Софийски Университет “Св. Климент Охридски”
Факултет по химия и фармация
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”

Васил Стефанов Георгиев

Пенливост и антипенително действие при пенообразуване

Автореферат
на дисертация, представена за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”
4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Научни ръководители: проф. д-р Славка Чолакова
акад. проф. дхн Николай Д. Денков

София, 2024

Дисертационният труд съдържа 103 страници, 58 фигури и илюстрации, 9 таблици и 5 уравнения. Цитирани са 99 източника.

Номерацията на частите, фигурите, уравненията и таблиците в автореферата съвпадат с тези в дисертацията. Списъкът с цитираните литературни източници може да се намери в дисертацията.

Съдържание на автореферата:

Глава 1. Увод и цели на изследването.	1
1.5. Цели и структура на дисертацията.	2
Глава 2. Материали и методи	3
Глава 3. Повърхностни свойства и пенливост на поливинил алкохоли	6
3.1. Изотерми на повърхностното напрежение.	6
3.2. Динамично повърхностно напрежение (DST) и адсорбция при характерните времена на пенообразуване в метода на Барч.	8
3.2.1. Механизъм на стабилизиране на тънки течни филми	10
3.3. Пенливост на полимерни разтвори	11
3.3.1. Пенообразуване с Барч тест	11
3.4. Сравнение на методите за пенообразуване	12
3.5. Връзка между повърхностните свойства и пенливостта	15
3.6. Заключения	16
Глава 4. Влияние на хидродинамичните условия по време на пенообразуване върху ефективността на смесен антипенител	17
4.1. Антипенителна ефективност при пенообразуване с Барч тест	17
4.2. Сравнение на антипенителната ефективност в различните методи на пенообразуване	19
4.3. Моделни експерименти	20
4.3.1. Разтичане на антипенителна емулсия и дисперсия на повърхността на ПАВ	20
4.4. Дискусия	22
4.5. Заключения	24
Глава 5. Влияние на добавянето на глицерол върху пенливостта на разтвори на ПАВ и антипенителното действие на смесен силиконово-силикатен антипенител	25
5.2. Адсорбция на нискомолекулни ПАВ на междуфазова повърхност водно глицеролов разтвор-въздух	25
5.3. Роля на глицерола за свойствата на динамичните адсорбционни слоеве	27
5.5. Пенливост на разтвори на ПАВ в присъствие на глицерол	28
5.5.1. Пенообразуване с метода на Барч	28
5.5.2. Пенообразуване с Ultra Turrax	29
5.5.3. Дискусия на резултатите, получени при пенообразуване в метода на Барч.	30
5.6. Влияние на глицерола върху действието на смесен антипенител спрямо пени образувани в метода на Барч.	30
5.7. Влияние на глицерола върху действието на смесен антипенител спрямо пени получени при разбъркване с Ultra Turrax.	32
5.9. Заключения	33
Основни приноси	35
Списък на публикации по дисертацията и докладвания на научни форуми	36

Глава 1. Увод и цели на изследването.

Обект на изследване на настоящата дисертация е процеса на пенообразуване и влиянието на смесен силиконово-силикатен антипенител в пенителния разтвор върху този процес. За осъществяване на изследванията използвахме четири различни пенни теста (Барч тест, вертикална клатачна машина, ротор-статор хомогенизатор, Бикерман тест), в които хидродинамичните условия за захващане на въздух са много различни. За изследване влиянието на сърфактанта върху процеса на пенообразуване и антипенителното действие на използвания антипенител, проведохме експерименти с различни ниско-молекулни сърфактанти (нейонни, анионни и катийонни) в присъствие и отсъствие на глицерол, както и с водни разтвори на поливинил алкохоли с различна степен на хидролиза (88 % и 98%) и молекулна маса (между 25 и 207 kDa).

Процесът на пенообразуване в отсъствие на антипенител е подробно изследван в работите на Petkova et al., в които е разработен подход, свързващ пенливостта на разтворите със степента на запълване на адсорбционния слой, образуващ се върху повърхността на мехурчетата, в процеса на захващане на въздух. Разработеният подход в работите на Petkova et al. е приложен за пени получени в три различни пенни теста – Барч тест, разбъркване с планетарен миксер и метода на нарастващата пяна [9]. Показано е, че данните от трите метода за даден сърфактант попадат на една и съща крива, ако за определяне на динамичното повърхностно покритие се използва характерното време за адсорбция на ПАВ на повърхността на мехурчетата в дадения тест. При всички тези изследвания са използвани ниско-молекулни сърфактанти с добре изразени хидрофилни и хидрофобни части. В практиката освен ниско-молекулните сърфактанти се използват и полимерни молекули, които имат хидрофобни и хидрофилни участъци, които се редуват по протежение на цялата полимерна верига. Пример за такъв клас молекули са поливинил алкохолите (PVA), които са водоразтворими полимери с широк спектър на приложение поради тяхната нетоксичност, биосъвместимост и биоразградимост [10]. Една от задачите на настоящата дисертация е да се доразвие подходът, разработен в работите на Petkova et al. за пени получени от разтвори на полимери.

В повечето практически формулировки освен сърфактанти се добавят и вещества, които променят вискозитета им. Едно от най-често използваните вещества за промяна на вискозитета е глицеролът [44,45]. Друга задача на настоящата дисертация е да се изследва влиянието на глицерола върху пенообразуването за ниско-молекулни сърфактанти и да се анализира това влияние от гледна точка на промяна на вискозитета и промяна на повърхностните свойства и да се определи коя от тях е определяща за различната на пенливост на разтворите, съдържащи глицерол.

Освен сърфактанти, полимери и вискозитет повишаващи агенти, повечето практически формулировки съдържат и антипенители, които се добавят, за да контролират пенливостта на формулировките. В практиката се използват основно три типа антипенители: течни масла (без частици), твърди частици (без маслена фаза) и смесени (суспензия на твърди частици в маслена фаза). В настоящата дисертация сме използвали смесен силиконово-силикатен антипенител. В зависимост от механизма на

действие Denkov et al [68] разделят антипенителите на три групи: бързи, бавни и динамични. Бързите антипенители разрушават напълно образуваната пяна в рамките на около 30 секунди след нейното получаване [68,69], докато характерното време за разрушаване на пените от бавните антипенители е над 100 сек [68]. Динамичните антипенители разрушат пяната по време на нейното образуване, когато адсорбционните слоеве върху повърхностите на мехурчетата са сравнително разредени. Използваният от нас антипенител спада към групата на динамичните антипенители, т.е. има антипенително действие само в процеса на пенообразуване.

1.5. Цели и структура на дисертацията.

Основните цели на изследванията, включени в настоящата дисертация са:

(1) Да се охарактеризират повърхностните и пенообразуващите свойства на серия от поливинил алкохоли с различни молекулни маси и степени на хидролиза и да се доразвие подходът, описан в работите на Petkova et al. [8,9] за връзка между пенливостта и динамичното повърхностно покритие, за описание пенливостта на полимерни разтвори.
(2) Да се изследва влиянието на хидродинамичните условия по време на пенообразуване, типа и концентрацията на използвания сърфактант върху действието на смесен силиконово-силикатен антипенител, добавен към пенителния разтвор под формата на антипенителна емулсия или антипенителна дисперсия.
(3) Да се изследва механизма, посредством който добавянето на глицерол, влияе върху пенливостта на разтвори на ниско-молекулни сърфактанти в присъствие и отсъствие на антипенител в тях.

Дисертацията е структурирана по следния начин в Глава 2 са описани използваните материали и експериментални методи.

Глава 3 описва резултатите от проведените изследвания с полимерните разтвори в отсъствие на антипенител, а Глава 4 е посветена на антипенителното действие спрямо тези пенителни разтвори. Ролята на глицерола върху пенливостта и антипенителното действие на изследвания смесен антипенител е описана в Глава 5 от дисертацията.

Глава 2. Материали и методи

2.1. Материали използвани в глави 3 и 4. В описаните изследвания в глави 3 и 4 са използвани два различни типа сърфактати: нискомолекулни повърхностно-активни вещества и разтвори на поливинил алкохолите (PVA). Първата група включва анионен сърфактант натриев лаурил етер сулфат (SLES) и нейонен полиоксиетилен-23 лаурил етер (Brij 35). Втората група включва PVA с различни молекулни маси (от 27 до 205 kDa) и степен на хидролиза 88% или 98%.

Антипенителят, който използвахме представлява смес на полиетер модифицирано силиконово масло и хидрофобни силикатни частици. За добавяне на антипенителя към пенителните разтвори използвахме: 1) Антипенителна дисперсия (AFD) на антипенителя в органичен разтворител (TXIB); (2) Антипенителна емулсия (AFE) стабилизирана с Tween 60 и Span 60.

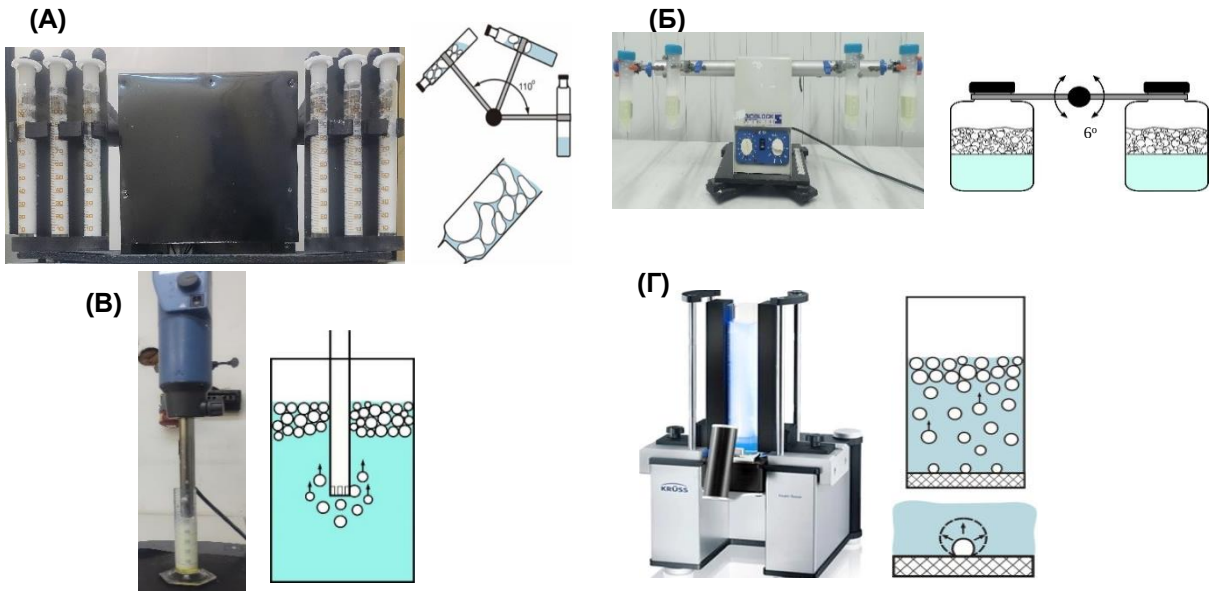
2.2. Материали използвани в глава 5. В глава 5 са представени резултатите от изследванията, насочени към изясняване ролята на глицерола върху пенливостта и антипенителното действие на изследвания антипенител, за разтвори на полиоксиетилен-23 додецил етер (Brij 35), полиоксиетилен-20 хексадецил етер (Brij 58), натриев додецил сулфат (SDS), хексадецил триметил амониев бромид (CTAB), додецил триметил амониев бромид (DTAB).

2.3. Методи за измерване на повърхностно напрежение. Равновесното повърхностно напрежение (SFT), σ_{AW}, измервахме чрез метода на пластинка на Wilhelmy на апарат K100 (Krüss GmbH, Germany).

Динамичното повърхностно напрежение определихме чрез метода на максимално налягане в мехурче (MBPM) и апарат BP100 (Krüss GmbH, Germany). Всички експерименти проведохме при 25°C.

2.4. Наблюдение на тънки течни филми в капилярна клетка. Поведението на пените филми наблюдавахме в капилярна клетка на Шелудко-Ексерова [86]. Филмите образувахме в капиляра с радиус 1.5mm чрез изсмукване на разтвора през страничния отвор и го наблюдавахме в отразена светлина с оптичен микроскоп Радиусът на изследваните филми е $R_F \approx 0.15$ mm. Дебелината на пенния филм определяхме от интензитета на отразената светлина.

2.6. Използвани пенни тестове. За определяне пенливостта на разтворите и активността на изследвания антипенител използвахме четири различни теста, които са схематично показани на фигура 4.



Фигура 4. Схематично представяне на методите, използвани за генериране на пяна: (А) Барч тест; (Б) Вертикална клатачна машина; (В) Ultra Turrax; (Г) Метод на растящата пяна.

2.6.1. Барч тест (ST). В използвания Барч тест, 6 цилиндъра се разтръскват едновременно, виж фигура 4А, като всеки от тях съдържа по 10 mL пенителен разтвор. Определяхме количеството захванат въздух, като функция на броя цикли на разтръскване от 10 до 1000. Отчитахме стойностите първо на всеки 10 цикъла до 200 цикъла, след това на всеки 50 цикъла до 1000 цикъла.

2.6.2. Вертикална клатачна машина (ST). Използвахме вертикална клатачна машина на Bioblock Scientific, виж фигура 4Б, която разклаща вертикално пластмасови епруветки от 50 mL, пълни с 20 mL разтвор на повърхностно-активно вещество при 700 rpm до 1000 секунди и обемът на пяната се отчита първо на всеки 10 секунди до 200 секунда и след това на всеки 50 секунди до 1000 секунда [69]. Амплитудата при теста за разклащане е много по-малка в сравнение с тази при Барч тест и деформацията на площта на мехурчетата е по-малка. Освен това свободният обем за образуване на мехурчета е ограничен, което води до ограничена пенливост.

2.6.3. Ротор-статор-хомогенизатор Ultra Turrax (UT). Използвахме дигитален Ultra-turrax T25 за определяне на пенливостта на разтворите. При този тест захващането на въздух се осъществява чрез разбъркване от ротор вместо с разклащане. Няма съществена деформация на повърхността на пенните мехурчета по време на пенообразуване. Захванатите мехурчета са с много по-малък размер в сравнение с описаните по-горе методи. Изследваният разтвор с обем 20 mL поставяхме в цилиндър с обем 80 mL. Обемът получена пяна определяхме след 30, 60 и 120 секунди на разбъркване.

2.6.4. Метод на растящата пяна (Бикерман тест). Използвахме Dynamic Foam Analyzer DFA100 (Krüss GmbH, Germany) като метод за растящата пяна или барботиране. Основната разлика с предходните методи е че условията на пенообразуване са по-меки –

по-бавно образуване на мехурчета без значителна повърхностна деформация. Газовите мехурчета се барбутират през стъклена мембрана и по този начин се образува монодисперсна пяна. Пяната се получава, като 50 mL от разтвора на повърхностно активното вещество се поставя в цилиндъра и се подава газ с през порьозна стъклена мембрана под налягане.

