

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

Невена Борисова Пагурева

**Адсорбционни и пеностабилизиращи
свойства на сапонинови разтвори**

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

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

София, 2021

Дисертационният труд съдържа 108 страници, 40 фигури и илюстрации, 37 уравнения и 9 Таблици. Цитирани са 99 литературни източника.

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

Съдържание

Глава 1. Увод.	1
Глава 2. Материали и експериментални методи	5
Глава 3. Свойства на сапониновите адсорбционни слоеве	9
3.1 Характеристики на равновесните сапонинови адсорбционни слоеве	9
3.2. Повърхностни реологични свойства, определени по метода осцилиращата сферична капка чрез измерване на налягането.	13
3.3. Повърхностни реологични свойства, определени от експериментите в Лангмюирова вана	14
3.4. Сравнение на резултатите, получени с различните експериментални методи.	17
3.5. Основни експериментални резултати и заключения	17
Глава 4. Оствалдово зреене в пени, стабилизирани със сапонини	19
4.1. Моделни експерименти с единично мехурче	19
4.2. Теоретичен модел за отчитане на газовия поток през областта на менискуса	20
4.3. Връзка между пропускливостта на газа през пенния филм и реологичните свойства на адсорбционните слоеве	24
4.4. Основни експериментални резултати и заключения	27
Глава 5. Реологично поведение на пени, стабилизирани със сапонини.	28
5.1. Реологично поведение на пените при стационарна деформация на прехлъзване.	29
5.2. Реологични свойства на пените, определени в динамични осцилаторни експерименти.	30
5.3 Основни резултати и заключения	36
Основни приноси в дисертацията	38

Глава 1. Увод.

Сапонините са биоорганични съединения, които имат стероиден или тритерпеноиден агликон който е свързан с един или повече захарни остатъка [1]. Различни видове сапонини са намерени в повече от 1700 растения [2]. Сапонините се срещат и в хранителни продукти от растителен произход, като соя, фъстъци, боб, спанак, аспержи, кестени, чесън, домати, лук, чай и др. [2]. Сапонините не се усвояват от организма, но могат да променят усвояването на хидрофобни вещества като холестерол, витамин D и др. [3,4,5]. Сапонините проявяват и редица биологични ефекти [2,6-8]: потискат нарастването на гъбичните култури, проявяват бактерициден ефект, могат да потискат размножаването на раковите клетки [9-12], имат анти-оксидантно и противо-възпалително действия [13].

Свойствата на сапониновите адсорбционни слоеве са интензивно изследвани в литературата през последните 10 години [15-26]. В работата на Stanimirova et al. [15] е изследвано поведението на три различни сапонинови екстракта от *Quillaja saponaria* (QS). Изчислена е площта на молекула в адсорбционния слой ($\approx 1 \text{ nm}^2$) [15]. Показано е, че агликонът е разположен успоредно на повърхността вода/въздух, а хидрофилните захарни остатъка са потопени във водната фаза. В същото изследване [15] е показано, че адсорбционните слоеве на Supersap имат висока повърхностна еластичност при деформация на разширение ($280 \pm 30 \text{ mN/m}$), сравнително ниска еластичност при деформация на прехлъзване ($26 \pm 15 \text{ mN/m}$) и пренебрежим повърхностен вискозитет.

В работата на Golemanov et al. [16] е охарактеризирано поведението на адсорбционните слоеве на *Quillaja* и *Yucca* сапонини, подложени на деформация на прехлъзване. Показано е, че адсорбционните слоеве от *Quillaja* имат висока еластичност и нисък повърхностен вискозитет. За разлика от тях слоевете, получени от разтворите на *Yucca* сапонините нямат практически никаква еластичност и вискозитет при деформация на прехлъзване [16]. Намалението на еластичността на слоя при високите напрежения е обяснена с разрушаването на „твърда“ структура на слоя [16].

В работата на Böttcher & Drusch [21] е изследвано поведението на 5 тритерпеноидни и 1 стероиден сапонин. В това изследване са определени площите на молекула, като е използвана изотерма на Фрумкин. Изследвана е и пенливостта на сапониновите екстракти, като е показано, че сапониновите екстракти, които могат да понижат повърхностното напрежение до стойности около 37-42 mN/m стабилизират пените [21].

Взаимодействията между сапонините в екстракта на *Quillaja* (QS) и бета-лактоглобулина (BLG) са изследвани в работата на Böttcher et al. [22] като е показано, че добавянето на BLG към QS намалява еластичността на слоевете при деформация на разширение, но не влияе съществено върху свойствата на пените.

В работата на Tsibranska et al. [23] са проведени молекулно динамични симулации за охарактеризиране на взаимодействието на есцинови молекули на граница вода-въздух. Неутралните молекули се самоорганизируют и образуват кълстери от молекули, като процесът е обяснен с далекоедействащо привличане между адсорбираните молекули. В следващо изследване проведено от Tsibranska et al. [24] отново с молекулна динамика е показано, че при високи повърхностни покрития между есциновите молекули в адсорбционния слой има взаимодействия, които водят до нагъване на междуфазовата повърхност вместо до десорбция на молекулите от нея.

В работата на Penfold et al. [25] с метода на неутронно разсейване е охарактеризирана адсорбцията на граница вода-въздух за три от изследваните от нас сапонина – TS, QS и Escin. Показано е, че адсорбцията за есцин е $\approx 2.4 \pm 0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, за TS е $\approx 2.1 \pm 0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, докато за QS е $\approx 1.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, което съответства на площ на молекула от 0.87 nm^2 за QS, което е много по-близко до стойността определена в работата на Stanimirova et al. [15] отколкото в работата на Wojciechowski [18].

Роля на адсорбционните слоеве за Оствалдово зреене в пени.

Процесът на пренос на газ от единично мехурче към обемна въздушна фаза е изследван широко в литературата [27-32].

Има няколко подхода да се намали скоростта на Оствалдово зреене в пени: (1) Да се използва газ, който е с по-ниска разтворимост в непрекъснатата среда, при което константата на Хенри намалява и общата пропускливост също намалява [33]; (2) Да се модифицират обемните реологични свойства на непрекъснатата среда, като се увеличи вискозитетът, при което се намалява дифузионният коефициент на газовите молекули [34,35]; (3) Да се използват твърди частици, които образуват твърда обвивка около повърхността на мехурчето и водят до изчезване на разликата в химичните потенциали в малките и големите мехурчета, поради достигане на нулево междуфазово напрежение [36-39]; (4) Да се образуват мехурчета от газови смеси, които съдържат неразтворим компонент във водната среда компонент [40,41]; (5) Да се използват подходящи ПАВ, протеини или смеси от ПАВ, които образуват адсорбционни слоеве с ниска пропускливост спрямо газовите молекули и/или висока повърхностна еластичност [33,42,43].

В литературата са предложени две концептуално различни обяснения за намалението на скоростта на Оствалдово зреене като едното обяснение се позовава на намалената движеща сила на процеса на Оствалдово зреене при нарастване на повърхностната еластичност [36,38,39], докато второто обяснение е свързано с образуването на кондензиран адсорбционен слой, през който газовите молекули трудно преминават [42].

Роля на адсорбционните слоеве за реологичното поведение на пени

Връзката между материалните свойства на пените и тяхното реологично поведение е широко изследвана в литературата [44-59]. Доказано е, че еластичността на концентрираните пени и емулсии се определя от фактори като обемната част; среден размер на мехурчетата, R_{32} ; повърхностно напрежение, σ .

В литературата има данни за изследвания посветени на теоретичното и експериментално определяне на вискозното напрежение в концентрирани пени и емулсии [49-52]. Разгледани са два основни механизма на триене:

- 1) Дисипация на енергия във филмите, които се образуват при разминаване на мехурчетата в движещата се пяна
- 2) Дисипация на енергия посредством триене в адсорбционните слоеве от повърхностно-активни вещества (ПАВ), покриващи повърхността на мехурчетата.

Вискозното напрежение е по-голямо в случай на пени с висок повърхностен модул. Това е обяснено с допълнителното (повърхностно) разсейване на енергия в тези системи [49]. Има два допълнителни фактора, чието влияние върху вискозното напрежение не е достатъчно изследвано в литературата – привличането (залепването) между мехурчетата и повърхностната еластичност на мехурчетата в пяната. От литературата е известно, че тези два фактора влияят върху реологичното поведение на концентрираните емулсии. В работата на Dimitrova et al. са изследвани реологичните свойства на емулсии, стабилизирани с различни протеини [60,61]. В тези изследвания е показано, че по-високите стойности на общата еластичност на емулсиите са в добра корелация с високата им повърхностна еластичност. Наблюдавана е и особено висока еластичност за някои Пикерингови емулсии [62,63], което е обяснено с високата еластичност на адсорбционните слоеве от тези частици.

В работата на Tsibranska et al. [64] е показано, че за емулсии стабилизирани със сапонини увеличаването на междуфазовата еластичност води до нарастване на безразмерната еластичност на емулсиите и на праговото им напрежение за протичане, докато междуфазовата еластичност не оказва влияние върху вискозното напрежение за емулсии подложени на срязваща деформация.

В следваща работа на Tsibranska et al. [65] е показано, че най-голямо е влиянието върху еластичността на емулсиите, когато се използват сапонини с висока междуфазова еластичност и привличане на капките, породено от действието на диплеционни сили на взаимодействие.

От друга страна в работата на Politova et al. [53] е показано, че добавянето на катионни полимери към системи осигуряващи висок повърхностен модул влияе много силно върху праговото напрежение на пените, но не и на вискозното триене в тях.

В настоящата дисертация проведохме експерименти с пени стабилизирани със сапонини, за да определим доколко високата повърхностна еластичност влияе върху еластичността на пените, праговото напрежение за протичане и вискозното триене.

Цели и структура на дисертацията

Основните цели на изследванията включени в настоящата дисертация са: (1) Да се охарактеризират реологичните характеристики на сапонинови адсорбционни слоеве при деформация на разширение и да се сравнят с данните известни от литературата при деформация на прехлъзване; (2) Получените реологични характеристики за изследваните адсорбционни слоеве да се използват, за да се види доколко процесите на пренос на газ от единично мехурче към обемна въздушна фаза и на пренос на газ от малките към големите мехурчета в обемна пяна са свързани с реологичните характеристики на адсорбционните слоеве и доколко са свързани със затруднения пренос на газ през адсорбционните слоеве; (3) Да се изследва влиянието на повърхностната еластичност върху еластичността на пените, праговото напрежение за протичане и вискозното триене в тях.

За да постигнем целите построихме адсорбционни изотерми за граница вода-въздух, които напаснахме с моделните адсорбционни изотерми на Фолмер и ван дер Ваалс, пресметнахме стойностите на Гипсовите еластичности за изследваните адсорбционни слоеве, които сравнихме с резултатите за повърхностната еластичност при деформация на разширение. Получените резултати от тези изследвания са описани в Глава 3 на дисертацията.

В Глава 4 са представени резултатите от изследванията, в които определихме скоростта на намаление на единични мехурчета, поставени под голяма междуфазова повърхност. Получените резултати обработихме с нов теоретичен модел, отчитащ приноса на пренос на молекули не само през областта на филма, но и през областта на менискуса. Определихме и скоростта на Оствалдово зреење в пени, стабилизирани със сапонини, изчислихме общата пропускливост на газа в пените, която сравнихме със стойностите определени в експериментите с единично мехурче.

В Глава 5 от дисертацията изследвахме поведението на пени стабилизирани с различни ниско-молекулни ПАВ – както с нисък повърхностен модул, така и с такива, за които е известно, че образуват кондензиран адсорбционен слой с висок вискозен модул. Добавихме катионен полимер, за да предизвикаме залепване между повърхностите на мехурчетата. Получените пени охарактеризирахме при различни типове реологични експерименти.

Използваните сапонинови екстракти както и експерименталните методи и процедури за тяхното охарактеризиране са описани в Глава 2 от дисертацията.

Основните научни приноси от дисертационния труд са сумирани в края на дисертацията.

Глава 2. Материали и експериментални методи.

2.1. Използвани материали. За провеждане на изследванията използвахме 11 сапонинови екстракта, като 8 от тях съдържат тритерпеноидни сапонини (Horse chestnut extract, Escin, Tea Saponin, Berry Saponin Concentrate, Sapindin, Quillaja Saponaria, Ginsenosides, Ayurvedic Saponin Concentrate), а 3 съдържат стероидни сапонини (Tribulus terrestris extract (D+E), Foamation Dry 50, Fenusterols). Основната част от експериментите направихме с разтвори от 0.5 тегл.% сапонин и 10 mM NaCl.

За провеждане на изследванията, представени в Глава 5 от дисертацията използвахме и синтетични повърхностно-активни вещества като: анионното натриев лаурил-оксиетилен сулфат, SLES; цвтерйонното кокоамидопропил бетаин, CAPB; миристинова киселина, MAc; палмитинова киселина, PAc. От тези повърхностно-активни вещества приготвихме следните концентрати:

- (1) Смес от SLES и CAPB, BS. В тегловното отношение на SLES:CAPB = 2:1.
- (2) Смес от SLES+CAPB+MAc, обозначена като BS+MAc.
- (3) Смес от SLES+CAPB+PAc, обозначена като BS+PAc.

Също така приготвихме два типа концентрати, съдържащи катионен полимер: гуар (хидроксипропил) тримониумхлорид, с търговско наименование: Jaguar C13S (продукт на Rhodia).

- (1) SLES+CAPB+Jaguar. Означение в текста BS+Jag.
- (2) SLES+CAPB+MAc+Jaguar. Означение в текста BS+MAc+Jag.

Разтворите, които използвахме за експериментите получихме след 20кратно разреждане на концентратите с дейонизирана вода.

2.2. Експериментални методи

Измерване на повърхностното напрежение - Равновесното повърхностно напрежение на разтворите, σ_e , измерихме по метода на пластинка на Вилхелми [70,71]. Измерванията проведохме на апарат K100 (Kruss GmbH, Hamburg, Germany), използвайки платинена пластинка. Експериментите проведохме при постоянна температура от 20 °C.

Експериментални техники за охарактеризиране на повърхностните реологични свойства при бързи осцилаторни експерименти.

Осцилираща сферична капка - Измерванията проведохме с апарат DSA 100 (Kruss GmbH, Germany). Този метод ни позволява да определим повърхностното напрежение σ , от капилярното налягане, P_C , измерено посредством датчик за налягане, и определения радиус на капката от оптичните наблюдения R [68-71].

Стойностите на E' и E'' получихме, използвайки процедурата, описана в работата на Alexandrov et al. [70]. Всички експерименти проведохме при постоянна честота на осцилациите (0.1 Hz) и постоянна температура (20 °C).

