

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

Борислава Борисова Петкова

**Роля на свойствата на динамичните
адсорбционни слоеве за пенообразуването
от разтвори на повърхностно-активни
вещества**

АВТОРЕФЕРАТ

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

4.2 Химически науки (Теоретична Химия – Макрокинетика)

Научни ръководители:

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

София, 2021

Дисертационният труд съдържа 117 страници, 45 фигури, таблици и илюстрации. Цитирани са 174 източника.

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

Глава 1. Увод.

Образуването на пяна не е спонтанен процес, тъй като пяната е термодинамично нестабилна система, поради развитата си междуфазова площ, поради което за нейното получаване е необходимо вкарване на енергия. Класификацията на различните техники за пенообразуване зависи от механизма, по който се вкарва газа в течността. В литературата са известни три основни начина: чрез физични методи, чрез протичане на химична реакция, при която се отделя газ или чрез протичане на биологични процеси, при които отново се отделя газ. Обект на изследване на настоящата дисертация са пените, получени чрез вкарване на механична енергия.

Пенообразуването е динамичен процес и се състои от три паралелно протичащи процеса – *захващане на въздух, разкъсване на мехурчетата и коалесценция* между тях (виж Фигура 1.1 в дисертацията). Крайният обем на захванатия въздух се определя от процеса на захващане на въздух и процеса на коалесценция на мехурчетата с обемната въздушна фаза, докато за размера на мехурчетата в образуваната пяна съществени са процесите на разкъсване на мехурчетата и процесът на коалесценция на мехурчетата между две мехурчета вътре в пяната.

Повърхностно-активните вещества са вещества, които се адсорбират на междуфазовата граница и понижават нейната повърхностна енергия. Нискомолекулните повърхностно-активни вещества се разделят на две големи групи: йонни (анионни, катионни и цвистерйонни) и нейонни. Свойствата на сърфактантите зависят от няколко фактора като: температура, рН, присъствие на електролит и др.

Тъй като процесите на захващане на въздух и разкъсване на мехурчетата са много бързи (времева скала от 1 ms до 100 ms), често в литературата обемът на получената пяна се корелира с динамичното повърхностно напрежение на разтворите. Времето за изтичане на вода от филмите и тяхната стабилност при динамични условия зависи най-вече от количеството и типа адсорбирано вещество върху междуфазовата повърхност чрез подвижността на повърхностите. Един от основните механизми за динамична стабилизация на новообразуваните пенни филми е ефектът на Марангони, който може да доведе до значително намаляване скоростта на изтъняване на филма (Tan et al., 2005; Langevin, 1998). Ефектът на Марангони и свързаното с него забавяне на изтъняването на филма зависи силно от моментното количество повърхностно-активно вещество, адсорбирано на повърхността на филма в момента на образуването му. Ефектът на Марангони е свързан с повърхностната Гибсова еластичност, E_G , която действа в посока възстановяване на хомогенното разпределение на сърфактанта по повърхността на филма (виж уравнение 1.1 в дисертацията).

Пенливостта на някои вещества може да бъде много висока при един метод на пенообразуване или много ниска при други поради различните хидродинамични условия по време на процеса на генериране на пяна. Те влияят не само върху

стабилността на мехурчетата в новообразуваните пени, но и върху други характеристики на пените като размера на мехурчетата.

1.5. Цели и структура на дисертацията.

Въз основа на направения преглед на литературата дефинирахме следните основни цели на настоящото изследване:

(1) Да се изследва ролята на различни физикохимични фактори върху способността за пенообразуване на разтвори на ПАВ, различаващи се по дължина на въглеводородната верига (12 и 16 С-атома), заряд (нейонни, катионни и анионни), структура на хидрофилната глава (Tween и Brij) и концентрация (до 100 mM). Изследвана е и ролята на йонната сила чрез промяна на концентрацията на неутрален електролит (NaCl), която е менена в диапазона между 0 и 100 mM.

(2) Да се анализират експерименталните данни, като се вземат предвид свойствата на динамичните адсорбционни слоеве, имайки предвид тяхната бърза промяна с времето на стареене на повърхността. На тази основа да се разкрият основните физикохимични характеристики на адсорбционните слоеве, които контролират първоначалната скорост на образуване на пяна и обема на образуваната пяна за различните повърхностно-активни вещества. Основната идея е да се идентифицират онези „универсални“ параметър/ри, които биха могли да обяснят резултатите при различните изследвани разтвори на ПАВ.

(3) Да се разработи подход за сравняване на резултатите от пенливостта, получени по различни методи.

За да постигнем горните цели, ние комбинирахме няколко експериментални метода, за да получим цялостна информация за повърхностните и пенните свойства на различните разтвори на ПАВ – пенни тестове, измервания на динамично и равновесно повърхностно напрежение. Използвахме три различни теста за разпенване – метод на нарастващата пяна (МНП) (метод на Бикерман), планетарен миксер (ПМ) и Барч тест (БТ).

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава 2 са представени използваните материали и експериментални методи за охарактеризиране на свойствата на пените. В началото на Глава 3 са представени определените повърхностни характеристики, които контролират пенообразуването.

В Глава 4 са представени експерименталните резултати с три различни метода на разпенване, които се характеризират с различна хидродинамика по време на процеса на захващане на въздух – метод на бързо пенообразуване (метод на Барч) и методи за по-бавно пенообразуване (планетарен миксер и метод на нарастващата пяна) и два различни типа ПАВ – нейонни и анионен.

Основните резултати от всяка част са описани в края на всяка глава, а основните приноси са сумирани в края на дисертацията.

Глава 2. Използвани материали и методи.

2.1. Материали и процедури за приготвяне на разтворите.

2.1.1. Използвани материали. Информация за използваните сърфактанти е дадена в Таблица 2.1. Всички използвани ПАВ са с чистота по-висока от 98% и са използвани без допълнително пречистване.

Водните разтвори приготвихме с дейонизирана вода, пречистена през система Elix 3 (Millipore, USA). За промяна на йонната сила на разтворите използвахме NaCl с чистота 99,8% (продукт на Теокот, България).

2.1.2. Процедура за приготвяне на разтворите. Първоначално приготвихме изходен разтвор на изследваното ПАВ с най-високата използвана концентрация. За провеждане на експериментите концентрирания разтвор разреждахме последователно с дейонизирана вода или съответния разтвор на NaCl. Така приготвените разредени разтвори използвахме за провеждане на експериментите, описани в следващите глави от дисертацията. Всички експерименти са проведени при 20 °C.

2.2. Методи за охарактеризиране на повърхностните свойства на изследваните ПАВ.

Равновесното повърхностно напрежение на разтворите, σ , измервахме с пластинка на Вилхелми с апарат Tensiometer K100 (Kruss GmbH, Germany) при $T = 20$ °C. Динамичното повърхностно напрежение на разтворите измервахме по метода на максимално налягане в мехурче (МВРМ) с апарат Tensiometer BP2 (Kruss GmbH, Germany) при 20 °C. Повърхностните модули при деформация на разширение определихме чрез метода на осцилиращата капка на апарат DSA 100 (Kruss GmbH, Germany).

Таблица 2.1. Материали, използвани в настоящото изследване.

Типове вещества	Означение в текста	Име	Химична формула	Производител
Анионно	SDS	Натриев додецил сулфат	$C_{12}H_{25}NaSO_4$	Acros
Катионни	DTAB	Додецилтриметиламониев бромид	$C_{15}H_{34}BrN$	Sigma
	CTAB	Цетилтриметиламониев бромид	$C_{19}H_{42}BrN$	Sigma
Нейонни	Brij 35	Полиоксиетилен-23 лаурил етер	$(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{26}O$	Sigma
	Brij 58	Полиоксиетилен-20 цетил етер	$HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$	Sigma
	Tween 20	Полиоксиетилен сорбитан монолаурат	$C_{58}H_{114}O_{26}$	Sigma
	Tween 40	Полиоксиетилен сорбитан монопалмитат	$C_{62}H_{123}O_{26}$	Sigma
Електролит	NaCl	Натриев хлорид	NaCl	Teokom

2.3. Методи за изследване на пенливостта на разтворите

2.3.1. Пенообразуване в автоматичен Барч тест (БТ). Охарактеризирахме пенообразуването на изследваните разтвори с помощта на автоматичен клатачен тест на Барч, направен в Катедрата по Инженерна химия и Фармацевтично инженерство. Пенообразуването на изследваните системи характеризирахме с обема въздух, V_A , захванат в разтвора, който изчислявахме чрез изваждане на обема на разтвора (10 mL) от общия обем (разтвор + пяна), измерен след определен брой цикли на разклащане (удари). Измервахме V_A в пени, генерирани след 3, 5, 10, 20, 30, 50 и 100 последователни удара. Всички експерименти проведохме при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.2. Пенообразуване в Планетарен миксер (ПМ). За да изследваме процеса на генериране на пяна в метод, който се различава по своята хидродинамика от Барч теста, използвахме планетарен миксер Kenwood Chef Premier КМС 560 (1000 W). В нашите експерименти разтворът на сърфактант с обем V_0 се поставя в прозрачен съд с общ обем 3250 mL. Инструментът за разбъркване се върти със скорост от 2 завъртания за секунда (rpm). Обемът на генерираната пяна се наблюдава като функция от времето.

2.3.3. Пенообразуване в Метод на нарастващата пяна (МНП). В този метод пените се образуват и наблюдават с помощта на Dynamic Foam Analyzer DFA100 (Krüss GmbH, Германия). Използвахме следната процедура за пенообразуване: 50 mL от разтвора зареждахме в цилиндъра и барботирахме газа в продължение на 10 s със скорости на потока 0.3; 0.6 и 0.9 L/min през мембраната с порьозност G2 (размер на порите 40–100 μm). Поведението на пяната след спиране на барботирането на газ наблюдавахме в продължение на 200 s след спиране на газовия поток.

2.4. Определяне на средния размер на мехурчетата и разпределението по размери.

Разпределението по размери на мехурчетата в крайните пени, образувани в планетарния миксер, определяхме по метода на Garrett et al. (Garrett et al., 1993; Politova, et al., 2018).

2.5. Поведение на тънки течни филми.

За охарактеризиране поведението на тънките течни филми използвахме капилярна клетка на Шелудко-Ексерова. Пенните филми наблюдавахме в продължение на 15 мин на затворена към атмосферата клетка, за да се предотврати изпарението на течност от областта на филма.

Глава 3. Роля на свойствата на динамичните адсорбционни слоеве за пенливостта на разтворите, определена в метода на Барч.

В тази Глава от дисертацията представяме експерименталните резултати за свойствата на равновесните и динамичните адсорбционни слоеве, както и за пенливостта на разтворите на анионния сърфактант SDS, на два катионни ПАВ (DTAB и СТАВ) и четири нейонни сърфактанта (Brij 35, Brij 58, Tween 20 и Tween 40), които изследвахме при три концентрации на страничен електролит (0, 10 и 100 mM).

3.1. Изотерми на повърхностно напрежение.

За да определим критичната концентрация на мицелообразуване, адсорбцията на ПАВ при СМС и максималната адсорбция, измерихме повърхностното напрежение като функция от времето (до 900 сек) на разтвори на ПАВ с концентрации вариращи между 10^{-3} mM и 50 mM, използвайки пластинка на Вилхелми. За определяне на равновесното повърхностно напрежение допуснахме, че адсорбцията е дифузионно лимитирана, което предполага, че зависимостта на повърхностното напрежение от времето има вида даден от у-е (3.1), изведено от Ward & Tordai, 1946 и Loglio et al., 1981. При дълги времена безразмерното време $t/\tau_D \gg 1$ изразът от у-е (3.1) придобива вида на у-е (3.3) (Kralchevsky et al. 1997), който показва, че при дълги времена равновесното повърхностно напрежение зависи от $\sqrt{1/t}$. Поради тази причина измерените стойности за $\sigma(t)$ между 750 и 900 сек, използвахме за построяване на зависимостта $\sigma(t^{-1/2})$ и за определяне на равновесното повърхностно напрежение.

От определените стойности на равновесните повърхностни напрежения построихме адсорбционните изотерми за нейонните ПАВ, които са показани на Фигура 3.2 в дисертацията. Изотермата за Brij 35 има типичното поведение за индивидуално нейонно ПАВ, докато при останалите изследвани нейонни сърфактанти се наблюдава непрекъснато намаляване на повърхностното напрежение дори при концентрации над СМС. Подобно намаление на повърхностното напрежение след достигане на СМС е наблюдавано при адсорбцията на Tween 20 на междуфазовата граница вода-масло и е обяснено с постепенна промяна в състава на адсорбционния слой (Vladisavljević et al., 2006; Vinarov et al., 2012). Използваните от нас сърфактанти са технически смеси на различни компоненти, които се различават по дължина на въглеродородната си верига и по броя на етокси групите в хидрофилната глава. Това предполага, че с промяна на концентрацията на ПАВ в системата се променя състава на мицелите и състава на адсорбционните слоеве.

Наличието на примеси в повечето от изследваните ПАВ има значително влияние върху свойствата на адсорбционните слоеве, което от своя страна означава, че примесите могат да имат значително влияние върху пенообразуващите свойства на тези разтвори. За да получим информация за свойствата на образуваните смесени адсорбционни слоеве, ние интерпретирахме измерените изотерми на повърхностното напрежение по следния начин:

(1) Използвайки подхода на Rehfeld (Rehfeld, 1967), напаснахме експерименталните данни за повърхностното напрежение от концентрацията на повърхностно-активно вещество около СМС чрез линейна зависимост (у-е (3.4));

(2) Използвахме адсорбционната изотерма на Гибс, за да определим общата адсорбция на ПАВ на повърхността на разтворите при СМС;

(3) С помощта на адсорбционната изотерма на Фолмер определихме средната изключена площ на молекула в адсорбционния слой.

Горният подход е много подходящ за смеси на нейонни повърхностно-активни вещества (както в случая с техническите нейонни сърфактанти). За по-голямата част от изследваните сърфактанти, нямаме подробна информация за вида и концентрацията на различните повърхностно-активни вещества, които се съдържат като онечиствания в състава. От друга страна, ние знаем общата концентрация на ПАВ, намиращо се в разтвора, C_s , която е свързана с концентрацията на всеки повърхностно активен компонент в разтвора, C_i , чрез неговата молна част в сместа, $x_i = C_i/C_s$. По този начин у-е (3.5) в дисертацията може да бъде представено чрез у-е (3.7). Използвайки го определихме общата адсорбция, Γ_{tot} , от зависимостта на $\sigma(C_s)$.

Във втората стъпка допускаме, че можем да приложим адсорбционната изотерма на Фолмер, за да опишем връзката между повърхностното напрежение и адсорбцията на ПАВ. Наистина, в (Kralchevsky et al., 2003) е показано, че адсорбционната изотерма на Фолмер може да се използва за описване на експериментални данни за двукомпонентна смес от нейонни повърхностно-активни вещества, използвайки връзката:

$$\frac{\pi}{k_B T} = \frac{\Gamma_{tot}}{1 - \alpha \Gamma_{tot}} \quad (3.8)$$

Тук π е повърхностното налягане, $\pi = \sigma_0 - \sigma$, където σ_0 е повърхностното напрежение на водната фаза без повърхностно-активно вещество, $\sigma(C_s)$ е равновесното повърхностно напрежение при определена концентрация на ПАВ, Γ_{tot} е общата адсорбция на различните вещества, а α е средната изключена площ на молекула.