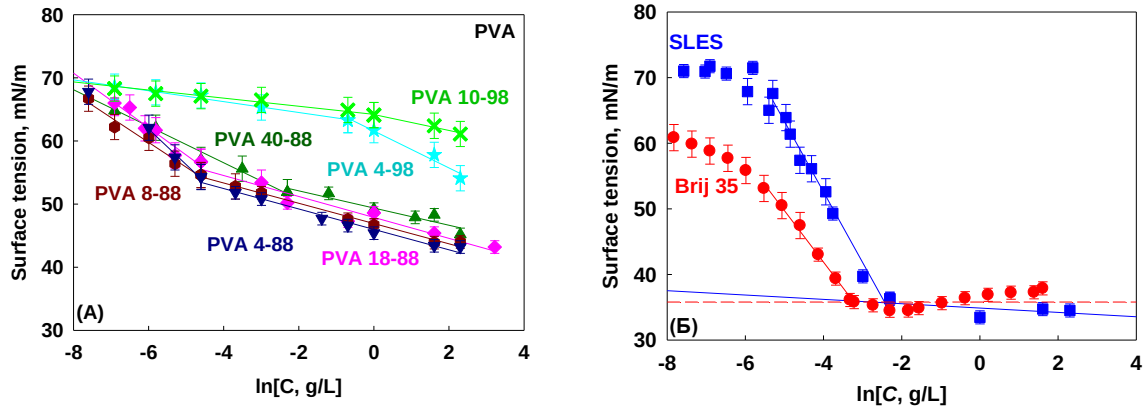
2.7. Разтичане на антипенител на повърхността на разтвори на ПАВ. Способността за разтичане на изследвания антипенител върху повърхността на разтвор на ПАВ определяхме по два метода: чрез измерване на промяната на повърхностното напрежение и чрез наблюдение на повърхността на разтвора в отразена светлина. При първия метод използвахме пластинка на Wilhelmy на апарат K100 (Kruess, Germany), като измервахме повърхностното напрежение на разтворите без добавен антипенител за 200 секунди, след това накапвахме капка антипенител върху повърхността на разтвора далеч от пластината. В случаите, когато антипенителят се разтича се наблюдава намаление на повърхностно напрежение, като функция на времето. При втория метод, поставяхме разтвор на ПАВ без антипенител в петри на масичката на микроскоп Axioplan (Zeiss, Germany), оборудван с далеко фокусен обектив Zeiss Epiplan 20×/0.40, CCD камера (Sony SSC-C370P) и 5.1M Video Biological Microscope Digital Camera 55FPS LCMOS. Наблюденията провеждахме в отразена светлина. След добавяне на капка антипенител на повърхността на разтворите на ПАВ, процесът на разтичане започва. Наблюденията са проведени в рамките на две минути след добавяне на антипенителя.

Глава 3. Повърхностни свойства и пенливост на поливинил алкохоли

В тази част от дисертацията са представени експерименталните резултати за повърхностните и пенните свойства на разтвори на поливинил алкохоли с различна молекулна маса и степен на хидролиза. Резултатите от тези изследвания са използвани за да се доразвие подходът, описан в работата на Петкова, който свързва пенливостта на разтворите с динамичните характеристики на адсорбционните слоеве, образувани върху повърхността на мехурчетата в хода на тяхното образуване. Получените резултати в настоящата глава са използвани в следващата глава, за да се обясни антипенителното действие на изследваните антипенителна дисперсия и антипенителна емулсия по време на пенообразуване. За сравнение са проведени експерименти и с две ниско-молекулни повърхностно-активни вещества анионния SLES и нейонния Brij 35.

3.1. Изотерми на повърхностното напрежение.

За да построим изотермите на повърхностното напрежение, измерихме повърхностното напрежение с пластинка на Вилхелми при различни концентрации. Построените изотерми на повърхностно напрежение са показани на фигура 7.



Фигура 7. Изотерми на повърхностното напрежение на изследваните системи за (А) разтвори на PVA с различна степен на хидролиза и молекулна маса PVA4-98 (цианови звезди), PVA10-98 (зелени кръстове), PVA40-88 (тъмнозелени триъгълници), PVA18-88 (розови диаманти); PVA8-88 (тъмночервени шестоъгълници), PVA4-88 (тъмно сини обърнати триъгълници), (Б) разтвори на ниско-молекулни ПАВ: SLES (сини квадратчета), Brij35 (червени кръгчета).

При всички изследвани концентрации, равновесното повърхностно напрежение за разтворите на PVA с по-високата степен на хидролиза от 98%, е по-високо от повърхностното напрежение на разтворите на полимер с по-ниска степен на хидролиза от 88 %, виж Фигура 7А. За всички изследвани полимерни разтвори се наблюдават два линейни участъка в зависимостта на σ_{EQ} от $\ln C_P$ и не се наблюдава участък, в който повърхностното напрежение да остава почти постоянно с увеличаване на концентрацията на полимера. Намаляването на наклона на σ_{EQ} от $\ln C_P$ при високите концентрации на PVA с 88 % степен на хидролиза предполага значителна промяна в състава на адсорбционния слой при преход от ниски към високи концентрации или съществена промяна в агрегацията на молекулите в обема на разтвора, което променя

концентрацията на свободните полимерни молекули в обема, какъвто е случаят с ниско-молекулните повърхностно активни вещества, при които имаме намаление на наклона поради образуването на мицели, които включват новодобавените молекули на сърфактант, при което концентрацията на мономерите остава постоянна.

За да охарактеризираме поведението на адсорбционните слоеве при ниски и високи концентрации на полимер, определихме критичната концентрация, C_{TR}, при която се осъществява промяната на наклона на σ_{EQ} от lnC_P. Определените стойности са дадени в таблица 3 по-долу. Вижда се, че стойността на C_{TR} нараства от 10 mg/L до 57 mg/L при промяна на средната молекулна маса от 31 kDa до 205 kDa за PVA със степен на хидролиза (DH) от 88 %. Увеличаването на степента на хидролиза до 98 % води до повече от 10-кратно увеличение на C_{TR}, което е свързано с по-голямата хидрофилност на полимерните молекули с по-висока степен на хидролиза. Стойностите за критичните концентрации на мицелообразуване за SLES и Brij 35 са 88 mg/L и 41 mg/L, съответно.

Чрез адсорбционната изотерма на Гибс определихме привидната адсорбция на полимера върху междуфазовата повърхност въздух-вода и в двата линейни участъка (при $C_P < C_{TR}$ и $C_P > C_{TR}$):

$$\frac{d\sigma_{EQ}}{dlnC} = -k_B T\Gamma \qquad (1)$$

Където σ_{EQ} е равновесното повърхностно напрежение, C е концентрацията на ПАВ или полимер, при която е измерено повърхностното напрежение, k_B е константата на Болцман, T е температурата а Γ е привидната адсорбция. Получените резултати от направения анализ са представени в таблица 3.

За да можем да определим повърхностното покритие по време на пенообразуване, използвахме адсорбционната изотерма на Фолмер [8,9]:

$$\frac{\pi}{k_B T} = \frac{\Gamma}{1-\alpha\Gamma} \qquad (2)$$

Където π е повърхностното налягане, дефинирано като разлика в повърхностното напрежение на чистия разтворител, σ_0 и измереното повърхностно напрежение, σ; α е минималната площ на молекула. За ниско-молекулни ПАВ използвани в предишни проучвания, стойността на α е определена от у-е (2) като се използват измереното повърхностно напрежение при CMC и определената стойност на Γ при CMC. За настоящото проучване използвахме същия подход за Brij 35 и SLES и получените резултати са показани в таблица 3.

За полимерните разтвори обаче, има два клона в зависимостта на σ_{EQ} от lnC_P, които са свързани с различния състав на адсорбционните слоеве, образувани при ниски и при по-високи концентрации на полимер. За да отчетем тази разлика, приложихме ур. (2) в двете области, като приехме, че имаме две различни стойности на α и Γ_M в тези две области. При $C > C_{TR}$ стойността на α се определя чрез прилагане на ур. (2) за C = 10 g/L, докато за $C < C_{TR}$ стойността на α и Γ_M се определя чрез прилагане на ур. (2) за $C = C_{TR}$.

Получените резултати за Γ_M и α в тези две области са дадени в таблица 3. Тези стойности се използват след това за определяне на повърхностното покритие от експерименталните данни, получени с MBPM.

Таблица 3. Адсорбционни параметри: критична концентрация на агрегация за полимерни разтвори, C_{TR} или критична концентрация за мицелообразуване, CMC, за нискомолекулни ПАВ, повърхностно напрежение при C_{TR}, σ_{TR}; адсорбция, Г, минимална площ на молекула, α, определена от ур. (2). Всички експерименти са проведени при 25°C и дейонизирана вода.

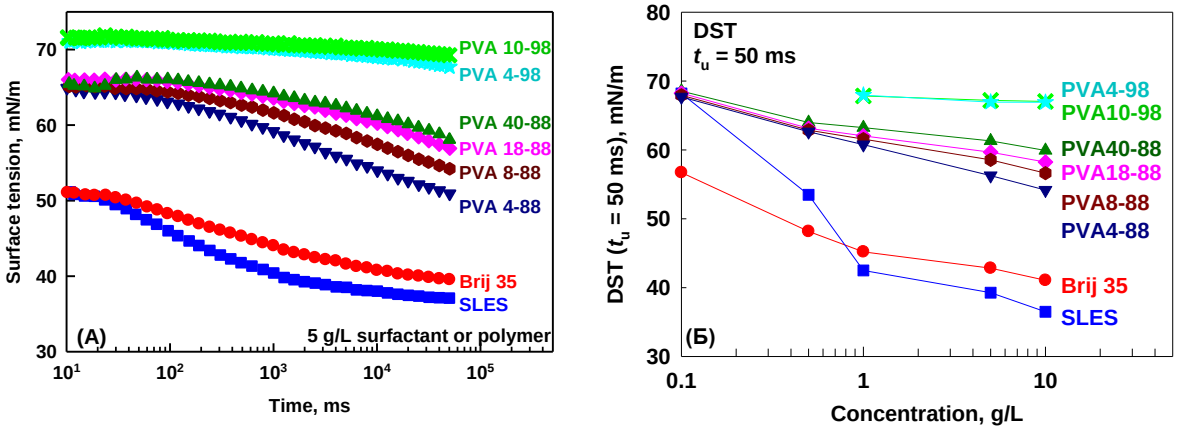
System	σ_{TR}, mN/m	C_{TR}, mg/L	Γ_M, μmol/m^2		α, Å^2	
			$C < C_{TR}$	$C > C_{TR}$	$C < C_{TR}$	$C > C_{TR}$
PVA 4-88	53.2	12	2.3	0.7	52	240
PVA 8-88	54.3	10	1.6	0.6	82	240
PVA 18-88	55.2	12	1.7	0.7	72	235
PVA 40-88	53.3	57	1.2	0.5	120	287
PVA 4-98	63.3	560	0.3	1.2	434	117
PVA 10-98	64.4	940	0.3	0.5	592	290
SLES	35.7	88*	4.3	N.A.	38	N.A.
Brij 35	35.5	41*	3.2	N.A.	52	N.A.

* - *критична концентрация на мицелообразуване за SLES и Brij*

N.A. – неприложимо

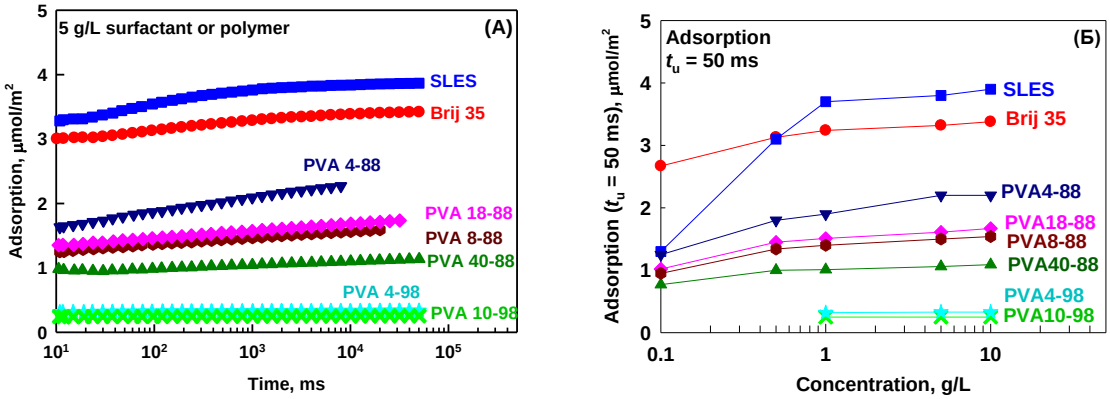
3.2. Динамично повърхностно напрежение (DST) и адсорбция при характерните времена на пенообразуване в метода на Барч.

От показаното сравнение на динамичното повърхностно напрежение при C = 5 g/L като функция на номиналното време на фигура 9А се вижда, че ниско-молекулните ПАВ, Brij 35 и SLES са много по-ефективни в намаляване на повърхностно напрежение в целия диапазон от изследвани времена, докато разтворите на PVA със степен на хидролиза (DH) от 98 % са най-неефективни да понижат повърхностно напрежение. Разтворите на PVA с по-ниска молекулна маса (MW) при фиксирана DH имат по-ниска стойност на DST, което подкрепя хипотезата, че предимно по-малките полимерни молекули се адсорбират при по-кратките времена. Експерименталните данни за динамичното повърхностно напрежение, измерено след 50 ms универсално време, което е характерното време за образуване на мехурчета в използвания от нас метод на Барч, са показани на Фигура 9Б като функция на концентрацията на полимер или сърфактант. Установената по-ниска повърхностна активност на PVA с 98% DH в сравнение с тези с 88% DH е в добро съгласие с резултатите, известни от литературата [95,96]. По-високата степен на хидролиза съответства на по-голяма фракция алкохолни групи за сметка на ацетатитните групи. Увеличаването на степента на хидролиза води до увеличаване на хидрофилността на полимера и неговата способност да образува водородни връзки, което намалява повърхностната му активност и способността му да образува плътни адсорбционни слоеве на повърхността вода-въздух [48,49].



Фигура 9. (А) Динамично повърхностно напрежение, като функция на времето при C = 5 g/L и (Б) DST, измерено при t_u = 50 ms, като функция от концентрацията на повърхностно активно вещество или полимер за PVA 4-98 (циан звезди), PVA10-98 (зелени кръстове), PVA40-88 (тъмнозелени триъгълници), PVA18-88 (розови диаманти); PVA8-88 (тъмночервени шестоъгълници); PVA4-88 (тъмносини обърнати триъгълници); Brij 35 (червени кръгове) и SLES (сини квадратчета).

От измереното DST изчислихме моментната адсорбция върху повърхността на мехурчето, като за целта използвахме определените стойност на α при $C < C_{TR}$ и уравнение 2. Получените резултати за повърхностната адсорбция за различните изследвани системи при 5 g/L на Фигура 11. Ефектът от концентрация върху адсорбцията, определена след t_u= 50 ms, е показан на Фигура 11Б. Адсорбцията е най-висока за SLES, следвана от Brij 35. Адсорбцията на PVA с 88 % DH варира между 0.8 до 2 μmol/m^2 – адсорбцията нараства с намаляване на средната молекулна маса на използваните полимери. Значително по-ниска адсорбция се установява за PVA разтвори с 98 % DH.

