zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, właściwości związków biologicznie czynnych i ich zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmacji i implantologii.



<https://orcid.org/0000-0002-7425-9694>

Dr hab. Małgorzata Jurak, prof. UMCS ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii UMCS w 2004 roku. Pracę doktorską obroniła w 2009 roku, a stopień doktora habilitowanego uzyskała w 2019 roku w dyscyplinie nauki chemiczne. Jej dorobek naukowy obejmuje blisko 80 publikacji i ponad 180 doniesień konferencyjnych. Zainteresowania naukowe skupiają się wokół układów biomimetycznych na różnych granicach faz. Badania są ukierunkowane na określenie oddziaływań międzycząsteczkowych, stabilności, zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej, a także struktury filmów jedno- i wieloskładnikowych w aspekcie ich zastosowań biomedycznych.



<https://orcid.org/0000-0002-5365-7677>

Prof. dr hab. Emil Chibowski w 1967 roku ukończył studia chemiczne na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. UMCS. W 1973 roku uzyskał stopień doktora, w 1981 roku doktora habilitowanego, a w 1989 roku tytuł profesora. Był wice-dyrektorem Instytutu Chemii (1987–2012) oraz kierownikiem Zakładu Chemii Fizycznej przemianowanej na Katedrę Chemii Fizycznej (1993–2012). Jego badania koncentrowały się na zagadnieniach dotyczących zjawisk międzyfazowych, tj. zjawiska elektrokinetyczne, flotacja minerałów, zwilżanie i kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, właściwości powierzchniowe warstewek związków biologicznie czynnych, wpływ pola elektromagnetycznego i magnetycznego na układy koloidalne i właściwości wody.



<https://orcid.org/0000-0003-4298-4696>

Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk ukończył studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. UMCS w 1967 roku. Stopień doktora uzyskał w 1973 roku, doktora habilitowanego w 1985 roku, a w 1991 roku tytuł profesora. W latach 1992–1994 oraz w roku 1996 przebywał na Uniwersytecie Extremadura w Badajoz (Hiszpania), w latach 2001–2014 był kierownikiem Zakładu Zjawisk Międzyfazowych. Jego badania koncentrowały się na zagadnieniach dotyczących zjawisk międzyfazowych, takich jak swobodna energia powierzchniowa, flotacja, adsorpcja, zwilżalność i adhezja w różnych układach obejmujących takie ciała stałe jak minerały, polimery, minerały ilaste, gleba oraz właściwości adsorpcyjne, agregacyjne i zwilżające surfaktantów i ich wieloskładnikowych mieszanin.



<https://orcid.org/0000-0002-8852-4495>

ABSTRACT

The paper describes the course of research on surface and interfacial phenomena as well as the obtained results, which were initiated by Professor Andrzej Waksmundzki in 1945 in the Department of Physical Chemistry and Electrochemistry organized by him at Maria Curie-Skłodowska University. It has been developed over the years and is still being developed today. The Research Group of Interfacial Phenomena and Flotation was established in the Department, which was at that time headed by doc. Jerzy Szczypa. Then, in 1997 the Department of Interfacial Phenomena was established and currently, because of the reorganization of UMCS it functions as the Department of Interfacial Phenomena at the Institute of Chemical Sciences. Initially, the Group Research was focused on the problems of mineral enrichment using the flotation and foam separation methods. This also involved the research on the wettability of various solids, their surface free energy and methods of its determination, both theoretically and experimentally by measuring contact angles. The research on the electric double layer and electrokinetic phenomena was also carried out. There were applied also gas chromatography and adsorption methods, as well as modern equipment for examining surface properties of solids and liquids. Over the years, the scope of research on these phenomena has expanded to include superhydrophobic surfaces, the use of plasma for solid surface modification, investigations on layers of biologically active substances on various substrates, and biopolymer films in terms of their biocompatibility and use in pharmacy and medicine. The stability of dispersed systems and emulsions, as well as the influence of external fields (electric and magnetic) on the stability of dispersed systems in terms of the scale deposition were studied. In parallel, extensive research was carried out on the adsorption, aggregation and wetting properties of different surfactants, sugar surfactants, biosurfactants, their multi-component mixtures and those with organic additives such as short-chain alcohols, which being developed. The details of the research and its published results can be found in the extensive bibliography attached to the paper.

Keywords: flotation, adsorption, electrokinetic phenomena, surfactants, wettability, surface free energy, suspensions, emulsions, electric and magnetic fields, stability of dispersed systems, biopolymers, biomineralization, superhydrophobic surfaces, biomimetic systems.

Słowa kluczowe: flotacja, adsorpcja, zjawiska elektrokinetyczne, surfaktanty, zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa, suspensje, emulsje, pole elektryczne i magnetyczne, stabilność układów zdyspergowanych, biopolimery, biomineralizacja, powierzchnie superhydrofobowe, układy biomimetyczne.

KATEDRA ZJAWISK MIĘDZYFAZOWYCH – RYS HISTORYCZNY

Zakład Zjawisk Międzyfazowych (od 2019 roku Katedra Zjawisk Międzyfazowych) powstał w 1997 r. Jego historia wiąże się nierozzerwalnie z historią Katedry Chemii Fizycznej, która została utworzona w Sekcji Chemii na Wydziale Przyrodniczym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w październiku 1945 roku. Katedrą Chemii Fizycznej i Elektrochemii przemianowaną w 1970 r. w Zakład Chemii Fizycznej przez 35 lat kierował profesor Andrzej Waksmundzki. Jego następcą był profesor Jarosław Ościk, który przechodząc na emeryturę w 1993 r. powierzył kierowanie Zakładem Chemii Fizycznej profesorowi Emilowi Chibowskiemu.

Działalność naukową pracownicy Katedry rozpoczęli od zagadnień związanych z elektrochemią, rozwijając równoległe zainteresowania chromatografią, adsorpcją i teorią roztworów. Jednocześnie rozwijały się badania dotyczące zjawisk międzyfazowych pod kątem wzbogacania rud i minerałów ze szczególnym uwzględnieniem flotacji.

Szeroki wachlarz badań prowadzonych w zespołach naukowych zainicjował powstanie nowych jednostek organizacyjnych. W 1997 roku Zakład Chemii Fizycznej został przekształcony w Katedrę Chemii Fizycznej, w skład której wchodziły trzy zakłady: Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Zakład Adsorpcji i Chromatografii Planarnej oraz Zakład Fizykochemii Powierzchni Ciała Stałego.

W latach 1997–2012 Katedrą Chemii Fizycznej jako jednostką dydaktyczną kierował prof. dr hab. Emil Chibowski, z roczną przerwą w roku akademickim 2000/2001, gdy funkcję Kierownika Katedry pełnił prof. dr hab. Bronisław Jańczuk. W latach 2013–2019 Katedrą kierowała prof. dr hab. Lucyna Hołysz.

Kierownikami Zakładu Zjawisk Międzyfazowych byli:

- Prof. dr hab. Wiesław Wójcik (1997–2001)
- Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk (2001–2014)
- Prof. dr hab. Anna Zdziennicka (2014–2019)

W październiku 2019 roku Zakład Zjawisk Międzyfazowych został przekształcony w samodzielną jednostkę pod nazwą Katedra Zjawisk Międzyfazowych. Kierownikiem Katedry od 2019 roku jest prof. dr hab. Anna Zdziennicka.

Pracownicy Katedry:

Prof. dr hab. Lucyna Hołysz

Dr hab. Małgorzata Jurak, prof. UMCS

Dr hab. Joanna Krawczyk

Dr hab. Aleksandra Szcześ, prof. UMCS

Dr hab. Katarzyna Szymczyk, prof. UMCS

Dr hab. Agnieszka Ewa Wiącek, prof. UMCS

Dr hab. Konrad Terpiłowski, prof. UMCS

Prof. dr hab. Anna Zdziennicka

Wolontariusze:

Prof. dr hab. Emil Chibowski

Prof. dr hab. Bronisław Jańczuk

WPROWADZENIE

Szereg różnych zjawisk fizycznych i chemicznych występuje na powierzchni kontaktujących się faz. Zjawiska fizykochemiczne są bardzo powszechne, a ich znaczenie jest interdyscyplinarne. Obejmują one takie dziedziny, jak: fizyka, chemia, biologia, farmacja, medycyna, nauki rolnicze i ekologia. Wiele procesów fizycznych, chemicznych i biochemicznych, np. rozpraszanie światła, adsorpcja, zwilżanie, efekt fotoelektryczny, heterogeniczna kataliza reakcji chemicznych oraz różne procesy w organizmach żywych zachodzą na granicy faz. Również w różnych gałęziach przemysłu (przemysł kosmetyczny, spożywczy, farmaceutyczny, wydobywczy) oraz zjawiskach występujących naturalnie w przyrodzie mają miejsce procesy przebiegające na granicach dwu lub czasem więcej faz.

Prace naukowe dotyczące fizykochemii zjawisk międzyfazowych zapoczątkowane w Zespole Flotacji Katedry Chemii Fizycznej i kontynuowane do chwili obecnej dotyczą szeregu różnorodnych zagadnień związanych z flotacją minerałów, zjawiskami elektrokinetycznymi, zwilżalnością i adhezją, swobodną energią powierzchniową, stabilnością układów zdyspergowanych i trwałością emulsji, wpływem zewnętrznego pola (elektrycznego i magnetycznego) na stabilność układów zdyspergowanych, właściwościami powierzchniowymi i objętościowymi wody oraz właściwościami adsorpcyjnymi i agregacyjnymi roztworów surfaktantów, biosurfaktantów i ich wieloskładnikowych mieszanin, strukturą i właściwościami warstewek lipidowych. Prowadzone są również badania, które dotyczą powierzchni superhydrofobowych, ich otrzymywania i charakterystyki.

1. PROCESY WZBOGACANIA

1.1. FLOTACJA MINERAŁÓW

Nurt badań dotyczących zjawisk międzyfazowych został zapoczątkowany w Zakładzie Chemii Fizycznej, którego kierownikiem był profesor Andrzej Waksmundzki, pod kątem wzbogacania rud i minerałów z wykorzystaniem tzw. „metod mokrych”. Pierwsze badania prowadzone przez Wójcika i Chibowskiego [1–3] w Zespole Flotacji, kierowanym przez ówczesnego docenta Jerzego Szczypę, koncentrowały się wokół problemów wzbogacania minerałów, szczególnie metodą flotacji i dotyczyły przede wszystkim wzbogacania rudy siarki wydobywanej w tym czasie metodą odkrywkową w okolicach Tarnobrzega, jak również węgla kamiennego i innych minerałów. Rezultatem badań nad wykorzystaniem cieczy apolarnych jako emulgatorów/kolektorów we flotacji minerałów hydrofobowych było opracowanie nowej metody wzbogacania siarki, tj. emulsyjnej flotacji siarki, która po próbach w skali technicznej i przemysłowej została wdrożona do praktyki przemysłowej [4]. Prowadzone były również badania o bardziej utylitarnym charakterze, których

celem było wykorzystanie wód złożowych do procesu flotacji siarki oraz możliwości zastosowania zamkniętego obiegu wody [5].

Równolegle Jańczuk prowadził badania wzbogacania minerałów metodą flotacji pianowej, ze szczególnym uwzględnieniem siarki [6–8]. Dotyczyły one mechanizmu mineralizacji pęcherzyków powietrza i obejmowały ich adhezję do powierzchni siarki, węgla i wapienia, zwilżalności minerałów, grubości trwałej otoczki olejowej na kuleczkach siarki i otoczki wodnej na pęcherzykach gazu oraz wynoszenia w otoczkach wodnych przez pęcherzyki powietrza drobnych ziaren skały płonnej (wapienia). Badania te wykazały ilościową zależność pomiędzy efektywnością flotacji rudy siarkowej a trwałością agregatów siarka-pęcherzyk powietrza. Jańczuk za pomocą specjalnie skonstruowanej aparatury mierzył siłę potrzebną do oderwania pęcherzyka powietrza od ziarna siarki i wykazał, że skład apolarnego kolektora jest ważny, ponieważ przy jego odpowiednim składzie obserwuje się synergetyczne działanie mieszaniny cieczy apolarnych (węglowodorów alifatycznych) na proces flotacji.

Z punktu widzenia praktyki flotacyjnej ważnym problemem było powiązanie swobodnej energii powierzchniowej minerałów z trwałością układu minerał-pęcherzyk powietrza-ciecz. Dało to możliwość przewidywania i określania efektywności tego procesu, dlatego Jańczuk [9–11] zajął się problem adhezji pęcherzyków powietrza do powierzchni minerałów w wodzie. Analizując wielkość sił działających na pęcherzyk powietrza kontaktowany z powierzchnią ciała stałego w cieczy, których stan równowagi opisuje równanie Frumkina, Kabanowa i Warka, wyprowadził zależność siły odrywania (pęcherzyka powietrza od powierzchni ciała stałego) od napięcia powierzchniowego wody, kąta zwilżania, wielkości płaszczyzny kontaktu i pęcherzyka powietrza. Z kolei wyrażając kąt zwilżania poprzez równanie Younga, Girifalco, Gooda i Fowkesa określił zależność siły odrywania od składowej dyspersyjnej i niedyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i wody oraz ciśnienia filmu wody pod pęcherzykiem powietrza. Wyprowadzone zależności zostały zweryfikowane eksperymentalnie dla siarki, grafitu, teflonu i kwarcu.

Kontynuując badania nad trwałością układu minerał-pęcherzyk powietrza i zwilżalnością różnego typu minerałów (marmur, celestyn, węgiel kamienny) w obecności niejonowych apolarnych i polarnych oraz jonowych substancji organicznych Jańczuk potwierdził słuszność wyprowadzonych równań oraz ich użyteczność do przewidywania procesu adhezji i zwilżania [12–14].

Chibowski [15–18] rozszerzył swoje badania o zagadnienia związane z podwójną warstwą elektryczną i zjawiskami elektrokinetycznymi, ponieważ powierzchnia ciała stałego zwykle posiada pewien ładunek elektryczny. Charakter podwójnej warstwy elektrycznej zależy od rodzaju powierzchni ciała stałego oraz właściwości i składu fazy ciekłej, dlatego też pomiary elektrochemiczne są często

stosowane do badań właściwości międzyfazowych układów mineralnych. Podjęto więc badania mające na celu określenie możliwości zastosowania pomiarów elektrokinetycznych do określenia zmian energetycznych granicy faz ciało stałe-woda pod wpływem cieczy organicznych naniesionych na powierzchnię ciała stałego. Dotyczyły one ciał stałych, których właściwości powierzchniowe sugerowały możliwość powiązania zmian potencjału dzeta i swobodnej energii powierzchniowej, a z drugiej strony miały znaczenie praktyczne jako minerały użyteczne [19, 20].

Badania te kontynuowała Hołysz [21–26], która podjęła również próby ilościowej weryfikacji zmian swobodnej energii powierzchniowej, pracy rozptywania i pracy adhezji wody ze zmianami flotowalności dla szeregu minerałów, co pozwoliło wyznaczyć termodynamiczny parametr zajścia procesu flotacji. Decydujące znaczenie dla efektywności tego procesu ma obniżenie oddziaływań minerału z wodą, czyli zhydrofobizowanie jego powierzchni przy użyciu kolektora, co powoduje obniżenie pracy adhezji wody. Efektywne działanie kolektora związane jest z drastyczną redukcją oddziaływań polarnych, już przy małym selektywnym pokryciu powierzchni minerału. Te badania składowych swobodnej energii powierzchniowej i jej zmian na skutek adsorpcji kolektorów pozwoliły określić liczbowo zmiany oddziaływań apolarnych i polarnych w układzie minerał-woda. W konsekwencji można było przewidzieć możliwość efektywnego zajścia procesu flotacji, który w istocie polega na zamianie granicy faz minerał-ciecz na granicę faz minerał-gaz i wynikającego stąd obniżenia pracy adhezji minerał-ciecz (woda) [27].

