

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ
Катедра по Инженерна химия и фармацевтично инженерство

Вероника Ивайлова Яврукова (Иванова)

**Сулфонирани метил естери:
адсорбция, мицелообразуване и реология**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация, представена за присъждане на образователната и
научна степен

„Доктор“

4.2. Химически науки (Физикохимия–Макрокинетика)

Научни ръководители: акад. проф. дфзн Петър А. Кралчевски
чл.-кор.проф. дмн Красимир Д. Данов

Научни консултанти: д-р Румяна Д. Станимирова
д-р Гергана М. Радулова

София, 2020

Дисертацията съдържа 102 страници, 31 фигури (повечето – многосекционни), 12 таблици; 101 уравнения и 103 цитирани литературни източника.

Номерацията на частите, фигурите, уравненията и таблиците в автореферата съответства на тази в дисертацията.

ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ

Публикации по дисертацията

- (1) K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, **V.I. Ivanova**, J.T. Petkov. Sulfonated methyl esters of fatty acids in aqueous solutions: Interfacial and micellar properties. *J. Colloid Interface Sci.* **457** (2015) 307-318. (17 цитата)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.020>.
- (2) **V.I. Ivanova**, R.D. Stanimirova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, J.T. Petkov, Sulfonated methyl esters, linear alkylbenzene sulfonates and their mixed solutions: Micellization and effect of Ca²⁺ ions. *Colloids Surf. A*, **519** (2017) 87–97. (7 цитата)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.039>
- (3) V.I. Yavrukova, G.M. Radulova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, H. Xu, Y.W. Ung, J.T. Petkov, Rheology of mixed solutions of sulfonated methyl esters and betaine in relation to the growth of giant micelles and shampoo applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **275** (2020) 102062.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102062>

Публикувана статия, която не е включена в дисертацията

- (1) V.I. Yavrukova, D.N. Shandurkov, K.G. Marinova, P.A. Kralchevsky, Y.W. Ung, J.T. Petkov, Cleaning ability of mixed solutions of sulfonated fatty acid methyl esters. *J. Surfact. Deterg.* (2020) in press. DOI: 10.1002/jsde.12393.
<http://arxiv.org/abs/2001.03544>; <https://doi.org/10.1002/jsde.12393>

Списък на представени научни доклади и постери по дисертацията

1. V.I. Иванова, Р.Д. Станимирова, П.А. Кралчевски, К.Д. Данов, Й.Т. Петков, Сулфониран метил естер на мастни киселини във воден разтвор: повърхностни и мицеларни свойства. XV Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, 18-20 май 2016 г. – Устен доклад..
2. V.I. Ivanova, K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, J.T. Petkov, Sulfonated methyl esters of fatty acids: Interfacial and micellar properties, 9th National Conference on Chemistry, Sofia, 29 September – 01 October 2016; Poster.
3. V.I. Ivanova, K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, J.T. Petkov, Sulfonated methyl esters of fatty acids in aqueous solutions: Interfacial and micellar properties. 16th European Student Colloid Conference, Florence, Italy, 19–22 June 2017; Poster.
4. R.D. Stanimirova, V.I. Ivanova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, J.T. Petkov, Sulfonated methyl esters, linear alkylbenzene sulfonates and their mixed solutions: micellization and

effect of Ca^{2+} ions. Bubble & Drop International Conference, Lyon, France, 26-30 June 2017; Oral presentation.

5. V.I. Ivanova, K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, J.T. Petkov, Sulfonate methyl esters of fatty acids in aqueous solutions: interfacial and micellar properties. International Conference “Colloids and Complex Fluids for Energies - Systems understanding: from preparation to process design”, IFPEN/Rueil-Malmaison (near Paris), France, 4-6 December 2017; Poster.
6. R.D. Stanimirova, V.I. Ivanova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, J.T. Petkov, Sulfonated methyl esters, linear alkylbenzene sulfonates and their mixtures: micellization and effect of Ca^{2+} ions. 16th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS), Rotterdam, the Netherlands, 21–25 May 2018; Poster.
7. G.M. Radulova, V.I. Yavrukova, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, H. Xu, Y.W. Ung, Rheology of concentrated micellar solutions with sulfonated methyl esters: synergism upon mixing in detergent formulations. 17th European Student Colloid Conference, Varna, Bulgaria, 18–22 June 2019; Oral Presentation.
8. D.N. Shandurkov, V.I. Yavrukova, K.G. Marinova, P.A. Kralchevsky, J.T. Petkov, New cleaning formulations based on biodegradable sulfonated methyl esters of fatty acids. 17th European Student Colloid Conference, Varna, Bulgaria, 18–22 June 2019; Poster.
9. В.И. Яврукова, Д.Н. Шандурков, К.Г. Маринова, П.А. Кралчевски, Й.Т. Петков, Y-W. Ung, Почистващи свойства на Смесени разтвори на сулфонирани метил естери на мастни киселини. Научна сесия на Факултета по химия и фармация при СУ. 28 ноември 2019; Устен доклад.
10. V.I. Yavrukova, D.N. Shandurkov, K.G. Marinova, P.A. Kralchevsky, Y.W. Ung, J.T. Petkov, Cleaning ability of mixed solutions of sulfonated fatty acid methyl esters. Научна сесия на Факултета по химия и фармация при СУ. 28 ноември 2019; Постер.

Вероника Яврукова (Иванова) бе организационен секретар на Европейската студентска конференция по колоидна химия, Варна 18-22 юни 2019 г., <https://www.esc2019.org/>, която конференция протече много успешно. На конференцията, тя представи две постерни презентации.

ГЛАВА 1. Увод

1.1. Цел и структура на дисертацията

Основна цел на дисертацията. Да се изследват междуфазовите и мицерални свойства на анионните повърхностно активни вещества (ПАВ) сулфонирани метил естери на мастни киселини (SME), Na соли, с различна дължина на въглеродородната верига. Да се изготви адекватен теоретичен модел за компютърно определяне на физикохимичните параметри на повърхностно активни вещества, съдържащи нейонен примес, без пробите на йонни ПАВ да се пречистват допълнително. Да се сравнят мицеларните свойства на C_n -SME с тези на линейния алкилбензен сулфонат (LAS), както и да се изследва взаимодействието им с калциевите йони (определяне на свързването на противойоните и свойствата на адсорбционните слоеве). Да се изследват реологичните свойства на C_n -SME в смес с цвистерйонното ПАВ кокоамидопропил бетаин (CAPB) и влиянието на добавките, върху реологичното поведение на концентрираните разтвори.

Структура на дисертацията

В Глава 2 са изследвани повърхностното напрежение и адсорбционните свойства на C_n -SME, критична им концентрация на мицелообразуване (CMC), степента на йонизация на мицелите и повърхностните адсорбционни слоеве, както и ефектът от добавена сол. В пробите на SME има наличие на нейонен примес, който най-вероятно е несулфониран метил естер на съответната мастна киселина (ME), който се включва в мицелите на основното ПАВ и разделянето му е много трудна експериментална задача. Ще използваме възможността да определим адсорбционните и мицеларни параметри на йонното ПАВ и нейонния примес, чрез компютърен анализ на опитните данни (Kralchevsky et al. 2003; Danov et al. 2003), без експериментално разделяне на двата компонента.

В Глава 3 разширихме нашето изследване като сравнихме свойствата на SME и линейен алкилбензенсулфонат (LAS) на междуфазовата граница вода/въздух по отношение на ефекта на калциевите йони върху повърхностното им напрежение, както и изследвахме ефекта от смесването на SME с LAS или CAPB върху CMC на разтворите.

В Глава 4 са изследвани реологични свойства на концентрирани смесени разтвори на сулфонирани метил естери (SME) и кокамидопропил бетаин (CAPB), които се дължат на синергистичен растеж на гигантски мицели. Изследван е ефектът от добавките, като мастни алкохоли, кокамид моноетаноламин (CMEA) и NaCl, които се

очаква да стимулират растежа на нишковидни мицели. Представени са най-значимите наблюдавани ефекти с акцент върху интерпретацията на молекулно ниво и разбирането на реологичното поведение на тези системи. Изследвани са системи със стандартно и нестандартно реологично поведение. Данните са анализирани с помощта на модела на Кейтс и разширения модел на Максвел.

Цитираната литература е приложена в края на дисертацията, сортирана по автори и години.

Дисертацията съдържа 105 страници, 31 фигури (повечето – многосекционни), 12 таблици; 101 уравнения и 103 цитирани литературни източника.

Свойства на сулфонираните метил естери на мастни киселини

Сулфонираните метил естери (SME), по-известни като натриева сол на α -сулфонирана мастна киселина на метил естер сулфонатите (α -MES) (Фигура 1.3.), имат серия полезни свойства, които ги правят подходящи за много различни приложения (Cohen et al. 1999, 2008, 2011; Itsadanont et al. 2014; 2015). Те имат отлична биоразградимост, също така са стабилни в твърда вода, което позволява използването им в много формулировки. Много добре разтварят калциеви сапуни; добре съвместими са с кожата, което ги прави подходящи за формулировки за миене на чинии и други приложения в домакинството. SME имат добро почистващо действие и нисък вискозитет на водните разтвори (при концентрации, сравними с тези на други ПАВ). Натриевите метил естер сулфонати с произволно позиционирана $-\text{SO}_3$ група във въглеродородната верига се наричат Φ -MES и са синтезирани, за да се повиши разтварянето във вода на този клас ПАВ (Cohen et al. 1999, 2008, 2011). SME се използват в почистващи формулировки, като например безфосфатните прахове за пране (Siwayananet al. 2014a и 2014b) и във вискозни формулировки, в смес с наночастици (Luo 2012).

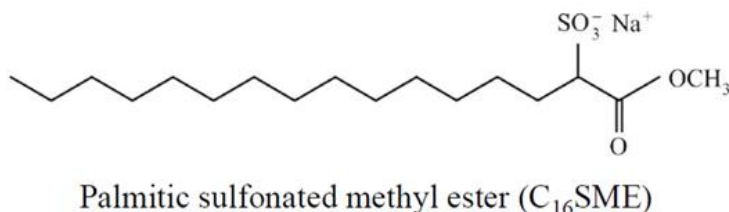
SME не преципитират в присъствие на калциеви йони, което ги прави добър заместител на линейните алкил бензен сулфонати (LAS) (Ghazali 2004). Производството на SME е нараснало значително през последното десетилетие и в момента се равнява на повече от десет процента от продукцията на LAS.

Въпреки широкото приложение на сулфонираните метил естери (SME), техните физикохимични свойства все още не са напълно характеризирани. Например, в

литературата могат да се открият доста различаващи се една от друга изотерми на повърхностното напрежение за едно и също вещество, а публикуваните стойности на критичната концентрация на мицелообразуване (СМС) варират на порядъци (Satsuki 1992; Luo et al. 2012; Fujiwara et al. 1997; Patil et al. 2004; Lim et al., 2009; Wong et al. 2011; Wong 2012; Stirton et al. 1962; Stirton 1962). Преди публикациите по настоящата дисертация, в литература имаше само едно изследване върху реологичните свойства на мицеларните разтвори на SME, без добавен косърфактант, но в присъствие на наночастици (Luo et al. 2012), но отсъстваше изследване на реологичните свойства на смесените разтвори на SME с цвистерйонни ПАВ, което би дало възможност за приложението им в шампоани и други миещи продукти. Липсата на надеждна информация за физикохимичните свойства на SME представлява пречка за разширяване на тяхното приложение, въпреки полезните им свойства. Както вече бе отбелязано в началото на Глава 1, тук нашата цел е да запълним част от празнините в знанията за физикохимичните свойства на SME.

1.2. Експериментални методи и използвани материали

Използвани материали



Фигура 1.3. Структурна формула на молекулата на C16-SME.

Структурната формула на сулфонираните метил естери е представена на Фигура 1.3. В експериментите използвахме сулфониран метил естери (SME) на различни мастни киселини: лауринова (C12-SME), миристинова (C14-SME), палмитинова (C16-SME), както и смес от 85 wt% палмитинова и 15 wt% стеаринова (C1618-SME). C12-SME е с молекулна маса 316 g/mol и е под формата на паста. C14-SME има молекулна маса 344 g/mol и е под формата на прах, C16-SME има молекулна маса 372 g/mol и е под формата на сухи пръчковидни кристали, а C1618-SME има средна молекулна маса

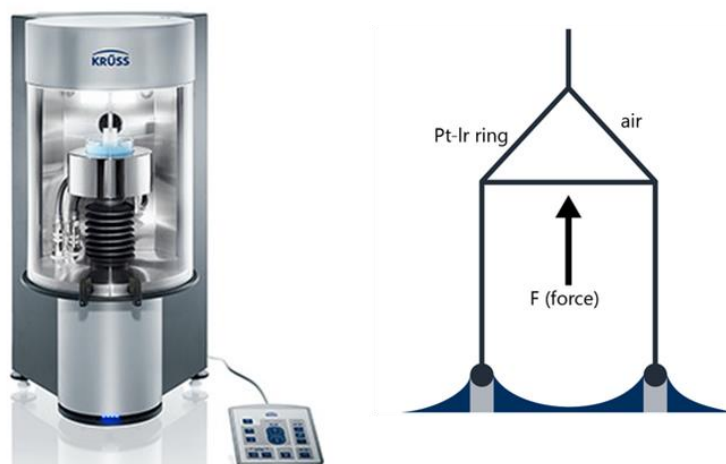
376.70 g/mol и е под формата на сухи плочковидни кристали. Веществата са произведени от Malaysian Palm Oil Board и KLK OLEO и са използвани без допълнително пречистване.

Като косърфактант използвахме цвистерийното ПАВ кокамидопропил бетаин (CAPB), продукт на Evonic Industries AG; с търговското название Tego® Betain F50. CAPB има молекулна маса 356 g/mol. Това вещество намира широко приложение във формулировки за лична хигиена. Критичната концентрация на мицелообразуване на CAPB е 9×10^{-5} M, определена чрез измерване на повърхностно напрежение при 25 °C.

Експериментални методи

Равновестното повърхностно напрежение е измерено на апарат K100 Krüss с пръстен на Du Noüy. С пръстен на Du Noüy могат да бъдат измерени и междуфазови напрежения. На Фигура 1.4. е представена схема на метода. Апаратът измерва максималната сила, която възниква, когато пръстенът се движи през повърхността и наклонът на меникуса върху трифазната контактна линия стане перпендикулярен на равнината на пръстена.

Продължителността на всеки експеримент, проведен за целите на настоящата дисертация, е 30 минути при високи концентрации и 60 минути при ниски концентрации. Всички разтвори бяха приготвяни непосредствено преди измерването.



Фигура 1.4. Апарат K100 Krüss и схема на метода на с пръстен на Du Noüy.

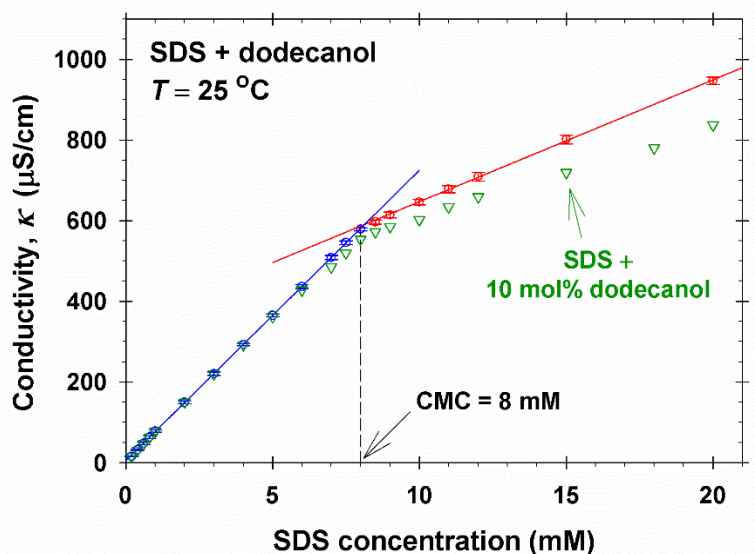
Реологичните експерименти бяха проведени с ротационен реометър Bohlin Gemini (Malvern Instruments, UK), използвайки геометрия конус / пластина. При проби с по-нисък вискозитет, $\eta \leq 40$ Pa.s, ъгълът на конуса бе 2° , а минималното разстояние конус/пластина бе $70 \mu\text{m}$. При по-вискозни проби, използвахме приставка с ъгъл на конуса 4° и минимално разстояние конус/пластина = $150 \mu\text{m}$.

Глава 2. Сулфониран метил естери на мастните киселини във водни разтвори: адсорбционни и мицеларни свойства

2.1. Определяне на критичната концентрация на мицелообразуване (СМС)

2.1.1. Определяне на СМС чрез кондуктометрия

Много често пробите на йонни повърхностно активни вещества доставени от производителя, съдържат някакво количество примеси от нейонно ПАВ, най-често остатъци от реагенти използвани в химичния синтез. Повърхностното напрежение на йонните ПАВ е извънредно чувствително към присъствието на нейонни примеси, което води до занижени стойности на определената стойност на СМС. Затова, за предпочитане е стойността на СМС да се определя чрез измерване на обемно (а не повърхностно) свойство, например – електропроводност на разтвора. За да демонстрираме това, в първата статия по дисертацията (Danov et al. 2015) измерихме електропроводността на разтвори на SDS с различни количества добавен додеканол при 25 °C (Фигура 2.1).



Фигура 2.1. Електропроводност като функция от концентрацията на SDS. Добавен додеканол при концентрации до 6 mol% (спрямо SDS) не влияе на експерименталната крива, но при 10 mol% добавен додеканол вече се наблюдава ефект от нейонния примес – вж. данните на фигурата; СМС се определя от чупката на кривата.

За очакване е, че при по-високи концентрации на додеканол, ще се появи ефект от нейонния примес. И наистина, при 10 mol% добавен додеканол се наблюдават отклонения от измерените стойности, спрямо чистото ПАВ (Фигура 2.1).

2.1.2. Определяне на СМС на SME чрез измерване на рН и електропроводност

Тъй като рН варира в интервала от 4 до 6.5, измерените стойности на κ са повлияни от присъствието на H^+ йони. За да се определи приносът на SME към електропроводността, κ_{SME} , експерименталните данни за κ бяха обработени с помощта на следните уравнения:

$$\kappa = (\kappa_0 + \lambda_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{H}} + \lambda_{\text{OH}}^{\circ} C_{\text{OH}} + \kappa_{\text{SME}}) f(I) \quad (2.1)$$

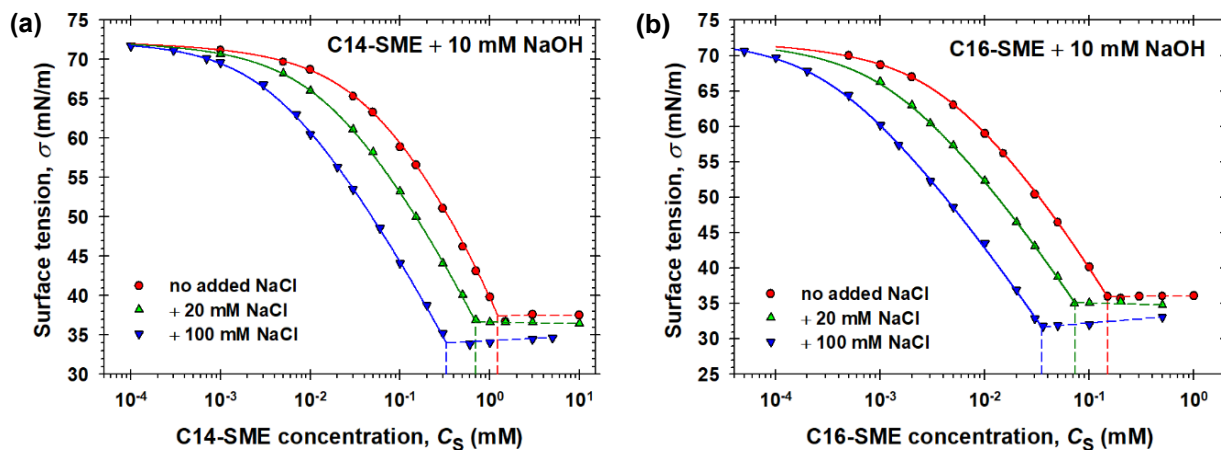
$$f(I) = 1 - 0.7\sqrt{I} + 0.74I \quad (2.2)$$

Тук C_{H} и C_{OH} са концентрациите на H^+ и OH^+ йони, определени от измерванията на рН. $\lambda_{\text{H}}^{\circ} = 349.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ и $\lambda_{\text{OH}}^{\circ} = 199.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ са моларните електропроводности на тези йони при безкрайно разреждане; I е йонната сила на разтворите, а $f(I)$ е полуемпиричен израз за корекцията на Колрауш при $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ravdel et al. 1983). Величината κ_0 отчита фоновата концентрация на други йони, присъстващи във водата и е определена като свободен параметър от напасването на експерименталните данни с ур. (2.1) и (2.2); (Kralchevsky et al. 2008).