В нашите смеси имаме по-голям брой компоненти и не знаем техните молни фракции на междуфазовата повърхност. Затова използвахме уравнение (3.8), за да определим стойността на α , която се разглежда по-долу като ефективна средна площ на молекула в смесения адсорбционен слой. За тази цел определихме Γ_{tot} от наклона на изотермата на повърхностното напрежение около СМС, както е показано на Фигура 3.2 в дисертацията. След това определихме стойността на π при СМС и накрая определихме стойността на α от измерената стойност на σ при СМС, използвайки уравнение (3.8).

Резултатите от горния анализ за нейонните повърхностно-активни вещества са показани в първите четири реда в Таблица 3.1 в дисертацията, заедно с представителни резултати от литературата. Вижда се, че нашите резултати са в сравнително добро съгласие с литературните данни по отношение на всички изследваните характеристики.

Подобни серии от експерименти проведохме и с йонните повърхностно-активни вещества, като за йонните ПАВ използвахме следната процедура за определяне на адсорбцията на повърхностно-активното вещество при СМС:

(1) Определихме коефициентите на активност при всяка концентрация на сърфактант и електролит;

(2) Приехме, че излишъкът на ПАВ в дифузната част на двойния електричен слой може да се пренебрегне, както е показано в (Gurkov et al., 2005);

(3) Определихме общата концентрация на противойоните в обема, които идват от повърхностно-активното вещество и добавения електролит;

(4) Чрез изчертаване на повърхностното напрежение като функция от общата противойонна активност, умножена по активността на повърхностно-активното вещество, определихме адсорбцията при СМС (Gurkov et al., 2005);

(5) За да се определи максималната адсорбция, използвахме отново модела на Фолмер, у-е (3.8), както в случая с нейонни ПАВ.

Средният коефициент на активност определихме с помощта на полуемпиричната формула, изведена от теорията на Дебай-Хюкел, която отчита размера на йоните (Gurkov et al., 2005; Robinson & Stokes, 1959; Moelwyn-Hughes, 1961) (виж у-е (3.11)):

Общата адсорбция на повърхностно-активно вещество при СМС определихме от уравнението (Gurkov et al., 2005):

$$d\sigma = -\Gamma_{tot} RT d \ln(a_{tot} a_s) \quad (3.14)$$

Стойностите на Γ_{tot} при СМС, получени след напасване на експерименталните данни с у-е (3.14), заедно със стойността на повърхностното напрежение в СМС използвахме, за да определим посредством у-е (3.8) стойности на средната изключена площ на молекула, α , в изследваните адсорбционни слоеве на йонни ПАВ.

Получените резултати от проведения анализ са представени в Таблица 3.1 и са в добро съгласие с експерименталните данни от литературата. Изключение правят данните за разтворите на DTAB \pm NaCl. За последните системи наблюдавахме дълбок минимум в изотермата на повърхностното напрежение около СМС, което показва ко-адсорбция на нейонни компоненти. Най-вероятно, нейонният компонент е мастен алкохол или киселина, останал от индустриалния процес на синтез на DTAB.

3.2. Свойства на динамичните адсорбционни слоеве.

За да получим информация за свойствата на динамичните адсорбционни слоеве, образувани върху повърхността на мехурчетата по време на пенообразуване, измерихме динамичното повърхностно напрежение на разтвори с концентрации на ПАВ в диапазона от 0.1 mM и 100 mM.

Получените експериментални резултати обработвахме по следния начин:

(1) Изчислихме универсалната възраст на новообразуваната повърхност на мехурчетата (универсалното време), използвайки подхода от Christov et al., 2006.

(2) Експерименталните данни за динамичното повърхностно напрежение описахме с у-е (3.16), показано по-долу и от най-доброто напасване определихме характеристичното време за намаляване на повърхностното напрежение, началното и равновесното повърхностно напрежение;

(3) Приемайки, че във всеки момент имаме уникална зависимост между повърхностното напрежение и адсорбцията на ПАВ, зададена чрез у-е (3.8), от измереното динамично повърхностно напрежение определихме адсорбцията на ПАВ като функция на времето, $\Gamma(t)$;

(4) Данните за $\Gamma(t)$ описахме с модел, основан на предположението, че имаме дифузионно контролирана адсорбция. Използвайки този модел определихме стойностите на първоначалната адсорбция, равновесната адсорбция и характеристичното време на адсорбция;

(5) От параметрите, определени по тази процедура, изчислихме повърхностното напрежение, адсорбцията на повърхностно-активно вещество, повърхностната еластичност и повърхностното покритие след 2 и 10 ms от универсалното време (съответстващи на 74 и 370 ms при непрекъснато променяща се повърхност), които

използваме в следващия раздел за да определим коя характеристика на адсорбционните слоеве е отговорна за различната пенливост на изследваните разтвори.

Получените експериментални данни интерполирахме със следното уравнение, което описва много добре експерименталните данни за не твърде малки стойности на t_u (а именно за не твърде ниско повърхностно покритие) (Christov et al., 2006):

$$\sigma = \sigma_{eq} + \frac{s_\sigma}{a_\sigma \left(1 + \sqrt{t_u/a_\sigma^2}\right)} \quad (3.16)$$

Тук σ_{eq} е равновесното повърхностно напрежение, a_σ^2 е характеристичното време за намаляване на повърхностното напрежение при фиксирана повърхностна площ (т.е. за неразтягащи се мехурчета), а s_σ е параметър, който отчита разликата между началното и равновесното повърхностно напрежение (Christov et al., 2006).

За да определим основните характеристики на динамичния адсорбционен слой, образуван в процеса на генериране на мехурчета, приемаме, че адсорбцията на повърхностно-активно вещество $\Gamma(t)$ може да се определи от измереното динамично повърхностно напрежение $\sigma(t)$ с помощта на уравнение (3.8). За описание на получените данни за адсорбцията като функция на времето, допуснахме, че адсорбцията на ПАВ се контролира от дифузията на молекулите и има линейна зависимост между $\Gamma(t)$ и концентрацията на повърхностно-активно вещество в подповърхностния слой $C(z = 0, t)$. Вземайки предвид тези допускания описахме данните за $\Gamma(t_u)$ използвайки израза (Kralchevsky et al., 2008):

$$\Gamma = \Gamma_{eq} + (\Gamma(0) - \Gamma_{eq}) \exp\left(\frac{t_u}{t_\Gamma}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t_u}{t_\Gamma}}\right) \quad (3.17)$$

Тук Γ_{eq} е равновесната адсорбция, $\Gamma(0)$ е началната адсорбция при $t = 0$ и t_Γ е характеристичното време за адсорбция.

Определените експериментални данни за равновесното повърхностно напрежение и равновесните адсорбции, получени от измерванията с МВРМ, са в добро съгласие с резултатите, получени по метода на пластинка на Вилхелми за повечето изследвани повърхностно-активни вещества. Изключение правят резултатите за разтворите на ДТАВ ± 10 mM NaCl, които съдържат значителни количества нейонни примеси, както беше обяснено по-горе. Тези онечиствания се адсорбират бавно върху повърхността на разтвора, особено под СМС, и водят до по-ниско равновесно повърхностно напрежение, измерено чрез пластинка на Вилхелми, в сравнение с повърхностните напрежения, определени от най-доброто напасване на данните от МВРМ.

Основните характеристики на повърхността, които са от значение за пенообразуването на разтворите на ПАВ са адсорбцията на повърхностно-активно вещество в динамични условия и свързаните с нея повърхностна еластичност, повърхностно покритие, Γ/Γ_∞ , и отношението между моментната адсорбция и равновесната адсорбция при СМС, $\Gamma/\Gamma_{\text{СМС}}$. Тези характеристики са използвани в раздел 3.4 по-долу за анализ на резултатите от пенните тестове.

Моментната повърхностна еластичност може да се изчисли като се използва следното уравнение:

$$E_G = k_B T \Gamma_\infty \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \quad (3.19)$$

където k_B е константата на Болцман, T е температурата и $\theta(t)$ е повърхностното покритие:

$$\theta(t) = \Gamma(t)/\Gamma_\infty = \alpha\Gamma(t) \quad (3.20)$$

като $\Gamma_\infty = 1/\alpha$ е максималната адсорбция (Таблица 3.1 в дисертацията).

Получените резултати за различните параметри, характеризиращи динамичните адсорбционни слоеве при универсално време $t_u = 10$ ms са показани на Фигура 3.5 в дисертацията, като функция на концентрацията на повърхностно-активното вещество.

Динамичното повърхностно напрежение, DST, за С12 нейонните сърфактанти (Brij 35 и Tween 20) е по-ниско в сравнение с динамичното повърхностно напрежение за С16 нейонните ПАВ (Brij 58 и Tween 40). За всички нейонни повърхностно-активни вещества, изследваните концентрации са поне 10 пъти по-високи от СМС, което означава, че факторите, които контролират динамичното повърхностно напрежение са концентрацията на мономерите и тяхното освобождаване от мицелите (Danov et al., 2006).

От друга страна, динамичното повърхностно напрежение за йонните повърхностно-активни вещества с 12 С-атома в хидрофобната опашка е много по-високо в сравнение със стойността му за СТАВ, който има 16 С-атома в опашката. Този ефект е много важен в по-ниския концентрационен диапазон (под 2mM). Двете йонни ПАВ с опашки от 12 С-атома (SDS и DTAB) не намаляват значително повърхностното напрежение под стойността характерна за чиста вода, σ_0 , в ниския концентрационен диапазон. От друга страна, нейонният Brij 35, който също има 12 С-атома в хидрофобната верига, понижава σ до 50 mN/m в рамките на 10 ms при концентрации от 0.3 mM. Тази по-бавна адсорбция на йонните повърхностно-активни вещества може да се обясни (поне частично) с електростатично отблъскване на вече адсорбирани

молекули на SDS и DTAB, което липсва в системите на нейонните ПАВ, както и с голямата разтворимост на йонните ПАВ, поради което движещата сила за адсорбция при тях е по-ниска. Добавянето на 10 mM електролит частично потиска електростатичното отблъскване и води до по-бързо понижаване на повърхностното напрежение за SDS.

Изчислените стойности за адсорбцията на ПАВ, като функция от концентрацията на сърфактанта, показват, че адсорбцията на нейоните повърхностно-активни вещества е най-висока за Tween 20, следвано от Brij 58, Tween 40 и Brij 35. Трябва да се отбележи, че тези адсорбции съответстват на различни повърхностни покрития, $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$, поради различните максимални адсорбции, Γ_∞ , които могат да бъдат достигнати от тези повърхностно-активни вещества. В резултат на което, Гибсовата еластичност, която зависи много силно от θ (виж у-е (3.19) по-горе) е много висока за Brij 35, докато останалите три ПАВ са с много по-ниски еластичности, като най-ниска е еластичността за Brij 58 поради по-ниските стойности на θ .

При йонните повърхностно-активни вещества в зависимостта на адсорбцията на ПАВ-а от концентрацията се наблюдават две области. Под СМС, динамичната адсорбция на ПАВ нараства почти линейно с $\ln C_S$ и остава почти постоянна след това при стойност, която е много близка до стойността, определена от изотермата на повърхностното напрежение, $\Gamma_{СМС}$. Последният резултат означава, че йонните сърфактанти образуват (почти) равновесни адсорбционни слоеве при тези по-високи концентрации.

От тези резултати можем да заключим, че Brij 35 с концентрации > 1 mM е в състояние да образува равновесен адсорбционен слой в рамките на 10 ms, докато другите нейонни повърхностно-активни вещества достигат $0.95 \times \Gamma_{СМС}$ при концентрации над 20 mM. Всички изследвани йонни ПАВ достигат повърхностно покритие от $0.95 \times \Gamma_{СМС}$ при концентрации между 10 и 30 mM.

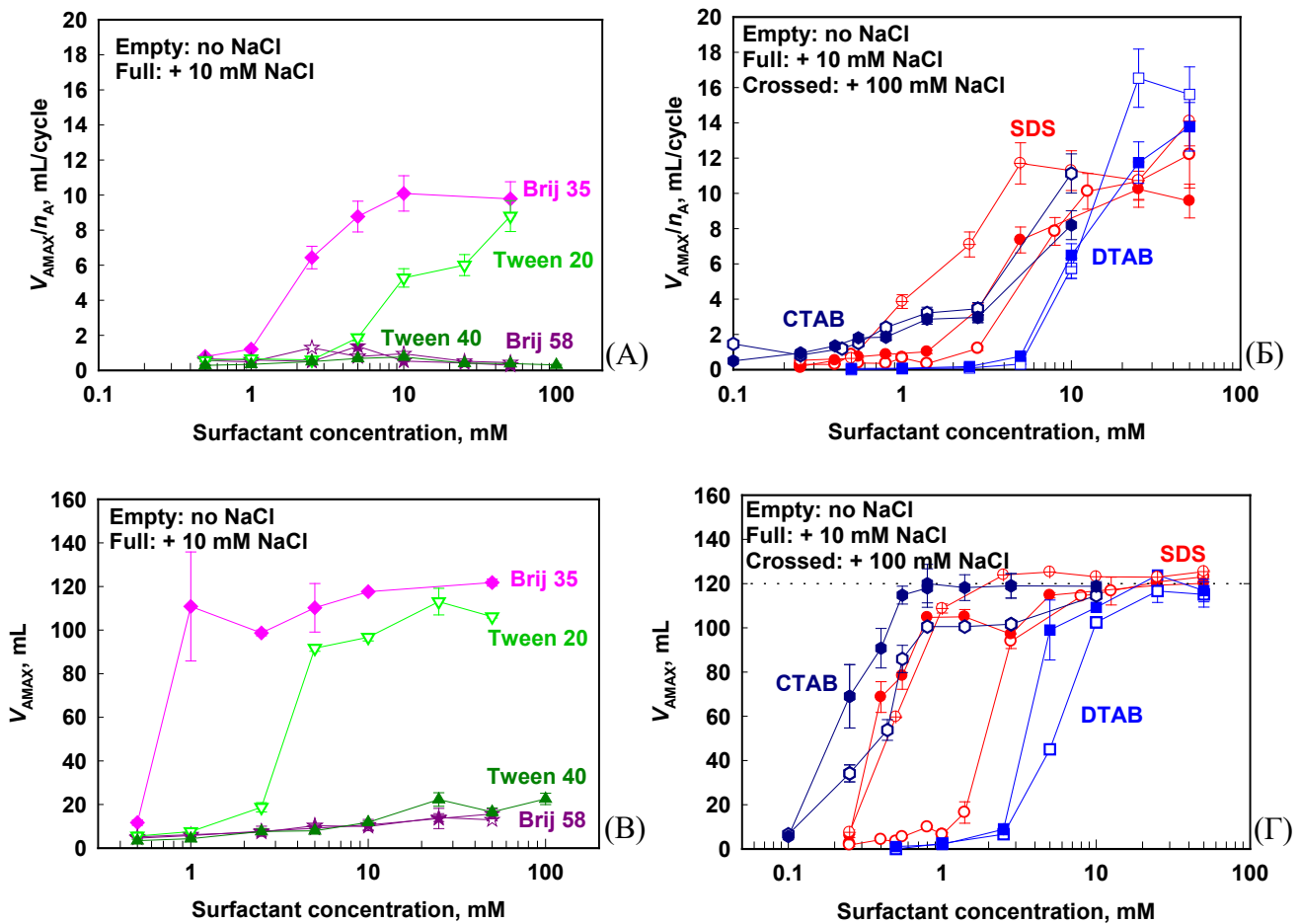
3.3. Кинетика на захващане на въздух в пяната.