Измервания в Лангмюрова вана - Реологичните свойства на адсорбционните слоеве изследвахме и в Лангмюирова вана (модел 302LL/D1. Nima Technology Ltd., U.K.). Площта на слоя променяхме с помощта на две успоредни бариери, които могат да се движат с предварително зададена линейна скорост или да стоят неподвижно. Повърхностното напрежение измервахме с помощта на пластинка на Вилхелми, направена от хроматографска хартия, която е закачена към чувствителна везна. Адсорбционният слой подложихме на триъгълни осцилации на площта. За изследването на виско-еластичните сапонинови слоеве използвахме подхода, описан в работата на Gurkov et al. [73]. От отреза на линейната зависимост (τ/α като функция на $\dot{\alpha}/\alpha$) определяме еластичните модули K и μ (еластичността на разширение и еластичността на прехлъзване, съответно), докато от наклона – вискозните модули ζ_s и η_s (вискозитетът на разширение и вискозитетът на прехлъзване). При всички експерименти амплитудата на деформацията е 5 %, а честотата – 0.1 Hz.

Реологични свойства на сапонинови адсорбционни слоеве, подложени на бавна деформация на площта - С помощта на Лангмюирова вана успяхме да изследваме реологичните свойства на сапониновите адсорбционни слоеве при много бавно свиване или разширение на повърхността при много голяма амплитуда на деформация, като по този начин имитирахме динамиката на адсорбционните слоеве върху повърхността на бавно свиващите се или разширяващи се мехурчета. Слоевете деформирахме за ≈ 1500 секунди с минималната възможна скорост на деформация 0.0001 s^{-1} до деформация $\approx 70\%$.

Реологични свойства на сапонинови адсорбционни слоеве, след бърза деформация на площта и последваща релаксация - За експериментите използвахме Лангмюирова вана, като адсорбционните слоеве деформирахме за кратко време ≈ 8 секунди с определена скорост на деформация (0.0164 s^{-1}) до деформация $\approx 12\%$. След което следяхме релаксацията на повърхностното напрежение в продължение на 300 сек.

Експериментални процедури за получаване на пени и определяне на обемната част на въздуха в тях.

С помощта на спринцовка с обем 20 ml и игла от неръждаема стомана с вътрешен диаметър 2.5 mm (Hamilton, Cat. no. 7730-05) образувахме пяна с определена

обемна част на мехурчетата. Образувахме пяна с мехурчета с радиус около 250 μm и с обемна част на въздуха $\Phi \approx 90 \pm 1\%$. Получената пяна използвахме за определяне на скоростта на Оствалдово зреене в нея или за измерване на реологичните ѝ характеристики. За определяне на обемната част, Φ , на получените пени измервахме теглото на пяна с известен обем (20 мл), поставена в спринцовка.

2.7. Оствалдово зреене в пени и теоретичен подход за определяне на пропускливостта на адсорбционните слоеве.

За определяне на размерите на мехурчетата в получените пени използвахме методика, разработена от Garrett 1993 [75]. Пяната поставяхме в петри и покривахме с оптична призма, с помощта на термостатираща клетка поддържахме температурата 20 $^{\circ}\text{C}$. За осъществяване на наблюдението и запис на образите използвахме видеокамера, която фокусирахме в определена област от пробата в контакт със стъклената призма, като записвахме снимки на мехурчетата за период от 1 час.

От експерименталните данни за промяната в размера на мехурчетата в обемните пени определихме пропускливостта на газа, използвайки теоретичния модел, разработен в работата на Tcholakova et al. [42]. Съгласно модела, промяната на размера на мехурчетата в обемна пяна с висока обемна част може да се представи посредством израза:

$$\frac{dR_i}{dt} = -F(\Phi) \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{21}} \right) \quad (2.5)$$

Където $F(\Phi)$ е функция само на обемната част на въздуха и материалните характеристики на пяната и не зависи от размера на мехурчетата и времето [42]. Уравнение 2.5 показва, че във всеки един момент, мехурчетата с размер по-голям от R_{21} ще нарастват, докато тези, с размер по-малък от R_{21} ще намаляват размера си, в резултат на процеса на Оствалдово зреене.

За определяне на пропускливостта от експериментите с обемни пени използвахме числената процедура описана в работата на Tcholakova et al. [42].

2.8. Промяна на размера на единично мехурче под повърхност вода-въздух

Единично мехурче с начален радиус от около 200 μm поставяхме под повърхността на сапонинов разтвор в петри, предварително поставено в термостатираща клетка. Експериментите провеждахме при постоянна температура от 20 $^{\circ}\text{C}$. Радиусът на мехурчето измервахме в преминала светлина на оптичен микроскоп (AxioPlan, Zeiss, Germany). В отразена светлина наблюдавахме пенния филм, образуван между мехурчето и повърхността на разтвора. Промяната на радиуса на мехурчето и пенния филм записвахме за период от няколко часа. Кинетиката на този процес може да се анализира, за да се определи пропускливостта на единично мехурче, K_{bubble} .

Общата пропускливост се определя от пропускливостта на адсорбционния слой и от пропускливостта на течната прослойка, и е дефинирана в работата на Princen & Mason [27]:

$$K = \frac{DH}{h + 2D/k_{ML}} \quad (2.7)$$

Където h е дебелината на пенния филм (по-точно дебелината на водната прослойка в пенния филм), k_{ML} е пропускливостта на индивидуалния адсорбционен слой на всяка от повърхностите на филма, D е дифузионният коефициент на газа във водната среда, H е константата на Хенри, която е свързана с разтворимостта на газа в съответната водна среда.

Методи и процедури за охарактеризиране на реологичните свойства на пени. Пените бяха приготвяни чрез спринцовка и реологичните им свойства бяха определяни посредством ротационен реометър Gemini (Malvern Instruments, UK), в геометрия паралелни пластини с радиус 20 мм, и разстояние между тях 3 мм, при температура 20 °C. При охарактеризиране на реологичните свойства на пените бяха проведени два типа експерименти:

Триене вътре в пяната - При триенето вътре в пяна залепяхме шкурка P100 (с големина на зърната $\approx 150 \mu\text{m}$) на двете пластини на реометъра. За този експеримент променяхме скоростта на деформация в логаритмичен мащаб от 0.02 s^{-1} до 200 s^{-1} , при което следяхме общото напрежение $\tau = \tau(\dot{\gamma})$. Получените резултати за зависимостта на тоталното напрежение от скоростта на деформация за пени при стационарни условия бяха описани много добре от модела на Хършел–Бълкли.

В режим на осцилации експериментите проведохме в два различни режима:

Осцилации при постоянна честота: Амплитудата на деформацията, γ_A , променяхме логаритмично от 0.1 to 100 % при постоянна честота (1 Hz). Измервахме еластичния, G' , и вискозния, G'' модул на обемната пяна като функция на деформацията.

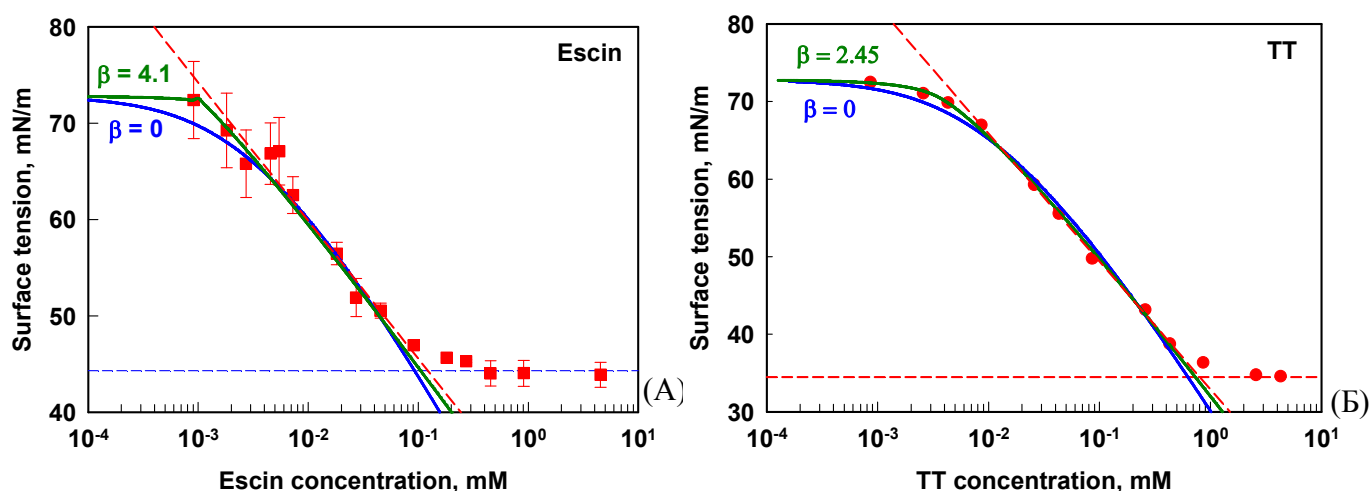
Осцилации при постоянна деформация: Честотата, ν , променяхме логаритмично от 0.05 до 10 Hz при постоянна деформация ($\approx 1 \%$). Измервахме еластичния, G' , и вискозния, G'' модул на обемната пяна като функция на честотата.

Глава 3. Свойства на сапониновите адсорбционни слоеве

В тази част от главата са представени резултатите, получени след измерването на равновесното повърхностно напрежение като функция на концентрацията на сапонин, както и специфичните характеристики на адсорбционния слой след интерпретацията с подходящи адсорбционни изотерми (секция 3.2.1). В секция 3.2.2 са представени резултатите от измерванията с метода на сферична осцилираща капка по налягане. В секция 3.2.3 са описани данните от експериментите, проведени в Лангмюирова вана, а в секция 3.2.4 е представено сравнението на еластичностите, определени чрез различните експериментални методи и теоретично изчислените Гибсови еластичности, определени от моделните адсорбционни изотерми.

3.1. Характеристики на равновесните сапонинови адсорбционни слоеве

От най-доброто напасване на експерименталните данни за повърхностното напрежение като функция на времето определихме стойностите на равновесното повърхностно напрежение, които използвахме за построяване на адсорбционните изотерми за изследваните сапонинови екстракта. На **Фигура 3.2** са показани адсорбционните изотерми за ESC и ТТ.



Фигура 3.2. Изотерми на равновесното повърхностно напрежение, измерени с пластинка на Вилхелми при 20°C, за (А) Escin; (Б) Tribul terrestris. Линиите преди ККМ отговарят на най-доброто напасване на експерименталните данни с адсорбционните изотерми на Гибс (прекъсната червена линия), Фолмер (непрекъсната синя линия) и Ван дер Ваалс (зелена линия).

За да определим параметрите от изотермите на повърхностното напрежение, напаснахме експерименталните данни под критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ) с няколко адсорбционни изотерми - на Гибс, на Фолмер и на Ван дер Ваалс. Вижда се, че основната разлика в описанието на експерименталните

данни от изотермите на Фолмер и Ван дер Ваалс е при много ниски концентрации на сапонин, където описанието е по-добро с изотермата на Ван дер Ваалс, която има още един параметър за напасване. Резултатите за характеристиките на сапониновите адсорбционни слоеве, определени от най-доброто напасване на експерименталните данни от моделните адсорбционни изотерми са представени в **Таблица 3.2**.

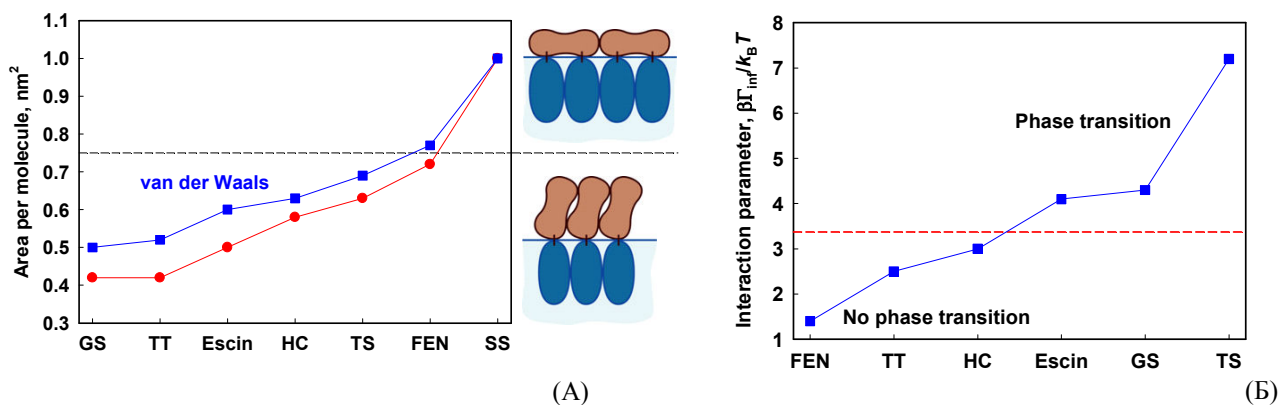
Получените резултати за площта на молекула в адсорбционния слой при концентрации около ККМ и параметъра на привличане за различните изследвани сапонини са представени на **Фигура 3.3**. Определените стойности за площта на молекула в плътен адсорбционен слой, която за изотермите на Фолмер и ван дер Ваалс имат смисъл на геометричното сечение на молекулата, варират между 0.32 nm^2 (за GS и TT) до 0.98 nm^2 за Supersap. За повечето от останалите сапонинови слоеве стойността варира от 0.4 до 0.6 nm^2 . Тази площ е по-малка от площта на тритерпеноидовия агликон, ако тя е в конфигурация успоредна на повърхността. За такава конфигурация от молекулно моделиране е определено, че площта е $\approx 0.75 \text{ nm}^2$, което означава че за разлика от адсорбционните слоеве на Supersap, при които молекулите са в конфигурация, в която агликонът е успореден на повърхността, за адсорбционните слоеве на ES, TS и GS агликонът трябва да е разположен приблизително перпендикулярно на повърхността – виж **Фигура 3.3А** за схематично представяне на двата типа адсорбционни слоеве. За слоевете на TT и FEN не можем да направим такъв анализ, тъй като нямаме данни от компютърното моделиране на стероидния агликон.

Определените стойности за енергията на адсорбция по уравнението на Фолмер варират в диапазона от 12 до $18 k_B T$ (виж **Таблица 3.2**), като най-висока е стойността за Supersap $\approx 18 k_B T$, докато за другите сапонини е между 12 и $14 k_B T$. Тази сравнително висока енергия на адсорбция за Supersap, в сравнение с останалите сапонини, може би е свързана с енергия за трансфер на допълнителна хидрофобна опашка (налична само за този сапонин) от обкръжението на водата във въздуха, докато за другите сапонини изглежда, че енергията на адсорбция е една и съща и най-вероятно се дължи на трансфера на агликона от водата във въздуха.

Таблица 3.2. Стойности за критичната концентрация на мицелообразуване, ККМ, максималната адсорбция, Γ_{∞} , минималната площ на молекула при максимална адсорбция, A_{∞} , адсорбционната константа, K_d , адсорбцията при ККМ, Γ_{CMC} , енергията на адсорбция, $\Delta\mu/k_B T$ и параметъра на взаимодействие, определен от адсорбционната изотерма на ван дер Ваалс, β и коефициентът на регресия, R^2 .