Приемайки, че примесът е NaCl със $\lambda_{\text{NaCl}} = 126.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, изчислихме, че в пробите на C12-, C14- и C16-SME се съдържа, съответно, 16, 14 и 24 mol% NaCl , спрямо ПАВ. Приблизително същите стойности за Na^+ примеси се получават, ако електролитът е Na_2SO_4 , тъй като моларната електропроводност на $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ е $130 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, която е близо до тази на NaCl , $\lambda_{\text{NaCl}} = 126.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ravdel et al. 1983; Kralchevsky et al. 2008).

2.2. Изотерми на повърхностното напрежение на разтворите на SME

За да се потисне ефектът от малкото количество примес от мастни киселини в използваните SME, които намаляват рН, измерихме повърхностното напрежение, σ , на разтвори на SME с добавени 10 mM NaOH . За да изследваме ефекта от електролита, върху изотермите на повърхностното напрежение, проведехме измервания при 0, 20 и 100 mM добавен NaCl . Експерименталните данни за C14- и C16-SME са показани на Фигура 2.4, където плътните линии са най-добрата апроксимация на данните с адсорбционната изотерма на ван дер Ваалс по метода на най-малките квадрати. Чупките в експерименталните криви отговарят на СМС.



Фигура 2.4. Повърхностното напрежение, σ , като функция от концентрацията на SME с добавени 10 mM NaOH: данни за (a) C14-SME и (b) C16-SME при три концентрации на NaCl.

Както се вижда на Фигура 2.4, добавянето на NaCl значително намалява повърхностното напрежение на разтворите на SME. Това е типично поведение за йонни ПАВ (Тажима 1971), което се дължи на адсорбция (свързване) на Na^+ противойони към главата на молекулата на ПАВ (Kralchevsky et al. 1999; Kolev et al. 2002).

2.3. Теоретична интерпретация на получените данни

2.3.1. Теоретичен модел

Стойностите на СМС определени от чупките в изотермите на Фигура 2.4 са по-ниски от тези определени чрез кондуктометрия. Тази разлика показва наличието на малко количество нейонни добавки, най-вероятно несулфониран метил естери на масните киселини. За това, данните за σ , са обработени с двумерния модел на ван дер Ваалс (Gurkov et al. 1996) обобщен за смес от йонно и нейонно ПАВ (Kralchevsky et al. 2003). За удобство, компонентите са номерирани както в последната цитирана статия, а именно: 1 – йонно ПАВ (SME); 2 – противойон (Na^+); 3 – неорганичен койон (Cl^-) и 4 – нейонно ПАВ (несулфониран метил естер). Двумерното уравнение на състоянието за използвания модел е (Kralchevsky et al. 2003):

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kT(\Gamma_1 + \Gamma_4)}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} + \beta(\Gamma_1 + \Gamma_4)^2 - 8kT \frac{I}{\kappa_D} \left[\cos\left(\frac{\Phi_s}{2}\right) - 1 \right] \quad (2.4)$$

където k е константата на Болцман, T е температурата; Γ_1 и Γ_4 са адсорбциите (повърхностните концентрации) на компоненти 1 и 4; σ_0 е повърхностното напрежение на чиста вода; κ_D е дебаевият параметър; $\Phi_s = e|\psi_s|/(kT)$ е безразмерният повърхностен електричен потенциал; ψ_s е размерният потенциал; e е елементарният заряд на електрона. Ефектът от свързването на противойоните се отчита от адсорбционната изотерма на Щерн (Stern 1924):

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 - \Gamma_2} = K_{st} \gamma_{\pm} c_2 \exp(\Phi_s) \quad (2.6)$$

където c_2 е концентрацията на Na^+ йони в обема, Γ_2 е адсорбцията им върху главата на йонното ПАВ; K_{st} е адсорбционната константа на Щерн. Пълната система от уравнения включва също обобщената адсорбционна изотерма на ван дер Ваалс за смес от йонно и нейонно ПАВ:

$$K_1 \gamma_{\pm} c_1 \exp(-\Phi_s) = \frac{\alpha_{11}(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{11} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{14} - \alpha)\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} - \frac{2}{kT}(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{14}\Gamma_4)\right] \quad (2.7)$$

$$K_4 c_4 = \frac{\alpha_{44}\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{14} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44} - \alpha)\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} - \frac{2}{kT}(\beta_{14}\Gamma_1 + \beta_{44}\Gamma_4)\right] \quad (2.8)$$

както и уравнението на Гуи за връзката между повърхностния електричен заряд и потенциал:

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{4I}{\kappa_D} \sinh\left(\frac{\Phi_s}{2}\right)$$

(2.9)

Адсорбционните константи K_1 , K_2 , и K_{st} са свързани със съответните адсорбционни енергии E_1 , E_4 и E_2 , и характерните дължини на молекулите, δ_1 , δ_4 и δ_2 :

$$K_1 = \alpha_{11} \delta_1 \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right); \quad K_4 = \alpha_{44} \delta_4 \exp\left(\frac{E_4}{kT}\right); \quad K_{st} = \alpha_{11} \delta_2 \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right) \quad (2.10)$$

2.3.2. Сравнение на теория и експеримент

На практика всички използвани от нас *C_n-SME* съдържат малки примеси от несулфонирани метил естери на мастните киселини – *C_n-МЕ*. Структурата им е много близка до тази на съответната протонирана мастна киселина, с единствената разлика, че Н атом е заменен с –СН₃ група в главата на молекулата на *C_n-МЕ*. Поради тази причина, можем да очакваме, че адсорбционния параметър на метил естерите е много близък до този на мастните киселини със същата дължина на въглеродородната верига. Съответно, в нашите изчисления и в данните за МЕ ние използвахме адсорбционния параметър на съответната мастна киселина (Danov et al. 2006). Използваните стойности на адсорбционните параметри за *C_n-МЕ* са приведени в Таблица 2.2.

Таблица 2.1. Адсорбционни параметри на *C_n-SME* при дължина на въглеродородната верига $n = 12, 14, 16$ и 18 въглеродни атома.

ПАВ	$\alpha_{11}, \text{Å}^2$	$K_1, (\text{M}^{-1})$	$\delta_1, \text{Å}$	$E_1/(kT)$	$\hat{\beta}_{14}$
C12-SME	37	$5.916 \times 10^{4\ 6}$	22.3	11.69 ^a	1.47 ^a
C14-SME	37	5.745×10^5	24.8	13.85	1.74
C16-SME	37	5.543×10^6	27.4	16.02	1.98
C18-SME	37	$5.282 \times 10^{7\ 6}$	29.9	18.19 ^a	2.24 ^a

^a Екстраполирани стойности на адсорбционната енергия и параметъра на взаимодействие.

⁶ Изчислени стойности на адсорбционната константа.

Таблица 2.2. Адсорбционни параметри за *C_n-МЕ* при $n = 12, 14, 16$ и 18 .

Молекула	$\alpha_{44}, \text{Å}^2$	K_4, M^{-1}	$\delta_4, \text{Å}$	$E_4/(kT)$	$\hat{\beta}_{14}$	$x_4, \%$
C12-МЕ	22.6	7.450×10^4	19.6	12.54	2.08	-
C14-МЕ	22.6	6.555×10^5	22.2	14.59	2.46	0.017 ^a
C16-МЕ	22.6	5.665×10^6	24.7	16.64	2.80	0.010 ^a
C18-МЕ	22.6	4.846×10^7	27.2	18.69	3.17	-

^a Стойности определени от напасването на данните на Фиг. 3.4.

По-големият диаметър на хидратираната сулфонатна група, 6.86 Å (който дава принос към дължината на молекулата, δ_1), е причината за голямата стойност на δ_1 , в

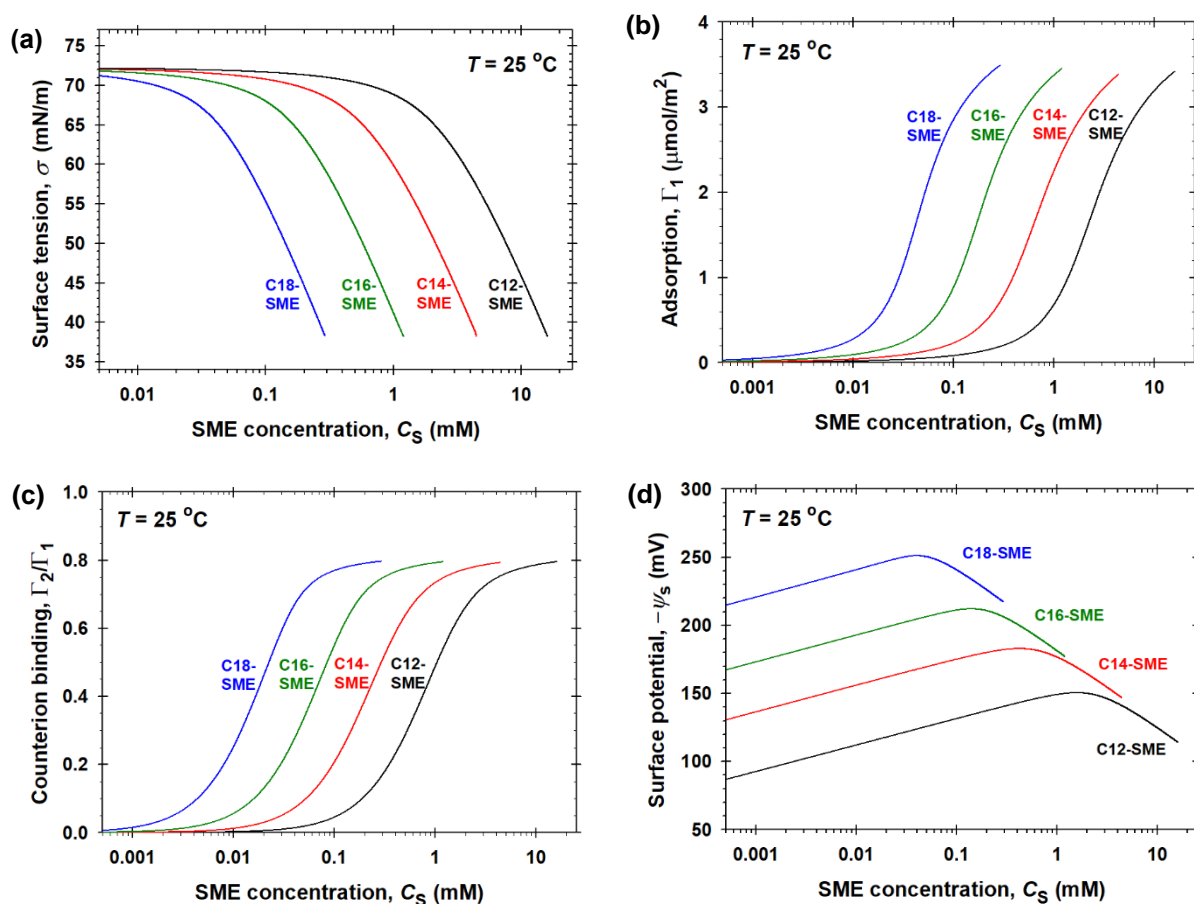
сравнение с δ_4 . По-малката стойност на E_1 , в сравнение с E_4 , при една и съща дължина на опашката, може да се обясни с мястото на сулфатната група преди карбоксилната в молекулата на SME (Фигура 1.3). Като заместим стойностите на E_2 и α_{11} в ур. (2.10), получаваме константата на Щерн:

$$K_{St} = 2.86 \text{ M}^{-1} \quad (2.17)$$

В полулогаритмичен мащаб, данните за K_1 и K_4 от Таблицы 2.1 и 2.2 отлично се описват с линейна зависимост в съответствие с правилото на Траубе:

$$\log_{10} K_1 = -1.128 + 0.4918n \quad (2.18)$$

$$\log_{10} K_4 = -0.750 + 0.4688n \quad (2.19)$$



Фигура 2.6. Свойствата на адсорбционните слоеве на чисти SME на границата вода/въздух, изчислени, чрез използване на параметрите от Таблица 2.1. (a) Повърхностното напрежение; (b) адсорбцията на SME; (c) степен на свързване на противойоните, и (d) повърхностният потенциал като функции от концентрацията на SME.

Както вече споменахме, изотермите на повърхностното напрежение на Фигура 2.4 са повлияни от наличието на малки количества нейонни повърхностно активни

примеси, най-вероятно несулфонирани метил естери (МЕ). От екстраполацията на резултатите, определихме, че $x_4=0.017\%$ и 0.010% за примесите от C14- и C16-МЕ, съответно в C14- и C16-SME. Тези стойности за x_4 са много ниски, но въпреки това, нейонният компонент влияе върху свойствата на адсорбционния слой.

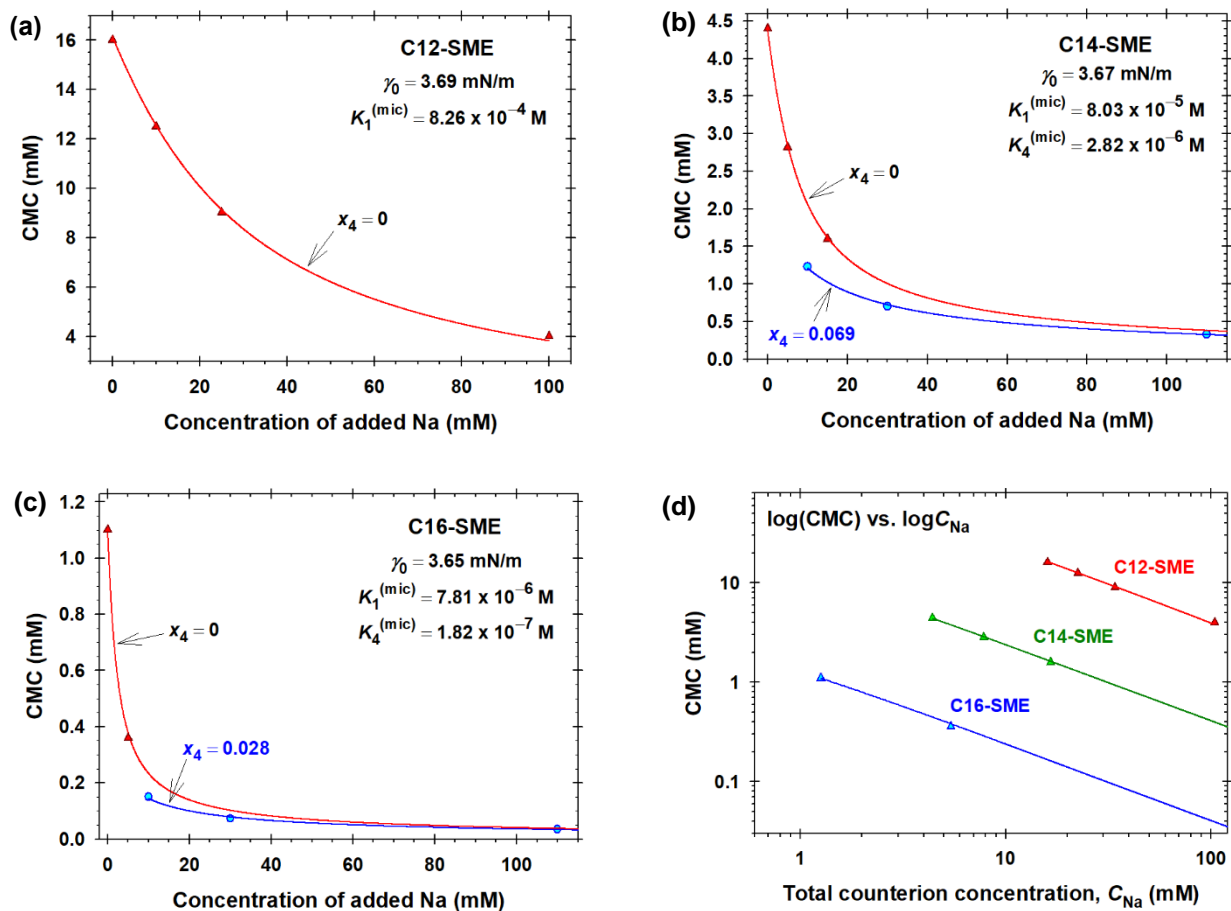
2.4. Мицелообразуване в разтвори на SME

2.4.1. Зависимост на СМС от концентрацията на добавен електролит

Зависимостта на СМС от концентрацията на противойоните, варирана чрез добавяне на неорганичен електролит, позволява да се определят мицеларните параметри на SME, които след това могат да се използват за предсказване на различните свойства на мицеларните разтвори (Danov et al. 2014).

На Фигура 2.8a, стойностите на СМС, определени от кондуктометричните данни за C12-SME са нанесени като функция на концентрацията на Na, дължаща се на добавения NaCl. Както вече стана дума, тези стойности на СМС могат да се разглеждат като стойности на критичната концентрация на мицелообразуване за чистото C12-SME. На тази графика не са представени данни за СМС определени от изотерми на повърхностното напрежение, понеже въпросните изотерми имат минимум в областта на СМС (поради нейонни примеси), което в този случай не позволява точното определяне на СМС от данни за повърхностното напрежение.

На Фигура 2.8b и c, данните за СМС получени чрез кондуктометрия са нанесени (с триъгълни символи) като функция на концентрацията на Na от добавения NaCl. На същите фигури, кръглите символи представляват стойностите на СМС определени от изотермите на повърхностното напрежение на Фигура 2.4a,b и нанесени като функции на концентрацията на натрий, идващ от NaCl и NaOH. На Фигура 2.8d, СМС, определена от кондуктометрията, заедно с теоретичното напасване, са нанесени в двойно логаритмичен мащаб като функция от концентрацията на натриевите йони (мащаб на Corrigan-Harkins). Получените криви се описват добре с линейна зависимост за йонно ПАВ (Corrigan & Harkins 1947). Пълната концентрация на противойоните, C_{Na} , отчита също и приноса на примеса от електролит в пробите на SME. Трите прави линии на графиката са практически паралелни. Изчислените наклони на $\ln(CMC)$ като функция от $\ln(C_{Na})$ са -0.773 за C12-SME, -0.781 за C14-SME и -0.788 за C16-SME.



Фигура 2.8 CMC на (a) C12-SME; (b) C14-SME и (c) C16-SME като функция от концентрацията на добавен NaCl. (d) CMC като функция от пълната концентрация на Na (от добавената сол и от самото SME) в двойно-логаритмичен мащаб. Плътните линии представляват резултат от напасването на данните с модела за мицелообразуване; стойностите на параметрите γ_0 , $K_1^{(\text{mic})}$ и $K_4^{(\text{mic})}$, определени при напасването на данните, са представени на фигурите.

