

Софийски Университет “Св. Климент Охридски”  
Факултет по Химия и Фармация  
Катедра по Инженерна Химия и Фармацевтично Инженерство

---

Соня Русиянова Цибранска-Гьорева

**Реология на емулсии стабилизирани със  
сапонини**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация, представена за присъждане на образователната и научна степен  
“Доктор”

**4.2 Теоретична химия – Макрокинетика**

**Научен ръководител**

**Проф. д-р Славка Стоянова Чолакова**

---

София, 2020

Дисертационният труд съдържа 90 страници, 30 фигури и илюстрации, и 5 таблици. Цитирани са 227 литературни източника.

Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази в дисертацията.

## Глава I. Увод.

Емулсиите са лиофобни колоиди (термодинамично нестабилни системи), в които свободната енергия на системата е по-висока от енергията на двете обемни (недиспергирани) фази, поради голямата повърхност на диспергираните капки. Основните процеси, които дестабилизируют емулсиите са коалесценция, флокулация, кремиране (седиментация) и Оствалдово зреене (Ostwald ripening) (Tadros & Vincent, 1983). В случаите на кремиране и флокулация се наблюдава промяна в структурата на дисперсните системи, но размерът на флуидните частици остава непроменен, докато при Оствалдовото зреене и коалесценцията средният размер на частиците нараства с времето, а повърхностната енергия на системата намалява поради промяната на междуфазовата им повърхност.

Според обемната част,  $\Phi$ , на диспергираните капки, емулсиите се разделят на: разредени ( $\Phi \leq 0.1$ ), умерено концентрирани ( $0.1 \leq \Phi < 0.65$ ) и концентрирани ( $\Phi > 0.65$ ), като границите са условни.

Обект на изследване на настоящата дисертация са концентрираните емулсии с обемна част на маслените капки над 65 % и по-конкретно тяхното реологично поведение, което определихме при два различни реологични теста: (1) Динамични осцилиращи експерименти при сравнително малки деформации и (2) Стационарни експерименти при големи скорости на деформация. От литературата е известно, че концентрираните емулсии проявяват виско-еластично поведение и при двата реологични теста (Princen 2001). В работите на редица автори (Princen 1983, 1985, 2001; Mason et al. 1996a, 1996b) е показано, че както модулът на съхранение, определян в динамичните осцилиращи експерименти при малки деформации, така и праговото напрежение за протичане и вискозното напрежение, определяни в стационарните експерименти, зависят от свойствата на адсорбционните слоеве изградени върху повърхността на капките, за които като характеристика се използва междуфазовото напрежение,  $\sigma$ , както и от обемната част на дисперсната фаза,  $\Phi$ , и средния радиус и полидисперсността на капките.

През последните години бе установено, че други два фактора могат да повлияят съществено върху реологичното поведение на емулсиите, а именно: (1) привличането между капките (McClements & Chanami, 2002; Klinkerson, Sophanodora, Chinachoti, & McClements, 2004; Alben, Holtze, Tados, & Schurtenberger, 2012; Becu, Manneville, & Colin, 2006; McClements, 2015); (2) междуфазовата еластичност на адсорбционните слоеве изградени върху повърхността на капките (Pal, 2001; Dimitrova & Leal-Calderon, 2001; Dimitrova & Leal-Calderon, 2004). Dimitrova et al. изследват реологичните свойства на емулсии, стабилизирани с различни протеини (Dimitrova & Leal-Calderon, 2001; Dimitrova & Leal-Calderon, 2004). Те показват, че по-високите стойности на междуфазова еластичност на протеиновите адсорбционни слоеве води и до по-висока обемна еластичност на емулсиите, но при изследваните от тях системи има и

привличане между капките в резултат, на което авторите не могат ясно да разграничат двата ефекта. За някои Пикерингови емулсии (Arditty, Schmitt, Giermanska-Kahn, & Leal-Calderon, 2004; Bressy, Hébraud, Schmitt, & Bibette, 2003) също е измерена висока еластичност, която е обяснена с високата еластичност на адсорбционни слоеве от частици, но няма количествени данни каква е еластичността на адсорбционните слоеве.

Една от целите на изследванията, представени в настоящата дисертация, е да се намери количествена връзка между еластичността на адсорбционните слоеве и реологичните характеристики на обемните емулсии. За да се изясни този въпрос, трябва да се използват подходящи моделни емулсии. Тези емулсии трябва да отговарят на следните критерии:

(1) Висока устойчивост спрямо коалесценция при срязваща деформация. За да се определят надеждно реологичните характеристики на обемните емулсии, трябва да няма коалесценция между капките по време на реологичните тестове.

(2) Промяна на еластичността на адсорбционните слоеве, изградени върху повърхността на капките, в широки граници. Такава вариация гарантира, че може да бъде установена количествена връзка между реологичните свойства на адсорбционните слоеве и реологичните свойства на обемните емулсии.

(3) Липса на адхезия между капките. Тъй като адхезията между капките също може да повлияе обемната еластичност, в съответните системи не трябва да има такъв тип взаимодействия.

Възможни кандидати за моделни системи са емулсиите, стабилизирани със сапонини, които изследваме в настоящия дисертационен труд.

Сапонините са природни повърхностно-активни вещества, които са широко разпространени в природата (Lasztity et al. 1998; Oleszek 2002; Hostettmann et al. 2005). Молекулите им се състоят от неполярна част, наричана още „агликон” и хидрофилна част съставена от един или повече захарни остатъка (Oleszek 2002).

Спрямо броя на захарните остатъци закачени чрез гликозидни връзки към агликона сапонините се делят на моно-, би- или тридесмозидни. Според химичната структура на агликона обикновено се делят на: тритерпеноидни и стероидни сапонини (Abe et al. 1993). Разликата между стероидните и тритерпеноидните агликони е в броя и вида на пръстените, като стероидните сапонини имат само три шестчленни и един петчленен докато тритерпеноидните имат пет шестчленни пръстена.

Освен по структурата на въглеродния скелет, агликоните се различават и по броя и вида на заместителите, закачени към тях (-OH, =O, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -CHO, -COOH и гликозидните остатъци), позицията и броя на двойните връзки, както и присъствието на лактони и спирани. В проведените от нас изследвания сме използвали както тритерпеноидни така и стероидни сапонини.

Специфичната химична структура на сапонините е причината за техните различни типове биологична активност, като: антимикробно, антиалергично, противовъзпалително, диуретично, антивирусно, хемолитично, цитотоксично, хипо-

холестеролевично действие, намаляват абсорбцията на мастни киселини, оказват влияние и върху усвояването на витамини и минерали, повлияват пропускливостта на чревните клетки, използват се като помощни вещества при ваксини и други (Guglu-Ustundag & Mazza, 2007; Vincken, Heng, De Groot, & Gruppen, 2007, Hostettmann and Marston, 1995; Lacaille-Dubois and Wagner, 1996; Milgate and Roberts, 1995; Francis et al., 2002). Сапонините притежават антибактериално и противогъбично действие (Lacaille-Dubois et al. 1996; Milgate et al. 1995; Francis et al. 2002).

Адсорбционните слоеве на някои сапонини проявяват виско-еластично поведение при деформация на разширение (Stanimirova et al. 2011; Piotrowski et al. 2012; Wojciechowski 2013; Pagureva et al. 2016) както и при срязваща деформация (Van Wazer 1947; Golemanov et al. 2012, 2013). Показано е, че пени стабилизирани с вещества с високи повърхностни модули са по-устойчиви на коалесценция (Georgieva et al. 2009; Bhattacharyya et al. 2000), на Оствалдово зреене (Saint-Jalmes 2005; Tcholakova et al. 2011), както и спрямо изтичане на вода от пяната (Saint-Jalmes 2005; Koehler et al. 2002).

Както по-горе в изложението беше споменато в литературата няма данни, които еднозначно да показват връзката между междуфазовата и обемната еластичност. Сапонините като клас съединения са много подходящи за изследване влиянието на междуфазовата еластичност върху обемните реологични характеристики на емулсиите, защото тя варира в много широки граници. Също така сапонините, като клас повърхностно активни вещества, съчетават уникални повърхностни и биологични свойства, които ги правят много добър избор като вещества за стабилизиране на емулсии в хранителни, фармацевтични и козметични продукти.

### **Цел и структура на дисертацията.**

Целта на изследванията представени в дисертацията е да се използват сапонините като моделни повърхностно-активни вещества, посредством които да се установи връзката между реологичното поведение на адсорбционните слоеве и реологичните характеристики на концентрираните емулсии, както и да се разбере как взаимодействието на капките влияе върху реологичното поведение на концентрираните емулсии.

Конкретните задачи могат да се формулират по следния начин:

- (1) Да се изследват свойствата на адсорбционните слоеве на тритерпеноидни и стероидни сапонини изградени на граница вода-масло и да се определи влиянието на маслената фаза върху междуфазовата еластичност при деформация на разширение.
- (2) Да се изследва влиянието на междуфазовата еластичност върху реологичните свойства на емулсии без привличане между капките.
- (3) Да се определи произхода на екстремно високите модули на еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини.

- (4) Да се оцени влиянието на привличането между капките, за системи с ниска и висока междуфазова еластичност, върху реологичните свойства на емулсиите.

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава 2 са описани използваните материали, експерименталните методи и процедури използвани в рамките на изследването.

Глава 3 представя експерименталните резултати за междуфазовите свойства на сапонини на граница вода-масло. Представени са изотермите на междуфазово напрежение, от които са определени площите на молекула, които заемат различните изследвани сапонини на граници вода/слънчогледово масло и вода/хексадекан. Резултати за граници вода/масло са сравнени с резултати за граница вода/въздух и на тази база са формулирани заключения за структурата на адсорбционните слоеве. Проведени са експерименти и с различни методи за охарактеризиране на реологичното поведение при деформация на разширение на сапониновите адсорбционни слоеве изградени на граница вода-масло.

Глава 4 представя експериментално изследване за влиянието на междуфазовата еластичност на граница вода-масло върху реологичните свойства на емулсии. Дискутиран е ефектът на междуфазовата еластичност върху формата на капките в получените емулсии. Направено е сравнение на получените резултати за еластичността на емулсии с теоретично предсказаните и е предложен теоретичен израз отчитащ влиянието на междуфазовата еластичност върху обемната еластичност на концентрирани емулсии.

Глава 5 е посветена на изследване на факторите, които водят до екстремно висока еластичност при емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини. Изследван е ефектът на пречистване на маслената фаза върху междуфазовите свойства на адсорбционните слоеве, както и върху обемните реологични свойства на емулсиите. Изследвано е наличието и типа на взаимодействията между капките в получените емулсии. Дискутирана е значимостта на различните фактори влияещи върху еластичността на емулсии.

## **Глава 2. Материали и методи.**

В настоящата глава от дисертацията са представени материалите и основните експериментални методи, които са използвани за охарактеризиране на изследваните системи. Описани са използваните процедури за провеждане на различните експерименти.

### **1. Материали.**

Като повърхностно активни вещества използвахме 8 сапонинови екстракта с различна чистота. В таблица 1 е представена информация за изследваните сапонини (тритерпеноиди и стероиди), съкращенията, използвани в текста, доставчиците, концентрацията на сапонини във всеки екстракт, частта от обработеното растение, от които са извлечени сапонините, литературни източници, които дават информация за химичния състав на екстрактите.

От изследваните екстракти на тритерпеноидни сапонини Tea Saponin и Escin са монодесмозидни, Quillaja сапонинът е бидесмозид, а Berry Saponin Concentrate е смес от монодесмозидни и бидесмозидни молекули. Повече информация за класификацията и структурите на различните сапонини може да намерите в (Vincken, Heng, De Groot, & Gruppen, 2007) или в препратките в таблица 1. Важно е да се отбележи, че само един от изследваните от нас сапонини (ES) е чисто вещество, продукт на Sigma - Escin (type II): Кат. No. 50531, CAS номер 6805-41-0, молекулна формула  $C_{54}H_{84}O_{23}$ . Останалите проби са сурови растителни екстракти, представляващи смес от различни съединения. Единичният екстракт съдържа различни сапонини, които имат един и същ вид агликон. Олигозахаридните вериги могат да се различават по брой, дължина и/или състав (вид захарни остатъци). И двата екстракта Quillaja Dry и Supersap съдържат Quillaja сапонини. При Supersap обаче концентрацията на сапонините в екстракта е значително по-висока:  $\approx 91\%$  спрямо  $\approx 38.3\%$ , а количество танини, полифеноли и други примеси, които естествено се намират в кората на дървото Quillaja Saponaria Molina са в много по-ниски количества.