Сапонин	M_w , g/mol	Гибс	Без взаимодействие, $\beta = 0$, Фолмер							С взаимодействие, $\beta \neq 0$, ван дер Ваалс							
		Γ_{CMC} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	ККМ, mM	Γ_{∞} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	A_{∞} , nm^2	Γ_{CMC} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	K_d , m^3/mol	$\Delta\mu/k_B T$	R^2	ККМ, mM	Γ_{∞} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	A_{∞} , nm^2	K_d , m^3/mol	Γ_{CMC} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	$\Delta\mu/k_B T$	$\beta\Gamma_{\infty}/k_B T$	R^2
Escin	1101	2.9 ± 0.2	0.11	4.5	0.37	3.3	370	13.1	0.892	0.11	3.1	0.53	50	2.7	10.7	4.1	0.909
НС	1101	2.2 ± 0.2	1.38	3.4	0.48	2.8	210	12.5	0.988	1.38	2.4	0.61	51	2.3	10.8	3.0	0.995
TS	1259	1.9 ± 0.2	0.20	3.1	0.53	2.6	2740	14.7	0.896	0.20	2.6	0.64	13	2.4	9.4	7.2	0.916
GS	1067	3.2 ± 0.1	0.19	5.1	0.32	3.9	490	13.7	0.979	0.19	3.7	0.45	53	3.3	11.2	4.3	0.994
Supersap*	1650	1.5 ± 0.02	0.1	1.8	0.92	1.6	7×10^4	17.6	0.999								
ТТ	1150	2.8 ± 0.1	0.93	5.0	0.33	3.9	130	12.2	0.992	0.93	3.8	0.44	48	3.2	11.1	2.45	0.998

*- данните са взети от работата на Stanimirova et al. [15]



Фигура 3.3 (А) Площ за една молекула в адсорбционния слой образуван от разтвор на сапонин с концентрация равна на ККМ определена от най-доброто напасване на експерименталните данни с изотермата на Фолмер (червените символи) и ван дер Ваалс (сините символи) и (Б) Параметър на привличане между адсорбираните молекули в слоя, определен от най-доброто напасване на данните с изотермата на ван дер Ваалс.

От обработката на експерименталните данни с уравнението на ван дер Ваалс стойностите за енергията на адсорбция на сапонините намаляват от 12-14 $k_B T$ до около 10-13 $k_B T$. Най-голямо е намалението за слоевете на TS, където се наблюдава двукратно намаление на енергията за адсорбция. Намалението на енергията на адсорбция се компенсира от наличието на енергия на привличане между адсорбираните молекули, която е толкова голяма, че води до фазов преход на повърхността. Взаимодействието между сапониновите молекули, определено от изотермата на ван дер Ваалс, е показано на **Фигура 3.3Б**. Вижда се, че безразмерният параметърът на привличане е по-голям от 3.375 за Escin, TS и GS, което предполага наличие на фазов преход в адсорбционния слой. Този фазов преход е най-вероятно в следствие на привличане между хидрофобните агликонови групи във въздушната фаза и образуването на водородни връзки между хидрофилните захарни остатъци във водната фаза.

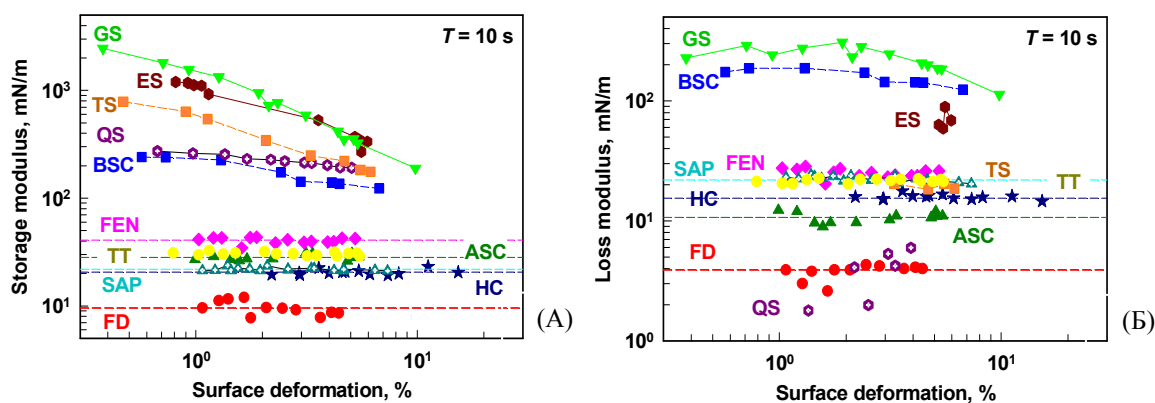
За част от сапониновите разтвори не успяхме да определим параметрите на адсорбционните слоеве, тъй като експерименталните криви за σ от $\ln C_s$ имат намаляващ наклон, което съгласно изотермата на Гибс би означавало, че имаме намаление на адсорбцията с увеличаване на концентрацията на сапонин в разтвора.

Най-вероятното обяснение за намаляващия наклон с нарастване на концентрацията е образуването на предмицеларни агрегати в разтворите, при концентрации по-ниски от ККМ. Поради тази причина, за тези сапонини не можем да представим характеристики на адсорбционните слоеве.

От тази серия от експерименти може да заключим, че адсорбционните слоеве от Escin (ES), Ginsenosides (GS) и Tea saponins (TS) са в кондензирано състояние в следствие на силното привличане между молекулите в адсорбционния слой, което е улеснено от перпендикулярната ориентация на тези молекули на границата въздух-вода.

3.2 Повърхностни реологични свойства, определени по метода осцилиращата сферична капка чрез измерване на налягането.

На **Фигура 3.5** са представени еластичните и вискозните модули за изследваните сапонинови адсорбционни слоеве като функция на повърхностната деформация измерени по метода осцилираща сферична капка чрез измерване на налягането при честота на осцилациите от 0.1 Hz.



Фигура 3.5. Повърхностни модули на сапонинови адсорбционни слоеве като функция на деформацията, получени с метода на осцилираща сферична капка с измерване на налягането: (А) Еластични модули; (Б) Вискозни модули.

Сапониновите адсорбционни слоеве на ES, TS и GS имат изключително високи модули при деформация на разширение стигащи до $2500 mN/m$, което е в следствие на силните взаимодействия на привличане между молекулите в адсорбционния слой. Кондензираните адсорбционни слоеве образувани от ES, TS и GS се характеризират не само с високи еластичности при деформация на разширение, но и с много високи модули при деформация на прехлъзване (до $1100 mN/m$), както е показано в изследването на Golemanov et al. [17]. Свойствата на тези слоеве зависят много силно от приложената деформация. Увеличаването на повърхностната деформация води до значително намаление на еластичния модул за тези слоеве, което означава, че те проявяват не-линейно реологично поведение. Най-вероятното обяснение за тази много силна зависимост на модула на еластичност от приложената деформация е свързана с взаимодействията на привличане между молекулите в адсорбционния слой. При нарастване на деформацията се разрушава структурата на слоя, което води до понижаване на модула, поради разкъсването на водородните връзки, които се образуват между съседните молекули.

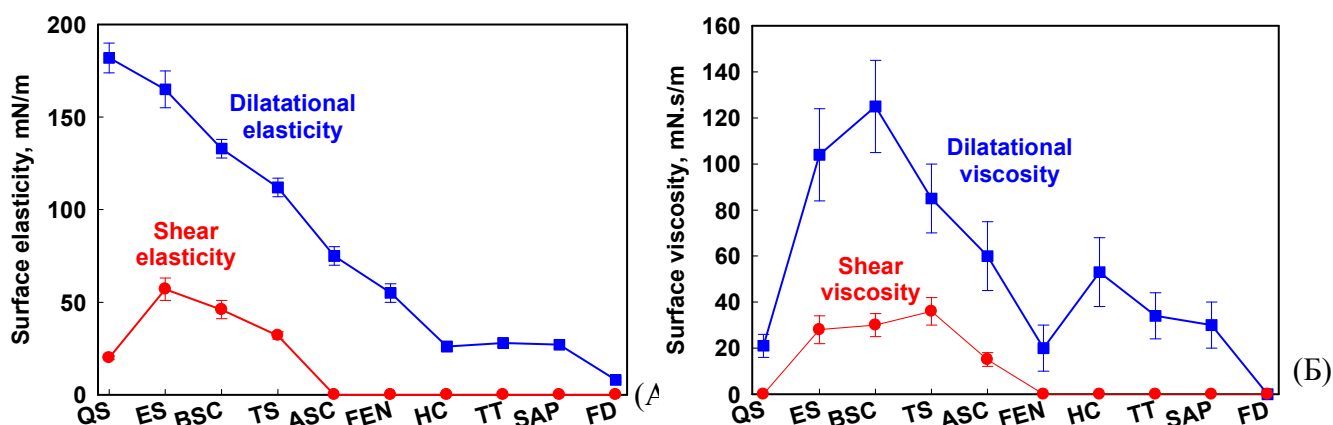
Адсорбционните слоеве, образувани от екстракта на *Q. saponaria* (QS), се държат подобно на адсорбционните слоеве на Supersap, в който екстрактът на QS е обогатен на сапоници. Безразмерният параметър на взаимодействие на молекулите в адсорбционните слоеве на QS и Supersap е по-нисък от критичния за образуване на кондензиран адсорбционен слой, в резултат на което измерените модули на еластичност са с междинни стойности от $\approx 260 mN/m$ и слабо зависят от приложената

деформация. Грубите екстракти от тритерпеноидните сапонини (НС, SAP и ASC) и стероидните сапонини (ТТ, FD и FEN) образуват адсорбционни слоеве с линейно реологично поведение и повърхностен еластичен модул при деформация на разширение под 50 mN/m. За всички изследвани сапонини модула на съхранение – E' (еластичният модул) е много по-висок от модула на загуби E'' (вискозният модул) с изключение на SAP, при който тези два модула са равни.

3.3 Повърхностни реологични свойства, определени от експериментите в Лангмюирова вана

Бързи триъгълни осцилации в Лангмюирова вана

От най-доброто напасване на експерименталните данни определихме четирите реологични параметъра – повърхностните еластичности и вискозитети при разширение и при прехлъзване. От **Фигура 3.8** се вижда, че адсорбционните слоеве, получени от различните сапонинови екстракти имат много различни характеристики.



Фигура 3.8. Повърхностните реологични свойства на сапонинови разтвори, определени чрез бързи триъгълни осцилации на площта в Лангмюирова вана при постоянна деформация (5 %) и постоянна честота на деформация (0.1 Hz): (А) Повърхностни еластичности; (Б) Повърхностни вискозитети.

Кондензираните адсорбционни слоеве от TS и Escin проявяват виско-еластично поведение с много високи повърхностни еластичности и вискозитети както при деформация на разширение, така и при деформация на прехлъзване. За тези слоеве еластичностите и вискозитетите на разширение са ≈ 3 пъти по-високи от вискозитетите и еластичностите при прехлъзване. Слойовете от QS, които не са кондензирани имат добре изразено еластично поведение с много висока еластичност при разширение и ниска еластичност при прехлъзване, нисък вискозитет при разширение и нулев вискозитет при прехлъзване. Адсорбционните слоеве на стероидните сапонини (ТТ, FEN и FD), както и тези от грубите екстракти на тритерпеноидните сапонини (НС, ASC,

SAP) имат нулеви вискозитети при разширение и прехлъзване и много ниски еластичности и при двата типа деформации.

Сравнението на експерименталните резултати за НС и Есцин показват, че наличието на други вещества в непречистения екстракт на НС много силно повлиява свойствата на адсорбционните слоеве на Есцин. С други думи, онечистванията са способни да изместят (отчасти) есциновите молекули от повърхността на слоя или поне да не им позволят да се опаковат добре, така че да образуват виско-еластичен слой.

Експериментални резултати, получени от експериментите при бърза деформация на слоя и последваща релаксация при фиксирана деформация.

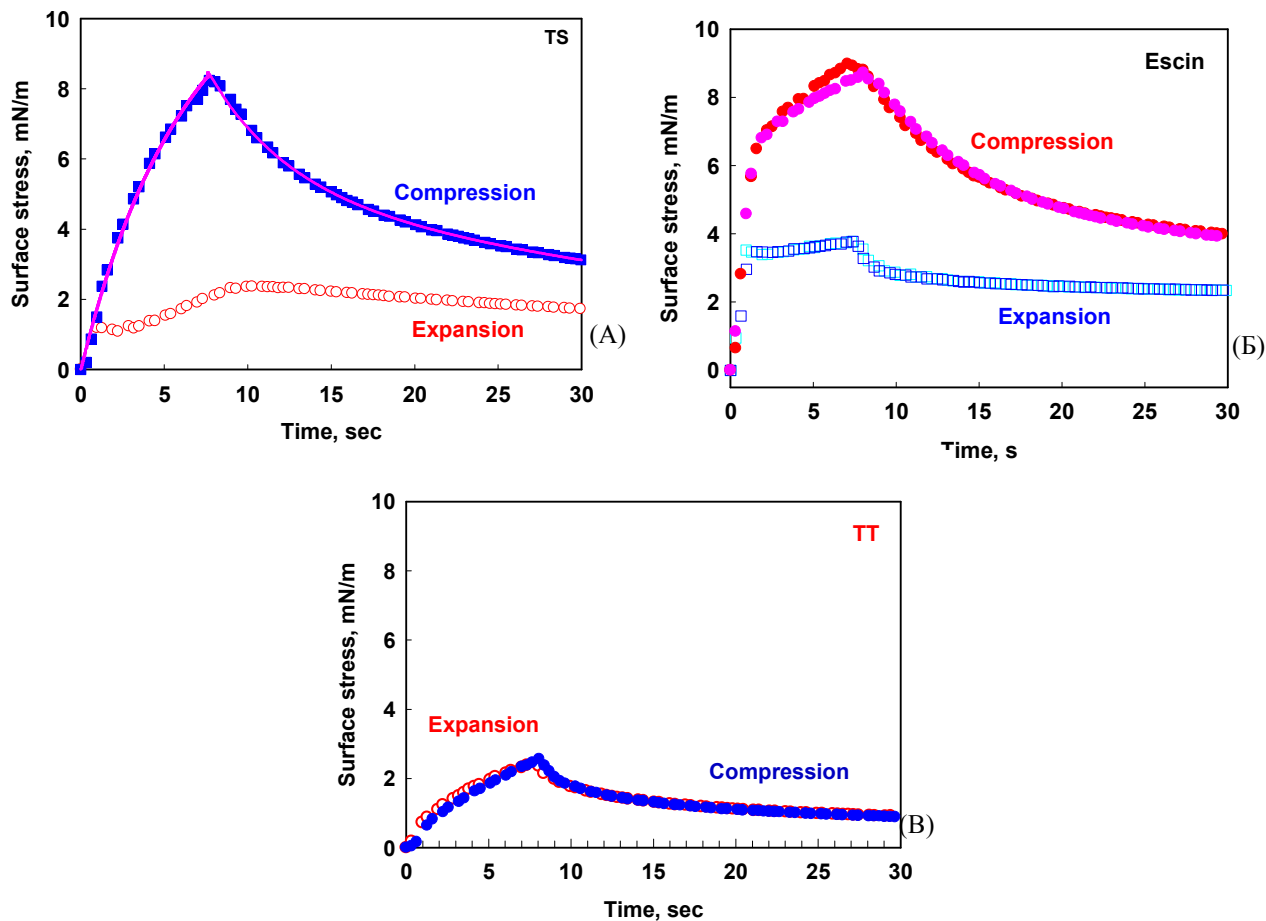
При този тип експеримент имаме два етапа – в първия етап за сравнително кратко време от около 7 сек деформираме слоя, като увеличаваме или намаляваме неговата площ, докато през втория етап бариерите са фиксирани и определяме как се изменя повърхностният стрес като функция на времето. В тези експерименти поведението на изследваните сапонинови адсорбционни слоеве има един от трите типа поведение, показано на **Фигура 3.9**, а именно:

(1) Слоевете, при които имаме съществена разлика между стреса при компресия и разширение, като и при свиване, така и при разширение имаме нарастване на стреса с нарастване на деформацията. Към тази група спадат адсорбционните слоеве на QS, TS, GS – виж **Фигура 3.9А**;

(2) Слоевете, при които имаме съществена разлика в стреса при компресия и разширение, но след дадена деформация стресът остава постоянен с по-нататъшното увеличаване на деформацията при разширение. Към тази група спадат слоевете на Escin и BSC - виж **Фигура 3.9Б**;

(3) Слоевете, при които кривите за компресия и разширение съвпадат. Към тази група спадат слоевете на TT, ACS, TT, FEN и НС - виж **Фигура 3.9В**.