1.2. SEPARACJA PIANOWA METALI I ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Wyczerpywanie się bogatych złóż rud wielu metali i konieczność ługowania złóż ubogich nienadających się do przeróbki znanymi metodami otworzyło drogę do technologii hydrometalurgicznych, w których procesy rozdzielania i koncentrowania składników roztworów odgrywają podstawową rolę. Trudnością w wykorzystaniu roztworów przemysłowych i ścieków jest ich rozcieńczenie i z reguły duża objętość roztworu. Dla takich układów nabierają znaczenia fizykochemiczne metody rozdziału, takie jak ekstrakcja, wymiana jonowa, frakcjonowanie pianowe oraz flotacja jonów i osadów, czyli separacja pianowa. W 1968 roku badania separacji pianowej jonów zostały podjęte przez Jurkiewicza z inspiracji profesora Waksmundzkiego. Jurkiewicz [28–32] przeprowadził szereg badań dotyczących wpływu różnych czynników na efektywność separacji pianowej wielu metali i związków powierzchniowo czynnych w celu wyjaśnienia mechanizmu tego procesu. Badania te miały na celu powiązanie efektywności separacji ze zjawiskami fizykochemicznymi procesu tj. potencjałem międzyfazowym gaz-roztwór, napię-

ciem powierzchniowym roztworu, potencjałem elektrokinetycznym wodorotlenku, adsorpcją jonów nieorganicznych i kolektora na wodorotlenku, stałą dielektryczną ośrodka, hydratacją pęcherzyków gazu, rozpuszczalnością sublatów w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych oraz powiązanie efektywności separacji ze stopniem skompleksowania metalu przy rosnącym stężeniu ligandu, przebiegiem hydrolizy metalu i powinowactwem anionu do kolektora. Badania te oprócz aspektu poznawczego wskazały na możliwość optymalizacji i praktycznego wykorzystania separacji pianowej.

2. SWOBODNA ENERGIA POWIERZCHNIOWA

Na podstawie opublikowanych prac można stwierdzić, że od drugiej połowy XX-wieku nastąpił intensywny wzrost zainteresowania zjawiskami międzyfazowymi. Wpłynęło to na podjęcie w Katedrze i późniejszym Zakładzie Chemii Fizycznej badań dotyczących między innymi zwilżalności ciał stałych, ich swobodnej energii powierzchniowej i metod jej wyznaczania. Przeprowadzono szereg badań związanych z problemami teoretycznego opisu i eksperymentalnego wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i międzyfazowej ciało stałe-ciecz oraz wpływu modyfikacji powierzchni na jej zmiany. Pomimo, że swobodna energia powierzchniowa wynikająca z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych, odgrywa istotną rolę w wielu procesach, takich jak flotacyjne wzbogacanie minerałów, zwilżanie, mycie i czyszczenie, chemiczna ochrona roślin, klejenie oraz otrzymywanie powłok antykorozyjnych, zawiesin i emulsji farmaceutycznych, kosmetycznych i spożywczych nadal istnieje szereg problemów związanych z jej termodynamicznym opisem i eksperymentalnym wyznaczaniem. Od lat podejmowano liczne próby ilościowego opisu swobodnej energii powierzchniowej w różnych układach stosując różne koncepcje do wyrażania oddziaływań międzyfazowych oraz jej eksperymentalnego wyznaczania. Zazwyczaj metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej są metodami pośrednimi, zwykle opartymi na równaniu Younga i pomiarach kątów zwilżania, co jest bezpośrednio związane z łatwością przeprowadzania pomiarów oraz stosunkowo wysoką powtarzalnością i dokładnością uzyskiwanych wyników. Z drugiej strony istotne problemy występują przy wyznaczeniu swobodnej energii międzyfazowej ciało stałe-ciecz w funkcji swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i cieczy.

W literaturze można spotkać dwa podejścia do opisu oddziaływań międzyfazowych. Pierwsze oparte jest na założeniu, że swobodna energia powierzchniowa cieczy i ciała stałego, jest addytywna i wynika z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w zależności od ich natury [33, 34]. Drugie zakłada, że swobodna energia powierzchniowa jest niepodzielna a energia między-

fazowa jest funkcją całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kontaktujących się faz [35, 36].

Z tego względu zespół Jańczuka [37–39] podjął badania mające na celu ustalenie użyteczności poszczególnych podejść do swobodnej energii międzyfazowej w równaniu Younga, stosowanym do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej różnego rodzaju ciał stałych, poprzez pomiary kąta zwilżania w układzie ciało stałe-kropla cieczy-powietrze. Badania te w pierwszej kolejności wymagały weryfikacji wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych wartości składowych napięcia powierzchniowego cieczy stosowanych w tych badaniach. Wykazały one, że składowe napięcia powierzchniowego cieczy zależą w pewnym stopniu od układu użytego do ich wyznaczenia. Stwierdzono również, że niezależnie od rodzaju teoretycznego podejścia do swobodnej energii międzyfazowej ciało stałe-ciecz lub ciecz-ciecz otrzymuje się podobne wartości swobodnej energii powierzchniowej badanych ciał stałych, jeśli konsekwentnie zastosuje się wielkości napięcia powierzchniowego i jego składowych wyznaczone na podstawie tego samego modelu. W badaniach tych zastosowano ciała stałe, których swobodna energia powierzchniowa była w zakresie od 20 do 40 mJ/m² i w przeważającej części wynikała z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitz-van der Waalsa. Prowadzone badania zostały rozszerzone o zastosowanie istniejących podejść do swobodnej energii międzyfazowej do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych, których energia wynika nie tylko z apolarnych, ale także z polarnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Objęły one kwarc, szkło, chalkozyn, galenę, chalkopiryt, kaolinit, montmorylonit, krzemionkę oraz różnego rodzaju gleby i wykazały, że dla polarnych ciał stałych o wysokiej energii powierzchniowej, w przeciwieństwie do apolarnych, nie ma zgodności między wartościami tej energii uzyskanymi poprzez zastosowanie różnych podejść do swobodnej energii międzyfazowej [40–45]. W przypadku wykorzystania podejścia Neumana i wsp. [35, 36], z kątów zwilżania dla różnych cieczy nie otrzymano zbliżonych wartości swobodnej energii powierzchniowej polarnych ciał stałych, co prawdopodobnie wynikało z braku funkcyjnej zależności między parametrem oddziaływań międzycząsteczkowych a napięciem międzyfazowym ciało stałe-ciecz.

W dalszej kolejności zespół Jańczuka zajął się wiarygodnością i zakresem stosowalności podejścia van Ossa i wsp. [46, 47] do swobodnej energii międzyfazowej. Na podstawie tych badań stwierdzono, że model ten daje najwięcej interesujących informacji dotyczących swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych. Wykazano również, że zaproponowane przez van Ossa równanie jest bardzo czułe na wartości składowych i parametrów napięcia powierzchniowego modelowych cieczy stosowanych do pomiarów kąta zwilżania i dlatego wyznaczone na ich podstawie wartości składowych swobodnej energii powierz-

chniowej ciał stałych oraz międzyfazowej ciał stałe-ciecz powinny być traktowane z wielką ostrożnością. W rozważaniach należy zwrócić uwagę na: 1) stosunek parametrów napięcia powierzchniowego modelowych cieczy, 2) wartości składowej Lifshitz-van der Waalsa oraz parametrów elektrono-akceptorowego i elektrono-donorowego składowej kwasowo-zasadowej napięcia powierzchniowego cieczy stosowanych do pomiarów kąta zwilżania, 3) wybór odpowiedniej skali dla parametrów elektrono-akceptorowego i elektrono-donorowego dla wody lub innej cieczy odniesienia i 4) warunki pomiaru kąta zwilżania.

W toku dalszych badań równanie van Ossa i wsp. [46, 47] zastosowano do układów obejmujących minerały użyteczne poddawane flotacyjnemu wzbogacaniu. Ich celem było wyjaśnienie wpływu kolektorów typowych dla danych minerałów (chalkozyn, chalkopiryt, galena) na trwałość agregatów ziarno-pęcherzyk powietrza. Wykazały one między innymi, że film ksantogenianu etylu na powierzchni utlenionej galeny i chalkozynu zwiększa możliwość przyczepienia się do ich ziaren pęcherzyków powietrza [48]. Powodem tego jest zmniejszenie udziału polarnych oddziaływań międzycząsteczkowych do swobodnej energii powierzchniowej utlenionych powierzchni chalkozynu i galeny, jednakże nieutleniona postać ich powierzchni posiada lepsze warunki w obecności ksantogenianu etylu do utworzenia trwałego agregatu ziarno-pęcherzyk powietrza.

Badania dotyczące zwilżalności i wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych zostały rozszerzone przez Białopiotrowicza [49–51] do układów obejmujących filmy utworzone z substancji pochodzenia naturalnego mające duże znaczenie dla przemysłu spożywczego, w którym są używane jako osłonki wędlin, zabezpieczenie owoców i warzyw przed wysychaniem. Badania te oparte na pomiarach kąta zwilżania skoncentrowały się na filmach skrobiowych, skrobiowo-białkowych i ekstrudów skrobiowo-białkowych. Miały one na celu poznanie właściwości tych filmów i zbadanie wpływu stężenia roztworu, z którego dokonano adsorpcji na kąt zwilżania oraz wyznaczenie składowej Lifshitz-van der Waalsa i parametrów kwasowo-donorowego i kwasowo-akceptorowego utworzonego filmu adsorpcyjnego. Sprawdzono również funkcjonowanie teorii van Ossa-Gooda-Chaudhury'ego stosując układy trzech różnych cieczy do wyznaczania wspomnianych parametrów. Wyniki prowadzonych badań wykazały między innymi, że w przypadku filmów białkowych istnieje zależność kąta zwilżania od stężenia roztworów, przy których osiąga się mniej niż monomolekularne pokrycie powierzchni oraz że filmy skrobiowe mają strukturę globularną utworzoną przez niecałkowicie roztworzone granule skrobiowe. Wykazały one także, że dla badanych filmów skrobiowych istnieje liniowa zależność między kątem zwilżania, składową Lifshitz-van der Waalsa i parametrami elektrono-akceptorowymi i elektrono-donorowymi a zawartością skrobi w żelu oraz że dla filmów skrobiowych i białkowych układy trzech cieczy obejmujące wodę dawały wyniki składowej Lifshitz-van der

Waalsa i parametrów kwasowo-zasadowych różne od tych otrzymanych z układów nie zawierających wody.

2.1. WYZNACZANIE SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ CIAŁ STAŁYCH

Badania wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej przyczyniły się do opracowania szeregu metod jej wyznaczenia dla różnych ciał stałych, zarówno na płaskiej powierzchni, jak i w postaci proszku. Pierwszą próbę podjął w latach 70-tych XX wieku Chibowski [52, 53], który powiązał efekty elektrokinetyczne, a szczególnie potencjał elektrokinetyczny ze zmianami swobodnej energii międzyfazowej (powierzchniowej). Eksperymentalne zależności potencjału dzeta w funkcji objętości cieczy apolarnej (*n*-heptan) i polarnej (*n*-heksanol) wykorzystano do wyznaczenia ciśnienia filmu π adsorbentu z następującego równania:

$$\pi = \frac{RT}{V_o A} \int_{\zeta_o}^{\zeta} v d(\ln \zeta) \quad (1)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura, V_o – objętość molowa adsorbentu, A – powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbentu, v – objętość filmu, ζ_o – potencjał dzeta czystej próbki, ζ – potencjał dzeta próbki pokrytej filmem adsorbentu.

Przebiegi występujące na krzywych obrazujących wyznaczone wartości ciśnienia filmu w funkcji liczby statystycznych monowarstw adsorbentu przypisano zmianom swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego równej pracy odpowiedniego procesu zwilżania. Chibowski i Hołysz [22, 23, 25, 54–56] przeprowadzili szereg badań wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i jej składowych, m. in. w powiązaniu z flotowalnością minerału i jego potencjałem elektrokinetycznym w roztworze.

Profesor Jan Leja z Uniwersytetu Kolumbii Brytyjskiej w Vancouver będąc członkiem Advisory Board Journal of Colloid Interface Science w 1981 roku napisał „Modyfikacja równania Gibbsa polegająca na zastąpieniu parametru $d \ln p$ przez odpowiednik potencjału dzeta wydaje się być niezwykle trafną, a ogromną zaletą jest umożliwienie badań tych systemów koloidalnych, gdzie inne parametry powierzchniowe są trudne do wyznaczenia lub całkowicie niemierzalne”. Podejście to zostało także opisane w książce Prof. Roberta J. Huntera, „Zeta Potential in Colloid Science” Academic Press, 1981, str. 252–54.

Biliński i Wójcik [57, 58] zaproponowali wykorzystanie danych adsorpcyjnych uzyskanych metodą chromatografii gazowej do eksperymentalnego wyznaczenia ciśnienia filmu wybranych adsorbatów w oparciu o równanie izotermi adsorpcji Gibbsa:

$$\pi = RT \int_0^p a d(\ln p) \quad (2)$$

gdzie: a – ilość zaadsorbowanego adsorbentu (mol/m^2), p – ciśnienie równowagowe adsorbentu.

Stanowiło to podstawę do obliczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej. Badania te pozwoliły na skorelowanie zmian swobodnej energii powierzchniowej minerałów w wyniku adsorpcji kolektorów i połączenie z ich flotowalnością [58–60] oraz wpływu modyfikacji powierzchni na właściwości powierzchniowe szkieł o kontrolowanej porowatości – materiałów o dużym znaczeniu jako nośniki i adsorbenty [61–64].

Jak już wspomniano, do wyznaczania składowych swobodnej energii powierzchniowej wykorzystuje się metodę opartą na pomiarze kątów zwilżania cieczy i równaniu Younga. Do stosowania tej metody konieczne jest otrzymanie płaskiej powierzchni badanego minerału czy innego ciała stałego, co jest często niemożliwe (np. gleby), dlatego pomiary kątów zwilżania cieczy przeprowadza się na pastylkach wykonanych ze sprasowanych proszków. Pomimo stosowania wysokich ciśnień pastylki nadal są porowate i kropelki cieczy częściowo w nie wsiąkają, co wpływa na zmierzone wartości kąta zwilżania. Problemy związane z pomiarami kątów zwilżania na pastylkach przyczyniły się do teoretycznego i eksperymentalnego opracowania przez Chibowskiego i Hołysz nowej metody wyznaczania składowych swobodnej energii powierzchniowej sproszkowanych ciał stałych poprzez pomiary szybkości penetracji cieczy próbnych w cienką warstwę sproszkowanego ciała stałego osadzonego na podłożu (metoda „thin layer wicking” – TLW) [65–67] lub w porowate wypełnienie wąskiej, szklanej rurki (metoda “thin column wicking” – TCW) [68], w oparciu o zmodyfikowane równanie Washburna:

$$x^2 = \frac{R t}{2\eta} \Delta G \quad (3)$$

gdzie: x – odległość przemieszczenia się cieczy w czasie t , R – efektywny promień kapilar międzyziarnowych, które powstają w porowatej warstwie lub kolumie sproszkowanego ciała stałego, η – lepkość cieczy, ΔG – zmiana swobodnej energii (entalpii) towarzyszącej zastąpieniu jednostkowej powierzchni granicy faz ciało stałe-gaz, granicą faz ciało stałe-ciecz, w czasie przemieszczania się cieczy (zwilżania) w porowatej warstwie.

Hołysz [68, 69] przeprowadziła eksperymentalną weryfikację zaproponowanych teoretycznych modeli penetracji cieczy o różnej polarności w zależności od grubości porowatej warstwy żelu krzemionkowego i rodzaju podłoża, na którym znajdował się adsorbent. Metodę TLW zaadoptowano do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej włókien naturalnych i sztucznych, gdzie porowatą warstwę proszku zastąpiono paskiem materiału z badanego włókna, co pozwoliło lepiej określić zwilżalność, mechanizm i trwałość barwienia włókna leacrylowego podczas adsorpcji zasadowego barwnika [70]. Tę metodę wykorzystano również do określenia zmian zwilżalności skały osadowej opoki (używanej w budownictwie na Wyżynie Lubelskiej), po jej hydrofobizacji w wyniku adsorpcji surfaktantu lub impregnacji za pomocą PMMA (polimetakrylan metylu) [71] oraz do porównania wła-

ściwości powierzchniowych hydroksyapatytu: syntetycznego i naturalnego pochodzącego z kości świń [72].