Изследвани са три екстракта от растението *Yucca Schidigera Roetzl* съдържащи стероидни сапонини: два течни с търговски наименования Foamation P (FP) и Foamation 50 (F50) и един прахообразен Foamation Dry 50 (FD). Концентрацията на сапонини в трите екстракта е около 9 тегл. %. Течните екстракти съдържат 0.1 тегл. % натриев бензоат, като консервант. Основната разлика между двата е, че FP е частично пречистен и съдържа по-ниска концентрация примеси (частици и водоразтворими компоненти). Прахообразният екстракт FD съдържа 50 тегл. % малтодекстрин.

Във всички изследвани разтвори на сапонин сме добавяли 10 mM NaCl (продукт на Sigma) и 0.1 g/l NaN<sub>3</sub> (продукт на Merck).

**Таблица 1.** Използвани сапонини.

Тип на агликона	Наименование	Означение, използвано в текста	Растение, от което е извлечен сапонина	Производител	Концентрация на сапонин в екстракта по данни на производителя, тегл. %	Литература
Тритерпеноидни	Escin	ES	<i>Aesculus hippocastanum</i>	Sigma	≥95	(Sitori, 2001)
	Tea Saponin	TS	<i>Camelia Oleifera Abel</i>	Zhejiang Yuhong Import&Export Co., Ltd	96.2	(Yan, Wu, Zhao, & Jiang, 2011)
	Berry Saponin Concentrate	BSC	<i>Sapindus Mukurossi</i>	Ecological Surfactants, LLC	53	(Suhagia, Rathod, & Sindhu, 2011)
	Quillaja Dry 100, Non-preserved	QD	<i>Quillaja Saponaria Molina</i>	Desert King, Chile	27.8	(Martin & Briones, 2000; Bankefors, Nord, & Kenne, 2008)
	Supersap	SupS			91	
Стероидни	Foamation Dry 50	FD	<i>Yucca Schidigera</i>	Desert King, Chile	9	Oleszek et al., 2001
	Foamation P	FP			10.0	
	Foamation 50	F50			9.5	

За приготвянето на референтни проби, с които да сравняваме получените от нас емулсии, използвахме две синтетични повърхностно активни вещества: анионното натриев додецил сулфат (продукт на Acros Organics, cat. No: 23042-500, съкратено като SDS в текста) и нейонното полиоксиетилен-8-тридецил етер C<sub>13</sub>EO<sub>8</sub> (продукт на Rhodia, търговско наименование ROX, отбелязано като ROX в текста).

При експериментите, представени в дисертацията, използвахме два типа маслени фази. Използваният хексадекан е продукт на Sigma-Aldrich, а слънчогледовото масло е изпратено от фирма Unilever. В експериментите за охарактеризиране на междуфазовите свойства, както и при приготвянето на някои емулсии използвахме пречистени масла. Маслата пречиствахме от повърхностно активни примеси, чрез преминаване през стъклена колона, пълна с адсорбент Florisil (Supelco, Cat. No. 20280-U, PR60 / 100 Mesh) и силикагел 60 (Merck, Cat. No. 107734.2500) (Gaonkar & Borwankar, 1991).



## 2. Методи за определяне на междуфазовата активност на изследваните екстракти.

За измерване на междуфазовите напрежения използвахме метода на висящата капка (Drop shape analysis - DSA), посредством инструмента DSA100R и софтуера DSA1 (Krüss GmbH, Германия). Методът се състои от образуване на деформирана капка от едната фаза, потопена в среда от другата фаза. Специализираният софтуер автоматично определя профила на капката и го напасва с уравнението на Лаплас. От най-доброто напасване на профила се определят междуфазовото напрежение като функция на времето,  $\sigma(t)$ ; обемът на капката,  $V$ ; повърхността на капката,  $A$ ; и грешката при напасване на профила на висящата капка с уравнението на Лаплас. Получените резултати за междуфазовото напрежение като функция на времето, за TS и ESC на граница C16-вода и SFO-вода, обработихме с двойно експоненциална функция (Stanimirova et al., 2011):

$$\sigma(t) = \sigma_e + \Delta\sigma_{1c} \exp\left(-\frac{t}{t_{1c}}\right) + \Delta\sigma_{2c} \exp\left(-\frac{t}{t_{2c}}\right) \quad (28)$$

където  $\sigma_e$  е равновесното междуфазово напрежение,  $t_{1c}$  и  $t_{2c}$  са характеристични релаксационни времена, и  $\Delta\sigma_{1c}$  и  $\Delta\sigma_{2c}$  са съответно междуфазовите напрежения при процеса на релаксация.

Експерименталните данни за изотермите на междуфазово напрежение обработихме с адсорбционната изотерма на Гибс (Kralchevsky, Danov, & Denkov, 2008):

$$\frac{d\pi}{d \ln C} = k_b T \Gamma \quad (29)$$

където  $k_b$  е константа на Болцман,  $T$  е абсолютна температура,  $C$  е концентрация на сапонин,  $\Gamma$  е адсорбцията (повърхностната концентрация) и  $\pi$  е повърхностното налягане. От наклона на графиката  $\pi(\ln C)$  определихме адсорбцията при  $C \approx CMC$ . Повърхностното налягане,  $\pi$ , се представя от следния израз:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_e \quad (30)$$

тук  $\sigma_0$  е междуфазовото напрежение на граница вода-масло или вода-въздух в отсъствие на повърхностно активни вещества.

Модулят при деформация на разширение за адсорбционни слоеве, получени на граница вода/масло за стероидните сапонинови екстракти измерихме чрез апарат DSA100, оборудван с модул за осцилации (ODM модул DS3260 от Krüss GmbH). При този метод върху висяща капка се прилага синусоидална деформация, като се измерват промените в площта на капката и междуфазовото напрежение с помощта на анализ на формата на капката (Möbius & Miller, 1998; Russev et al., 2008; Alexandrov, Marinova, Danov, & Ivanov, 2009).

Използваният от нас метод за определяне на реологични свойства на адсорбционните слоеве на тритерпеноидни сапонини при деформация на разширение е метода на осцилираща сферична капка чрез капилярна тензиометрия по налягане

(CPT). Този метод е подходящ за изследване на реологичните характеристики на граница течност-флуид без определяне на профила на капката (Möbius & Miller, 1998; Russev et al., 2008; Alexandrov, Marinova, Danov, & Ivanov, 2009). Методът се състои от образуване на полу-сферична капка от едната фаза, потопена в среда от другата фаза. Повърхността на водната капка се пертурбира синусоидално и промените на налягането в капката се измерват с помощта на датчик за налягане. От тях се определя промяната в междуфазовото напрежение. От промяната на междуфазовото напрежение разделена на промяната на междуфазовата площ може да бъде получена директно информация за междуфазовите модули (Stanimirova et al., 2011; Möbius & Miller, 1998; Russev et al., 2008; Alexandrov, Marinova, Danov, & Ivanov, 2009). Измерванията са направени посредством инструмента DSA30 (Krüss, Германия).

### **3. Методи и процедури за получаване и охарактеризиране на получените емулсии.**

**3.1. Процедура за получаване на емулсиите.** Емулгирането осъществявахме на два етапа, като в първия получавахме груба емулсия (премикс), която след това използвахме за получаване на крайните емулсии. Всички експерименти са проведени при стайна температура ( $T \approx 25^\circ\text{C}$ ). Обемът на премикса (разтвор на сапонин + масло) е фиксиран на 200 mL.

За получаването на премикс използвахме планетарен миксер (Kenwood Chef Premier КМС 560; 1000 W). Като следваща стъпка прехвърляме получената груба емулсия в купата на хомогенизатор Magic Lab с модул колоидна мелница (Magic Lab; МК; U078310). Във всички наши експерименти процепът на емулгиращия елемент е  $398 \mu\text{m}$ , а скоростта на въртене 10000 rpm. Концентрацията на сапонин във водните фази е фиксирана на 1 тегл. %. Концентрациите на SDS и ROX, които използвахме са 4 и 5 тегл. % съответно.

**3.2. Определяне на формата и размера на капките в получените емулсии.** Формата на капките и наличието на флокулация в изследваните емулсии определяхме чрез оптична микроскопия в преминала светлина, посредством микроскоп Аxioplan (Zeiss, Germany), снабден с обектив Epiplan  $\times 50$ .

За определяне на разпределението на капките по размери използвахме микроскоп Аxiо Imager M2m (Zeiss, Германия) оборудван с държач за проби, позволяващ сканиране по размери.

**3.5. Определяне на реологичните характеристики на емулсии.** Изследвахме реологичните характеристики на концентрираните емулсии използвайки ротационен реометър Bohlin Gemini (Malvern Instruments, UK) и Discovery Hybrid Rheometer DHR-3 (TA instruments, USA). Използваната от нас геометрия е паралелна пластина с диаметър,  $d=40 \text{ mm}$ , като и на двете пластини залепяхме шкурка (тип P1500) за да предотвратим прехлъзването на пробата спрямо тях. Проведохме два типа реологични измервания:

*(А) Осцилаторни експерименти (amplitude sweep).* При този тип експерименти варирахме деформацията,  $\gamma_A$ , логаритмично от 0.05 до 50 % при фиксирана честота (1 Hz) и температура  $T = 20$  °C. Измервахме модула на еластичност,  $G'$  и вискозния модул,  $G''$ , като функция на деформацията,  $\gamma_A$ . За охарактеризиране на еластичността на емулсиите използвахме модула на еластичност  $G'$  в плато региона от кривата ( $G'$  като функция на  $\gamma_A$ ).

*(Б) Експерименти при срязваща деформация.* В този случай скоростта на деформация се мени логаритмично от  $0.5 \text{ s}^{-1}$  to  $50 \text{ s}^{-1}$  за 180 s и се измерва срязващото напрежение,  $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ . Данните описахме с реологичния модел на Herschel-Bulkley,  $y$ -е (146). От най-доброто напасване на експерименталните данни с теоретичния модел са определени  $\tau_0$ ,  $k$  и  $n$ .

За емулсиите стабилизирани с екстракт на *Yucca Schidigera* сапонини проведохме допълнителен тип реологични тестове. При този тип експерименти варирахме честотата логаритмично от 0.003 до 1 Hz при фиксирана деформация ( $\gamma_A \approx 0.6$  %). Измервахме модула на еластичност,  $G'$  и вискозния модул,  $G''$ , като функция на честотата на осцилациите.

#### **4. Наблюдение на филми от тип масло-вода-масло в капилярна клетка.**

Образуваните тънки течни филми бяха наблюдавани в капилярна клетка на Шелудко-Ексерова (Scheludko & Ekerowa, 1959; Sheludko, 1967) в отразена светлина. Тази методика позволява определянето на дебелината на филмите чрез интерферометричен метод (Scheludko & Ekerowa, 1959; Sheludko, 1967). При показаните филми, обаче, не сме правили прецизни измервания на дебелината на филма, а тя беше определена от интензитета на отразената светлина, измерен с помощта на камерата, с която става наблюдението на филма.

#### **6. Криоскопски анализ на морфологията на капките в получените емулсии със сканиращ електронен микроскоп (Freeze-fracture SEM).**

Капка от изследваната проба се поставя върху прободържач и се замразява в течен етан чрез потапяне. Пробата се счупва/срязва, като се използва остър нож. За да се разкрие микроструктурата, повишавахме температурата на пробата за кратък период до  $-90$  °C. Покрихме пробата с платина (30 s) за по-добър контраст на SEM и за предотвратяване на натрупването на заряд от електронния лъч по време на наблюдението. За наблюдение на пробата използвахме Zeiss Auriga field-emission SEM при  $-125$  °C и ускоряващо напрежение от 3 kV.