За да определим количествено скоростта на захващане на въздуха по време на пенообразуването, измерихме обема на захванатия въздух, V_A , като функция от броя на разклащанията (ударите), n , вижте Фигура 3.8 в дисертацията за илюстративни резултати. Както се очаква, V_A се увеличава с увеличаването на концентрацията на повърхностно-активното вещество и броя на ударите. Обикновено се наблюдава първоначално бързо увеличаване на обема на пяната, което е последвано от по-бавно нарастване на V_A и плато, което може да бъде достигнато при голямо n . Получените данни описахме със следното емпирично уравнение, което съдържа два напасващи параметъра с ясно физическо значение:

$$V_A = V_{AMAX}(1 - \exp(-n/n_A)) \quad (3.21)$$

V_{AMAX} е максималният обем на въздуха, който може да бъде захванат в изследвания разтвор след много голям (безкраен) брой удари, n е броят на съответните удари, след които е измерен съответния обем V_A , а n_A е характерният брой удари, след които обемът на захванатия въздух V_A ще достигне $\approx 63\%$ от V_{AMAX} .

За количественото описание на процеса на образуване на пена, можем да използваме различни характеристики. Уравнение (3.21) предполага използването на две характеристики, а именно началната скорост на захващане на въздуха в разтвора се характеризира от градиента $dV_A/dn|_{n \rightarrow 0} \approx V_{AMAX}/n_A$. Общата пенливост на разтворите на ПАВ при дълги времена се характеризира от обема на захванатия въздух след 100 удара, което за повечето системи е $\approx V_{AMAX}$ (с изключение на тези с междинни концентрации). Тези параметри на пенообразуването са сравнени на Фигура 3.9 за различните повърхностно-активни вещества в целия изследван концентрационен диапазон.



Фигура 3.9. (А, Б) Начална скорост на захващане на въздуха и (В, Г) максимален обем на захванатия въздух за (А, В) нейонни и (Б, Г) йонни повърхностно-активни вещества, като функции на концентрацията на ПАВ в използвания за пенообразуването разтвор.

От Фигура 3.9 се вижда, че зависимостта $V_{\text{МАХ}}(C_s)$ съдържа 3 ясно дефинирани области: (1) При ниски концентрации на ПАВ, $V_{\text{МАХ}}$ се увеличава много бавно с C_s . В тази област обемът на захванатия въздух е под 20 mL. (2) Междинна област, в която $V_{\text{МАХ}}$ рязко нараства с концентрацията на ПАВ, от 20 до 100 mL, в рамките на 3-кратно повишаване на концентрацията; (3) Област на плато, в която $V_{\text{МАХ}}$ остава почти постоянна около 120 mL. Последната стойност се определя от обема на цилиндъра, използван при генерирането на пяната - максималното количество въздух, което може да бъде захванато е около 120 mL (добавено към 10 mL разтвор на ПАВ в цилиндъра).

Началната скорост на захващане на въздух $dV_A/dn|_{n \rightarrow 0}$ също показва 3 области, виж Фигура 3.9: (1) При ниски концентрации на ПАВ скоростта на пенообразуване е много ниска, ≈ 0.5 mL/удар; (2) При междинни концентрации наблюдаваме бързо нарастване на скоростта на захващане на въздуха от 1 до 10 mL/удар; (3) В диапазона на високите концентрации на ПАВ, максималната стойност ≈ 10 mL/удар остава почти постоянна с по-нататъшното повишаване на концентрацията.

От тази серия от експерименти можем да заключим, че нейонните повърхностно-активни вещества с 16 С-атома в хидрофобната опашка не са в състояние да стабилизират динамичните мехурчета в този метод и като следствие количеството на образуваната пяна е много ниско, около ≈ 20 mL дори и при много високи концентрации на ПАВ, докато пенообразуването на нейонните ПАВ с 12 С-атома е много по-добро и те са в състояние да образуват пяна с обем ≈ 100 mL при високи концентрации. Пенообразуването на йонния сурфактант, СТАВ, с 16 С-атома е много по-добро в сравнение с това на повърхностно-активните вещества с 12 С-атома (SDS и ДТАВ) при ниски концентрации и става сравнимо при концентрации над СМС.

3.4. Интерпретация на данните и дискусия.

В настоящия раздел систематично сравняваме как данните от пенообразуването (началната скорост на захващане на въздух и максималното пенообразуване) корелират с характеристиките на динамичните адсорбционни слоеве, които имат ясен физичен смисъл и играят роля в процесите на изтъняване и стабилизиране на пенните филми. Основната цел на тези разглеждания е да се идентифицират онези ключови параметри, които са в състояние да обяснят всички налични експериментални данни от пенните тестове, показани по-горе.

3.4.1. Характеристично време на процеса на пенообразуване.

За да построим подходящи зависимости на пенливостта от динамичните характеристики на слоевете, трябва да изберем характеристично време, което съответства най-точно на процеса на пенообразуване в използвания от нас метод. В

следващите раздели използваме стойностите на динамичните величини, съответстващи на универсалните времена между $t_u = 2 \text{ ms}$ и $t_u = 10 \text{ ms}$. Този диапазон съответства на възраст на повърхността на мехурчетата, $t_{age} = 37t_u$, между 75 и 370 ms в МВРМ. Избран е този широк диапазон от времена поради две основни причини:

Проведените наблюдения на процеса на захващане на въздух в изследваните разтвори показваха, че при ниски концентрации на ПАВ процесът на захващане на въздух продължава в рамките на $\approx 60 \text{ ms}$, което съответства на 2 ms универсално време. В този процес на захващане мехурчетата могат да коалесцират с обемната въздушна фаза. От друга страна, коалесценцията на мехурчетата може да продължи до започване на следващия цикъл на разклащане, което съответства приблизително на половината от периода на разклащане, т.е. $\approx 600 \text{ ms}$. По този начин, с избраните диапазони от стойности $2 \text{ ms} \leq t_u \leq 10 \text{ ms}$ ние покриваме диапазона на времена от основен интерес за използвания метод за образуване на пяна $75 \leq t_{age} \leq 370 \text{ ms}$.

Второ, анализът на данните показва, че всички основни резултати и заключения остават непроменени в целия този диапазон от времена – само експерименталните точки на графиките се изместват леко нагоре или надолу. С други думи, всички основни резултати и заключения от настоящото проучване са стабилни по отношение на конкретния избор на точната стойност за t_u и t_{age} , ако последните попадат в диапазона, характеризиращ специфичния метод на пенообразуване.

3.4.2. Зависимост на обема на пяната от динамичното повърхностно напрежение.

Динамичното повърхностно напрежение е чувствително към скоростта на адсорбция на повърхностно-активно вещество. Следователно този параметър често се предлага като ключов за охарактеризиране на пенните свойства.

За да проверим дали наблюдаваните разлики в пенливостта на разтворите могат да се обяснят с разлики в динамичното повърхностно напрежение на съответните разтвори на ПАВ, начертахме зависимостите на $V_A(n = 10)$ и $V_A(n = 100)$ от DST при $t_u = 10 \text{ ms}$, показани на Фигури 3.11А и 3.11Б, а на Фигура 3.12 са представени данните за dV_A/dn и V_{AMAX} от DST при $t_u = 10 \text{ ms}$ (виж дисертацията). Вижда се ясна корелация между V_A и DST за разтвори, приготвени с едно и също повърхностно-активно вещество при различни концентрации. Резултатите, получени с различни типове ПАВ, не попадат на една и съща универсална крива. Сравнението между различните системи показва, че обикновено разтворите на йонните сурфактанти SDS и СТАВ генерират по-голяма пяна, в сравнение с нейонните Brij 35, Brij 58, Tween 20, Tween 40 при една и съща стойност на DST. С други думи, разтворите съдържащи нейонни ПАВ обикновено имат по-ниска пенливост при същото динамично повърхностно напрежение.

Наблюдава се важно изключение при разтворите на C12-верижни нейонни повърхностно-активни вещества Brij 35 и Tween 20, които рязко увеличават своята пяна, когато DST стане $< 50 \text{ mN/m}$ (определено след 10 ms универсално време) – ефект, който е обяснен по-долу, след обсъждане на другите корелационни графики. При $\text{DST} \approx 45 \text{ mN/m}$ тези две нейонни ПАВ имат пяна, която е дори малко по-висока от получената пяна от разтворите на йонни сурфактанти със същото DST.

Обикновено по-добрата пенливост, дефинирана като обема на захванатия въздух, след 100 удара на разтворите на йонни повърхностно-активни вещества допълнително се подсилва от факта, че тяхното DST може да достигне много по-ниски стойности, до около 35 mN/m , докато нейонните вещества имат $\text{DST} \geq 45 \text{ mN/m}$ дори при много високи концентрации. Следователно, разтворите на йонни ПАВ образуват пяна от около 120 mL, когато динамичното им повърхностно напрежение е по-ниско от 40 mN/m , докато пените, получени от нейонни сурфактанти са ограничени до 100 mL поради тяхното по-високо DST. Добавянето на 10 и 100 mM NaCl влияе както на DST, така и на разпенването на разтворите на йонните повърхностно-активни вещества, при което данните получени при различни концентрации на NaCl попадат на една и съща крива. Тези резултати потвърждават съществуването на качествена разлика между йонните и нейонните ПАВ по отношение на пенливостта на техните разтвори, с и без добавянето на външен електролит, Фигура 3.11 в дисертацията.

Йонното повърхностно-активно вещество DTAB показва донякъде междинно поведение между това на йонните и нейонните вещества. При ниски концентрации на ПАВ-а, съответстващи на високо DST, неговата пенливост е ниска и сравнима с тази на нейонните повърхностно-активни вещества. С увеличаването на концентрацията на DTAB и свързаното с това намаляване на DST под 60 mN/m , пенливостта на разтворите на DTAB става подобна на тази на другите йонни ПАВ. Най-вероятно това особено поведение се влияе от значителното количество от нейонно онечистване, налично в пробата на DTAB, както се вижда от минимума, наблюдаван от изотермата на повърхностното напрежение.

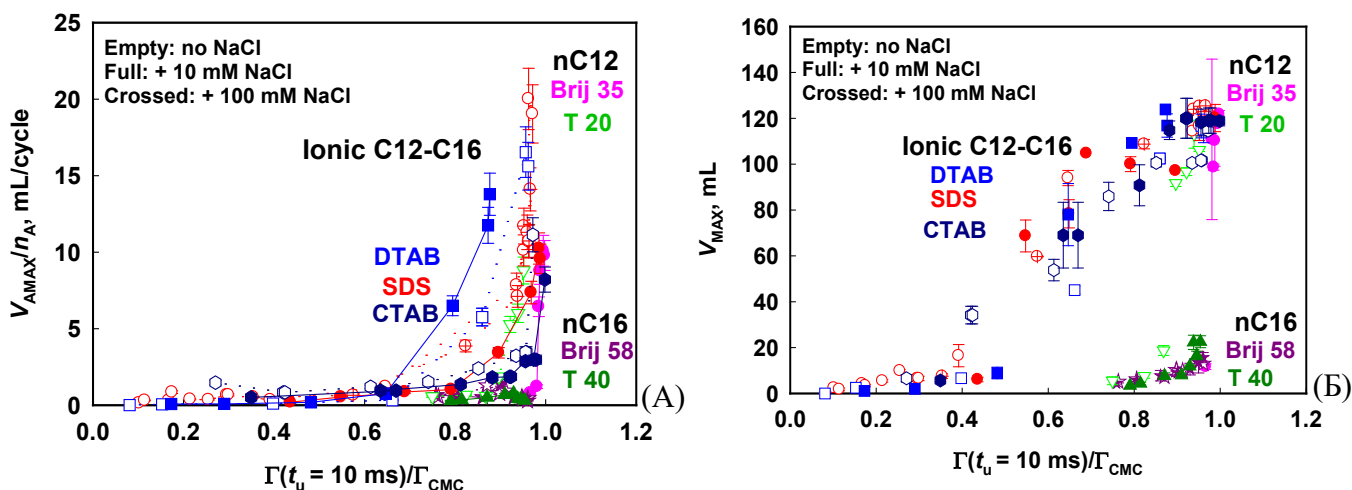
От представените резултати можем да заключим, че пенливостта корелира добре с DST за повърхностно-активни вещества от един и същ тип (йонни или нейонни с една и съща дължина на ВВ верига), но се различава значително, когато се сравняват йонни и нейонни сурфактанти. Тези разлики са особено забележими за обема на пяната след продължително време на разпенване. Също така има забележима разлика между нейонните повърхностно-активни вещества с C12 и C16 вериги в областта с високи концентрации на ПАВ (10–100 mM) и ниско DST (между 45 и 50 mN/m).

3.4.3. Зависимост на обема на пяната от повърхностното покритие.

На Фигури 3.13 и 3.14 в дисертацията е представена зависимостта на обема пяна от повърхностното покритие, дефинирано като $\theta_{\text{CMC}} = \Gamma/\Gamma_{\text{CMC}}$. От данните се вижда, че има рязък преход в пенливостта на разтворите на нейонни ПАВ при повърхностното покритие на мехурчетата, $\theta_{\text{CMC}} \approx 0.95$, която осигурява стабилизация на динамичните пенни филми срещу коалесценция и позволява захващане на въздушни мехурчета. Високата стойност на повърхностното покритие, е свързана с факта, че стабилизацията на мехурчетата срещу коалесценция се осигурява посредством стеричните сили на взаимодействие, които нарастват значително при достигане на плътно покритие на повърхността на мехурчетата.

При пенообразуването от разтвори на йонните ПАВ, въздухът се захваща и пените се стабилизират при много по-ниско покритие на повърхността, $\theta_{\text{CMC}} > 0.4$, което е свързано с факта, че при тях действат допълнителни сили на електростатично отблъскване (Kralchevsky et al., 2008; Ekerowa & Kruglyakov, 1998; Israelachvili, 1992), които възпрепятстват коалесценцията при много по-ниски повърхностни покрития.

Много подобни тенденции се наблюдават и за началната скорост на захващане на въздуха в пяната, V_{AMAX}/n_A и за максималния обем на захванатия въздух, V_{AMAX} , както е показано на Фигура 3.14.



Фигура 3.14. (А) Началната скорост на захващане на въздух и (Б) максималния обем на захванатия въздух като функция на повърхностното покритие, $\Gamma(t_u)/\Gamma_{\text{CMC}}$ при $t_u = 10$ ms.