O zainteresowaniu wykorzystania metody TLW do wyznaczania składowych i swobodnej energii sproszkowanych ciał stałych świadczą liczne cytowania publikacji [65] (187 cytowań) i pracy [67] (96 cytowań) (dane z 04.06.2024) oraz artykuły naukowe innych autorów [73–77].

W 2002 roku Chibowski [78, 79] zainteresował się problemem interpretacji histerezy kąta zwilżania. W efekcie zaproponował nowe teoretyczne podejście i równanie do wyznaczania całkowitej swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego na podstawie wstępującego i cofającego kąta zwilżania cieczy (histerezy kąta zwilżania) oraz napięcia powierzchniowego cieczy:

$$\gamma_S = \frac{\gamma_L(1+\cos\theta_a)^2}{2+\cos\theta_r+\cos\theta_a} \quad (4)$$

gdzie: γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego, θ_a – wstępujący kąt zwilżania, θ_r – cofający kąt zwilżania, γ_L – swobodna energia powierzchniowa (napięcie powierzchniowe cieczy).

Zjawisko histerezy kąta zwilżania było przypisywane wyłącznie nierównościom powierzchni lub jej energetycznej (chemicznej) niejednorodności, natomiast Chibowski [80] uwzględnił obecność filmu cieczy wokół kropelki po zmniejszeniu jej objętości. W celu weryfikacji użyteczności podejścia opartego na histerezie kąta zwilżania (ang. Contact Angle Hysteresis – CAH) przeprowadzono wiele pomiarów wstępujących i cofających kątów zwilżania cieczy apolarnych i polarnych metodą osadzonej kropli oraz nachylonej płytki w celu wyznaczania całkowitej swobodnej energii powierzchniowej różnych ciał stałych (szkło, mika, różnego rodzaju polimery, siarka krystalizowana przy różnych powierzchniach, warstewki superhydrofobowe, warstewki DPPC na wybranych podłożach) [81–85]. Dla potwierdzenia poprawności uzyskanych wartości swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych wyznaczono również składowe i całkowitą swobodną energię powierzchniową wykorzystując inne modele do opisu oddziaływań międzyfazowych, tj. podejście Owensa i Wendta [86] oraz podejście kwasowo-zasadowe van Ossa i innych [46, 87]. Takie badania przeprowadzono m. in. dla powierzchni metalicznych i emalii, szkła i polimetakrylanu metylu (PMMA) [88], warstewek lipidów błonowych naniesionych na różne podłoża [81, 89–91], polimerów modyfikowanych plazmą niskotemperaturową [85].

Na podstawie tych badań stwierdzono, że wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej obliczone z różnych podejść do opisu oddziaływań międzyfazowych są zbliżone, niemniej jednak wartości tej energii są pozorne (z ang. *apparent*), ponieważ zależą od rodzaju cieczy stosowanych do jej wyznaczenia. Mimo tego, wartości swobodnej energii powierzchniowej, a szczególnie jej zmiany, dostarczają ważnych informacji o stanie energetycznym oryginalnych powierzchni ciała stałego oraz modyfi-

kowanych w różny sposób.

2.2. WPŁYW MODYFIKACJI POWIERZCHI CIAŁ STAŁYCH NA ICH WŁAŚCIWOŚCI I SWOBODNĄ ENERGIĘ POWIERZCHNIOWĄ

Po badaniach naturalnych powierzchni, na których kąt zwilżania wody wynosi powyżej 150° , tzw. powierzchnie superhydrofobowe, rozwinęły się intensywne prace w celu otrzymania analogicznych powierzchni syntetycznych, które ze względu na swoje właściwości mogłyby być szeroko wykorzystane, np. jako samooczyszczające się elementy aparatów używanych w laboratoriach, zabezpieczenia przed oblodzeniem i przyleganiem śniegu (okna, przednie szyby samolotów i samochodów). Otrzymywane obecnie powierzchnie superhydrofobowe nie są doskonałe i wykazują wady, dlatego prowadzone są badania nad optymalizacją ich wytwarzania. Istnieje szereg metod ich preparacji, m. in. metodą chemicznej modyfikacji powierzchni. Chibowski i wsp. w 2006 roku [82] podjęli próby opracowania efektywnej metodyki otrzymywania warstewek superhydrofobowych. Wykazano, że takie powierzchnie można otrzymać na przykład przez naniesienie warstewki kleju PMMA (roztwór PMMA w chloroformie) z cząstkami polipropylenu na płytce szklanej. Na warstewce PMMA-cząstki PP o szorstkości nano- i mikrometrów wstępujący kąt zwilżania wody wynosi ponad 140° , a jej swobodna energia powierzchniowa tylko ok. 5 mJ/m^2 . Dla porównania powierzchnia hydrofobowego teflonu posiada energię około $18\text{--}20 \text{ mJ/m}^2$. Stwierdzono, że istotny wzrost hydrofobowości teflonu można uzyskać przez wzrost jego szorstkości, w tym przypadku przez obróbkę papierem ściernym o różnej jego granulacji. W ten sposób uzyskano powierzchnię, na której wstępujący kąt zwilżania wody wynosi 135° . Swobodna energia takiej powierzchni obliczona z histerezy kąta zwilżania wynosi 10 mJ/m^2 , a więc jest prawie dwukrotnie mniejsza niż gładkiej powierzchni PTFE [92].

W dobie rozwoju technologii, zarówno w inżynierii materiałowej jak i w biomedycynie, często wymagane jest polepszenie właściwości użytkowych materiałów. Dynamiczny rozwój metod i technik badania powierzchni ciał stałych wpłynął na technologię ich produkcji, a przede wszystkim na modyfikację powierzchni poprzez formowanie jej struktury i zmianę właściwości warstw wierzchnich. W ten sposób bez zmiany charakteru fazy objętościowej można otrzymać nowe właściwości użytkowe produktu.

Szkło jest materiałem, który przed trafieniem do użytkownika już w hucie i po jej opuszczeniu przechodzi wiele etapów pośrednich. Celem ich jest nadanie wyrobom szklanym określonych cech, ściśle dostosowanych do roli jakie będą pełnić. Przeprowadzane modyfikacje mają na celu podniesienie jakości szkła, zwiększenie jego wytrzymałości mechanicznej, a także poprawę właściwości optycznych i powierzchniowych, głównie poprzez wytworzenie i/lub naniesienie

powłok funkcyjnych na jego powierzchnię. W latach 2012–2016 Hołysz w ramach współpracy z firmą D.A. Glass w Rzeszowie i doktorantem [93] prowadziła kompleksowe badania właściwości szkła płaskiego typu float modyfikowanego komercyjnie oraz w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych. Celem ich było określenie zmian parametrów związanych z przepuszczalnością światła (właściwości optyczne), topografią, zwilżalnością i zmianami energetycznymi powierzchni (właściwości powierzchniowe). Badania obejmowały różnego rodzaju szkła: zwykłe i niskożelazowe, modyfikowane powierzchniowo: antyrefleksyjne, dyfuzyjne rozpraszające i z powłokami hydrofobowymi. W przypadku szkieł niskożelazowych typu float, wykorzystywanych jako elementy w panelach solarnych podjęto próby zabezpieczenia antyrefleksyjnej powierzchni tego szkła przez wytworzenie warstwy amorficznej krzemionki, powłoki hydrofobowej z politetrafluoroetylenem (PTFE) oraz powłoki kompozytowej organicznie-nieorganicznej z SiO_2 i PTFE o właściwościach „samoczyszczących”. Należy podkreślić aplikacyjny charakter badań różnego rodzaju szkła umożliwiający między innymi odpowiednie jego dobranie pod kątem pokrycia obiektów szklarniowych do konkretnych upraw oraz lokalizacji geograficznej.

Od lat 60-tych XX wieku obserwuje się gwałtowne zwiększenie produkcji i zużycie polimerów ze względu na właściwości (ciężar właściwy, odporność na działanie czynników chemicznych, łatwość obróbki, niska cena) lub masową produkcję elementów o różnym kształcie. Mimo, że materiały polimerowe charakteryzują się wieloma użytecznymi właściwościami powierzchniowymi, to jednak zdarza się, że nie posiadają odpowiednich powierzchni niezbędnych do określonego zastosowania technologicznego. W związku z tym konieczna jest obróbka i modyfikacja ich powierzchni w celu zmiany właściwości hydrofilowo-hydrofobowych, biokompatybilności, twardości, szorstkości, przewodności i innych parametrów. Hołysz i wsp. [85, 94] przeprowadzili badania dotyczące wykorzystania plazmy niskotemperaturowej generowanej w różnych gazach i w różnym czasie do modyfikacji wybranych polimerów o różnych właściwościach powierzchniowych w celu poprawy ich właściwości użytkowych i technologicznych (zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa, adhezja). Traktowanie powierzchni polimerowych różnego rodzaju plazmami prowadzi do wzrostu polarności, a przez to do lepszej zwilżalności powierzchni i poprawy adhezji. W konsekwencji umożliwia to tworzenie trwalszych połączeń z innymi polimerami lub metalami. Mając na uwadze aspekt praktyczny, można wnioskować, że dla większości badanych polimerów do uzyskania zadowalającej adhezji wystarczy ich modyfikacja plazmą w czasie 30 lub 60 s.

Kontynuując badania nad wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej Terpiłowski [95] zaproponował jej użycie do modyfikacji szkła w celu preparacji warstewek o właściwościach hydrofobowych i superhydrofobowych i polepszenia

adhezji warstewek polimerowych (polistyrenu PS i PMMA) z dodatkiem silanizowanej w różnym stopniu krzemionki. W ten sposób otrzymano powierzchnie, na których wstępujące kąty zwilżania wynoszą odpowiednio 150° i 155° , co koresponduje z niską wartością swobodnej energii powierzchniowej nieprzekraczającą $2,5 \text{ mJ/m}^2$. Dla tego typu warstewek zaobserwowano nierówności w skali mikro i nano, czego potwierdzeniem są otrzymane wartości parametrów szorstkości charakterystyczne dla powierzchni superhydrofobowych.

Kolejne badania Terpiłowskiego z doktorantem [96–99] obejmowały modyfikację szkła w wyniku jego modyfikacji heksametylodisilazaniem wspomaganą aktywacją podłoża plazmą niskotemperaturową, co polepsza proces hydrofobizacji. Powłoki polisiloksanowe bez i z wypełniaczami w postaci mikro- i nanocząstek lub nanorurek węglowych, z zastosowaniem tetraktoksylanu jako prekursora, uzyskiwano szybką i wygodną metodą zol-żel połączoną z techniką powlekania zanurzeniowego. Dobór odpowiedniego wypełniacza pozwolił na uzyskanie powłok o właściwościach superhydrofobowych, na których kąt zwilżania osiągnął wartość 140° . Ponadto wykazano, że możliwe jest wytworzenie powierzchni superhydrofobowej o właściwościach samooczyszczających tylko przy użyciu techniki aktywacji plazmowej, modyfikując powierzchnię polimeru POM plazmą wytworzoną z heksafluorku siarki [100].

Plazma nietermiczna jest uważana za idealną technologię do obróbki materiałów wrażliwych na ciepło. Niemniej jednak, podczas pracy z biopolimerami, zwłaszcza żelowymi, występują znaczne ograniczenia bowiem hydrożele ulegają zniszczeniu. Zaproponowano więc zupełnie nową pośrednią metodę, tzw. obróbkę plazmową, która pozwala na wstępną obróbkę biomateriałów żelowych za pomocą aktywowanych plazmą podłoży [101–104]. Do oceny zmian właściwości warstewek żelowych naniesionych na aktywowane plazmą powietrzną i argonową płytki poli(tereftalanu etylenu) – PET i szkła wykorzystano kąty zwilżania, swobodną energię powierzchniową, badania topografii, mikroskopię konfokalną, analizę składu chemicznego powierzchni i badania reologiczne. Wykazano, że żele otrzymane metodą pośrednią wykazują lepsze właściwości mechaniczne. Efektem wstępnej obróbki plazmowej żeli jest nadanie im powierzchniom bardziej hydrofilowego charakteru, co skutkuje wzrostem szorstkości i swobodnej energii powierzchniowej, ponieważ wszystkie poddane obróbce żele poprawiły swoje właściwości reologiczne pod względem sztywności.

3. ROZTWORY I UKŁADY ZDYSPERGOWANE

3.1. WPLYW POLA ELEKTRYCZNEGO I MAGNETYCZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH

Kolejny nurt badań prowadzonych przez Chibowskiego, Hołysz i Szczeń dotyczyć wykorzystania zewnętrznych pól, takich jak pole elektryczne o częstotliwości radiowej i pole magnetyczne, na właściwości układów zdyspergowanych. Badania te podjęto w aspekcie wykorzystania tzw. niechemicznych metod oczyszczania wody i zapobieganiu tworzenia kamienia kotłowego w instalacjach pracujących w podwyższonych temperaturach. Początkowo dotyczyły one określenia wpływu zewnętrznego pola elektrycznego o częstotliwości radiowej RF (44 MHz) na właściwości powierzchniowe węgla wapnia, tlenku cynku, tlenku tytanu, tlenku glinu, tlenku krzemu i ich suspensji [105–108]. Badania te potwierdziły występowanie tzw. *memory effect* oraz pozwoliły na sformułowanie hipotezy, że działanie pola RF związane jest ze zmianami w podwójnej warstwie elektrycznej i strukturze krystalicznej strącanego węgla wapnia. Odpowiedni dobór amplitudy pola i czasu działania zmniejsza adhezję osadu [105].

Dalsze badania dotyczyły określenia wpływu stałego pola magnetycznego (PM) na właściwości układów zdyspergowanych, a przede wszystkim na proces wytrącania i osadzania węgla wapnia. Obejmowały one określenie szeregu parametrów takich jak natężenie PM, temperatura, skład jonowy (jony domieszkowe) i siła jonowa wody, pH, potencjał dzeta, obecność związków powierzchniowo aktywnych, które posiadają największe znaczenie dla stabilności, wielkości wytrączanych cząstek, agregacji, struktury krystalicznej i adhezji cząstek do powierzchni ciała stałego [109–114]. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stałe pole magnetyczne o indukcji 0,1–0,5 T, działające na roztwory CaCl_2 i Na_2CO_3 , powoduje zmiany szybkości zarodkowania i narastania kryształów CaCO_3 , form krystalicznych (zwiększenie ilości aragonitu) oraz adhezji do podłoża. Efekt działania PM można również zaobserwować na fotografiach kryształów CaCO_3 . We wszystkich układach pole magnetyczne powodowało zmniejszenie liczby osadzonych kryształów. Wielkość zmian zależy od natężenia PM, czasu jego działania i temperatury. Analiza statystyczna kryształów CaCO_3 trwale osadzonych na podłożu stałym wykazała, że ich ilość i wielkość zależy też od rodzaju podłoża i temperatury procesu. Wnioskowano, że PM przede wszystkim wpływa na szybkość zarodkowania oraz wzrost kryształów węgla wapnia wynikający ze zmian w strukturze warstewki hydratacyjnej wokół jonów Ca^{2+} i CO_3^{2-} , co potwierdziły również badania zmian napięcia powierzchniowego i przewodności elektrycznej roztworów poddanych działaniu PM. Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że pole magnetyczne

wpływa na zmiany szeregu parametrów, które występują w układach rzeczywistych powodując w sprzyjających warunkach (szybkość przepływu, temperatura, skład jonowy wody) pożądany efekt obniżenia ilości kamienia kotłowego trwale przylegającego do rur i zbiorników.