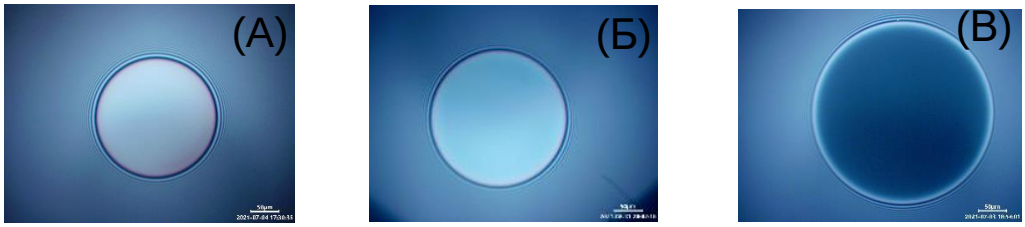


Фигура 11. (А) Моментна адсорбция, като функция на времето при C = 5 g/L и (Б) Моментна адсорбция, определена при t_u = 50 ms, като функция от концентрацията на повърхностно активно вещество или полимер за PVA4-98 (цианови звезди), PVA10-98 (зелени кръстове), PVA40-88 (тъмнозелени триъгълници), PVA18-88 (розови диаманти); PVA8-88 (тъмночервени шестоъгълници); PVA4-88 (тъмносини обърнати триъгълници); Brij 35 (червени кръгове) и SLES (сини квадратчета).

3.2.1. Механизъм на стабилизиране на тънки течни филми

Поведението на хоризонталните филми изследвахме в клетка Шелудко. Илюстративни снимки от проведените експерименти са показани на фигура 13. Скоростта на изтъняване на филма е много по-бърза за филми, образувани от разтвори на SLES и Brij 35, а крайната дебелина, която се достига в затворена клетка, при капилярно налягане от $P_C \approx 50$ Pa, е много по-малка, $h \approx 30$ nm в сравнение с дебелината на филми образувани от разтворите на PVA. При затворена клетка, дебелината на филмите образувани от разтвори на PVA 40-88, е най-голяма и е над 100 nm. Това се дължи на факта, че този полимер има най-висока средна молекулна маса, което води до адсорбцията на по-големи полимерни молекули на междуфазовата повърхност, които осигуряват далеко действащо стерично отблъскване. Намаляването на средната молекулна маса на използвания полимер, води до образуване на филми с по-малка равновесна дебелина, поради намалената дължина на адсорбираните полимерни молекули и намаленото характеристично разстояние на породеното от тях стерично отблъскване. Всички образувани филми остават стабилни при затворена клетка.

След отваряне на клетката към атмосферата, налягането се увеличава и дебелината на филмите намалява за всички изследвани полимери и повърхностно-активни вещества. Филмите, образувани от разтвори на PVA с 98% DH, са нестабилни, което означава, че по-ниската адсорбция на повърхността въздух-вода не е достатъчна, за да осигури достатъчно висока бариера на стеричното отблъскване, която да стабилизира филмите при притискащи налягания от $\approx 10^5$ Pa, което се достига след отваряне на клетката. Равновесната дебелина на филмите след повишаване на налягането до 10^5 се различава значително за изследваните системи – тя е най-малка за Brij 35, междинна за SLES и PVA40-88. Различната дебелина е свързана с различните сили на отблъскване, които са причина за стабилизация на филмите: късо действащо стерично отблъскване за филмите стабилизирани с Brij 35, електростатично отблъскване за филмите образувани от разтворите на SLES и далеко действащо стерично отблъскване породено от адсорбираните полимерни молекули на границата вода-въздух за филмите стабилизирани с PVA с 88% DH и относително висока молекулна маса.



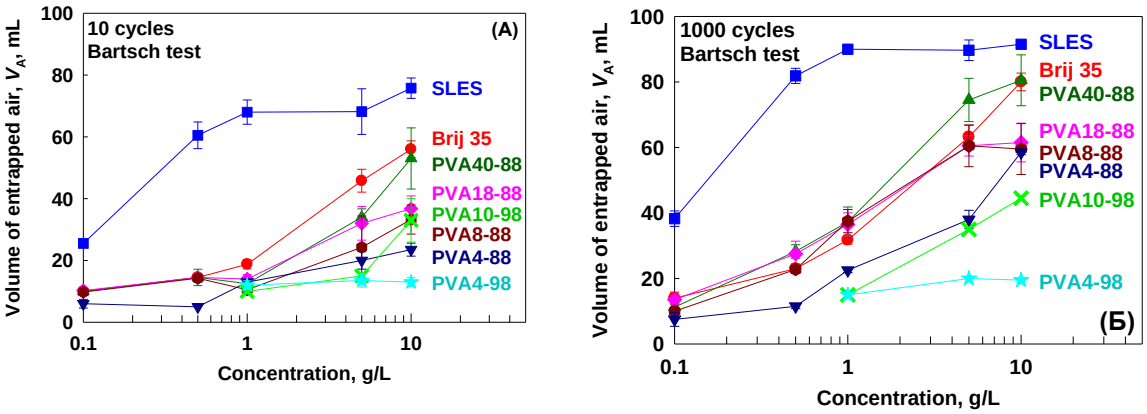
Фигура 13. Илюстративни снимки на филми, образувани в капилярна клетка след отварянето ѝ към атмосфера за филми, образувани от 5 g/L разтвор на (А) PVA40-88; (Б) PVA18-88 и (В) PVA 8-88.

3.3. Пенливост на полимерни разтвори

Пенните свойства бяха оценени чрез използване на четири различни пенни теста, които се различават значително в скоростта на образуване на мехурчетата по време на захващането на въздуха и начина, по който въздухът се захваща в разтворите. Методът на Барч е метод за бързо разпенване, методът на растящата пяна (FRM) е метод за бавно разпенване с ограничено нарастване на повърхността при образуване на мехурчетата, а вертикалната клатачна машина и UT са междинни между теста на Барч и FRM.

3.3.1. Пенообразуване с Барч тест

Обемите на захванатия въздух след 10 и 1000 цикъла като функция на концентрацията на сърфактанта в изследваните пенителни разтвори са показани на фигура 17. Най-ниската пенливост при всички условия (различни C и цикли на разклащане) се наблюдава за PVA 4-98, който има най-ниската молекулна маса и най-висока степен на хидролиза. Увеличаването на молекулната маса при PVA10-98 при същата степен на хидролиза увеличава пенливостта, особено при C > 1 g/L в пенообразуващия разтвор. PVA с 88% DH имат по-висока пенливост в сравнение с полимерите с 98% DH. Увеличаването на молекулната маса за PVA с 88 % DH също повишава пенливостта при по-високите концентрации на полимера. При всички изследвани условия SLES дава най-обемни пени. В разтворите на Brij 35 и PVA 40-88 не се захващат достатъчно количество въздух в началния етап на процеса на разпенване, но при по-високи концентрации и по-дълго време на пеннообразуване тези разтвори могат да захванат повече от 85% от максималния обем въздух, който може да бъде захванат при тези условия, PVA 4-98 е много неефективен като пеностабилизатор при този метод, тъй като дори при 10 g/L захванатия въздух остава под 20 mL дори и след 1000 цикъла. По-високата молекулна маса и по-ниската степен на хидролиза улесняват захващането на въздух в разтворите на PVA в Барч теста.



Фигура 17. Обем на захванат въздух, като функция на (А) като функция на концентрацията след 10 цикъла; (Б) след 1000 цикъла в Барч тест за различни ПАВ и PVA, както е посочено във фигурите.

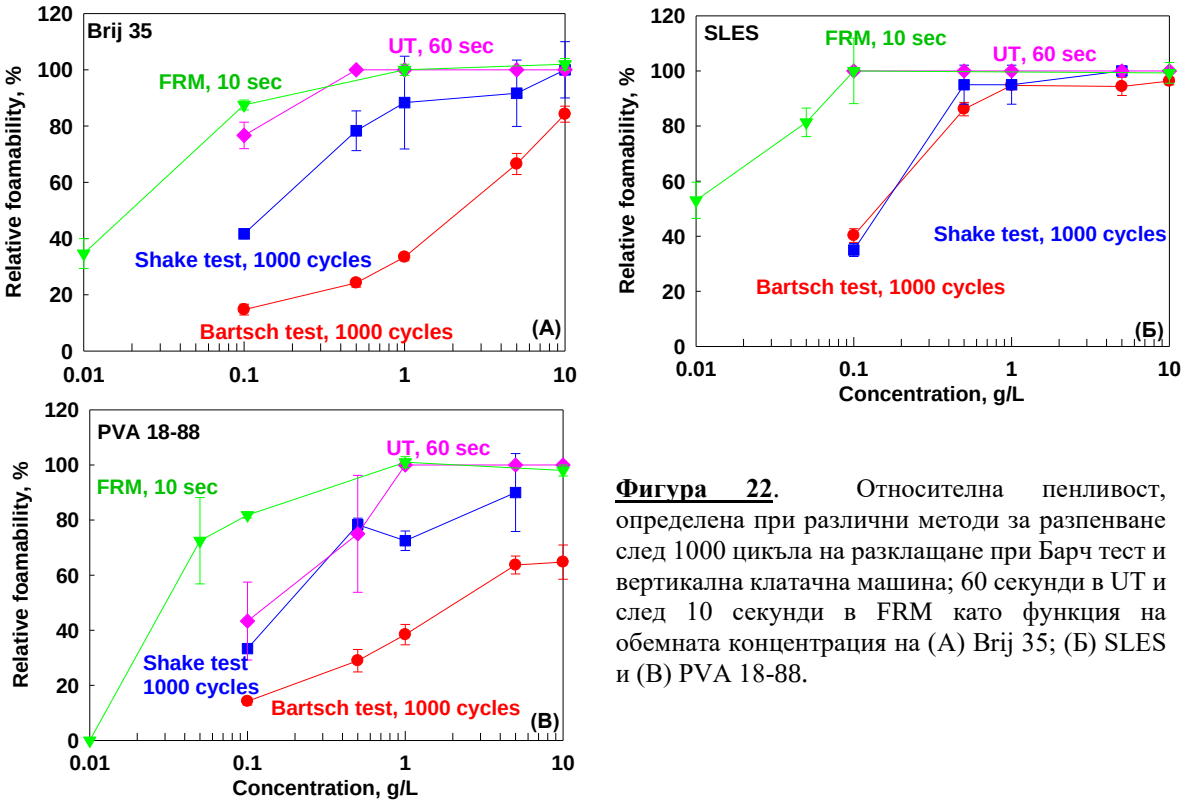
3.4. Сравнение на методите за пенообразуване

За да сравним пенообразуващата способност на изследваните полимери и сърфактанти в различните методи, използвахме подхода, разработен в [8], при който се сравнява относителната пенливост, която се дефинира като обема на захванатия въздух в изследвания разтвор, разделен на максималния обем на захванатия въздух в тестови разтвор с голяма пеноостабилизираща способност.

Относителната пенливост като функция от концентрацията за три от изследваните вещества (PVA 18-88; SLES и Brij 35) в четири различни теста след различно време на разпенване е показана на Фигури 22. Вижда се, че за всички изследвани повърхностно-активни вещества и всички изследвани времена на разпенване при дадена концентрация относителната пенливост е най-ниска при Барч тест, междинна при вертикалната клатачна машина и UT, и най-висока при FRM. За да сравним зависимостта на концентрацията в различни тестове, нормирахме концентрацията с концентрацията, необходима за достигане на 50 % от относителната пенливост в даден тест, C_{50}.

Стойностите на C_{50} за използваните тестове са показани в таблица 4. Концентрацията, необходима за достигане на 50 % от максималния обем на пяната при даден тест, намалява с увеличаване на броя на циклите на разклащане в Барч тест и вертикалната клатачна машина и с времето на разбъркване в UT. Най-ниските стойности на C_{50} са определени за разтворите на SLES при всички използвани условия за пенообразуване.

Във всички тестове стойностите на C_{50} за PVA 18-88 са най-високи. При Барч теста след 10 цикъла стойността на C_{50} е 70 пъти по-високо в сравнение с концентрацията на SLES. Ефектът от броя цикли на разклащане е по-важен за PVA 18-88 в сравнение с SLES.



Фигура 22. Относителна пенливост, определена при различни методи за разпенване след 1000 цикъла на разклащане при Барч тест и вертикална клатачна машина; 60 секунди в UT и след 10 секунди в FRM като функция на обемната концентрация на (А) Brij 35; (Б) SLES и (В) PVA 18-88.

Таблица 4. Концентрацията, при която разтворите образуват пяна с обем 50 % от максималния обем на пяната, който може да бъде достигнат, C_{50}, при даден тест при определени условия на разпенване и изчислена концентрация, C_A, необходима за осигуряване на образуването на плътен адсорбционен слой с $\Gamma = \Gamma_{TR}$.

	C_{50}, g/L								
	Bartsch test, cycles			**Shake test, cycles**			**UT, s**		**FRM, s**
Foaming time	**10**	**100**	**1000**	**10**	**100**	**1000**	**30**	**60**	**10**
SLES	0.37± 0.14	0.16	0.15	0.16	0.15	0.1	0.03	0.01	0.01
Brij 35	5.6	2.9	2.3	1.26	0.16	0.15	0.09	0.03	0.02
PVA 18-88	20.0	5.0	2.0	1.20	0.29	0.18	0.57	0.15	0.03
	C_A, g/L								
	Bartsch test			**Shake test**			**UT**		**FRM**
SLES	0.04			0.01			0.01		0.02
Brij 35	0.11			0.02			0.04		0.04
PVA 18-88	6.30			1.00			1.99		2.43

Определените стойности на C_{50} използвахме за да построим зависимостта на относителната пенливост, като функция от нормираната концентрация, Фигура 23. Получените резултати показват, че в междинния концентрационен диапазон около $C \sim C_{50}$ експерименталните данни следват универсална зависимост независимо от метода, който се използва за генериране на пяна. При $C < C_{50}/10$ относителната пенливост в FRM е значително по-ниска в сравнение с относителната пенливост, измерена в другите три метода. За да определим каква е причината за този ефект, изчислихме праговата концентрация, необходима за образуването на плътен адсорбционен слой, C_A, върху повърхността на мехурчетата в пяна с обем, равен на 50% от максималния обем, който може да бъде захванат в даден метод чрез използване на уравнението, получено в [97]:

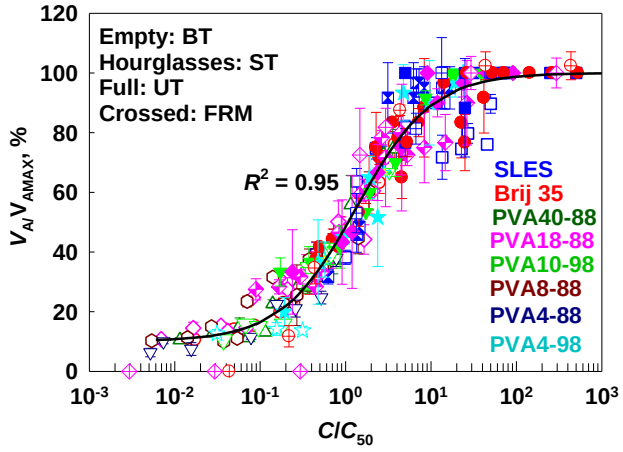
$$C_A = \frac{6\Phi\Gamma}{d_{32}(1-\Phi)} \tag{3}$$

Където Ф е обемната част на въздух в пяната, Γ е адсорбцията на повърхностно активното вещество и d_{32} е средният размер обем-повърхност на мехурчетата в образуваната пяна. За оценка на C_A приехме, че $\Phi = V_{50\%}/(V_{50\%} + V_{sol})$, където $V_{50\%}$ е половината от максималния обем на въздуха, който може да бъде захванат при тези условия, $\Gamma = \Gamma_{TR}$, даден в таблица 4 и $d_{32} = 1$ mm за мехурчета, образувани в BT и ST; $d_{32} = 500$ μm за мехурчета, образувани в UT и FRM. Изчислените стойности на C_A за различни методи са показани в таблица 4.