2.4.2. Теоретичен модел на равновесието мицели/мономер

Химичното равновесие между мицелите и мономерите в смесените разтвори на йонно и нейонно ПАВ, и ефектът от свързването (адсорбцията) на противойони се описват от следните четири уравнения (Danov et al. 2014):

$$\ln(c_1 \gamma_{\pm}) = \ln K_1^{(\text{mic})} + \ln(y_1) + \Phi_s \quad (2.20)$$

$$\ln(c_{12}) = \ln K_1^{(\text{mic})} + \ln(y_2) \quad (2.21)$$

$$\ln(c_4) = \ln K_4^{(\text{mic})} + \ln(y_4) \quad (2.22)$$

$$c_{12} = K_{St} c_1 c_2 \gamma_{\pm}^2 \quad (2.23)$$

Първите три уравнения следват от равенството на (електро)химичните потенциали на мономерите в обема и в мицелите за съответния компонент; обемните концентрации на мономерите са, съответно, c_1 на йонизираните мономерни на SME; c_{12} на SME мономер със свързан противойон, и c_4 на мономерите от нейонния примес (несулфониран метил естер). Съответно y_1 , y_2 и y_4 са молните части на тези компоненти в мицелите ($y_1 + y_2 + y_4 = 1$). Няма свързване на Cl^- койони към анионните сулфонатни глави и затова $y_3 = 0$. Тъй като компонент 1 (йонно ПАВ) и 4 (нейонен примес) имат сходна въгледородна верига приемаме, че мицелите представляват *идеална* смес на тези два компонента, и съответно, коефициенти на активност липсват в дясната страна на уравнения (2.20) – (2.22). По правило, коефициентът на активност за молекули на ПАВ в смесени мицели е различен от 1 ако има разлика в дължините на въгледородните вериги на двете ПАВ с повече от две CH_2 групи (Tzochewa et al. 2012, 2015). Константите на мицелообразуване $K_1^{(mic)}$ и $K_4^{(mic)}$ са свързани с (не-електростатичната) работа за пренос на молекула от съответния компонент от обема на разтвора в мицелата:

$$kT \ln K_i^{(mic)} = \mu_i^{(mic,0)} - \mu_i^{(w,0)}, \quad i = 1, 4 \quad (2.24)$$

където $\mu_i^{(w,0)}$ и $\mu_i^{(mic,0)}$ са стандартните химични потенциали на тези молекули във водата и в мицелите, съответно. Както и преди $\Phi_s = e|\psi_s|/kT$ е безразмерният повърхностен електричен потенциал, но този път върху повърхността на мицелата. Уравнение (2.23) изразява равновесието асоциация–дисоциация между йоните на ПАВ и противойоните в обема; c_2 е обемната концентрация на противойоните. K_{St} е константата на Щерн, която има същата стойност за йонни двойки в обема и за свързване на противойони в адсорбционния слой на повърхността (Danov et al. 2014), виж ур. (2.6). И наистина, ако извадим ур. (2.20) от ур. (2.21) и елиминираме c_{12} с помощта на ур. (2.23), получаваме изотермата на Щерн в нейната форма за мицели на ПАВ:

$$\frac{y_2}{y_1} = K_{St} \gamma_{\pm} c_2 \exp(\Phi_s) \quad (2.25)$$

За да получим пълна система от уравнения и за да определим Φ_s , ще ни трябва още едно уравнение, което идва от теорията за двойния електричен слой (Danov et al. 2014):

$$(1 - y_4)\gamma_0 = 4kT \left(\frac{2I}{\pi L_B} \right)^{1/2} \left\{ \sinh^2 \left(\frac{\Phi_s}{4} \right) + \frac{2}{\kappa_D R_m} \ln \left[\cosh \left(\frac{\Phi_s}{4} \right) \right] \right\} \quad (2.26)$$

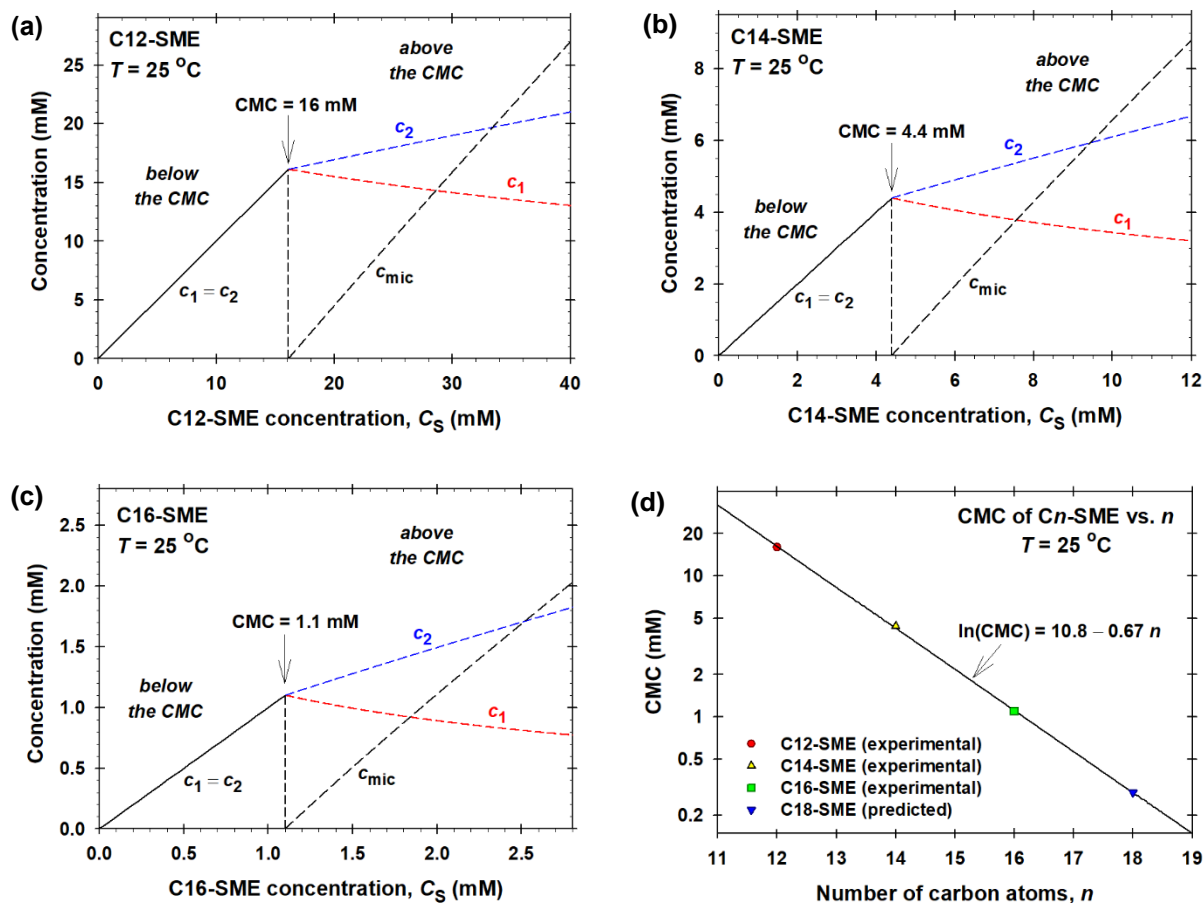
2.4.3. Определяне на мицеларните параметри от опитните данни

Таблица 2.3. Мицеларни параметри за чисти SME (СМС, K_{St} , γ_0 , $K_1^{(mic)}$) и МЕ ($K_4^{(mic)}$)

n	СМС, mM	K_{St} , M ⁻¹	γ_0 , mN/m	$K_1^{(mic)}$, M	$K_4^{(mic)}$, M
12	14.1	2.86	3.69	6.43×10^{-4}	5.49×10^{-6} ^a
14	3.98	2.86	3.67	6.64×10^{-5}	6.30×10^{-7}
16	1.14	2.86	3.65	7.14×10^{-6}	5.71×10^{-8}
18	0.32 ^a	2.86	3.63 ^a	7.48×10^{-7} ^a	6.06×10^{-9} ^a

^a Стойности, получени, чрез екстраполиране.

При известни $K_1^{(mic)}$, K_{St} и γ_0 моделът може да предскаже различни свойства на мицеларните разтвори на SME. Като илюстрация, на Фигури 2.10а-с са показвани графики за c_1 , c_2 и c_{mic} като функции от пълната концентрация на ПАВ, C_s , за чисти С12-, С14- и С16-SME без нейонен примес и добавена сол. Както преди c_1 и c_2 са, съответно, концентрацията на свободните мономери и на натриевите противойони; c_{mic} е концентрацията на молекулите на ПАВ, включени в мицелите. По дефиниция $c_{mic} \equiv 0$ при $C_s \leq \text{СМС}$. Както се вижда на Фигура 2.10а-в, над СМС, концентрацията c_{mic} силно нараства и става равна на c_1 при $C_s \leq 1.7 \times \text{СМС}$. С други думи, при $C_s \geq 1.7 \times \text{СМС}$, повечето от молекулите на SME са свързани в мицелите. Също така, над СМС c_1 намалява, но c_2 нараства. Това нарастване се дължи на противойони дисоциирани от мицелите.



Фигура 2.10. Зависимости на концентрацията на мономерите, c_1 , на свободните противойони, c_2 , и на молекулите на ПАВ включени в мицелите, c_{mic} , като функции от пълната концентрация на ПАВ, C_S , за (a) C12-SME; (b) C14-SME; (c) C16-SME. (d) CMC на чисти SME като функция от дължината на въглеродородната верига n (вж. Таблица 2.3).

2.5 Основни резултати в Глава 2

В тази глава, сулфонирани метил естери (SME) с дължина на въглеродородната верига $n = 12, 14, 16$ и 18 са охарактеризирани чрез определяне на техните изотерми на повърхностното напрежение на границата вода/въздух; CMC, и физикохимичните параметри на адсорбция и мицелообразуване, които на свой ред позволяват да се предскаже адсорбцията на ПАВ, степента на противойонно свързване и повърхностния електричен потенциал, както и ефекта от нейонните примеси (метил естери на мастни киселини).

Ключ към количествената интерпретация на данните, е експерименталният факт, че критичната концентрация на мицелообразуване (CMC) на йонни ПАВ,

определена с кондуктометрия, не е чувствителна към нейонни повърхностно активни добавки. Това е демонстрирано с добавяне на додеканол към разтвори на SDS. До 6 mol% (спрямо SDS), додеканолът не оказва влияние върху измерените стойности на електропроводността (Фигура 2.1), макар че силно повлиява повърхностното напрежение на разтворите. Поради тази причина, СМС, определена с кондуктометрия, може да се приеме, за такава на чист SME. Фактът, че стойностите на СМС, определени от измерванията на повърхностното напрежение, са по-ниски от тези, определени с кондуктометрия, води до извода, че изследваните йонни ПАВ съдържат нейонни примеси. Поради това, физикохимичните свойства на изследваните SME, като изотерми на повърхностното напрежение и критична концентрация на мицелообразуване (СМС), публикувани в литературата, понякога се различават на порядъци (Satsuki 1992; Luo et al. 2012; Fujiwara et al. 1997; Patil et al. 2004; Lim et al. 2009; Wong et al. 2011, 2012; Stirton et al. 1962). Методът, представен в настоящето изследване, помага да се определят изотермите на повърхностното напрежение и СМС на чисти сулфонирани метил естери.

Измерванията на повърхностното напрежение на разтвори на SME при три различни концентрации на NaCl (Фигура 2.4) са интерполирани с двумерния модел на ван дер Ваалс (Kralchevsky et al. 2003). Това позволява да се намерят адсорбционните параметри на SME и на малкото количество нейонен примес, най-вероятно несулфониран метил естер на мастна киселина, ME, включително молната част на примеса (вж. Таблици 2.1 и 2.2).

Освен това, интерполацията на данните за СМС на разтворите (от кондуктометрия и повърхностно напрежение) чрез обобщен модел на фазово разделяне на мицелите (Danov et al. 2014), позволи да определим параметрите на мицелите на йонното ПАВ. Знаейки тези параметри за (чисто) йонно ПАВ, може да се предскажат адсорбционните свойства, повърхностно напрежение (Фигура 2.6), както и свойствата на мицеларните разтвори (Фигури 2.10). Свойствата на разтворите на SME с различни количества нейонни примеси, също могат да се предскажат.

Използвайки SME като пример, демонстрирахме приложението на нов метод, който по същество представлява „компютърно пречистване“ на йонни ПАВ. На практика, повечето проби на йонни сърфактанти на пазара, съдържат малки количества нейонни примеси, които силно повлияват тяхната адсорбция и мицеларни свойства. Много е трудно, а в някои случаи – невъзможно, да се пречистват йонните ПАВ от тези примеси. Поради това, в практически приложения те не се пречистват. Въпреки това, както е показано в настоящата дисертация, определянето на свойствата на разтвора на чистото ПАВ може да се извърши чрез компютърна интерполация на подходящ набор от експериментални данни за електропроводността и повърхностното напрежение с използване на основни уравнения за химични равновесия и масови баланси. Методът е приложим за йонни сърфактанти, с известна химична природа на нейонния примес.

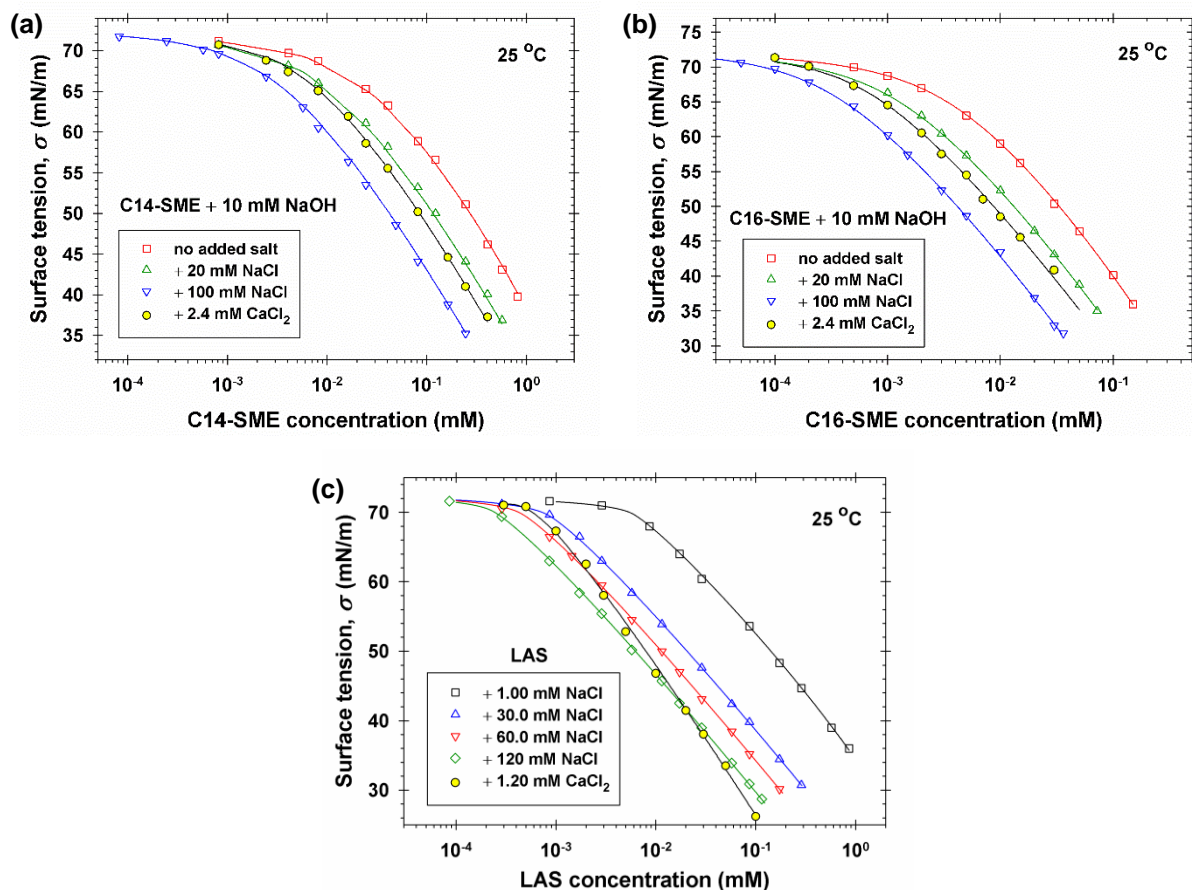
Глава 3. Сулфонирани метил естери на мастни киселини, линеен алкилбензен сулфонат и техните смесени разтвори: мицелообразуване и ефект от Ca^{2+} йони

3.1. Експериментални резултати за повърхностното напрежение

Както би могло да се очаква, повърхностното напрежение на разтворите намалява с увеличаване на количеството NaCl , което се дължи на нарастването на адсорбцията (свързването) на противойоните в щерновия слой (Kalinin & Radke 1996; Warszynski et al. 1998; Kralchevsky et al. 1999, 2003; Valkovska et al. 2004; Fainerman et al. 2001). В нашия случай, Na^+ противойон се свързва с отрицателно заредените сулфонатни групи (главите) на адсорбираните молекули ПАВ. Както се вижда на Фигура 3.1a и b, добавянето на 2.4 mM CaCl_2 , води до по-съществено понижаване на повърхностното напрежение, в сравнение с 20 mM NaCl . Тази концентрация на CaCl_2 се равнява на много твърда вода. (Съгласно класификацията на US Geological Survey, много твърда вода е тази при $[\text{Ca}^{2+}] > 1.81 \text{ mM}$).

В случая на LAS, работихме при два пъти по ниска концентрация на CaCl_2 (1.2 mM), за да избегнем преципитация на LAS. Всички експериментални точки на Фигура 3.1c отговарят на бистри разтвори, без преципитати от кристали на $\text{Ca}(\text{LAS})_2$. Съгласно Matheson et al. 1985, константата на разтворимост на $\text{Ca}(\text{LAS})_2$ е $1.8 \times 10^{-11} \text{ M}^3$ за LAS със средно 11.4 въглеродни атома.

Най-дясната точка от кривата с CaCl_2 на Фигура 3.1в отговаря на $1.2 \times 10^{-11} \text{ M}^3$, което е малко под константата на разтворимост. Експерименталните точки при 1.2 mM CaCl_2 и 10^{-1} mM LAS отговарят на стойности на повърхностното напрежение, които са по-ниски от стойностите при 120 mM NaCl при една и съща концентрация на LAS. Фактът, че с CaCl_2 ефектът от електролита е по-голям в сравнение с NaCl при 100 пъти по-ниски концентрации означава, че Ca^{2+} се свързва по-силно към главата на LAS в адсорбционния слой, в сравнение с Na^+ . Този ефект ще бъде изследван количествено и интерпретиран в настоящата Глава 3, в рамките на теоретичен адсорбционен модел.



Фигура 3.1. Повърхностното напрежение, σ , като функция от концентрацията на ПАВ: резултати за (a) C14-SME; (b) C16-SME и (c) LAS при различни концентрации на NaCl и CaCl₂, представени на графиките. Линиите представляват най-добрата апроксимация на данните с теоретичния модел, описан в настоящата глава.

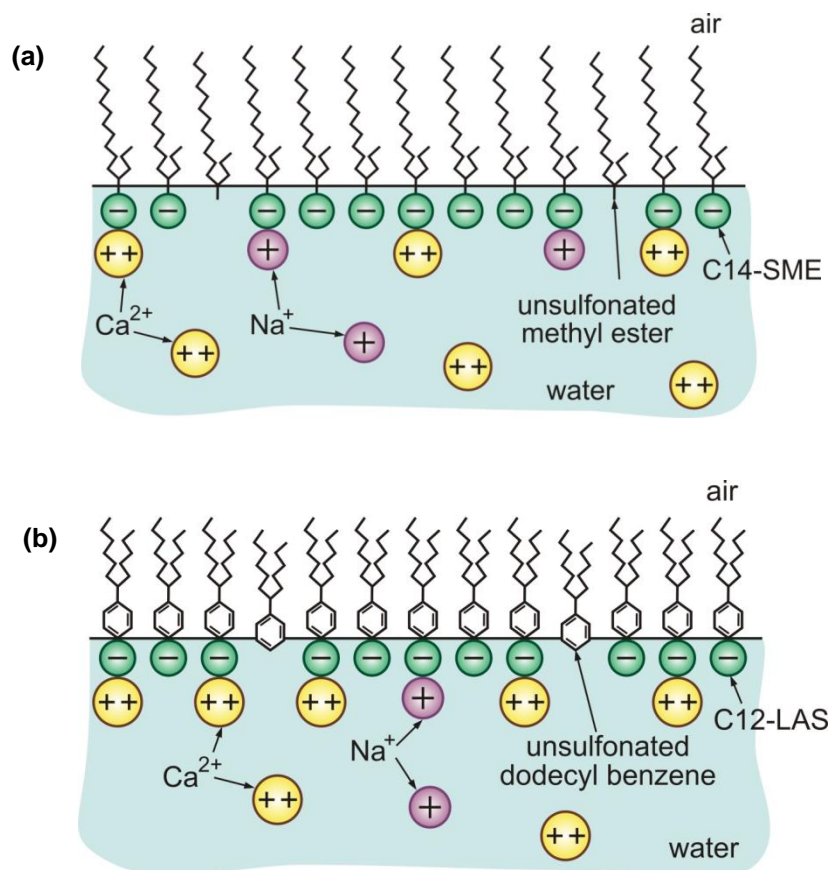
3.2. Теоретичен модел и интерпретация на данните

Има две възможни причини (два възможни фактора) за по-силното свързване на Ca²⁺ йоните, в сравнение с тези на Na⁺:

1. *Енергията на свързване* на калциевите йони към главата на ПАВ е по-голяма от тази на натриевия йон.
2. *Концентрацията на двувалентния калций* в близост до отрицателно заредения адсорбционен слой на ПАВ е по-висока от тази на моновалентния натриев йон. Това може да доведе до по-висока степен на свързване на калциевия йон, дори ако енергията му на свързване е сравнима (или по-ниска) от тази на натриевия.

