

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

Фатмегюл Сезгин Мустан-Борисова

**Взаимовръзка между вида на агрегатите,
адсорбционните слоеве и стабилността на
пени, получени от нейонни
повърхностно-активни вещества**

АВТОРЕФЕРАТ

представена за присъждане на образователната и научна степен
“Доктор”

4.2 Химически науки (Теоретична Химия – Макрокинетика)

Научен ръководител:

проф. д-р Славка Чолакова

София, 2022

Дисертационният труд съдържа 120 страници, 36 фигури и илюстрации, 14 таблици и 15 уравнения. Цитирани са 133 литературни източника.

Номерата на разделите, фигурите, таблиците и уравненията в автореферата съвпадат с тези в дисертацията с изключение на Фигурите 1 и 2, които по-обобщено представят данните от дисертацията. Списъкът с цитираната литература може да се намери в дисертацията.

Съдържание

Глава 1. Увод и цели на изследването	1
Глава 2. Използвани материали и методи	3
Глава 3. Химичен състав на сърфактантите и обемни свойства на разтворите	8
3.1. Химичен състав на изследваните вещества и основни характеристики на молекулите	8
3.2. Типове агрегати	9
3.3. Термични свойства на изследваните разтвори	12
3.4. Вискозитет на изследваните дисперсии	13
3.5. Основни експериментални резултати и заключения	15
Глава 4. Повърхностни свойства	17
4.1. Адсорбционни изотерми	17
4.2. Повърхностно напрежение	17
4.3. Повърхностни модули при бързи деформации на адсорбционните слоеве	19
4.4. Повърхностни свойства при бавни деформации на адсорбционните слоеве	19
4.5. Основни експериментални резултати и заключения	23
Глава 5. Пенливост, стабилност и реология на пени	25
5.1. Пенливост и размер на мехурчета	25
5.2. Пенни филми и стабилност на пени	28
5.3. Роля на типа агрегати, обемни и повърхностни свойства на водните фази върху свойствата на пените	33
5.4. Основни експериментални резултати и заключения	39
Основни приноси в дисертацията	40
Списък на публикациите по дисертацията	41
Представени материали по дисертацията	41

Глава 1. Увод и цели на изследването

Пените намират широко приложение в хранителната, козметичната и фармацевтичната индустрии, но поради развитата повърхност на мехурчетата в тях те са термодинамично нестабилни системи и при транспортиране и престой протичат процеси, които водят до тяхното разрушаване. Основните процеси, които дестабилизируют пените са изтичане (отделяне на водната фаза), коалесценция (сливане на две малки мехурчета в едно по-голямо) и Оствалдово зреене (процес на пренос на газ от по-малки към по-големи мехурчета, в резултат на който по-малките мехурчета постепенно изчезват, а по-големите увеличават своя размер). За стабилизация на пените се използват различни типове повърхностно-активни вещества (ПАВ), които намаляват повърхностното напрежение на граница вода/въздух и така подпомагат захващането на въздушни мехурчета в тях, както и вещества, които повишават вискозитета на непрекъснатата среда, така че да намалят скоростта на изтичане на течността и скоростта на пренос на газовите молекули от малките към големите мехурчета.

Нейонните ПАВ намират голямо приложение в хранителната и фармацевтичната индустрии. Захарта, която също широко се използва в хранителната индустрия като основен хранителен компонент, се използва не само като подсладител, но при високи концентрации и като консервант (при около и над 63 wt%) и модификатор на вискозитета на непрекъснатите среди. Поради високите разходи при пренос на продукти при ниски температури, един начин да се намалят енергийните разходи е да се приготвят концентрирани продукти, които да са стабилни при стайна температура, които след това да се разреждат на място след доставка до желаната концентрация. Това е практическата причина, поради която изследвахме пени стабилизирани с нейонни ПАВ при високи концентрации на захар. За да се определи доколко наличието на висока концентрация на захар повлиява свойствата на пените, с четири от изследваните сурфактанти проведохме експерименти и с водни разтвори без добавяне на захар към тях.

Изследователските цели на дисертацията са: (1) Разбиране на връзката между молекулните характеристики на сурфактантите, агрегатите, които те образуват във водни и захарни разтвори, характеристиките на адсорбционните слоеве, които се получават след адсорбция на тези вещества на границата вода/въздух и свойствата на пените, които се получават от тях; (2) Изясняване ролята на захарта за получените зависимости.