Трябва да отбележим, че при адсорбционните слоеве от първите две групи стресът, до който се достига след разширение на повърхността, е много по-нисък от стреса, до който се достига след компресия. Фактът, че стресът след определена деформация на повърхността остава постоянен, въпреки продължаващото разширение, най-вероятно е свързан с възможността за доставяне на молекули от повърхностните агрегати към новообразуваната повърхност. С други думи, константният стрес след малка деформация най-вероятно е свързан с повърхностна дифузия, а не с обемна дифузия при слоевете от втората група.



Фигура 3.9. Големината на повърхностния стрес като функция на времето по време на свиване (сини символи) или разширение (червени символи) на адсорбционния слой и последващата релаксация на слоя. (А) TS; (Б) Escin; (В) ТТ.

Нарастването на стреса с увеличаване на деформацията при компресия за сапонините от първите две групи, най-вероятно се дължи на преаранжиране на молекулите в адсорбционния слой и силно затруднената десорбция на молекулите от слоя в разтвора.

Разликата в стреса при компресия и разширение на слоя за първите две групи, може да се дължи на образуването на водородни връзки между захарните опашки на две съседни молекули – именно тези връзки благоприятстват образуването на виско-еластична структура на повърхността. За да може една сапонинова молекула да се десорбира от повърхността обратно в разтвора се налага късане на водородните връзки със съседните молекули. Именно това обяснява значително по-големия повърхностен стрес на тези сапонинови слоеве при свиване, в сравнение със стреса, получен при разширение на повърхността при една и съща деформация.

За сапонините в третата група, такава виско-еластична структура не се наблюдава или е много слабо изразена. Това е причината да няма разлика между повърхностния стрес при разширение и този при свиване за сапонините в тази група.

3.4 Сравнение на резултатите, получени с различните експериментални методи.

В Таблица 3.3 са представени резултатите за еластичността на разширение, измерена по двата различни метода – с Лангмюрова вана и с метода на осцилиращата сферична капка. Наблюдаваме много добро съгласие на еластичностите, получени по двата метода, с изключение на два от сапонините – ES и TS. Както вече споменахме, именно тези два сапонина проявяват изключителна чувствителност от деформацията. Тези разлики могат да се дължат на различната геометрия на слоевете, които се изследват в двата метода. Резултатите, получени с осцилираща капка са по-достоверни, понеже капката е подложена на чиста деформация на разширение, докато при Ланмюровата вана имаме принос и на деформация на прехлъзване, който не е ясно доколко коректно е отчетен.

Таблица 3.3. Еластичности на разширение за различните сапонинови слоеве измерени посредством два различни метода при деформация на площта 5 % и честота на деформацията 0.1 Hz.

Сапонин	Еластичност на разширение, 5% деформация		Еластичност при прехлъзване, 5% деформация	
	ЛВ	МПН	ЛВ	ДВР
ES	165 ± 10	390 ± 10	57 ± 6	100 ± 25
QS	180 ± 10	180 ± 10	20 ± 1	44 ± 5
TS	115 ± 5	200 ± 10	32 ± 2	59 ± 5
BSC	133 ± 5	130 ± 5	46 ± 5	52 ± 5
ASC	75 ± 5	55 ± 5	0	0
FEN	55 ± 5	40 ± 5	0	0
TT	28 ± 2	28 ± 2	0	0
SAP	27 ± 2	24 ± 2	0	0
HC	26 ± 2	21 ± 2	0	0
FD	8 ± 1	10 ± 2	0	0

*Данни взети от литературен източник [17]. Експериментите са проведени при честота на деформацията 1 Hz.

3.5 Основни експериментални резултати и заключения

Проведени са системни експерименти с цел да се определят основните характеристики на сапонинови адсорбционни слоеве в термини на площ на молекула, енергия на адсорбция, енергия на взаимодействие между адсорбираните молекули, еластичности и вискозитети при деформации на разширение и прехлъзване. Изследвани са 11 различни сапонинови екстракта, с различен тип на агликона (тритерпеноиден или стероиден) и различен брой захарни вериги (от 1 до 3). Основните резултати от направените изследвания могат да се обобщят по следния начин:

- Експериментално определените стойности за σ от $\ln C_s$ за сапонинови разтвори на TS, Escin, GS, TT и FEN могат да се опишат с адсорбционните изотерми на Гибс и Фолмер. От най-доброто напасване на експерименталните данни с изотермата на Фолмер е показано, че за повечето сапонини енергията на

адсорбция е $\approx 12-13 k_B T$, която е интерпретирана като енергията, която се печели при пренос на агликона от водна във въздушна среда.

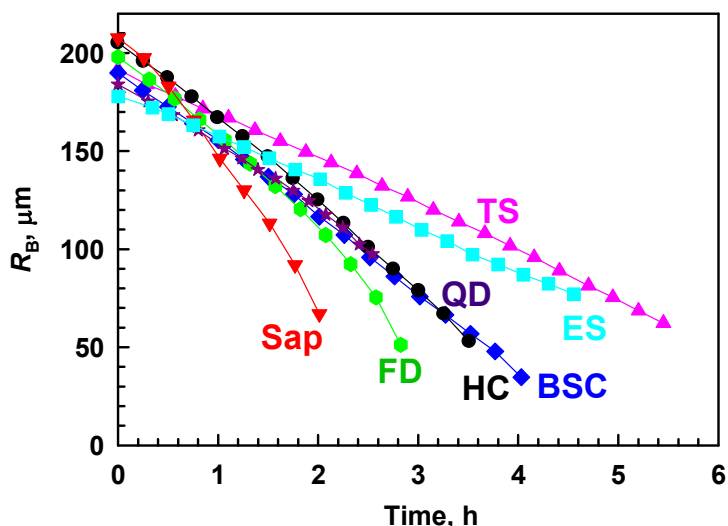
- От експериментално определените стойности за площ на молекула в плътен адсорбционен слой може да се заключи, че молекулите на TS, Escin и GS са ориентирани перпендикулярно на повърхността.
- Експерименталните данни за σ от $\ln C_s$ за TS, Escin и GS се описват по-добре с адсорбционна изотерма на ван дер Ваалс, отчитаща взаимодействието между адсорбираните молекули. Определените стойности на параметрите на междумолекулното взаимодействие са по-високи от критичните, над които се осъществява фазов преход при изотермата на ван дер Ваалс. Този резултат показва, че TS, Escin и GS сапонините образуват кондензиран адсорбционен слой.
- Слоеве от QS имат добре изразено еластично поведение с много висока еластичност на разширение и забележима еластичност на прехлъзване, но ниски вискозитети. За тези слоеве е характерна голяма разлика между стреса при разширение и свиване на повърхността, което е обяснено със затруднената десорбция на молекулите от повърхностния слой.
- Слоеве от TS, Escin и BSC проявяват виско-еластично поведение с много високи повърхностни вискозитети както на разширение, така и на прехлъзване, и с изключително високи еластичности и при двата типа деформация (както при деформация на разширение, така и при деформация на прехлъзване). За тези слоеве еластичностите и вискозитетите на разширение са ≈ 3 пъти по-високи от вискозитетите и еластичностите при прехлъзване. Виско-еластичното поведение е обяснено със силното взаимодействие на привличане между адсорбираните сапонинови молекули в адсорбционния слой. За тези слоеве също се наблюдава съществена разлика между стреса измерен при свиване и разширение на площта. Експериментално определените еластичности са близки до теоретично изчислените въз основа на уравнението на ван дер Ваалс, което предполага наличието на силно привличане между адсорбираните сапонинови молекули. Тези слоеве имат изключително висока еластичност на повърхността - много по-висока от тази, измерена за адсорбционни слоеве на други изследвани системи (протеини, липиди, повърхностноактивни вещества и др.).
- Слоеве от другите изследвани сапонини (FD, FEN, ASC, TT, HC, SAP) имат нулеви еластичности и вискозитети при прехлъзване и сравнително ниски еластичности и вискозитети при разширение. При експериментите с бърза деформация на площта и последваща релаксация, кривите за повърхностния стрес, получени при свиване и разширение на площта съвпадат. При експериментите с осцилираща сферична капка еластичностите не зависят от приложената повърхностна деформация, което предполага линеен реологичен отговор. Измерените еластичности за тези сапонини са сравними с тези налични за протеините в литературата.
- За всички изследвани сапонини, еластичностите определени при различните типове експерименти, са много близки, ако условията на провеждане на експеримента са също близки (скорост на деформация и деформация).

Глава 4. Оствалдово зреене в пени, стабилизирани със сапонини

Основната цел на изследванията описани в настоящата глава на дисертацията е да се определи каква е скоростта на Оствалдово зреене за пени и единични мехурчета, стабилизирани със сапонини и получените резултати да се свържат с повърхностните свойства на адсорбционните слоеве, представени в предишната глава на дисертацията.

4.1. Моделни експерименти с единично мехурче.

Експерименталните данни за промяната с времето на размера на мехурчета, с приблизително еднакъв начален размер, $R_0 \approx 200 \mu\text{m}$, са представени на **Фигура 4.1**. Най-малка промяна в радиуса наблюдавахме за мехурчетата в разтворите на Escin и TS, докато мехурчетата в разтворите на SAP и FD намаляват с най-бърза скорост.



Фигура 4.1. Промяна на размера с времето на единично мехурче, поставено под голяма повърхност вода-въздух, в различните сапонинови разтвори.

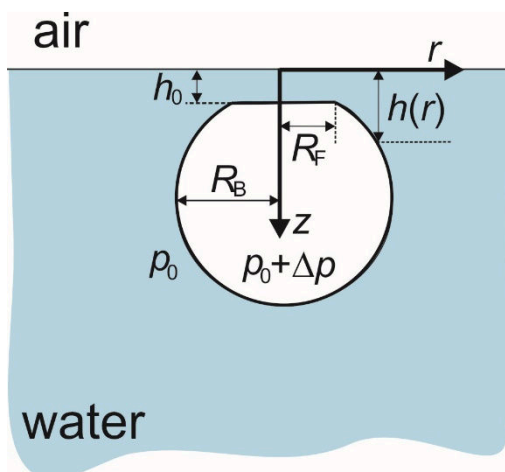
За да определим пропускливостта на газа при експеримента с единично мехурче, трябва да дефинираме точно площта, през която се осъществява основният пренос на газ. В работата на Tcholakova et al. [42] е използван прост теоретичен израз за изменението на размера на мехурчето с времето, при допускане, че основният пренос на газ се осъществява през пенния филм, докато преносът на газ в областта на меникуса се пренебрегва. Радиусът на пенния филм е определян от баланса на гравитационните и капилярните сили, при допускане, че контактният ъгъл между филма и обкръжаващия го регион на меникуса е близък до 0 и мехурчето е слабо деформирано (малки числа на Бонд). Тези допускания водят до следния прост израз за описание на експерименталните данни [42]:

$$K_{bubble} = -\frac{3P_{atm}}{2\Delta\rho g t} \ln \frac{R_B(t)}{R_B(t=0)} \quad (4.1)$$

Където K_{bubble} е пропускливостта на пенния филм, определена от експериментите с единично мехурче, P_{atm} е атмосферното налягане, $\Delta\rho$ е разликата в масовата плътност на течността и мехурчето, g е земното ускорение, t е времето, $R_b(t)$ е размера на мехурчето след даден период от време t , а $R_b(t=0)$ е началният размер на мехурчето. Съгласно уравнение (4.1), логаритъмът от намаляващия радиус на мехурчето трябва да е линейна функция на времето, с наклон, който е пропорционален на пропускливостта на филмите.

4.2. Теоретичен модел за отчитане на газовия поток през областта на меникуса

За да можем да определим приноса на газовия поток през областта на меникуса допуснахме, че намалението на размера на мехурчето с времето се дължи на преноса на газ през областта на пенния филм и през областта на меникуса около него. За да можем да изведем израз за количеството газ, който се трансферира през двете области допуснахме, че: (1) Пенният филм е с постоянна дебелина, h_0 (2) Дебелината на филма в областта на меникуса, $h(r)$, нараства с отдалечаване от центъра на филма, виж **Фигура 4.3**.



Фигура 4.3. Схематично представяне на мехурче под повърхност. Изкривяването на голямата повърхност не се отчита, тъй като не влияе значително на газовия поток. R_B и R_F са съответно радиуса на мехурчето и радиуса на филма. h_0 е дебелината на пенния филм, $h(r)$ е разстоянието между голямата плоска повърхност (вода/въздух) и повърхността на мехурчето, която зависи от r . Изчисленията в основният текст са направени за повърхността на мехурче, което достига плоския пеннен филм при нулев контактен ъгъл и с радиус на кривина, R_B .

Общият газов поток може да бъде представен чрез изказа:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{2\pi\Delta\rho}{RT} \left[\int_0^{R_F} K(h_0)rdr + \int_{R_F}^{R_B} K(r)rdr \right] \quad (4.2)$$

Където n е броя молове газ вътре в мехурчето, (т.е. dn означава моловете газ, транспортирани от мехурчето в атмосферата, в резултат на процеса на Оствалдово зреене), $\Delta\rho$ е разликата в налягането на газа вътре в мехурчето и атмосферното

налягане, R е универсалната газова константа, T е температурата. Първият интеграл отчита преноса на газ през областта на филма, докато вторият интеграл отчита преноса на газ през областта на менискуса. R_F и R_B са съответно радиусът на филма и на мехурчето. $K(r)$ е пропускливостта на газа, която отчита преноса на газ както през областта на филма, така и през областта на повърхностния адсорбционен слой k_{ML} :

$$K(r) = \frac{DH}{h(r) + 2D/k_{ML}} \quad (4.3)$$

където D е дифузионният коефициент на газа през разтвора, H е константата на Хенри, $h(r)$ е дебелината на водната прослойка между мехурчето и обемната газова фаза, k_{ML} е пропускливостта на адсорбционния слой.