Нашата цел ще е чрез теоретичен анализ на изотермите на повърхностното напрежение да бъде определена и сравнена енергията на свързване на Na⁺ и Ca²⁺

противойони към главата на SME и LAS. Ще отбележим в аванс, че по-голямото свързване на калциевите йони към главата на SME, се дължи на втората от двете възможни причини, докато в случая на LAS – на комбинация от двата фактора.



Фигура 3.2. Схема на адсорбционния слой на (a) C14-SME и (b) C12-LAS, в присъствие на Na^+ и Ca^{2+} противойони и на нейонен примес от несулфонирана молекула ПАВ.

3.2.1. Модел за смеси от йонни и нейонни повърхностно активни вещества

За тази цел, адсорбционните изотерми, описващи химичното равновесие между обема на разтвора и адсорбционния слой (дължащо се на обмяната на всеки адсорбиращ се компонент) се разглежда като система от уравнения, която се решава числено и получените теоретични криви са сравнени с експериментално получените. За повърхностно активните компоненти, адекватно теоретично описание се дава от модела на ван дер Ваалс, който описва адсорбционния слой като двумерен газ от взаимодействащи си молекули (нелокализирана адсорбция). Свързването на

противойоните (като натрий и калций) към главата на ПАВ в адсорбционния слой (Фигура 3.2) се описва с изотермата на Щерн (локализирана адсорбция по Лангмюр) (Kralchevsky et al. 1999, 2003; Valkovska et al. 2004; Fainerman et al. 2001; Danov et al. 2003; Birdi, 2015). Тук ще приложим подхода разработен в статията на Kralchevsky et al. 2003, както следва.

Компонентите ще номерираме аналогично на номерацията в Глава 2: 1 – анион на ПАВ (Cn-SME, LAS); 2 – Na⁺ противойон; 3 – Cl⁻ койон; 4 – Ca²⁺ противойон; с долен индекс ‘n’ ще означаваме нейонен примес (Cn-ME, LAB). Адсорбционната изотерма на ван дер Ваалс за ПАВ и нейонен примес има вида (Gurkov et al. 1996; Kralchevsky et al. 2003; Danov et al. 2003):

$$K\gamma_{\pm}c_1 \exp(-\Phi_s) = \frac{\alpha_{11}\Gamma_1}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_n)} \times \exp\left[\frac{(2\alpha_{11} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{1n} - \alpha)\Gamma_n}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_n)} - \frac{2(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{1n}\Gamma_n)}{kT}\right] \quad (3.1)$$

$$K_n c_n = \frac{\alpha_{nn}\Gamma_n}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_n)} \times \exp\left[\frac{(2\alpha_{1n} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{nn} - \alpha)\Gamma_n}{1 - \alpha(\Gamma_n + \Gamma_n)} - \frac{2(\beta_{1n}\Gamma_1 + \beta_{nn}\Gamma_n)}{kT}\right] \quad (3.2)$$

3.2.2. Сравнение между теория и експеримент

При изчисленията е по-удобно да се използват безразмерни параметри на взаимодействие, както следва:

$$\hat{\beta}_{11} = \frac{2\beta_{11}}{\alpha_{11}kT}, \quad \hat{\beta}_{1n} = \frac{2\beta_{1n}}{\alpha_{11}kT}, \quad \hat{\beta}_{nn} = \frac{2\beta_{nn}}{\alpha_{nn}kT} \quad (3.15)$$

Ще използваме също следните съотношения (Gurkov et al. 1996; Kralchevsky et al. 2003):

$$\hat{\beta}_{1n} = \hat{\beta}_{11} \left(\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{1n}}\right)^{3/2}, \quad \alpha_{1n} = \left(\frac{\sqrt{\alpha_{11}} + \sqrt{\alpha_{nn}}}{2}\right)^2 \quad (3.16)$$

Несулфонираните примеси, които имат много ниска разтворимост във вода, се очаква да претърпят фазов преход в адсорбционния монослой на границата вода/въздух, подобно на мастните киселини с дължина на веригата по-голяма от 12 въглеродни

атома (Danov et al. 2006). Поради тази причина, в изчисленията използвахме стойността $\hat{\beta}_{nn} = 3^3/2^2 = 6.75$, което отговаря на началото на фазов преход в модела на ван дер Ваалс (Hill, 1987). От геометрични съображения за размера на молекулите, определихме изключените площи $\alpha_{nn} = 22.6 \text{ \AA}^2$ за *Cn*-МЕ (Danov et al. 2015) и $\alpha_{nn} = 35.6 \text{ \AA}^2$ за LAB (Danov et al. 2003).

Данните за параметрите на модела, получени (Danov et al. 2015) от напасването на изотермите на повърхностното напрежение за чист ($x_n = 0$) натриев лаурил сулфонат са представени в Таблица 3.1. После, с определената стойност на $K_{St,2}$ (константата на свързване на Na^+ йони към сулфонатната глава) бяха напаснати данните за серията от изотерми на повърхностното напрежение на C14- SME, C16-SME и LAS при различни концентрации на NaCl, Фигура 3.1. Стойностите на параметрите α_{11} , K_1 , K_{nx_n} , и $\hat{\beta}_{11}$, определени по този начин също са представени в Таблица 3.1. Накрая, използвайки получените стойности на тези параметри, напаснахме изотермите на повърхностното напрежение в присъствие на CaCl_2 . Определихме $K_{St,4}$ за трите ПАВ (Таблица 3.1). Теоретичните криви са представени на Фигура 3.1. Те са в много добро съгласие с експерименталните резултати.

Таблица 3.1. Адсорбционни параметри за *Cn*-SME и LAS, включващи и щерновите константи $K_{St,2}$ за Na^+ йони и $K_{St,4}$ за Ca^{2+} йони.

Surfactant	$\alpha_{11} (\text{\AA}^2)$	$K_1 (\text{M}^{-1})$	$K_{nx_n} (\text{M}^{-1})$	$\hat{\beta}_{11}$	$K_{St,2} (\text{M}^{-1})$	$K_{St,4} (\text{M}^{-1})$	E_4/kT
C12-SO3*	37	8.86×10^4	–	1.61	2.86	–	–
C14-SME	37	5.74×10^5	1.11×10^2	1.74	2.86	2.00	2.39
C16-SME	37	5.54×10^6	5.66×10^2	1.98	2.86	2.00	2.39
LAS	37	9.79×10^5	9.31×10^3	6.41	2.86	6.54	3.58

*C12-SO3 = натриев лаурил сулфонат

Както се вижда в Таблица 3.1, напасването на опитните данни е извършено с едни и същи стойности на α_{11} и $K_{St,2}$ за всички изследвани системи. Както е показано в статията на Danov et al. 2015, $\alpha_{11} = 37 \text{ \AA}^2$ представлява площта на напречно сечение на хидратиран сулфонатен йон, която определя площта на молекула в плътно опакован адсорбционен слой. Полученото добро съгласие между теоретичните криви и данните показват, че площта на напречното сечение на хидратираната сулфонатна глава е по-голяма от площта, която заема въглеродородната опашка на ПАВ (Фигура 3.2). Също така, тази площ, е по-голяма от площта, която заема бензеновият пръстен на LAS,

която е 35.6 \AA^2 (Danov et al. 2003). Освен това, еднаквите стойности на константата на Щерн, $K_{St,2}$ означават, че енергията на свързване на натриевия противойон към сулфонатната глава, е еднаква за изследваните ПАВ, което е за очакване.

В Таблица 3.1 стойността на адсорбционния параметър K_1 се увеличава с нарастване на дължината на въглеродородната верига, което също е за очакване (Danov et al. 2006). Тази константа е свързана с енергията, необходима за пренос на въглеродородната опашка от водна среда във въздух при адсорбцията. Стойността на K_1 за LAS, която включва приноси от алкиловата верига и бензеновия пръстен (Фигура 3.1 и 3.2b), се оказва междинна между стойностите на K_1 за C14- и C16-SME.

Параметърът на взаимодействие $\hat{\beta}_{11}$ охарактеризира взаимодействието между опашките на молекулите ПАВ на границата вода/въздух, което е доминирано от ван дер Ваалсово взаимодействие (Kralchevsky et al. 1999; Kralchevsky et al. 2003). Фактът, че за LAS $\hat{\beta}_{11}$ е значително по-висока от тази за другите ПАВ в Таблица 3.1, може да се обясни със специфични, по-плътни конформации на хидрофобните вериги в адсорбционния слой на LAS; сравнение на Фигура 3.2a и 3.2b

Фактът, че за изотермите на повърхностното напрежение в присъствие на Ca^{2+} е получено отлично съвпадение теория/експеримент чрез вариране на само един параметър, $K_{St,4}$, показва, че избраният адсорбционен модел, основаващ се на ур. (3.6), е адекватен. Този модел допуска, че всеки калциев йон се свързва само към една глава на ПАВ, виж Фигура 3.2. С други думи, всяка отрицателно заредена глава представлява потенциална яма за един калциев противойон. Ако двувалентният Ca^{2+} йон се свързва едновременно към две моновалентни глави на ПАВ, ур. (3.6) трябва да има различен вид – трябва да съдържа квадрата (а не първата степен) на Γ_1 . Въпреки, че уравненията на такъв модел имат различен вид, неговото сравнение с експерименталните данни за σ също дава отлично съгласие. С други думи, чрез напасване на данните за σ с двата модела не е възможно да се определи кой от двата е по-адекватен.

Стойността на константите на Щерн, $K_{St,2}$ и $K_{St,4}$, в Таблица 3.1 показват два интересни факта, които заслужават обсъждане. Първо, фактът че константата $K_{St,4}$ (2.0 M^{-1}) е по-малка от $K_{St,2}$ за C14- и C16-SME (2.86 M^{-1}) означава, че свързването на двувалентния Ca към главата на SME е по-слабо от свързването на моновалентния Na. Този факт може да се обясни, чрез специфични взаимодействия на Ca^{2+} йон с

метиленовата карбоксилна група на SME (вкл. ефект от пространствено пречене – Cohen et al. 2011).

Вторият интересен факт, е че Ca^{2+} йон се свързва относително силно към сулфонатната група на LAS ($K_{\text{St},4} = 6.54 \text{ M}^{-1}$) в сравнение със сулфонатната група на *Cn*-SME ($K_{\text{St},4} = 2.00 \text{ M}^{-1}$). По-високата стойност на константата за двойката Ca^{2+} /LAS би могла да се дължи на специфични взаимодействия свързани с бензеновото ядро на LAS – ефект, който може да бъде обект на квантово химични изчисления. Независимо откъде идва този ефект, той води до много по-лесна преципитация на LAS от калциевите йони, в сравнение със SME.

Използваният модел включва конкурентно свързване на Na^+ и Ca^{2+} йони към главата на ПАВ. Енергията на свързване, E_i , може да бъде определена от следното уравнение (Kralchevsky et al. 1999, 2003; Kolev. et al. 2002):

$$K_{\text{St},i} = \alpha_{11} \delta_i \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right), \quad i = 2,4 \quad (3.17)$$

δ_i е диаметърът на хидратиран противойон във воден разтвор. За Na^+ и Ca^{2+} йони, стойностите, съответно са $\delta_2 = 7 \text{ \AA}$ and $\delta_4 = 8.2 \text{ \AA}$. Използвайки стойностите за α_{11} , $K_{\text{St},2}$ и $K_{\text{St},4}$ от Таблица 3.1, изчислихме, че $E_2 = 2.91 \text{ kT}$ за Na^+ /сулфонатна група; $E_4 = 2.39 \text{ kT}$ за Ca^{2+} /SME и $E_4 = 3.58 \text{ kT}$ за Ca^{2+} /LAS.

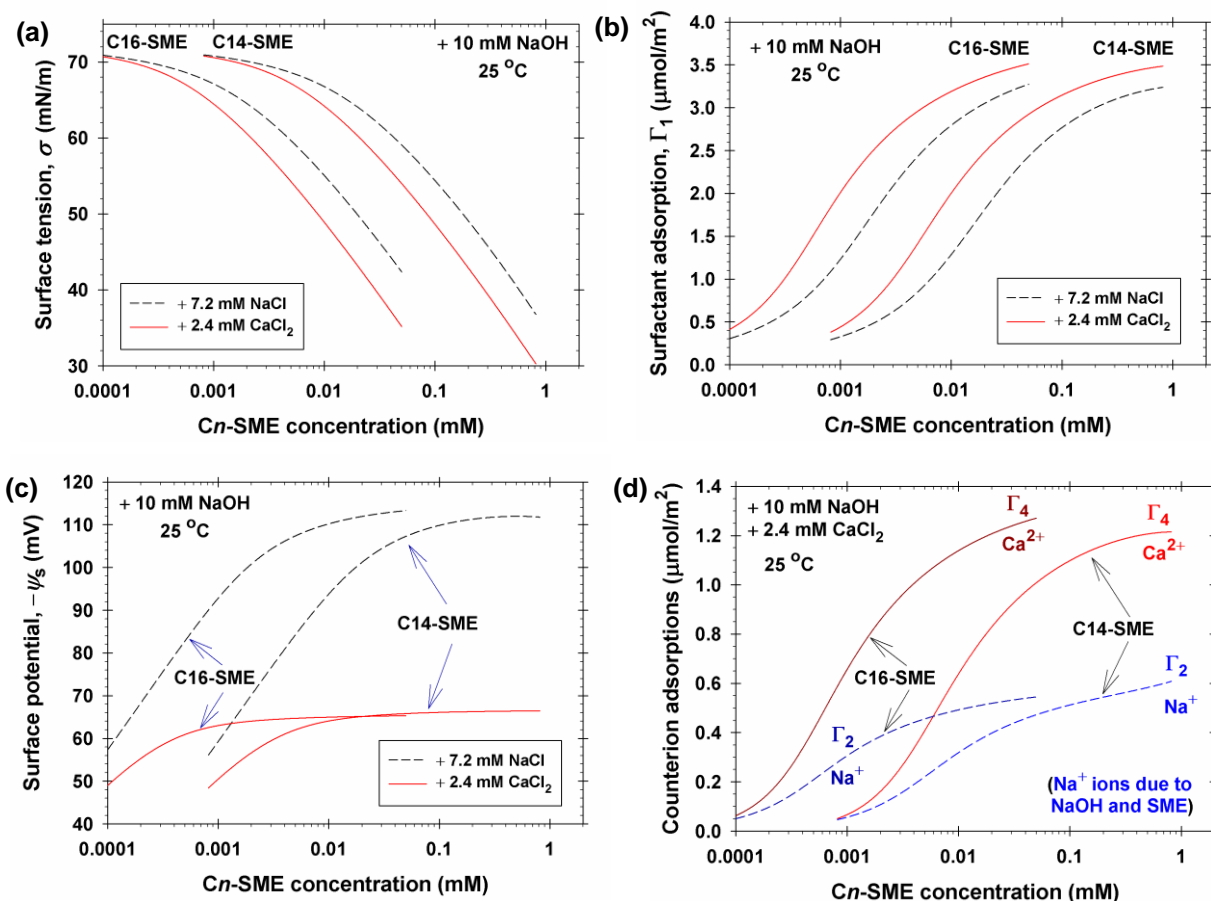
Предвид факта, че $E_2 = 1.64 \text{ kT}$ за Na^+ /сулфатна група (Kralchevsky et al. 1999, 2003; Kolev. et al. 2002), оказва се, че Na^+ йон се свързва по-силно към сулфонатна група, отколкото към сулфатна. Използвайки терминологията, предложена от Кунц и съавтори (Vlachy et al. 2009), можем да заключим, че сулфонатна група е „по-твърда“ от сулфатната.

Накрая, нека обсъдим и ефекта от нейонния примес, върху изследваните изотерми на повърхностното напрежение. Знае се, че дори малки следи от нейонни примеси чувствително понижават повърхностното напрежение на разтвори на йонни ПАВ. Ефектът е доста ясно изразен при ниски йонни сили (Kralchevsky et al. 2003; Danov et al. 2003; Vollhardt et al. 2000). От друга страна, от ефекта на нейонния примес върху повърхностното напрежение, можем да определим количеството на този примес

в основното йонно ПАВ (Глава 2). От напасването на изотермите на повърхностното напрежение (Фигура 3.1), може да се определи произведението $K_n x_n$ (Таблица 3.1), което влиза в лявата страна на ур. (3.2), където $c_n = x_n c_1$. Знаейки K_n , можем да определим относителното молно съдържание на нейонен примес, x_n . Така, от стойностите за $K_n x_n$ в Таблица 3.1 определихме: $x_n = 0.017\%$ за C14-SME; $x_n = 0.010\%$ за C16-SME, и $x_n = 0.95\%$ for LAS. Стойностите за x_n за Cn-SME са тези от Глава 2 на настоящата дисертация, докато тези за LAS са определени чрез използване на приближението $K_n \approx K_1$. Получените стойности за x_n показват ясно, че в пробите на наистина има следи на нейонен примес, който е в най-големи количества при LAS.

3.3. Числени резултати и обсъждане

На Фигура 3.3d е сравнена адсорбцията (свързването) на Na^+ и Ca^{2+} йони в щерновия слой. Изчислените криви, отговарят на разтвори с добавени 2.4 mM CaCl_2 и 10 mM NaOH. С други думи, разтворът съдържа в обема си 2.4 mM Ca^{2+} , докато концентрацията на Na^+ е малко по-висока от 10 mM, с основен принос от NaOH и по-малък от самата проба на SME. В изследваните системи има конкурентно свързване на натриеви и калциеви противойони към главите на ПАВ. Забележително е, че адсорбцията на Ca^{2+} йони е значително по-голяма от тази на Na^+ , въпреки значително по-ниската му концентрация в обема и по-ниската му константа на свързване – сравни $K_{St,4}$ и $K_{St,2}$ в Таблица 3.1. В този случай, единствената причина за $\Gamma_4 > \Gamma_2$ (Фигура 3.3d) е обстоятелството, че подповърхностната концентрация на двувалентните Ca^{2+} йони е значително по-висока от тази на моновалентните Na^+ . Математически, тази разлика е свързана с болцмановите фактори $\exp(\Phi_s)$ и $\exp(2\Phi_s)$ в числителите на ур. (3.5) и (3.6). При високи концентрации, където $|\psi_s| = 66$ mV (Фигура 3.3d), тяхното съотношение е $\exp(\Phi_s) \approx 13$, което обяснява разликата между свързването на Ca^{2+} и Na^+ и йоните от главата на SME.