За да можем да постигнем тези амбициозни изследователски цели изследвахме два класа от нейонните сурфактанти: полиоксиетилен алкил етери (6 броя) и три вида естери на мастните киселини: захарни, сорбитанови и глицеролови (общо 12 броя). Големият набор от изследвани повърхностно-активни вещества ни позволи да изследваме влиянието на (1) Дължината и наситеността на въглеродородната верига в хидрофобната опашка при една и съща хидрофилна глава; (2) Наличието на сурфактанти с две и повече хидрофобни опашки; (3) Големината на хидрофилната глава при една и съща хидрофобна опашка; (4) Отношението на хидрофобната към хидрофилната част на молекулата.

Проведохме системни експериментални изследвания: (1) за охарактеризиране на структурите, образувани във водните фази чрез оптични наблюдения, диференциално сканираща калориметрия (ДСК) и измерване на вискозитета им; (2) определяне на повърхностните свойства чрез измерване на повърхностното напрежение с метода на висяща капка и повърхностното налягане при свиване и разширяване на слоевете в Лангмюрова вана; (3) охарактеризиране на пените по отношение на обемна част, размер на мехурчета, стабилност при съхранение на стайна температура и реология при осцилаторни деформации и при срязваща деформация.

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В **Глава 2** са представени използваните материали и методи в изследването.

В **Глава 3** са представени химичният състав на изследваните ПАВ, типа на агрегатите в приготвените разтвори и техните термични и реологични характеристики.

В **Глава 4** са представени повърхностните свойства на водните фази.

В **Глава 5** са описани основните характеристики на пените и е направено обобщение за връзката между молекулна структура на ПАВ, обемни и повърхностни свойства на водните фази и стабилността на пените.

В края на всяка глава е направено обобщение на проведеното изследване и са посочени основните заключения от него. Основните приноси са сумирани в края на дисертацията.

Глава 2. Използвани материали и методи

2.1. Използвани материали

За постигане на целите на дисертацията са изследвани общо 18 повърхностно-активни вещества: 12 алкил естери на мастните киселини и 6 полиоксиетилен алкил етери, при които дължината на въглеродната опашка се мени от 12 до 18 въглеродни атома като включва и ненаситена верига с 18 въглеродни атома, а хидрофилните глави са следните: захароза, сорбитол, полоксиетилен сорбитол, глицерол, глицерол цитрат, полиглицерол и полиоксиетилен. Те са разделени в 3 основни групи, в които се мени дължината на хидрофобната опашка при фиксирана хидрофилна глава: захарни естери на мастните киселини (C1215L, P1670, S1670 и OWA1570), сорбитанови естери на мастните киселини (Span 20, Span 40, Span 60 и Span 80) и алкил полиоксиетиленови етери (C₁₂EO₄, C₁₆EO₂ и C₁₈EO₂). Ефектът от хидрофилната глава е изследван за естери със следните хидрофилни глави: сорбитол (Span 60), полиоксиетилен сорбитол (Tween 60), глицерол (HP60), глицерол цитрат (Citrem), полиглицерол (PGE55) и захароза (S1670) при хидрофобни опашки с 18 и 16 въглеродни атома, като в повечето от тях стеариновата (C18) опашка е доминираща или равна на палмитиновата (C16). При етерите са изследвани три различни дължини на хидрофилната глава: 2 етоксидни (EO) групи (C₁₆EO₂ и C₁₈EO₂), 4 EO групи (C₁₂EO₄), 10 EO групи (C₁₈EO₁₀) и 20 EO групи (C₁₆EO₂₀ и C₁₈EO₂₀) с дължина на опашката C18, C16 или C12. Захарните естери са произведени от Ryoto, сорбитановите естери и полиоксиетилен етерите са продукти на Sigma-Aldrich, а Citrem, PGE55 и HP60 са продукти на Danisco. Важно е да се отбележи, че са използвани Span 60 от два различни производителя – Sigma-Aldrich и Croda, като Span 60 от Croda е използван в експериментите за изследване ролята на захарта и в текста е отбелязан като Span 60_C, а Span 60 от Sigma-Aldrich е използван в експериментите за определяне ролята на хидрофилната глава и хидрофобната опашка на ПАВ. Всички те са използвани така както са получени без допълнително пречистване или друг вид третиране. Използваната бяла кристална захар е изпратена от фирма Unilever. Всички водни фази са приготвени с дейонизирана вода пречистена чрез Elix 3 система (Merck-Millipore Inc., USA).

2.2. Метод за определяне химичния състав на изследваните ПАВ

За определяне на химичния профил на използваните естери на мастните киселини, са направени два вида анализи: (1) директен анализ на съединението, за да се определят относителните фракции на моно-, три- и полиестери и (2) анализ след алкална хидролиза (осапунване), за да се определи точният състав на хидрофобните опашки.