Изчислените стойности на C_A за разтвори на PVA са много по-високи в сравнение с изчислените стойности на C_A за ниско-молекулните ПАВ, което е свързано с много по-висока молекулна маса на PVA в сравнение с другите използвани вещества. Това подкрепя хипотезата, че адсорбцията на вещества с по-ниска молекулна маса от PVA се

извършва в началния етап на образуване на мехурчета. Стойностите на C_A за Brij 35 са значително по-ниски от стойностите за C_{50} за BT и ST, което означава, че при тези два метода преобладаващият ефект, който оказва влияние на скоростта на пенообразуване е кинетиката на адсорбция на повърхността на мехурчетата, тъй като в разтворите има достатъчно вещество да покрие новообразуваната повърхност на мехурчетата в тях. Стойността на C_{50} е по-ниска от стойността за C_A за пените образувани от Brij 35 във FRM, което означава, че дори да има достатъчно време за адсорбция на повърхностно-активните вещества върху повърхността на мехурчетата, това няма да е достатъчно за образуване на стабилна пяна, тъй като няма достатъчно вещество, който да осигури стабилизирането на мехурчетата.

Вижда се, че формата на относителната пенливост, като функция на нормираната концентрация C/C_{50} е много сходна за SLES, Brij 35 и PVA 18-88 при различни тестове за пенообразуване. За да проверим дали всички получени данни в различни тестове могат да бъдат представени на универсалната крива, ние начертахме данните в мащаб V/V_{max} спрямо C/C_{50} на фигура 25.



Фигура 25. Относителната пенливост, V_A/V_{AMAX} като функция на нормираната концентрация, C/C_{50} за пени, получени при четири различни метода на пенообразуване от различни PVA и разтвори на ниско-молекулни ПАВ. Непрекъснатата крива е начертана съгласно у-е (4) с R^2 = 0.95.

Всички експериментални данни, получени при различните методи, различно време на разпенване и различен стабилизатор на пяната, следват същата зависимост, когато данните са нанесени като относителна пенливост, като функция на нормираната концентрация, вижте Фигура 25. Получената основна крива се напасва чрез сигмоидално уравнение:

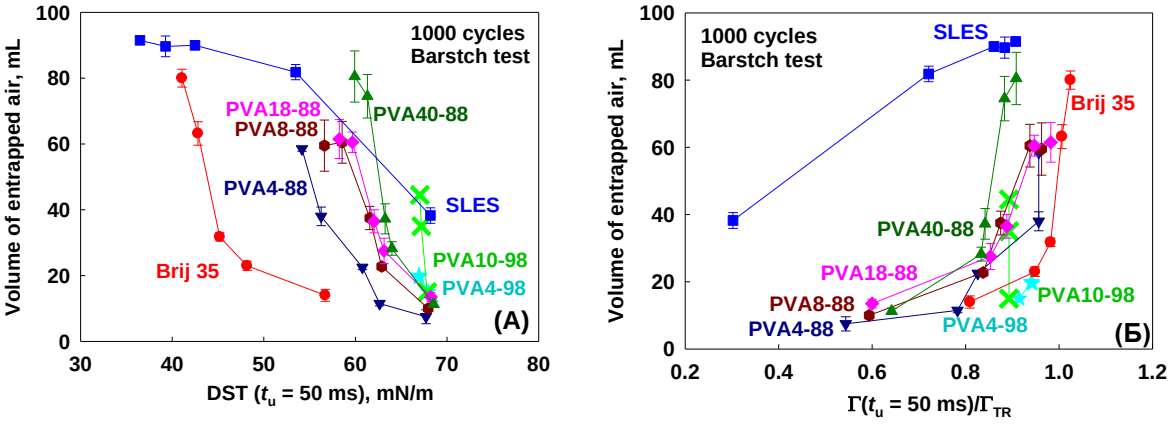
$$V_A = V_{AMIN} + \frac{V_{AMAX} - V_{AMIN}}{1 + \exp\left(-\frac{\left(\lg\left(C/C_{50}\right) - b\right)}{d}\right)} \qquad (4)$$

Където V_A е обемът на захванатия въздух; V_{AMAX} е максималният въздух, който може да бъде захванат при даден тест; V_{AMIN} е обемът въздух, който е захванат дори при много ниски концентрации на ПАВ, C е общата концентрация, при която се извършва експеримента, C_{50} е праговата концентрация, необходима за захващане на 50 % от максималния обем на пяната, а b *и* d са напасващи параметри. От най-доброто напасване на експерименталните данни определихме V_{AMIN}/V_{AMAX} = 10.1 ± 1.6 %; b = 0.13 ± 0.03; d = 0.44 ± 0.02. Коефициентът на регресия е 0.95, което означава, че предложеното

уравнение описва добре получените експериментални резултати при различни тестове с различни повърхностно-активни вещества и PVA, когато $C_{50} > C_A$. При $C_{50} < C_A$ пенливостта се контролира от количеството повърхностно активно вещество, което присъства в разтвора и може да се адсорбира на повърхността на мехурчетата по време на образуването на пяната и затова данните от FRM се отклоняват от универсалната зависимост.

3.5. Връзка между повърхностните свойства и пенливостта

В предишни проучвания [8,9] е показано, че има две универсални криви, една за йонни и една за нейонни повърхностно-активни вещества, когато пенливостта определена в метода на Барч е начертана, като функция на динамичното повърхностно напрежение, измерено при характерното време за образуване на пяната. За да проверим дали зависимост ще се запази и за полимерни разтвори, ние начертахме експерименталните данни за пенливостта измерена в метода на Барч като функция на динамичното повърхностно напрежение измерено при универсално време от 50 ms на Фигура 27А. Вижда се, че резултатите за PVA са между данните за нейонното повърхностно-активно вещество (Brij 35) и анионното повърхностно-активно вещество (SLES). От тази графика можем да заключим, че динамичното повърхностно напрежение не е подходящ параметър, който може да се използва за интерпретиране на данните за полимерни разтвори.



Фигура 27. Обем на захванат въздух след 1000 цикъла на разклащане в Барч тест, като функция на (А) динамично повърхностно напрежение, измерено след 50 ms в MBPM и (Б) динамично повърхностно покритие $Γ(t_u = 50\ ms)/Γ_{TR}$ за различни повърхностноактивни вещества и PVA както е показано на фигурите.

Експерименталните данни за динамично повърхностно напрежение бяха използвани за определяне на моментното повърхностно покритие по време на генерирането на пяна чрез подхода описан в [8]. Зависимостта на V_A спрямо $Γ(t_u = 50\ ms)/Γ_{TR}$ е показана на фигура 27Б. Вижда се, че данните за различни PVA са групирани около универсална крива, която е много близка до универсалната крива за разтворите Brij 35, но нарастването на пенливостта започва при повърхностно покритие от 80 % вместо 95 %, както в случая с Brij 35. Разтворите на PVA показват междинното

поведение. По-добрата пенливост при същото повърхностно покритие за PVA в сравнение с Brij 35 може да се обясни с наличието на далеко действащо стерично отблъскване между повърхностните на филмите, образувани между мехурчетата и атмосферата, когато за стабилизатор се използва PVA. Това обяснение е в добро съгласие с проведените наблюдения в клетка на Шелудко, където наличието на такова далеко действащо отблъскване води до получаването на по-дебели филми от разтворите на PVA в сравнение с дебелината на филмите, когато се използва Brij 35 .

3.6. Заключения

Проведени са системни експерименти с едно нейонно (Brij 35), едно анионно (SLES) и 6 полимерни повърхностно активни вещества с две различни степени на хидролиза (DH) от 88 % и 98 % и молекулна маса между 27 000 и 205 000 g/mol, при които са охарактеризирани повърхностни им свойства, поведението на пенните филми и тяхната пенливост. Пенообразуването е осъществено с четири пенни теста, които се различават по скоростта на образуване на пяната и по начина, по който газът се захваща в течността.

Равновесното и динамичното повърхностно напрежение на разтвори на PVA силно зависи от степента на хидролиза на полимера. Полимерите с по-висока степен на хидролиза проявяват много по-слаба повърхностна активност. Пенните филми образувани от PVA с 98% DH са нестабилни, докато дебелината и стабилността на пенните филми образувани от PVA с 88% DH нараства с увеличаване на средната молекулна маса на изследваните полимерни молекули.

При всички експериментални условия, най-висока пенливост е получена, когато SLES се използва, като пеностабилизатор, междинна при Brij35 и PVA с 88% DH и най-ниска при PVA с 98% DH.

Относителната пенливост за всички изследвани ПАВ и полимерни разтвори следва една и съща универсална крива, когато пенливостта е начертана като функция на нормираната концентрация, C/C_{50}. Предложено е просто уравнение за описание на получените експериментални данни за всички изследвани системи при различни методи на пенообразуване и различно време за образуване на пяна. Пенливостта на разтворите на PVA при различни методи на пенообразуване може да се обясни като се приеме, че тези полимери се държат като нейонни повърхностно-активни вещества и е необходимо прагово повърхностно покритие за стабилизиране на пени, но това повърхностно покритие е по-ниско в сравнение с това за Brij 35 и по-високо в сравнение към SLES, което е свързано с факта, че далеко действащото стерично отблъскване, действащо между повърхностите на филма стабилизирани с PVA, е по-ефективно за стабилизиране на пенните филми в сравнение със стеричните отблъсквания на къси разстояния, действащи между повърхностите на Brij 35, но по-малко ефективни в сравнение с електростатичните отблъсквания, действащи между заредените молекули на SLES в процеса на генериране на пяна.

Глава 4. Влияние на хидродинамичните условия по време на пенообразуване върху ефективността на смесен антипенител.

В тази глава на дисертацията са представени данни за антипенителната активност на смесен силиконово-силикатен антипенител добавен към пенителните разтвори под формата на антипенителна дисперсия или антипенителна емулсия. Пенителните разтвори, използвани при експериментите, описани в настоящата глава, са същите описани в предишната глава на дисертацията.

4.1. Антипенителна ефективност при пенообразуване с Барч тест

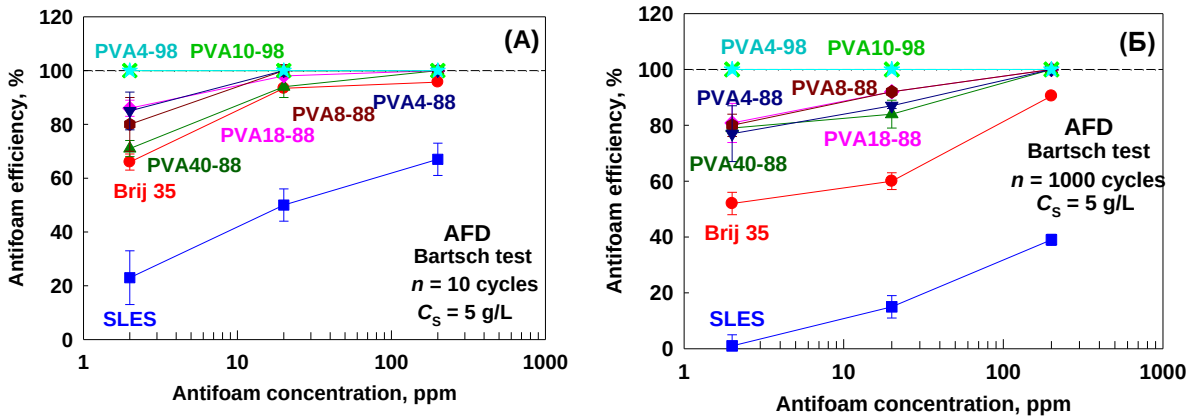
За определяне на антипенителната ефективност в метода на Барч проведохме експерименти по разтръскване на разтворите с концентрация на повърхностно-активното вещество от C_S = 5 g/L в присъствие на различни концентрации на антипенител, C_{AF}, в диапазона от 2 до 200 ppm. Експериментите бяха проведени както с антипенителната дисперсия (AFD), в която антипенителят е предварително диспергиран в TXIB, така и с антипенителната емулсия (AFE), в която антипенителят е емулгиран под формата на капки във водна среда съдържаща смес на Tween и Span.

Антипенителната ефективност, *AE*, дефинирахме със следното уравнение:

$$AE = 1 - V_A(+AF)/V_A(\text{без AF}) \qquad (5)$$

Където V_A(+AF) е захванатия въздух в присъствието на антипенител, а V_A(без AF) е количеството захванат въздух при същите условия в отсъствието на антипенител. Стойността на *AE* варира между 0 (антипенителят не успява да повлияе процеса на образуване на пяна) и 100 % (антипенителят не позволява захващането на никакъв въздух в пенителния разтвор).

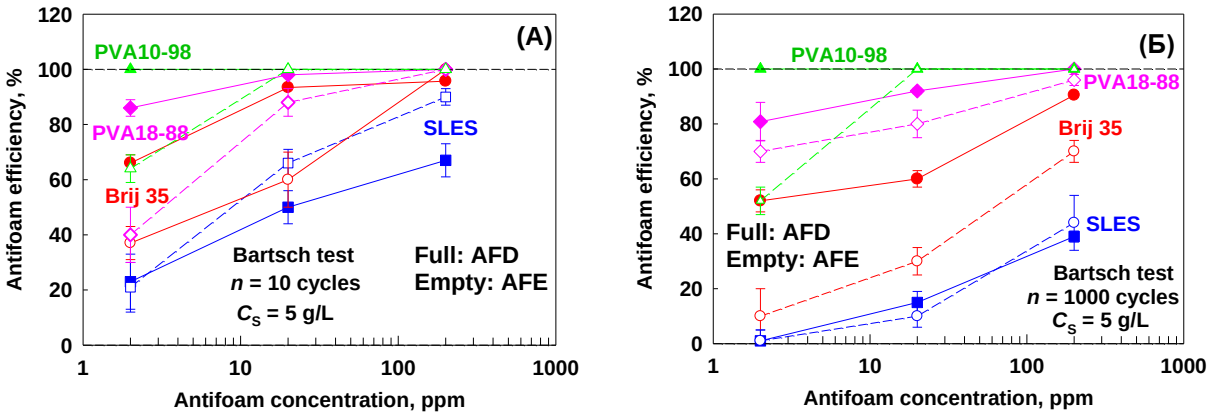
Стойността на *AE* след 10 и 1000 цикъла на разтръскване е показана на Фигура 32.



Фигура 32. Антипенителна ефективност, *AE*, след (А) 10 и (Б) 1000 цикъла на разтръскване в Барч теста на разтвори на SLES (сини квадратчета); Brij 35 (червени кръгове); PVA 40-88 (зелени триъгълници нагоре); PVA 18-88 (розови диаманти); PVA 8-88 (кафяви шестоъгълници); PVA 4-88 (сини триъгълници надолу); PVA 10-98 (зелени звезди) и PVA 4-98 (циан X) при различни концентрации на антипенител.