Фигура 3.3. Сравнение на свойствата на адсорбционния слой от C14- и C16-SME на граница вода/въздух, изчислени с параметрите от Таблица 3.1. (a) Повърхностно напрежение, σ ; (b) адсорбцията на ПАВ, Γ_1 ; (c) степен на повърхностния електричен заряд, $-\psi_s$, и (d) адсорбция на Na^+ and Ca^{2+} протовойони в Щерновия слой, Γ_2 и Γ_4 , съответно, всички от тях като функция от концентрацията на ПАВ. Десният край на всички криви е в СМС.

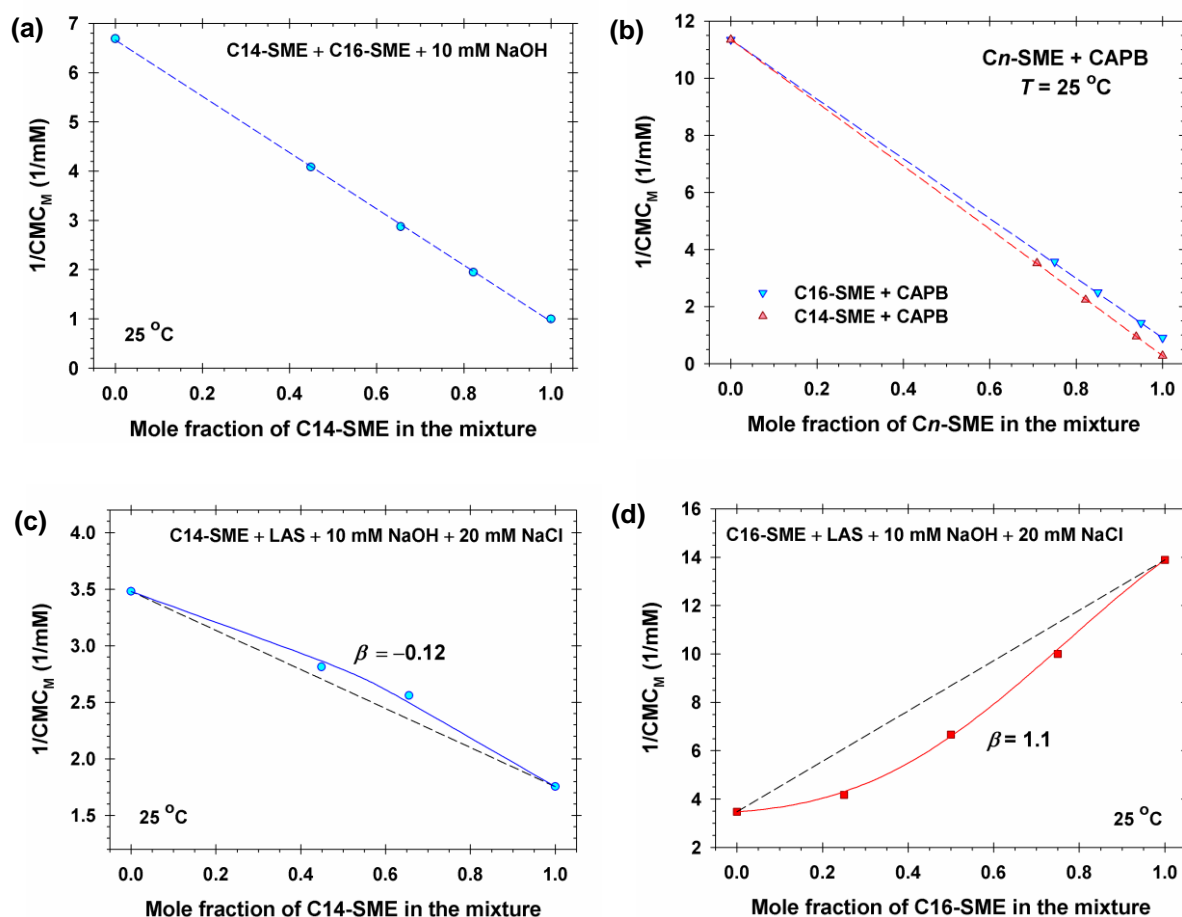
Както споменахме по-горе, силният ефект от Ca^{2+} върху адсорбционния слой на LAS се дължи на комбинацията от два фактора, които действат едновременно: (1) Енергията на свързване на калциевите йони и главата на LAS е по-голяма, от тази на натриевия йон (сравни $K_{St,2}$ и $K_{St,4}$ в Таблица 3.1); (2) При един и същи повърхностен потенциал, концентрацията на двувалентния Ca^{2+} , в близост до отрицателно заредения адсорбционен слой на ПАВ, е по-висока от тази на моновалентния Na^+ йон.

3.4 Смесени разтвори на ПАВ: повърхностно напрежение и мицелобразуване

Фигура 3.7а показва данните за критичната концентрация на мицелобразуване, СМС (СМС_М), за смесени разтвори на С14- и С16-SME. Данните са представени, съгласно известната формула:

$$\frac{1}{\text{СМС}_M} = \frac{x_1}{f_1 \text{СМС}_1} + \frac{1-x_1}{f_2 \text{СМС}_2} \quad (3.18)$$

виж (Bourrel & Schechter 1988; Tzocheva et al. 2012); x_1 и $x_2 = 1 - x_1$ са молните части на мономерите на двата ПАВ; СМС₁ и СМС₂ са СМС на всеки ПАВ, поотделно; f_1 и f_2 са коефициентите на активност на двата компонента в смесените мицели. Предвид ур. (3.18) фактът, че данните за С14- и С16-SME на Фигура 3.7а лягат на права линия е индикация за *идеално смесване* на двете ПАВ в мицелите (т.е. $f_1 = f_2 = 1$).



Фигура 3.7. $1/\text{СМС}_M$ е представено като функция от молното отношение на единия от двата компонента в бинарни смесени системи; СМС_М е критичната концентрация на мицелобразуване на смесените разтвори: (а) С14-SME + С16-SME; (б) С14-SME + САРВ и С16-SME + САРВ; (с) С14-SME + LAS, и (д) С16-SME + LAS. Прекъснатите линни, отговарят на идеално смесване. Плътните линни отговарят на неиделно смесване, с коефициент на взаимодействие, β , показан на фигурите.

Това не е учудващо, защото неидеално смесване на веригите на ПАВ в мицелите обикновено се наблюдава, когато разликата в дължините на парафиновите вериги на двете ПАВ е 4 или повече CH_2 групи (Tzocheva et al. 2012; Schulz et al. 2006).

3.5. Основни резултати в Глава 3

В тази глава сравнихме свойствата на сулфонираните метил естери на мастни киселини (SME) с тези на линейния алкилбензен сулфонат (LAS) в две отношения: (1) ефект от калциевите йони върху повърхностното напрежение и (2) ефект от състава върху СМС на смесените водни разтвори. Интерпретацията на изотермите на повърхностното напрежение за C14-, C16-SME и LAS, получени в присъствие на NaCl и CaCl_2 с помощта на теоретичния модел ни позволи да определим параметрите, които характеризират адсорбционния слой на ПАВ и свързването на противойони (Таблица 3.1). Оказва се, че изключената площ за една молекула в адсорбционния слой на SME и LAS, е една и съща. Тя се определя от напречното сечение на сулфонатната глава. Енергията на свързване на натриевия йон към сулфонатната глава на SME и LAS, също също се оказва една и съща. Обаче, енергията на свързване на калциевия йон към главата на SME е по-малка от тази на натриевия, в съгласие с това, че SME е един от най-толерантните към твърда водата сърфактанти (Satsuki et al. 1998). Въпреки ниската си енергия на свързване, при едни и същи обемни концентрации наличието на Ca^{2+} йони води до много по-голямо понижение на повърхностното напрежение на разтвори на SME отколкото Na^+ йони. Това се дължи на доста по-високата подповърхностна концентрация на двувалентните Ca^{2+} йони, които по-силно се привличат от отрицателно заредената повърхност (покрита с адсорбционен слой от анионното ПАВ) и поради това тяхната адсорбция в щерновия слой се оказва по-висока от тази на Na^+ йони.

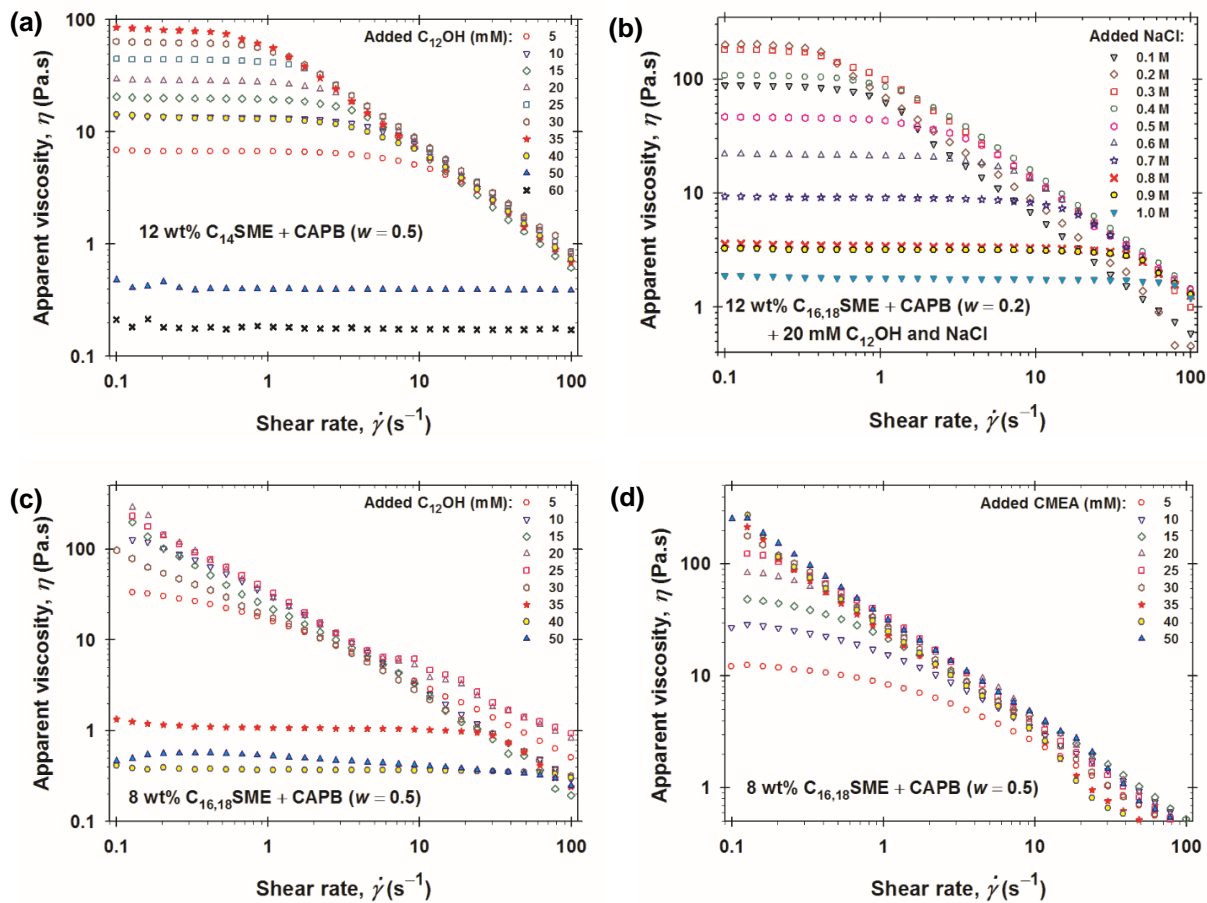
Зависимостта на СМС от състава на двукомпонентни смеси от ПАВ, показват, че в мицелите C14- и C16-SME проявяват идеално смесване. Подобен е и случаят при смесени разтвори на SME и CAPB. От друга страна, смесените мицели от C14-SME и LAS проявяват слаб синергистичен ефект ($\beta < 0$), докато смесените мицели от C16-SME и LAS проявяват слаб антагонистичен ефект ($\beta > 0$). Последното би могло да се дължи на разликата във въглеродните вериги на двете ПАВ.

Резултатите в това изследване (определените стойности на адсорбционните параметри) ни дават възможност да предскажем повърхностното напрежение на разтвори на SME и LAS, в присъствие на Na^+ и Ca^{2+} йони, при различни концентрации. Изследването допринася за изясняване на причината защо SME (за разлика от LAS) е сърфактант, който не преципитира от твърда вода. Също така, определихме количествено ефекта от състава върху СМС на двукомпонентни смеси от ПАВ, съдържащи SME.

Глава 4. Реология на смесени разтвори на сулфонирани метил естери на мастни киселини и бетаин, във връзка с образуването на гигантски мицели

4.1. Реология в режим на стационарна деформация

4.1.1. Видове реологични криви



Фигура 4.1 Криви на привидния вискозитет, η , като функция от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$, за смесени разтвори на C_n -SME и CAPB при различни тегловни части на CAPB в присъствие на различни добавки: (a) 12 wt% C_{14} SME + CAPB ($w = 0.5$) при различни концентрации на додеканол ($C_{12}OH$). (b) 12 wt% $C_{16,18}$ SME + CAPB ($w = 0.2$) + 20 mM $C_{12}OH$ при различни концентрации на NaCl. (c) 8 wt% $C_{16,18}$ SME ($w = 0.5$) при различни концентрации на $C_{12}OH$. (d) 8 wt% $C_{16,18}$ SME ($w = 0.5$) при различни концентрации на кокамид моноетаноламин (CMEA).

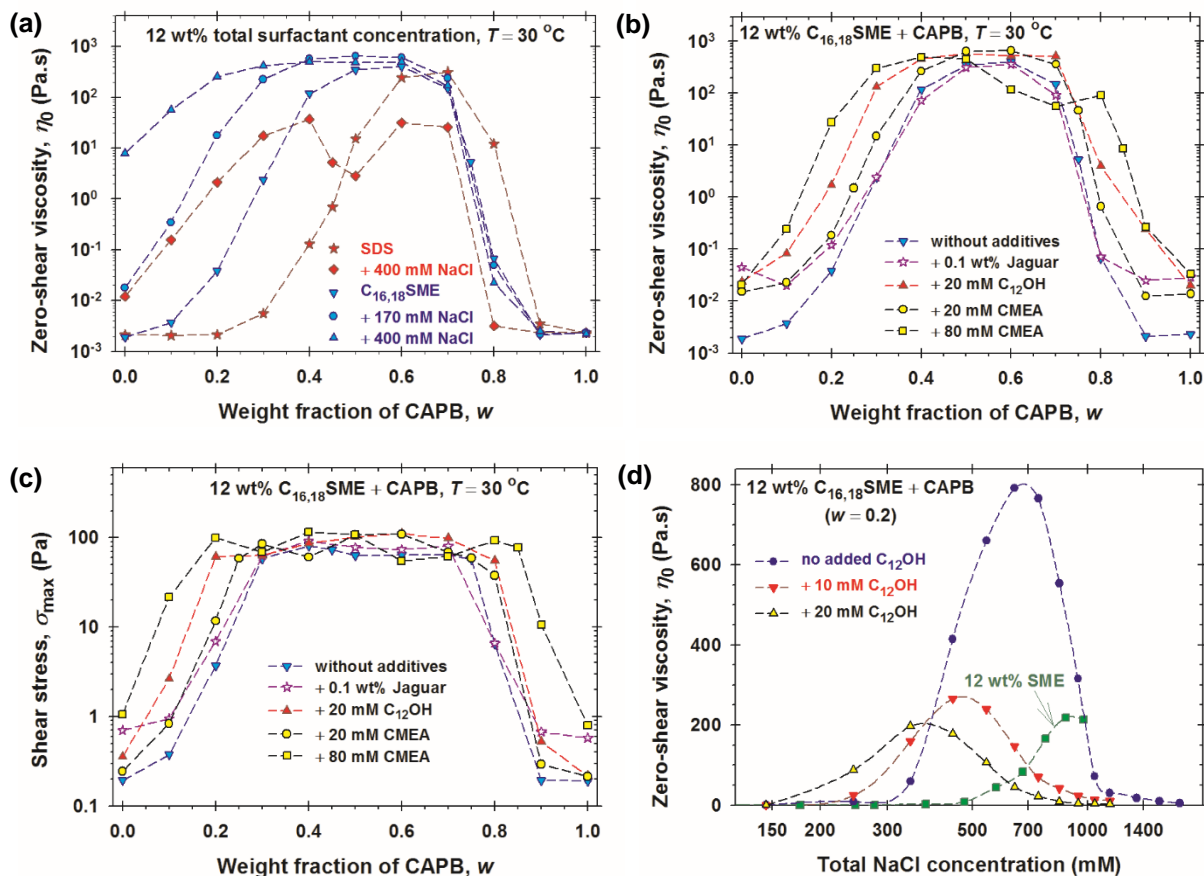
При *регулярните* реологични криви (Фигури 4.1a,b), вискозитетът, η , е константа при ниски скорости на деформация, $\dot{\gamma}$ (квази-нютонново поведение). При високи скорости на деформация, вискозитетът намалява линейно, като функция на $\dot{\gamma}^{-1}$. Такова поведение се нарича *псевдопластично* (на английски – *shear thinning*).

Постоянният вискозитет в квази-нютоната област (в платото) обикновено се нарича вискозитет при нулева деформация, η_0 . В тази област, привидният вискозитет съвпада с реалния физически вискозитет. Такава „регулярна“ форма на реологичните криви (Фигури 4.1a,b) се наблюдава както при разтвори с нишковидни мицели, така и при разклонени мицели и полимерни стопилки.

При системи с нерегулярно поведение (Фигури 4.1c,d), за повечето експериментални криви не се наблюдава квази-нютонен режим в изследвания интервал от скорости на деформация, $\dot{\gamma}$. За такива експериментални криви, вискозитет при нулева деформация, η_0 , не може да се определи от данните. В този случай, ще характеризираме кривите се със стойността $\eta_{0.1}$ на η при $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$. По големина, стойностите на η_0 и $\eta_{0.1}$ биха могли да бъдат сравними (Фигура 4.1). В случай на реологични криви с плато, $\eta_{0.1}$ съвпада с η_0 ако $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ е в областта на платото.

4.1.2. Ефект от смесването на анионни с цвитерйонни ПАВ

Поотделно, цвитерйонното и анионното ПАВ (без добавена сол) образуват малки сферични или елипсоидални мицели, докато смесването им води до значително покачване на вискозитета (Christov et al. 2004). Високите пикове във вискозитета на Фигури 4.3a,b могат да се обяснят с израстване на големи нишковидни мицели, вследствие на синергизъм при взаимодействието на анионното и цвитерйонното ПАВ. Бихме могли да изкажем хипотезата, че този ефект се дължи на благоприятни йон-диполни взаимодействия между главите на двете ПАВ. Първоначалното нарастване на η_0 с увеличението на w (Фигури 4.3a,b) може да се дължи на нарастването на дължината на мицелите. Съответно, спадът на η_0 от дясната страна на максимума може да се интерпретира като скъсяване на мицелите докато те не станат малки сферични (или елипсоидални) при $w = 1$. Фактът, че за всички криви на Фигури 4.3a,b, максималната стойност на η_0 е от един и същ порядък (независимо от състава), може да се интерпретира като достигане на граничната стойност на η_0 за много дълги мицели от съответните вещества. Единствено изключение прави кривата на 12 wt% SDS + 400 mM NaCl, която ще обсъдим по-долу.



Фигура 4.3. Реологични криви с максимум: (а) Вискозитетът при нулева деформация, η_0 , като функция от тегловната част на CAPB в смес с анионни ПАВ (СДС и $C_{16,18}\text{SME}$), w , при 12 wt% пълна концентрация на ПАВ, в присъствие на NaCl при различни концентрации. (b) и (c) η_0 като функция на w и σ_{max} като функция w за 12 wt% $C_{16,18}\text{SME} + \text{CAPB}$, в присъствие на различни добавки. (d) Солеви криви: η_0 като функция от пълната концентрация на NaCl за 12 wt% $C_{16,18}\text{SME} + \text{CAPB}$ ($w = 0.2$) в присъствие и отсъствие на додеканол.