W celu lepszego poznania mechanizmu działania pola magnetycznego na właściwości układów zdyspergowanych przeprowadzono badania uzupełniające, które dotyczyły wpływu pola magnetycznego na właściwości roztworów prostych elektrolitów (pomiar przewodności właściwej) i odparowanie wody z ich roztworów, z których wynika, że pole magnetyczne powoduje zmiany tych parametrów [114, 115]. Występuje liniowa zależność zmian przewodności właściwej roztworów ($\Delta\kappa$) w wyniku działania pola magnetycznego na roztwory elektrolitów w warunkach statycznych w funkcji wielkości funkcji termodynamicznych związanych z procesem hydratacji jonów, tj. entropii hydratacji (ΔhydrS^*) i swobodnej entalpii (ΔhydrG^*) [114]. Zmiany te zależą od rodzaju jonów obecnych w roztworze (jony „budujące” i „niszczące” strukturę warstewki hydratacyjnej wokół jonu) i są proporcjonalne do grubości warstewki hydratacyjnej wokół jonów, co sugeruje, że pole magnetyczne powoduje zmiany w strukturze takich warstewek [115].

Mając na uwadze coraz większe zainteresowanie materiałami ceramicznymi opartymi na fosforanie (V) wapnia oraz jego znaczenie w układach biologicznych. Szczeń [116] kontynuowała badania wpływu pola magnetycznego na kinetykę wytrącania i sedymentacji tego związku, właściwości otrzymanych osadów oraz ich adhezję do modelowej powierzchni szkła. Bez wątplenia pole magnetyczne powoduje zmiany właściwości suspensji fosforanu wapnia, takich jak szybkość zarodkowania i narastania kryształów, pH suspensji i potencjału elektrokinetycznego, jednak nie wpływa na zmiany jego form krystalicznych, co potwierdziła analiza XRD. W celu zwiększenia odporności na korozję implantów lub narzędzi chirurgicznych w środowisku ustrojowym, pokrywa się je fosforanem wapnia, który jest kompatybilny z tkankami. Badano również wpływ pola magnetycznego i węglanu wapnia na właściwości wytrącanego *in situ* fosforanu wapnia. Mając na uwadze aspekt praktyczny stwierdzono, że pole magnetyczne wpływa na uporządkowanie mikrostruktury depozytu fosforanowego osadzonego na matrycy węglanu wapnia oraz powstanie grubszych i bardziej jednorodnych warstewek.

3.2. WPŁYW POLA MAGNETYCZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI WODY I ROZTWORÓW

Nadal dużym zainteresowaniem cieszą się badania efektów działania pola magnetycznego na różne układy. Świadczy o tym fakt licznego cytowania przeglądowej pracy Chibowskiego i Szczeń z 2018 roku dotyczącej „magnetycznej obróbki” wody [117]. W kolejnych latach kontynuowali oni badania weryfikacji mechanizmów wpływu pola magnetycznego na wodę i wodne roztwory wybranych

elektrolitów i surfaktantów w aspekcie osadzania się węgla wapnia w instalacjach grzewczych [118–122]. Zbadano wpływ pola magnetycznego w warunkach kinetycznych i statycznych na szybkość parowania wody i zmianę jej napięcia powierzchniowego. Określono jego wpływ na entalpię parowania i pojemność cieplną wody. Zweryfikowano wpływ PM na zmiany lepkości, pH, przewodność elektryczną i strukturę wody. Wykazano, że pole PM przyspiesza parowanie wody z roztworów surfaktantów oraz obniża ich napięcie powierzchniowe, a większe zmiany występują dla kationowego surfaktantu. Ponadto, woda traktowana polem magnetycznym szybciej zwilża warstwę sproszkowanego ciała stałego osadzonego na podłożu stałym, co świadczy, że przy pomocy pola magnetycznego można wpływać na zwilżalność powierzchni ciała stałego. Hołysz [123] prowadziła również badania wpływu stałego pola magnetycznego na adsorpcję jonowych surfaktantów na powierzchni szklanych płytek przed i po ich modyfikacji plazmą niskotemperaturową oraz zwilżalność i swobodną energię powierzchniową uzyskanych warstewek surfaktantów. Zmierzone kąty zwilżania wody oraz obliczone wartości pracy rozplywania wyraźnie pokazały, że PM wpływa na strukturę warstw zaadsorbowanego surfaktantu, co zostało również potwierdzone obrazami ich morfologii.

4. STABILNOŚĆ UKŁADÓW ZDYSPERGOWANYCH – EMULSJE I SUSPENSJE

Większość układów zdyspergowanych, obejmujących emulsje i suspensje, wykazuje niezbyt dużą trwałość nawet wtedy, gdy posiadają wysoki stopień rozdrobnienia. Częstki zawiesiny czy krople mają tendencję do łączenia się w większe agregaty lub krople, które sedymentują lub wypływają na powierzchnię. Stabilność układów zdyspergowanych zapewnia istnienie odpowiedniej bariery energetycznej pomiędzy cząstkami (kroplami), która uniemożliwia im wzajemne przyciąganie siłami van der Waalsa. Jednym z mechanizmów stabilizacji układów zdyspergowanych jest elektrostatyczne odpychanie, generowane w wyniku wzajemnego odpychania się podwójnych warstw elektrycznych, jeśli są obecne wokół cząstek. Ten rodzaj stabilizacji posiada jednak ograniczenia w praktycznym wykorzystaniu, ponieważ obecność elektrolitu wpływa na kompresję grubości podwójnej warstwy elektrycznej ze wzrostem jego stężenia. W związku z tym do stabilizacji układów zdyspergowanych wykorzystuje się związki powierzchniowo czynne, syntetyczne i naturalne oraz polimery. Stale rosnące zapotrzebowanie na skuteczne stabilizatory (emulgatory) bądź flokulanty w licznych procesach technologicznych oraz ekologicznych sprawiają, że badania stabilizacji emulsji i suspensji z wykorzystaniem stabilizatorów naturalnych mają nie tylko znaczenie poznawcze, ale również aplikacyjne.

Chibowski i Wiącek [124–126] w latach 1997–2000 przeprowadzili szereg badań dotyczących stabilności emulsji typu olej/woda (*n*-tetradekan/woda) z dodatkiem *n*-alkoholu jako emulgatora oraz szeregu stabilizatorów pochodzenia naturalnego: stabilizatorów białkowych (lizozym, α -kazeina i BSA) oraz niejonowych surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym. Stosując metodę dynamicznego rozpraszania światła (wyznaczenie rozkładu i wielkości kropelek, potencjału elektrokinetycznego), pomiary napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, pomiary reologiczne oraz wielkości i rozkładu kropelek przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego, wykazali, że najlepsze właściwości stabilizujące wykazuje α -kazeina, natomiast spośród surfaktantów cukrowych surfaktant o najdłuższym łańcuchu C₁₈-DLA.

Kolejne prace Chibowskiego i wsp. [127, 128] dotyczyły określenia wpływu roztworów elektrolitów i surfaktantów na właściwości elektrokinetyczne parafiny, co pozwoliło na wykazanie roli dipoli wody i/lub OH⁻ i ich wpływu na potencjał elektrokinetyczny na granicy faz hydrofobowe ciało stałe/woda(roztwór) oraz parafina/kationowy surfaktant przy niskim jego stężeniu (10⁻⁶ M) w pH = 4.

W latach 2007–2014 kontynuowano badania układów zdyspergowanych (emulsji i suspensji) w obecności naturalnych stabilizatorów – biosurfaktantów: różnych fosfolipidów przed i po ich modyfikacji enzymami. Ukazało się szereg prac Wiącek i innych [129–136] dotyczących właściwości międzyfazowych i oddziaływań zachodzących w układach zdyspergowanych pod wpływem różnych czynników wpływających na stabilność takich układów i efektywność biosurfaktantów (pH, dodatek soli, temperatura, obecność enzymu). Uzyskane wyniki dla wielu różnorodnych układów dyspersyjnych i warstewek lipidowych osadzonych na podłożu stałym dostarczyły ważnych informacji o właściwościach takich warstewek na różnych granicach faz oraz ich zmian pod wpływem enzymów. W literaturze przedmiotu mało było danych dotyczących pomiarów elektrokinetycznych takich układów, a tym bardziej zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej.

5. UKŁADY BIOLOGICZNE I BIOMATERIAŁY

Biomateriały naturalne i syntetyczne odgrywają dziś integralną rolę w medycynie przywracając funkcje i ułatwiając leczenie osób po urazach lub chorobach: do wspierania, wzmacniania lub zastępowania uszkodzonej tkanki lub funkcji biologicznej. Do biomateriałów zaliczane są minerały wapniowe (węglan i fosforan wapnia) ze względu na ich właściwości mechaniczne, optyczne i strukturę oraz obecność w tkankach twardych w organizmie. Szczeń [137–142] w latach 2005–2015 badała rolę syntetycznych i naturalnych surfaktantów (fosfolipidów) na zarodkowanie i wzrost kryształów węglanu i fosforanu wapnia, jako ważnych materiałów w procesach biomineralizacji i regeneracji tkanki kostnej oraz w biomimetyce, np. w implantologii, protetyce czy inżynierii materiałowej.

Badania te, pozwoliły na zrozumienie wpływu tych związków organicznych na tworzenie kryształów nieorganicznych i ich morfologię, gdy istnieje molekularna komplementarność na granicy faz kryształ-matryca organiczna oraz wpływu defektów błony lipidowej spowodowanej procesami zapalnymi na proces biomineralizacji, co jest istotne przy opracowaniu nowego typu nanomateriałów.

W ostatnich latach w badaniach bardzo widoczny jest trend mający na celu zastosowanie zasad „zielonej chemii” oraz „zrównoważonego rozwoju”. Zgodnie z nim Szcześ i wsp. [143–147] prowadzili badania nad otrzymaniem fosforanów wapnia. Jako źródło wapnia wykorzystali powszechnie występujący odpad rolniczy w postaci skorupki jaj ptasich. Zaproponowana przez nich metoda syntezy zakładała stosowanie jak najmniejszego wkładu energetycznego. W jej wyniku otrzymano dwu i wielofazowe fosforany wapnia o potencjalnym zastosowaniu jako dodatki do produktów do higieny jamy ustnej wspomagających proces remineralizacji szkliwa [146, 146], a także jako adsorbentów do usuwania metali ciężkich z wód [144, 146, 147].

Ze względu na znaczne zanieczyszczenie środowiska m.in. metalami ciężkimi oraz węglowodorami aromatycznymi w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem mikroorganizmów do oczyszczania wód. Dużym zainteresowaniem cieszą się polisacharydy produkowane przez różne szczepy bakterii, np. bakterii kwasu mlekowego. Jednak ze względu na brak odpowiednich technologii pozyskiwane w ten sposób polisacharydy nie są w pełni wykorzystywane. Wśród bakterii gram dodatnich szczepy *Rhodococcus* są najczęściej badane w odniesieniu do ich zdolności do rozkładu węglowodorów aromatycznych zanieczyszczających środowisko. Przy zastosowaniu odpowiednich warunków szczepy te mogą również wydzielać polisacharydy o potencjalnym zastosowaniu jako flokulanty oraz biosorbenty umożliwiające usuwanie metali ciężkich, a także jako matryce pozwalające kontrolować proces mineralizacji.

Szcześ i wsp. [148–152] skoncentrowali się na opracowaniu metody pozyskiwania polisacharydów ze szczepu bakterii *Rhodococcus* oraz na badaniach właściwości otrzymanego biopolimeru i czynników wpływających na ich właściwości flokulacyjne i sorpcyjne oraz wykorzystanie otrzymanych związków wielkocząsteczkowych do kontrolowania procesu biomineralizacji. Wykazano m. in., że rozpuszczalne w wodzie frakcje egzopolimeru wytwarzanego przez szczep bakterii *Rhodococcus rhodochrous* i *Rhodococcus opacus* wykazują aktywność flokulacyjną zależącą od rodzaju jonów, na co mają wpływ obecne w ich budowie anionowe grupy funkcyjne. Na podstawie pomiarów potencjału dzeta oraz obecności grup karboksylowych, hydroksylowych, acetylowych i karboksylanowych w budowie egzopolimeru zaproponowano neutralizację ładunku i mechanizm pomostowy jako mechanizm opisujący interakcję proteoglikanów z cząsteczkami kaolinu w obecności jonów dwuwartościowych. Ponadto stwierdzono [150],

że otrzymane substancje zewnątrzkomórkowe zawierające głównie polisacharydy wytwarzane przez szczepy bakterii *Rhodococcus* wykazują bardzo wysokie powinowactwo adsorpcyjne do jonów metali ciężkich: Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(VI) i po odpowiednim doborze warunków adsorpcji mogą być z powodzeniem stosowane do ich usuwania z zanieczyszczonych wód. Istotną zaletą badanych biopolimerów okazało się szybkie tempo adsorpcji badanych jonów metali ciężkich, co pozwala na ich potencjalne zastosowanie w układach przepływowych stosowanych do oczyszczania ścieków.

Zewnątrzkomórkową substancję polimerową (EPS) wyekstrahowaną ze szczepu bakterii *Rhodococcus opacus* użyto również jako matrycę do wytrącania węglanu wapnia z roztworów CaCl_2 i Na_2CO_3 [153]. Stwierdzono, że forma wytrąconego węglanu wapnia i rozmiar kryształów zależą od rodzaju frakcji egzopolimeru. Frakcja rozpuszczalna w wodzie sprzyja rozpuszczaniu waterytu i wzrostowi kalcytu, podczas gdy całkowity EPS stabilizuje wateryt, a efekt ten jest silniejszy przy zasadowym pH. Wydaje się, że jest to spowodowane różną zawartością grup funkcyjnych w badanych frakcjach egzopolimeru.

6. ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE

Związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) dzięki amfifilowej budowie cząsteczki składającej się z części hydrofobowej i hydrofilowej charakteryzują się tendencją do adsorpcji na różnych granicach faz i tworzenia agregatów koloidalnych rozmiarów (micel) przy stężeniu zwanym krytycznym stężeniem micelizacji (CMC). Dzięki temu znajdują one coraz większe zastosowanie w wielu gałęziach przemysłowych, ochronie środowiska, rolnictwie i życiu codziennym. Związki te są ważnymi składnikami szerokiej gamy produktów, takich jak np. farby, kosmetyki, produkty spożywcze, środki ochrony roślin, detergenty, kleje czy leki. Badania dotyczące surfaktantów zostały zapoczątkowane przez Jańczuka i początkowo związane były z hydratacją pęcherzyków powietrza w roztworach wodnych surfaktantów.

W 1992 roku ukazała się pionierska praca van Ossa i Constanzo [154], której autorzy rozpatrują swobodną energię powierzchniową surfaktantów oddzielnie dla części hydrofobowej i hydrofilowej. Praca ta zainspirowała Jańczuka do podjęcia badań mających na celu wykazanie, że równanie van Ossa i wsp. [46, 47] można zastosować do przewidywania zdolności surfaktantów do adsorpcji na różnych granicach faz i tworzenia micel. W toku prowadzonych badań Jańczuk i wsp. [155] opracowali metodę tworzenia warstw surfaktantów pozwalającą na określenie składowych i parametrów swobodnej energii powierzchniowej ich części hydrofilowej oraz dobrali odpowiednie ciecze (dijodometan, formamid, gliceryna i glikol etylenowy) do pomiarów kątów zwilżania na warstwach surfaktantów osadzonych

na szkłe i politetrafluoroetylenie (PTFE). Zastosowanie wyznaczonych w ten sposób składowych i parametrów napięcia powierzchniowego części hydrofilowej surfaktantów oraz założenie, że napięcie powierzchniowe ich części hydrofobowej odpowiada napięciu powierzchniowemu węglowodoru, którego rodnik stanowi tę część cząsteczki surfaktantu, pozwoliło na przeprowadzenie korelacji między swobodną energią powierzchniową części hydrofobowej i hydrofilowej surfaktantu, a jego zdolnością do adsorpcji i micelizacji. Okazało się również, że istnieje ścisła zależność między swobodną energią międzyfazową woda-grupa hydrofobowa i woda-grupa hydrofilowa surfaktantów a ich standardową swobodną energią micelizacji i adsorpcji zachodzącej na granicy faz woda-powietrze i woda-olej, co daje możliwość przewidywania zarówno wielkości adsorpcji na granicy faz woda-powietrze jak również CMC [156].