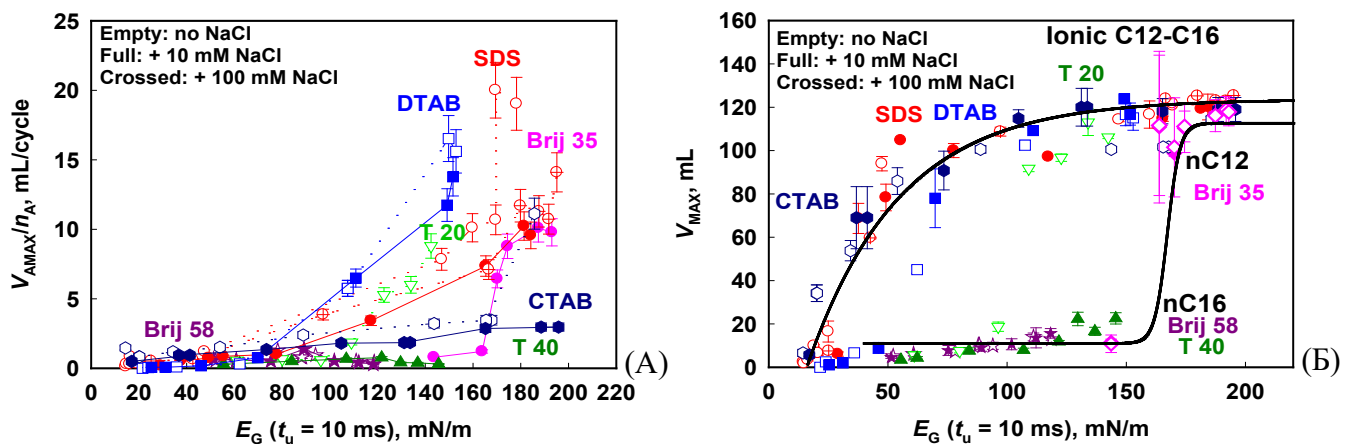
Вижда се, че и за двата типа използвани ПАВ (йонни и нейонни) началната пенливост започва да нараства при стойности на θ_{CMC} около и над 0.8, което показва, че за началната пенливост електростатичните взаимодействия не оказват толкова силно влияние, колкото за обема на пяната, която се натрупва след продължително пенообразуване.

3.4.4. Зависимост на обема на пяната от динамичната Гибсова еластичност.

Повърхностната еластичност е свързана с ефекта на Марангони, който от своя страна е един от ключовите фактори, контролиращи скоростта на изтъняване на филмите. За да се осъществи процеса на коалесценция на мехурчетата с обемната въздушна фаза е необходимо филмът между тях да изтънее до критична дебелина, след което да се скъса, което зависи съществено от подвижността на повърхностите на филма.

За да проверим дали началната пенливост и крайният обем на захванатия въздух зависят от Гибсовата еластичност на Фигури 3.15 и 3.16 са представени получените зависимости, като стойността на Гибсовата еластичност е изчислена за динамичните адсорбционни слоеве, образувани при $t_u = 10$ ms. За краткост ще наричаме тази характеристика на динамичния адсорбционен слой „динамична Гибсова еластичност”.

Както се вижда от Фигури 3.15Б и 3.16Б, за всички нейонни повърхностно-активни вещества наблюдаваме много слаба пенливост, докато динамичната Гибсова еластичност не достигне стойности от 150 mN/m. Рязко нарастване на обема на пяната се наблюдава при по-високи Гибсови еластичности за Tween 20 и Brij 35. Данните за йонните ПАВ също попадат на универсална зависимост, която е различна от зависимостта за нейонните ПАВ. Добавянето на NaCl до 100 mM не променя типа поведение на йонните ПАВ – всички данни са групирани много добре около същата универсална крива. Последният резултат показва, че тази висока концентрация на електролит не потиска напълно електростатичното отблъскване между повърхностите на филма, въпреки силния си количествен ефект върху обхвата и големината на електростатичните взаимодействия.



Фигура 3.16. (А) Начална скорост на захващане на въздух; (Б) Максимален обем на захванатия въздух като функция от динамичната Гибсова еластичност при $t_u = 10$ ms.

От данните представени на Фигура 3.16А се вижда, че за началното пенообразуване по-важно е динамичното повърхностно напрежение, което определя доколко лесно се деформира повърхността при разклащане на разтвора, докато скоростта на изтъняване на филмите и тяхната стабилизация са важни за обема пяна, който се натрупва в хода на разтръскването, тъй като те потискат коалесценцията.

3.4.5. Зависимост на обема на пяната от повърхностната подвижност.

Повърхностната подвижност влияе върху скоростта на изтъняване на филмите, което от своя страна влияе върху възможността за достигане на критична дебелина, при която филмите се късат и мехурчетата коалесцират с обемната въздушна фаза.

В настоящия подраздел сравняваме пенливостта на разтворите на повърхностно-активните вещества с повърхностните характеристики, които са показани теоретично, че влияят върху скоростта на изтъняване на пенните филми. Поради природата на ПАВ, използвани в нашето изследване, сме разгледали параметрите, характеризиращи нискомолекулните сърфактанти: обемна и повърхностна дифузия, ефект на Марангони и др.

Параметрите, характеризиращи ефекта на повърхностно-активните вещества с ниска молекулярна маса върху скоростта на изтъняване на пенните филми са разгледани в теоретичния подход, разработен от Иванов и сътрудници (Radoev et al., 1974). Тези автори разглеждат скоростта на изтъняване на пенните филми като отчитат в явен вид ефекта на разтворимите повърхностно-активни вещества върху повърхностната подвижност и скоростта на изтичане на течността от пенните филми. Приемайки, че след деформацията адсорбционните слоеве не са далеч от равновесие (което е едно от основните ограничения на този подход) авторите показват, че скоростта на изтъняване на пенните филми може да се представи със следния израз:

$$\frac{V_{DR}}{V_{RE}} = 1 + b + \frac{h_s}{h} \quad (3.22)$$

Тук $h(t)$ е моментната дебелина на филма, b и h_s са характеристики на разтвора на ПАВ, които отчитат повърхностната подвижност, V_{DR} е скоростта на изтичане във филма в присъствие на повърхностно-активно вещество във водната фаза, а V_{RE} е скоростта на Рейнолдс на изтъняване на плоско паралелен филм с тангенциално неподвижни повърхности (Ivanov & Dimitrov, 1988) (у-е (3.23) в дисертацията).

И експериментите, и теоретичното моделиране показват, че пенните филми се късат и мехурчетата коалесцират (освен, ако не са стабилизирани от сили на отблъскване) след достигане на определена критична дебелина h_{CR} (Vrij & Overbeek, 1968) (у-е (3.24) в дисертацията). То е изведено при допускане, че Ван дер Ваалсовите

сили на привличане доминират над всички останали повърхностни сили на взаимодействие, действащи между повърхностите на филма. Това е добре обосновано предположение за мехурчета, които коалесцират помежду си, като тези в изследваните пени, тъй като коалесценцията потвърждава, че преобладават силите на привличане.

Ако приемем, че мехурчето коалесцира с междуфазовата граница вода-въздух под действие на Архимедовата сила, $F \approx \Delta \rho g V_B$, комбинирайки у-я (3.23) и (3.24), се получава следния израз за живота на филма с тангенциално неподвижни повърхности (Basheva et al., 1999; Gurkov & Basheva, 2002):

$$t_{Re} = 4.1(\Delta \rho g)^{5/7} \eta_C R_b^{25/7} A_H^{-4/7} \sigma^{-8/7} \quad (3.25)$$

където $\Delta \rho$ е разликата в масовата плътност между разтвора на ПАВ и въздуха, g е земното ускорение, $V_B = (4/3)\pi R_b^3$ е обемът на мехурчето и R_b е радиусът на мехурчето.

Ако повърхностите на пенните мехурчета са неподвижни (блокирани от адсорбираните молекули на сърфактанта) тогава $b \ll 1$ и $h_s/h \ll 1$ в у-е (3.22), което означава, че филмът ще изтънява по уравнението на Рейнолдс, $V_{DR} \approx V_{Re}$ и времето на живот на филма ще се определя по у-е (3.25). За разтворите, използвани в настоящото изследване, $\Delta \rho \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\eta_C \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ и $A_H \approx 4.1 \times 10^{-20} \text{ J}$ са фиксирани. Следователно, ролята на повърхностно-активните вещества се отразява на времето на живот на филмите в у-е (3.25) само през размера на мехурчетата, R_b (който може да бъде различен) и динамичното повърхностно напрежение, σ . Ако само тези два параметъра бяха важни, може да се очаква, че динамичното повърхностно напрежение ще служи като единствен управляващ параметър за обема на получената пяна, тъй като R_b от своя страна се определя основно от стойностите на σ . Както се вижда обаче от данните представени на Фигури 3.11 и 3.12 в дисертацията, обемът на получената пяна след 100 цикъла и максималният обем пяна за йонните и нейонните ПАВ лежат на две различни криви. Това означава, че у-е (3.25), което не отчита факта, че повърхностите могат да са тангенциално подвижни, какъвто най-вероятно е случаят при ниски концентрации на ПАВ, и не отчита действието на повърхностните сили на взаимодействие (напр. електростатичното отблъскване за йонните повърхностно-активни вещества) не може да се използва за предсказване на обема на получената пяна.

За да отчетем различната подвижност на филмите върху скоростта им на изтъняване, анализирахме по-долу ролята на параметрите, включени в у-е (3.22), които при ниски стойности ще водят до по-бързо изтъняване на филмите, а именно:

$$b = \frac{3\eta D_{BC}}{h_a E_G} \quad h_a = \frac{\partial \Gamma}{\partial C} \quad (3.26)$$

$$h_s = \frac{6\eta D_{SC}}{E_G} \quad (3.27)$$

Тук D_{BC} и D_{SC} са коефициентите на обемна и повърхностна дифузия на молекулите ПАВ, E_G е Гибсовата еластичност на непосредствено образувания (динамичен) адсорбционен слой, h_a отчита повърхностната активност на сърфактанта. Както е показано от Radoev et al., 1974, по-високите стойности на b и h_s съответстват на (1) по-бърза дифузия от вътрешността на филма (охарактеризирана чрез b) или (2) по повърхността на филма (охарактеризирана чрез h_s). Двете – обемната и повърхностната дифузия действат в посока възстановяване на хомогенното разпределение на молекулите ПАВ върху повърхностите на филма, като по този начин потискат ефекта на Марангони, увеличавайки подвижността на повърхността и ускорявайки изтичането на пенните филми.

В работата на Stoyanov & Denkov, 2001, е показано, че дифузионните коефициенти, участващи в у-я (3.26) и (3.27) са колективните дифузионни коефициенти, които включват принос от взаимодействията с останалите молекули на повърхностно-активно вещество, налични в обема на разтвора и в адсорбционния слой, съответно. Тези взаимодействия са особено важни за повърхностната дифузия на молекулите, характеризирана чрез D_{SC} , тъй като молекулната плътност в адсорбционния слой обикновено е висока и междумолекулните взаимодействия са много значими. За разлика от тях, взаимодействията в обема обикновено са незначителни поради ниските концентрации на ПАВ, поради което разтворите при тези концентрации могат да се разглеждат като идеални. Отчитайки ролята на взаимодействията, са предложени следните изрази за обемния и повърхностния колективен дифузионен коефициент (Stoyanov & Denkov, 2001):

$$D_{BC} = D_{B0} \frac{K_B(\phi_1)}{1-\phi_1} \approx D_{B0} \quad D_{SC} = D_{S0} K_S(\Gamma_1) \frac{E_G}{kT\Gamma} \quad (3.28)$$

Тук D_{B0} и D_{S0} са коефициентите на обемна и повърхностна дифузия, съответно, на единични повърхностно-активни молекули, които не си взаимодействат с други молекули на ПАВ. Следователно D_{B0} и D_{S0} не зависят от концентрацията и адсорбцията на сърфактанта. $K_B(\phi_1)$ е безразмерна функция на подвижността на молекулите на повърхностно-активното вещество, която отчита промени в хидродинамичното триене между течността и молекулите ПАВ в обема, а ϕ_1 е обемната част на сърфактанта в обема на разтвора. В разгледаните тук системи $\phi_1 \ll 1$, $K_B(\phi_1) \approx 1$ и $D_{BC} \approx D_{B0}$, което показва, че колективният дифузионен коефициент в обема съвпада с коефициента на самодифузия, поради ниските концентрации на ПАВ, които сме използвали. От друга

страна колективният дифузионен коефициент на повърхността се различава от коефициента на самодифузия при високи повърхностни покрития.

Използвайки адсорбционната изотерма на Фолмер, у-е (3.8), можем да определим E_G от у-е (3.19), което да заместим в у-е (3.28), за да получим израз за D_{SC} , който от своя страна да заместим в изразите представени с у-я (3.26) и (3.27), при което получаваме у-е (3.29).

Коефициентите на повърхностно и обемно триене на молекулите на повърхностно-активното вещество, β_{S0} и β_{V0} , могат да бъдат определени от молекулните размери на изследваните ПАВ. Замествайки израза $K_S \approx (1-\theta)$ и изразите за β_{S0} и β_{V0} от у-я (3.32) и (3.30), съответно, получихме следните приближени изрази за b и h_s , които използвахме за числените пресмятания и сравнение с експерименталните данни:

$$b = \frac{C}{2\pi r \frac{\text{Arccosh } p}{\sqrt{p^2 - 1}} \Gamma^2} \quad h_s = \frac{(1-\theta)}{2r\Gamma} \quad (3.33)$$

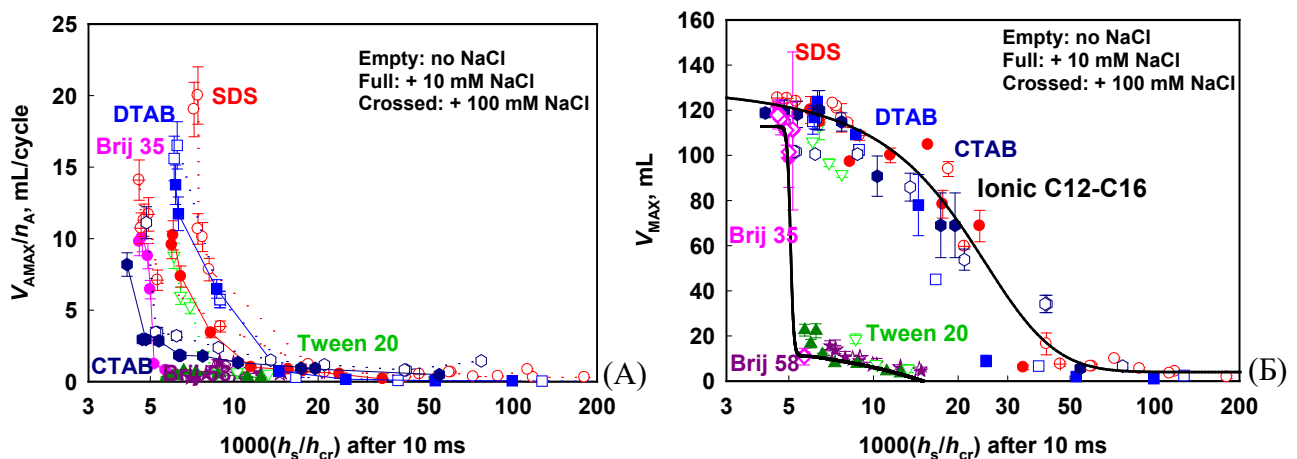
където C и Γ се изразяват в молекули/ m^3 и молекули/ m^2 , съответно.