На Фигура 4.3а кривата за SDS + CAPB + 400 mM добавени NaCl има два пика. Левият може да се обясни с изместване на максимума на синергистичната крива за SDS + CAPB наляво поради добавената сол. Десният пик вероятно се дължи на увеличаване на пълната концентрация на NaCl, при високи стойности на w , дължаща се на примеса от NaCl в CAPB (100 mM CAPB съдържат 118 mM NaCl).

По правило, шампоаните съдържат катионни полимери, като например Jaguar C-13S, които спомагат отлагането на маслени капки върху косата с цел подхранване и придаване на блясък (Stanimirova et al. 2019). Реологичните криви с 0.1 wt% Jaguar C-

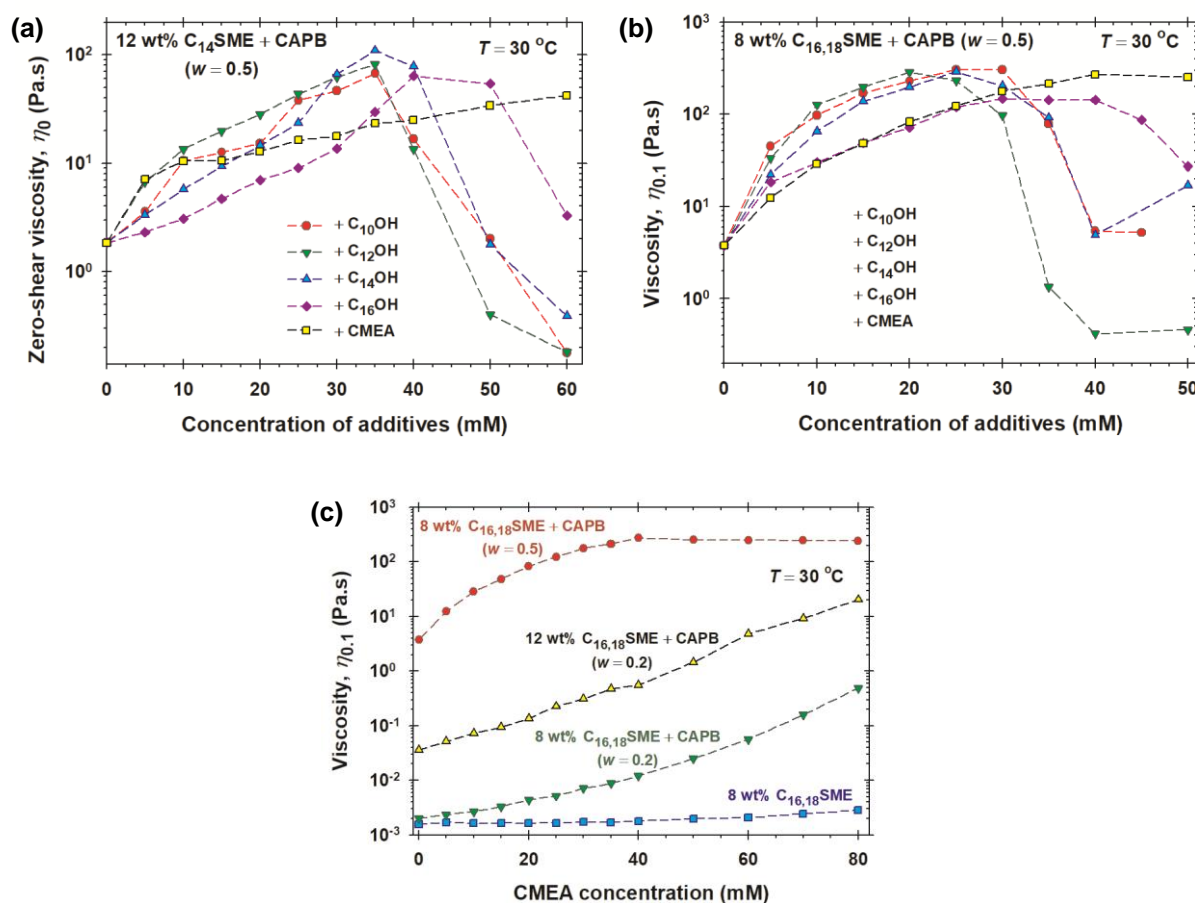
13S на Фигура 4.3b показва, че полимерът доминира η_0 при $0 \leq w \leq 0.2$ и $0.8 \leq w \leq 1$ (при най-ниските стойности на η_0), докато в областта на високия синергистичен максимум ($0.2 \leq w \leq 0.8$) кривите със и без полимер съвпадат. Следователно, ефектът на ПАВ и полимер е адитивен и не се наблюдава изразен синергизъм или антагонизъм по отношение на вискозитета.

Зависимостта на измереното напрежение, $\hat{\sigma} \equiv \eta \dot{\gamma}$ като функция от скоростта на деформация $\dot{\gamma}$ има максимум, както това е наблюдавано и в други студии, напр. Georgieva et al. 2016. Максималната стойност на $\hat{\sigma}$ ще означим със σ_{\max} . На Фигура 4.3c са представени експерименталните зависимости на σ_{\max} от w , които са подобни (по форма) на зависимостите на η_0 от w ; σ_{\max} има най-ниска стойност при $w = 0$ и 1 (т.е., за отделните ПАВ), докато при $0.2 < w < 0.8$ се наблюдава висок и плосък максимум с височина $700 - 1000$ Pa. Това вероятно са граничните стойности на σ_{\max} за много дълги мицели. Формата на зависимостта на σ_{\max} от w е още една проява на синергизма между SME и CAPB.

4.1.3. Солеви криви – ефект от концентрацията на NaCl

Както вече споменахме, нарастването на вискозитета с увеличаване на концентрацията на електролит (левият клон на солевите криви) се дължи на нарастване на дължината и преплитането на нишковидните мицели, докато последващото понижаване на вискозитета (десният клон на кривите) може да се обясни с преход от нишковидни към разклонени и/или многосвързани мицели с подвижни точки на свързване (Drye et al. 1992; Candau et al. 1993; Lequeux et al. 1994; Khatory et al. 1993a,b). При висока концентрация на сол може да се наблюдава фазово разделяне поради изсолване на ПАВ. В практическите приложения, варирането на йонната сила се използва за настройване на вискозитета на шампоаните (и други подобни препарати) до желаната стойност.

4.1.4. Ефект от добавените мастни алкохоли и СМЕА



Фигура 4.4. Ефект от добавки върху вискозитета на C_n SME + CAPB: (a) η_0 като функция от концентрациите на добавките (C_n OH or СМЕА) за базов разтвор на 12 wt% C_{14} SME + CAPB ($w = 0.5$). (b) $\eta_{0.1}$ като функция от концентрациите на добавките за базов разтвор на 8 wt% $C_{16,18}$ SME + CAPB ($w = 0.5$). (c) $\eta_{0.1}$ като функция от концентрациите на СМЕА за базови разтвори на $C_{16,18}$ SME + CAPB при различна пълна концентрация.

Повишението на вискозитета при добавяне на СМЕА е сравнимо с ефекта от мастните алкохоли, с единствената разлика, че вискозитетът монотонно нараства с добавянето на СМЕА (в рамките на изследвания интервал от концентрации) и не се наблюдава преципитация (Фигура 4.4). Ефектът от СМЕА върху различни системи е сравнен на Фигура 4.4d. На тази фигура, най-ниската експериментална крива показва, че добавянето на СМЕА към 8 wt% $C_{16,18}$ SME има сравнително слаб ефект върху вискозитета. В случая на смесени разтвори на 8 и 12 wt% $C_{16,18}$ SME + CAPB при $w = 0.2$, добавянето на СМЕА води до монотонно нарастване на вискозитета. Най-горната крива на Фигура 4.4d при 8 wt% $C_{16,18}$ SME + CAPB при $w = 0.5$, ефектът от

СМЕА излиза на плато (при концентрации над 40 mM), където $\eta_{0.1} \approx 250$ Pa·s, което най-вероятно е граничната стойност на вискозитета за много дълги мицели.

В резюме, в широк интервал от концентрации масните алкохоли и СМЕА действат като сгъстители за концентрираните смесени разтвори на SME и CAPB (Фигура 4.4)

4.2. Реология в осцилаторен режим

4.2.1. Експериментални резултати за G' и G'' и сравнение с модела на Максвел

При експериментите с ротационен реометър в осцилаторен режим, синусоидалните осцилации на деформацията се подчиняват на закона:

$$\gamma(t) = \gamma_a \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

където γ_a е амплитудата, t е времето и ω е кръговата честота. Нашите експерименти са извършени при фиксирана амплитуда $\gamma_a = 0.02$, а честотата ω е варирана. По правило, измереното напрежение, $\hat{\sigma}(t)$, е фазово отместено, което може да се изрази както следва:

$$\frac{\hat{\sigma}(t)}{\gamma_a} = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (4.3)$$

където G' и G'' са модулите на съхранение и на загубите.

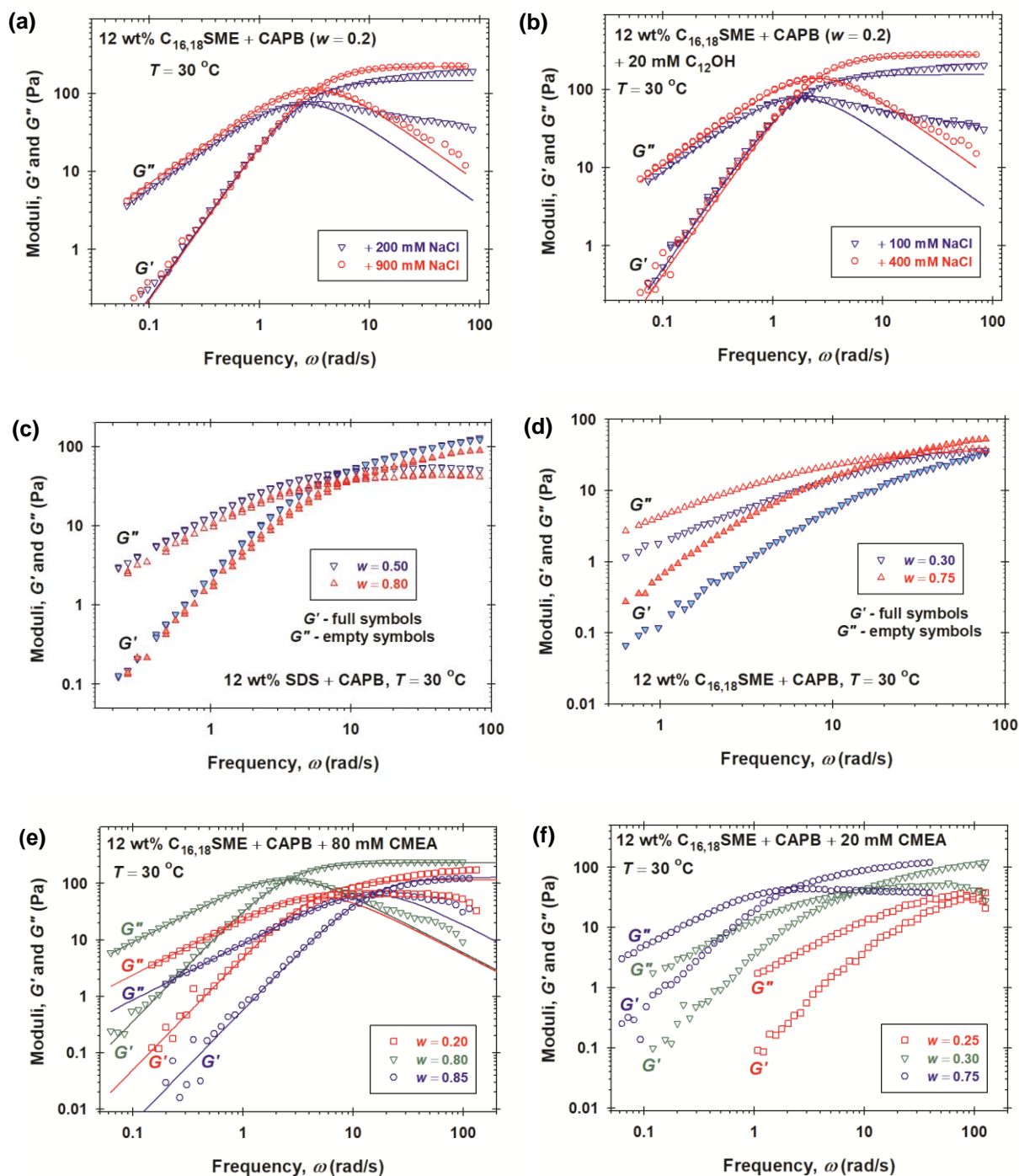
Получените експериментални криви за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, като тези на Фигура 4.5, могат да се сравняват със зависимостите предсказани от модела на Максвел за вискоеластично тяло (Barnes, 2000):

$$G'(\omega) = G_0 \frac{(\omega \tau_R)^2}{1 + (\omega \tau_R)^2}, \quad G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_R}{1 + (\omega \tau_R)^2} \quad (4.4)$$

G_0 и τ_R са константи, които са, съответно, модулът на еластичност и релаксационното време според модела на Максвел. Основните свойства на зависимостите на $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, зададени от от ур. (4.4) и са следните: (1) $G'(\omega)$ има максимум при $\omega \tau_R = 1$, и (2) кривите за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ се пресичат точно в точката на максимума на $G''(\omega)$:

$$G''(\omega_c): G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = \frac{G_0}{2}; \quad \omega_c \equiv \frac{1}{\tau_R} \quad (4.5)$$

където ω_c е кръговата честота, при която кривите се пресичат.



Фигура 4.5. Сравнение между системи със стандартно (a, b, e) и нестандартно (c, d, f) реологично поведение: Илюстративни криви за модула на съхранение и загубите, G' и G'' , като функция от честотата, ω . (a) 12 wt% $C_{16,18}SME + CAPB$ ($w = 0.2$) при 200 и 900 mM добавен NaCl; (b) 12 wt% $C_{16,18}SME + CAPB$ ($w = 0.2$) + 20 mM $C_{12}OH$ при 100 и 400 mM добавен NaCl; (c) 12 wt% SDS + CAPB при $w = 0.50$ и 0.80; (d) 12 wt% $C_{16,18}SME + CAPB$ при $w = 0.50$ и 0.75; (e) 12 wt% $C_{16,18}SME + CAPB + 80$ mM CMEA при $w = 0.20, 0.80$ и 0.85; (f) 12 wt% $C_{16,18}SME + CAPB + 20$ mM CMEA при $w = 0.25, 0.30$ и 0.75. Плътните линии представляват най-добрата апроксимация на данните с модела на Максвел, ур. (4.4) за резултатите при ниски кръгови честоти.

Сравнявайки формата на експерименталните зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ на Фигура 4.5 с тези предсказани от модела на Максвел, ур. (4.4), можем да различим два типа реологични поведения (Cates et al. 1990; Qiao et al. 2011; Moore et al. 2018).

(1) Системи със *стандартно* реологично поведение, при които експерименталните криви за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ съвпадат с модела на Максвел до пресечната точка, $0 \leq \omega \leq \omega_c$, а след това може да има отклонение при $\omega \geq \omega_c$.

(2) За системи с *нестандартно* реологично поведение, експерименталните криви за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, значително се отклоняват от модела на Максвел при честоти, по-ниски от тази при пресечната точка $\omega < \omega_c$, или пресечната точка отсъства в изследвания интервал от честоти.

Всички експериментални зависимости на Фигура 4.5 са получени за системи, при които реологичните криви в режим на стационарна деформация са *регулярни*, като тези на Фигури 4.1a,b. За всички тях пълната концентрация на двете базови ПАВ (анионно и цвитерйонно) е една и съща – 12 wt%.

В осцилаторен режим, *стандартно* реологично поведение се наблюдава при 12 wt% C_{16,18}SME + CAPB ($w = 0.2$) в присъствие на сол (Фигури 4.5a,b), или в присъствие на 80 mM SMEA (Фигура 4.5e).

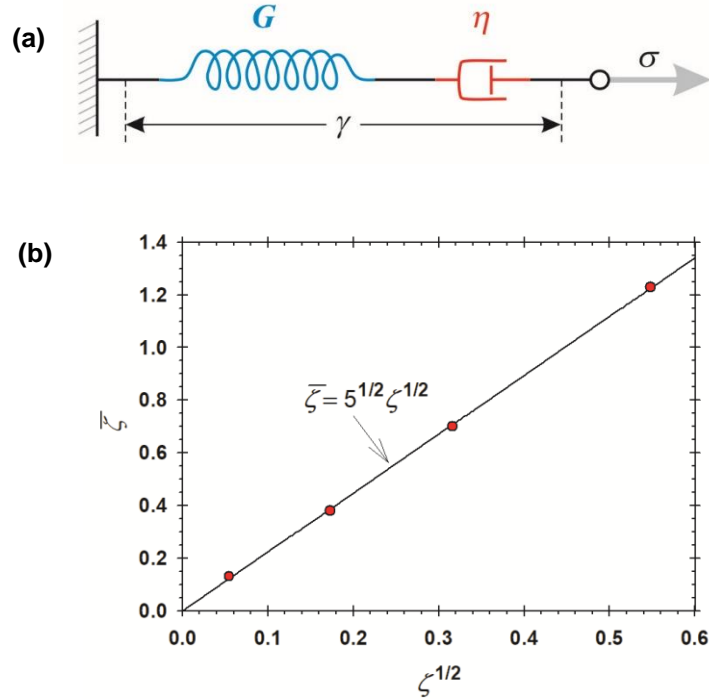
Нестандартно реологично поведение се наблюдава при 12 wt% SDS+ CAPB и 12 wt% C_{16,18}SME + CAPB без добавки (Фигури 4.5c,d), а също така и при 12 wt% C_{16,18}SME + CAPB с добавени 20 mM SMEA (Фигура 4.5f).