Surfaktanty, nie tylko obniżają napięcie powierzchniowe roztworu, ale mogą także modyfikować lub nie napięcie międzyfazowe ciało stałe-roztwór, co może poprawić lub pogorszyć zwilżalność ciała stałego oraz prowadzić do całkowitego rozplywania się roztworu po jego powierzchni. Proces zwilżania zależy zarówno od właściwości powierzchniowych ciała stałego, jak i od rodzaju surfaktantu obecnego w cieczy zwilżającej. Jego poznanie jest bardzo ważne, ponieważ użyteczność wielu produktów takich jak farby, detergenty czy kosmetyki zależy od ich efektywnego rozplywania się po danej powierzchni. Biorąc to pod uwagę Jańczuk i wsp. [157] rozpoczęli badania dotyczące korelacji między zwilżalnością ciał stałych, a zmianami napięcia powierzchniowego wody i międzyfazowego ciała stałe-ciecz pod wpływem surfaktantów. Szczególnym osiągnięciem tych badań było pokazanie, że zwilżalność niektórych ciał stałych przez wodne roztwory surfaktantów można przewidzieć na podstawie zmodyfikowanego równania von Szyszkowskiego oraz równania Younga. Natomiast ciśnienie powierzchniowe roztworów mieszanin substancji powierzchniowo czynnych, można przewidzieć z zadawalającą dokładnością za pomocą zmodyfikowanego równania Joosa oraz w oparciu o równanie stanu Fainermana i Millera, które wyprowadzono dla idealnej mieszaniny dwu surfaktantów [157,158].

Równoległe do badań dotyczących właściwości zwilżających surfaktantów zespół kierowany przez Jańczuka prowadził badania właściwości adsorpcyjnych i agregacyjnych syntetycznych węglowodorowych surfaktantów niejonowych, kationowych i anionowych mających szerokie zastosowanie praktyczne [159, 160]. Badania te zostały oparte na pomiarach napięcia powierzchniowego, gęstości, lepkości oraz dynamicznego rozpraszania światła. Wykazały one, że zmiany napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów w funkcji stężenia można opisać funkcją eksponentylną pierwszego lub drugiego rzędu, co umożliwia obliczenie stężenia i aktywności surfaktantów w warstwie powierzchniowej. Okazało się także, że standardową swobodną energią adsorpcji surfaktantów prost-

łańcuchowych na granicy faz woda-powietrze można z powodzeniem określić na podstawie napięcia powierzchniowego węglowodoru stanowiącego grupę hydrofobową danego surfaktantu, napięcia międzyfazowego węglowodór-woda oraz płaszczyzny kontaktu węglowodoru z innymi cząsteczkami. W oparciu o przeprowadzone badania wyznaczono stałe w równaniu Klevensa przedstawiającym liniową zależność $\log CMC$ od liczby atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym prostołańcuchowych surfaktantów anionowych i kationowych oraz wykazano, że równanie to jest także spełnione w przypadku alkoholi krótkołańcuchowych.

Nie zawsze zastosowanie pojedynczych surfaktantów pozwala na odpowiednią redukcję napięcia powierzchniowego wody i osiągnięcie warunków optymalnych w danym procesie z tego powodu w praktyce mają zastosowanie wieloskładnikowe roztwory surfaktantów. Biorąc to pod uwagę Jańczuk i wsp. [161–163] skierowali swoje zainteresowania również na dwu i trójskładnikowe mieszaniny surfaktantów. W wyniku prowadzonych badań ustalono skład mieszanej warstwy adsorpcyjnej na granicy faz woda-powietrze, porównano go ze z danymi określonymi na podstawie teorii roztworów rzeczywistych, określono warunki, dla których obserwuje się niezależną adsorpcję oraz określono wzajemny wpływ surfaktantów na ich adsorpcję. W oparciu o pomiary napięcia powierzchniowego wodnych roztworów trójskładnikowej mieszanki surfaktantów obejmującej CTAB, Triton X-100 i Triton X-114 zmodyfikowano równanie Joosa, pozwalające na opisanie zmian napięcia powierzchniowego wodnych roztworów dwuskładnikowej mieszanki, do opisu zmian tego napięcia wodnych roztworów trójskładnikowej mieszanki surfaktantów [164]. Wykazano także, że przy odpowiednim składzie mieszanin występuje efekt synergetyczny nawet jeśli surfaktanty występujące w mieszaninie są anionowe lub kationowe, o ile różnią się znacznie długością łańcucha hydrofobowego [164, 165].

Pomiary kąta zwilżania wodnych roztworów surfaktantów i ich mieszanin na powierzchni PTFE, PMMA, nylonu 6, szkła i kwarcu pozwoliły na ustalenie relacji między adsorpcją surfaktantów na granicy faz ciało stałe-roztwór i roztwór-powietrze. W przypadku hydrofobowego PTFE adsorpcja surfaktantów na granicy faz PTFE-roztwór jest porównywalna do granicy faz roztwór-powietrze, natomiast na granicy faz PMMA-roztwór i nylon 6-roztwór jest mniejsza. Różnice w adsorpcji zostały wyjaśnione w oparciu o adhezję poszczególnych składników roztworu do powierzchni danego ciała stałego oraz orientację ich cząsteczek na granicy faz ciało stałe-woda i woda-powietrze. Na podstawie adsorpcji surfaktantów na granicy faz ciało stałe-roztwór i roztwór-powietrze oraz adhezji wody i surfaktantów do powierzchni ciała stałego obliczonej przy uwzględnieniu składowych i parametrów napięcia powierzchniowego ciał stałych, wody i surfaktantów wyjaśniono różnice między krytycznym napięciem powierzchniowym zwilżania poszczególnych ciał stałych a ich napięciem powierzchniowym.

Termodynamiczna analiza procesu adsorpcji na granicy faz ciało stałe-woda pozwoliła na wyprowadzenie dla apolarnych i monopolarnych ciał stałych równania pozwalającego na obliczenie standardowej energii Gibbsa adsorpcji surfaktantów na granicy faz apolarne (monopolarne) ciało stałe-woda na podstawie CMC surfaktantu, kąta zwilżania wody na ciele stałym, kąta zwilżania przy CMC, napięcia powierzchniowego wody oraz roztworu przy CMC. Badania zwilżalności ciał stałych wykazały, że na pozór sprzeczne ze sobą teorie dotyczące napięć międzyfazowych mogą być użyteczne do przewidywania pracy adhezji wodnych roztworów surfaktantów i ich mieszanin do powierzchni ciała stałego [166, 167]. Korzystając z podejścia van Ossa i wsp. [46, 47] oraz Neumanna i wsp. [36, 168] do napięcia międzyfazowego obliczono pracę adhezji wodnych roztworów badanych surfaktantów i ich mieszanin do powierzchni monopolarnych i bipolarnych ciał stałych wartości, której były zbliżone do tych obliczonych z równania Younga-Dupre.

Badania dotyczące klasycznych surfaktantów zostały rozszerzone przez Szymczyk na surfaktanty fluorowęglowe i ich mieszaniny z surfaktantami węglowodorowymi [169–172]. Celem tych badań było określenie zdolności adsorpcyjnej wodnych roztworów surfaktantów fluorowęglowych i ich mieszanin z surfaktantami węglowodorowymi oraz właściwości utworzonych warstw adsorpcyjnych na granicy faz roztwór-powietrze i polimer-roztwór w temperaturze 293K w aspekcie procesu zwilżania polimerów przez te roztwory. Wykazano między innymi, że zarówno skuteczność, jak i efektywność adsorpcji surfaktantów fluorowęglowych na granicy faz wodny roztwór-powietrze jest znacznie większa niż węglowodorowych posiadających w cząsteczce podobną liczbę grup oksyetylenowych. Wynika to z większej różnicy pomiędzy napięciem międzyfazowym woda-fluoroalkan i napięciem powierzchniowym fluoroalkanu, z którego zbudowana jest część hydrofobowa surfaktantu oraz z większej powierzchni kontaktu grup $-CF_2-$ w porównaniu do $-CH_2-$. Stwierdzono, że większa aktywność powierzchniowa badanych surfaktantów fluorowęglowych, w porównaniu do Tritonów, nie odzwierciedla się w procesie zwilżania apolarnego i monopolarnego ciała stałego przez ich wodne roztwory. Wykazano także, że dodatek surfaktantu fluorowęglowego do dwuskładnikowej mieszaniny surfaktantów węglowodorowych powoduje również efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego wody i w procesie micelizacji.

Właściwości surfaktantów m.in. ich CMC, stopień hydratacji oraz tendencja do adsorpcji na różnych granicach faz mogą być modyfikowane przez różnego typu dodatki organiczne, wśród których szczególne miejsce zajmują alkohole krótkołańcuchowe, które w zależności od stężenia mogą zachowywać się jako ko-surfaktanty lub ko-rozpuszczalniki [173]. Biorąc to pod uwagę Zdziennicka [158, 174–177] podjęła badania dotyczące właściwości adsorpcyjnych, agregacyj-

nych i zwilżających alkoholi krótkołańcuchowych, ich wpływu na zachowanie się pojedynczych surfaktantów oraz ich mieszanin. Badania te dotyczyły zachowania się surfaktantów w fazie objętościowej oraz na granicy faz wodny roztwór-powietrze i wodny roztwór-ciało stałe oraz zwilżania modelowych ciał stałych (PTFE, PMMA, kwarc) w całym zakresie stężenia alkoholi. Uzyskane wyniki wykazały, że alkohole krótkołańcuchowe tworzą agregaty, których wielkość rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce alkoholu, natomiast krytyczne stężenie agregacji (CAC) maleje. Powyżej CAC alkoholi nie obserwuje się ani micel surfaktantów ani ich wpływu na napięcie powierzchniowe wody czy kąt zwilżania. Wyniki uzyskane z pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów lub ich mieszanin w obecności alkoholu wykazały, że adsorpcja surfaktantów maleje w funkcji stężenia alkoholu i praktycznie zanika, gdy jego stężenie dąży do jedności. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania stwierdzono, że w przypadku hydrofobowych ciał stałych nie można opisać zależności między napięciem adhezyjnym a powierzchniowym badanych roztworów za pomocą jednej prostej w całym zakresie stężenia alkoholi, a można ją podzielić na dwa odcinki odpowiadające zakresowi stężenia roztworów, w którym alkohole występują w postaci monomerycznej i zagregowanej. Natomiast dla monopolarnych i bipolarnych ciał stałych występuje całkowite rozplywanie się roztworu po ich powierzchni w zakresie stężenia alkoholi, w którym występują one w postaci zagregowanej.

W ostatnich latach daje się zauważyć trend mający na celu zmniejszenie ilości stosowanych syntetycznych surfaktantów, zwłaszcza niebiodegradowalnych i toksycznych, i zastąpienia ich nowymi bardziej przyjaznymi dla człowieka i jego środowiska. Poszukiwanie takich surfaktantów skłoniło Zdziennicką do zainteresowania się produkowanymi przez mikroorganizmy biosurfaktantami, a Krawczyk do zajęcia się surfaktantami cukrowymi, które otrzymywane są z surowców odnawialnych. Biosurfaktanty w porównaniu z klasycznymi surfaktantami odznaczają się niższym CMC, większą redukcją napięcia powierzchniowego wody, wykazują większą specyficzność działania nawet w ekstremalnych warunkach, są wysoce biodegradowalne, nietoksyczne oraz biozgodne i kompatybilne środowiskowo. Dodatkowo biosurfaktanty mają działanie antywirusowe, antynowotworowe i zapobiegają tworzeniu biofilmów. Wszystkie te cechy powodują, że biosurfaktanty wchodzi w skład detergentów, środków czyszczących i higieny osobistej, kosmetyków, są stosowane jako dodatki do żywności oraz są wykorzystywane w medycynie i przemyśle farmaceutycznym. Niestety w literaturze brak jest informacji na temat właściwości adsorpcyjnych czy agregacyjnych biosurfaktantów w różnego rodzaju układach, a także korelacji tych właściwości z ich właściwościami zwilżającymi dlatego Zdziennicka i Jańczuk podjęli badania, które skupiły się ramnolipidzie i surfaktynie oraz ich mieszaninach

z etanolem i klasycznymi surfaktantami [178–180]. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie m.in. że wartości granicznej powierzchni zajmowanej przez cząsteczki biosurfaktantu na granicy faz woda-powietrze wyznaczone w oparciu o geometryczne rozmiary części hydrofilowych ich cząsteczek, z uwzględnieniem średniej odległości między nimi, są zgodne z wartościami obliczonymi z równania Joosa [181]. Wykazano również, że istnieje efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego wody i tworzeniu się mieszanych micel przez mieszanie ramnolipidu i surfaktyny z klasycznym surfaktantem [180, 182], który można udowodnić w oparciu o teorię Hua, Rosena i Rubingha [183] oraz Bergströma i Erikssona [184]. Badania Zdziennickiej i wsp. [185] wykazały także, izotermę napięcia powierzchniowego wodno-etanolowych roztworów mieszanki biosurfaktantów z niejonowym Tritonem X-165 i X-100 przy stężeniu biosurfaktantu lub Tritonu odpowiadającym stężeniu ich indywidualnej nasyconej monowarstwie posiadają maksima. Izotermę tę w zakresie stężenia biosurfaktantu i surfaktantu odpowiadającego nienasyconej monowarstwie na granicy faz woda-powietrze mogą być opisane równaniem Connorsa [186], Fainermanna i Millera [187] oraz funkcją eksponentialną drugiego rzędu. Okazało się również, że redukcja napięcia powierzchniowego wody pod wpływem biosurfaktantów, surfaktantów i etanolu w zakresie ich stężenia od zera do krytycznego stężenia agregacji wynika z redukcji składowej kwasowo-zasadowej napięcia powierzchniowego wody. W oparciu o pomiary kąta zwilżania na powierzchni PTFE, PMMA i kwarcu Zdziennicka i wsp. [188–190] zaproponowali metodę pozwalającą na przewidywanie wartości kąta zwilżania dla wodnych roztworów mieszanin substancji powierzchniowo czynnych na podstawie izoterm kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego poszczególnych składników mieszanki. Określili również kryteria jakie muszą być spełnione przez wodne roztwory mieszanin surfaktantów z dodatkami dla ich całkowitego rozplývania się po powierzchni apolarnych, monopolarnych i bipolarnych ciał stałych oraz wykazali, że dodatnie nachylenie prostoliniowej zależności między napięciem adhezyjnym i powierzchniowym wodnego roztworu mieszanin biosurfaktantów z etanolem lub surfaktantem nie świadczy o ujemnej adsorpcji tych mieszanin na granicach faz PMMA–woda i kwarc–woda.

Surfaktanty cukrowe, podobnie jak biosurfaktanty, charakteryzują się małą uciążliwością dla środowiska naturalnego, wysoką lub wręcz całkowitą biodegradowalnością, a przy tym są w pełni bezpieczne dla człowieka [191, 192], skłoniło to Krawczyk do podjęcia badań nad tymi związkami. Wybrane do badań surfaktanty różniły się rodzajem i stopniem polimeryzacji części polarnej (glukoza, maltoza, sacharoza) oraz długością łańcucha alkilowego stanowiącego część hydrofobową surfaktantu. Na podstawie wyników otrzymanych z pomiarów napięcia powierzchniowego, gęstości, lepkości, intensywności emisji pirenu czy

kąta zwilżania wodnych roztworów badanych surfaktantów cukrowych i modelowych cieczy na powierzchni różnych ciał stałych, i warstewkach surfaktantów cukrowych oraz ich analizy wykazano, że wspomniane wyżej właściwości wynikają bezpośrednio ze struktury cząsteczek surfaktantu, czyli udziału i położenia różnego typu grup funkcyjnych decydujących o jego napięciu powierzchniowym, jak również z oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów oraz cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciał stałych przez fazę wodną [193, 194]. Prowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie nie tylko napięcia powierzchniowego głowy i ogona surfaktantu [155], ale również udziału poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych w tym napięciu, co pozwoliło z kolei określić zarówno zależność między napięciem powierzchniowym głowy i ogona surfaktantu, a jego tendencją do micelizacji, jak również właściwości zwilżające surfaktantu i jego adhezję do powierzchni ciał stałych [156]. Wyjaśnienie procesu adsorpcji, agregacji, adhezji i zwilżania wybranych surfaktantów w kontekście właściwości strukturalnych ich cząsteczek wymagało ponadto znajomości objętości grupy hydrofobowej i hydrofilowej badanych surfaktantów oraz powierzchni kontaktu tych grup z przyległym medium. Właściwości te zostały również wyjaśnione w aspekcie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami surfaktantów oraz cząsteczkami surfaktantów a powierzchnią ciał stałych przez fazę wodną [156]. Ponadto określono zmiany napięcia powierzchniowego surfaktantów cukrowych podczas ich adsorpcji w odniesieniu do ich orientacji w warstwie powierzchniowej. Zmiany te powiązano następnie z udziałem poszczególnych grup w cząsteczce surfaktantu i w jego napięciu powierzchniowym [193–196]. Na tej podstawie stwierdzono, że istnieje pewna ogólna zależność między mikroskopowymi (związanymi ze strukturą cząsteczek) a makroskopowymi właściwościami surfaktantów (nie tylko cukrowych), pozwalająca na wyjaśnienie i przewidywanie ich właściwości adsorpcyjnych, agregacyjnych i zwilżających.