От уравнение (3.33) се вижда, че и двата фактора, свързани с дифузията (в обема и в повърхностния слой), които влияят върху скоростта на изтичане на филма, намаляват силно с увеличаването на адсорбцията на повърхностно-активното вещество, което означава, че при по-голяма адсорбция на ПАВ на повърхността на мехурчетата имаме по-бавно изтъняване на филма и по-малка вероятност за коалесценция между тях.

Когато се опитаме да приложим у-е (3.22) за отчитане на повърхностната подвижност на пенните филми, открихме, че за всички реални параметри на използваните повърхностно-активни вещества и всички реални дебелини на филми, $h \geq h_{CR}$, двата параметъра на подвижност са много малки $b \ll 1$ и $h_s/h \ll 1$. С други думи у-я (3.22) и (3.33) предсказват, че повърхностите на пенните филми винаги трябва да се държат като тангенциално неподвижни. Последното предположение не може да бъде вярно и най-вероятната причина за това несъответствие на теоретичния модел с реалността е, че моделът се основава на допускането, че адсорбционните слоеве на ПАВ върху повърхностите на пенните филми са близки до равновесие. Както се вижда много ясно от данните за динамичното повърхностно напрежение, за повечето изследвани разтвори на повърхностно-активни вещества, особено тези, за които коалесценцията на мехурчетата е важна, динамичната адсорбция, определена при t_u , е много далеч от равновесната.

Следователно, вместо да се опитваме да прилагаме директно у-я (3.22) и (3.33) за интерпретация на данните, проверихме дали можем да корелираме резултатите от пенообразуването със стойностите за b и h_s , определени посредством у-е (3.33). За да работим с безразмерни величини, в графиките са представени зависимостите на обема пяна като функция на h_s/h_{CR} , където h_{CR} е критичната дебелина за късане на филма, защото за да се скъса филма трябва да изтънее до тази дебелина (Ivanov et al., 1970; Radoev et al., 1983; Kralchevsky et al., 2008; Ivanov & Dimitrov, 1988; Scheludko, 1967; Danov & Ivanov, 1997; Ivanov, 1980). Следователно в анализа по-долу ние разглеждаме само ефекта от повърхностната дифузия чрез стойностите на h_s/h_{CR} , който изразява основния ефект на различните повърхностно-активни вещества върху скоростта на изтъняване на филма.

На Фигура 3.18 са представени зависимостите на характеристиките на пяната от h_s/h_{CR} . Вижда се, че данните за йонните повърхностно-активни вещества и данните за нейонните сурфактанти лежат на две различни криви, когато се разглежда обема пяна, получен след 100 цикъла, или максималния обем пяна, който може да се захване в изследваните разтвори. За йонните сурфактанти се наблюдава постепенно повишаване на пенливостта с намаляване на стойността на h_s/h_{CR} , докато за нейонните сурфактанти стойностите за получения обем пяна са много ниски докато не се достигне определена критична стойност, след което нарастват значително. Стойността, при която се получава плътен адсорбционен слой, при което филмите започват да изтъняват много по-бавно. Този резултат потвърждава, че електростатичното отблъскване допълнително потиска коалесценцията на мехурчетата за йонните повърхностно-активни вещества, като по този начин улеснява натрупването на пяна при по-дълго време на разпенване.



Фигура 3.18. (А) Началната скорост на захващане на въздух; (Б) Максималният обем на захванатия въздух като функция на отношението на коефициента на повърхностна подвижност и критичната дебелина за късане на филмите, h_s/h_{CR} , изчислени при $t_u = 10$ ms.

Данните за скоростта на нарастване на пяната не попадат на универсална крива, но се вижда, че за йонните и нейонните ПАВ те са доста по-близки, отколкото след 100 цикъла, което е в съгласие и с предишните зависимости.

3.5. Сравнение на основните зависимости и основните фактори, влияещи върху процесите на пенообразуване.

Сравнението на графиките с корелации, представени на Фигури 3.11-3.18 показва, че във всички случаи трябва ясно да направим разграничение между началната пяна, представена като обема на захванатия въздух след 10 удара или като начална скорост на пенообразуване и пенливостта след дълъг период от време, изразено като обем на пяната след 100 удара или като максималния обем пяна, $V_{\text{МАХ}}$. Също така, във всички случаи наблюдаваме ясна количествена разлика между нейонните и йонните ($\pm \text{NaCl}$) повърхностно-активни вещества - данните за тези два вида ПАВ се групират около две много различни универсални криви.

Огромната разлика в пенливостта на йонните и нейонните сърфактанти след дълъг период от време за V_A ($n = 100$) и $V_{\text{МАХ}}$ се вижда както в зависимостите от динамичната Гибсова еластичност, E_G (Фигури 3.15Б и 3.16Б), повърхностното покритие, $\theta_{\text{СМС}}$ (Фигури 3.13Б и 3.14Б) и повърхностната подвижност на филма, h_s/h_{CR} (Фигури 3.17Б и 3.18Б). Всички тези параметри характеризират повърхностната подвижност и свързаната с нея скорост на изтичане на филма. По този начин можем да заключим категорично, че най-ключовият фактор за образуването на голямо количество пяна е повърхностната подвижност. Когато подвижността на повърхностите се намали значително се осигурява достатъчно дълго време за повърхностно-активното вещество да се адсорбира върху повърхностите на пенния филм, който да се стабилизира чрез сили на отблъскване, когато дебелината му се доближи до критичната дебелина на филма, h_{CR} . Основната разлика между йонните и нейонните повърхностно-активни вещества е, че йонните ПАВ са в състояние да стабилизират пенните филми при достигнато много по-ниско повърхностно покритие (т.е. при по-висока повърхностна подвижност) поради силното електростатично отблъскване между повърхностите на филма, покрити със заредени повърхностно-активни молекули. За разлика от тях, много високо повърхностно покритие, $\theta_{\text{СМС}} > 0.95$, съответстващо на висока динамична Гибсова еластичност, $E_G > 150 \text{ mN/m}$, е необходимо, за да се осигури ниска повърхностна подвижност и стерична стабилизация на пенните филми за нейонните повърхностно-активни вещества. Тези важни ефекти на повърхностното покритие и повърхностната подвижност върху пенливостта на йонните и нейонните сърфактанти са схематично илюстрирани и сравнени на Фигура 3.19.

Добавянето на NaCl (до 100 mM) влияе силно върху характеристиките на адсорбционните слоеве на йонните повърхностно-активни вещества – адсорбцията е

по-бърза, DST е по-ниско и пяната е по-голяма при по-висока концентрация на електролит. Независимо от това, ясното разграничение между йонни и нейонни сурфактанти не се влияе от добавянето на NaCl - данните винаги попадат около съответните универсални криви, независимо от концентрацията на електролита в изследвания диапазон на йонни сили. Този ефект на NaCl потвърждава недвусмислено, че има качествена разлика между пенните свойства на йонните и нейонните повърхностно-активни вещества.

Различните графики с корелации за началната пяна показват, че групиране на експерименталните данни се наблюдава само когато началният обем на захванат въздух се представи като функция на динамичното повърхостно напрежение (DST) – Фигура 3.11А в дисертацията. В тази графика почти всички експериментални данни се групират около две универсални криви с много различни форми - една за йонните и друга за нейонните повърхостно-активни вещества. Във всички други графики с корелации данните за йонните повърхостно-активни вещества са разпръснати и зависят от конкретното ПАВ и концентрации на NaCl. Това сравнение показва, че началният етап на разпенване е силно повлиян от способността на междуфазовата граница вода-въздух да се разтегне бързо по време на разклащането, тъй като по-ниското DST съответства на по-ниска енергия за повърхостно разтягане при същото механично смущение. Различната форма на кривите за нейонните и йонните повърхостно-активни вещества отразява допълнителен важен ефект за стабилизацията на новообразуваните динамични пенни филми от повърхостните сили - електростатични за йонните повърхостно-активни вещества и стерични за нейонните.

Началната пенливост на нейонните повърхостно-активни вещества корелира добре с всички други изследвани характеристики: θ_{CMC} , E_G и h_S/h_{CR} . Във всички случаи се наблюдава добре дефинирана гранична стойност, осигуряваща бързо нарастване на първоначалната скорост на захващане на въздух (напр. $\theta_{CMC} > 0.95$ и $E_G > 150$ mN/m). Причината за тези взаимовръзки е, че повърхостната подвижност бързо намалява и от там стеричното отблъскване рязко се увеличава при достигане на тези гранични стойности, което се дължи на образуването на плътен адсорбционен слой от незаредени молекули. Динамичното повърхостно напрежение не е добър фактор за оценка на пенливостта след дълъг период от време (т.е. за натрупването на пяна) нито за йонните, нито за нейонните повърхостно-активни вещества.

3.6. Сравнение на процесите при пенообразуване и при емулсификация.

В изследванията на Tcholakova et al., 2004; Vankova et al., 2007; Tcholakova et al., 2008 е изяснена ролята на типа и концентрацията на повърхостно-активното вещество за ефективността на емулгирането, изразено чрез размера на образуваните емулсионни капки в турбулентен поток. Въпреки многото разлики в динамиката на пенообразуване

и емулгиране, смятаме, че е добре да се сравнят ефектите на повърхностно-активните вещества върху тези два процеса и да се дефинират ясно приликите и разликите.

И при двата процеса, пенообразуване и емулгиране, се наблюдава качествена разлика между йонните и нейонните повърхностно-активни вещества. И в двата случая стабилизирането на мехурчетата и капките от нейонни ПАВ се постига само когато покритието на повърхността достигне много високи стойности, $\theta > 90\%$. Тези резултати се обясняват лесно, като се вземат предвид необходимостта от много високо повърхностно покритие, за да се осигури стерично стабилизиране от нейонните сърфактанти. За разлика от това, както при пенливостта, така и при емулгирането йонните повърхностно-активни вещества осигуряват стабилизация на мехурчетата/капките в голяма степен при по-ниско повърхностно покритие, поради важния принос на електростатичното отблъскване между повърхностите на филма, което предотвратява коалесценцията на мехурчетата/капките.

Това сравнение, показва, че основните явления и основният ефект на повърхностно-активните вещества са много сходни при пенообразуване и емулгиране. Още по-важно е заключението, че резултатите от пенообразуването и емулгирането трябва да се анализират, като се вземат предвид динамичните адсорбционни слоеве, които предпазват капките и мехурчетата от коалесценция. По-прости характеристики, като обща концентрация на ПАВ или скалираната концентрация на сърфактанта, C_s/C_{MC} , които не отчитат динамичните повърхностни свойства на повърхностно-активните вещества, не могат да се използват за обяснение на резултатите от пенливостта или емулгирането.

Освен приликите при внимателно сравнение между процесите на пенообразуване и емулгиране се виждат няколко количествени разлики. Например успешното емулгиране в присъствие на йонни повърхностно-активни вещества може да се осъществи при изключително ниско повърхностно покритие (под 1%) (Tcholakova et al., 2004), докато за да започне процеса на пенообразуване е необходимо да достигне до около 20% повърхностно покритие от йонни ПАВ в използвания метод за пенообразуване в настоящото изследване. Тази разлика най-вероятно е свързана с много различния размер на капките и мехурчетата, както и много различните хидродинамични условия в тези експерименти. В резултат на тези разлики размерът на филмите в пяната и емулсията и хидродинамичните сили между капките и мехурчетата се различават по порядък и тези различия обясняват количествените разлики, наблюдавани в описанието на ефекта на повърхностно-активните вещества при пенообразуването и емулгирането.

По този начин заключаваме, че едни и същи ключови явления - повърхностната подвижност и повърхностните сили в динамичните пенни и емулсионни филми

3.7. Основни резултати и заключения.

Проведени са системни експерименти със седем различни сърфактанта - анионни, катионни и нейонни повърхностно-активни вещества с различна молекулна структура. Пенливостта, равновесното и динамичното повърхностно напрежение на разтворите на ПАВ са измерени в широк диапазон от концентрации на сърфактант и електролит. От динамичното повърхностно напрежение е определена зависимостта на адсорбцията на повърхностно-активното вещество, повърхностното покритие и повърхностната еластичност като функция на времето, дефинирано спрямо образуването на динамичен адсорбционен слой по време на пенообразуването.

От получените резултати от проведените пенни тестове е показано, че трябва да се прави разлика между началната скорост на захващане на въздух в разтвора и пенливостта след дълъг период от време (натрупаната пяна). Тези две характеристики показват различни тенденции, свързани с физикохимичните свойства на динамичните адсорбционни слоеве и трябва да бъдат анализирани отделно. Качествена разлика се наблюдава и между нейонните и йонните повърхностно-активни вещества.

Всички резултати от пенните тестове могат да бъдат обяснени концептуално, ако се имат предвид две ключови свойства на динамичните пенни филми, образувани по време на процеса на пенообразуване: (1) повърхностните сили, които биха могли да стабилизират пенните филми и (2) повърхностната подвижност, която влияе силно на скоростта на изтъняване на филма и по този начин контролира наличното време за адсорбция на повърхностно-активното вещество преди филмът да изтънее до критичната си дебелина за късане. Йонните и нейонните ПАВ влияят по различен начин на тези свойства на филмите.

Филмите, образувани от разтвори на нейонни повърхностно-активни вещества, се стабилизират чрез стерично отблъскване, което става достатъчно голямо, за да се предотврати коалесценцията на мехурчетата само при относително високо повърхностно покритие на повърхностите на динамичните пенни филми, $\theta_{\text{СМС}} > 95\%$. Последният резултат е подобен на наблюдаваното стабилизиране на емулсионните капки при наличие на нейонни сърфактанти, при които също са необходими толкова високи стойности на повърхностното покритие (Ivanov et al., 1970; Tcholakova et al., 2008). Преходът е много рязък – всички разтвори с по-ниски повърхностни покрития образуват малко количество пяна, докато тези с по-високи стойности на повърхностното покритие дават пяна с големи обеми. Причината е, че всички ключови характеристики на динамичните адсорбционни слоеве, които управляват повърхностната подвижност и стеричното отблъскване в динамичните пенни филми нарастват много рязко, когато повърхностното покритие се доближи до това на плътен

адсорбционен слой. Свързаната гранична стойност на Гибсовата еластичност на динамичните адсорбционни слоеве е $\approx 150 \text{ mN/m}$.

Данните за йонните и нейонните повърхностно-активни вещества се групират около две различни универсални криви, когато се нанасят като функция на различните повърхностни характеристики. Тази разлика между йонните и нейонните ПАВ се обяснява с важния принос на електростатичното отблъскване между повърхностите на пенните филми за йонните сърфактанти, което допълнително стабилизира динамичните филми по време на пенообразуването, поради което стабилизацията на пените от йонни сърфактанти започва при много по-ниско повърхностно покритие ($\theta_{\text{СМС}} > 30\%$) и Гибсова еластичност ($E_G > 50 \text{ mN/m}$). Постепенното увеличаване на обема на захванатия въздух, V_A , се наблюдава с нарастване на $\theta_{\text{СМС}}$ и E_G за йонните ПАВ. Интересното е, че V_A е приблизително линейна функция на $\theta_{\text{СМС}}$ в много широк диапазон от повърхостни покрития. Всички данни за йонните ПАВ, без и с добавен страничен електролит до 100 mM NaCl , се групират около същите универсални криви. Последният резултат подкрепя заключението, че йонните сърфактанти имат качествено различни свойства в сравнение с нейонните.