4.2.2. Теоретични основи и интерпретация на опитните данни

Моделът на Максвел с последователно свързани еластичен и вискозен елемент е илюстриран на Фигура 4.6a. Напрежението $\hat{\sigma}$, което се упражнява едновременно върху двата елемента е еднакво, докато деформацията върху двата елемента е адитивна: $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \hat{\sigma} / G + \hat{\sigma} / \eta$, където G и η са коефициентите на еластичност и вискозитет. Така, достигаме до основното уравнение на модела на Максвел:

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} + \nu_{ch}\hat{\sigma} = G\frac{d\gamma}{dt}, \quad \nu_{ch} \equiv \frac{G}{\eta} \quad (4.6)$$

където ν_{ch} е характеристичната честота на системата от Фигура 4.6a. В стандартния модел на Максвел G и η са константи:



Фигура 4.6. (а) Вискоеластичният модел на Максвел с последователно свързани еластичен елемент с модул G , и вискозен елемент с вискозитет, η . (б) Моделът на Кейтс: $\bar{\zeta}$ като функция от $\zeta^{1/2}$ с данни от Turner & Cates 1991; $\bar{\zeta} = \tau_R/\tau_{\text{тер}}$ и $\zeta = \tau_{\text{br}}/\tau_{\text{тер}}$; τ_R , τ_{br} и $\tau_{\text{тер}}$ са, съответно, характерните времена на релаксация, скъсване и криволинейна дифузия на мицелите. Непрекъснатата линия е линейна регресия.

$$G \equiv G_0, \quad \eta \equiv \eta_0, \quad v_{\text{ch}} \equiv \frac{G_0}{\eta_0} \equiv \frac{1}{\tau_R} \quad (4.7)$$

Ако тялото е подложено на деформация с фиксирана скорост ($\dot{\gamma} = 0$), ур. (4.6) описва експоненциално намаляване на напрежението, $\hat{\sigma}(t) \propto \exp(-t/\tau_R)$. Физически, напрежението натрупано в еластичния елемент постепенно се разсейва във вискозния елемент (Фигура 4.6а). Фактът, че моделът на Максвел е свързан само с един експоненциално затихващ процес, е важен за разбирането на причините за отклоненията от този модел при процеси с две или повече релаксационни времена или при не-експоненциална релаксация (Cates et al. 1990). Освен това, замествайки ур. (4.2) и (4.3) в ур. (4.7), и приравнявайки коефициенти преди синуса и косинуса, получаваме ур. (4.4) с $\tau_R = \eta_0/G_0$. Предвид последното уравнение, двете уравнения в (4.4) могат да се решат спрямо G_0 и η_0 :

$$G_0 = \frac{G'^2 + G''^2}{G'}, \quad \eta_0 = \frac{G'^2 + G''^2}{G''\omega} \quad (4.8)$$

Също така, важно е да се отбележи, че G' и G'' удовлетворяват уравнението за окръжност с радиус $G_0/2$:

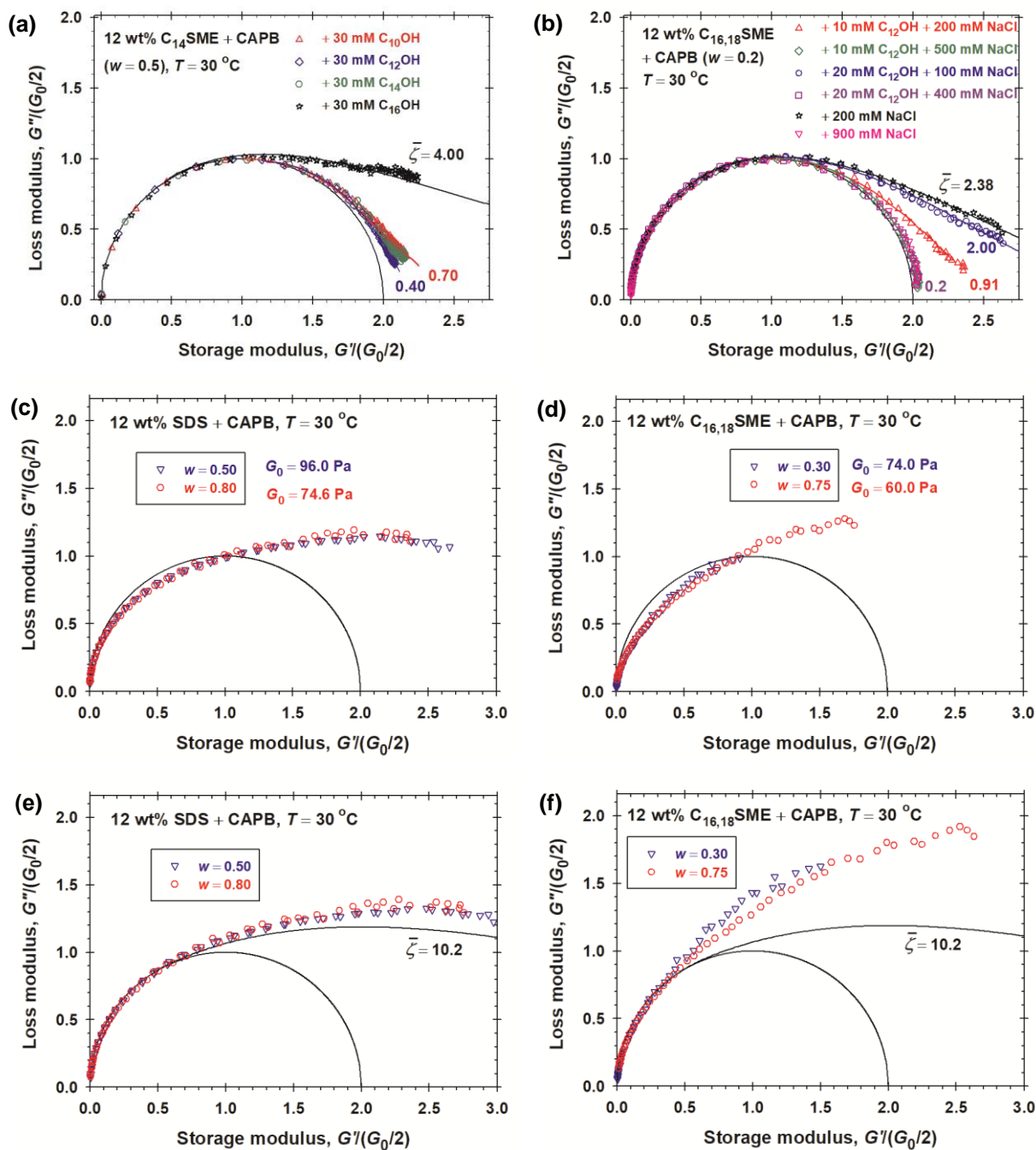
$$(G' - G_0/2)^2 + (G'')^2 = (G_0/2)^2 \quad (4.9)$$

Чрез заместване на ур. (4.4) в ур. (4.9) може да се провери валидността на последното уравнение.

На Фигури 4.7a,b са нанесени данните за G' и G'' за различни системи със стандартно поведение в съответствие с ур. (4.9). Това е така наречената диаграма на Cole-Cole (Turner & Cates 1991; Kern et al. 1992). $G_0 = 2G'$ е определено от стойността на G' в пресечната точка, където $\omega\tau_R = 1$; вж. ур. (4.5). На Фигура 4.7a,b, полуокръжността с радиус = 1 представлява Cole-Cole диаграмата предсказана от модела на Максвел. На фигурата се вижда, че при $G''/(G_0/2) > 1$, където е областта с високи честоти ($\omega > \omega_c$) експерименталните криви се отклоняват от модела на Максвел.

Теоретична интерпретация на реологичното поведение на разтвори на ПАВ с гигантски мицели е даден в рамките на реакционния модел на Кейтс (Cates 1987), който е получил допълнително развитие и приложения в следващи публикации (Cates 1988 и 1990; Turner & Cates 1991; Kern et al. 1992; Cates & Fielding 2006).

Съгласно de Gennes 1979, основният механизъм на релаксация на дълги линейни полимери в стопилка е криволинейната дифузия (reptation), характеризираща се с релаксационно време, τ_{rep} . Този процес е свързан с дифузията на линейна молекула в тясното пространство между нейните съседи, при което не се наблюдава скъсване на молекулата. Обаче, в случай на нишковидни мицели подложени на срязваща деформация скъсването на мицелите под действие на приложеното механично напрежение става съществено. Този ефект се отчита в статистическата теория на Кейтс (Cates 1987), която включва реакцията на обратимо скъсване и рекомбинация на дълги линейни мицели (наричани още „живи полимери“), която се характеризира с друго релаксационно време, τ_{br} . Този реакционен модел предсказва, че при сравнително малко отношение τ_{br}/τ_{rep} (и не много високи честоти) релаксацията на напреженията в системата е експоненциална и се характеризира с *един* релаксационен параметър $\tau_R \propto (\tau_{rep}\tau_{br})^{1/2}$. Този резултат обяснява факта, че експерименталните данни се подчиняват на модела на Максвел при не особено високи честоти (при $G''/(G_0/2) < 1$ на Фигури 4.7a,b).



Фигура 4.7. Сравнение на Cole-Cole диаграми за системи със стандартно (a, b) и нестандартно (c, d, e, f) реологично поведение. (a, b) Системи със стандартно реологично поведение, за които полукръгът е изчертан с $G_0 = 2G'$ в пресечната точка. При високи G' , стойността на $\bar{\zeta}$ се определя, използвайки модела на Кейтс. (c, d) Системи с нестандартно поведение: окръжността е прекарана с $G_0 = 2G'$ в пресечната точка, но сходството с експерименталните данни е малко. (e, f) За същите системи с G_0 е определено от напасването на данните с ур. (4.9), при ниски стойности на G' . За сравнение с плътни линии са нанесени предвидените стойности от реакционния модел на Кейтс при $\bar{\zeta} = 10.2$ (Kern F. et al. 1991).

При високи честоти реакционният модел предсказва отклонения от модела на Максвел, които са показани с плътните линии отъясно на полуокръжността на Фигури 4.7a,b. Това предсказание също е в добро съгласие с експерименталните резултати. В този случай няма явно аналитично решение за G' и G'' , а е публикувано само числено решение; вж. например Cates 1987 и Turner & Cates 1991. От теоретична гледна точка, предсказаните (и измерените) отклонения от модела на Максвел при $\omega > \omega_c$ се дължат на преход от единична експоненциална релаксация към релаксация с няколко различни характерни времена или неекспоненциална релаксация (Cates & Fielding 2006).

Сравнението между реакционния модел на Кейтс и експерименталните данни позволява да се характеризира изследваната система с физически параметри като характеристичните времена за скъсване на мицелите и за криволинейна дифузия, τ_{br} и τ_{rep} . За тази цел, нека да разгледаме величините ζ и $\bar{\zeta}$ дефинирани в статиите на Cates 1987, и Turner & Cates 1991:

$$\zeta \equiv \frac{\tau_{br}}{\tau_{rep}}, \quad \bar{\zeta} \equiv \frac{\tau_{br}}{\tau_R} \quad (4.10)$$

Теоретичната зависимост на $\bar{\zeta}(\zeta)$ може да се получи само чрез числено решение на съответната статистическа задача. За да определим количествено тази зависимост, следвайки Anachkov et al. 2018 на Фигура 4.6b сме нанесли числените данни за ζ и $\bar{\zeta}$ от Turner & Cates 1991. Както се вижда от графиката, данните добре се съгласуват с права линия, която съответства на уравнението:

$$\zeta = \frac{\bar{\zeta}^2}{5} \quad (4.11)$$

Комбинирайки ур. (4.10) и (4.11), можем да определим коефициента на пропорционалност в съотношението $\tau_R \propto (\tau_{rep} \tau_{br})^{1/2}$, а именно:

$$\tau_R = \frac{1}{\sqrt{5}} (\tau_{rep} \tau_{br})^{1/2} \approx 0.447 (\tau_{rep} \tau_{br})^{1/2} \quad (4.12)$$

Характерното време за скъсване, τ_{br} , което е времето за оцеляване на верига със средна дължина \bar{L} преди да се скъса на две парчета може да се изрази както следва (Cates 1987; Cates & Candau 1990):

$$\tau_{br} = \frac{1}{k_1 \bar{L}} \propto \varphi^{-0.5} \quad (4.15)$$

където k_1 е скоростната константа на скъсване; φ е обемната част на ПАВ; използвахме и факта, че $\bar{L} \propto \varphi^{0.5}$ (Missel et al. 1980). (При по високи концентрации на ПАВ, при които ефектът от взаимодействието между мицелите става съществен, се използва и зависимостта $\bar{L} \propto \varphi^{0.6}$, вж. Cates 1988 и Cates & Candau 1990.) Уравнение (4.15) води до извода, че τ_{br} е по-малко за по-дълги мицели, при които вероятността за скъсване е по-голяма. Също така, τ_{br} е по-малко за механически по-лабилни мицели, за които константата на скъсване k_1 е по-голяма.

4.2.3. Системи със стандартно реологично поведение: числени резултати

Процедурата по обработка на данните е следната. Разполагаме с набор от експериментални данни за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, като тези на Фигури 4.5a,b,e.

1) От координатите на пресечната точка, можем да определим $\tau_R = 1/\omega_c$ и $G_0 = 2G'(\omega_c) = 2G''(\omega_c)$ – вж. ур. (4.5). Алтернативно, можем да определим G_0 чрез напасване на Cole-Cole диаграмата при ниски G' с окръжност, в съответствие с ур. (4.9).

2) Експерименталната Cole-Cole диаграма, скалирана с $G_0/2$ както на Фигура 4.7, е сравнена с други Cole-Cole диаграми от литературата (Khatory et al. 1993; Turner & Cates 1991; Kern et al. 1992), които са изчислени с реакционния модел на Кейтс за дадено $\bar{\zeta}$, и са скалирани спрямо единична окръжност. Сравнението дава стойности за $\bar{\zeta}$ за съответната експериментална крива. Точността на определяне на $\bar{\zeta}$ може да се подобри с подходящата линейна интерполация.

3) Накрая, от определените стойности на $\bar{\zeta}$ можем да изчислим $\tau_{br} = \bar{\zeta} \tau_R$; $\zeta = \bar{\zeta}^2/5$ и $\tau_{rep} = \tau_{br} / \zeta$; вж. ур. (4.10) и (4.11).

Тъй като общата концентрация на ПАВ е фиксирана (Таблица 4.1), измежду изчислените параметри времето за криволинейна дифузия, $\tau_{rep} \propto \bar{L}^3$, е най-чувствително към дължината на образуваните мицели, вж. ур. (4.15) – (4.19). Следователно, при изследваната система $C_{14}SME + CAPB$, додеканолът ($C_{12}OH$) най-силно промотира нарастването на мицелите, следван от тетрадеканола ($C_{14}OH$), докато ефектът от хексадеканола ($C_{16}OH$) е най-слаб. В съответствие с това, времето за скъсване, τ_{br} , е

най-кратко за C₁₂ОН, и най-дълго за C₁₆ОН, виж ур. (4.15). Модулът на еластичност, G₀, също е най-голям при C₁₂ОН и най-малък при C₁₆ОН. Възможно обяснение на това може да бъде, че в присъствието на хексадеканол, нишковидните мицели имат по-голяма дебелина (в сравнение с тези с C₁₂ОН) и поради това са по-малко гъвкави, което води до по-голяма персистентна дължина L_p, и по-малък модул G₀ – вж. ур. (4.14).

Таблица 4.1. Реологични параметри за системи със стандартно реологично поведение от Фигура 4.7а: 12 wt% C₁₄SME + CAPB (w = 0.5) + 30 mM C_nОН, n = 10, 12, 14, и 16.

C _n ОН	η ₀ (Pa·s)*	G ₀ (Pa)	τ _R (s)	G ₀ τ _R (Pa·s)	ξ (nm)	ξ̄	ζ	τ _{br} (s)	τ _{rep} (s)
C ₁₀ ОН	46.4	194	0.229	44.5	27.8	0.70	0.098	0.161	1.64
C ₁₂ ОН	62.1	216	0.280	60.4	26.9	0.40	0.032	0.112	3.50
C ₁₄ ОН	66.0	190	0.344	65.3	28.0	0.70	0.098	0.241	2.46
C ₁₆ ОН	13.6	98.0	0.140	13.7	35.0	4.00	3.20	0.560	0.175

*Стойностите за η₀ са взети от платото на съответната реологична крива, като тези на Фигура 4.1а.

Таблица 4.2. Реологични параметри на системи със стандартно реологично поведение от Фигури 4.3d и 4.5d (солеви криви): 12 wt% C_{16,18}SME + CAPB (w = 0.2) + 0, 10 и 20 mM добавен C₁₂ОН при различни концентрации на NaCl.

NaCl (mM)	η ₀ (Pa·s)*	G ₀ (Pa)	τ _R (s)	G ₀ τ _R (Pa·s)	ξ (nm)	ξ̄	ζ	τ _{br} (s)	τ _{rep} (s)
12 wt% C _{16,18} SME + CAPB + NaCl									
345	59	147	0.402	59.1	30.5	2.38	1.132	0.957	0.85
1045	72	222	0.318	70.6	26.6	0.20	0.008	0.064	8.00
12 wt% C _{16,18} SME + CAPB + 10 mM C ₁₂ ОН + NaCl									
345	160	208	0.736	153	27.2	0.91	0.166	0.670	4.05
645	147	255	0.565	144	25.4	0.20	0.008	0.113	14.1
12 wt% C _{16,18} SME + CAPB + 20 mM C ₁₂ ОН + NaCl									
245	88	155	0.573	88.8	30.0	2.00	0.800	1.15	1.44
545	106	276	0.392	108	24.8	0.20	0.008	0.078	9.75

*Стойностите за η₀ са взети от платото на съответната реологична крива, като тези на Фигура 4.1б.

Както в Таблица 4.1, така и в Таблица 4.2, стойностите за η_0 и $G_0\tau_R$ са в отлично съответствие, въпреки факта, че η_0 е определено от реологичните криви в режим на стационарна деформация (Фигура 4.1b), докато G_0 и τ_R са независимо определени от пресечената точка на $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в осцилаторен режим (Фигури 4.5a,b). Това съответствие е налице и въпреки обстоятелството, че системите от двете страни на пика на солевата крива най-вероятно съдържат мицели с различна структура (нишковидни и разклонени). Както вече стана дума, този факт е свързан с обстоятелството, че (при не много високи ω) релаксацията на напрежението представлява единична експоненциална зависимост и при двата вида мицеларни структури.

В Таблица 4.2, можем да видим, също, че за всяка двойка концентрации на NaCl, стойностите за G_0 са системно малки (докато за τ_R са големи) за точка от лявата страна на пика на солевата крива, сравнена с точка от дясната страна. Можем да изкажем хипотезата, че високите стойности на G_0 от дясната страна на пика, показват образуването на разклонени (или многосвързани) мицели с високо агрегационно число, наподобяващи микрогелни частици (Candau et al. 1993).

Трябва да се отбележи, че за точките отдясно на пика (свързани, най-вероятно, с разклонени мицели), стойностите за $\bar{\zeta}$ (и отклонението от модела на Максвел) са системно по-малки, в сравнение с тези отляво на максимума (свързани с преплетени нишковидни мицели), Таблица 4.2 и Фигура 4.7b.

Освен това, за точките от ляво на максимума в солевата крива в Таблица 4.2, стойностите на η_0 са, общо взето, по-големи от тези в Таблица 4.1, при една и съща концентрация на сол. Въпреки различията в състава на ПАВ, можем да отнесем тези разлики, най-вече, към влиянието на добавения NaCl в системите от Таблица 4.2. Добавянето на сол, води до по-високи \bar{L} (по-дълги мицели) и по-високи η_0 ; вж. ур. (4.19). Имайки предвид този факт, интересно е да се отбележи, че стойностите на времето за скъсване, τ_{br} , за точките от левия клон в Таблица 4.2 са системно по-високи, в сравнение с тези от Таблица 4.1. Бихме могли да предположим, че този ефект се дължи на по-ниската стойност на константата на скъсване, k_1 , в присъствие на сол, ур. (4.15). И наистина, добавената сол потиска електростатичното отблъскване между главите на ПАВ върху повърхността на мицелите. При йонните ПАВ, това е

отблъскване между заряди, а при цвистерйонните – отблъскване между диполи. Тогава, хидрофобното привличане в ядрото на мицелата води до по-плътна опаковка на молекулите ПАВ в мицелата и се противопоставя на нейното скъсване (по-ниски стойности на k_1 и по-високи на τ_{br} , вж. Таблица 4.2). Обратно, в присъствие на силно електростатично отблъскване между главите (когато няма добавен електролит), мицелите представляват напрегната (и донякъде разтегната) структура, която е близо до границата си на скъсване (по-високи k_1 и по-ниски τ_{br} , Таблица 4.1).

4.3. Обобщен модел на Максвел

В случай на големи отклонения от модела на Максвел, характеризиращи се с параметъра $\bar{\zeta}$, приложението на модела на криволинейна дифузия има някои ограничения.

При $\bar{\zeta} > 7$, ур. (4.11) не е приложимо и не могат да бъдат определени ζ и τ_{rep} . Публикуваните статистически теории не дават предписание как да се определи ζ и τ_{rep} в този случай. Все пак, ако τ_R се определи от пресечната точка на кривите за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, и $\bar{\zeta}$ се определи от сравнение на експерименталната Коул-Коул диаграма с публикувани данни за $\bar{\zeta}$ (Turner & Cates 1991; Kern et al. 1992; Khatori et al. 1993b), тогава можем да изчислим $\tau_{br} = \tau_R \bar{\zeta}$.

Най-високата стойност, за която е публикувана крива, е $\bar{\zeta} = 10.2$ (Kern et al. 1992). Ако данните лежат над кривата за $\bar{\zeta} = 10.2$, както това е на Фигури 4.7e,f, не можем да определим $\bar{\zeta}$ чрез интерполация. Освен това, при такива големи отклонения от модела на Максвел τ_R и G_0 не могат да бъдат определени надеждно от точката на пресичане на кривите. В този случай, стандартната процедура за обработка на данните не може да бъде приложена, за да се определи който и да било от параметрите τ_R , G_0 , $\bar{\zeta}$, ζ , τ_{br} , и τ_{rep} .