Wśród wielu zastosowań surfaktantów nie można pominąć ich potencjału w ekstrakcji aktywnych składników pochodzenia roślinnego. Szymczyk i wsp. przeprowadzili między innymi badania dotyczące możliwości zastosowania Tweenu 80 i Tritonu X-114 do solubilizacji kwercetyny i rutyny. Określono zachowanie się flawonoidów w środowisku wodnym oraz alkoholowym, bez i w obecności surfaktantów, a także stan równowagi flawonoidów w roztworach micelarnych, który poddano ścisłej analizie termodynamicznej [197–200].

Przeprowadzono także badania właściwości adsorpcyjnych i objętościowych dwóch surfaktantów niejonowych z grupy Kolliphor: Kolliphoru ELP (ELP) i Kolliphoru RH40 (RH40), a także ich dwuskładnikowych mieszanin o różnym ułamku molowym w środowisku wodnym bez i w obecności naturalnego alkaloidu berberyny (Ber) w szerokim zakresie stężenia surfaktantów i różnych temperaturach. Wykazano m. in., że stężenie berberyny w mieszanych micelach jest większe

niż w fazie objętościowej, co wskazuje, że tendencja Ber do solubilizacji w micelach ELP, RH40 i ELP + RH40 jest większa niż jej tendencja do adsorpcji na granicy faz woda-powietrze [201, 202].

7. UKŁADY BIOMIMETYCZNE

Tematyka związana z układami biologicznymi lipidów i lipaz realizowana w latach 2004–2008 przez Chibowskiego i Jurak była nowo podjętą tematyką badawczą w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych i dotyczyła właściwości fizykochemicznych jedno- i dwuskładnikowych filmów lipidowych osadzonych różnymi technikami na nośniku stałym. Badania ukierunkowano początkowo na określenie ich zwilżalności, swobodnej energii powierzchniowej oraz struktury, a następnie zmian tych wielkości w wyniku modyfikacji enzymatycznej. Początkowo do otrzymywania filmów lipidowych stosowano prostą technikę rozplływania roztworu (ang. *spreading*) i osadzania metodą *spin-coating*. W 2006 roku Zakład Zjawisk Międzyfazowych wzbogacił się o wannę Langmuira-Blodgett, która umożliwiła badania uporządkowanych monowarstw lipidowych, o ściśle zdefiniowanym składzie, na granicy faz ciecz/gaz, oraz ich przeniesienie na podłoże stałe. Zastosowanie subfazy ciekłej zapewniało uzyskanie warunków zbliżonych do naturalnych dla błon. Dzięki temu struktura filmów (monowarstw Langmuira) odzwierciedlała budowę rzeczywistych błon biologicznych. Uzyskano wysoce zorganizowane układy biomimetyczne na cieczy i ciele stałym. Efektem badań było scharakteryzowanie właściwości filmów w zależności od rodzaju lipidów, rodzaju nośnika stałego, techniki osadzania, grubości, a także czasu ich hydrolizy w obecności enzymów. Dało to możliwość kontrolowanego otrzymywania filmów o określonych właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych. Te nowatorskie badania układów lipidowych, wówczas niespotykane w dostępnej literaturze, pozwoliły na pełniejszą charakterystykę oddziaływań międzycząsteczkowych na granicach faz z udziałem lipidów, biofizycznego mechanizmu działania lipaz, ze szczególnym uwzględnieniem fosfolipaz oraz kontrolowanego ich użycia jako ‘nano-narzędzi’. Jednocześnie badania umożliwiły lepsze poznanie właściwości powierzchni ciał stałych stosowanych jako nośniki.

W latach 2009–2013 tematyka hydrolizy enzymatycznej uporządkowanych filmów lipidowych została poszerzona o inne układy biomimetyczne w postaci liposomów. Wyniki badań płaskich filmów lipidowych na nośniku stałym, zostały skorelowane z wynikami otrzymanymi dla pęcherzyków liposomowych w dyspersjach. Opisano czynniki determinujące ich połączenie („fuzję”), co może mieć praktyczne zastosowanie m.in. do otrzymywania stabilnych i skutecznych liposomowych nośników substancji czynnych (np. leków, kosmetyków), matryc

dla enzymów, w procesach rozpoznania molekularnego oraz lepszego poznania fizjologii i patologii komórki biologicznej w szerszym rozumieniu. Uzyskane wyniki wskazują, że dzięki wrażliwości fosfolipaz na zmiany struktury błon już w skali nanometrów, można uzyskać kontrolę nad przebiegiem procesu hydrolizy enzymatycznej modyfikując błony pod względem ich składu. Wykonane badania mogą być również pomocne w opracowaniu układu nośnikowego leków opartego na wykorzystaniu zwiększonej aktywności fosfolipaz w chorej tkance (w stanie zapalnym lub w procesie kancerogenezy) [90].

Nowym aspektem w dziedzinie badań oddziaływań między cząsteczkami lipidów okazał się fakt, że błony komórek zwierząt zawierają wyodrębnione domeny zwane tratwami lipidowymi (*lipid rafts*). Stały się one inspiracją do badań oddziaływań fosfolipidów z cholesterolem, a także z przeciwutleniaczami (α -tokoferolem i galusanem laurylu) w układach wieloskładnikowych. Te ostatnie stosowano w aspekcie ochrony błony przed uszkodzeniem oksydacyjnym, a w konsekwencji przed powstawaniem i rozwijaniem się niektórych typów nowotworów. W efekcie opracowano termodynamiczną charakterystykę modelowych membran eukariotycznych zawierających omawiane związki, dzięki kompleksowej analizie właściwości zwilżających i energetycznych oraz struktury uzyskanych układów na stałym nośniku w odniesieniu do upakowania, mieszalności i stabilności monowarstw na subfazie wodnej. Pogłębioną analizę właściwości monowarstw Langmuira umożliwił zakupiony w 2014 roku mikroskop kąta Brewstera (BAM). Część badań została zrealizowana w ramach współpracy polsko-hiszpańskiej [203]. Wyniki doświadczalne pozwoliły na lepsze zrozumienie funkcjonowania błon biologicznych w procesach zachodzących na ich powierzchni lub z nimi związanych, takich jak transport cząsteczek wody, jonów i różnych substancji przez błony.

Badania nad zwilżalnością powierzchni i filmów lipidowych osadzonych na nośniku stałym stanowiły jedno z zadań w projekcie międzynarodowym „*Complex Wetting Phenomena*” (CoWet), nr 607861, z programu - Marie-Curie Action: Initial Training Networks, realizowanym w latach 2014–2017 w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych, w sieci współpracy różnych ośrodków europejskich. W ramach projektu grupy badawcze należące do konsorcjum badały procesy zwilżania i opis skomplikowanych mechanizmów tych procesów na różnych granicach faz w aspekcie wielorakich zastosowań. Zwilżalność jest właściwością powierzchni względem określonych cieczy, wykorzystywaną dość powszechnie w wielu sferach życia człowieka. Podstawowa klasyfikacja substancji na hydrofilowe i hydrofobowe zasadniczo wskazuje na zakres i potencjał aplikacyjny. Względnie prosta procedura pomiarów kąta zwilżania cieczy testowych o różnej polarności oraz wypracowane modele interpretacji wartości kąta zwilżania zapoczątkowane przez Jańczuka [40–45] i Chibowskiego [78, 79], a kontynuowane przez pracowników Katedry

Zjawisk Międzyfazowych pozwalają na ocenę charakteru hydrofilowo-hydrofobowego powierzchni stałych lub filmów na nich osadzonych [45, 50, 81, 85, 88–91, 95, 155, 157, 171]. Chociaż wartości kątów zwilżania zależą od użytej do pomiarów cieczy testowej to dają możliwość określenia pozornego stanu energetycznego powierzchni lub jego zmiany.

Badania Wiącek i wsp. [204] dotyczyły określania właściwości powierzchni filmów biopolimerowych w różnych temperaturach i/lub po modyfikacji plazmą w aspekcie zwilżalności i biokompatybilności, w celu uzyskania zmodyfikowanej powierzchni o pożądanych właściwościach. Badanymi biopolimerami były skrobia natywna oraz skrobia modyfikowana substancjami aktywnymi biologicznie, przykładowo biokompatybilną fosfatydylocholiną (kluczowym składnikiem błon komórkowych) lub przeciwbakteryjnym lizozymem. Na podstawie wstępujących i cofających kątów zwilżania cieczy testowych wyznaczono swobodną energię powierzchniową ciała stałego (żelu), stosując model histerezy kąta zwilżania (CAH) [78, 79]. Zmiany hydrofilowo/hydrofobowego charakteru powierzchni skrobi przed i po modyfikacji, uwidoczniono w wartościach pracy rozpylania. Dla układów hybrydowych badania zwilżalności wykonano w połączeniu ze spektroskopią XPS, FTIR i profilometrią optyczną, uzyskując pełniejszy obraz właściwości morfologicznych i molekularnych powierzchni o dużym stopniu zmienności. Skorelowanie parametrów obróbki wejściowej przyczyniło się do poprawy zwilżalności biopolimeru i zwiększenia zakresu aplikacyjnego takich układów w medycynie, biotechnologii i technologii żywności, szczególnie w obszarze, gdzie wymagane są cienkie filmy o wysokiej homogeniczności.

Kolejne badania realizowane przez Wiącek i Jurak skupiły się wokół innego polisacharydu, chitozanu. Tak duże zainteresowanie badaczy tym właśnie biopolimerem wynika głównie z powszechności jego występowania, podatności na modyfikację oraz szerokiego wachlarza zastosowań. Tematyka związana z wykorzystaniem chitozanu w kontekście wzrostu biokompatybilności biomateriałów i charakteru przeciwbakteryjnego należy do istotnych obszarów działalności tej grupy badawczej i stanowi integralną część trzech obronionych doktoratów. Koncepcja badań uwzględniająca biopolimery wpisuje się w najnowsze trendy eksperymentalne i umożliwia ich realizację w oparciu o komplementarne techniki doświadczalne. Biokompatybilność to dość ogólne pojęcie i nierzadko różnie rozumiane, co szczegółowo opisano w obszernym artykule przeglądowym, który ukazał się w prestiżowym czasopiśmie [205]. Atrakcyjność i aktualność realizowanej tematyki potwierdzają liczne cytowania tej pracy, które pojawiły się w krótkim czasie po jej opublikowaniu.

Materiały które kontaktują się z organizmem żywym powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi i wytrzymałością. Jednak w głównej mierze powinny wykazywać wysoką zgodność z przy-

ległymi tkankami (biokompatybilność), krwią i jej składnikami (hemo-kompatybilność). Powinny także wykazywać: znikomą lub żadną trombo-/rako-twórczość, pozytywną odpowiedź na ciało obce, właściwą osteokondukcję, osteoindukcję i mineralizację. W celu zwiększenia właściwości biokompatybilnych, aktualnie wykorzystuje się wiele różnorodnych metod obróbki powierzchni, dzięki którym otrzymuje się materiały polimerowe o pożądanych właściwościach. Natomiast wciąż jednym z największych wyzwań dla naukowców w obszarze medycyny, farmacji i nauk pokrewnych są bez wątpienia mechanizmy napędzające oddziaływanie pomiędzy żywymi komórkami a ciałami obcymi, stąd zaangażowanie grupy badawczej Wiącek i Jurak w tę tematykę.

Atrakcyjną metodą obróbki powierzchni polimerów jest działanie zimną plazmą, które istotnie poprawia ich właściwości bio- i hemokompatybilne nie wpływając znacząco na właściwości objętościowe [85]. W oparciu o badania własne i przegląd literatury zaproponowano ogólną koncepcję wytwarzania biozgodnych materiałów polimerowych, omówiono główne czynniki fizyko-chemiczne i biologiczne determinujące biokompatybilność, a tym samym odpowiedź organizmu żywego na obecność biomateriałów na bazie polimerów. Wśród nich należy wymienić: modyfikację i/lub degradację powierzchni, skład chemiczny (grupy funkcyjne i ładunek), charakter hydrofilowo-hydrofobowy, zwilżalność i swobodną energię powierzchniową, topografię (chropowatość, sztywność), strukturę krystaliczną i amorficzną, nanostrukturę, adhezję i proliferację komórek. Zwrócono szczególną uwagę na wykorzystanie polisacharydów w inżynierii tkankowej, gdzie wskazane są biomateriały o odpowiednich właściwościach mechanicznych i powierzchniowych, które wywołują pozytywną reakcję organizmu. Właściwie dopasowane cechy powierzchni polimeru mogą korzystnie wpłynąć na odbudowanie tkanki, a znajomość procesów indukujących reakcję gospodarza (pacjenta) jest sposobem na wytworzenie w danych warunkach optymalnego implantu.

Wśród polimerów spełniających warunki biokompatybilności, zwłaszcza po odpowiedniej modyfikacji, należy wymienić polieteroeteroketon (PEEK) – materiał polimerowy nowej generacji służący do wypełniania ubytków kości (kości-zastępczy) [85]. W celu zwiększenia jego potencjału aplikacyjnego w nowoczesnych układach dostarczania leków, powierzchnię PEEK aktywowano zimną plazmą, a następnie pokrywano ją wieloskładnikowymi filmami substancji bioaktywnych (przeciwbakteryjnego chitozanu, bioszklą o składzie zbliżonym do osocza ludzkiego, lipidów wchodzących w skład naturalnych błon biologicznych oraz leków tj. cyklosporyny A o działaniu immunosupresyjnym oraz naproksenu o działaniu przeciwbólowym i przeciwzapalnym) [206]. Odpowiedni dobór rodzaju plazmy oraz nanoszonego filmu pozwoliły na kontrolowanie topografii powierzchni polimeru, jej polarności i składu chemicznego prowadząc do zwiększenia biozgod-

ności PEEK przy zachowaniu jego bardzo dobrych właściwości mechanicznych porównywalnych z właściwościami kości ludzkiej. Jednocześnie zmodyfikowana powierzchnia PEEK wykazała właściwości wspomagające proces osteointegracji i kontrolowanego uwalniania leku bezpośrednio w miejscu wszczęcia implantu.

W obszarze medycyny regeneracyjnej i inżynierii tkankowej kolejnym obiektem zainteresowań stał się poli(tereftalan etylenu) (PET), który obok metali oraz ich stopów jest wykorzystywany w rekonstrukcji naczyń krwionośnych i sztucznego serca. Powlekanie PET wieloskładnikowymi filmami chitozanu, fosfolipidów przyjaznych dla otaczających tkanek oraz substancji o właściwościach immunosupresyjnych i przeciwutleniających może prowadzić do wzrostu stopnia hemokompatybilności powierzchni tego polimeru, dodatkowo chroniąc przed stanami zapalnymi wywoływanymi przez drobnoustroje i skutkami ubocznymi terapii farmakologicznych. W tym aspekcie przeprowadzono termodynamiczną analizę oddziaływań w badanych układach wieloskładnikowych na różnych granicach faz (ciecz/gaz i ciało stałe/ciecz/gaz) połączoną z badaniem struktury morfologicznej i cząsteczkowej (BAM, AFM, TOF-SIMS) [207]. Uzupełniające badania filmów na powierzchniach metalicznych zostały wykonane przy użyciu mikrowagi kryształu kwarcu (QCM) oraz woltamperometrii cyklicznej (CV), w ramach współpracy nawiązanej z grupą naukową *Platon* (Uniwersytet w Saragossie, Hiszpania) kierowaną przez profesor Pilar Ceę [208]. Kompleksowa charakterystyka wyników pozwoliła na lepsze poznanie mechanizmów biofizycznych oraz pełniejsze określenie czynników odpowiedzialnych za oddziaływania na poziomie cząsteczkowym, istotnych w projektowaniu nowatorskich zamienników tkanek i/lub układów kontrolowanego uwalniania leków.