### **Глава 3. Сапонинови адсорбционни слоеве формиращи на граница вода-масло.**

#### **1. Увод и цел на изследването.**

Добре известно е, че редица повърхностно-активни вещества образуват адсорбционни слоеве със силно изразена вискоеластичност (Sagis (2011); Kragel & Derkach (2010)). Примери за такива системи са: синтетични полимери (Noskov (2010); Noskov et al. (2011)), полизахариди (Arboleya & Wilde (2005); Erni et al. (2007); Perez-Orozco et al. (2004)), протеини (Murray (1998); Lucassen-Reynders et al. (2010); Freer et al. (2004); Dickinson (1999)), хидрофобин (протеин изолиран от гъби) (Alexandrov et al. (2012); Radulova et al. (2012)), фосфолипиди (Caro et al. (2008)), нискомолекулни повърхностно-активни вещества (Noskov (2010); Erni et al. (2005); Gavranovic et al. (2006)), смеси на нискомолекулни ПАВ (Golemanov et al. (2008c); Mitrinova et al. (2013)), частици (Madivala et al. (2009); Zang et al. (2010); Safouane et al. (2007); Liggieri et al. (2011); Xu et al. (2005)) и др. Реологичните свойства на тези системи са изследвани широко, както на граница вода-въздух, така и на граница вода-масло. В този клас вещества попадат и някои видове сапонини. През последните години бяха публикувани редица статии за сапонини (Stanimirova et al. (2011); Golemanov et al. (2012); Golemanov et al. (2013); Golemanov et al. (2014); Pagureva et al. (2016); Piotrowski et al. (2012); Wojciechowski (2013); Wojciechowski et al. (2014); Kezwon et al. (2014)), специално посветени на тази тематика, които задълбочиха разбирането за тези системи и явления.

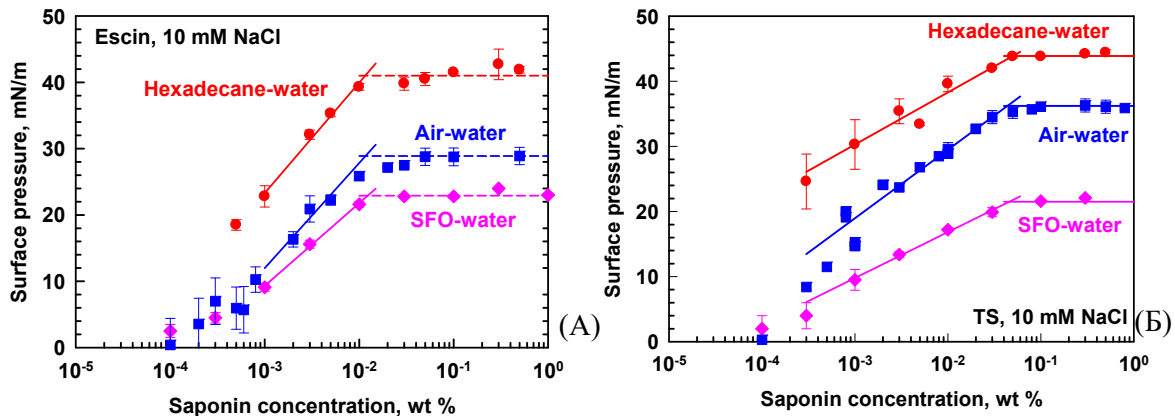
В литературата са изследвани междуфазовите реологични характеристики на сапонинови адсорбционни слоеве при деформация на прехлъзване на граница вода-въздух и вода-масло (Golemanov, Tcholakova, Denkov, Pelan, & Stoyanov, 2014). Авторите изследват тритерпеноидните сапонини: Escin (ES), Tea Saponin (TS), *Quillaja saponin* (QD) и *Sapindus Mukurossi* (BSC). Показано е, че на граница хексадекан-вода сапонините проявяват различна еластичност, в зависимост от конкретния сапонин, докато на граница трикаприлин-вода само QD има измерим модул на еластичност.

Целта на настоящето изследване е да охарактеризираме адсорбционните слоеве на сапонини формиращи на граници вода-хексадекан и вода-слънчогледово масло, за да можем след това да използваме тези данни за разбиране на реологичното поведение на получените емулсии. За целта първо измерихме зависимостта на междуфазовото напрежение, като функция на концентрацията на сапонин в разтвора, а след това охарактеризирахме и свойствата на получените адсорбционни слоеве при деформация на разширение. За да разберем как хидрофобната фаза влияе върху поведението на сапонините в адсорбционните слоеве сравнихме получените от нас резултати с резултатите, публикувани в литературата за поведението на същите сапонини на граница вода-въздух.

## 2. Изотерми на междуфазовото напрежение.

За да определим изотермите на междуфазовото напрежение за различните сапонини първо измерихме зависимостите на междуфазовото напрежение като функция на времето за различни концентрации на сапонин. След това напаснахме получените данни с у-е (28), предложено в работата на Stanimirova et al. 2011, за описание на зависимостта на повърхностното напрежение като функция на времето. От най-доброто напасване на експерименталните данни определихме стойността на равновесното междуфазово напрежение, което използвахме, за да построим изотермите на междуфазовите напрежения, показани във фигура 9.

За да можем да сравним получените резултати на различните междуфазови граници, с различни стойности на междуфазово напрежение в отсъствие на повърхностно-активно вещество,  $\sigma_0$ , построихме повърхностното налягане като функция на концентрацията на сапонин. Резултатите обработихме с адсорбционния модел на Гибс, у-е (29). От най-доброто напасване на експерименталните данни с модела, определихме адсорбцията при критичната концентрация на мицелообразуване,  $C_{MC}$ ,  $\Gamma_{C_{MC}}$  и площта на молекула,  $A_{C_{MC}}$  представени в таблица 3. От данните представени на фигура 9 се вижда, че  $C_{MC}$  за Escin е  $0.013 \pm 0.002$  тегл. %, а за TS е  $0.05 \pm 0.01$  тегл. %. Резултатите за границата вода-въздух са взети от статията на Patureva et al. 2016.



**Фигура 9.** Повърхностно налягане като функция на концентрацията на сапонин за граници вода-въздух и вода-масло за: (А) Escin; (Б) Tea Saponin. Данните за граница вода-въздух са от работата на Patureva et al. (2016)

**Таблица 3.** Адсорбция и площ на молекула при СМС на граница вода-въздух и вода-масло.

Междуфазова граница	$\Gamma_{\text{СМС}}, \mu\text{mol}/\text{m}^2$		$A_{\text{СМС}}, \text{nm}^2$	
	Escin	Tea Saponin	Escin	Tea Saponin
Вода-въздух*	$2.9 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$	$0.57 \pm 0.05$	$0.87 \pm 0.09$
Вода-хексадекан	$2.9 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.2$	$0.57 \pm 0.05$	$1.16 \pm 0.12$
Вода-слънчогледово масло	$2.2 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.2$	$0.76 \pm 0.07$	$1.38 \pm 0.23$

\*- данните за граница вода-въздух са от работата на Pagureva et al. (2016)

Данните показват, че и двата сапонина образуват по-разредени адсорбционни слоеве на граница слънчогледово масло-вода в сравнение с въздух-вода. По-лошото опаковане може да се обясни с навлизане на молекули на триглицерида между молекулите на сапонина (Golemanov, Tcholakova, Denkov, Pelan, & Stoyanov, 2014). Подобен ефект се наблюдава при TS и за граница вода-хексадекан. При адсорбционните слоеве от Escin обаче се наблюдава сходна адсорбция на граници хексадекан-вода и въздух-вода. С други думи наличието на хексадеканови молекули не променя значително структурата на адсорбционния слой от Escin.

Измерването на изотермите на междуфазово напрежение с метода на висящата капка за QD и BSC на граница слънчогледово масло-вода и хексадекан-вода не беше възможно поради втвърдяването на слоя в следствие на много високата междуфазова еластичност. Методът на висящата капка е неприложим за такъв тип системи. До определена концентрация на сапонин ( $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  тегл.%) описанието на профила на капките с уравнението на Лаплас беше сравнително добро. Също така кинетиката на междуфазовото напрежение се описваше достатъчно добре с двоекспоненциална зависимост (у-ние 28). Количественият параметър, който показва колко добре се описват данните, е грешката от напасването на профила на капката с уравнението на Лаплас (fit error - FE) (DSA1, 2002). При големи стойности на FE, повърхностното/междуфазовото напрежение не се изчислява вярно или с други думи има допълнителни фактори освен повърхностното/междуфазовото напрежение и гравитацията, които влияят на формата на капката. Подобен ефект е наблюдаван от Alexandrov et al., 2012 при изследване на адсорбционни слоеве от хидрофобин (тип II) на граница вода-въздух. Хидрофобинът е протеин изолиран от гъба (Linder, 2009), за който се знае, че образува адсорбционни слоеве с много висока повърхностна еластичност. Авторите са наблюдавали, че при определено повърхностно напрежение (съответстващо на определена концентрация на протеин), FE започва постоянно да се увеличава с намаляване на повърхностното напрежение (увеличаване на концентрацията на протеин). Това явление е обяснено с образуването на еластична кожа на повърхността на капката. Същият процес наблюдавахме и в нашите

експерименти. При концентрация на сапонин по-висока от  $\approx 5 \times 10^{-4}$  тегл. % , еластичността на слоя силно нараства, което се вижда от увеличаването на FE.

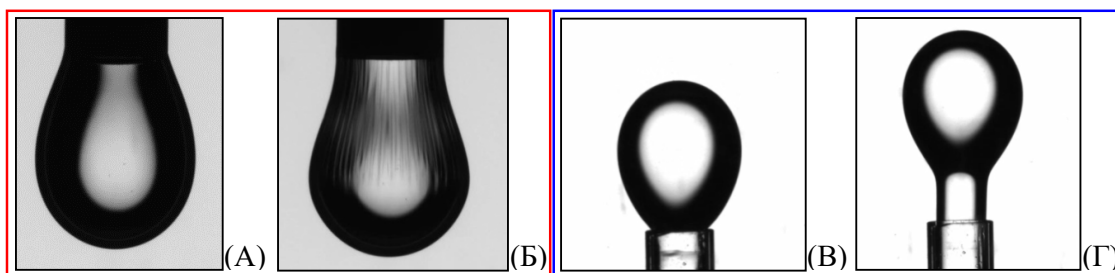
От тази серия експерименти можем да заключим, че се наблюдава втвърдяване на слоя за QD и BSC на граница SFO-вода, докато за TS и Escin на граница SFO-вода се образуват адсорбционни слоеве, които се характеризират с по-голяма площ на молекула в сравнение с граници хексадекан-вода и вода-въздух.

### **3. Реологични свойства на адсорбционните слоеве при деформация на разширение.**

За охарактеризиране на модулите на еластичност на адсорбционните слоеве при деформация на разширение, опитахме да използваме метода на осцилиращата деформирана капка (ODM). При този метод се образува капка на върха на капиляра, подобно на метода СРТ. В този случай обемът на капката е по-голям и тя се деформира под действието на гравитацията. Отново повърхността на капката се подлага на осцилираща деформация. Разликата с метода СРТ е, че междуфазовото напрежение се определя чрез напасване на профила на капката с диференциалното уравнение на Лаплас, а не чрез измерване на капилярно налягане. Както обаче е показано в работите на Alexandrov et al., 2012 и Stanimirova et al., 2011, този метод не е подходящ за системи с много висока повърхностна еластичност. В такива системи профилът на капката се влияе значително от еластичността (не-Лапласови форми) и следователно диференциалното уравнение на Лаплас вече не е валидно. Такъв проблем не съществува при СРТ, тъй като методът се основава на измерване на капилярното налягане, от което се изчислява междуфазовото напрежение и радиуса на полусферична капка. Stanimirova et al. 2011 сравняват резултатите, получени с ODM и СРТ, и показва, че ODM занижава модула на еластичност при деформация на разширение на адсорбционни слоеве на Quillaja сапонин на граница въздух-вода.