Обобщеният модел на Максвел, който е разновидност на вискоеластичен тиксотропен модел, е въведен и използван за пръв път за интерпретация на експериментални данни за вискоеластичен адсорбционен слой от протеин (Danov et al. 2012, 2014; Radulova et al. 2014). В настоящата глава, моделът е адаптиран за случая на

мицеларни системи. Това ни дава възможност да анализираме кривите за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ от Фигура 4.5 в целия интервал. Основата на този модел отново е ур. (4.6), където е направено допускането, че коефициентите на еластичност и вискозитет в модела на Максвел зависят от скоростта на деформация (Danov et al. 2012):

$$G = G(\dot{\gamma}), \quad \eta = \eta(\dot{\gamma}), \quad \nu_{\text{ch}}(\dot{\gamma}) \equiv \frac{G(\dot{\gamma})}{\eta(\dot{\gamma})} \quad (4.20)$$

Следвайки Danov et al. 2012, можем да търсим $\nu_{\text{ch}}(\dot{\gamma})$ във вида:

$$\nu_{\text{ch}}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{\tau_{\text{R}}} + Q |\dot{\gamma}|^m \quad (4.26)$$

където Q и m са константи, а $1/\tau_{\text{R}}$ е граничната стойност на $\nu_{\text{ch}}(\dot{\gamma})$ при ниски скорости на деформация. Замествайки ур. (4.26) в ур. (4.25) и решавайки интеграла, получаваме:

$$\langle \nu_{\text{ch}} \rangle = \frac{G''\omega}{G'} = \frac{1}{\tau_{\text{R}}} + \frac{1}{\tau_{\text{F}}} \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^m \quad (4.27)$$

където, по дефиниция $\omega_0 \equiv 1 \text{ s}^{-1}$ е единицата за честота в системата SI; величината

$$\frac{1}{\tau_{\text{F}}} \equiv \frac{Q}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(m/2 + 0.5)}{\Gamma(m/2 + 2)} \gamma_a^m \omega_0^m \quad (4.28)$$

скалира честотно зависимата част на $\langle \nu_{\text{ch}} \rangle$; $\Gamma(x)$ е гама функцията. Бидейки следствие от емпиричното ур. (4.26), уравнение (4.27) е в добро съгласие с експерименталните данни (вж. по-долу).

По нататък, имайки предвид ур. (4.24), заместването на ур. (4.26) в лявата страна на ур. (4.23), след решаване на интеграла, води до:

$$\langle G \rangle = \frac{G'^2 + (m+1)G''^2}{G'} - \frac{mG''}{\tau_{\text{R}}\omega} \quad (4.29)$$

Имайки предвид съотношението $\eta = G/\nu_{\text{ch}}$, можем да дефинираме $\langle \eta \rangle \equiv \langle G \rangle / \langle \nu_{\text{ch}} \rangle$.

Тази дефиниция, заедно с ур. (4.29) и $\langle \nu_{\text{ch}} \rangle = G''\omega/G'$, дава:

$$\langle \eta \rangle = \frac{G'^2 + (m+1)G''^2}{G''\omega} - \frac{mG'}{\tau_{\text{R}}\omega^2} \quad (4.30)$$

При $m = 0$, ур. (4.29) и (4.30) се свеждат до ур. (4.8).

4.4. Системи с нестандартно реологично поведение: числени резултати

Процедурата за обработка на експерименталните данни е следната:

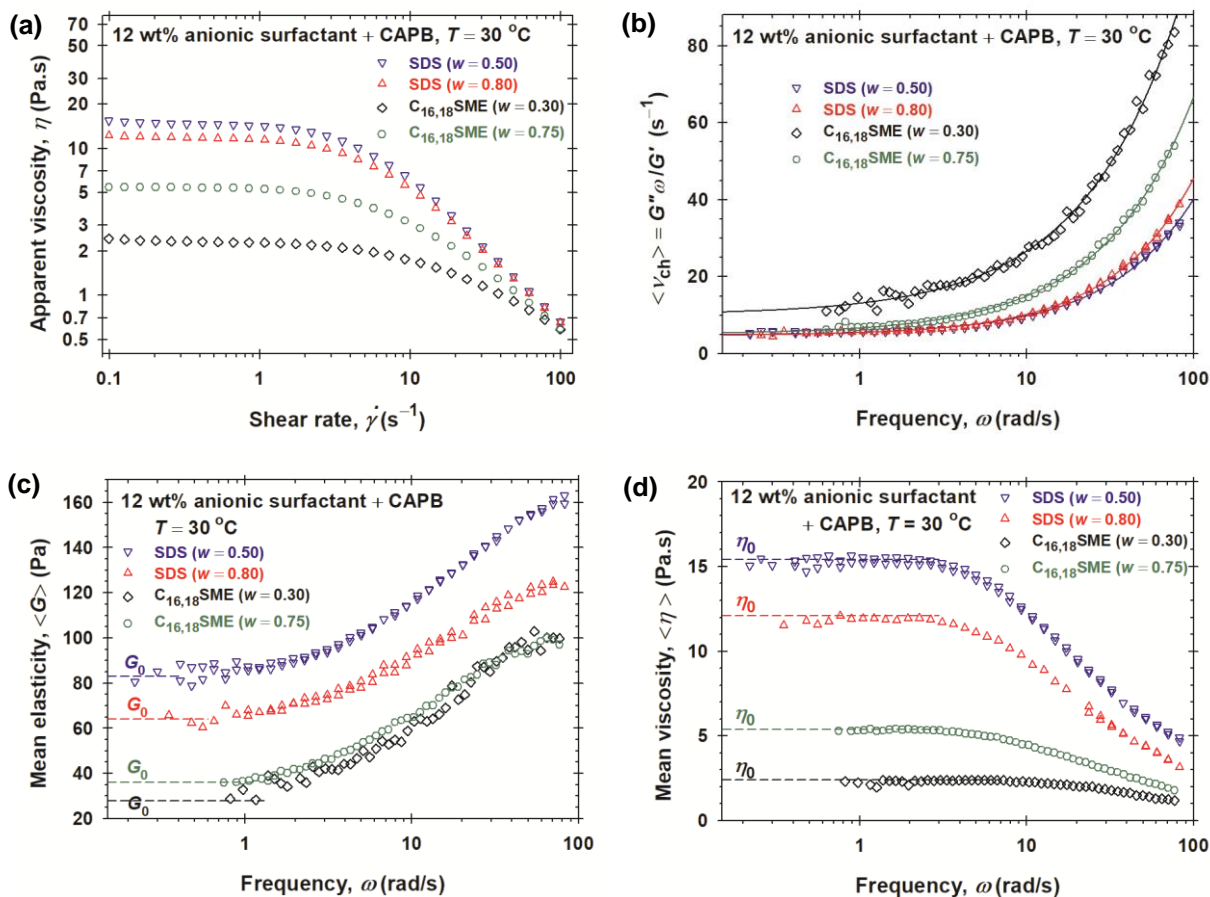
(1) Данните за $G''\omega/G'$ се нанасят като функция на ω и получената зависимост се напасва с ур. (4.27). Така определяме параметрите τ_R , τ_F и m . По нататък, има две алтернативни процедури за определяне на G_0 . Те са:

(2а) G_0 се определя от Cole-Cole диаграмата, чрез напасване на данните с ур. (4.9) в областта на ниски честоти ω , където данните лягат на окръжност (Фигури 4.7e,f). Тази процедура работи добре, освен ако гореспоменатата област не е твърде тясна.

(2б) G_0 се определя от зависимостта на $\langle G \rangle$ ω като гранична стойност за $\omega \rightarrow 0$; вж. ур. (4.31) и Фигура 4.8с. Тази процедура работи добре, ако използваният реометър дава надеждни данни при ниски стойности на ω .

Можем да определим G_0 и по двете процедури и да сравним получените резултати.

Нарастването на v_{ch} с увеличаването на ω (Фигура 4.8б) означава, че с увеличаване на кръговата честота, системата релаксира по-бързо. Графиките за средната еластичност и вискозитет, $\langle G \rangle$ и $\langle v_{ch} \rangle$ като функции от ω на Фигури 4.8с,d, показват, че това поведение е придружено от нарастване на еластичността и намаляване на вискозитета с увеличението на ω . При $\omega \rightarrow 0$, стойностите на $\langle G \rangle$ и $\langle v_{ch} \rangle$ клонят към G_0 и η_0 , в съответствие с ур. (4.31). Трябва да се отбележи, че формата на зависимостта на еластичността $\langle G \rangle$ и модула на съхранение, G' , от честотата, се различават. В частност, при $\omega \rightarrow 0$ имаме $G' \rightarrow 0$, докато $\langle G \rangle \rightarrow G_0$. За разлика от това, формата на зависимостта на $\langle \eta \rangle$ от ω е подобна на зависимостта на привидния вискозитет, η , от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$; сравни Фигури 4.8а и 4.8d. В частност, $\langle \eta \rangle \approx \eta \approx \eta_0$ в областта на платото при $\omega \rightarrow 0$. Обаче, при високи стойности на ω тези криви се различават, което се дължи на различните кинетични режими: осцилаторен и стационарен.



Фигура 4.8. Обработка на данни за системи с нестандартно реологично поведение: (а) Реологични криви в режим на стационарна деформация: привидният вискозитет η , като функция от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$. (б) Средната характеристична честота $\langle \nu_{ch} \rangle$ като функция от честотата на осцилациите, ω ; плътните линии представляват най-добрата апроксимация на данните с ур. (4.27). (с) Средната еластичност $\langle G \rangle$ като функция от ω и (д) средният вискозитет $\langle \eta \rangle$ като функция от ω , изчислени от експерименталните данни за G' и G'' с помощта на ур. (4.29) и (4.30).

Таблица 4.3. Реологични параметри за системи с нестандартно реологично поведение от Фигура 4.8: 12 wt% пълна концентрация на ПАВ; w е тегловната част на CAPB.

System	η_0 (Pa·s)*	G_0 (Pa)	τ_R (s)	$G_0 \tau_R$ (Pa·s)	ξ (nm)	τ_F (s)	m
SDS + CAPB, $w = 0.50$	15.5	83	0.209	17.3	36.8	1.39	0.845
SDS + CAPB, $w = 0.80$	12.1	64	0.214	13.7	40.1	1.34	0.868
C _{16,18} SME + CAPB, $w = 0.30$	2.3	28	0.099	2.8	53.0	0.339	0.748
C _{16,18} SME + CAPB, $w = 0.75$	5.3	36	0.198	7.1	48.8	0.620	0.792

* Стойностите на η_0 са определени от платото на реологичните криви на Фигура 4.8а.

4.6. Основни резултати в Глава 4 и изводите от тях

Известно е, че смесването на анионни и цвитерйонни ПАВ във водни разтвори води до синергизъм при израстването на гигантски мицели, което се детектира като покачване на вискозитета (Hoffman et al. 1992; Christov et al. 2004; Herrwerth et al. 2008; Mitrinova et al. 2013, 2018; Anachkov et al. 2014, 2018; Abdel-Rahem et al. 2014; Róžańska 2015; Georgieva et al. 2016; Zhang et al. 2019). В Глава 4 проучихме това явление за смесени разтвори на сулфонираните метил естери (SME) и CAPB, които могат да бъдат потенциални съставки на препарати за лична хигиена. Ефектът от SME е сравнен с този от стандартно йонно ПАВ, а именно – SDS. Изследван е също ефектът от добавки, като например мастни алкохоли и СМЕА (кокамидо-моноетаноламин), които биха могли да промотират израстването на големи мицели и допълнително да повишат вискозитета на системата. Изследвано е и влиянието на добавен електролит (NaCl), който може да предизвика както нарастване така и намаляване на вискозитета, в зависимост от концентрацията му.

Пълно системно изследване на ефектите от всички тези компоненти и възможните техни смеси значително надхвърля обхвата на настоящото изследване. Тук сме представили най-значимите наблюдавани ефекти, като е поставено ударение върху интерпретацията на получените реологични данни и разбирането на молекулно ниво на процесите и явленията, които водят до наблюдаваното макроскопско реологично поведение.

Един от най-важните нови експериментални резултати в Глава 4 е, че смесването на SME и CAPB, води до значителен синергизъм по отношение нарастването на вискозитета на концентрираните смесени разтвори. Със или без добавена сол, ефектът от SME е по-силен от този на SDS (Фигура 4.3а). Добавянето на вещество повишаващо вискозитета („сгъстяващ“ агент), като мастен алкохол, СМЕА или катионен полимер, води до разширяване на синергистичния максимум във вискозитета, без да оказва съществен ефект върху височината му (Фигура 4.3b).

Добавянето на NaCl води до типични солевѝ криви с висок максимум (Фигура 4.3d). Изненадващо е, че добавянето на мастен алкохол (додеканол) значително намалява височината на максимума на солевата крива като го измества наляво (към по-ниски концентрации на сол). Оказва се, че при по-ниски концентрации на NaCl алкохолът повишава, а при високи концентрации – намалява вискозитета.

Измежду изследваните алкохоли, най-силен „сгъстяващ“ ефект имат додеканолът и тетрадеканолът (Фигура 4.4a,b). Вискозитетът нараства с увеличение на концентрацията на алкохол до определена стойност, след която разтворът помътнява и вискозитетът намалява. Преципитацията е свързана с трансформирането на гигантските мицели в капки или кристали. Добавянето на нейонното повърхностно активно вещество СМЕА не предизвиква преципитация, а благоприятства мицеларния разстеж и нарастването на вискозитета до по-високи концентрации в сравнение с мастните алкохоли (Фигура 4.4d).

Изредените дотук изводи се базират на данни от реологични експерименти в стационарен режим. В допълнение към това, чрез експерименти в осцилаторен режим определихме честотните зависимости на модулите на съхранение и загуби, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. В зависимост от формата на експерименталните криви могат да се разграничат системи със *стандартно* и *нестандартно* реологично поведение (вж. Фигура 4.5). Системите със стандартно реологично поведение се подчиняват на вискоеластичния модел на Максвел поне до пресечната точка на кривите за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, $\omega = \omega_c$, от чиито координати се определя модулът на еластичност, G_0 , и характеристичното релаксационно време на системата, τ_R . Моделът на Кейтс бе приложен за интерпретация на данните при по-високите честоти, от които се определят характерните времена на скъсване на мицелите и на криволинейна дифузия, τ_{br} и τ_{rep} ; вж Раздел 4.2.2 и Таблици 4.1, 4.2 и 4.4.

Системите със нестандартно реологично поведение се подчиняват на модела на Максвел само в ограничен интервал от честоти, под пресечната точка ω_c (Фигура 4.7e,f). Показано е, че реологичните данни за такива системи могат да бъдат интерпретирани в рамките на обобщен модел на Максвел, който приема, че коефициентите на еластичност и вискозитет зависят от скоростта на деформация: $G = G(\dot{\gamma})$ и $\eta = \eta(\dot{\gamma})$. Удобно е да определим модула на еластичност, G_0 , от Cole-Cole диаграмата (Фигури 4.7e,f), а релаксационното време τ_R – от кривата на средната характеристична честота. В допълнение към това, охарактеризирахме реологичните свойства на системите с честотните зависимости на средните еластичност и вискозитет, $\langle G \rangle$ и $\langle \eta \rangle$. Коректността на предложената теоретична интерпретация (за системи със стандартно и нестандартно реологично поведение) е подкрепена от

доброто съгласие на стойностите на η_0 и $G_0\tau_R$, които са получени в независими експерименти в стационарен и осцилаторен режим.

Стандартно реологично поведение се наблюдава при системи с по-висок вискозитет (предположително, съдържащи по-дълги мицели) в присъствие на добавена сол и/или мастен алкохол или СМЕА; вж. Таблици 4.1, 4.2 и 4.4. *Нестандартно* реологично поведение се наблюдава при системи с не твърде висок вискозитет (≤ 50 Pa·s) в отсъствие (или при ниски концентрации) на „сгъстители“. Обаче, в термини на вискозитет няма рязка граница между системи със стандартно и нестандартно поведение; сравни, например, Таблици 4.4 и 4.5.

Най-вероятното обяснение на пика във вискозитета при вариране на състава от анионно и цвтерйонно ПАВ (Фигури 4.3a,b) е нарастването и намаляването на дължината на смесените мицели дължащо се на синергизъм, т.е. благоприятно взаимодействие между главите на двете ПАВ (Christov et al. 2004). Нарастването на вискозитета при добавяне на мастни алкохоли и СМЕА (Фигура 4.4) може да се интерпретира като резултат от допълнително нарастване на дължината на нишковидните мицели. За разлика от това, пикът на солевите криви (Фигура 3d) може да се интерпретира като преход от нишковидни към разклонени мицели; вж. например Dye & Cates 1992; Candau et al. 1993, и Georgieva et al. 2016. В бъдещи изследвания тези трансформации във формата на мицелите трябва да се потвърдят чрез криогенна трансмисионна електронна микроскопия (cryo-TEM); вж. напр. Kesselman & Danino 2017.

Резултатите докладвани в настоящата глава биха могли да бъдат полезни както на експериментатори и индустриални изследователи, които оптимизират техните експериментални системи и препарати, така и на теоретици, които работят върху проверката и обобщението на техните модели. Бъдещо развитие на настоящото изследване може да включва системно изучаване на действието на различни добавки при различни концентрации върху реологията на смесените разтвори на SME + CAPB и други подобни системи, а също и по-нататъшно развитие на теоретичните модели даващи интерпретация на свойствата на мицеларни системи със стандартно и нестандартно реологично поведение.

Основни научни приноси в дисертацията

Дисертацията е посветена на изследване на свойствата на сулфонираните метил естери на мастни киселини (SME) и на техните смесени мицеларни разтвори с други ПАВ във връзка с тяхното потенциално приложение в препарати за битовата химия

1. Определени са изотермите на повърхностното напрежение и критичните концентрации на мицелообразуване (СМС) на чисти SME, включително зависимостта на СМС от дължината на алкилната верига и концентрацията на добавен електролит. За целта са получени кондуктометрични и тензиометрични данни, които са анализирани с подходящ теоретичен модел и са определени съответните адсорбционни и мицеларни параметри. Резултатите позволяват предсказване на повърхностното напрежение и СМС на разтворите както на чисти SME, така и при наличие на примеси (Глава 2).

2. Във връзка с ефекта от твърда вода върху разтворите на ПАВ е проведено сравнително изследване на повърхностното напрежение на разтвори на SME и LAS (линеен алкилбензен сулфонат) в присъствие на Ca^{2+} и Na^+ йони. В случая на LAS (чувствителен към твърда вода) е установено, че енергията на свързване на Ca^{2+} йони към LAS е 1.5 пъти по-голяма от тяхната енергия на свързване към SME (нечувствителен към твърда вода). Нещо повече, при SME енергията на свързване на Ca^{2+} йони се оказва дори по-малка (82%) от енергията на свързване на Na^+ йони. Изследвани са и ефектите на синергизъм/антагонизъм по отношение на СМС при смесване на SME с LAS и CAPB (Глава 3).

3. Във връзка с потенциално приложение в шампоани е изследвана обемната реология на смесени разтвори от SME и CAPB, без и със добавки от косърфактанти (мастни алкохоли и СМЕА) и електролит (NaCl). Установено е, че в смесени разтвори SME и CAPB проявяват мощен синергизъм (по силен от този при SDS и SME) по отношение на вискозитета на разтворите. Добавянето на мастни алкохоли и СМЕА води само до разширяване на пика във вискозитета, без съществено да се променя неговата височина. Получени са и солевй криви без и със добавени мастни алкохоли, които намаляват височината на пика на солевата крива и го отместват към по-ниски концентрации на NaCl (Глава 4, Раздел 4.1).

4. Проведени са и реологични експерименти в осцилаторен режим. За системите със „стандартно“ реологично поведение, от данните са определени максвеловите коефициенти на еластичност и вискозитет, G_0 и η_0 , както и характерните времена на скъсване и криволинейна дифузия на мицелите, τ_{br} и τ_{rep} , в модела на Кейтс. За системите с „нестандартно“ реологично поведение, от данните са определени максвеловият коефициент на еластичност, G_0 , и характерното време на релаксация, $\tau_R = \eta_0/G_0$ (съответстващи на ниски честоти), както и честотните зависимости на усреднените по един период еластичност и вискозитет, $\langle G \rangle$ и $\langle \eta \rangle$.