За отчитане на газовия поток в областта на менискуса се нуждаем от израз за изменението на дебелината на слоя с радиалната координата, r . **Фигура 4.3** представя схематично мехурче, поставено под повърхност (вода/въздух). За простота допусваме, че повърхността на мехурчетата е част от сфера, т.е. мехурчето е само слабо деформирано от гравитацията (малко число на Бонд). Всъщност изследваните тук мехурчета имат $R_B < 200 \mu\text{m}$, и съответно числото на Бонд е $Bo < 0.013$. Това допълнително допускане ни позволява да използваме следния израз за дебелината на водния слой:

$$h(r) = h_0 \quad 0 \leq r \leq R_F \quad (4.4)$$

$$h(r) = h_0 + R_B - \sqrt{R_B^2 - (r - R_F)^2} \quad R_F \leq r \leq R_B \quad (4.5)$$

Уравнение (4.4) показва, че дебелината на плоския пенен филм с радиус R_F е постоянна и равна на h_0 . Уравнение (4.5) предполага, че дебелината на течния слой около филма, в региона на обкръжаващия менискус, се определя от изкривената повърхност на мехурчетата (с радиус на кривината R_B), която среща периферията на филма с нулев контактен ъгъл при $r = R_F$ (виж Уравнение 4.5 и **Фигура 4.3**).

Както и в работата на Tcholakova et al. [42], определяме радиуса на филма от баланса на гравитационните и капилярните сили:

$$R_F^2 = \frac{4\Delta\rho g}{3\sigma} R_B^4 \quad (4.6)$$

Където σ е повърхностното напрежение. Този израз е строго валиден за филми с контактен ъгъл между филма и менискуса равен на нула. След като заместим израза за $h(r)$ от уравнение (4.4) в израза за $K(r)$, първият интеграл в уравнение (4.2), който е свързан с газовия поток през пенния филм, придобива вида:

$$\int_0^{R_F} K(h_0) r dr = \int_0^{R_F} \frac{DH}{h_0 + 2D/k_{ml}} r dr = \int_0^{R_F} \frac{DH}{h_1} r dr = \frac{DH}{h_1} \frac{R_F^2}{2} = K_{bubble} \frac{R_F^2}{2} \quad (4.7)$$

където $h_1 = h_0 + 2D/k_{ML}$ е функционалната дебелина на пенен филм, който би имал същата пропускливост като реалния пенен филм. Разликата между стойността на h_1 и действителната дебелина на пенния филм, h_0 , ни носи информация за приноса на k_{ML} към общата пропускливост на газ през пенния филм.

Вторият интеграл в уравнение (4.2), свързан с преминаването на газа през областта на меникуса, може да се изрази като:

$$\int_{R_F}^{R_B} K(r) r dr = \int_{R_F}^{R_B} \frac{DH}{h_1 + R_B - \sqrt{R_B^2 - (r - R_F)^2}} r dr = I(R_B) \quad (4.8)$$

Интегралът в уравнение (4.8) е решен числено и общият поток на газа е представен в уравнение (4.2) както следва:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{2\pi\Delta p}{RT} \left[\frac{DH}{h_1} \frac{R_F^2}{2} + I(R_B) \right] \quad (4.9)$$

След заместване на израза за промяната на броя молекули газ в уравнение (4.9) и като се има предвид, че разликата в налягането между мехурчето и атмосферата е $2\sigma/R_b$ се получава:

$$\frac{p_0}{RT} 4\pi R_B^2 \frac{dR_B}{dt} = -\frac{4\pi\sigma}{RT R_B} \left[\frac{DH}{h_1} \frac{R_F^2}{2} + I(R_B) \right] \quad (4.10)$$

След въвеждането на израза за радиуса на филма в горното уравнение, получаваме следния израз за промяната на радиуса на мехурчето с времето:

$$\int_{R_B}^{R_{B0}} \frac{1}{Y(R_B)} dR_B = \frac{2}{3} \int_0^t \frac{DH \Delta p g}{h_1 p_0} dt = \frac{2}{3} \frac{DH \Delta p g}{h_1 p_0} t = \frac{2}{3} K_{bubble} \frac{\Delta p g}{p_0} t \quad (4.11)$$

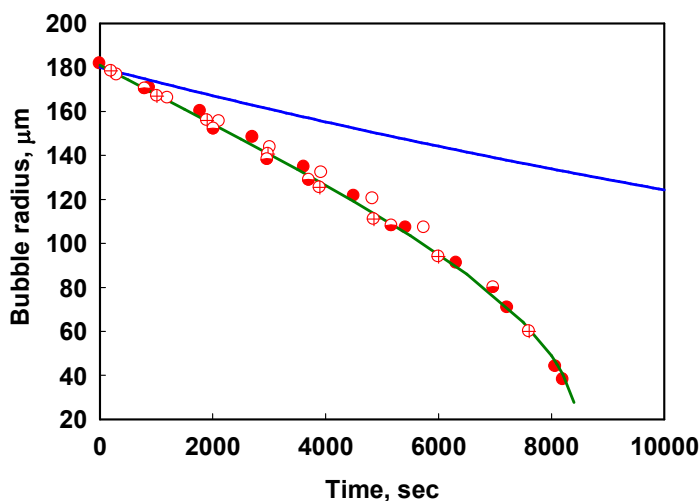
където

$$Y(R_B) = R_B \left[1 + \frac{2h_1}{R_F^2} \int_{R_F}^{R_B} \frac{r}{h_1 + R_B - \sqrt{R_B^2 - (r - R_F)^2}} dr \right] \quad (4.12)$$

Интегралът в уравнение (4.12) се изчислява числено. От най-доброто напасване на експерименталните данни с **уравнения (4.11-4.12)** определихме стойността на K_{bubble} , която отчита общия газов поток както в областта на филма, така и в областта на меникуса. По този начин формулирахме пълен набор от уравнения, необходими за интерпретиране на експерименталните данни, получени с единични мехурчета.

Фигура 4.4 сравнява най-доброто напасване на експерименталните данни за намаляване на размера на мехурчетата с времето без отчитане на газовия поток през меникуса и с отчитане на приноса на преминаване на газовите молекули през меникуса. На фигурата са показани експерименталните данни за четири различни

мехурчета. Експерименталните данни дават информация за зависимостта на радиуса на мехурчетата с времето. За да определим стойността на h_1 , решихме числено неявното уравнение (4.11). Материалните параметри, използвани за решаване на уравнение (4.11) са повърхностното напрежение, дифузионният коефициент на газа, константата на Хенри за разтворимост на газовите молекули във вода, разликата в плътността на въздуха и разтвора на повърхностно-активното вещество, гравитационната константа и атмосферното налягане.



Фигура 4.4. Радиуса на мехурчета като функция на времето за мехурчета в разтвор на FD (различните символи отговарят на различни мехурчета от независими експерименти). Синята крива отговаря за намаляване на размера на мехурчетата в случай, че газовият поток се осъществява само през пенния филм, зелената крива е в случая на преминаване на газовите молекули както през областта на пенния филм, така и през областта на менискуса около него.

Решихме уравнение (4.11) за всяка експериментална точка и по този начин определихме стойностите за h_1 за всеки момент от време t , от тези стойности изчислихме средната стойност за h_1 и стандартното отклонение. Тази процедура приложихме за експериментални данни получени от 4 независими експеримента за мехурчета стабилизирани с FD, резултатите са представени на **Фигура 4.4**. Зелената теоретична крива е изчислена при допускане, че h_1 е едно и също за всички мехурчета през целия период на наблюдение. Вижда се, че газовият поток в областта на менискуса е съществен дори и в началните етапи на експеримента с единично мехурче. С други думи, ако не отчитаме газовия поток в областта на менискуса, ние надценяваме пропускливостта на адсорбционния слой спрямо газова молекула. Добре е да се отбележи, че това заключение е валидно само за експериментите с единични малки мехурчета, при които пенните филми са образувани единствено в следствие на гравитацията и следователно са твърде малки по размер. Филмите между съседните мехурчета в реалните пени с обемна част на въздуха около 90% са няколко пъти по-големи в диаметър, тъй като тези филми се образуват между геометрично ограничени

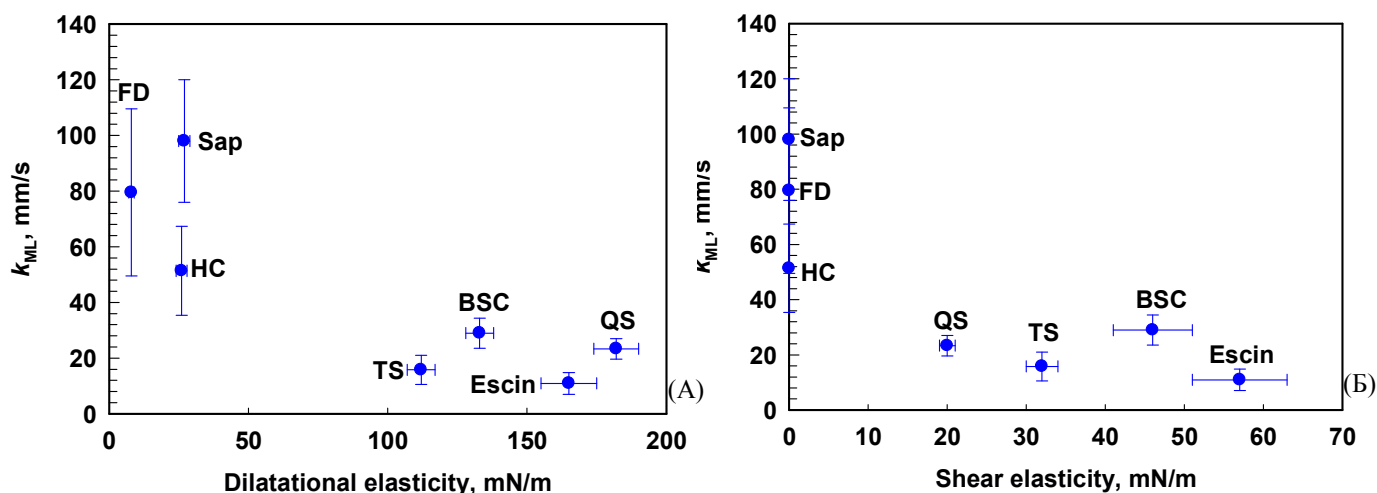
мехурчета. В резултат газовият пренос през менискуса за мехурчетата в пяна с обемна част около 90% и повече може да бъде пренебрегван, докато при по-ниски обемни части най-вероятно преносът на газ през менискуса ще повлияе общата скорост на процеса на Оствалдово зреене на пяната.

4.3. Връзка между пропускливостта на газа през пенния филм и реологичните свойства на адсорбционните слоеве

В стойността на K_{bubble} са включени два приноса - един, свързан с газовия поток през водния вътрешен слой на пенния филм, а друг, свързан с газовия поток през адсорбционния слой, означен като k_{ML} , виж уравнение (4.3). За отчитане на газовия поток през течната прослойка на филмите, използвахме равновесната дебелина на пенните филми, стабилизирани от различни сапонини.

Опитахме се да намерим корелация между пропускливостта на газа през адсорбционните слоеве на различните сапонини, k_{ML} , и реологичните свойства на тези слоеве. На **Фигура 4.7** са представени стойностите на k_{ML} като функция на еластичността на разширение и еластичността на прехлъзване на съответните сапонинови слоеве. Тези еластичности измерихме в Лангмюирова вана при честота на осцилациите 0.1 Hz, както е описано в Глава 3. Определихме стойност на $k_{\text{ML}} < 30 \text{ mm/s}$ за BSC, TS, QS и ESC, докато за сапонините HC, FD и Sap стойността на k_{ML} е между 50 и 100 mm/s. За сравнение, ESC, QS, TS и BSC се характеризират с много висока еластичност на разширение ($> 100 \text{ mN/m}$) и относително висока еластичност на прехлъзване ($> 10 \text{ mN/m}$). За всички останали сапонини еластичността на разширение е по-ниска от 50 mN/m, а еластичността на прехлъзване е пренебрежимо ниска. От **Фигура 4.7** се вижда, че по-ниската пропускливост на адсорбционните слоеве е свързана с по-висока повърхностна еластичност, но тази тенденция не се наблюдава като ясна корелация - точките не попадат около една основна крива.

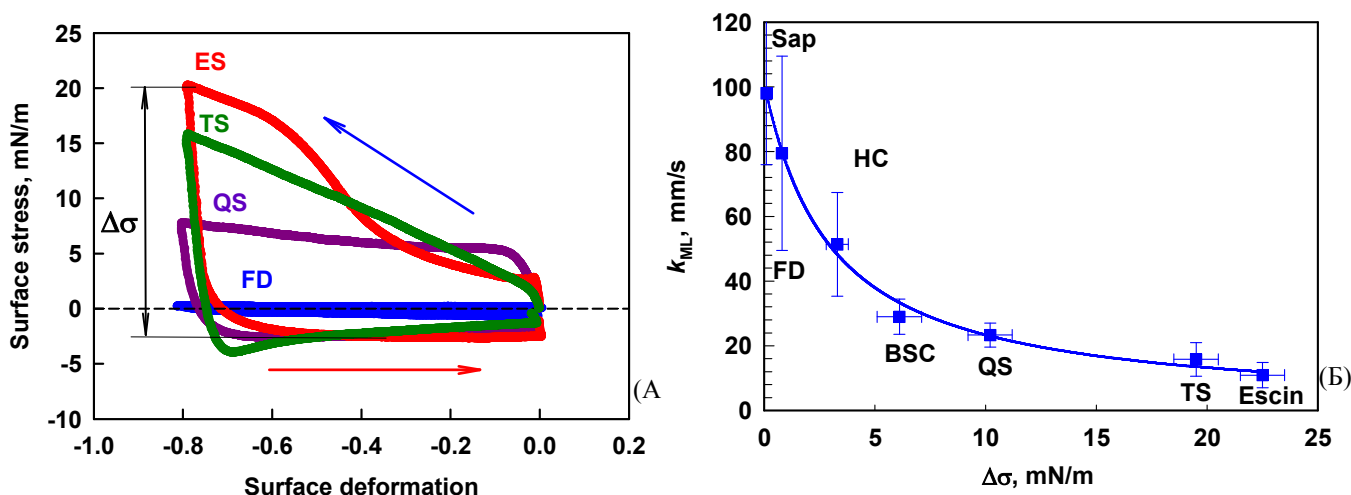
Що се отнася до еластичностите при деформация на разширение и прехлъзване, показани на **Фигура 4.7**, те са определени при относително висока скорост на деформация. За настоящото изследване проведохме допълнителни реологични експерименти, при които разширихме и свихме сапониновите адсорбционни слоеве с възможно най-ниската скорост на бариерите в Лангмюирова вана. Експерименталната процедура е описана в Глава 2.