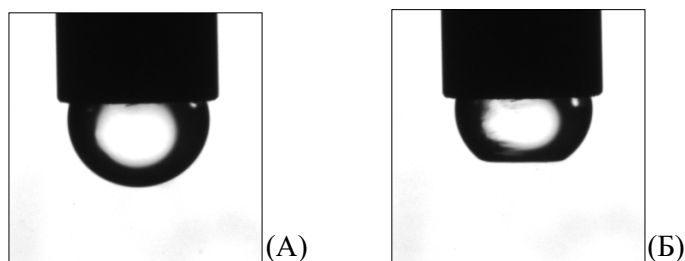
На фигура 11 са представени примери за капки с много висока междуфазова еластичност. Фигура 11А показва капка от разтвор на BSC потопена в слънчогледово масло. При опит за намаление на площта на капката, на междуфазовата граница се образуват гънки, вижте фигура 11Б. Подобни гънки са показани в литературата за QD на граница вода-въздух (Stanimirova et al., 2011), както и за полимерни частици Janus (Jiang et al., 2017) и междуфазови граници богати на асфалтен (Pauchard, Rane, & Banerjee , 2014). На фигура 11В сме представили снимка на капка от слънчогледово масло потопена в разтвор на QD сапонин. В този случай при увеличаване на обема на капката, нейният радиус не се увеличава, а вместо това шийката на капката излиза от капилярата, фигура 11Г. Капката се движи като твърдо тяло и не релаксира спонтанно, каквото е обикновено поведението на флуидните адсорбционни слоеве. Важно е да се отбележи, че този ефект се наблюдава само ако разтворът прониква между маслото и стената на капиляра. С други думи, за да може да се образува твърдата кожа, маслото и разтвора трябва да са били в контакт преди механичното смущение. Тези

експериментални резултати недвусмислено показват, че QD и BSC образуват твърди адсорбционни слоеве на граница SFO-вода.



**Фигура 11.** Капка от (А, Б) разтвор на 0.5 тегл. % BSC потопена в слънчогледово масло и (В, Г) слънчогледово масло потопена в разтвор на 0.5 тегл. % QD. (А и В) преди прилагане на деформация; (Б) при засмукване на водна фаза от капката се формират гънки на повърхността; (Г) при избутване на масло в капката, цялата капка се движи като твърдо тяло.

Както беше обяснено по-горе, СРТ методът е подходящ за изследване на системи с изразена повърхностна/междуфазова еластичност. Въпреки това, дори и при тази методика, ние наблюдаваме не-Лапласови форми, вижте фигура 12. Фигура 12А представя капка от слънчогледово масло потопена в разтвор на BSC преди деформация на свиване. При засмукване на маслената фаза в капилярата, повърхността на капката се набръчква и се наблюдава образуване на капка с форма на трапец, фигура 12Б. Подобен ефект е наблюдаван на граница масло-вода, за капки покрити с полистиренови частици (Xu, Melle, Golemanov, & Fuller, 2005). Както при QD, така и при BSC на граница SFO-вода се наблюдава втвърдяване на слоя и образуване на еластична кожа с изключително висока еластичност, която не може да бъде определена дори чрез СРТ.



**Фигура 12.** Полу-сферична капка слънчогледово масло потопена в разтвор на 1тегл. % BSC. (А) Преди прилагане на деформация; (Б) при засмукване на водна фаза от капката се формират гънки на повърхността.

За другите системи успяхме да измерим междуфазовите еластичности при деформация на разширение, използвайки СРТ, а експерименталните резултати са представени в таблица 4. Първо сравнихме експерименталните резултати, за граница въздух-вода с тези за масло-вода при концентрация на сапонин 0.5 тегл. %. Сравнението показва, че за Escin, Tea saponin и Supersap модулет на еластичност при деформация на разширение на граница масло-вода е по-нисък в сравнение със

Автореферат



стойностите за вода-въздух. Подобни ефекти са наблюдавани в случай на деформация на прехлъзване на адсорбционни слоеве на сапонини (Golemanov et al., 2014). Пониският модул на граница вода-масло и при двата типа деформации (на разширение и на прехлъзване) е свързан с проникване на маслени молекули между молекулите на сапонина. Друга индикация за проникване на маслените молекули в адсорбционния слой е по-голямата площ на молекула, измерена за Escin на граница SFO-вода и за TS на граници хексадекан-вода и SFO-вода, виж таблица 3 по-горе.

**Таблица 4.** Междофазови модули на еластичност на сапонини при деформация на разширение на граница вода-въздух и вода-масло. Период на осцилациите:  $T = 10$  s; Деформация:  $1 \pm 0.2$  %. Измерванията са проведени при концентрации на сапонин 0.5 и 1.0 тегл. %.

Сапонин	Междофазова еластичност при деформация на разширение, mN/m				
	Вода-въздух*	Хексадекан-вода		Слънчогледово масло-вода	
	0.5 тегл. %	0.5 тегл. %	1.0 тегл. %	0.5 тегл. %	1.0 тегл. %
<b>ES</b>	1100 ± 110	85 ± 15	370 ± 30	40 ± 10	40 ± 5
<b>TS</b>	480 ± 110	7 ± 6**	11 ± 0.2**	2 ± 0.1**	2 ± 0.4**
<b>Supersap</b>	300 ± 30	25 ± 3	50 ± 4	140 ± 50	156 ± 35
<b>QD</b>	260 ± 1	275 ± 30	510 ± 40	„твърда“ черупка	
<b>BSC</b>	230 ± 7	150 ± 50***	140 ± 60***	“твърда” черупка	

\* -Данни от работата на Patureva et al. (2016)

\*\* -Измерванията са проведени чрез използване на метода на осцилиращата капка (ODM)

\*\*\* -Невъзпроизводими резултати (виж текста за интерпретацията)

Площта на молекула за Escin обаче е подобна на граници вода-въздух и хексадекан-вода, докато междофазовата еластичност и при деформация на разширение и при деформация на прехлъзване е много по-ниска за граница хексадекан-вода. Това вероятно е свързано с ефекта на молекулите хексадекан върху ориентацията на молекулите Escin в адсорбционния слой. В други наши изследвания (Tsibranska et al., 2017; Tsibranska et al., 2020) проведохме класически атомистични молекуло-динамични симулации на адсорбционни слоеве от Escin на граница вода-въздух. Резултатите показаха, че комбинацията от далекодействащо привличане между хидрофобните агликони, междинно дипол-диполно взаимодействие и класически водородни връзки действащи на късо разстояние между захарните остатъци в молекулите Escin контролират виско-еластичните свойства на адсорбционните слоеве на Escin на граница въздух-вода. Когато маслените молекули проникнат между съседните молекули в адсорбционния слой, дори при една и съща адсорбция на ПАВ

присъствието им ще намали привличането между агликоните и ще намали еластичността на слоя като цяло.

В случая на TS и на двете граници хексадекан-вода и SFO-вода се наблюдава драстично намаление на повърхностния модул от  $\approx 500$  mN/m до  $\approx 11$  mN/m. Което е в съответствие с факта, че адсорбцията на TS е по-ниска на граница масло-вода в сравнение с въздух-вода. Същият ефект на маслената фаза се наблюдава и при Supersap. За разлика от TS обаче, модулът на граница SFO-вода е значително по-висок в сравнение с хексадекан-вода.

Ефектът от маслото върху адсорбционните слоеве на QD и BSC е различен в сравнение с останалите три екстракта. Модулът на еластичността на QD и BSC на граница SFO-вода е по-висок в сравнение с граница вода-въздух.

#### **4. Основни заключения.**

От проведените експерименти за охарактеризиране свойствата на адсорбционните слоеве изградени от разтвори на сапонини (Escin, Tea saponin, Quillaja saponin, Berry Saponin concentrate) на граници вода-хексадекан и вода-слънчогледово масло можем да направим следните заключения:

- (1) Увеличението на площта на молекула на TS на граница вода-хексадекан и вода-слънчогледово масло в сравнение с площта на граница вода-въздух води до значително намаление на модулите на еластичност на адсорбционните слоеве на граница вода-масло в сравнение с граница вода-въздух, поради намаленото взаимодействие на сапониновите молекули в слоя.
- (2) Наличието на маслени молекули в адсорбционните слоеве на Escin изградени на граници масло-вода също води до значително понижение на модулите на еластичност за тези слоеве, като при граница вода-слънчогледово масло това е свързано и с увеличаване на площта на молекула, докато за граница вода-хексадекан площта на молекула е същата като при граница вода-въздух, но наличието на маслените молекули намалява взаимодействията между молекулите на Escin.
- (3) Показано е, че адсорбционните слоеве на QD и BSC изградени на граница вода-слънчогледово масло са с много висока еластичност, в резултат на което се образуват не-Лапласови форми с гънки по повърхността и при определени условия капките се движат като твърдо тяло при избутване от капилярата.

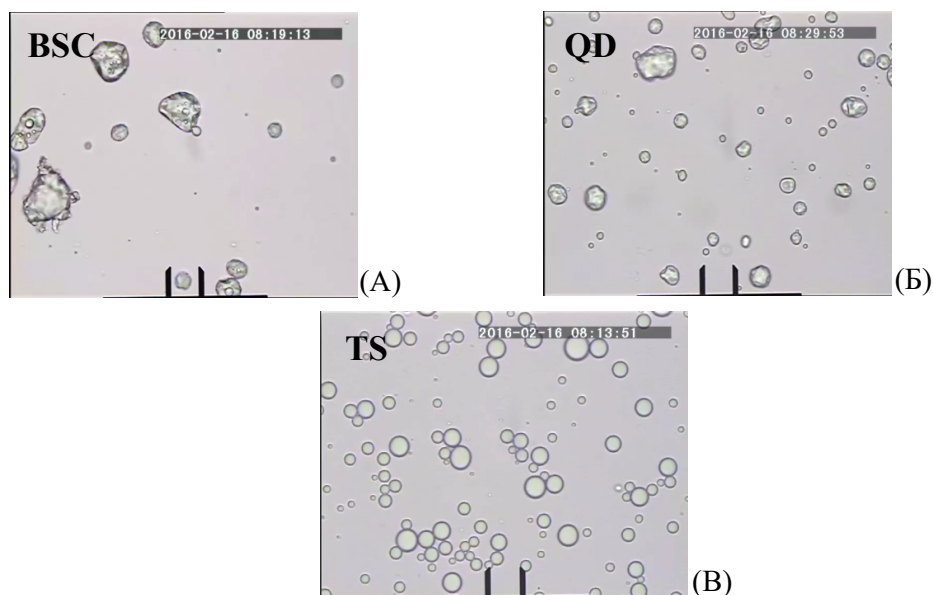
Друг съществен резултат е, че използвайки различни двойки сапонин-масло можем да променим междуфазовата еластичност между 2 и 500 mN/m, което е важно от гледна точка на една от нашите цели да установим връзката между междуфазовата еластичност и реологичните свойства на емулсиите.

## **Глава 4. Връзка между реологичните характеристики на адсорбционните слоеве и на емулсиите стабилизирани със сапонини в отсъствие на привличане между капките.**

В настоящата глава от дисертацията са представени резултатите за обменните реологични характеристики на концентрирани емулсии, стабилизирани с тритерпеноидни сапонини, чиито адсорбционни слоеве изследвахме в предходната глава. Целта на изследванията представени в настоящата глава от дисертацията е да изясним каква е връзката между междуфазовата реология на адсорбционните слоеве и характеристиките на концентрираните емулсии като форма на капките, обемна еластичност, прагово напрежение за протичане и индекс на течение при вискозно триене.

### **1. Ефект на междуфазовите свойства на граница вода-масло върху формата на капките.**

На фигура 13 са представени илюстративни снимки на емулсионни капки от слънчогледово масло, стабилизирани с QD или BSC и капки от хексадекан, стабилизирани с TS. Концентрацията на сапонин е 1 тегл. %. Пробите са получени след разреждане на емулсии с обемна част на маслото 75 % в разтвор на сапонин с концентрация 1 тегл. %. Вижда се, че и двата сапонина (QD и BSC) стабилизират капки с несферична форма, която не релаксира до сферична за повече от 30 дни. Несферичната форма на капките е свързана с изключително високата еластичност на тези адсорбционни слоеве. Такива неправилни форми на капки са наблюдавани в литературата и за други повърхностно активни вещества с висока еластичност: твърди частици (Xu, Melle, Golemanov, & Fuller, 2005), полизахариди (Erni, Fischer, Herle, Naug, & Windhab, 2008), протеини (Basheva et al., 2011). Припомняме, че и останалите изследвани сапонини, с изключение на TS, също проявяват висока еластичност на граници вода-SFO и вода-хексадекан. При тях обаче капките са сферични и не наблюдаваме отклонения във формата при същата концентрация на сапонин (1 тегл. %). Възможно е за тези системи първоначално да има отклонение от сферичната форма, но слоят да успява да релаксира във времето. Не наблюдавахме агрегация на капките в получените от нас емулсии с хексадекан и с SFO, стабилизирани с QD, BSC или ES. Следователно за тези емулсии можем ясно да изключим адхезията между капките като възможен фактор, който да повлияе на еластичността на емулсиите. В случая на TS наблюдавахме някои агрегати от капки в емулсиите с хексадекан (1 тегл.% сапонин).