Вижда се, че *AE* = 100 % за всички цикли на разклащане и концентрации на антипенител, когато се добавя към разтвори на PVA с 98 % DH. Поради изтощаване на антипенителя в разтвора Brij, кривата за *AE* като функция на C_{AF} след 1000 цикъла лежи под кривата за разтворите PVA с 88 % DH, докато след 10 цикъла на разклащане те са много близки една до друга, виж Фигура 32. Ефективността на AF е най-висока за PVA с 98% DH, междинна за PVA с 88% DH и Brij 35, най-ниска за SLES. Ефективността на антипенителя се увеличава с увеличаване на неговата концентрация C_{AF} и намалява с увеличаване на броя на циклите *n* за нискомолекулни ПАВ (SLES и Brij 35) и не зависи от *n* за PVA.

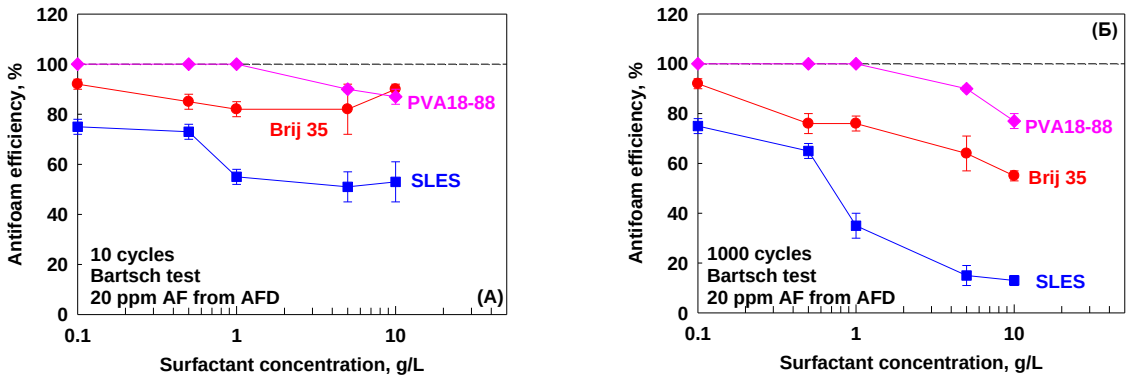
Експерименталните данни за *AE* като функция на концентрацията на антипенител в разтвора, C_{AF} след 10 и 1000 цикъла на разтръскване за разтвори, в които AF е дозиран, като водна емулсия, са показани на фигура 33. Както може да се види, *AE* нараства почти линейно с $\lg C_{AF}$ за повечето изследвани системи. Ефективността на AF, използван като антипенителна дисперсия, е по-добра в сравнение с неговата ефективност, когато се въвежда като антипенителна емулсия по отношение на стерично стабилизираните пени пени (PVA и Brij 35), вижте Фигура 33. Ефектът е много голям за Brij35 за всички изследвани AF концентрации и забележим за PVA18-88, особено при ниски концентрации на AF.



Фигура 33. Антипенителна ефективност, *AE*, като функция на концентрацията на добавен C_{AF} след (А) 10 и (Б) 1000 цикъла в Барч тест за антипенител добавен като емулсия AFE (празни символи) и като дисперсия AFD (пълни символи) в 5 g/L SLES (сини квадратчета); Brij 35 (червени кръгове); PVA 18-88 (розови диаманти); PVA 10-98 (зелени триъгълници).

Във втората серия от експерименти изследвахме влиянието на концентрацията на ПАВ върху ефективността на антипенителните емулсии и дисперсии добавени при концентрация на антипенител от C_{AF} = 20 ppm за разтвори SLES, Brij 35 и PVA 18-88, виж Фигура 35. Антипенителната активност остава близо до 100 % за PVA 18-88 с $C_S \leq$ 1 g/L и започва да намалява с по-нататъшно повишаване на C_S при 10 и 1000 цикъла на разклащане. Антипенителната активност е много висока за разтвори Brij 35 с $C_S \geq$0.1 g/L и остава висока дори при 10 g/L след 10 цикъла на разклащане, но след 1000 цикъла се наблюдава почти линейно намаляване на *AE* с $\lg C_S$ за това повърхностно активно вещество. Най-ниската *AE* се определя отново за SLES при всички изследвани условия и

при продължително пенообразуване при C_S = 10 g/L антипенителят не може да разруши пяната и *AE* намалява до 5 %.



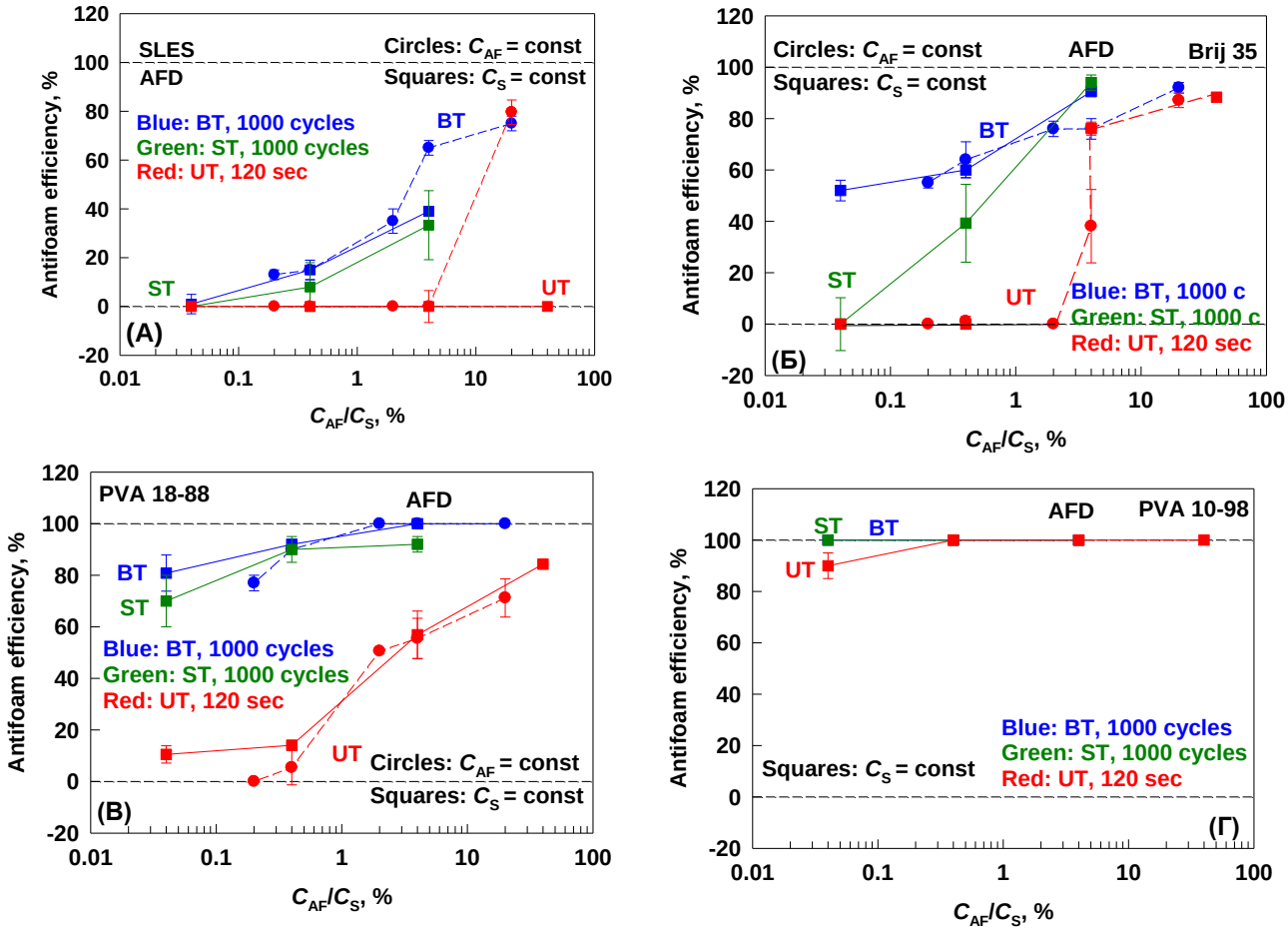
Фигура 35. Антипенителна ефективност, AE, като функция на концентрацията на ПАВ (А) 10 и (В) 1000 цикъла в Барч тест за антипенител, дозиран като AFD в разтвор на SLES (сини квадратчета); Brij 35 (червени кръгове); PVA 18-88 (розови диаманти); PVA 10-98 (зелени триъгълници).

От проведените експерименти можем да заключим, че ефективността на антипенителя е най-ниската по отношение на SLES в целия концентрационен диапазон на ПАВ (между 0.1 и 10 g/L) и антипенител (между 2 и 200 ppm). Междинната ефективност се определя по отношение на Brij 35, последвана от по-висока ефективност по отношение на PVA с 88 % DH и много висока ефективност по отношение на PVA с 98 % DH. Антипенителят е по-ефективен, когато се използва като дисперсия в TXIB в сравнение с антипенителна емулсия. Увеличаването на концентрацията на сърфактанта води до по-ниска ефективност на AF, докато увеличаването на концентрацията на AF значително увеличава *AE*. Броят на циклите на разклащане има значителен ефект върху *AE* за ниско-молекулните ПАВ (SLES и Brij 35) и почти никакъв ефект за PVA.

4.2. Сравнение на антипенителната ефективност в различните методи на пенообразуване

Получените експериментални резултати ясно показват, че изследваните антипенители имат много сходна антипенителна ефективност спрямо разтворите на PVA с различни молекулни тегла при дадена степен на хидролиза. В предишната глава на дисертацията показахме, че както равновесното повърхностното напрежение, така и динамичното повърхностно напрежение не зависят съществено от молекулната маса на използваните PVA при дадена степен на хидролиза, което обяснява защо не виждаме значителна разлика в ефективността на изследвания антипенител по отношение на PVA с различна молекулна маса при дадена степен на хидролиза. За да сравним ефективността на изследваната антипенителна дисперсия и антипенителната емулсия, начертахме зависимостта на антипенителната ефективност като функция на отношението на количеството антипенител към количеството сърфактант в разтвора за PVA18-88; PVA 4-98; SLES и Brij 35, като използвахме данните получени след най-дългото време за пенообразуване в дадения тест - 1000 цикъла за Барч теста и вертикална клатачна машина, и 120 секунди за UT, виж Фигура 39.

Вижда се, че експерименталните данни от двете серии експерименти (фиксирана концентрация на C_{AF} и меняща се концентрация на сърфактант C_S; фиксирана концентрация на сърфактант C_S и меняща се концентрация на антипенител C_{AF}) лежат на една и съща крива, когато данните са нанесени като функция на C_{AF}/C_S, показвайки, че е необходима по-висока концентрация на AF, за да се предотврати пенообразуването от разтвори с по-висока концентрация на повърхностно активно вещество. Експерименталните резултати за антипенителна активност в Барч тест и вертикална клатачна машина са много сходни за SLES, PVA 18-88 и PVA 10-98. От друга страна, антипенителната ефективност спрямо разтворите на Brij 35 при ниско отношение C_{AF}/C_S в метода на Барч е много по-висока в сравнение с ефективността на антипенителя спрямо пените образувани в клатачната машина. Най-ниска антипенителна ефективност при дадена стойност на C_{AF}/C_S се получава за пени, образувани в UT, когато се използват SLES, Brij35 и PVA 18-88. Тъй като тестваният антипенител е много ефективен по отношение на PVA с 98 % DH, дори в UT такова сравнение на може да бъде направено за този сърфактант.



Фигура 39. Антипенителна ефективност, като функция на съотношението между концентрацията на антипенител и ПАВ при пени, образувани с Барч тест (сини символи); вертикална клатачна машина (зелени символи); Ultra Turrax (червени символи) от разтвори на (А) SLES; (Б) Brij 35; (В) PVA 18-88 и (Г) PVA 10-98 разтвори. С квадрати са показани резултатите от сериите, в които концентрацията на антипенител се променя при фиксирана концентрация на ПАВ, докато с кръгове са показани експерименталните данни, получени при фиксирана концентрация на антипенител и различни концентрации на ПАВ.

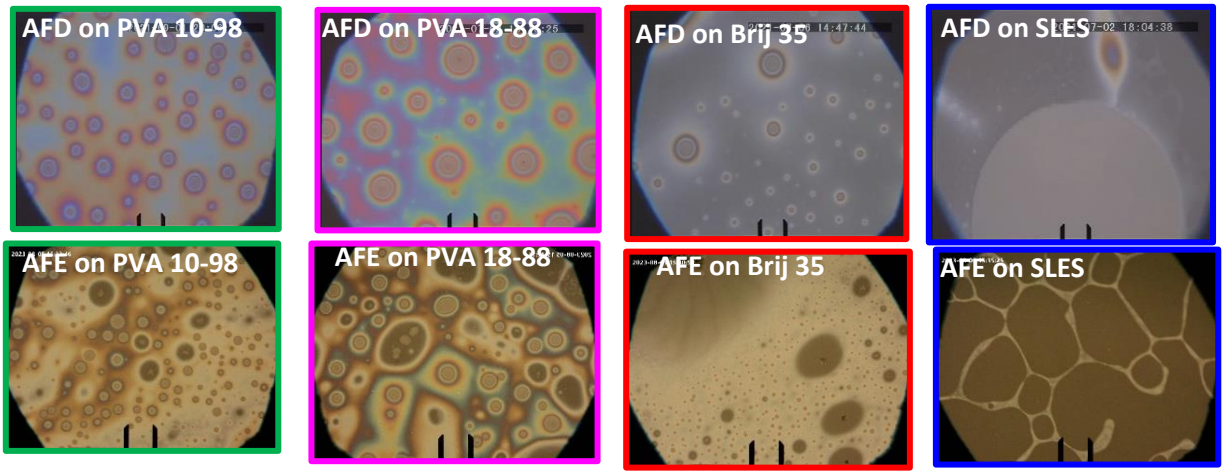
От това сравнение можем да заключим, че антипенителната активност е много по-добра в пенни тестове, при които образуването на пяната е придружено със значително разширяване на повърхността на мехурчетата по време на пенообразуване, което улеснява захващането на активни антипенителни глобули, между образуваните големи мехурчета, на чиито повърхности адсорбцията е далеч от равновесната. Трябва да отбележим, че при тези тестове характерното време за адсорбция на повърхностно активното вещество е много по-кратко в сравнение с метода Ultra Turrax. Също така, по-малкият размер на мехурчетата в UT намалява вероятността за захващане на антипенителна глобула, която може да предизвика коалесценция между мехурчетата в процеса на пенообразуване.

4.3. Моделни експерименти

4.3.1. Разтичане на антипенителна емулсия и дисперсия на повърхността на ПАВ

За да определим механизма на действие на AF по отношение на изследваните ПАВ и полимерни разтвори, проведохме серия от експерименти, в които изследвахме способността на AFD и AFE да се разтече върху повърхността на разтворите на изследваните разтвори, чрез измерване на повърхностното напрежение и чрез наблюдение на процеса на разтичане под микроскоп.