Фигура 4.7. Пропускливост на газа през адсорбционния слой за различните сапонини като функция на повърхностната еластичност на адсорбционния слой, измерена при 5% повърхностна деформация и при честота от 0.1 Hz : (А) Като функция на еластичността при деформация на разширение, (Б) Като функция на еластичността при деформация на прехлъзване. Данните за повърхностната еластичност са взети от Глава 3 на дисертацията.

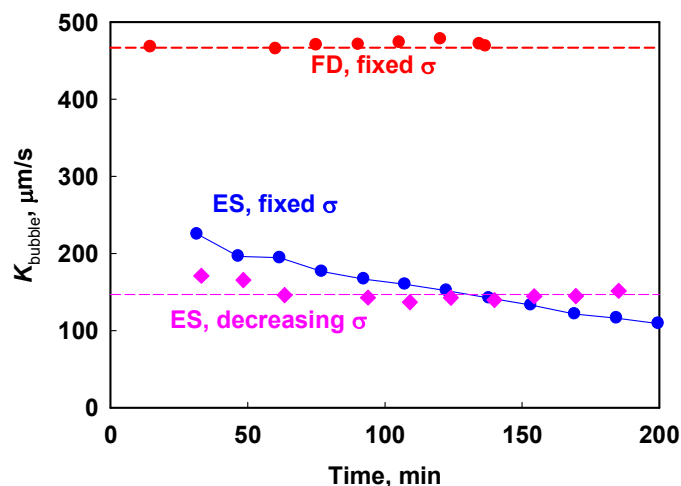
Фигура 4.8А представя резултатите за повърхностния стрес като функция на повърхностната деформация, получен след последователни цикли на свиване и разширение на адсорбционния слой. Скоростта на деформация по време на тези експерименти варира между $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ и 0.001 s^{-1} . Тази скорост на деформация съответства на характерно време за деформация от порядъка на 1000 до 2000 секунди, което е по-представително за бавните процеси на свиване/разширяване на мехурчетата при процеса на Оствалдово зреене, в сравнение с експериментите с мехурчета и капки подложени на осцилации. Стресът е дефиниран като разлика между равновесното повърхностно напрежение и моментното повърхностно напрежение по време на свиване или разширение на повърхността. Първоначалното повърхностно налягане е равно на равновесното повърхностно налягане след адсорбцията на сапониновите молекули на повърхността въздух/вода.

Както се вижда от **Фигура 4.8А**, има значителна разлика в повърхностния стрес при свиване и разширение за разтворите на QS, ES, TS (и трите сапонини се характеризират с много високи повърхостни еластичности), докато тази разлика е пренебрежима за слой от FD (сапонин с ниски повърхостни еластичности). За всички изследвани системи повърхностният стрес по време на свиване е по-голям в сравнение със стреса по време на разширение, при една и съща деформация.



Фигура 4.8. (А) Повърхностното напрежение на сапониновите адсорбционни слоеве при последователни цикли на свиване и разширение на повърхността за разтвори на QS, ES, TS и FD (синята стрелка показва посоката на свиването на повърхността, докато червената стрелка показва разширението на повърхността). Експериментите са проведени с пластинка на Вилхелми, която е ориентирана успоредно на движещите се бариери и скоростта на деформация е между 5×10^{-4} и 0.001 Hz, в зависимост от позицията на бариерите; (Б) Корелация между пропускливостта на газа през адсорбционните слоеве и максималния повърхностен стрес, измерен по начина, представен в (А). Пълните символи показват стойностите за k_{ML} , определени при допускането, че свиващите се мехурчета са с постоянно повърхностно напрежение. Празните символи показват стойностите на k_{ML} , определени след отчитане на евентуалното намаление на повърхностното напрежение при свиващите се мехурчета. Повърхностният стрес е дефиниран като разлика между равновесното и моментното повърхностно напрежение по време на свиване или разширение на повърхността.

Определихме максималният стрес между свит и разширен слой, $\Delta\sigma$, получените стойности са графично представени на **Фигура 4.8Б** – на фигурата е представена зависимостта на k_{ML} от $\Delta\sigma$ за изследваните сапоници. Относително добра корелация се наблюдава между пропускливостта на газа през адсорбционния слой и повърхностния стрес определен след бавно свиване на адсорбционния слой. Тази корелация е много по-добра в сравнение с корелацията между k_{ML} и еластичността на разширение, измерена при честота на осцилациите при 0.1 Hz, както се вижда на **Фигура 4.7**. Тази корелация показва, че при анализа на експериментите с единичните мехурчета може да се наложи да се вземе в предвид възможното намаляване на повърхностното напрежение на намаляващите размера си мехурчета - това намаление на повърхностното напрежение би намалило капилярното налягане на свиващите се мехурчета (пропорционално на повърхностното напрежение на мехурчетата), което е и движещата сила за процеса на Оствалдово зреене на мехурчетата.



Фигура 4.9. Пропускливостта на филма като функция на времето за FD (червени символи) и Escin (сини кръгове), изчислени при допускане за постоянно повърхностно напрежение по време на свиването на мехурчетата. С розовите символи са представени данните за Escin, изчислени след използване на повърхностното напрежение, измерено в Лангмюирова вана.

За да се отчете евентуалното намаление на повърхностното напрежение на мехурче при свиването му, обработихме експерименталните данни за σ като функция на повърхностната деформация от експериментите проведени в Лангмюирова вана с уравнение от втора степен и използвахме това уравнение за оценка на повърхностното напрежение на мехурчетата при свиването им. Отчетеното намаление на повърхностното напрежение с времето води до стойност на K_{bubble} , която не зависи съществено от времето, вижте розовите точки на **Фигура 4.9**. Независимо от това стойностите на h_1 , определени при допускането за промяна на повърхностно напрежение, остават много по-високи от h_0 , което означава, че пропускливостта на газа през адсорбционните слоеве на ESC, TS, BSC и QS остава много по-ниска в сравнение с тази на HC, SAP и FD (виж празните точки на **Фигура 4.8Б**). Следователно, основният ефект на сапонините върху скоростта на Оствалдово зреене на мехурчетата е значителното намаление на пропускливостта на адсорбционния слой върху повърхността на пенните мехурчета, най-вероятно чрез образуване на кондензирани сапонинови адсорбционни слоеве.

4.4. Основни експериментални резултати и заключения

Основните резултати от това изследване могат да се обобщят по следния начин: (1) Предложен е нов теоретичен израз, отчитащ газовия поток през меникуса около пенния филм на мехурче под повърхност, който е използван за определяне на пропускливостта на газа през сапонинови адсорбционни слоеве, уравнения (4.11-4.12). Потокът на газ през меникуса около пенния филм има важен принос, когато се обработват експерименталните данни за единични мехурчета с малък размер и малка площ на пенния филм или данни за нарастване на размерите в пени, с ниска обемна част на въздуха в тях.

(2) Определената пропускливост на адсорбционните слоеве, образувани върху повърхността на единичните мехурчета не корелира добре с повърхностната еластичност, измерена при бърза повърхностна деформация на слоя (0.1 Hz). Сравнението между теоретично изчислената скорост на намаляване на мехурчетата и съответните експериментални данни ясно показва, че основното съпротивление за преминаването на газовите молекули възниква в адсорбционните сапонинови слоеве, образувани върху повърхността на пенния филм. Следователно може да заключим, че основната причина за по-ниската скорост на процеса на ОЗ за пените от сапонинови разтвори с висок повърхностен модул е понижаваната дифузия на газа през съответните кондензирани адсорбционни слоеве (а не повърхностната еластичност на слоя сама по себе си). Същото заключение е направено и за експерименти с други повърхностно-активни системи с висока еластичност на повърхността [23]. Добре е да се отбележи, че последното заключение не е приложимо за мехурчета и пени, стабилизирани с твърди частици, където адсорбцията на частиците може да бъде наистина необратима и процесът на Оствалдово зреене изцяло може да спре, в следствие на плътната адсорбция на частиците върху повърхността.

(3) Пропускливостта на газа, определена от експериментите с реални пени, с обемна част на въздуха от 90%, е значително по-ниска в сравнение с пропускливостта, определена от експериментите с единични мехурчета. Проведените експерименти показаха, че този ефект се дължи на неравновесната дебелина на пенния филм между съседните мехурчета в реалните пени, в следствие бавното изтичане на водата от сапониновите пенни филми имащи високи еластичности на прехлъзване и разширение.

(4) Адсорбционните слоеве на Escin при $\text{pH} \approx 3$ имат много ниска пропускливост на газа ($\approx 30 \mu\text{m/s}$) и свързана с това много ниска скорост на ОЗ в пени. При повишаване на pH до 8, молекулите на Escin частично се йонизират, което води до по-малко плътни адсорбционни слоеве и увеличаване на пропускливостта на газа до $\approx 150 \mu\text{m/s}$.

Глава 5. Реологично поведение на пени, стабилизирани със сапонини.

Основните цели на изследванията, представени в настоящата глава от дисертацията, са (1) Да се определи какво е влиянието на реологичното поведение на адсорбционните слоеве върху реологичното поведение на пени, стабилизирани със сапонини; (2) Да се сравни това реологично поведение с поведението на пени, стабилизирани с ниско-молекулни повърхностно-активни вещества. За постигане на целите проведехме експерименти с пени, стабилизирани с три различни сапонина, а именно: FD, Есцин, и QS. Освен с тези три сапонина проведехме експерименти и с 5 системи, съдържащи ниско-молекулни повърхностно активни вещества и полимери, за които от литературата се знае, че проявяват различно реологично поведение, а именно: SLES+CAPB, SLES+CAPB и дълговерижните мастни киселини МАс и РАс, SLES+CAPB и катийонния полимер Jagur, SLES+CAPB+МАс и катийонния полимер Jagur.

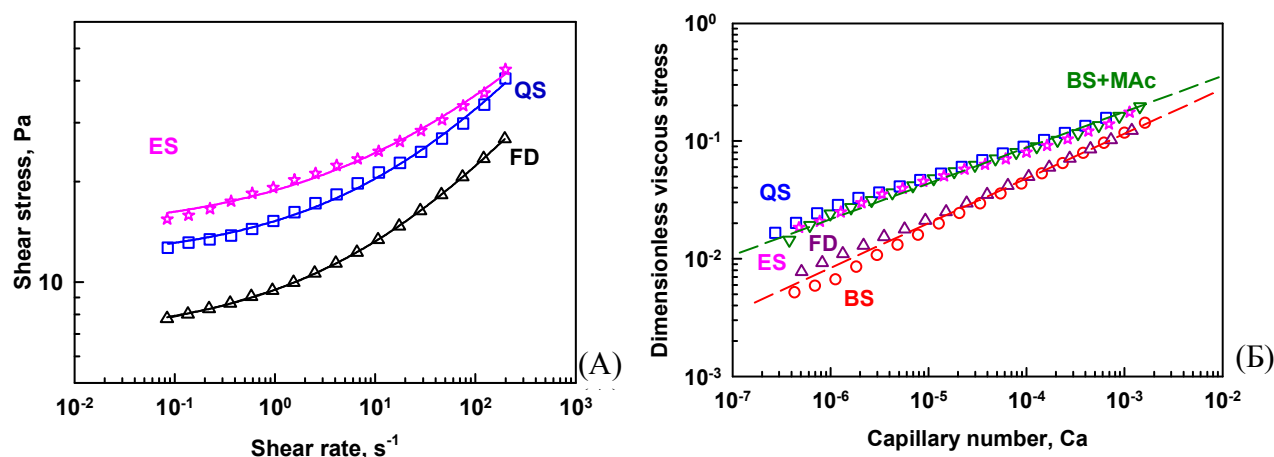
В настоящата глава на дисертацията са представени експерименталните резултати за тези осем системи при няколко реологични теста, при които са определени: (1) Общото напрежение като функция на скоростта на деформация; (2)

Вискозните и еластичните модули, определени в динамичните осцилаторни експерименти като функция на деформацията при зададена честота и (3) Вискозните и еластичните модули, определени в динамичните осцилаторни експерименти като функция на честотата при фиксирана амплитуда на деформацията.

5.1 Реологично поведение на пените при стационарна деформация на прехлъзване.

Получените експериментални данни за измереното напрежение като функция на скоростта на деформация за пените стабилизирани с изследваните сапонини са показани на **Фигура 5.1А**. Зависимостта на безразмерния вискозен стрес като функция на капилярното число е показана на **Фигура 5.1Б**, като е сравнена със зависимостите за BS и BS+МАс. Вижда се, че системите могат да се разделят в 2 групи: (1) Пени с високи стойности на вискозно триене в пяната и степенен показател $n < 0.27$ (QS, ES, BS+МАс; BS+РАс); (2) Пени с ниски стойности на вискозно триене в пените и $n \approx 0.4$ (BS и FD).

Всички системи с високо вискозно триене имат висок повърхностен модул. В литературата [51-53] по-високото вискозно триене е обяснено с по-висок повърхностен вискозен модул, докато в нашите изследвания е показано, че дори пени с нисък повърхностен вискозен модул, но с висока повърхностна еластичност (например Quillaja Saponin) се характеризират с по-високи стойности на вискозното триене в пените. Това ясно показва, че е важна големината на повърхностния модул като такъв, а не еластичната или вискозната му част, което най-вероятно е свързано с факта, че по време на деформацията на мехурчетата имат различно повърхностно напрежение, което води до увеличаване на общото напрежение в системата.

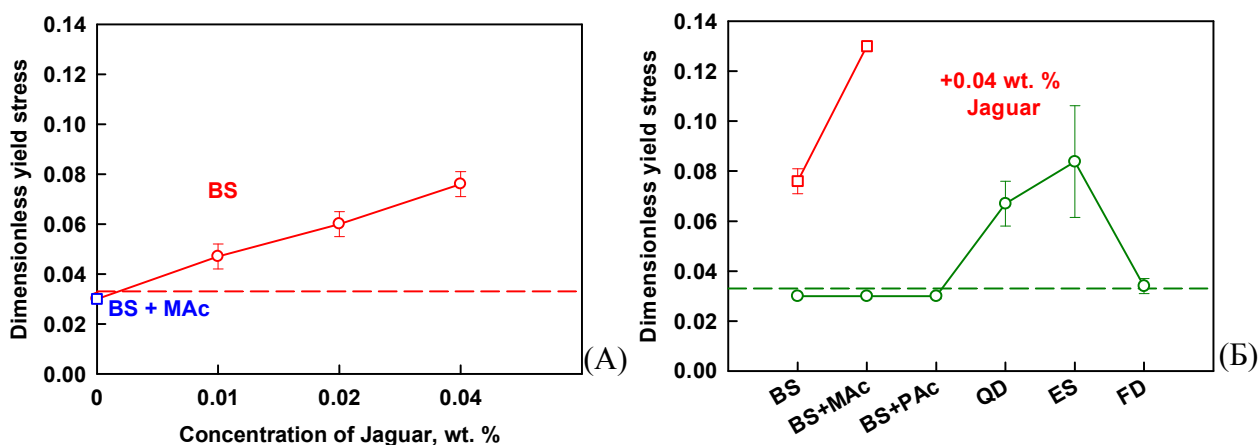


Фигура 5.1. (А) Стреса при прехлъзване като функция на скоростта на деформация, непрекъснатите линии представят най-доброто напасване на експерименталните резултати с реологичния модел на Хършел-Бълкли, а точките са експерименталните данни; (Б) Безразмерният вискозен стрес като функция на капилярното число. BS (червени кръгове); BS+МАс (зелени обърнати триъгълници); ES (розови звезди); QS (сини квадрати); FD (тъмно лилави триъгълници).