Не се наблюдава проста връзка между пенливостта на разтворите на повърхностно-активни вещества и концентрацията на ПАВ, обща или нормирана с СМС. Свойствата на динамичните адсорбционни слоеве са много по-важни от обемната концентрация (като цяло) на повърхностно-активното вещество. От друга страна, повърхностните свойства са тясно свързани с обемната концентрация, скоростта на демицелизация и другите свойства на обема на разтворите на ПАВ. С настоящия подход тази връзка е отчетена изрично чрез използване на данните от динамичното повърхностно напрежение при подходящо време за анализа на данните – това динамично повърхностно напрежение отразява скоростта на адсорбция на повърхностно-активно вещество и всички други свързани свойства на обемния разтвор.

Всички наблюдавани тенденции с йонни и нейонни сърфактанти имат ясни физикохимични обяснения и могат да се използват като солидна основа за разработване на бъдещи подробни модели на пенообразуване за системи, в които коалесценцията между мехурчетата има значителен принос.

Глава 4. Взаимовръзка между хидродинамичните условия по време на пенообразуване и свойствата на динамичните адсорбционни слоеве.

В настоящата глава от дисертацията представяме експерименталните резултати получени с два други метода за пенообразуване – планетарен миксер и метода на нарастващата пяна и ги сравняваме с експерименталните резултати, представени в предишната глава на дисертацията. За провеждане на изследванията с двата различни пенителни теста използвахме анионния SDS и нейонните Tween 20 и Brij 58.

4.1. Пенообразуване в Барч тест.

В Глава 3 от дисертацията показахме, че йонните повърхностно-активни вещества (като SDS, DTAB и CTAB) са способни да образуват пяна с голям обем, когато пенообразуването се извършва в Барч теста, докато дълговерижните нейонни ПАВ (като Tween 40 и Brij 58) не успяват да стабилизират пяна с голям обем при този метод. Експерименталните данни се описват добре от уравнение 3.21. Нейонното повърхностно-активно вещество Brij 58 не може да стабилизира пяна с голям обем дори при много висока концентрация на сърфактанта – 50 mM, докато нейонното Tween 20 и анионното SDS могат да стабилизират нарастването на пяната при концентрация от 5 mM. Скоростта на нарастване на обема на пяната е много по-висока, когато се използва SDS в сравнение с Tween 20.

4.2. Пенообразуване в планетарен миксер.

При този метод измерваме времето, необходимо за достигане на определен обем пяна при разбъркване на разтвор на повърхностно-активно вещество. Експерименталните резултати за обема пяна като функция на времето за най-ниските и най-високите изследвани концентрации от 0.5 mM и 50 mM за различните сърфактанти са показани на Фигура 4.2. в дисертацията. Вижда се, че скоростта на захващане на въздуха в планетарния миксер се различава значително от скоростта на захващане на въздух в Барч теста. При използваните условия за провеждане на експериментите в планетарния миксер наблюдаваме наличието на добре изразен индукционен период, който се наблюдава в кривите на пенообразуване за всички изследвани ПАВ при всички концентрации. Този период е свързан с натрупване на критично количество мехурчета на повърхността на разтвора, които са необходими, за да се достигне нивото, при което скоростта на деформация е достатъчно висока, за да предизвика бързо захващане на въздух в разбъркваната течност, както е показано в работата на Politova et al., 2018. Както се вижда от данните, представени на Фигура 4.2 в дисертацията, индукционният период зависи съществено от вида на използваното повърхностно-

активно вещество и неговата концентрация, което е свързано с различната способност на използваните ПАВ да стабилизират мехурчетата и да позволяват натрупването на критично количество мехурчета, които след това могат да достигнат нивото с висока скорост на деформация, където захващането на въздуха е много по-бързо. Индукционният период е последван от етап на бързо захващане на въздух, след което се достига равновесен обем пяна и по-нататъшно разбъркване не променя количеството на генерираната пяна. Това е така наречената зона на платото, която зависи от реологичните свойства на образуваната пяна, както е показано в Politova et al., 2018.

Максималният обем на захванатия въздух се определя от най-доброто напасване на експерименталните данни за V_A спрямо t , като се използва следния израз:

$$V_A = \frac{V_{A\infty}}{1 + \exp(-(t - t_{50\%})/t_A)} \quad (4.5)$$

Пенливостта на изследваните разтвори на повърхностно-активни вещества е охарактеризирана с: (1) Максималният обем въздух, който може да бъде захванат след много дълъг период от време, $V_{A\infty}$, както е определено от най-доброто напасване на експерименталните данни за V_A спрямо t съгласно у-е (4.5); (2) Индукционното време, t_{IND} , което се определя като времето, необходимо за достигане на обемна част на въздуха в пяната от 66%; (3) Времето, необходимо за захващане на 50% от $V_{A\infty}$, определено от у-е (4.5); (4) Експериментално измерените размери на мехурчетата на крайната пяна след спиране на разбъркването. Тези характеристики са показани като функция от концентрацията на ПАВ за изследваните сурфактанти на Фигура 4.3 в дисертацията.

За разтворите на SDS и Tween 20, обемът на захванатия въздух нараства с увеличаване на концентрацията на ПАВ, докато за Brij 58 пенообразуването минава през максимум като функция от концентрацията на повърхностно-активното вещество, виж Фигура 4.3А в дисертацията. Подобни резултати получихме и с Tween 40, виж Фигура 4.4 в дисертацията. За Brij 58 най-големият обем пяна се достига при 2.5 mM Brij 58 и по-нататъшното увеличаване на концентрацията на ПАВ води до значително намаляване на пенливостта на изследваните разтвори. Намаляването на пенообразуването на разтворите на Brij 58 при високите концентрации е съпроводено със значително намаляване на средния размер на мехурчетата – виж Фигура 4.3Б в дисертацията. Както е показано в работата на Politova et al., 2018, захващането на въздуха и средният размер на мехурчетата са свързани. Намаляването на средния размер на мехурчетата води до значително повишаване на вискозитета на пяната, която се образува в миксера и в резултат на това по-нататъшното захващане на въздух става все по-трудно. В работата на Politova et al., 2018 е показано, че намаляването на средния размер на мехурчетата се дължи или на повишаване на вискозитета на непрекъснатата фаза и/или с повишаване на дилатационните модули на образуваните

адсорбционни слоеве върху повърхността на мехурчетата. За да разберем каква е причината за значителното намаляване на обема на пяната и размера на мехурчетата при 50 mM Brij 58, измерихме вискозитета на разтвора и повърхностните дилатационни модули на образуваните адсорбционни слоеве. Оказа се, че вискозитетът на 50 mM Brij 58 е 1.8 mPa.s, който е по-висок от вискозитета на 2 mM Brij 58, който е 1 mPa.s, но това увеличение не е достатъчно за да обясни значителното намаление на размера на мехурчетата. От друга страна, обаче, измерените дилатационни модули за 50 mM Brij 58, бяха много високи ≈ 2000 mN/m, което означава, че това повърхностно-активно вещество е в състояние да образува кондензиран адсорбционен слой върху повърхностите на мехурчетата и затова размерът на мехурчетата намалява и пенообразуването също намалява. Подобни резултати получихме и с Tween 40. Следователно дълговерижните нейонни ПАВ са способни да образуват кондензирани адсорбционни слоеве върху повърхностите на мехурчетата при високи концентрации на ПАВ.

Експерименталните резултати за средния размер на мехурчетата показват, че няма значителна разлика в размера на мехурчетата, образувани от разтвори на Tween 20 и SDS при всички изследвани концентрации. Лекото намаляване на средния размер на мехурчетата с увеличаване на концентрацията на повърхностно-активното вещество за тези две ПАВ е свързано с леко повишаване на вискозитета на разтворите от 0.9 mPa.s до 1.4 mPa.s за 50 mM Tween 20 и 1.1 mPa.s за 50 mM SDS, което улеснява разкъсването на мехурчетата, подложени на срязваща деформация и потиска коалесценцията между мехурчетата след спиране на разбъркването. За тези сърфактанти нарастването на концентрацията не води до повишаване на дилатационните модули (виж Фигура 4.5 в дисертацията).

Индукционното време за достигане на средната обемна част на течността от 33% е показано на Фигура 4.3В в дисертацията. Вижда се, че при ниски концентрации на ПАВ индукционното време е много дълго, което означава, че образуваните мехурчета са много нестабилни и коалесцират с голямата междуфазова повърхност вода-въздух преди образуването на достатъчно количество мехурчета, които могат да достигнат нивото, след което скоростта на деформация става достатъчно висока, за да предизвика бързо захващане на въздух. При високи концентрации (над 10 mM) индукционното време за разтвори на SDS става много по-кратко в сравнение с индукционното време за другите изследвани разтвори. Това означава, че по време на периода на бързо нарастване на пяната SDS е много по-ефективен за стабилизиране на мехурчетата в сравнение с нейонните повърхностно-активни вещества. Подобен извод може да се направи при сравняване на времето, необходимо за достигане на 50% от максималния обем пяна, показано на Фигура 4.3Г в дисертацията.

4.3. Пенообразуване по метода на нарастващата пена.

Илюстративни резултати за 3 от изследваните сърфактанта при три различни концентрации са показани на Фигура 4.6. в дисертацията. Обемът на пяната по време на подаването на газ се увеличава почти линейно с времето за високите концентрации на ПАВ, където повърхностно-активното вещество е в състояние да предотврати коалесценцията между мехурчетата и цялото количество подаден газ остава в разтвора под формата на мехурчета. От друга страна, когато концентрацията на сърфактанта е под граничната стойност, образуваните газови мехурчета, достигащи междуфазовата граница вода-въздух коалесцират с атмосферата и обемът на останалия газ е много по-малък в сравнение с количеството газ, което е въведено в системата, както се вижда от данните, показани на Фигура 4.6А в дисертацията. Коалесценцията между мехурчетата продължава дори след спиране на подаването на газ и затова обемът на захванатия въздух през този втори период може да остане постоянен или да намалява с времето в зависимост от използваната концентрация и повърхностно-активно вещество. За да характеризираме способността на различните ПАВ да стабилизират мехурчетата през началния период на подаване на газ, определихме количеството останал газ в разтвора в края на 1^{-вия} етап и този обем сме обозначили като V_{MAX} . За да определим способността на сърфактантите да стабилизират пяната през следващия период, измерихме количеството останал газ в пяната след 200 секунди и този обем обозначихме като V_{END} , вижте Фигура 4.6Б в дисертацията.

Експерименталните резултати за V_{MAX} , V_{END} и средния размер на мехурчетата на пените, образувани след 10 секунди подаване на газ като функция от концентрацията на повърхностно-активно вещество при три различни скорости на газовия поток са представени на Фигура 4.7 в дисертацията.

От данните на Фигура 4.7 се вижда, че и при този метод има прагова концентрация на ПАВ, над която сърфактантът е в състояние да стабилизира образуваните газови мехурчета и да предотврати коалесценцията им с атмосферата. Интересното е, че тази прагова концентрация на повърхностно-активното вещество е почти еднаква за Tween 20 и Brij 58 и е ≈ 0.01 mM и е много по-висока за SDS, която е ≈ 0.3 mM. При високи концентрации на ПАВ, където се образуват стабилни пени, размерът на мехурчетата е по-малък, когато се използва SDS като сърфактант в сравнение с Tween 20 и Brij 58.

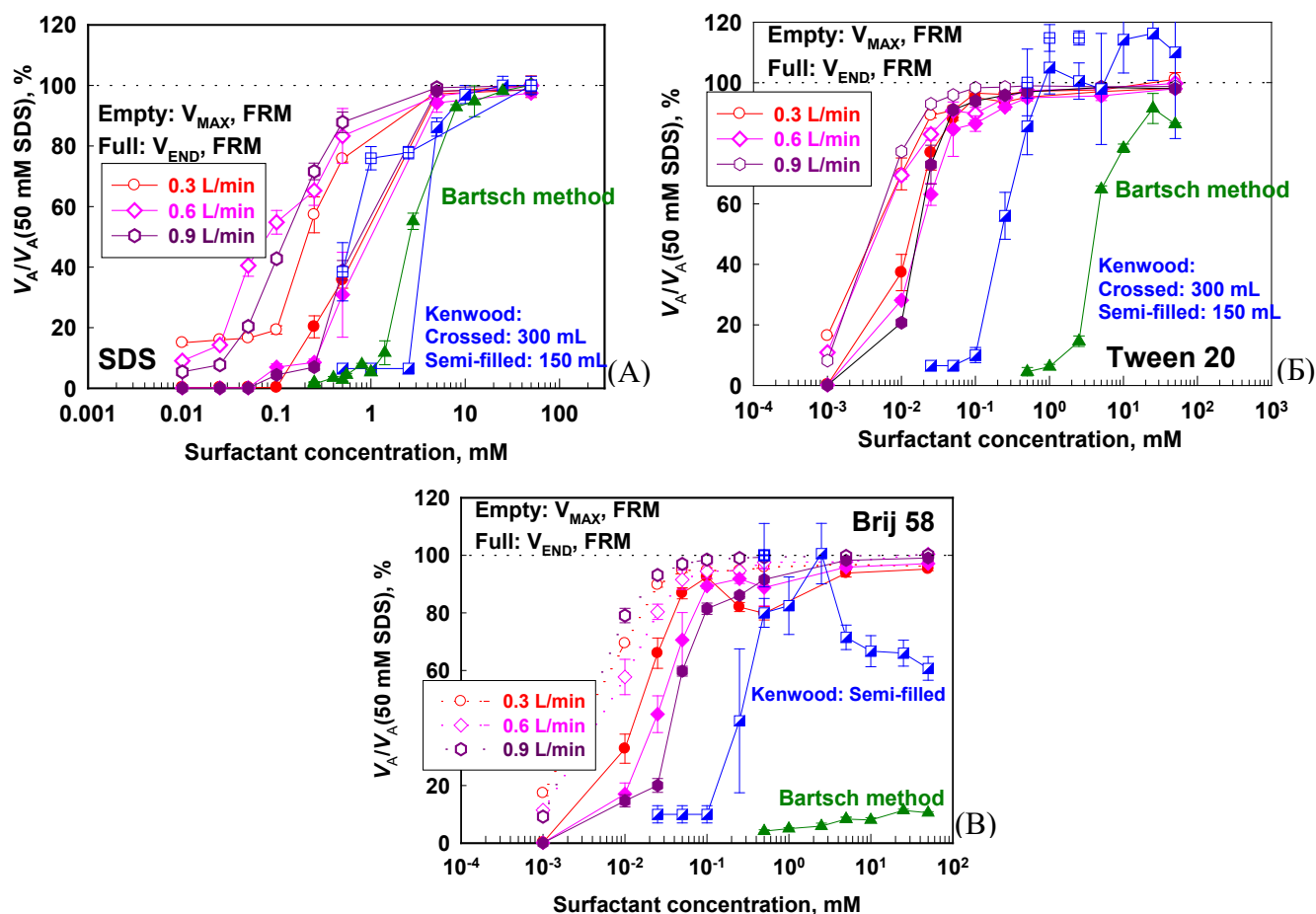
4.4. Сравнение на резултатите, получени с различните експериментални методи.

В този раздел сравняваме пенливостта на изследваните повърхностно-активни вещества в трите различни метода, които използвахме. Тъй като те са доста различни по отношение на начина, по който се вкарва газа в тях, решихме да използваме

относителната пенливост за сравняване на ефективността на различните повърхностно-активни вещества в различните методи.