Директният анализ е извършен чрез приготвяне на 0.5 % разтвори на ПАВ в пиридин, които се дериватизират и се инжектират в газовия хроматограф (ГХ). За получаване на профила на мастните киселини, всяко ПАВ се хидролизира чрез стандартна процедура за осапунване, адаптирана от IUPAC [69]. Накратко, пробата се разтваря в 3.33 М алкохолен разтвор на КОН (80 % EtOH) и се държи 4 часа при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ като периодично се разклаща.

След това разтворителят се изпарява и се използва 2 М разтвор на HCl за диспергиране на пробата и за протониране на получените сапуни с мастни киселини. Последните накрая се екстрахират с хлороформ, дериватизират се и се анализират чрез ГХ.

2.3. Процедури за приготвяне на разтвори и пени

2.3.1. Процедура за приготвяне на разтвори

Всички водни фази са приготвени по следната процедура: (1) дейонизирана вода чиста или съдържаща 64.3 wt% захар се загрява до 75 °C във водна баня. (2) ПАВ се добавя към предварително загретия разтвор и се хомогенизира с Ultra Turrax (Janke & Kunkel GmbH & Co, IKA-Labortechnik) за 5 минути при 8 000 rpm, като температурата се поддържа при 75 °C чрез водна баня. (3) Пригответният разтвор се охлажда до 25 °C в студена водна баня с температура ~10 °C за 20-30 минути. След достигане на температура от 25 °C, разтворът се използва за по-нататъшни експерименти. Крайните концентрации на веществата в разтвора са: 2 wt% ПАВ и 63 wt% захар, когато присъства.

2.3.2. Процедура за приготвяне на пени

Пените са приготвени чрез разбъркване на 230 ml разтвор за 60 минути в планетарен миксер Kenwood kMix при 7-ма степен на скоростта за системите в присъствие на захар, за които е изследвано влиянието на ПАВ и при 5-та степен на скоростта за системите, при които е изследвана ролята на захарта. Температурата от 25 °C е поддържана чрез купа с кожух, свързана към термостат. При използваната настройка скоростта на деформация, приложена върху пяната в миксера е около $\approx 100 \text{ s}^{-1}$ при 5-та степен и $\approx 150 \text{ s}^{-1}$ при 7-ма степен [70]. Подробната информация за хидродинамичните условия в миксера може да бъде намерена в работата на Politova и съавтори [67].

2.4. Методи за охарактеризиране на обемните свойства на разтворите

2.4.1. Оптични наблюдения в поляризирана светлина

Проба от пригответните разтвори се поставя върху предметно стъкло, което се покрива с оптично стъкло и се наблюдава с оптичен микроскоп Axio Imager M2m (Zeiss, Германия) в преминала поляризирана светлина с помощта на дългофокусни обективи $\times 20$, $\times 50$ или $\times 100$. Поляризаторът и анализаторът са ориентирани на 90° един спрямо друг. Използвана е допълнителна λ пластина (компенсаторна пластина), която е интегрирана в анализатора.

2.4.2. Диференциално сканираща калориметрия (ДСК)

Термичните свойства (температура и енталпия на фазов преход) на разтворите са определени с диференциално сканираща калориметрия Perkin-Elmer DSC7. Всички

разтвори в присъствие на захар са нагривани от 20 °C до 80 °C и охлаждаани до 20 °C с постоянна скорост от 5 °C/min, с изключение на 2 от пробите, които са охлаждаани до 5 °C. Разтворите без захар се нагривани от 20 °C до 68 °C (вместо 80 °C) поради значителното изпаряване на водата при температури над 70 °C и след това са охлаждаани до 20 °C.

2.4.3. Измерване на вискозитет с ротационен реометър

При изследване на ролята на захарта вискозитетът на разтворите със и без захар са измерени на ротационен реометър Discovery HR-3, TA Instruments USA, оборудван с конус и пластина с диаметър от 40 mm, ъгъл на конуса 1.007° и разстояние между конуса и пластината 28 µm. Вискозитетът на всички разтвори в присъствие на захар, които са изследвани за ролята на ПАВ са измерени на ротационен реометър Bohlin Gemini, Malvern UK оборудван с конус и пластина с диаметър от 40 mm, ъгъл на конуса 4° и разстояние между конуса и пластината 150 µm. И в двата случая скоростта на деформация е варирана логаритмично от 0.1 s⁻¹ до 1000 s⁻¹. Преди всяко измерване пробите са темперирани при 20 °C за 2 минути.

2.5. Методи за охарактеризиране на повърхностните свойства на разтворите

2.5.1. Метод на висящата капка за измерване на повърхностно напрежение

Повърхностното напрежение на разтворите е измерена чрез метода на висящата капка на апарат DSA100, при който профилът на капката се определя от автоматизиран софтуер DSA1, Krüss GmbH, Германия, описва се с уравнението на Laplace и повърхностното напрежение се определя като свободен параметър от най-доброто напасване. Експериментите са проведени при температура 25 °C и са направени най-малко по три измервания за всеки разтвор и средните стойности на повърхностните напрежения след 15 мин кинетика със техните стандартни отклонения са представени в текста.