**Фигура 13.** Емулсионни капки от слънчогледово масло стабилизирани с (А) BSC; (Б) QD; (В) капки от хексадекан стабилизирани с TS. Концентрация на сапонин: 1 тегл. %. Обемна част на маслото в първичните емулсии: 75 %. Размер на скалата: 20  $\mu\text{m}$ .

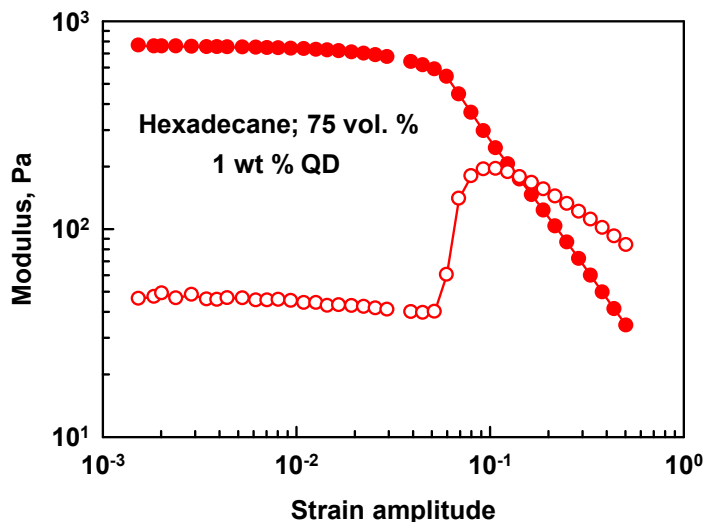
## 2. Ефект на междуфазовите свойства на граница вода-масло върху реологичните свойства на емулсии.

Започваме тази част, с обсъждане на резултатите за модула на еластичност на емулсиите, получени при осцилаторни експерименти (amplitude sweep). Фигура 14 представя илюстративни резултати за модула на еластичност,  $G'$  и вискозния модул,  $G''$  на емулсия от хексадекан, стабиизирана с QD като функция от амплитудата на деформация,  $\gamma_A$ . Вижда се, че  $G''$  не се променя значително с  $\gamma_A$  при ниски стойности на деформацията (област на платото). При по-високи стойности на  $\gamma_A$ ,  $G''$  преминава през максимум, докато  $G'$  започва да намалява. В дискусиата по-долу са разгледани стойностите на модула на еластичност в областта на платото ( $\gamma_A < 0.2\%$ ), който ще бъде обозначен като „ $G^*$ “. Еластичността на регулярни емулсии е сравнително добре изучена. В този случай като "регулярни" имаме предвид емулсии, в които няма взаимодействия на привличане между капките и повърхностната еластичност е пренебрежимо малка. Princen and Kiss (1986) и Mason, Bibette, & Weitz (1996) са предложили изрази за модула на еластичност на концентрирани емулсии:

$$\tilde{G}'_p = \frac{G'R_{32}}{\sigma} = 1.77\Phi^{1/3}(\Phi - \Phi_0); \quad \Phi_0 = 0.72 \quad (\text{Princen, полидисперсни капки}) \quad (32)$$

$$\tilde{G}'_M = \frac{G'R_{32}}{\sigma} = 1.7\Phi(\Phi - \Phi_0); \quad \Phi_0 = 0.64 \quad (\text{Mason, монодисперсни капки}) \quad (33)$$

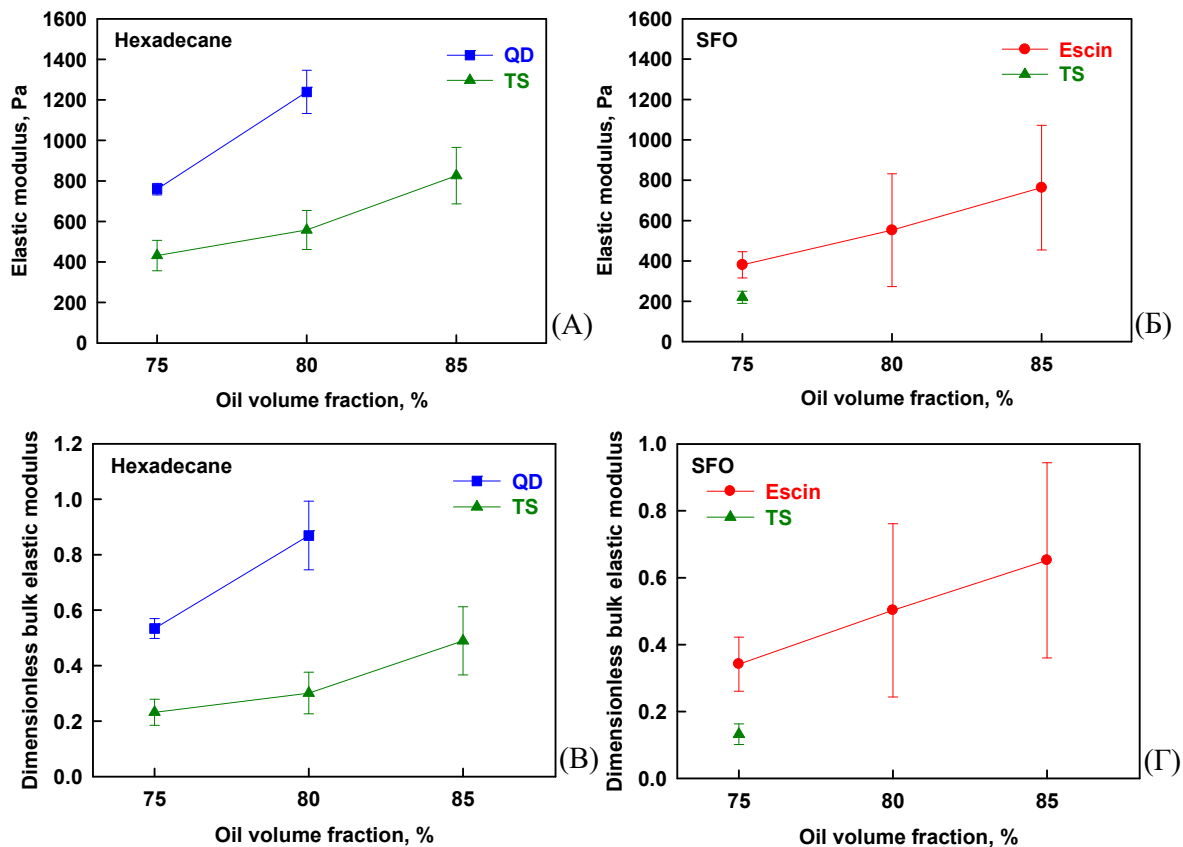
И в двата случая авторите измерват еластичността на серия от емулсии с различни  $\Phi$ ,  $\sigma$ ,  $R_{32}$  и описват резултатите с емпирични уравнения. В дискусиата по-долу използваме уравнения 32 и 33, за да установим дали измерената от нас еластичност е по-висока в сравнение с обикновените системи подчиняващи се на тези зависимости.



**Фигура 14.** Еластичен (празни символи) и вискозен (пълни символи) модул на емулсия на хексадекан, стабилизирана от Quillaja сапонин. Обемна част на маслото: 75 об. %. Честота на деформацията: 1 Hz.

Фигура 15 представя резултати за модула на еластичност на емулсии на SFO или хексадекан във вода, стабилизирани с различни сапонини при различни обемни части на маслото (75, 80, 85 об. %). Както се очаква, модулът се увеличава с увеличаване на обемната част на маслото. Също така забелязахме, че еластичността варира значително в зависимост от вида на сапонина. Поне частично този ефект може да се дължи на промяна в повърхностното напрежение и размера на капките в емулсиите стабилизирани с различни сапонини. За да отчетем тези фактори, ние обезразмерихме модула на еластичност с капилярното налягане:  $\tilde{G} = G R_{32} / \sigma$ . Резултатите за безразмерния модул на еластичността са представени на фигура 15 В, Г.

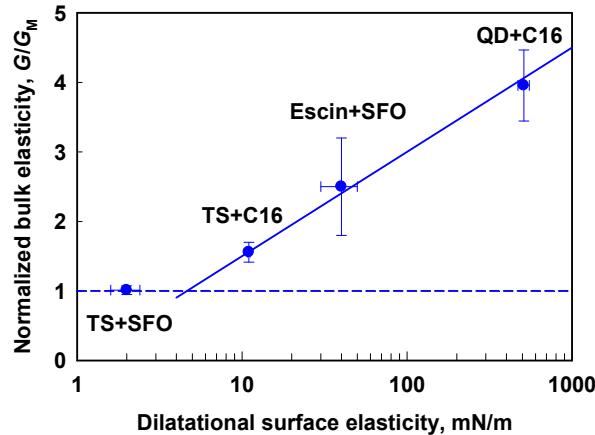
За да отчетем влиянието на обемната част на маслото върху измерените модули начертахме получените от нас експерименталните данни показани на фигура 15 като съотношение на безразмерния модул на еластичност, разделен на предсказаните стойности с уравнение (33). Получените резултати показват, че у-ние (33) отчита правилно ефекта на обемната част на маслото. Ето защо ние определихме средната стойност на нормираната еластичност от всички емулсии за дадената двойка сапонин-масло.



**Фигура 15.** (А, Б) Модул на еластичност и (В, Г) безразмерен модул на еластичност като функция на обемната част на маслото в емулсии стабилизирани с различни сапонини. Концентрация на сапонините: 1 тегл. % Изследвани сапонини: Tea saponin (зелени триъгълници); Escin (червени кръгчета); QD (сини квадрати). Маслена фаза: (А, В) хексадекан; (Б, Г) слънчогледово масло.

Нормираната еластичност като функция на междуфазовата еластичност при деформация на разширение е показана на фигура 17. Както може да се види, когато междуфазовата еластичност е под 5 mN/m, обемната еластичност на емулсиите се описва добре с ур. (33), предложено от Mason. Когато междуфазовата еластичност се увеличи до 10 mN/m, се наблюдава леко отклонение от предсказаната стойност и измерената еластичност е  $\approx 50\%$  по-висока в сравнение с теоретичната. Понататъшното увеличаване на междуфазовата еластичност до 500 mN/m води до повишаване еластичността на емулсията с до 4 пъти. Предложената корелация между нормираната обемна еластичност и междуфазовата еластичност може да се използва за определяне на стойността на обемната еластичност на емулсии като знаем междуфазовото напрежение, обемната част на маслото и междуфазовата еластичност при деформация на разширение:

$$G' = \begin{cases} 1.7 \frac{\sigma}{R_{32}} \Phi(\Phi - 0.64) & E_D < 5 \text{ mN/m} \\ 1.7 \frac{\sigma}{R_{32}} \Phi(\Phi - 0.64)(1.5 \lg E_D) & E_D > 5 \text{ mN/m} \end{cases} \quad (34)$$



**Фигура 17.** Нормиран модул на еластичност като функция на междуфазовата еластичност на сапониновите адсорбционни слоеве измерена при деформация на разширение.

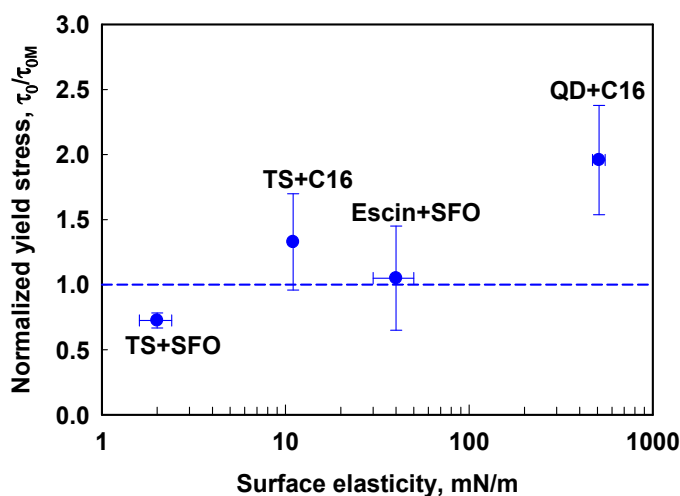
Ефектът на междуфазовата еластичност при деформация на разширение върху еластичността на емулсии може да бъде обяснена по следния начин. Когато емулсията е в равновесие и не е подложена на механично разбъркване, капките имат определена междуфазова площ,  $s_i$ . Стойността на  $s_i$  се определя най-вече от обемната част на маслото. Когато се приложи срязваща деформация, капките се деформират и в резултат на това междуфазовата площ се увеличава до дадена стойност  $s > s_i$ . Това води до увеличаване на междуфазовата енергия на капките и като цяло до увеличаване на енергията на емулсията. Макроскопски това се регистрира като обемна еластичност (Denkov, Tcholakova, Hoehler, & Cohen-Addad, 2012).