Когато антипенителят се разтича на повърхностите на PVA, слоят който се образува е дебел и е в равновесие с маслени лещи, съдържащи силикатни частици в тях – вижте илюстративните снимки на Фигура 42. Тези лещи са равномерно разпределени върху повърхността на разтвора и когато две лещи се доближат една до друга поради действието на капилярните сили, те се сливат и образуват една по-голяма леща. Процесът на разтичане на AFD върху разтвор Brij 35 е много подобен на процеса, наблюдаван за PVA в началните му етапи – образува се дебел филм с много лещи след поставяне на AFD върху повърхността на разтвора, но еволюцията на процеса е малко по-различна. За PVA разтеченият слой остава дебел най-малко 2 минути, докато при Brij 35 започва да изтънява и след 2 минути става с дебелина под 30 nm. Скоростта на изтъняване на масления слой, който се разтича на повърхността на SLES е много по-бърза в сравнение със скоростта на изтъняване на слоя върху повърхността на Brij 35. В случая на SLES голяма част от маслените лещи коалесцират и с течение на времето контактният им ъгъл нараства. Дебелият слой улеснява образуването на капки с частици в тях след късане на масления филм, докато разкъсването на тънкия слой води до по-бързо разделяне на антипенителните глобули на такива с висока концентрация на частици в тях и на маслени капки, които имат много ниска концентрация на частици. Начинът, по който се разтича AF върху повърхността на SLES и Brij 35 обяснява защо той постепенно губи постепенно своята ефективност в хода на образуването на пяна, докато остава активен дори след 1000 цикъла на разклащане в PVA.



Фигура 42. Илюстративни снимки от наблюденията в отразена светлина на повърхността вода-въздух след разтичането на антипенителна дисперсия (горния ред със снимки) и на антипенителната емулсия (долния ред със снимки) върху повърхността на разтвори на PVA10-98; PVA 18-88; Brij 35 и SLES. Концентрацията на повърхностно-активно вещество е 5 g/L.

За да проверим дали изследваният антипенител може да изскочи на повърхността на разтвора по време на пенообразуване, измерихме повърхностното напрежение на разтворите, които са разклатени различен брой цикли в теста на Барч. Получените експериментални резултати показаха, че разликата в повърхностното напрежение, $\Delta\sigma$, дефинирана като повърхностното напрежение без антипенител минус повърхностното напрежение в присъствие на антипенител, от 6.3 mN/m (непосредствено след разтичането) намалява до 1 mN/m след 1000 цикъла на разклащане за SLES, което показва, че само много малка част от AF е в състояние да изскочи на повърхността на разтвора и да предизвика коалесценция между мехурчетата след продължително разклащане. Значително намаление на $\Delta\sigma$ измерихме и за разтвора на Brij 35, за който първоначалната стойност за $\Delta\sigma$ от $\approx$ 9.7 mN/m намалява до $\Delta\sigma \approx$ 4.3 mN/m след 1000 цикъла. Част от AF, поставен върху разтвор на PVA 18-88, също се емулгира по време на разпенването и $\Delta\sigma$ намалява от 14 mN/m до 7 mN/m.

От тези измервания можем да заключим, че разтичането и изскачането на антипенителните глобули е силно затруднено, когато се използва SLES, средно за Brij 35 и най-лесно за PVA 18-88. Подобни заключения могат да бъдат направени на базата на оптичните наблюдения, направени след 1000 цикъла, показани на фигура 43 в дисертацията, от които се вижда, че маслените лещи често се виждат на повърхността на PVA 18-88, докато на повърхността на SLES остава само много тънък слой.

4.4. Дискусия

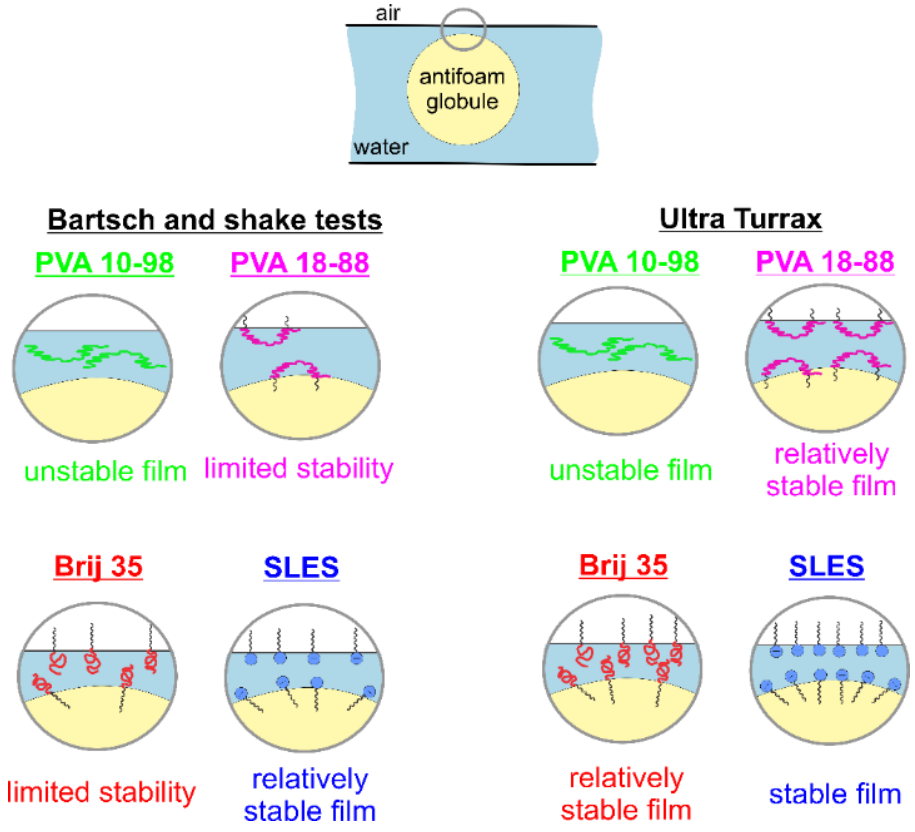
Много по-добрата антипенителна ефективност на изследвания антипенител по отношение на пените, образувани с Барч тест и клатачна машина, в сравнение с пените, образувана в Ultra Turrax, е свързана с (1) По-ниската вероятност за захващане на антипенителни глобули във филмите, образувани между по-малките мехурчета в пяната, образувана в UT и (2) Намалената вероятност за дестабилизиране на филми, образувани между глобулите и междуфазовата повърхност въздух-вода поради по-дълго време на адсорбция на ПАВ , което улеснява образуването на слоеве с равновесна адсорбция при пенообразуване с UT.

Когато се използва PVA с 98 % DH, скоростта на адсорбция е ниска и образуваните адсорбционни слоеве са рехави, поради много високата хидрофилност на молекулите PVA при липса на поливинилацетатни групи в тях.

Наличието на 12% ацетатни групи в PVA с 88% DH повишава значително тяхната адсорбционна способност и намалява динамичното и равновесно повърхностно напрежение. Като следствие стабилността на псевдоемулсионния филм се увеличава в сравнение със стабилността на филмите, образувани от PVA с 98% DH и започва да зависи от характерните времена за образуване на пяна.

Наличието на електростатично отблъскване между повърхностите на филма, когато SLES се използва като пеностабилизатор, води до стабилизиране не само на пенните филми без антипенител при ниско повърхностно покритие, но също така повишава стабилността псевдоемулсионните филмите, образувани между антипенителните глобулите и междуфазовата повърхност въздух-вода. Бързото изтъняване на разтечения маслен слой върху повърхността вода-въздух, подпомага сегрегацията на силиконово масло и силикатни частици и води до загуба на антипенителна ефективност в процеса на образуване на пяна.

По-лошото представяне на антипенителната емулсия в сравнение с антипенителната дисперсия е много важно, особено за UT, където времето за образуване на плътен адсорбционен слой е по-дълго и вероятността за захващане на антипенителни глобули във вътрешността на филма е по-малка поради по-малката площ на филма.



Фигура 46. Схематично представяне на филмите, образувани между антипенителните глобули и междуфазовата повърхност въздух-вода, образувани при бързи и бавни методи на разпенване в различни разтвори на повърхностно активно вещество и PVA.

4.5. Заключения

Изследвана е ефективността на смесен силиконово-силикатен антипенител по отношение на един анионен (SLES); един нейонен (Brij 35) и шест различни поливинил алкохолни полимера (PVA) с две различни степени на хидролиза от 98 % и 88 % и различни молекулни маси (между 31 и 205 kDa) в три метода на разпенване (Барч тест, вертикална клатачна машина и Ultra Turrax). Основните заключения от проведените експерименти могат да бъдат обобщени, както следва:

Ефективността на антипенителя нараства с нарастване на концентрацията на антипенителя и с намаляване на концентрацията на сърфактанта в пенителния разтвор. Нарастването на концентрацията на антипенител увеличава вероятността за захващане на антипенителна глобула във филмите, които се образуват между мехурчетата по време на пенообразуване, а намаляването на концентрацията на сърфактанта увеличава вероятността за късане на псевдоемулсионния филм, който се образува между антипенителната глобула и повърхността на мехурчетата.

Антипенителната дисперсия има по-голяма ефективност от антипенителната емулсия, защото при получаване на антипенителната емулсия част от силикатните частици са се разделили от силиконовото масло и броят на активните глобули е намалял.

Антипенителят е много ефективен по отношение на пени стабилизирани с PVA с 98 % DH, има междинна активност по отношение на пени, стабилизирани от PVA с 88 % DH и Brij 35 и е най-малко активен по отношение на пени, стабилизирани с SLES. По-ниската ефективност на антипенителя спрямо пените на SLES е породена от наличието на електростатично отблъскване между повърхностите на глобулата и на пенния филм.

Антипенителната активност намалява при продължително пенообразуване в Барч тест за SLES и Brij 35 поради сегрегация на силикатните частици и силиконово масло при късането на масленитe мостове, което е свързано с начина, по който антипенителя се разтича върху тези адсорбционни слоеве.

За полимерите с една и съща степен на хидролиза, молекулната им маса не оказва съществено влияние върху антипенителната активност.

Изследваният антипенител е много по-ефективен при тестовете за разпенване, при които захващането на въздух е придружено със значително разширение на повърхността на мехурчетата, като Барч тест и вертикална клатачна машина, и много по-малко ефективен при Ultra Turrax, при който мехурчетата са по-малки и имат много повече време за образуване на равновесен адсорбционен слой на повърхността си, преди да влязат в близък контакт едни с други.

В настоящето изследване, за първи път показахме, че има пряка връзка между механизма на стабилизиране на пенните филми и активността на смесен силиконово-силикатен антипенител. Антипенителят е много по-активен, когато пенните филми са стабилизирани със стерични сили на взаимодействие, отколкото при електростатично стабилизираните пени. Антипенителят разрушава много по-лесно пени с големи размери на мехурчетата отколкото с малки.

Глава 5. Влияние на добавянето на глицерол върху пенливостта на разтвори на ПАВ и антипенителното действие на смесен силиконово-силикатен антипенител

Целта на експерименталните резултати, представени в настоящата глава от дисертацията, е да се определи как добавянето на глицерол във водната фаза влияе върху пенообразуването на разтворите на два катионни сърфактанта: додецил триметил амониев бромид (DTAB) и цетил триметил амониев бромид (CTAB); един анионен – натриев додецил сулфат (SDS) и два нейонни сърфактанта от групата на алкил етоксилираните алкохоли с две различни дължини на въглеводородните опашки: Brij 35 и Brij 58.

5.2. Адсорбция на нискомолекулни ПАВ на междуфазова повърхност водно глицеролов разтвор-въздух

За да охарактеризираме повърхностните свойства на изследваните ПАВ в присъствие на глицерол измерихме равновесното повърхностно напрежение за серия от разтвори с фиксирана концентрация на глицерол и различни концентрации на сърфактант.

Параметрите за адсорбционните слоеве определихме следвайки подхода, описан в глава 3. Експериментите са проведени при 25 °C, при която σ_0 в уравнение (7) е 72 mN/m за вода, 70 mN/m за 30 % воден разтвор на глицерол и 69.2 mN/m за 45 % воден разтвор на глицерол. Получените резултати за критичната концентрация на мицелообразуване, CMC, за стойността на повърхностното напрежение и на повърхностното налягане при CMC, както и за минималната площ на молекула в плътен адсорбционен слой са обобщени в таблица 6. Вижда се, че добавянето на глицерол във водните разтвори в концентрация от 30 тегл. % не повлиява съществено CMC за всички изследвани сърфактанти с изключение на Brij 58, за който се наблюдава около двукратно увеличение на CMC в сравнение със стойността му във вода. Този резултат е в добро съгласие с резултатите описани в работата на D'Errico et al. [51], в която също е показано значително нарастване на CMC за Brij 58 при добавяне на глицерол. По-нататъшното увеличени на концентрацията на глицерол от 30 до 45 тегл. % води до нарастване на CMC за повечето от изследваните ПАВ. Причината за това увеличение е дискутирана в литературата и в повечето работи се приема, че за йонните ПАВ увеличението се дължи на промяна на диелектричната константа на средата, в която са диспергирани молекулите, което увеличава електростатичното отблъскване между главите в мицелите, поради което има нарастване на CMC [45,51]. Обясненията за влиянието на глицерола върху стойността на CMC за нейонните сърфактанти са по-противоречиви, тъй като в някои работи се предполага, че глицеролът измества водните молекули от палисадния слой на мицелата, докато в други се предполага, че се конкурира за водните молекули и намалява палисадния слой на мицелите. Площите на молекула при CMC са много слабо повлияни от наличието на глицерол в системата, докато самите стойности на повърхностното напрежение намаляват малко с добавянето на глицерол за повечето

изследвани ПАВ, като изключение от тази зависимост е CTAB, за който се наблюдава малко повишение на повърхностното напрежение при CMC. Намаляването на стойността на повърхностното напрежение в CMC, се дължи поне отчасти на факта, че повърхностното напрежение на самия водно-глицеролов разтвор е по-ниско, поради което при един и същи състав на адсорбционния слой се достига по-ниско повърхностно напрежение при CMC. Поради тази причина в таблица 6 са представени и стойностите за повърхностното налягане при CMC. Вижда се, че за нейонните Brij 35 и Brij 58 повърхностното налягане при CMC не се променя с добавяне на глицерол, което означава, че наблюдаваното намаление на σ_{CMC} се дължи на промяната на стойността на σ_0 при добавянето на глицерол, а не на промяна на адсорбционния слой. За йонните ПАВ, обаче, стойността на π_{CMC} намалява с увеличаване на концентрацията на глицерол, което предполага, че засиленото електростатично отблъскване между заредените глави на ПАВ води до по-ниско повърхностно покритие.

Таблица 6. Параметри на изотермата: критична концентрация на мицелизация, CMC; повърхностно напрежение при CMC, σ_{CMC}; адсорбция при CMC и средна площ на молекула при CMC, A_{CMC}, както е определено от изотермите на повърхностното напрежение, използвайки уравнение. (1); всички измерени при 25 ◦C в дейонизирана вода.