За да отчетем разликата в повърхностното напрежение и размера на мехурчетата в изследваните пени, определихме безразмерния прагов стрес за протичане като използвахме обезразмеряване с капилярното налягане: $\tilde{\tau}_0 = \tau_0 R_{32} / \sigma$. Резултатите за безразмерното прагово напрежение за протичане са представени на **Фигура 5.3**. Получените стойности за безразмерното прагово напрежение за протичане са сравнение с предсказаните стойности, съгласно уравнението на Princen et al. [96,97] за обемна част на въздуха в пените $\Phi = 0.90$:

$$\tilde{\tau}_{0,P} = \frac{\tau_0 R_{32}}{\sigma} = \Phi^{1/3} [-0.080 - 0.114 \log(1 - \Phi)] \quad \text{в сила за } 0.83 < \Phi < 0.98 \quad (5.3)$$

Вижда се, че безразмерното прагово напрежение за протичане, $\tilde{\tau}_0$, за системите стабилизирани с QS и ES е по-високо от предсказаното по уравнението на Princen и от измереното за пените стабилизирани с FD.



Фигура 5.3. Безразмерното прагово напрежение за протичане за: (А) Пени, стабилизирани с BS или BS+MAC при различни концентрации на полимера Jag; (Б) Пени, стабилизирани със сапонини или смес от BS или BS+MAC в присъствие на 0.04 тегл. % Jag. Прекъснатите линии показват стойността предсказана от уравнение 5.3 за пени с обемна част на въздуха $\Phi = 0.9$. Означеният с QD сапонин е Quillaya Saponaria(QS).

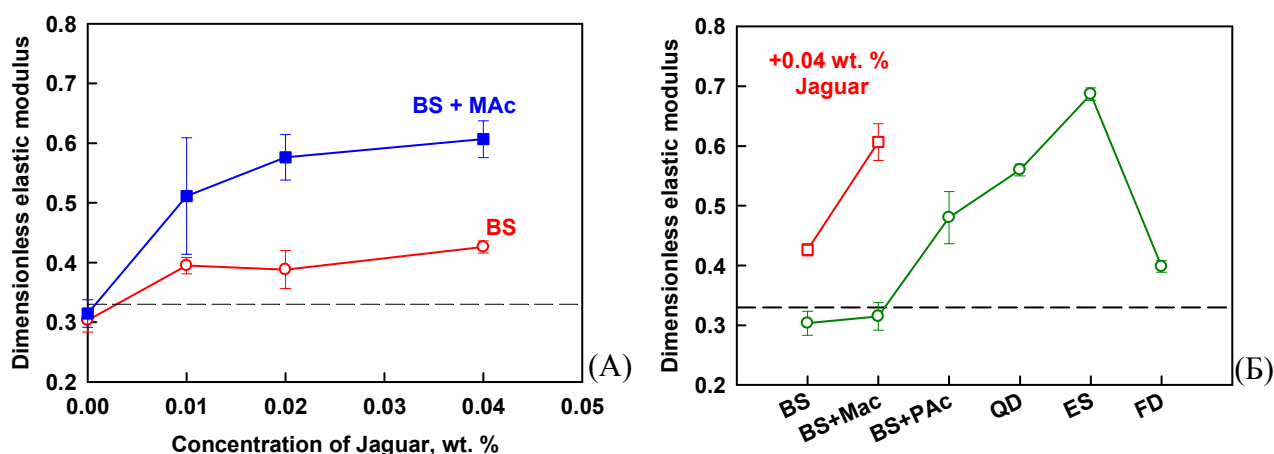
5.2. Реологични свойства на пените, определени в динамични осцилаторни експерименти.

В тази част от дисертацията са представени експерименталните резултати за зависимостта на обемните модули на еластичност и на загубите като функция на амплитудата при зададена честотата на осцилациите.

На **Фигура 5.5А** са представени резултати за безразмерния еластичен модул, $\tilde{G} = G R_{32} / \sigma$, за пени, стабилизирани с BS или BS+MAC като функция на концентрацията на полимер в разтвора, C_{JAG} . Пунктираната линия на фигурата показва стойността за безразмерния еластичен модул изчислена от уравнението на Princen et al.

[98]. При $\Phi = 0.9$ стойността за безразмерния еластичен модул според Princen, $\tilde{G}_p \approx 0.32$. При отсъствие на полимер стойността на безразмерния еластичен модул за BS и BS+МАс е много сходна до тази, предсказана по уравнението на Princen, \tilde{G}_p . Добавянето на полимер към BS повишава значително стойността на безразмерния еластичен модул, виж **Фигура 5.5А**. Обемната еластичност на пените стабилизирани с BS+МАс в присъствие на полимер е по-висока от тази на пените, стабилизирани с BS. Това най-вероятно се дължи на невъзможността за тангенциално движение на полимерните молекули, поради образуването на кондензиран адсорбционен слой на повърхността на мехурчетата в системите с BS+МАс. На **Фигура 5.5Б** са сравнени резултатите за безразмерния еластичен модул, \tilde{G}' , за пени стабилизирани със сапонини и със синтетични ПАВ. Вижда се, че пените без добавен полимер BS и BS+МАс имат \tilde{G}' близко до стойността на регулярните системи, докато за всички останали системи \tilde{G}' е значително по-високо. В термини на размер на еластичния модул пените може да се подредят в следния ред:

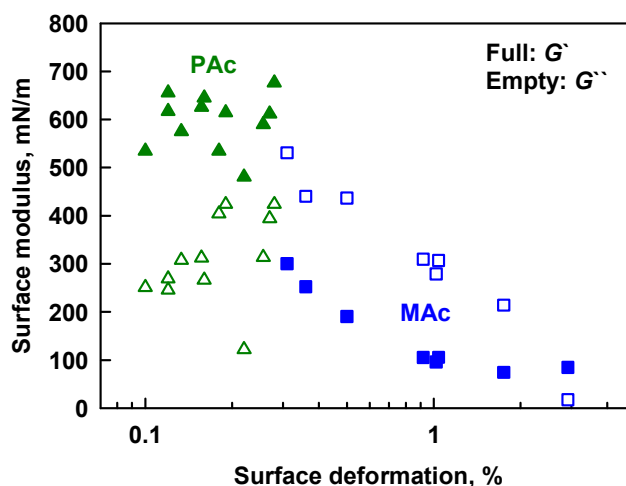
$$BS, BS+МАс < FD, BS+JAg < BS+PAc < QS, BS+МАс+Jag < ES$$



Фигура 5.5. Безразмерен еластичен модул за пени стабилизирани с: (А) BS (червени кръгове) и BS+МАс (сини квадрати) при различни концентрации на полимер. (Б) BS и BS+МАс с висока концентрация на полимер - 0.04 тегл. % Jag (червени квадрати) и системи без добавен полимер (зелени кръгове). С пунктирна линия е отбелязана стойността, изчислена по уравнение (5.4). Означеният с QD сапонин е Quillaya Saponaria(QS).

Резултатите, показани на **Фигура 5.5Б** показват, че висока обемна еластичност имат пените, стабилизирани със сапонини и с BS+PAc. В проведените изследвания в настоящата дисертация за първи път наблюдаваме съществена разлика в реологичните характеристики на пени стабилизирани с BS+PAc и BS+МАс при натурално рН и $T = 20$ °C. За да разберем на какво се дължи по-високата стойност на безразмерната еластичност за пените стабилизирани с BS+PAc в сравнение с тази на пени стабилизирани с BS+МАс проведохме експерименти с осцилираща капка и измерихме стойностните на повърхностния еластичен и вискозен модули. Получените

експериментални резултати са представени на **Фигура 5.6**. Вижда се, че в случая на BS+МАс вискозният модул е по-голям от еластичния ($E'' > E'$), докато в случая с BS+РАс е точно обратното – повърхността е по-скоро еластична ($E' > E''$), поне при малки деформации. От тук следва, че за обемната еластичност на пените е важна стойността на повърхностния еластичен модул, а не на повърхностния вискозен модул.



Фигура 5.6. Повърхностните еластичен (пълни символи) и вискозен (празни символи) модули като функция на повърхностната деформация за разтвори на BS+РАс (зелени триъгълници) и BS+МАс (сини квадрати). Експериментите са проведени при честота от 0.1 Hz с метода на осцилиращата капка.

Безразмерният обемен еластичен модул, \tilde{G}' , за QS и ES е значително по-висок в сравнение с този за типичните пени. От физична гледна точка е разумно да се предположи, че повърхностната еластичност може да повлияе обемната еластичност на пените. При прилагане на деформация на прехлъзване в концентрираните пени се наблюдава увеличаване на площта на мехурчетата, в сравнение с пяната в покой. Това повишение на повърхностната площ е свързано с повишаване на повърхностната енергия на системата, което макроскопски се регистрира като еластичен модул [55]. Следователно е възможно повърхностната еластичност на мехурчетата също да допринесе за увеличаването на общата енергия на системата, което води до по-високи еластични модули на пените. Получените резултати с QS, ES и синтетичните ПАВ показват, че има качествена връзка между повърхностната и обемната еластичност на пените.

Важно е да се отбележи, че в случая със сапонините е възможно наличието на привличане между мехурчетата. По-конкретно е възможно образуването на водородни връзки между захарните опашки на адсорбираните молекули, както е показано в работата на Tsibranska et al. [24]. Както в случая с полимера, водородните връзки могат да допринесат за еластичността на пяната.

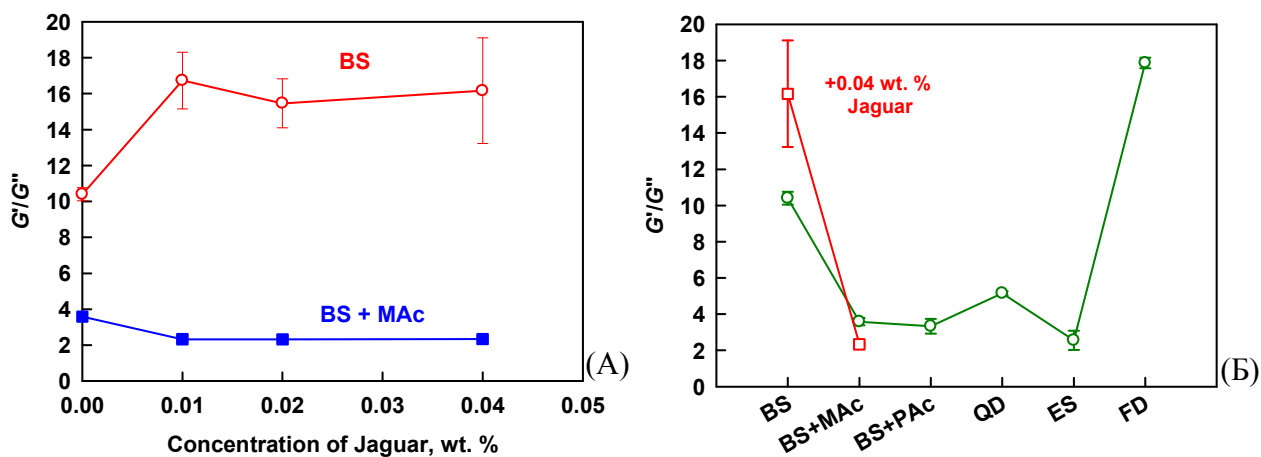
Еластичният модул на FD е също повишен, като модула е сравним с този на BS+Jag. Повърхностната еластичност на този сапонин е пренебрежима, виж данните на Фигура 3.8. Следователно повишената обемна еластичност може да се свърже със сили

на привличане между мехурчетата. Това привличане може да е в следствие на образувани водородни връзки, но има и друга възможност: В работата на Tsibranska et al. [65] е показано, че еластичността на емулсии, стабилизирани с FD, е много по-висока от еластичността на емулсии стабилизирани с конвенционални ПАВ. Тази екстремно висока еластичност в емулсиите е обяснена с наличието на силно привличане между капките, породено от действието на деплиционни сили и от повърхностната неподвижност на адсорбционните слоеве на граница вода-слънчогледово масло, поради наличието на фитостероли в маслото. В изследванията с пени, не сме добавяли фитостероли, поради което повърхностните адсорбционни слоеве за FD са с ниски повърхностни модули, но деплиционното взаимодействие е налично и при пенните филми, поради което при малките деформации, еластичността на пените е по-висока от предсказаната по у-е (5.4).

Накратко при всички системи нарастването на повърхностния еластичен модул и наличието на привличане между повърхностите на филмите, които се образуват между съседни мехурчета влияят върху еластичния обемен модул на пяната, получен след прилагане на деформация в режим на осцилации, тъй като деформациите са сравнително малки. Ако повърхностните еластични модули зависят силно от деформацията (BS+PAC) или имаме само деплиционно взаимодействие (FD) праговото напрежение за протичане на пените е много близко до стойностите, предсказани в литературата. Причината е, че праговото напрежение за протичане се определя след прилагане на голяма деформация на пяната, в резултат на което обемната структура на пяната се разрушава, което от своя страна повлиява еластичността. Получените резултати за по-слабото влияние на повърхностната еластичност върху праговото напрежение за протичане в сравнение с влиянието ѝ върху обемната еластичност на пяната е в добро съгласие със заключението направено в работата на Tsibranska et al. [64], където е изследвано поведението на сапониново стабилизирани емулсии.

На **Фигура 5.8** са представени експерименталните резултати за отношението на еластичния към вискозния модул на изследваните пени. Вижда се, че добавянето на 0.01 wt. % Jag увеличава отношението G'/G'' от ≈ 10 до ≈ 17 за пени, стабилизирани с BS, поради индуциране на привличане между повърхностите на филмите с добавянето на полимер. За пените, стабилизирани с BS+MAC (висок повърхностен модул на загубите) стойността на $G'/G'' \approx 4$ в отсъствие на полимер и намалява до $G'/G'' \approx 2$ с добавянето на полимер, което означава, че добавянето на полимер към пени с неподвижни повърхности увеличава не само обемната еластичност, но и обемния модул на загубите. Отношението G'/G'' е с много висока стойност за пените, стабилизирани с FD (≈ 18), което е в добро съгласие с резултатите, получени с BS+Jag, което показва, че действително наличието на деплиционно взаимодействие между повърхностите на филмите комбинирано с ниската повърхностна еластичност води до много по-високи стойности на G'/G'' в сравнение със системите, в които имаме ниски повърхностни модули без взаимодействие между филмите. Значително по-ниски

стойности за G'/G'' са определени за пените от QS и ESC: ≈ 5 и ≈ 2.5 съответно. В обобщение може да заключим, че системите с високи повърхностни модули се охарактеризират с ниски стойности на отношението $G'/G'' < 5$ докато то е >10 за системи с ниски повърхностни модули (BS; BS+Jag; FD). Стойността на G'/G'' е малко по-висока за системите BS+Jag и FD сравнени с BS, като това е свързано с взаимодействието между повърхностите на филмите за BS+Jag и FD, виж **Фигура 5.5Б**.