Kolejną ścieżką w dziedzinie badań interdyscyplinarnych podjętych przez Wiącek i Jurak, a obejmujących inżynierię tkankową, były prace eksperymentalne zmierzające do opracowania substytutu skóry na bazie chitozanu, kwasu hialuronowego i tlenku tytanu(IV). Wybrano związki nietoksyczne, biokompatybilne i biodegradowalne w organizmie ludzkim. Ze względu na te korzystne cechy stanowiły potencjalne składniki syntetycznego materiału skóropodobnego, do transplantacji tkanek ludzkich, zwłaszcza, że w połączeniu mogą wykazywać działanie synergistyczne. W celu otrzymania stabilnego biomateriału przeprowadzono badania oddziaływań tych składników w dyspersjach. Wykazały one, że chitozan adsorbuje się na powierzchni TiO_2 dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym i efektem sterycznym zwiększając stabilność układu [209]. Adsorpcja jest ściśle zależna od pH i może prowadzić do utworzenia trwałego biomateriału TiO_2 -chitozan przy określonym stosunku składników. W kontekście biokompatybilności i właściwości przeciwbakteryjnych zaproponowano badania z wykorzystaniem membran biomimetycznych (monowarstw Langmuira), jak również komórek bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* [210]. Zdolność

bakteriobójczą układu badawczego interpretowano na podstawie testów zliczania jednostek tworzących kolonie oraz barwienia żywych/martwych komórek bakteryjnych w powiązaniu z pomiarami intensywności fluorescencji, które wykonano we współpracy z pracownikami Katedry Genetyki i Mikrobiologii, Instytutu Nauk Biologicznych UMCS. Charakterystyka wzajemnych oddziaływań poszczególnych komponentów sztucznej skóry i ich mieszanin z modelowymi błonami komórkowymi, jak również, po osadzeniu filmów tych związków na podłożu stałym, z cieczami o różnej polarności, doprowadziła do lepszego zrozumienia procesów zachodzących w organizmie człowieka po bezpośrednim kontakcie biomateriału z tkankami i jego aktywności przeciwbakteryjnej.

Pozostając w obszarze badań związków wykazujących działanie przeciwbakteryjne, dalsze prace skoncentrowano wokół naturalnych peptydów odpornościowych aktywnych względem bakterii *Legionella spp.* [211]. Omawiane bakterie wykształciły mechanizmy pozwalające na namnażanie w makrofagach pęcherzyków płucnych stanowiąc przyczynę poważnych infekcji o różnym stopniu nasilenia. Wobec wzrastającej oporności na antybiotyki, dużym zainteresowaniem cieszy się ludzka katelicyna LL-37 o szerokim spektrum aktywności bakteriobójczej. W tym kontekście Jurak i współpracownicy podjęli badania oddziaływań peptydu LL-37 z modelowymi błonami fosfolipidów wydzielanych z bakterii *Legionella spp.* Wykorzystano technikę biomimetyczną monowarstw Langmuira sprzężoną z mikroskopem kąta Brewstera i modułem do pomiaru zmian potencjału powierzchniowego. Badania uzupełniono pomiarami czasu życia fluorescencji (FLIM) i transferu energii rezonansu Förstera (FRET) w ramach współpracy z pracownikami Katedry Biofizyki, Instytutu Fizyki UMCS. Wykazano, że zróżnicowany skład fosfolipidów błonowych badanych gatunków bakterii *Legionella* ma znaczący wpływ na aktywność LL-37 i zaproponowano mechanizm oddziaływań błona-peptyd na poziomie cząsteczkowym. Poszerzenie wiedzy w tym zakresie może przyczynić się do opracowania nowych strategii leczniczych, skutecznych względem bakterii chorobotwórczych.

Innym aspektem badań nad układami biologicznymi lipidów było zaproponowane przez Szcześ i wsp. [212–214] określenie roli związków powierzchniowo aktywnych w modyfikacji wybranych właściwości modelowych błon biologicznych. Zbadano możliwość wbudowywania się niewielkich ilości surfaktantów w strukturę takich błon wykorzystując jako układy modelowe monowarstwy Langmuira (monowarstwy lipidowe) oraz liposomy (dwuwarstwy lipidowe). Stosując surfaktanty niejonowe, anionowe i kationowe o różnej długości łańcucha węglowego oraz lipidy o zróżnicowanym stopniu nasycenia łańcuchów acylowych, bez i w obecności cholesterolu wykazano, że powszechnie stosowane detergenty spontanicznie i trwale wbudowują się w strukturę modelowych błon biologicznych. Stwierdzono, że obecność nawet niewielkich ilości niejonowego

surfaktantu Tritonu X-100 zwiększa stopień nieuporządkowania łańcuchów acylowych cząsteczek w monowarstwie lipidowej DPPC powodując wzrost płynności membrany bez wpływu na rozmiar i ładunek powierzchniowy analogicznych dwuwarstw w postaci liposomów. Surfaktanty jonowe o tej samej długości łańcucha hydrofobowego: anionowy SDS i kationowy DTAB wpływają na upłynnienie monowarstwy DPPC efektywnie wbudowując się w jej strukturę, co znacząco zmienia wartość potencjału dzeta pęcherzyków lipidowych przy nieznacznej zmianie ich średnicy. Zaobserwowany efekt wzrastał wraz ze wzrostem długości łańcucha acylowego surfaktantów kationowych o tej samej grupie polarnej wraz wzrostem ich stężenia w układzie. Wpływ SDS na modelowe biomembrany wzrastał w obecności wiązania nienasyconego w cząsteczce lipidu oraz malał wraz z obecnością wiązań nienasyconych w cząsteczce fosfolipidu w obecności DTAB. Uzyskane wyniki wskazują, że zmieniając właściwości biomembran surfaktanty mogą wpływać na funkcjonowanie błon komórkowych. Jednocześnie wskazuje na możliwość optymalizacji procedury modyfikacji powierzchni liposomów i dostosowanie ich właściwości do określonych zastosowań praktycznych, np. jako systemy dostarczania leków.

UWAGI KOŃCOWE

Podsumowując, opisany powyżej w syntetyczny sposób rozwój kierunków badań zjawisk powierzchniowych i międzyfazowych oraz osiągniętych wyników możliwy był dzięki zapoczątkowaniu tej tematyki przez profesora Andrzeja Waksmundzkiego, który w 1945 roku jako młody doktor przybył z Uniwersytetu Jagiellońskiego do tworzącego się Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie i któremu powierzono zorganizowanie Katedry Chemii Fizycznej i Elektrochemii. Dzięki Jego inwencji, wiedzy i umiejętności rozwijała się tematyka badawcza i kadra naukowa. Z biegiem lat z Katedry Chemii Fizycznej wyodrębniło się szereg Zakładów naukowych i nowych kierunków badań, których wyniki były publikowane w specjalistycznych czasopismach o światowym obiegu i licznych cytowaniach w literaturze, o czym świadczy lista TOP2% – prestiżowy ranking najbardziej wpływowych ludzi nauki na świecie. W tym rankingu opracowywanym przez analityków z Uniwersytetu Stanforda, wydawnictwa Elsevier oraz firmy analitycznej SciTech Strategies znajduje się 15 naukowców z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, w tym 10 autorów z Wydziału Chemii, których publikacje są najczęściej cytowane.

Oczywiście w tym krótkim opracowaniu nie było możliwe dogłębne zaprezentowanie wszystkich naszych osiągnięć w okresie 80 lat, dlatego bardziej zainteresowanych czytelników odsyłamy do zapoznania się z cytowanymi poniżej publikacjami. Jeszcze raz chcemy podkreślić, że ten rozwój naukowo-badawczy w ogromnej mierze zawdzięczamy naszemu Mistrzowi Profesorowi Andrzejowi Waksmundzkiemu [215].

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J. Szczyapa, A. Waksmundzki, E. Chibowski, W. Wójcik, *Przem. Chem.* 1969, **48**, 277.
- [2] J. Szczyapa, A. Waksmundzki, E. Chibowski, *Przem. Chem.* 1969, **48**, 405.
- [3] W. Wójcik, A. Waksmundzki, E. Chibowski, H. Czarkowski, *Przem. Chem.* 1973, **52**, 826.
- [4] A. Waksmundzki, W. Wójcik, E. Chibowski, *Przem. Chem.* 1976, **55**, 317.
- [5] W. Wójcik, A. Waksmundzki, E. Chibowski, *Przem. Chem.* 1977, **56**, 83.
- [6] B. Jańczuk, A. Waksmundzki, P. Staszczuk, *Przem. Chem.* 1977, **56**, 153.
- [7] B. Jańczuk, A. Waksmundzki, P. Staszczuk, *Przem. Chem.* 1979, **58**, 104.
- [8] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, *Przem. Chem.* 1980, **59**, 507.
- [9] B. Jańczuk, *Przem. Chem.* 1984, **63**, 211.
- [10] B. Jańczuk, *J. Colloid Interface Sci.* 1985, **108**, 541.
- [11] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, E. Chibowski, *Mater. Chem. Phys.* 1987, **16**, 489.
- [12] B. Jańczuk, L. Hołysz, T. Białopiotrowicz, E. Chibowski, *Pol. J. Soil Sci.* 1989, **22**, 39.
- [13] B. Jańczuk, W. Wójcik, T. Białopiotrowicz, *Fuel* 1989, **68**, 917.
- [14] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, W. Wójcik, *Chem. Eng. J.* 1989, **42**, 57.
- [15] A. Waksmundzki, J. Szczyapa, E. Chibowski, *Roczniki Chemii* 1972, **46**, 2099.
- [16] A. Waksmundzki, E. Chibowski, *Roczniki Chemii* 1972, **47**, 779.
- [17] A. Waksmundzki, E. Chibowski, *Wiadomości Chemiczne* 1974, **28**, 749.
- [18] E. Chibowski, *Roczniki Chemii* 1977, **51**, 1157.
- [19] E. Chibowski, A. Waksmundzki, *J. Colloid Interface Sci.* 1978, **64**, 380.
- [20] E. Chibowski, *J. Colloid Interface Sci.* 1979, **69**, 326.
- [21] E. Chibowski, L. Hołysz, *J. Colloid Interface Sci.* 1981, **81**, 8.
- [22] E. Chibowski, L. Hołysz, *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **112**, 15.
- [23] E. Chibowski, L. Hołysz, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1989, **3**, 575.
- [24] E. Chibowski, L. Hołysz, *Colloids Surf.* 1989, **41**, 61.
- [25] L. Hołysz, E. Chibowski, *Langmuir* 1992, **8**, 303.
- [26] E. Chibowski, L. Hołysz, *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 5221.
- [27] L. Hołysz, E. Chibowski, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska* 2019, **LXXIV** **2**, 1.
- [28] K. Jurkiewicz, *Sep. Sci. Technol.* 1984, **19**, 1039.
- [29] K. Jurkiewicz, *Int. J. Miner. Process.* 1986, **17**, 67.
- [30] K. Jurkiewicz, *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **112**, 229.
- [31] K. Jurkiewicz, *Sep. Sci. Technol.* 1987, **22**, 2229.
- [32] K. Jurkiewicz, *Int. J. Miner. Process.* 1990, **28**, 173.
- [33] F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 1964, **56**, 40.
- [34] F.M. Fowkes, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, **28**, 493.
- [35] A.W. Neumann, R.J. Good, C.J. Hope, M. Sejjal, *J. Colloid Interface Sci.* 1974, **49**, 291.
- [36] A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1974, **4**, 105.
- [37] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, *J. Colloid Interface Sci.* 1990, **140**, 362.
- [38] B. Jańczuk, J.M. Bruque, M.L. González-Martín, J. Moreno Del Pozo, A. Zdziennicka, F. Quintana-Gragera, *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **181**, 108.
- [39] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, A. Zdziennicka, *J. Colloid Interface Sci.* 1999, **211**, 96.
- [40] B. Jańczuk, B. Biliński, M. Hajnos, A. Kliszcz, T. Białopiotrowicz, *Pol. J. Soil Sci.* 1990, **23**, 167.
- [41] B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, F. González-Caballero, *Mat. Chem. Phys.* 1992, **31**, 235.
- [42] B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, *Powder Technol.* 1993, **76**, 233.
- [43] B. Jańczuk, J.M. Bruque, M.L. González-Martín, J.M. del Pozo, *Colloids Surf. A* 1993, **75**, 163.
- [44] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, *J. Mater. Sci.* 1994, **29**, 3559.
- [45] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *Powder Technol.* 1998, **95**, 234.
- [46] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *J. Colloid Interface Sci.* 1986, **111**, 378.
- [47] C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, 1st Edition, Marcel Dekker, 1994.
- [48] B. Jańczuk, R. Perea, F. González-Caballero, *Powder Technol.* 1993, **75**, 43.
- [49] T. Białopiotrowicz, B. Jańczuk, *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1047.
- [50] T. Białopiotrowicz, *Food Hydrocolloids* 2003, **17**, 141.
- [51] T. Białopiotrowicz, B. Jańczuk, *Langmuir* 2002, **18**, 9462.
- [52] E. Chibowski, A. Waksmundzki, *J. Colloid Interface Sci.* 1978, **66**, 213.
- [53] E. Chibowski, *J. Colloid Interface Sci.* 1982, **86**, 567.