Модулът на еластичност,  $G'$  е една от характеристиките описващи еластичността на емулсиите. Друга характеристика, която е свързана с деформацията на капките преди протичане на емулсията, е праговото напрежение за протичане,  $\tau_0$ , което определихме от експериментите при стационарна срязваща деформация. Експерименталните резултати бяха описани с реологичния модел на Herschel-Bulkley, виж у-ние (146) в дисертацията. Както и при модула на еластичност, праговото напрежение за протичане се обезразмерява с капилярното налягане на капките,  $\tilde{\tau}_0 = \tau_0 R_{32} / \sigma$ . Mason, Bibette и Weitz (1996) са получили емпиричен израз за  $\tilde{\tau}_0$  на регулярни емулсии, виж у-ние (24) в дисертацията. За изследваните от нас емулсии установихме, че нормираното праговото напрежение за протичане има постоянна стойност за дадена система като функция от обемната част на маслото, което показва че у-ние (24) отчита правилно ефекта на обемната част на маслото. Ето защо и тук ние

**Автореферат**

определихме средната стойност на нормираните данни за всички емулсии от дадената двойка сапонин-масло.

Нормираното прагово напрежение за протичане като функция на междуфазовата еластичност при деформация на разширение е показано на фигура 19. Може да се види, че ефектът от междуфазовата еластичност върху праговото напрежение за протичане,  $\tau_0$  е много по-слабо изразен в сравнение с ефекта върху обемната еластичност,  $G'$ . Въпреки факта, че и  $G'$  и  $\tau_0$  характеризират реологичните свойства на емулсията преди прехлъзването на капките една спрямо друга,  $G'$  е много по-чувствителен към междуфазовата еластичност в сравнение с праговото напрежение за протичане. Това е свързано с факта, че ние определяме  $\tau_0$  като минимално напрежение необходимо за да се предизвика необратима деформация в емулсията. Тук разглеждаме така нареченото динамично прагово напрежение за протичане (Kraynik, 1990). Обозначението „динамично“ се отнася до факта, че  $\tau_0$  се определя като най-доброто напасване на резултатите за  $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ . По време на измерването  $\tau > \tau_0$  и при по-голяма част от измерванията капките се разместват една спрямо друга, което води до периодични промени в площта на капките. Това води до намаляване на междуфазовата еластичност на адсорбционните слоеве на капките, поради голямата амплитуда на деформация при тези разместванията на капките, поради което влиянието на междуфазовата еластичност е много по-слабо върху динамичното прагово напрежение на протичане на емулсиите в сравнение с влиянието върху обемната еластичност, която се измерва при много малки деформации и капките не се разместват една спрямо друга. С други думи, самият тест променя реологичните свойства на емулсията. За разлика от прагово напрежение за протичане, модулът на еластичност,  $G'$ , се измерва при много ниски деформации ( $\approx 0,05\%$ ). Механичното смущение е много по-слабо и не влияе на поведението на адсорбционния слой изграден върху повърхността на капките.



**Фигура 19.** Нормирано прагово напрежение за протичане като функция на повърхностната еластичност при деформация на разширение на граница вода-масло.



Други две важни реологични характеристики за емулсиите, подложени на срязваща деформация, са индексът на течение,  $n$  и консистенцията,  $k$ , виж уравнение (146) в дисертацията. В литературата е показано, че повърхностната еластичност при деформация на разширение оказва значително влияние върху  $n$  и  $k$  за пени подложени на срязваща деформация (Denkov, Tcholakova, Golemanov, Ananthpadmanabhan, & Lips, 2009; Mitrinova et al., 2013). Показано е, че за системи с повърхностна вискоеластичност при деформация на разширение над 50 mN/m индексът на течение намалява от  $\approx 0.5$  до  $\approx 0.2$  и безразмерният вискозен компонент на напрежението се увеличава значително при едно и също капилярно число (Mitrinova et al., 2013). За да проверим дали подобен ефект се наблюдава и при изследваните емулсии, определихме стойностите на индекса на течение за различните системи. Установихме, че за всички изследвани системи  $n \approx 0.47$ , което е много близко до теоретично предсказаната стойност (Denkov, Tcholakova, Golemanov, Hu, & Lips, 2008; Tcholakova, Denkov, Golemanov, Ananthpadmanabhan, & Lips, 2008) за системи, при които десипацията на енергия поради вискозно триене е основно във филмите, образувани между плъзгащи се капчици. Получените резултати се различават значително от резултатите, известни за пени, което най-вероятно е свързано с факта, че изследваните слоеве имат еластичен отклик, докато промяната на индекса на течение за пените е свързана с увеличаване на повърхностния вискозен модул.

### **3. Основни заключения.**

В настоящата глава изследвахме обемните реологични свойства на емулсии, стабилизирани със сапонини, имащи различна междуфазова еластичност без да има привличане между капките. Нашата основна цел беше да изясним какво е влиянието на междуфазовата еластичност върху реологичните характеристики на обемните емулсии. Основните резултати и заключения могат да бъдат обобщени по следния начин.

Увеличаването на междуфазовата еластичност при деформация на разширение оказва значително влияние върху формата на капките и реологичните свойства на емулсиите. Образоването на твърди адсорбционни слоеве на граница SFO-вода при използване на BSC и QD води до образуване на капки с несферична форма, които не релаксират повече от 30 дни. Увеличаването на междуфазовата еластичност при деформация на разширение от 10 до 500 mN/m увеличава безразмерната еластичност на емулсията повече от 4 пъти, увеличава около 2 пъти безразмерното праговото напрежение за протичане и няма ефект върху вискозното напрежение на концентрирани емулсии. Последният резултат е съществено различен от резултатите, докладвани в литературата за пените и може да се обясни с чисто еластичния отговор на изследваните сапонинови адсорбционни слоеве.

## **Глава 5. Произход на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини.**

### **1. Увод и цел на изследването.**

Екстрактът от *Yucca schidigera* е източник на стероидни сапонини и се използва в производството на напитки и хранителни продукти (Cheeke, 2000) с одобрението на агенцията за управление на храни и лекарства в САЩ (FDA - 2014). Химичният състав на екстракти от *Yucca schidigera* е широко изследван в литературата (Ralla, Salminen, Tuosto, & Weiss, 2017; Kowalczyk, Pecio, Stochmal, & Oleszek, 2011; Miyakoshi et al., 2000; Oleszek et al., 2001; Piacente, Pizza, & Oleszek, 2005) и е показано, че съдържа около 9.5% сапонини; 1.4% протеини; 22.5% захари; 1.2% минерали (Ralla, Salminen, Tuosto, & Weiss, 2017) и някои феноли (Piacente, Pizza, & Oleszek, 2005). Комбинацията от сапонини и феноли в екстрактите от *Yucca schidigera* е причината за наблюдаваните силни биологични активности, като инхибитори на растежа на различни дрожди (Miyakoshi et al., 2000); антимицробен ефекти срещу *Butyrivibrio fibrisolvens* и *S. ruminantium* (Wallace, Arthaud, & Newbold, 1994), антиоксидантен ефект (Piacente, Montoro, Oleszek, & Pizza, 2004), антитромбоцитен ефект (Olas, Wachowicz, Stochmal, & Oleszek, 2002) ); както и противовъзпалителен ефект (Marzocco et al., 2004; Piacente, Pizza, & Oleszek, 2005).

Наред с много силната биологична активност, екстрактите от *Yucca schidigera* показват и значителна повърхностна активност (Oleszek & Hamed, 2010; Golemanov, Tcholakova, Denkov, Pelan, & Stoyanov, 2012; Pagureva et al., 2016). Адсорбционните слоеве на сапонините на *Yucca schidigera* проявяват чисто вискозен реологични отклик, дори при най-ниското приложено срязващо напрежение (Golemanov, Tcholakova, Denkov, Pelan, & Stoyanov, 2012), докато адсорбционните слоеве на тритерпеноидния сапонин Quillaja се държат като вискоеластични двумерни тела при деформация на прехлъзване. Разликата в свойствата на адсорбционните слоеве на *Yucca* и Quillaja на граница вода-въздух е обяснена с различната молекулна структура на агликоните на тези сапонини - стероиден срещу тритерпеноиден (Golemanov, Tcholakova, Denkov, Pelan, & Stoyanov, 2012; Pagureva et al., 2016).

Tcholakova и сътрудници (Tcholakova et al., 2017) показват, че скоростта на Оствалдово зреене в пени стабилизирани с *Yucca schidigera* е по-голяма в сравнение с тези стабилизирани с екстракта на Quillaja, което се обяснява с по-ниската повърхностна еластичност на адсорбционните слоеве, образувани от сапонините на *Yucca schidigera*.

Емулгиращите свойства на екстрактите от *Yucca schidigera* са изследвани от Ralla et. al (Ralla, Salminen, Tuosto, & Weiss, 2017). Авторите показват, че екстрактът от *Yucca* може да се използва за приготвяне на емулсия с размер на капките от 500 nm при обемна част на маслото от 10 %. Използваното от авторите масло е смес от

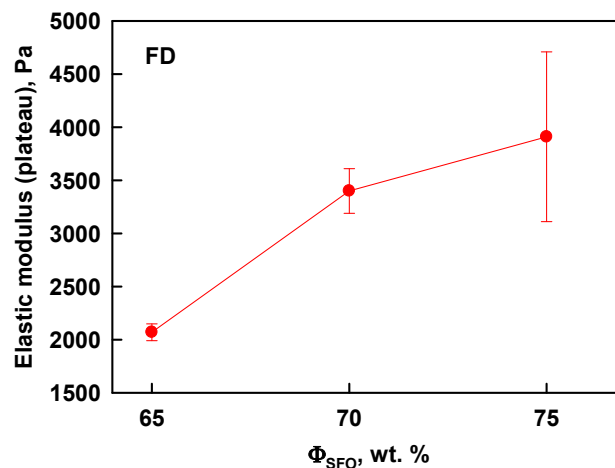
триглицериди със средна по дължина опашка (Miglyol 812N). За стабилизация на емулсиите са използвали 1 тегл. % сапонин, а за тяхното получаване са прекарвали емулсията през хомогенизатор при високо налягане (Ralla, Salminen, Tuosto, & Weiss, 2017). Получените от тях емулсии са стабилни при рН между 5 и 9 и са наблюдавали незначително увеличение на размера на капчиците при нагряване до 90 ° С (Ralla, Salminen, Tuosto, & Weiss, 2017). Получените резултати от Ralla et al. показват, че екстрактите от *Yucca* могат да се използват за стабилизиране на емулсии.

В предишната глава от дисертацията изследвахме ефекта на четири тритерпеноидни сапонина (Quillaja saponin; Escin; Berry Saponin Concentrate; Tea Saponin) върху реологичните свойства на емулсии. Установихме, че междуфазовата еластичност при деформация на разширение оказва голямо влияние върху еластичността на емулсиите, има междинен ефект върху праговото напрежение за протичане и няма ефект върху вискозното напрежение на концентрираните емулсии, виж глава 4 от дисертацията.

В настоящата глава от дисертацията сме изследвали обменните реологични характеристики на концентрирани емулсии, стабилизирани със стероидни сапонини от растението *Yucca Schidigera* Roetzl. Нашата цел беше изясняване на произхода на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини.