Взехме един тестови разтвор, който се пени добре във всички експериментални методи и нормализирахме данните с неговата способност да се пени. Използвахме 50 mM SDS като тестов разтвор, тъй като неговата пенливост е почти най-добрата и в трите метода. Количеството въздух, което се захваща в 50 mM SDS по метода на Барч е 120 mL, в планетарния миксер е 2270 mL, при метода на нарастващата пяна при 0.3 L/min е 45 mL; при 0.6 L/min е 96 mL и при 0.9 L/min е 149 mL. Това са стойностите, с които сме нормирали пенливостта на другите разтвори за определяне на относителното пенообразуване на всички други изследвани разтвори и концентрации на сърфактант.

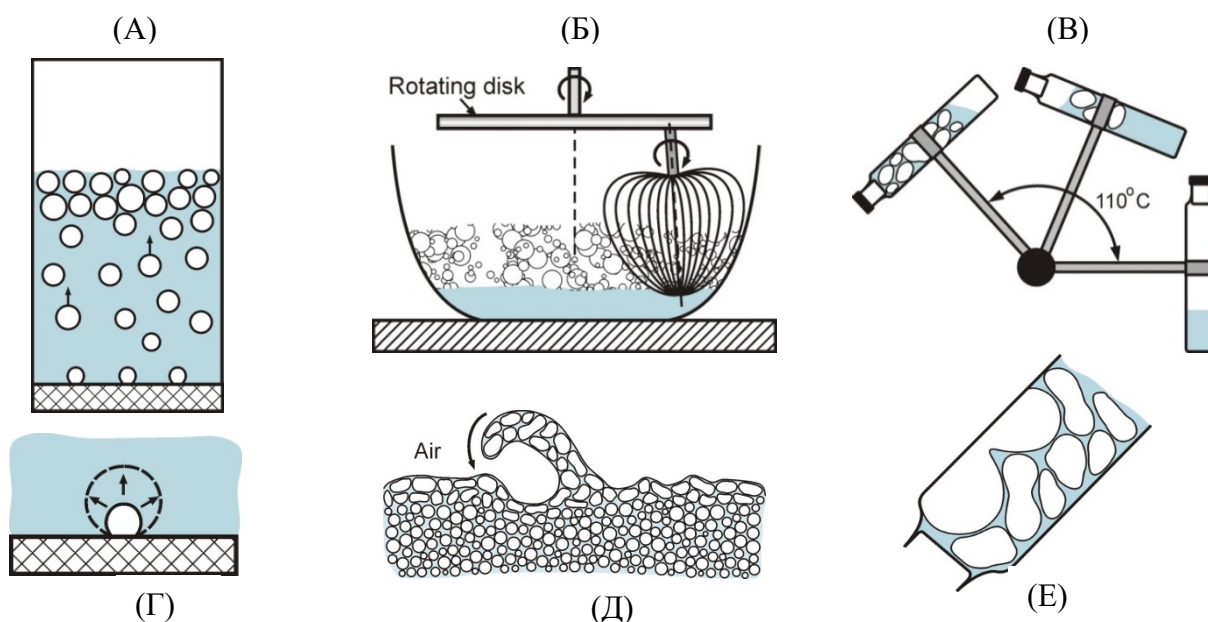
Получените експериментални резултати за относителната пенливост като функция от концентрацията на ПАВ за трите изследвани сърфактанта са показани на Фигура 4.8.



Фигура 4.8. Относително количество захванат въздух като функция от концентрацията на повърхностно-активно вещество за пени, стабилизирани с (А) SDS; (Б) Tween 20 и (В) Brij 58, получени в различните използвани експериментални методи, както е отбелязано на фигурата.

От представените на Фигура 4.8 резултати се вижда, че за всички изследвани повърхностно-активни вещества във всички използвани експериментални методи има гранична (прагова) концентрация на ПАВ, след която пенообразуването започва да нараства. Тази прагова концентрация е най-ниска, когато пяната се генерира в метода на нарастващата пяна; средна, когато пяната се генерира в планетарния миксер и най-висока, когато пяната се образува в Барч теста.

В метода на Барч скоростта на захващане на въздуха е много бърза и повърхностите на мехурчетата имат много кратко време (части от секундата), за да бъдат покрити с повърхностно-активно вещество, преди да се сблъскат с други мехурчета, виж Фигура 4.9В. Освен това мехурчетата в Барч метода са подложени на много силни хидродинамични напрежения, създадени от инерционните сили в разклатената течност, които силно деформират мехурчетата и увеличават повърхността им в процеса на пенообразуване, поради което през цялото време адсорбцията на ПАВ е съпроводена с нарастване на междуфазовата площ между мехурчетата и обемната въздушна фаза.



Фигура 4.9. Схематично представяне на процеса на пенообразуване в (А) Метода на нарастващата пяна; (Б) Планетарния миксер и (В) Автоматичния метод на Барч.

В метода на нарастващата пяна, газът се издухва през порьозна мембрана, която е разположена в дъното на разтвора, след което мехурчетата изплуват до повърхността на разтвора, като през това време върху тях може да се адсорбира ПАВ. Трябва да отбележим, че площта на мехурчетата при издигането им през разтвора е приблизително постоянна, т.е. нямаме постоянно разтягане на повърхността, както в случая на метода на Барч, Фигура 4.9А, Г. При достигане на горната част на разтвора, те дори и да коалесцират със съседните мехурчета това няма да доведе до намаляване

на обема на захванатия газ в разтвора, а само ще увеличи средния размер на мехурчетата. За да може да намалее обема на захванатия газ в този метод е необходимо да коалесцират мехурчетата, които се намират в пряк контакт с въздушната фаза. От тази гледна точка времето за адсорбция на ПАВ върху повърхността на мехурчетата в метода на нарастващата пяна се различава съществено от времето и динамиката на мехурчетата в метода на Барч.

Наблюденията с високоскоростна камера, показаха че в използвания от нас метод на нарастващата пяна времето, за което първите мехурчета, които се генерират през порьозната мембрана достигат повърхността вода-въздух е около 0.3 s. Тези мехурчета не коалесцират веднага с атмосферата, тъй като образуваните филми между мехурчетата и обемната въздушна фаза се нуждаят от допълнително време, за да изтънеят до критичната си дебелина, при която се осъществява късането им. През този период ПАВ продължава да се адсорбира върху повърхността на мехурчетата и новообразувани мехурчета пристигат от дъното, влизайки в контакт с мехурчетата, които са пристигнали преди това. С изключение на най-ниските концентрации на ПАВ, скоростта на подаване на мехурчетата е по-висока от скоростта на коалесценция на мехурчета с атмосферата и следователно обемът на пяната се увеличава по време на етапа на подаване на газ през порьозната мембрана. След спиране на подаването на газа, коалесценцията на най-горния слой мехурчета с обемната въздушна фаза продължава и обемът на пяната намалява до достигане на крайния обем на пяната, както е показано на Фигура 4.6Б в дисертацията. Характерното време за достигане на крайния обем на пяната след спиране на подаването на газ варира между 2 и 100 s, в зависимост от типа и концентрацията на използвания сърфактант и дебита на газа. Изключение правят пените, образувани от 0.5 mM разтвор на SDS при трите изследвани скорости на потока и пяната, образувана от 0.25 mM разтвор на SDS при скорост на потока 0.3 L/min. В тези пени обемът на захванатия газ намалява през целия период на наблюдение и не се достига стационарен обем.

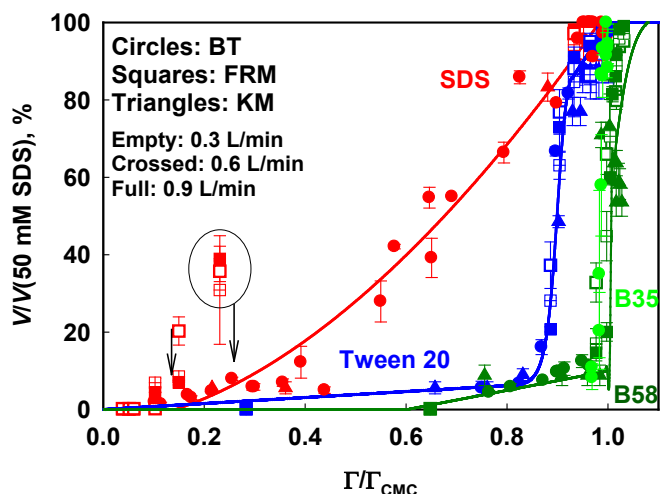
Всички тези наблюдения показват, че времето за адсорбция на повърхностно-активно вещество в този тест е някъде между 10 и 100 s и то се осъществява върху неразширяваща се повърхност. За да можем да интерпретираме експерименталните резултати от този метод с подхода, описан в Глава 3 от дисертацията, използвахме стойностите на повърхностно напрежение чрез пластинка на Вилхелми, измерено 50 s след създаване на повърхността на разтвора, т.е. характерното време за адсорбция на ПАВ върху повърхността на мехурчетата, образувани в метода на нарастващата пяна е около 50 s, като повърхността не се разширява. Трябва да отбележим, че тази огромна разлика, която има във времената за адсорбция на ПАВ върху повърхността на мехурчетата в метода на Барч (10 ms) и метода на нарастващата пяна (50 s), се отразява не само количеството адсорбирано вещество, но за част от използваните вещества може да влияе и върху състава на адсорбционния слой, тъй като използваните сърфактанти са

комерсиални продукти, а не чисти вещества. Трябва да отбележим, че точната стойност на времето, за което определяме свойствата на адсорбционните слоеве не влияе съществено, ако стойността е в интервала между 10 и 100 s и повърхностното напрежение е измерено с метода на пластинка на Вилхелми.

При планетарния миксер захващането на въздуха става на границата между разтвора и обемната въздушна фаза, като образуваните мехурчета трябва да останат стабилни в хода на индукционното време, през което се натрупва достатъчен обем от мехурчета, така че да може да се достигне частта на бъркалката, при която скоростта на деформация е много по-висока и захващането на въздух става много по-бързо, Фигура 4.9Б. В този метод мехурчетата са подложени на високи скорости на деформация, поради което повърхността им е силно деформирана. Времева скала за образуване на мехурчетата е около 15 s, тъй като това е времето, в което става основното натрупване на мехурчета, но за разлика от случая на метода на нарастващата пяна при този метод имаме деформация на площта на мехурчетата през целия процес, поради което сме използвали данните, получени от метода на максимално налягане в мехурче.

За да покажем, че натрупването на определен обем пяна е основният ефект, определящ скоростта на захващане на въздуха в планетарния миксер при ниски концентрации на повърхностно-активно вещество, проведохме допълнителни експерименти, в които увеличихме обема на разтвора и вместо да използваме 150 mL, използвахме 300 mL, което е много по-близо до нивото, при което се достига високата скорост на деформация. Получените резултати с по-високия първоначален обем на разтвора са показани на Фигура 4.8 като кръстосани сини квадрати. Вижда се, че крайният обем на пяната е много по-висок при тези експерименти поради по-бързата скорост на захващане на въздух.

Използвайки характерните времена, определени в горните разглеждания, на Фигура 4.10 представяме относителната пенливост като функция на повърхностното покритие, $\theta = \Gamma(\tau)/\Gamma_{\text{СМС}}$, изчислено от данните за динамичните повърхностни напрежения, измерени с метода на максимално налягане в мехурче след $\tau_{\text{BT}} = 0.4$ s за данните, получени в Барч теста и $\tau_{\text{KM}} = 15$ s за данните, получени в планетарния миксер. За определяне на повърхностното покритие върху мехурчетата, образувани в метода на нарастващата пяна, използвахме измерените стойности на повърхностното напрежение от пластинка на Вилхелми след $\tau_{\text{FRM}} = 50$ s. Стойностите на $\Gamma_{\text{СМС}}$ са дадени в Таблица 3.1 в дисертацията, а за определяне на $\Gamma(\tau)$ използвахме подхода, описан в предната глава на дисертацията.



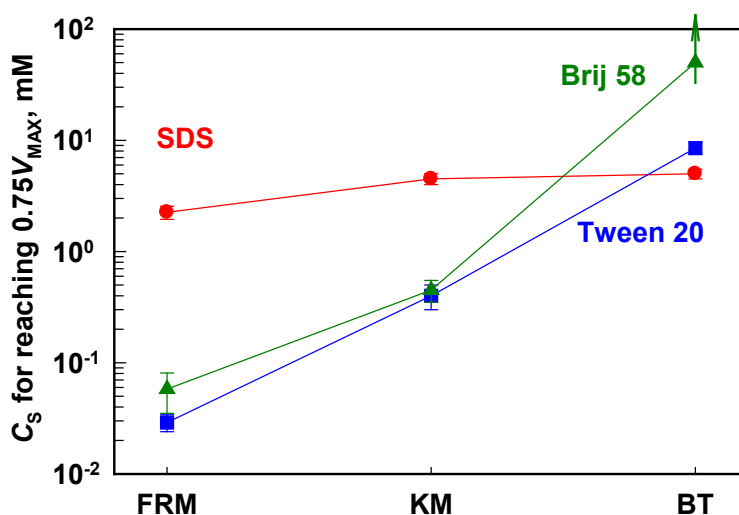
Фигура 4.10. Относителна пенливост като функция на повърхностното покритие, $\Gamma/\Gamma_{\text{CMC}}$, за пени образувани с различни пенни тестове и стабилизирани с различни повърхностно-активни вещества (SDS, Tween 20, Brij 58 и Brij 35).

От данните представени на Фигура 4.10 се вижда, че имаме сравнително добро съгласие между резултатите, получени за даден сърфактант с различни експериментални методи.

Освен голямата разлика между йонни и нейонни ПАВ, при детайлното сравнение на експерименталните данни за Tween 20 и Brij 58 се вижда, че повърхностното покритие, необходимо за осигуряване на стабилна пяна при Tween 20 е по-ниско ≈ 0.90 в сравнение с повърхностното покритие, необходимо за осигуряване на нарастване на обема на захванатия въздух в системите с Brij 58 и Brij 35, при които то е > 0.98 . Най-вероятната причина за наблюдаваната разлика между пените, стабилизирани с Tween 20 от една страна и пените, стабилизирани с Brij 58 или Brij 35, от друга страна, се дължи на слабото електростатично отблъскване, което се наблюдава при пените, стабилизирани с Tween 20. За да проверим тази хипотеза проведохме експерименти с филми в клетка на Шелудко-Ексерова и установихме, че пенните филми, стабилизирани с Tween 20 са по-дебели в сравнение с пенните филми, стабилизирани с Brij 35 в отсъствие на страничен електролит, виж Фигура 4.11 в дисертацията. При добавянето на страничен електролит, дебелината на филмите намалява, което показва, че причината за по-дебелите филми е слабо електростатично отблъскване. Наличието на електростатични сили на отблъскване в разтвори на нейонни ПАВ са добре документирани в литературата за нейонните алкил полигликозиди (APG) и са обяснени с адсорбцията на хидроксилни аниони OH^- на повърхността вода-въздух (Marinova & Denkov, 2001) (както и върху захарните остатъци в тези сърфактант), поради образуването на силни водородни връзки.