- [54] E. Chibowski, L. Hołysz, *Fuel* 1989, **68**, 1280.
- [55] L. Hołysz, A.L. Dawidowicz, E. Chibowski, W. Stefaniak, *J. Mater. Sci.* 1991, **26**, 4344.
- [56] L. Hołysz, *Fuel* 1996, **75**, 737.
- [57] B. Biliński, E. Chibowski, *Powder Technol.* 1983, **35**, 39.
- [58] B. Biliński, W. Wójcik, *Colloids Surf.* 1987, **25**, 183.
- [59] W. Wójcik, B. Biliński, *Colloids Surf.* 1988, **30**, 275.
- [60] B. Biliński, *Powder Technol.* 1991, **68**, 125.
- [61] B. Biliński, W. Wójcik, A.L. Dawidowicz, *Appl. Surf. Sci.* 1991, **47**, 99.
- [62] B. Biliński, W. Wójcik, A.L. Dawidowicz, *Appl. Surf. Sci.* 1991, **52**, 125.
- [63] B. Biliński, *Appl. Surf. Sci.* 1993, **64**, 251.
- [64] B. Biliński, *Colloids Surf. A* 1994, **84**, 265.
- [65] E. Chibowski, L. Hołysz, *Langmuir* 1992, **8**, 710.
- [66] L. Hołysz, E. Chibowski, *Langmuir* 1992, **8**, 717.
- [67] E. Chibowski, F. González-Caballero, *Langmuir* 1993, **9**, 330.
- [68] L. Hołysz, *Colloids Surf. A* 1998, **134**, 321.
- [69] L. Hołysz, *J. Mater. Sci.* 2000, **35**, 6081.
- [70] E. Chibowski, A.O. Ortega, M. Espinosa-Jiménez, R. Perea-Carpio, L. Hołysz, *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **235**, 283.
- [71] E. Chibowski, L. Hołysz, *Acid-Base Interactions: Relevance To Adhesion*, K.L. Mittal Ed., VSP Amsterdam, 2000, 615.
- [72] A. Szcześ, Y. Yan, E. Chibowski, L. Hołysz, M. Banach, *Appl. Surf. Sci.* 2018, **434**, 1232.
- [73] D.A. Norris, N. Puri, M.E. Labib, P.J. Sinko, *J. Control. Release* 1999, **59**, 173.
- [74] M. Waksmundzka-Hajnos, M. Hajnos, R. Świeboda, A. Hawrył, *JPC-J Planar. Chromat.* 2002, **15**, 214.
- [75] Z.-G. Cui, B.P. Binks, J.H. Clint, *Langmuir* 2005, **21**, 8319.
- [76] C. Karagüzel, M.F. Can, E. Sönmez, M.S. Çelik, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **285**, 192.
- [77] A. Grancaric, S.C. Sampaio, J. Shen, D. Bishop, *J. Text. I.* 2006, **97**, 325.
- [78] E. Chibowski, A. Ontiveros-Ortega, R. Perea-Carpio, *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 1367.
- [79] E. Chibowski, R. Perea-Carpio, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, **98**, 245.
- [80] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003, **103**, 149.
- [81] M. Jurak, E. Chibowski, *Langmuir* 2006, **22**, 7226.
- [82] E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpiłowski, M. Jurak, *Colloids Surf. A* 2006, **291**, 181.
- [83] E. Chibowski, K. Terpiłowski, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, **319**, 505.
- [84] K. Terpiłowski, L. Hołysz, E. Chibowski, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, **319**, 514.
- [85] D. Rymuszka, K. Terpiłowski, P. Borowski, L. Hołysz, *Polym. Int.* 2016, **65**, 827.
- [86] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
- [87] C.J. van Oss, *Colloids Surf. A* 1993, **78**, 1.
- [88] H. Radelczuk, L. Hołysz, E. Chibowski, *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 1547.
- [89] M. Gołabek, M. Jurak, L. Hołysz, E. Chibowski, *Colloids Surfaces A* 2011, **91**, 150.
- [90] E. Chibowski, M. Jurak, L. Hołysz, A. Szczes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2014, **19**, 368.
- [91] M. Jurak, M. Gołabek, L. Hołysz, E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015, **222**, 385.
- [92] K. Terpiłowski, M. Krasowska, E. Chibowski, K. Małysa, *Pol. J. Chem.* 2008, **82**, 11.
- [93] G. Babiarz, Wpływ modyfikacji szkieł użytkowych na ich właściwości optyczne i powierzchniowe, UMCS, 2016.
- [94] L. Hołysz, D. Kamela (Rymuszka), K. Terpiłowski, E. Chibowski, *Wiadomości Chemiczne* 2021, **75**, 1269.
- [95] K. Terpiłowski, D. Rymuszka, O.V. Goncharuk, I.Ya. Sulym, V.M. Gunko, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **353**, 843.
- [96] M. Chodkowski, K. Terpiłowski, O. Goncharuk, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2019, **55**, 1450.
- [97] M. Chodkowski, K. Terpiłowski, S. Pasieczna-Patkowska, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020, **56**, 76.
- [98] M. Chodkowski, I.Y. Sulym, K. Terpiłowski, D. Sternik, *Appl. Sci.* 2021, **11**, 9256.
- [99] K. Terpiłowski, M. Chodkowski, E. Pakhlov, S. Pasieczna-Patkowska, M. Kuśmierz, S. Azat, S. Pérez-Huertas, *Molecules* 2014, **29**, 2645.
- [100] M. Chodkowski, K. Terpiłowski, L. Románszki, S. Klébert, M. Mohai, Z. Károly, *ChemPhysChem* 2024, **25**, e202300709.

- [101] S.P. Huertas, K. Terpiłowski, M. Tomczyńska-Mleko, S. Mleko, Ł. Szajnecki, *Colloids Surf. A* 2018, **558**, 322.
- [102] S. Pérez-Huertas, K. Terpiłowski, M. Tomczyńska-Mleko, K. Nishinari, S. Mleko, *Food Hydrocolloids*, 2019, **96**, 224.
- [103] S. Pérez-Huertas, K. Terpiłowski, M. Tomczyńska-Mleko, S. Mleko, *Plasma Process. and Polym.* 2020, **17**, 1900171.
- [104] S. Pérez-Huertas, K. Terpiłowski, M. Tomczynska Mleko, S. Mleko, E. García-Gareta, E. Pakhlov, F. González-Caballero, *J. Food Eng.* 2024, **363**, 111781.
- [105] E. Chibowski, L. Hołysz, W. Wójcik, *Colloids Surf. A* 1994, **92**, 79.
- [106] E. Chibowski, L. Hołysz, *Colloids Surf. A* 1995, **101**, 99
- [107] E. Chibowski, L. Hołysz, *Colloids Surf. A* 1995, **105**, 211.
- [108] L. Hołysz, E. Chibowski, W. Wójcik, K.W. Busch, M.A. Busch, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1994, **8**, 181.
- [109] L. Hołysz, M. Chibowski, E. Chibowski, *Colloids Surf. A* 2002, **208**, 231.
- [110] E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szcześ, M. Chibowski, *Colloids Surf. A* 2003, **225**, 63.
- [111] E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szcześ, *Colloids Surf. A* 2003, **222**, 41.
- [112] L. Hołysz, E. Chibowski, A. Szcześ, *Water Research* 2003, **37**, 3351.
- [113] E. Chibowski, L. Hołysz, A. Szcześ, *Water Research* 2003, **37**, 4685.
- [114] E. Chibowski, A. Szcześ, L. Hołysz, *Langmuir* 2005, **21**, 8114.
- [115] L. Hołysz, A. Szcześ, E. Chibowski, *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **316**, 996.
- [116] A. Szcześ, L. Hołysz, E. Chibowski, *J. Adhesion Sci. Technol.* 2006, **20**, 345.
- [117] E. Chibowski, A. Szcześ, *Chemosphere* 2018, **203**, 54.
- [118] E. Chibowski, A. Szcześ, L. Hołysz, *Colloids Interfaces* 2018, **2**, 68.
- [119] E. Chibowski, A. Szcześ, *Edelweiss Chemical Sci. J.* 2019, **2**, 7.
- [120] A. Szcześ, E. Chibowski, E. Rzeźnik, *Surface Innovations* 2022, **10**, 395.
- [121] A. Szcześ, E. Chibowski, E. Rzeźnik, *Colloids Interfaces* 2020, **4**, 37.
- [122] E. Chibowski, K. Terpiłowski, L. Hołysz, A. Szcześ, *J. Surfactants Deterg.* 2024, **27**, 49.
- [123] L. Hołysz, E. Chibowski, K. Terpiłowski, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020, **56**, 101.
- [124] A. Sołtys, M. Łazarz, E. Chibowski, *Colloids Surf. A* 1997, **127**, 163.
- [125] A. Wiącek, E. Chibowski, *Colloids Surf. B* 1999, **14**, 19.
- [126] A. Wiącek, E. Chibowski, *Colloids Surf. B* 2000, **17**, 175.
- [127] E. Chibowski, A.E. Wiącek, L. Hołysz, K. Terpiłowski, *Langmuir* 2005, **21**, 4347.
- [128] E. Chibowski, A. Wiącek, L. Hołysz, K. Terpiłowski, *Langmuir* 2005, **21**, 7662.
- [129] E. Chibowski, L. Hołysz, K. Terpiłowski, A.E. Wiącek, *Croatica Chemica Acta* 2007, **80**, 395.
- [130] A.E. Wiącek, L. Hołysz, E. Chibowski, *Langmuir* 2008, **24**, 7413.
- [131] A.E. Wiącek, *Colloids Surf. A* 2009, **332**, 150.
- [132] A.E. Wiącek, *Powder Technol.* 2011, **213**, 141.
- [133] A.E. Wiącek, *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 373, 75.
- [134] A.E. Wiącek, E. Anitowska, A.V. Delgado, L. Hołysz, E. Chibowski, *Colloids Surf. A* 2014, **440**, 110.
- [135] E. Chibowski, L. Hołysz, M. Jurak, *Colloids Surf. A* 2008, **321**, 131.
- [136] E. Chibowski, A.V. Delgado, K. Rudzka, A. Szcześ, L. Hołysz, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, **353**, 281.
- [137] A. Szcześ, E. Chibowski, L. Hołysz, *Colloids Surf. A* 2007, **297**, 14.
- [138] A. Szcześ, *Colloids Surf. A* 2008, **320**, 98.
- [139] A. Szcześ, *Colloids Surf. B* 2013, **101**, 44.
- [140] A. Szcześ, *Mater. Sci. Eng. C* 2014, **40**, 373.
- [141] A. Szcześ, D. Sternik, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, **123**, 2357.
- [142] A. Szcześ, *Colloid Polym Sci* 2016, **294**, 409.
- [143] M. Kalbarczyk, A. Szcześ, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020, **56**, 167.
- [144] M. Kalbarczyk, A. Szcześ, D. Sternik, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, **28**, 1725.
- [145] M. Kalbarczyk, A. Szcześ, *Ceram. Int.* 2021, **47**, 33687.
- [146] M. Kalbarczyk, A. Szcześ, I. Kantor, Z. May, D. Sternik, *Materials* 2022, **15**, 934.
- [147] M. Kalbarczyk, A. Szcześ, A. Belcarz, P. Kazimierzczak, Z. May, *Materials* 2023, **16**, 1971.
- [148] M. Czemińska, A. Szcześ, A. Pawlik, A. Wiater, A. Jarosz-Wilkołazka, *Biochem. Eng. J.* 2016, **112**, 143.
- [149] M. Czemińska, A. Szcześ, L. Hołysz, A. Wiater, A. Jarosz-Wilkołazka, *Eur. Polym. J.* 2017, **88**, 21.

- [150] R. Dobrowolski, A. Szcześ, M. Czemińska, A. Jarosz-Wikołazka, *Bioresour. Technol.* 2017, **225**, 113.
- [151] A. Szcześ, M. Czemińska, A. Jarosz-Wikołazka, E. Magierek, E. Chibowski, L. Hołysz, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2018, **54**, 142.
- [152] M. Czemińska, A. Szcześ, A. Jarosz-Wikołazka, *Biophys. Chem.* 2021, **277**, 106656.
- [153] A. Szcześ, M. Czemińska, A. Jarosz-Wikołazka, *J. Solid State Chem.* 2016, **242**, 212.
- [154] C.J. Van Oss, P.M. Costanzo, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1992, **6**, 477.
- [155] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *Colloids Surf. A* 2017, **522**, 461.
- [156] A. Zdziennicka, J. Krawczyk, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Int. J. Mol. Sci.* 2018, **19**, 1934.
- [157] A. Zdziennicka, *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 7369.
- [158] A. Zdziennicka, *Appl. Surf. Sci.* 2009, **255**, 3801.
- [159] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *Fluid Phase Equilib.* 2012, **322**, 126.
- [160] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *Fluid Phase Equilib.* 2012, **318**, 25.
- [161] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *J. Chem. Thermodyn.* 2013, **59**, 35.
- [162] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Mol. Liq.* 2022, **345**, 117832.
- [163] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, M.L. González-Martín, *Colloids Interfaces* 2021, **5**, 53.
- [164] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *J. Chem. Thermodyn.* 2014, **69**, 85.
- [165] D. Mańko, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Surfactants Deterg.* 2017, **20**, 411.
- [166] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, *Appl. Surf. Sci.* 2017, **405**, 88.
- [167] A. Zdziennicka, J. Krawczyk, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Colloid Surf. A* 2017, **529**, 864.
- [168] D. Li, A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, **39**, 299.
- [169] K. Szymczyk, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, **52**, 9106.
- [170] K. Szymczyk, *Chem. Phys.* 2014, **433**, 42.
- [171] K. Szymczyk, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, B. Jańczuk, *J. Colloid Interface Sci.* 2014, **417**, 180.
- [172] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021, **292**, 102421.
- [173] R. Zana, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995, **57**, 1.
- [174] A. Zdziennicka, *Langmuir* 2010, **26**, 1860.
- [175] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Surfactants Deterg.* 2011, **14**, 257.
- [176] A. Chodzińska, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Sol. Chem.* 2012, **41**, 2226.
- [177] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020, **284**, 102249.
- [178] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Mol. Liq.* 2017, **243**, 236.
- [179] E. Rekiel, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Mol. Liq.* 2020, **308**, 113080.
- [180] E. Rekiel, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Molecules* 2022, **27**, 3600.
- [181] P. Joos, *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges* 1967, **76**, 591.
- [182] D. Mańko, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Solution Chem.* 2017, **46**, 1251.
- [183] M.J. Rosen, X.Y. Hua, *J. Colloid Interface Sci.* 1982, **86**, 164.
- [184] M. Bergström, J.C. Eriksson, *Langmuir* 2000, **16**, 7173.
- [185] A. Zdziennicka, M.L. González-Martín, E. Rekiel, K. Szymczyk, W. Zdziennicki, B. Jańczuk, *Molecules* 2023, **28**, 4987.
- [186] K.A. Connors, J.L. Wright, *Anal. Chem.* 1989, **61**, 194.
- [187] V.B. Fainerman, R. Miller, E.V. Aksenenko, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, **96**, 339.
- [188] E. Rekiel, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Molecules* 2022, **27**, 4706.
- [189] A. Zdziennicka, E. Rekiel, K. Szymczyk, W. Zdziennicki, B. Jańczuk, *Molecules* 2023, **28**, 5858.
- [190] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Colloids Interfaces* 2023, **7**, 71.
- [191] A. Capalbi, G. Gente, C.L. Mesa, *Colloids Surf.* 2004, **246**, 99.
- [192] K. Holmberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2001, **6**, 148.
- [193] J. Krawczyk, *Colloids Surf. A* 2017, **533**, 61.
- [194] J. Krawczyk, *Molecules* 2018, **23**, 1597.
- [195] J. Krawczyk, *Colloids Surf. A* 2018, **551**, 50.
- [196] J. Krawczyk, *J. Mol. Liq.* 2018, **271**, 610.
- [197] A. Taraba, K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Molecules* 2022, **27**, 2842.
- [198] K. Szymczyk, A. Taraba, *Chem. Phys.* 2018, **505**, 6.
- [199] A. Taraba, K. Szymczyk, *J. Mol. Liq.* 2022, **360**, 119483.
- [200] K. Szymczyk, A. Taraba, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013, **314**, 102885.

- [201] M. Szaniawska, K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Molecules* 2022, **27**, 877.
- [202] M. Szaniawska, K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *Molecules* 2013, **28**, 3115.
- [203] M. Jurak, J. Miñones, *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes* 2016, **1858**, 1821.
- [204] A.E. Wiącek, K. Dul, *Colloids Surf. A* 2015, **480**, 351.
- [205] M. Jurak, A.E. Wiącek, A. Ładniak, K. Przykaza, K. Szafran, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021, **294**, 102451.
- [206] A.E. Wiącek, K. Terpiłowski, M. Jurak, M. Worzakowska, *Eur. Polym. J.* 2016, **78**, 1.
- [207] M. Jurak, A.E. Wiącek, R. Mrocza, R. Łopucki, *Colloids Surf. A* 2017, **532**, 155.
- [208] M. Jurak, K. Szafran, P. Cea, S. Martín, *Langmuir* 2021, **37**, 5601.
- [209] A.E. Wiącek, A. Gozdecka, M. Jurak, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 859.
- [210] A. Ładniak, M. Jurak, M. Palusińska-Szys, A.E. Wiącek, *Molecules* 2022, **27**, 343.
- [211] K. Pastuszak, B. Kowalczyk, J. Tarasiuk, R. Luchowski, W.I. Gruszecki, M. Jurak, M. Palusinska-Szys, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**, 12039.
- [212] A. Sęk, P. Perczyk, P. Wydro, W.I. Gruszecki, A. Szcześ, *Chem. Phys. Lipids* 2021, **235**, 105059.
- [213] A. Sęk, P. Perczyk, A. Szcześ, P. Wydro, *J. Mol. Liq.* 2022, **353**, 118805.
- [214] A. Sęk, P. Perczyk, A. Szcześ, R. Machatschek, P. Wydro, *Chem. Phys. Lipids* 2022, **248**, 105236.
- [215] M. Waksmundzka-Hajnos, *Waks i Przyjeciele - Opowieść o profesorze Andrzeju Waksmundzkim*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej, 2024.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 lipca 2024 r.