## **2. Реологични свойства на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини.**

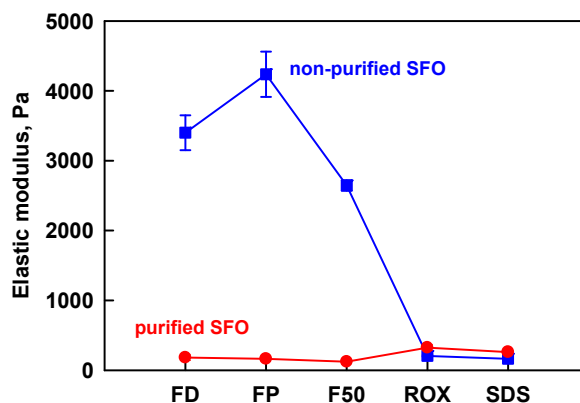
На фигура 23 са представени резултатите за модула на еластичност на емулсии (стойностите са от областта на платото на зависимостта на модула от амплитудата на деформацията), като функция на тегловната част на маслото. Измерената еластичност на емулсиите е забележително висока,  $\approx 2000$  Pa при  $\Phi_{SFO} = 65$  тегл. %, като се увеличава допълнително с увеличаването на тегловната част на маслото. За сравнение емулсиите обикновено имат еластичност  $\approx 400$  Pa, т.е. един порядък по-малка еластичност, при  $\Phi_{SFO} = 75$  об. % (виж глава 4 от настоящата дисертация). Заслужава да се отбележи, че еластичността на емулсии на хексадекан, стабилизирани с Quillaja сапонин (QD), който се характеризира с много висока междуфазова еластичност, е 800 Pa при 75 об. % масло, докато емулсиите стабилизираните с FD имат еластичност 4000 Pa при приблизително същата обемна част на маслото. Разликата е още по-голяма между емулсиите стабилизирани с FD и QD при 65 тегл. % масло, когато еластичността на конвенционалните емулсии се доближава до нула и дори QD-стабилизираните емулсии (с много висока междуфазова еластичност) имат еластичност  $<50$  Pa, докато при FD тя е  $\approx 2000$  Pa.



**Фигура 23.** Модул на еластичност (в плато региона) като функция тегловната част на маслото.

Тези резултати показват, че еластичността на емулсии стабилизирани с FD е необичайно висока в сравнение с други емулсии. Тази изключителна еластичност оказва значително влияние и върху стабилността спрямо синерезис на съответните емулсии. Обикновено времето, необходимо за изтичане на водна фаза от емулсия с  $\Phi_{SFO} = 65$  тегл. % е <1 ден, докато емулсиите, стабилизирани с FD, притежават много по-висока стабилност - не се отделя водна фаза на дъното за повече от 30 дни съхранение.

В усилията си да изясним причината за тази изключително висока еластичност на емулсиите стабилизирани с FD, приготвихме емулсии с течни сапонинови екстракти от същото растение, които не съдържат малтодекстрини. Както се вижда от фигура 24, еластичността на тези емулсии също е много висока, което доказва, че малтодекстрините, присъстващи в сухия екстракт FD, не са причина за наблюдаваната висока еластичност на емулсиите стабилизирани с екстракт FD.



**Фигура 24.** Модул на еластичност (в плато региона) на емулсии на слънчогледово масло във вода стабилизирани с различни екстракти от *Yucca Schidigera*, ROX и SDS.  $\Phi_{SFO} = 75$  тегл. %. Използвани концентрации: 1 тегл. % сапонин; 5 тегл. % ROX; 4 тегл. % SDS.

За да проверим дали измерената висока еластичност на емулсиите, приготвени с непречистено масло, е свързана с някой компонент, присъстващ в маслото, ние приготвихме същите емулсии с пречистено SFO. Тези резултати са показани на фигура 24, като ясно се вижда, че еластичността на тези емулсии е повече от 10 пъти по-ниска в сравнение с емулсиите, приготвени с непречистено слънчогледово масло. Освен това, еластичността на емулсиите, с пречистено SFO, стабилизирани с *Yucca schidigera* сапонини, е сходна с тази на емулсиите, стабилизирани с нискомолекулни повърхностно-активни вещества като ROX и SDS. Трябва да се обърне внимание на факта, че пречистването на маслото, леко увеличава еластичността на емулсиите стабилизирани с ROX и SDS, поради по-високото междуфазово напрежение.

Тези резултати показват, че много високата еластичност на емулсиите стабилизирани с FD е свързана с компоненти, които се отстраняват при пречистването на използваното SFO. Освен промените в реологичните свойства на емулсиите, наблюдавахме и значителен спад в стабилността на емулсиите, когато като маслена фаза използваме пречистено SFO. Емулсиите със 75 тегл. % непречистено SFO са стабилни (без отделяне на вода или масло) за повече от 12 месеца, докато емулсиите, приготвени с пречистено SFO, отделят слой масло в рамките на по-малко от 6 месеца след приготвянето им. С други думи, компонентът (ите) в маслената фаза, който силно влияе върху реологичните свойства на емулсиите, потиска коалесценцията между капките в тези емулсии.

### **3. Състав на пречистено и непречистено слънчогледово масло.**

За да изясним кои компоненти водят до тази значителна разлика в свойствата на емулсиите, приготвени с пречистено и непречистено SFO, проведохме GC анализ на двете маслени фази. Непречистеното SFO съдържа много по-големи количества диглицериди (DG) и фитостероли. Следователно възможните вещества, които биха могли да водят до високата еластична на емулсиите, са диглицеридите и фитостеролите, присъстващи в непречистеното масло, които липсват в пречистеното масло.

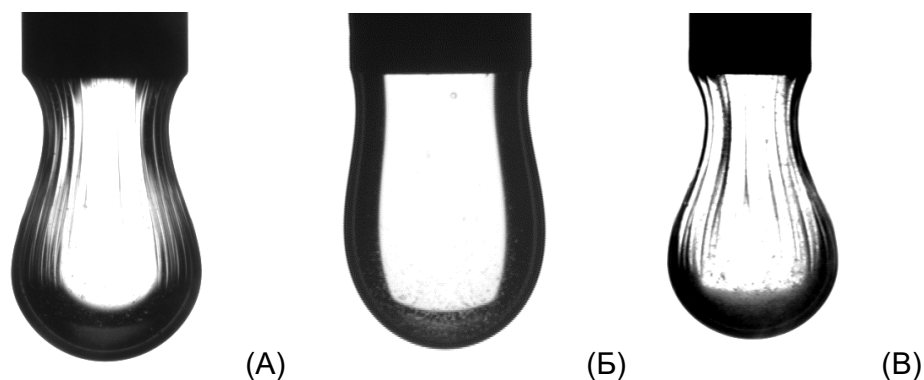
### **4. Ефект на пречистването на маслото върху свойствата на адсорбционните слоеве на *Yucca Schidigera* сапонини.**

За очакване е, че наблюдаваната разлика в еластичността на емулсиите, приготвени с пречистено и непречистено масло, е свързана с разлики в междуфазовите свойства на тези системи. За да проверим тази възможност, ние измерихме междуфазовата еластичност при деформация на разширение на адсорбционните слоеве от FD на граница с пречистено и непречистено SFO.

На фигура 26 са показани капки от разтвор на 1 тегл. % на FD, потопени в слънчогледово масло. При използване на непречистено SFO, наблюдавахме образуването на гънки на междуфазовата граница масло-вода, при свиване на

повърхността на капката. Тези гънки са ясно доказателство за втвърдяване на адсорбционния слой, което е свързано с изключително висока междуфазова еластичност, виж фигура 26А. За разлика от това, когато използвахме пречистено SFO, установихме че имаме флуиден адсорбционен слой и не се забелязват гънки на повърхността. В този случай междуфазовата еластичност е много ниска, приблизително 1 mN/m.

При добавяне на DG към пречистено SFO, установихме, че измерените повърхностни еластичности са много сходни с тези за пречистено SFO. Този резултат показва, че диглицеридите, присъстващи в непречистеното масло, не взаимодействат с Yucca сапонините, и не водят до висока междуфазова еластичност. За разлика от това, при добавянето на фитостероли с концентрация от 0.15 тегл. % към пречистено SFO, наблюдавахме образуването на еластична кожа, както в случая с непречистено масло. От тези експерименти установихме, че образуването на еластична кожа на повърхността на капките при контакт с непречистено SFO е свързано с много силно специфично взаимодействие между Yucca сапонините и фитостеролите, присъстващи в непречистеното масло.

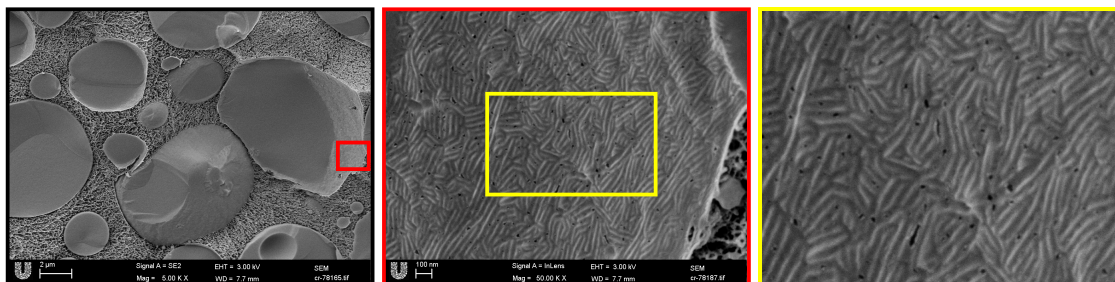


**Фигура 26.** Капка от разтвор на 1 тегл. % FD потопена в: (А) непречистено SFO; (Б) пречистено SFO; (В) пречистено SFO+0.15 тегл. % Phytosterols.

За да проверим дали по повърхността на маслените капки в истински емулсии се образува подобна еластична кожа, използвахме криогенна сканираща електронна микроскопия, за анализиране на повърхността на капки, от емулсия приготвена с непречистено масло и стабилизирана от FD. Фигура 27 показва три изображения с различни увеличения, от които се вижда, че върху повърхността на маслените капки се образуват повърхностни нано-структури, които най-вероятно са в следствие на специфично подреждане на молекулите сапонин и фитостерол в смесени адсорбционни слоеве.

Интересното е, че подобни нано-структури бяха теоретично предсказани от нас чрез компютърно моделиране на молекулната структура на адсорбционни слоеве от Escin, за който се знае, че притежава много висока повърхностна еластичност (Tsibranska, Ivanova, Tcholakova, & Denkov, 2020). В последното изследване

установихме, че в адсорбционните слоеве на граница вода-въздух, молекулите Escin се самоподреждат и образуват структурирани домени и повърхностни нано-гънки. Това структуриране и свързаната с него висока еластичност на адсорбционните слоеве на Escin беше обяснена с комбинирания ефект на няколко силни взаимодействия, включително късдействащи Н-връзки, междинно дипол-диполно привличане и далекодействащо Ван-дер-Ваалсово взаимодействие на привличане.



**Фигура 27.** Снимки от криогенна сканираща електронна микроскопия на емулсия на слънчогледово масло във вода ( $\Phi_{SFO} = 65$  тегл. %) стабилизирани с 1тегл. % FD.

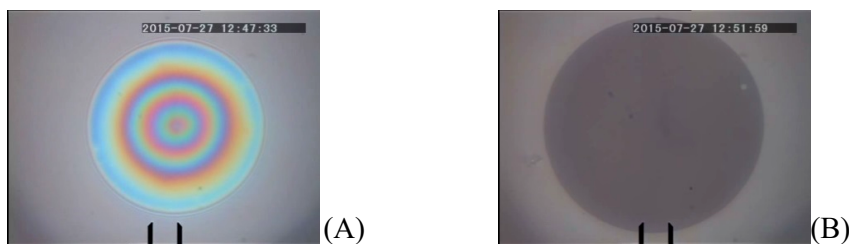
## 5. Произход на екстремно високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини.

От описаните досега експериментални резултати можем да заключим, че високата еластичност на емулсии стабилизирани с *Yucca Schidigera* сапонини, приготвени с непречистено масло, е свързана с наличието на фитостероли в маслената фаза, които взаимодействат със сапонините от водната фаза и образуват еластична кожа на повърхността на капките. Както беше показано в предишната глава на дисертацията, високата междуфазова еластичност (сама по себе си) може да увеличи еластичността на емулсиите до 4 пъти в сравнение с еластичността на емулсиите с флуидни адсорбционни слоеве, виж глава 4. От друга страна в настоящото изследване установихме, че еластичността на емулсиите се увеличава с  $\approx 20$  пъти след смяна на пречистеното с непречистено слънчогледово масло. Следователно, трябва да има някакъв допълнителен ефект, който да обясни наблюдаваната свръх висока еластичност на тези емулсии. За да разкрием произхода на това допълнително повишаване на обемната еластичност, извършихме микроскопски наблюдения на капчиците от емулсии, приготвени с непречистено и пречистено масло.