Следващата стъпка е да видим от какво се определя граничната концентрация на сърфактанта, C_{TR} , след която се наблюдава бързо пенообразуване в дадения пенителен

тест. От данните за относителната пенливост като функция на концентрацията на ПАВ, показани на Фигура 4.8, можем да дефинираме праговата концентрация на повърхностно-активно вещество като концентрацията, при която пенообразуването на съответния разтвор достига 75% от максималната пенливост в дадения метод. Получените резултати за праговата концентрация на ПАВ за различните сурфактанти от различните методи са показани на Фигура 4.12.



Фигура 4.12. Гранична концентрация на повърхностно-активното вещество, необходима за достигане на 75% от максималния обем на захванатия въздух в различните експериментални методи за пени, стабилизирани с SDS (червени кръгове); Tween 20 (сини квадрати) и Brij 58 (зелени триъгълници). FRM - метод на нарастващата пяна; KM – планетарен миксер и BT – Барч тест.

Най-високата концентрация за всички изследвани сурфактанти за достигане на 75% от максималния обем пяна е необходима в Барч теста и тя е 5 mM за SDS; 8.5 mM за Tween 20 и повече от 50 mM за Brij 58. От друга страна за нейонните повърхностно-активни вещества праговата концентрация на ПАВ в МНП е много по-ниска в сравнение с SDS. Проверихме и дистригнахме до извода, че не можем да използваме СМС като характеристика, която да предопределя дали ще се получи стабилна пяна.

Един възможен подход за определяне на праговата концентрация на повърхностно-активното вещество, при която ще започне пенообразуването в даден метод, при който има достатъчно време за достигане на почти плътен адсорбционен слой, както в МНП и ПМ за нейонни ПАВ, е да се определи минималната необходима концентрация за покриване на повърхността на мехурчетата чрез използване на модифицираната версия на уравнението, получено в работата на Tcholakova et al., 2004 за емулсии, стабилизирани с нейонни сурфактанти, което има вида:

$$C_{TR} = \frac{6(1-\Phi_L)\theta_{TR}\Gamma_{CMC}}{\Phi_L d_{32}} + CMC \quad (4.7)$$

Където θ_{TR} е праговото повърхностно покритие, Γ_{CMC} е адсорбцията на повърхностно-активното вещество при CMC. CMC е критичната мицеларна концентрация на тези повърхностно-активни вещества. Φ_L е средната обемна част на течността за даден метод при стабилизация на 75% от въздуха, който остава във вид на мехурчета в 50 mM разтвор на SDS и d_{32} е средният диаметър на мехурчетата. В Барч теста и двете стойности са много по-ниски в сравнение с праговите концентрации на ПАВ, открити експериментално, което означава, че този подход не може да се използва за предсказване на праговата концентрация в метода, при който имаме много голяма деформация на повърхността на мехурчетата и много кратко време за адсорбция на ПАВ върху тази повърхност.

В Таблица 4.1 са представени стойностите, получени за праговите концентрации на ПАВ в другите 2 метода, използвайки у-е (4.7). Вижда се, че у-е (4.7) предсказва с доста добра точност (около 20 %) стойностите на граничните концентрации за нарастване на пяната и за двата метода за нейонните ПАВ. По-голямо е разминаването между предсказаната и експериментално определените стойности за Tween 20 в метода на нарастващата пяна, което най-вероятно е свързано с допълнителното макар и слабо електростатично отблъскване, което се наблюдава при този ПАВ.

Таблица 4.1. Измерените и предсказаните стойности съгласно у-е (4.7) на граничните концентрации за разтвори на Brij 58 и Tween 20 стабилизирани пени, получени в планетарния миксер и в метода на нарастващата пяна при дебит от 0.6 L/min.

Сърфактант	C_{TR} , mM			
	Планетарен миксер		Метод на нарастващата пяна	
	Предсказана	Измерена	Предсказана	Измерена
Tween 20	0.41	0.40	0.060	0.036
Brij 58	0.37	0.45	0.046	0.056

В края на тази част от дисертацията сравняваме скоростта на захващане на въздух в различните методи. За целта определихме времето, необходимо за захващане на 50% от V_{MAX} в Барч теста и планетарния миксер, т.е. времето, необходимо за достигане на 60 mL захванат въздух в Барч теста и 1135 mL в планетарния миксер. Получените експериментални резултати са представени на Фигура 4.13 в дисертацията. За да сравним скоростта на пенообразуване в различните разтвори на ПАВ в тези два метода, нормализирахме данните, показани на Фигура 4.13 в дисертацията, като разделихме времето, необходимо за захващане на 50% от V_{MAX} с времето, необходимо за захващане на този въздух в 50 mM разтвор на SDS, което е 220 sec в планетарния

миксер и 4,3 удара на разклащане в Барч теста. Нормираните резултати са показани на Фигура 4.14 в дисертацията. Като правило относителното време за захващане на въздуха в планетарния миксер е по-кратко в сравнение с относителното време за захващане на въздуха в Барч теста и за двете изследвани повърхностно-активни вещества, което е свързано с по-дългото време за адсорбция на ПАВ при този метод. Разликата между Барч теста и планетарния миксер става много голяма при концентрации около праговата концентрация, тъй като при тази концентрация кинетичните ефекти стават много важни. Относителното време за захващане на въздуха при високи концентрации на сърфактант (над C_{TR}) е по-високо за Tween 20 и при двата метода, което е свързано с допълнително стабилизиране на мехурчетата поради наличие на електростатични отблъсквания.

4.5. Заключение.

Проведени са експерименти за определяне на пенливостта на един анионен (SDS) и две нейонни повърхностно-активни вещества (Tween 20 и Brij 58) при концентрации на ПАВ, вариращи между 10^{-3} и 50 mM с три различни метода на пенообразуване – Барч тест, планетарен миксер и метод на нарастващата пяна. Получените експериментални резултати са анализирани от гледна точка на скоростта на адсорбция на повърхностно-активното вещество и хидродинамичните условия по време на процеса на пенообразуване. Основните изводи от проведените експерименти и направения анализ могат да бъдат обобщени, както следва:

(1) За всички изследвани сърфактанти при всички използвани методи за пенообразуване съществува прагова концентрация на повърхностно-активното вещество в пенителния разтвор, над която обемът на пяната нараства значително с по-нататъшното увеличаване на концентрацията на сърфактанта, докато при по-ниски концентрации пенливостта е много ниска.

(2) Праговата концентрация на сърфактанта нараства при намаляване на времето, необходимо за захващане на мехурчетата в дадения метод – тя е най-ниска за пените, образувани в метода на нарастващата пяна, междинна за пените, образувани в планетарен миксер и най-висока за пените, образувани в Барч теста. Праговата концентрация на сърфактанта в метода на нарастващата пяна и в планетарния миксер е много по-ниска, когато за стабилизиране на пяната се използват нейонни сърфактанти, докато при Барч теста най-ниска е праговата концентрация за пени стабилизиращи с анионния SDS.

(3) Анализът на хидродинамичните условия по време на пенообразуването показва, че времевата скала за адсорбция на ПАВ в използваните методи е много различна. От една страна адсорбцията върху повърхността на мехурчетата за пени, образувани в

метода на нарастващата пяна се осъществява върху почти постоянна площ на мехурчето, което се отделя от мембраната, от друга страна по време на генерирането на пяна при Барч теста, има значително разширение на повърхността на мехурчетата. В планетарния миксер имаме първо разширяване на повърхността, последвано от период, в който мехурчетата остават с почти фиксирана повърхностна площ. Оценката показва, че съответната времева скала за определяне на динамичната адсорбция върху повърхността на мехурчетата е ≈ 400 ms за Барч теста и ≈ 15 s за планетарен миксер, измерени в МВРМ и ≈ 50 s за метода на нарастващата пяна, измерен по метода на пластинка на Вилхелми.

(4) Относителната пенливост като функция от повърхностното покритие, изчислена при съответното време за пенообразуване, показва, че съществува универсална крива за даден клас повърхностно-активни вещества. Относителното пенообразуване започва да се увеличава при повърхностно покритие от ≈ 0.2 за анионните ПАВ, ≈ 0.9 за Tween 20 и ≈ 1.0 за Brij 58 и Brij 35. Тези разлики в праговете повърхностни покрития са свързани с приноса на електростатичните условия, който е най-голям за SDS, междинен за Tween 20 и най-малък за Brij 58 и Brij 35.

(5) Показано е, че условията на бавно разпенване, каквито са условията на пенообразуване в метода на нарастващата пяна и в планетарния миксер са много по-подходящи за приготвяне на пяна от бавно адсорбиращи се повърхностно-активни вещества като Tween 20 и Brij 58, докато методът с бързо разпенване като Барч теста е много по-подходящ за генериране на пяна от бързо адсорбиращи се сърфактанти като SDS и СТАВ, което е важно от практическа гледна точка.

Основни приноси на дисертацията:

1. Разработен е нов подход за определяне връзката между свойствата на динамичните адсорбционни слоеве и пенливостта на разтворите, който включва следните етапи: (а) определяне на характерното време за образуване на нова повърхност в пенния тест; (б) определяне на адсорбцията при определеното характерно време за пенообразуване от измереното динамично повърхностно напрежение; (в) за определяне на повърхностното покритие и динамичната Гибсова еластичност при характерното време на пенообразуване се използва максималната адсорбция от измерената изотерма на повърхностното напрежение; (г) за сравняването на резултатите от различни пенни тестове се определя относителната пенливост, която е дефинирана като пенливостта на дадения разтвор, нормирана с пенливостта на референтен разтвор (за целите на дисертацията е използван 50 mM разтвор на SDS).
2. Разработеният подход е приложен за сравнение пенливостта на 3 йонни и 4 нейонни сърфактанта в широк концентрационен диапазон (между 10^{-3} и 50 mM). Показано е, че данните за йонните и нейонните повърхностно-активни вещества се групират около две различни универсални криви, когато се нанасят като функция на различните повърхностни характеристики. Различните зависимости между йонните и нейонните ПАВ са обяснени с допълнителното електростатично отблъскване между повърхностите на пенните филми за йонните сърфактанти, което допълнително стабилизира динамичните филми по време на пенообразуването, поради което стабилизацията на пените от йонни сърфактанти започва при много по-ниско повърхностно покритие ($\theta_{\text{СМС}} > 30\%$), докато при нейонните стабилизацията се дължи на стерично отблъскване и нарастването на пенливостта става при повърхностно покритие над 95 %.
3. Показано е, че условията на бавно разпенване, каквито са условията на пенообразуване в метода на нарастващата пяна и в планетарния миксер са много по-подходящи за приготвяне на пяна от бавно адсорбиращи се повърхностно-активни вещества като Tween 20 и Brij 58, докато методът с бързо разпенване като Барч теста е много по-подходящ за генериране на пяна от бързо адсорбиращи се сърфактанти като SDS и СТАВ, което е важно от практическа гледна точка.
4. Показано е, че съществува прагова концентрация на повърхностно-активното вещество в пенителния разтвор, над която обемът на пяната нараства значително с по-нататъшното увеличаване на концентрацията на сърфактанта, докато при по-ниски концентрации пенливостта е много ниска. Праговата концентрация на сърфактанта нараства при намаляване на времето, необходимо за захващане на мехурчетата в дадения метод – тя е най-ниска за пените, образувани в метода на нарастващата пяна, междинна за пените, образувани в планетарен миксер и най-висока за пените, образувани в Барч теста.

Списък на публикациите по дисертацията:

Д1. [Foamability of Aqueous Solutions: Role of Surfactant Type and Concentration.](#) B. Petkova, S. Tcholakova, M. Chenkova, K. Golemanov, N. Denkov, D. Thorley, S. Stoyanov, *Adv. Colloid Interface Sci.* 276 (2020) 102084; doi: 10.1016/j.cis.2019.102084 (IF = 13; Забелязани 28 цитата)

Д2. [Foamability of Surfactant Solutions: Interplay Between Adsorption and Hydrodynamic Conditions,](#) B. Petkova, S. Tcholakova, N. Denkov, *Colloids Surf. A* 626 (2021) 127009; doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127009 (IF = 4.5; Забелязани 0 цитата)

Докладвания на материали по дисертацията:

1. B. Damyanova, R. Petrova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Reducing surfactant concentration in detergency – challenges and opportunities”, *Beyond EVEREST, Workshop “Materials for Clean Energy and Optics”*, Pravetz, Bulgaria, 4-7 April, 2013 – устен доклад.
2. Б. Дамянова, Р. Петрова, С. Чолакова, Н. Денков, “Пенообразуване и стабилност на пени при ниски концентрации на повърхностно-активни вещества”, *XII Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти*, 15-17 май 2013, ФХФ на СУ, София, България – устен доклад.
3. B. Damyanova, R. Petrova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Foamability and foam stability at low surfactant concentrations”, *27th ECIS Conference*, 1-6 September, 2013, Sofia, Bulgaria – постер.
4. B. Ralcheva, B. Damyanova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Stability of foam films under dynamic conditions”, *27th ECIS Conference*, 1-6 September, 2013, Sofia, Bulgaria – постер.
5. Б. Дамянова, Р. Петрова, С. Чолакова, Н. Денков, “Пенообразуване и стабилност на пени при ниски концентрации на повърхностно-активни вещества”, *XIII Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти*, 2014, ФХФ на СУ, София, България – устен доклад.
6. B. Damyanova, R. Petrova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Foamability and foam stability at low surfactant concentrations”, *EUFOAM 2014*, 7-10 July, 2014, Thessaloniki, Greece – постер.

7. Б. Дамянова, К. Големанов, С. Чолакова, Н. Денков, “Фактори, влияещи върху пенообразуването при ниски концентрации на ПАВ”, *XIV Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти*, 2015, ФХФ на СУ, София, България – устен доклад.
8. Б. Дамянова, К. Големанов, С. Чолакова, Н. Денков, “Пенообразуване на йонни и нейонни ПАВ: прилики и разлики”, *XV Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти*, 2016, ФХФ на СУ, София, България – устен доклад.
9. В. Damyanova, К. Golemanov, S. Tcholakova, N. Denkov, “Foamability of ionic and non-ionic surfactants: Similarities and differences”, *EUFOAM 2016*, 3-6 July, 2016, Trinity College Dublin, Ireland – постер.
10. Б. Дамянова, С. Чолакова, Н. Денков, “Влияние на хидродинамичните условия, типа на повърхностно-активните вещества и концентрацията им върху пенообразуването”, *XVI Национална научна конференция по химия за студенти и докторанти*, 2017, ФХФ на СУ, София, България – устен доклад.
11. В. Petkova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Influence of hydrodynamic conditions, surfactant type and concentration on foamability”, *31th ECIS Conference*, 3-8 September, 2017, Madrid, Spain – постер.
12. В. Petkova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Influence of the hydrodynamic conditions, surfactant type and surfactant concentration on solution foamingness”, *EUFOAM 2018*, 9-12 July, 2018, Liege, Belgium – устен доклад.
13. В. Petkova, S. Tcholakova, N. Denkov, “Influence of the hydrodynamic conditions, surfactant type and surfactant concentration on solution foamingness”, *Chemistry Today for Tomorrow - A final conference in the framework of the project BG05M2OP001-2.009-0028 funded by operational program "Science and Education for Smart Growth*, 1 February, 2019, Aula of the Sofia University "St. Kliment Ohridski", Sofia, Bulgaria – устен доклад.