ПАВ	Глицерол, wt%	CMC, mM	σ_{CMC}, mN/m	π_{CMC}, mN/m	A_{CMC}, A^2	α, A^2
Brij 35	0	0.03	41.2	30.8	88	75
	30	0.03	40.2	29.8	91	77
	45	0.07	38.5	30.7	83	70
Brij 58	0	0.0013	42.5	29.5	61	47
	30	0.0026	39.9	30.1	63	49
	45	0.0023	38.5	30.7	67	54
SDS	0	2.7	37.3	34.7	54	42
	30	2.4	37.3	32.7	54	41
	45	4.0	37.6	31.6	54	41
CTAB	0	0.9	32.9	39.1	54	45
	30	1.1	36.1	33.9	56	44
DTAB	0	11.6	39.3	32.7	70	57
	30	13.4	38.3	31.7	68	55
	45	21.9	39.2	30.0	100	86

5.3. Роля на глицерола за свойствата на динамичните адсорбционни слоеве

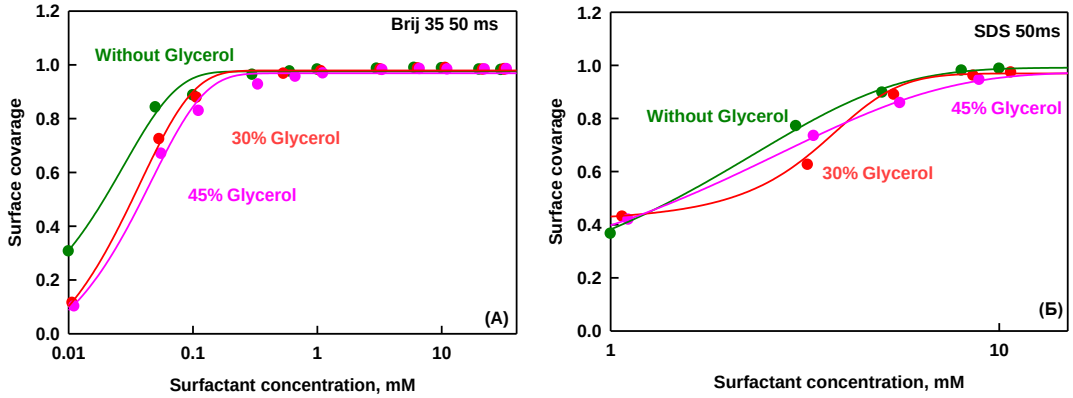
Динамичното повърхностно напрежение дава информация за кинетиката на образуване на адсорбционните слоеве, която е от значение за пенообразуването особено при бързите методи за разпенване. За да елиминираме ефекта от различното повърхностно напрежение за водно-глицероловите смеси без сърфактант на фигура 49 сме представили зависимостите на динамичното повърхностно налягане като функция на времето за разтвори съдържащи 10 mM сърфактант и различни концентрации на глицерол. Вижда се, че кинетиката на промяна на повърхностното налягане не зависи от наличието на глицерол в системата за нейонните Brij 35 и Brij 58, както и за CTAB. От друга страна има съществена разлика в стойностите на динамичното повърхностно налягане за разтворите на йонните сърфактанти с 12 въглеродни атома във въглеводородната си опашка: SDS и DTAB.

Вижда се, че за Brij 35, Brij 58 и CTAB кинетиката на промяна на повърхностното налягане не зависи от наличието на глицерол в разтворите. Добавянето на глицерол променя съществено вискозитета на непрекъснатата среда, в която са разтворени молекулите на сърфактанта, но това не се отразява на кинетиката на адсорбцията. Това привидно противоречие може да бъде обяснено, ако допуснем, че не дифузията е скоростоопределящия етап при адсорбцията на тези повърхностно-активни вещества на междуфазовата повърхност, а бариерата за трансфер на молекули от подповърхностния слой към повърхността. Последното обяснение е в добро съгласие също с факта, че равновесните адсорбционни слоеве на нейонните сърфактанти не са повлияни от наличието на глицерол. При CTAB, наличието на глицерол влияе върху стойността на π_{CMC}, но също така влияе и върху електростатичното отблъскване между вече адсорбиралите се молекули и молекулите, намиращи се в подповърхностния слой. Явно двата ефекта се компенсират в известна степен и затова кинетиката на адсорбция не е силно повлияна от наличието на глицерол в системата.

За йонните сърфактанти с 12 С-атома във въглеводородната верига (SDS и DTAB) добавянето на глицерол съществено влияе върху скоростта на нарастване на повърхностното налягане, като повърхностното налягане в даден момент от време намалява с увеличаване на концентрацията на глицерол. Този ефект най-вероятно се дължи на нарасналия вискозитет на средата, през която тези молекули трябва да дифундират от една страна и на по-ниската стойност на равновесното повърхностно налягане.

От получените експериментални резултати следвайки процедурите описани в Глава 3 от дисертацията определихме как се променя повърхностното покритие при добавянето на глицерол. Повърхностното покритие се дефинира като стойността на моментната адсорбция, изчислена по уравнение (2) разделена на стойността на адсорбцията при плътен адсорбционен слой, дадена в таблица 5 по-горе. Вижда се, че при високите концентрации влиянието на глицерола е сравнително слабо дори и за SDS, при който се наблюдава съществена промяна в повърхностното налягане. При ниските концентрации на ПАВ, обаче и за двете използвани ПАВ се наблюдава значително

понижение на повърхностното покритие с увеличаването на концентрацията на глицерол в средата.



Фигура 50. Повърхностно покритие, като функция на концентрацията на ПАВ при различни концентрации на глицерол за (А), Brij 35 и (Б) SDS.

5.5. Пенливост на разтвори на ПАВ в присъствие на глицерол

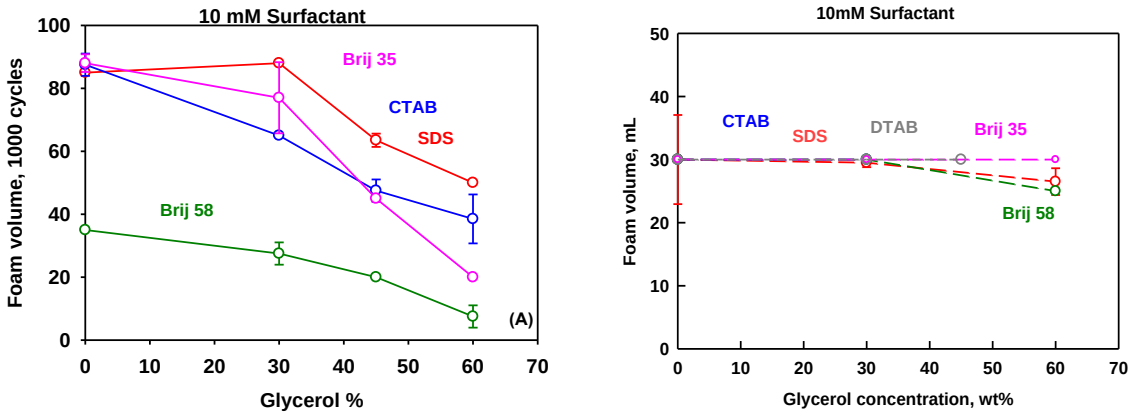
За охарактеризиране пенливостта на изследваните ПАВ при добавянето на глицерол в непрекъснатата среда използвахме два пенни метода: метода на Барч и разбъркване чрез Ultra Turrax. Избраните методите позволяват захващането на въздух във вискозни разтвори [98].

5.5.1. Пенообразуване с метода на Барч

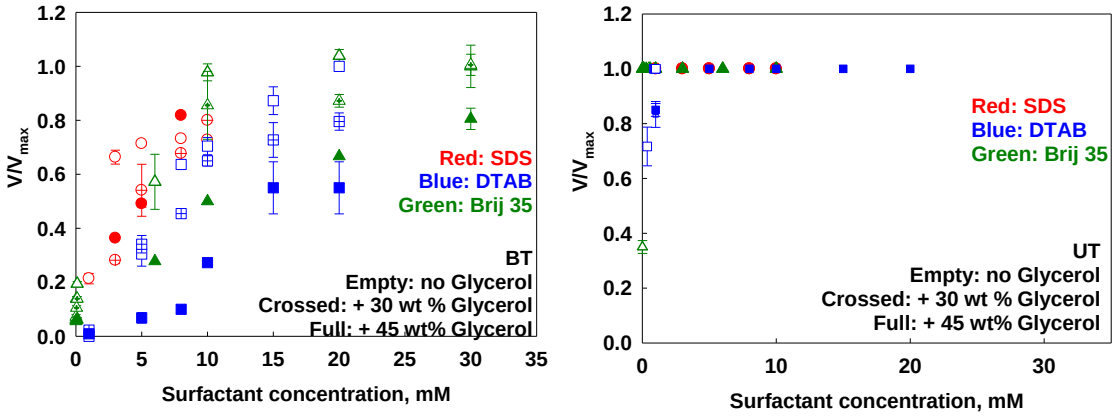
Зависимостта на пенливостта на изследваните разтвори на ПАВ от концентрацията на глицерол във водната фаза е показана на Фигура 51. Вижда се, че за всички изследвани разтвори пенливостта намалява с увеличаване на концентрацията на глицерол. Пенливостта на разтворите на SDS, Brij 35, CTAB в отсъствие на глицерол е практически еднаква (85 mL), докато след добавянето на 60 тегл. % глицерол във водната фаза пенливостта е най-ниска за нейонния Brij 35, междинна за CTAB и най-висока за SDS. Пенливостта на дълговерижния нейонен сърфактант Brij 58 е значително по-ниска даже в отсъствие на глицерол и намалява допълнително с добавянето на глицерол. Можем да заключим, че добавянето на глицерол намалява обема на пяната в метода на Барч за всички изследвани системи. Това означава, че по-високият вискозитет пречи на захващането на въздух в разтвора и по този начин се достига по-малък обем на пяната, както е показано в работата на Политова [60]. Намаляването на пенливостта е по-изразено за Brij 35 в сравнение с Brij 58 и в резултат на това при най-високата изследвана концентрация на глицерол и двете нейонни повърхностно активни вещества показват сравнимо пенообразуване

5.5.2. Пенообразуване с Ultra Turrax

Пените, приготвени чрез Ultra Turrax, имат много по-малки мехурчета в сравнение с тези в Барч тест. Това води до по-кремообразна пяна, която изглежда монодисперсна. Средният размер на мехурчетата се определя от скоростта на деформация, която се определя от скоростта на въртене на ротора и дебелината на процепа между ротора и статора. След образуването, мехурчетата изплуват през разтвора до повърхността, което осигурява допълнителен време за адсорбция на молекулите на ПАВ. Може да се види, че при този метод добавянето на глицерол не влияе върху крайния обем на образуваната пяна, Фигура 51 и фигура 52 (Б). За всички системи се достига максималният възможен обем пяна (30 ml). Пенливостта не се влияе от концентрацията на глицерол и остава близо до максималната стойност в UT както при 1 mM, така и при 10 mM повърхностно активно вещество. Този метод е много ефективен за разпенване на вискозни разтвори [98].



Фигура 51. Обем на захванатия въздух в 10 mM разтвори на ПАВ в (А) метода на Барч тест и (Б) след разбъркване на разтвора с Ultra Turrax като функция на концентрацията на глицерол в разтвора.

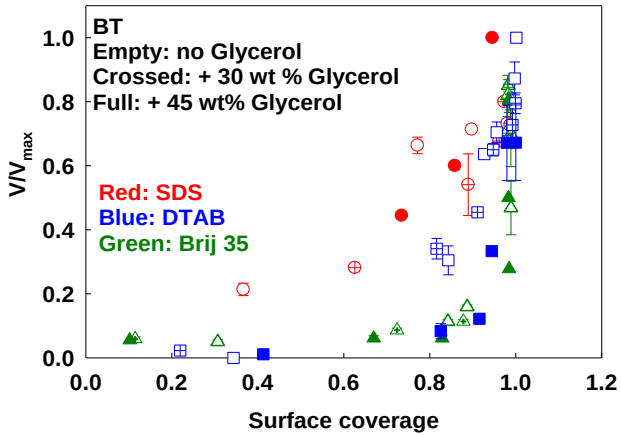


Фигура 52. Относителна пенливост при различна концентрация на глицерол (А) метода на Барч и (Б) след разбъркване на разтвора с Ultra Turrax като функция на концентрацията на ПАВ в разтвора.

5.5.3. Дискусия на резултатите, получени при пенообразуване в метода на Барч.

Добавянето на глицерол съществено повлиява обема на захванатия въздух в разтвора, когато пенообразуването се осъществява в метода на Барч. Причините за това значително влияние могат да бъдат поне две: (1) Повишеният вискозитет затруднява захващането на въздух в системата, поради по-трудното образуване на повърхностна вълна, която да може да образува въздушен джоб; (2) Добавянето на глицерол променя повърхностното покритие и улеснява процеса на коалесценция между захванатите мехурчета и повърхността вода-въздух. За да определим кой от двата ефекта е доминиращ, определихме повърхностното покритие в присъствие на глицерол следвайки подхода разработен в работата на Petkova et al. Получените резултати за относителната пенливост като функция на повърхностното покритие при различни концентрации на глицерол са представени на Фигура 53.

Може да се види, че резултатите за SDS, получени в Барч тест, следват тенденцията за йонно повърхностно активно вещество, докато тези на Brij 35 за нейонно вещество при всички изследвани концентрации на глицерол. При ниска концентрация на глицерол катионният DTAB има междинно поведение, докато при 45 тегл.% глицерол резултатите с DTAB следват основната крива, описваща нейонни повърхностно-активни вещества, стойностите са отместени към по-високи концентрации. Следователно намалението на пенливостта на разтворите на SDS в присъствие на глицерол е свързано с промяна на вискозитета на разтворите, а не на повърхностните свойства, докато при DTAB намалената пенливост е свързана и с промяна на свойствата на адсорбционните слоеве, които се образуват върху повърхностите на мехурчетата.

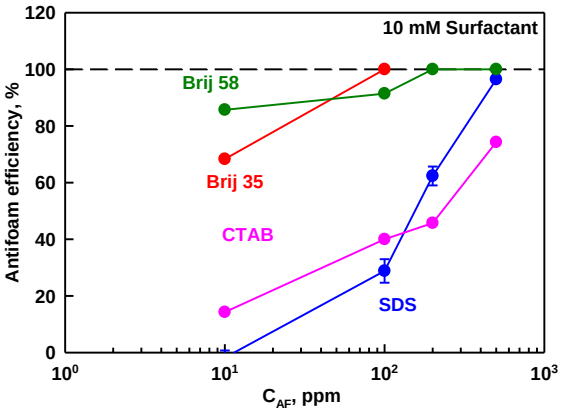


Фигура 53. Относителна пенливост като функция на повърхностното покритие за пени, получени в метода на Барч тест от разтвори на SDS, DTAB и Brij 35 при различни концентрации на глицерол и сърфактант.

5.6. Влияние на глицерола върху действието на смесен антипенител спрямо пени образувани в метода на Барч.

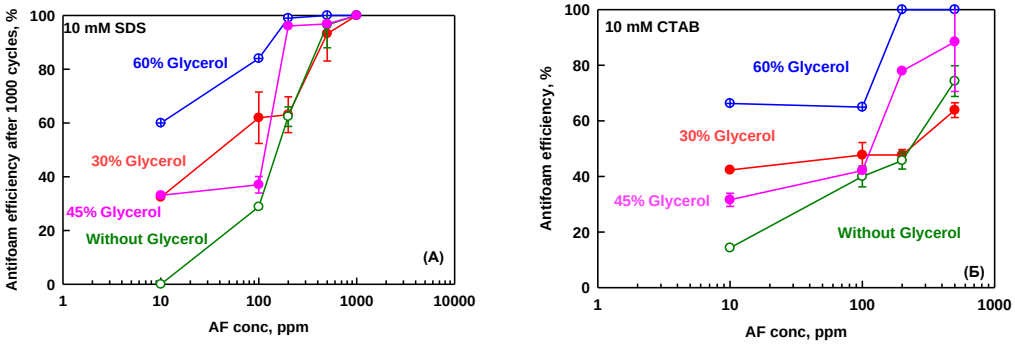
Показахме, че пенливостта на изследваните ПАВ зависи от използвания метод, а също и от наличието на глицерол в системата. В тази част анализираме ефекта от добавянето на смесен силиконово-силикатен антипенител към разтвора.