От изображенията установихме, че често се наблюдават капки с неправилна форма в емулсиите, приготвени с непречистено SFO, което е свързано с образуването на кожа на повърхността на капките, поради взаимодействие между молекулите на *Yucca Schidigera* сапонините и фитостеролите от непречистеното SFO. При емулсиите с пречистено масло, капките са сферични, тъй като адсорбционните слоеве са флуидни. Второто много важно наблюдение за тези емулсии е, че маслените капки са силно флокулирали. Флокулацията е много изразена не само за емулсиите, приготвени с непречистено SFO, но и за емулсиите, приготвени с пречистено SFO. За сравнение,

такава флокулация не се наблюдава за капки от хексадекан, стабилизирани с QD, за които високата междуфазова еластичност при деформация на разширение води до около 4 пъти увеличаване на еластичността на емулсията, в сравнение с конвенционалните емулсии с ниска междуфазова еластичност. Всички тези резултати водят до заключението, че изключително високата еластичност на емулсиите стабилизирани с Yucca Schidigera сапонини е резултат от комбинираното действие на образуването на кожа върху повърхността на капките и силно привличане между тях.

За да потвърдим хипотезата, че силното привличане между повърхностите на капките води до наблюдаваната флокулация в емулсиите стабилизирани с Yucca Schidigera сапонини, проведохме моделни експерименти с емулсионни филми.



**Фигура 29.** Снимки на емулсионни филми стабилизирани с FD. (А) Веднага след образуване на филма – дебел димпъл в центъра на филма и (Б) 4.5 минути след образуване на филма – много тънък равновесен Нютонов черен филм.

На фигура 29 са представени микроскопски изображения на тънки емулсионни филми, стабилизирани с FD наблюдавани в отразена бяла светлина. От тези изображения можем да определим равновесната дебелина на емулсионните филми, която е  $\approx 5$  nm, което съответства на много тънки Нютонови черни филми (NBF). Вижда се че равновесните емулсионни филми имат хомогенна дебелина и не съдържат задържани агрегати (например полимерни молекули). В периферията на емулсионните филми не се виждат Нютонови пръстени, което е доказателство за голям контактен ъгъл. Както малката дебелина на филмите, така и големият контактен ъгъл са директни доказателства за много силно привличане (адхезия) между повърхностите, което е в съответствие с агрегацията на капките, наблюдавана чрез оптична микроскопия (Kralchevsky, Danov, & Denkov, 2008). Най-вероятно взаимодействията, които водят до това силно привличане и залепване на капките една за друга са деплиционни, а не чрез образуване на полимерни мостове, тъй като последните водят до получаване на филми с неравномерна дебелина (Dimitrova & Leal-Calderon 2004). Последното заключение е потвърдено и с допълнителни експерименти за изтичане на водната фаза от разредени емулсии, които са описани в пълния текст на дисертацията.

## **6. Значимост на факторите влияещи върху еластичността на емулсии.**

От литературата е добре известно, че еластичността на концентрираните емулсии и пени се определя от различни фактори, а именно обемна част на дисперсната фаза,  $\Phi$ , междуфазово напрежение,  $\sigma$  и среден радиус обем-повърхност,  $R_{32}$ , на



флуидните частици - капки или мехурчета (Princen, 2001; Denkov, Tholakova, Hoehler, & Cohen-Addad, 2012; Mason et al., 1997). Влиянието на тези фактори е сравнително добре изучено и описано с теоретични изрази, при които са разделени ефектът на средното капилярно налягане  $\sigma/R_{32}$  и ефектът на обемната част на дисперсната фаза,  $\Phi$ . Princen и Mason (Princen, 2001; Mason et al., 1997), предлагат емпирични уравнения, за описание на зависимостта на безразмерния модул на еластичност,  $G'R_{32}/\sigma$  (обезразмерен със средното капилярно налягане,  $\sigma/R_{32}$ ) като функция на  $\Phi$ .

Като референтна стойност на безразмерния модул на еластичност сме използвали получените стойности при използване на израза предложен от Mason (Mason et al., 1997) – виж у-е (33) в дисертацията.

**Таблица 5.** Безразмерен модул на еластичност,  $G'R_{32}/\sigma$  на емулсии: регулярни (с ниска междуфазова еластичност и слаба адхезия между капка); с ниска междуфазова еластичност и силно привличане между капките; с висока междуфазова еластичност и слабо взаимодействие между капките; и с висока междуфазова еластичност и силна адхезия между капките.

Тип система	Емулгатор	Маслена фаза	$\Phi_v, \%$	Безразмерен модул на еластичност	Литература
Предсказани стойности от уравнението Mason, у-е (33)	-	-	75	0.15	Mason et al. 1996
	-	-	80	0.22	
Регулярни емулсии (I)	SDS	Слънчогледово масло	75	0.17	Настоящата дисертация
	SDS	Хекасдекан		0.10	
	Tea saponin	Слънчогледово масло		0.14	
Силно привличане между капките (II)	ROX	Слънчогледово масло	0.22		
	Tea saponin	Хекасдекан	0.23		
Висока междуфазова еластичност (III)	QD	Хекасдекан	75	0.53	
	Escin	Слънчогледово масло		0.34	
Висока междуфазова еластичност + Силно привличане между капките (IV)	$\beta$ -lactoglobulin	Хекасдекан	75	$\approx 0.14 \div 0.20$	Dimitrova, & Leal-Calderon 2004
	Lysozyme	Хекасдекан	$\approx 0.30 \div 0.40$		
	Bovine serum albumin	Хекасдекан	$\approx 0.66$		
	Sodium caseinate	Соево масло		$\approx 6$	Bressy et al. 2003
	FD	Слънчогледово масло	76.5	9.6	Настоящата дисертация

Емулсиите разделихме в четири групи: (I) регулярни емулсии с ниска междуфазова еластичност и слаба адхезия между капките; (II) с ниска междуфазова еластичност и силно привличане между капките, (III) с висока междуфазова еластичност и слабо взаимодействие между капките и (IV) с висока междуфазова еластичност и силна адхезия между капките. Получените резултати за различните типове емулсии са сравнени в таблица 5.

Анализът на резултатите представени в таблица 5, показва, че както междуфазовата еластичност, така и привличането между капките увеличават еластичността на емулсиите до няколко пъти, сами по себе си. Забележително е, че емулсиите, в които се комбинират и двата фактора, се наблюдава синергизъм между тях. В тези случаи обемната еластичност е много по-висока и би могла да надвиши теоретично предсказаната стойност с два порядъка, както е в случая на емулсии стабилизирани с FD, за които безразмерната еластичност е 9.6, докато за регулярните емулсии с ниска междуфазова еластичност без взаимодействие между капките е 0.15.

## **7. Основни заключения.**

Измерената изключително висока еластичност на емулсии от непречистено SFO стабилизирани с екстракт от *Yucca Schidigera*, се дължи на силни взаимодействия между фитостеролите, присъстващи в непречистеното масло, и сапонините в екстракта. Тези взаимодействия водят до образуването на еластичен смесен адсорбционен слой върху повърхността на маслените капки. Този еластичен слой, комбиниран със силно привличане между съседните емулсионни капки, води до изключително висока обемна еластичност на емулсиите, поради синергия между двата ефекта. Адхезията между капките е в следствие на деплиционно взаимодействие, породено от някой от компонентите, полимери или агрегати от повърхностно-активното вещество, присъстващи в растителния екстракт.

Интересно е, че след пречистване на SFO, което отстранява фитостеролите, адхезията между капките остава все още много силна, докато междуфазовата еластичност става много ниска и в резултат на това еластичността на емулсията намалява с  $> 50$  пъти.

Сравнението на експерименталните резултати от настоящото изследване с резултатите от предишни проучвания показва, че във всички системи, в които се комбинират, както високата междуфазова еластичност, така и привличане между капките, еластичността на съответните емулсии е много по-висока в сравнение с системи, в които присъства само един от тези два ефекта. Следователно наблюдаваният синергичен ефект между високата междуфазова еластичност и адхезията между капките е доста общ и може да се използва като универсален подход за производство на емулсии и пени с висока еластичност.

## **Основни приноси в дисертацията**

1. Установено е, че за емулсии, в които капките не се привличат помежду си, еластичността на адсорбционните слоеве има различен ефект върху реологичните характеристики на емулсиите. Нарастването на междуфазовата еластичност води до значително нарастване на еластичността на емулсиите, оказва междинен ефект върху праговото им напрежение за протичане и не влияе върху вискозното им напрежение измерено при деформация на прехлъзване. Предложена е количествена връзка между еластичността на адсорбционните слоеве и еластичността на обемните емулсии.
2. Показано е, че изключително високата еластичност на емулсиите стабилизирани със стероидни сапонини извлечени от растението *Yucca Schidigera* се дължи на комбинацията на висока междуфазова еластичност и деплиционно взаимодействие между капките в обема. Установено е, че високата междуфазова еластичност се обуславя от взаимодействието на сапонините с фитостеролите, идващи от непречистеното масло, което води до получаване на наноструктури на повърхността на капките.
3. Анализирано е относителното влияние на междуфазовата еластичност и привличането между капките и е показано, че най-голямо влияние върху еластичността на емулсиите се наблюдава при системите с висока междуфазова еластичност и деплиционно привличане между капките.
4. Установено е, че екстремно високата междуфазова еластичност за адсорбционните слоеве получени от сапониновите екстракти *Quillaja Dry* и *Berry Saponin Concentrate* на граница вода-слънчогледово масло води до образуването на капки с нерегулярна форма в обемните емулсии, които не релаксират повече от 30 дни.

### Списък на публикациите по дисертацията:

1. Tsibranska, S., Tcholakova, S., Golemanov, K., Denkov, N., Pelan, E., Stoyanov, S., Role of interfacial elasticity for the rheological properties of saponin-stabilized emulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, *564*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.108> (ИФ = 6.361)
2. Tsibranska, S., Tcholakova, S., Golemanov, K., Denkov, N., Arnaudov, L., Pelan, E., Stoyanov, S., Origin of the extremely high elasticity of bulk emulsions, stabilized by Yucca Schidigera saponins. *Food Chem.*, **2020**, *316*, 126365. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126365> (ИФ = 5.399)

### Материали по дисертацията са докладвани на:

**Соня Цибранска**, Невена Пагурева, Константин Големанов, Славка Чолакова, Николай Денков, “Влияние на хидрофобната фаза върху свойствата на сапонинови адсорбционни слоеве”, XV Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2016, София, България – устен доклад

**Соня Цибранска**, Славка Чолакова, Константин Големанов, Николай Денков, Еди Пилан, Симеон Стоянов “Реология на емулсии стабилизирани с Yucca schidigera сапоници”, XVI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2017, София, България – устен доклад

**Славка Чолакова**, Константин Големанов, **Соня Цибранска**, Николай Денков “Shear and dilatational viscoelasticity of saponin adsorption layers”, Annual European Rheology Conference, Април 2018, Соренто, Италия – устен доклад

**Соня Цибранска**, Константин Големанов, Славка Чолакова, Николай Денков, Симеон Стоянов, Еди Пилан “Role of interfacial elasticity for the rheological properties of emulsions, stabilized by saponins”, 32nd conference of the European Colloid and Interface Society, Септември 2018, Любляна, Словения – постер

**Соня Цибранска**, Константин Големанов, Славка Чолакова, Николай Денков, Симеон Стоянов, Еди Пилан “Role of interfacial elasticity for the bulk properties of emulsions, stabilized by saponins”, Chemistry Today for Tomorrow, Февруари 2019, София, България – устен доклад

**Соня Цибранска**, Славка Чолакова, Константин Големанов, Николай Денков “Екстремно висока еластичност на емулсии стабилизирани със сапоници”, XVIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2019, София, България – устен доклад

**Соня Цибранска**, Константин Големанов, Славка Чолакова, Николай Денков, Симеон Стоянов, Еди Пилан “Role of interfacial elasticity for the bulk properties of emulsions, stabilized with saponins”, 17th European Student Colloid Conference, Юни 2019, Варна, България – постер

**Соня Цибранска**, Славка Чолакова, Константин Големанов, Николай Денков, Еди Пилан, Симеон Стоянов, “Extremely high elasticity of emulsions, stabilized by Yucca schidigera saponins”, 2nd Food chemistry conference, Септември 2019, Севиля, Испания – постер