Фигура 5.8. Отношението на еластичния към вискозния модул за (А) Пени, стабилизирани с BS (червени кръгчета) и BS+МАс (сини квадрати) при различни концентрации на полимер Jag. (Б) Пени, стабилизирани със сапоници или смес на BS или BS+МАс с 0.04 wt. % Jag. Означеният с QD сапонин е Quillaya Saponaria(QS).

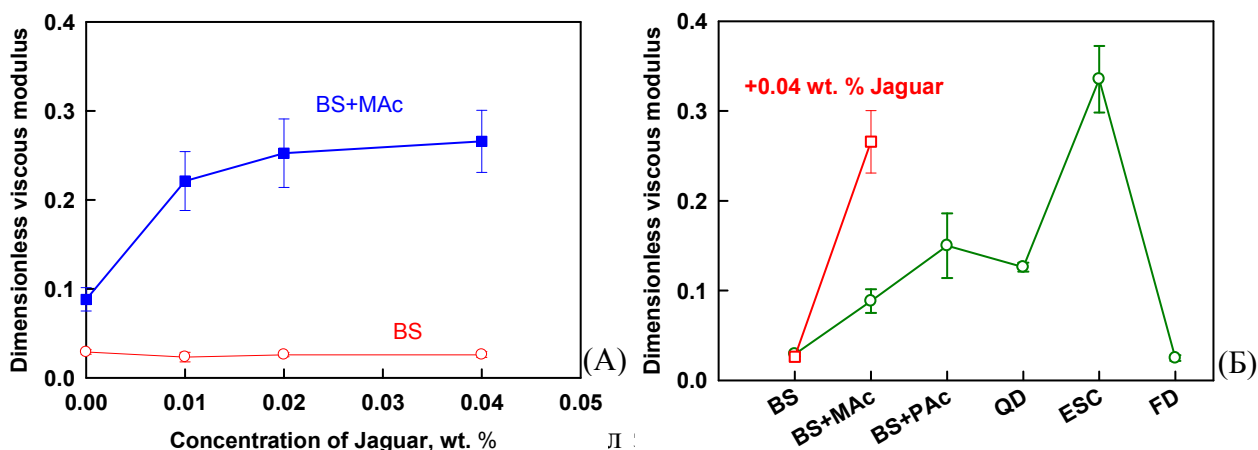
Фигура 5.9 представя резултати за безразмерния вискозен модул, за изследваните системи. На **Фигура 5.9А** е представена зависимостта на \tilde{G}'' за пени, стабилизирани с BS или BS + МАс, като функция от концентрацията на полимера. Вижда се, че \tilde{G}'' за BS + МАс е ≈ 0.09 и е значително по-висок в сравнение със стойността за BS + МАс, която е ≈ 0.03 . Получените от нас експериментални резултати са в добро съгласие с резултатите, публикувани в литературата от Krishan et al. [58], които са показали, че G'' е по-висока в случай на неподвижни повърхности (BS + МАс).

Концентрацията на полимера Jag не влияе върху вискозния модул за пени стабилизирани с BS, докато води до нарастване на безразмерния вискозен модул за BS + МАс. Добавянето на полимер не променя значително вискозитета на разтвора, измерен чрез капиларен вискозиметър, както е показано в работата на Politova et al. [53]. Въпреки това полимерните вериги са адсорбирани върху мехурчетата в случая на BS + МАс, което увеличава локалната концентрация на полимер в ограниченото пространство на тънките течни филми и каналите на Плато.

Фигура 5.9Б представя резултатите за безразмерния вискозен модул за пените, стабилизирани със сапоници. За сравнение са представени и резултатите за BS (\pm Jag),

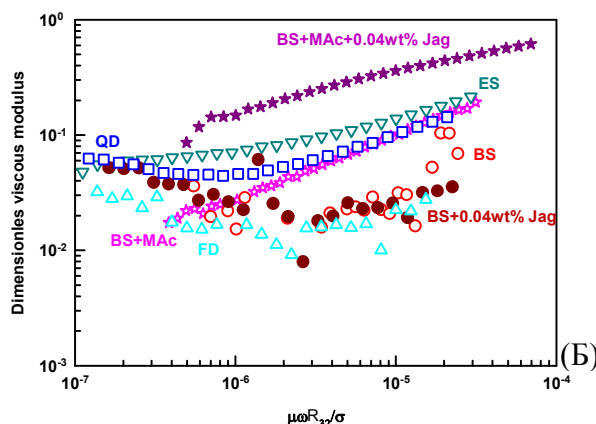
BS + МАс (\pm Jag), BS + РАс. \tilde{G}'' за пените с висок повърхностен модул (QS, ES, BS + МАс, BS + МАс + Jag, BS + РАс) е значително по-висок, в сравнение със системите с нисък повърхностен модул (FD, BS). По отношение на големината на \tilde{G}'' , пените могат да се подредят по следния начин:

$$FD, BS < BS+МАс < QS < BS+РАс < BS+МАс+Jag < ESC$$



кръгчета) и BS+МАс (сини квадратчета) при различна концентрация на Jag. (Б) Сапонини или смес от BS или BS+МАс с 0.04 wt. % Jag. Пени без полимер (зелени кръгчета); Пени с 0.04 wt. % Jaguar (червени квадратчета). Означеният с QD сапонин е Quillaya Saponaria(QS).

На **Фигура 5.10Б** са представени безразмерния вискозен модул като функция на безразмерната честота. Обезразмерените данни не попадат на една универсална крива. Резултатите за пените с подвижни повърхности (BS, FD, BS + Jag) ясно се различават от тези за пените, при които имаме висок повърхностен модул и неподвижни повърхности. Най-висока е стойността на безразмерния модул на загубите за системите, в които имаме неподвижни повърхности и взаимодействие между повърхностите на две разминаващи се мехурчета какъвто е случаят на BS+МАс+Jag.



Фигура 5.10. Безразмерният вискозен модул като функция на честотата за пени, стабилизирани с изследваните ПАВ и сапонини.

5.3 Основни резултати и заключения

Изследвано е реологичното поведение на пени с (1) Ниски повърхностни модули на съхранение и на загубите в (1a) отсъствие на взаимодействие между повърхностите на разминаващите се мехурчета (BS) и (1б) в присъствие на привличане на между мехурчетата породено от адсорбцията на полимери на повърхността (BS+Jag) или на деплиционно взаимодействие (FD); (2) Високи повърхностни модули с по-висока стойност на вискозния спрямо еластичния модул в (2a) отсъствие на взаимодействие (BS+MAc) и (2б) при наличие на привличане между повърхностите на филмите (BS+MAc+Jag); (3) Високи повърхностни модули с по-висока стойност на еластичния спрямо вискозния модул в отсъствие на взаимодействие (BS+PAc; QS и Escin).

Получените експериментални резултати от реологичните тестове с различните изследвани системи могат да се сумират по следния начин:

- За системите с нисък повърхностен модул без взаимодействие на привличане между повърхностите експерименталните резултати за безразмерното прагово напрежение за протичане на пените, вискозното триене вътре в пените и безразмерната обемна еластичност на пените се описват с изразите известни от литературата.
- За системите с нисък повърхностен модул и наличие на взаимодействие на привличане между мехурчетата, безразмерното вискозно триене и обемният вискозен модул не се повлияват от привличането между мехурчетата, докато обемната еластичност на пените и в много по-малка степен праговото напрежение за протичане нарастват. Поради нарастването на еластичността на пените и фактът, че привличането не променя безразмерния обемен вискозен модул отношението на G'/G'' нараства за тези системи.
- За системите с висок повърхностен модул без взаимодействие на привличане нарастването на повърхностния модул води до повишаване на вискозното триене в пените подложени на срязваща деформация, до промяна на индекса на течение и до нарастване на обемния вискозен модул. Поради фактът, че повишението на повърхностния модул има много по-голямо значение за вискозния обемен модул отколкото за еластичния обемен модул за тези системи $G'/G'' \approx 4$ е много по-нисък от стойността на $G'/G'' \approx 10$ за системите с нисък повърхностен модул.
- Взаимодействието на привличане между повърхностите на филмите в системите с висок повърхностен модул води до нарастване на праговото напрежение за протичане и обемната еластичност на пените. Стойността на G'/G'' намалява от 4 до 2 при наличие на взаимодействие, поради по-голямото нарастване на вискозния модул от еластичния.
- За системите с по-висока стойност на вискозния от еластичния повърхностен модул в отсъствие на взаимодействие на привличане нарастването на вискозния повърхностен модул не променя праговото напрежение за протичане, нито обемната еластичност на пените.
- За системите с по-висока стойност на еластичния от вискозния повърхностен модул в отсъствие на взаимодействие на привличане, високата стойност на еластичния повърхностен модул води до нарастване на обемната еластичност на пените, но не променя праговото напрежение за протичане.

Основните заключения могат да се сумират по следния начин:

- Нарастването на общия повърхностен модул над дадена критична стойност води до допълнително триене в адсорбционните слоеве, което води до повишаване на стойността на безразмерното вискозно напрежение и на безразмерния обемен вискозен модул.
- Нарастването на вискозния повърхностен модул не влияе върху обемената еластичност на пените и върху праговото им напрежение за протичане.
- Нарастването на еластичния повърхностен модул повишава обемен еластичен модул на пените и тяхното прагово напрежение за протичане.
- Взаимодействието на привличане между мехурчетата при нисък повърхностен модул води до слабо нарастване на обемената еластичност на пените и слабо променя праговото им напрежение за протичане
- Взаимодействието на привличане между мехурчетата при висок повърхностен модул води до нарастване на обемените еластичен и вискозен модули, но нарастването на вискозния обемен модул е по-голямо и поради това G'/G'' намалява.

Основни приноси от дисертацията

1. Експериментално е охарактеризирано и теоретично е описано поведението на адсорбционните слоеве получени от сапонинови екстракти с тритерпеноиден агликон (ES, TS, BSC, QS, GS, HC, SAP и ASC) и стероиден агликон (TT, FD и FEN) на граница вода-въздух. Показано е, че за повечето сапонинови енергията на адсорбция е около $12-13 k_B T$, която е интерпретирана като енергията необходима за пренос на агликона от водна във въздушна среда. Показано е, че молекулите на TS, Escin и GS образуват кондензирани адсорбционни слоеве, които имат много високи еластичности при деформация на разширение и много голяма разлика в повърхностния стрес при разширение и свиване на повърхността. Последният резултат е обяснен със затруднена десорбция от повърхността при свиване. Слоевите от QS имат много висока еластичност на разширение и ненулева еластичност на прехлъзване, но ниски повърхностни вискозитети. Слоевите от другите изследвани сапонинови имат нулеви еластичности и вискозитети при прехлъзване и сравнително ниски еластичности и вискозитети при разширение.
2. Експериментално е изследвана и теоретично е анализирана скоростта на намаляване на размера на мехурчета, стабилизирани със сапонинови и поставени под обемна въздушна фаза. Показано е, че скоростта на намаляване на малки мехурчета с нулев контактен ъгъл зависи не само от преноса на газ през областта на филма, но и от преноса на газ през областта на менискуса. За отчитане на преноса на газ през областта на менискуса е изведен нов теоретичен израз, който е използван за обработка на експерименталните данни. За мехурчета, стабилизирани с кондензирани адсорбционни слоеве, намаляването на скоростта на трансфер на газови молекули от мехурчето към обемната фаза е свързано с действието на два фактора: (а) разликата в повърхностното напрежение на свиващото се мехурче и на обемната въздушна фаза, което намалява движещата сила на процеса; (б) по-ниската пропускливост на кондензираните адсорбционни слоеве спрямо газовите молекули.
3. Експериментално е установено, че нарастването на общия повърхностен модул на мехурчетата над дадена критична стойност води до повишаване на стойността на безразмерното вискозно напрежение и на вискозния модул на обемните пени. Показано е, че взаимодействието на привличане между мехурчетата при висок повърхностен модул води до нарастване на обемните еластичен и вискозен модули, като нарастването на вискозния обемен модул е по-голямо. За пени с нисък повърхностен модул взаимодействието на привличане между мехурчетата води до нарастване на обемния еластичен модул и не променя обемния вискозен модул.

Списък на публикациите по дисертацията

- (1) **N. Pagureva**, S. Tcholakova, K. Golemanov, N. Denkov, E. Pelan, S. D. Stoyanov, Surface Properties of Adsorption Layers Formed from Triterpenoid and Steroid Saponins, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 491 (2016), 18–28.
- (2) S. Tcholakova, F. Mustan, **N. Pagureva**, K. Golemanov, N. D. Denkov, E. G. Pelan, S. D. Stoyanov, Role of Surface Properties for the Kinetics of Bubble Ostwald Ripening in Saponin-stabilized Foams, Colloids and Surfaces A ,534 (2017) ,16–25

Други публикации на дисертанта

- (1) **N. Pagureva**, S. Tcholakova, K. Rusanova, N. Denkov, T. Dimitrova, Factors affecting the coalescence stability of microbubbles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 508, 2016, Pages 21-29, 0927-7757

Материали по дисертацията са докладвани от докторанта на следните научни сесии и конференции:

Nevena Borisova, Konstantin Golemanov, Slavka Tcholakova, Nikolai Denkov, Edward Pelan, Simeon Stoyanov, “Surface dilatational properties of triterpenoid and steroid saponins on the air-water interface”, ECIS 2013, *27th Conference of the European Colloid and Interface Society*, Sofia, Bulgaria, 1-6 September, **2013** – постер.

Невена Борисова, Славка Чолакова, Николай Денков, “Реологични характеристики на сапонинови слоеве, изследвани в Лангмюрова вана“, *XI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, 2012*, Факултет по химия и фармация на СУ , България – устен доклад.

Невена Борисова, Славка Чолакова, Николай Денков, “Реологични характеристики на сапонинови слоеве, изследвани в Лангмюрова вана“, *XIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, 2014*, Факултет по химия и фармация на СУ , България – устен доклад.

Nevena Pagureva, Konstantin Golemanov, Slavka Tcholakova, Nikolai Denkov, Edward Pelan, Simeon Stoyanov, “Surface dilatational properties of saponins on the air-water interface”, EUFOAM 2016, 3-6 July, Trinity college Dublin, Dublin, Ireland **2016** – постер.

Nevena Borisova, Konstantin Golemanov, Slavka Tcholakova, Nikolai Denkov, Edward Pelan, Simeon Stoyanov, “Surface dilatational properties of saponins on the air-water interface”, COST Action MP1305, 22-24 April, Bilkent University, Ankara , Turkey 2015 – устен доклад.