На Фигура 54 е показана антипенителната ефективност като функция на концентрацията на добавен AF. Вижда се, че антипенителната ефективност нараства с увеличаване на концентрацията на антипенителя, което е в съответствие с представените резултати в Глава 4 от дисертацията. Антипенителят е много по-ефективен спрямо нейонните сърфактанти (Brij 35 и Brij 58) в сравнение с йонните ПАВ (SDS, CTAB). Това е в добро съгласие с резултатите, описани в Глава 4 от дисертацията, където показахме, че адсорбцията на йонните сърфактанти на повърхността на антипенителните глобули води до електростатично отблъскване между повърхността на антипенителната глобула и повърхността вода-въздух.



Фигура 54. Антипенителна ефективност, като функция на концентрацията на антипенител след 1000 цикъла на разтръскване в Барч тест за разтвори на ПАВ с концентрация от 10 mM без добавен глицерол.

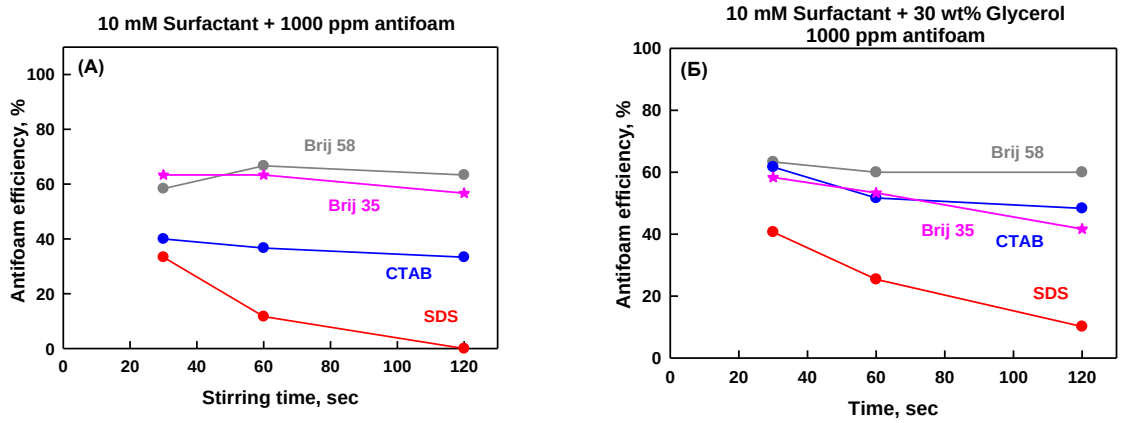
Подобни експерименти бяха проведени и в присъствие на глицерол. За йонните повърхностно-активни вещества, добавянето на глицерол води до значително нарастване на ефективността на AF. При 60 тегл.% глицерол разпенването е почти напълно потиснато при добавени 200 ppm AF. Антипенителната ефективност много по-добра при нейонни ПАВ и дори при концентрация от 1 ppm на антипенител, ефективността е около 70% при Brij 35. След добавяне на глицерол над 30% към разтворите на Brij 58 пенливостта е много ниска дори без антипенител, фигура 51. Поради тази причина определянето на антипенителната ефективност е много неточно и не е ясно какво влиянието на глицерола върху нея.



Фигура 55. Пенливост в Барч тест, като функция на концентрацията на AF след 1000 цикъла. (А) SDS, (Б) CTAB.

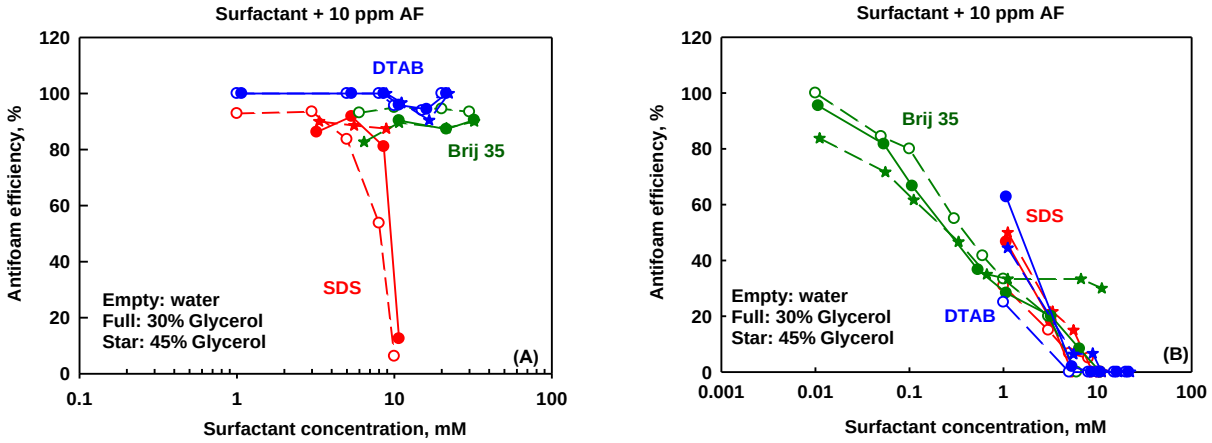
5.7. Влияние на глицерола върху действието на смесен антипенител спрямо пени получени при разбъркване с Ultra Turrax.

Експериментите, направени в Ultra Turrax, показват, че антипенителната ефективност е много ниска спрямо пените, образувани от разтворите на SDS, което е в добро съгласие с резултатите, описани в предходната глава на дисертацията. Антипенителят има междинна ефективност спрямо катийонния сърфактант CTAB и много добра ефективност спрямо двата изследвани нейонния ПАВ. Добавянето на глицерол не повлиява ефективността на антипенителя спрямо нейонните ПАВ, но повишава неговата ефективност спрямо пените, образувани от разтвори на CTAB и по-малко при SDS.



Фигура 56. Антипенителна ефективност (А) Вода (Б) 30% Глицерол.

Експерименталните данни за антипенителната ефективност като функция на концентрацията на сърфактант при фиксирана концентрация на антипенител от 10 ppm и три различни концентрации на глицерол са представени на Фигура 57. Вижда, се че спрямо пените, образувани в ВТ ефективността на антипенителя остава много висока спрямо разтворите на DTAB и Brij 35 при много високи концентрации от 30 mM независимо от добавения глицерол. За разлика от тях при увеличаване концентрацията на SDS в разтвора има значително понижение на антипенителната ефективност. Наличието на глицерол с състава на пенителния разтвор увеличава антипенителната ефективност спрямо разтворите на SDS. Добрата антипенителна активност е свързана с образуването на големи по размер мехурчета, за които вероятността за захващане на активни антипенителни глобули между тях е доста висока.



Фигура 57. Антипенителна ефективност, като функция на концентрацията на ПАВ при различна концентрация на глицерол (А) Барч тест (Б) Ultra Turrax. В системите е дозиран 10 ppm AF.

При пените, образувани с UT, ситуацията е доста различна, виж Фигура 57Б. Антипенителната ефективност спада линейно с логаритмичното нарастване на концентрацията на сърфактант. Основната причината за по-ниска активност е много по-малкият размер на пенните мехурчета получени в този метод. При тези условия вероятността да се захване антипенителна глобула в пенния филм е много по-малка, поради по-малкия размер на филмите между мехурчетата. В допълнение, повърхностното покритие е много по-високо, тъй като мехурчетата след образуването си минават през разтвора, където ПАВ продължава да се адсорбира върху тяхната повърхност и вероятността за късане на филма, дори и от захванатата в него антипенителна глобула е много ниска.

5.9. Заключения

Проведени са експерименти за изясняване влиянието от добавянето на глицерол върху свойствата на адсорбционните слоеве, поведението на пенните филми, пенливостта и стабилността на пените в присъствие на смесен силиконово-силикатен антипенител. Експериментите са проведени с две нейонни ПАВ (Brij 35 и Brij 58), две катионни (DTAB и CTAB) и едно анионно (SDS). За провеждане на пенните тестове са използвани два метода за разпенване: Барч тест и разбъркване с ротор-статор хомогенизатор.

Проведените експерименти показаха, че наличието на 45 % глицерол във водния разтвори води до нарастване на критичната концентрация на мицелообразуване за всички изследвани ПАВ. Определените параметри за адсорбционните слоеве, като площ на молекула, повърхностно покритие и повърхностно налягане зависят слабо от добавянето на глицерол при концентрации до 30 тегл. %.

Нарастването на вискозитета на пенителния разтвор води до значително намаляване на пенливостта на разтворите в метода на Барч тест, докато пенливостта почти не се променя при пенообразуване с Ultra Turrax, което е обяснено с различната хидродинамика по време на процеса на пенообразуване. При Барч тест увеличаването на вискозитета възпрепятства захващането на въздуха, докато при Ultra Turrax това води до

по-бавно оттичане течността от пяна и по-бавна коалесценция между мехурчетата при ниска концентрация на сърфактант.

Добавянето на глицерол увеличава антипенителната ефективност за пените, получени с Барч теста и не оказва съществено влияние върху ефективността на антипенителя, когато пените са образувани в Ultra Turrax, поради много малкия размер на мехурчетата в тях и ниската вероятност за захващане на антипенителни глобули.

Основни приноси

1. Разработен е нов подход за определяне динамичната адсорбция върху повърхността вода-въздух от разтвори на поливинил алкохоли с различна степен на хидролиза и молекулна маса. Разработеният подход е използван за да определи степента на запълване на адсорбционния слой върху повърхността на мехурчетата при пенообразуване в метода на Барч. Показано е, че пенливостта на разтворите на поливинил алкохолите започва да нараства значително при степен на запълване на слоя от 80 %. Тази степен на запълване е междинна между стойностите за йонните сърфактанти (30 %) и нейонните сърфактанти с близко действащо стерично отблъскване (90 %), определени в работата на Petkova et al. Междинната стойност е обяснена с наличието на далеко действащо стерично отблъскване при филмите, образувани от разтвори на поливинил алкохоли.

2. Предложено е просто уравнение свързващо относителната пенливост с нормираната концентрация на сърфактант в пенителния разтвор, което е приложено за описание на пенливостта на разтвори на ниско-молекулни и високо-молекулни сърфактанти с различни концентрации, получени при различни пенни тестове и времена на пенообразуване.

3. Показано е, че антипенителната ефективност на смесен силиконово-силикатен антипенител зависи както хидродинамичните условия по време на пенообразуване, така и от повърхностните сили, действащи между антипенителната глобула и повърхността вода-въздух. Антипенителната ефективност е много висока, когато пенообразуването се осъществява в тест, при който образуването на мехурчетата е съпроводено със значително разтягане на тяхната повърхност за кратки времена какъвто е използваният метод на Барч и много ниска за пени, получени при разбъркване на пенителния разтвор с ротор-статор хомогенизатор, където се образуват малки по размер мехурчета, чиито повърхностни адсорбционни слоеве са близки до равновесните. Бавната кинетика на адсорбция от полимерните разтвори заедно с по-високото равновесно повърхностно напрежение води до висока антипенителна ефективност на изследвания смесен антипенител при разтворите на поливинил алкохоли. Ниската антипенителна ефективност, определена спрямо разтворите на йонните сърфактанти дори и в метода на Барч, е обяснена с по-бързата адсорбция на тези сърфактанти и наличието на електростатичните сили на отблъскване между пенните филми и антипенителните глобули, което затруднява изскачането на антипенителните глобули на повърхността вода-въздух.

4. Добавянето на глицерол намалява пенивостта на разтворите в метода на Барч тест и не влияе съществено върху пенливостта на разтворите при разбъркване с ротор-статор хомогенизатор. Намалената пенливост на глицерол-съдържащите разтвори е обяснена с увеличения вискозитет, който затруднява образуването на повърхностна вълна и оттам захващането на въздух в пенителните разтвори, докато промяната на свойствата на адсорбционните слоеве има влияние само за йонните сърфактанти.

5. Наличието на глицерол в пенителния разтвор увеличава антипенителната активност, когато се използват йонни ПАВ и пенообразуването се осъществява с Барч тест, докато той не оказва съществено влияние върху пенливостта на разтворите, когато то се осъществява при разбъркване с ротор-статор хомогенизатор.

Списък с публикации, включени в дисертацията

1. Surface and Foam Properties of Polyvinyl Alcohol Solutions. V. Georgiev, Z. Mitrinova, N. Genchev, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, Colloids Surf. A 681 (2024) 132828. doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132828. (Q1, IF = 4.9)
   Брой цитати (с изключение на автоцитати) 7

2. Role of Hydrodynamic Conditions and Type of Foam Stabilizer for Antifoam Efficiency. V. Georgiev, Z. Mitrinova, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, Colloids Surf. A 681 (2024) 132838. doi: 0.1016/j.colsurfa.2023.132838. (Q1, IF = 4.9)
   Брой цитати (с изключение на автоцитати) 2

3. Effect of glycerol addition and surfactant type on the mixed antifoam action., V. Georgiev, K. Stefanova, Z. Mitrinova, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova. In preparation

Материалите по дисертацията са докладвани на:

1. Foam destruction – theory and application, V. Georgiev, N. Politova, S. Tcholakova, N. Denkov, Altana summer school, Везел, Германия 2021 – устен доклад
2. Foamability of polyvinyl alcohol solution and efficiency of antifoam agent. V. Georgiev, Z. Mitrinova, N. Genchev, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, EUFOAM 2022, Краков, Полша 2022. – устен доклад
3. Foamability of polyvinyl alcohol solution and efficiency of antifoam agent. V. Georgiev, Z. Mitrinova, N. Genchev, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, Extreme 2022, Варна, България 2022. – устен доклад
4. Effect of addition of glycerol on foamability and antifoam efficiency of low molecular mass surfactants, K. Stefanova, V. Georgiev, Z. Mitrinova, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, ESC 2020, Сегед, Унгария – постер
5. Effect of glycerol on stability and formation of foams V. Georgiev, K. Stefanova, Z. Mitrinova, A. Gers-Barlag, G. Jaunky, N. Denkov, S. Tcholakova, ECIS 2023, Неапол, Италия 2023. – постер
6. Foam destruction – theory and application, V. Georgiev, Z. Mitrinova, S. Tcholakova, N. Denkov, Altana summer school, Везел, Германия 2023 – устен доклад

7. Пени стабилизирани с поливинил алкохоли. Никола Генчев, Васил Георгиев, Златина Митринова, Славка Чолакова, XX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, България 2022– устен доклад

8. Ефект на силиконов антипенител върху пени, образувани от разтвори на поливинил алкохоли. Васил Георгиев, Никола Генчев, Златина Митринова, Николай Денков, Славка Чолакова , XX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, България 2022– устен доклад

9. Ефект от добавянето на глицерол върху пенливостта и пенната стабилност, Кръстина Стефанова, Васил Георгиев, Златина Митринова, Славка Чолакова , XX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, България 2022– устен доклад

10. Ефект от добавянето на глицерол върху пенливостта и пенната стабилност, Васил Георгиев, Кр. Стефанова, З. Митринова, С. Чолакова XX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, България 2023– устен доклад