2.5.2. Метод на осцилиращата капка за охарактеризиране на адсорбционните слоеве при бързи деформации на повърхностния слой

За определяне на повърхностните свойства при бързи деформации на адсорбционните слоеве е използван методът на осцилиращата капка (ODM) на автоматизирания апарат DSA100, чрез който е приложена бърза синусоидална деформация върху висяща капка, деформирана от гравитацията. Осцилаторната деформация е приложена 10 минути след образуването на капката с амплитуда на деформация между 6 и 10 % и период на осцилациите между 2 и 10 s. За всяка проба са проведени най-малко по 3 измервания, от които средните стойности и техните стандартни отклонения са представени в текста.

2.5.3. Охарактеризиране на адсорбционните слоеве при бавни деформации на повърхностния слой в Лангмюрова вана

Бавни деформации на адсорбционните слоеве са приложени чрез използване на Лангмюрова вана (Nima Technology Ltd., UK), при които е измерена промяната на повърхностното напрежение с промяна на площта на слоя. При този метод площта на слоя се контролира с две успоредни бариери, които се движат симетрично с определена линейна скорост. Повърхностното налягане се измерва с пластинка на Wilhelmy, изработена от хроматографска хартия. Пластинката се позиционира в средата между бариерите успоредно ориентирана на тях. В хода на експеримента адсорбционните слоеве са подложени на бавни компресии достигащи до 107 % деформация на повърхността (от 200 cm² до 68 cm²) и последващи разширения при скорост на бариерите 5 cm²/min, съответстваща на период на компресия или разширение от 1580 s, което е повече от 300 пъти по-бавно отколкото периода за бързите осцилации. След всяка деформация е проследено изменението на повърхностното напрежение при фиксирана площ за 30 минути след компресия и 10 минути след разширяване на слоя. Всички измервания са проведени при 25 °C. Деформацията, дадена в текста, е абсолютната стойност на деформацията, дефинирана като $\alpha[\%] = 100 |\ln A(t)/A_0|$, където $A(t)$ е площта на слоя след време t и A_0 е началната площ [71].

2.6. Методи за охарактеризиране на пени

2.6.1. Метод за определяне на обемна част и стабилност на пени

Обемната част, Φ , на пените е определена посредством измерване на теглото на получената пяна поставена в буркан с фиксиран обем от 175 ml.

Стабилността на пените във времето е проследена чрез снимане на бурканите съдържащи пяна през определен период от време докато обемът на пяната намалее поне два пъти. От тези снимки са определени 3 параметъра за количествено охарактеризиране на стабилността на пените. Това са времената за отделяне на водна фаза в дъното на буркана (t_{DR}), за появата на милиметрови мехурчета различни с просто око (t_{OR}) и времето, след което обемът на пяната спада наполовина в сравнение с началния обем ($t_{1/2}$).

2.6.2. Методи за определяне на размер на мехурчетата

Размерите на мехурчетата в пените, приготвени с разтвори на ПАВ без добавена захар, са определени с процедура разработена от Garrett и съавтори [12,72]. Представеният в текста среден диаметър обем - повърхност, d_{32} , е пресметнат по формулата:

$$d_{32} = (\sum_i N_i d_i^3) / (\sum_i N_i d_i^2) \quad (3)$$

където N_i е броят на мехурчетата с диаметър d_i .

Размерите на мехурчетата в системите с добавена захар са определени чрез използване на оптичен микроскоп Axio Imager M2m (Zeiss, Germany) за наблюдение на

пените в преминала светлина. За целта пяната е поставена между 3 оптични стъкла с дебелина 0.17 mm и са направени снимки с дългофокусни обективи $\times 20$ или $\times 50$. Диаметрите на записаните мехурчета са определени ръчно с персонализиран софтуер за анализ на изображения като всяко мехурче е измерено индивидуално. Средният диаметър обем-повърхност е изчислен по уравнение (3). Полидисперсността на пените е изчислена като отношение на средния диаметър обем-повърхност и средно аритметичния диаметър на мехурчетата d_{32}/d_{10} .

2.6.3. Наблюдение на пенни филми в обемните пени

Пенните филми в обемните пени са наблюдавани с оптичен микроскоп Axio Imager M2m (Zeiss, Германия) в отразена светлина с помощта на дългофокусни обективи $\times 50$ или $\times 100$, 10 мин след началото на пенообразуването.

Глава 3. Химичен състав и обемни свойства на разтворите

3.1. Химичен състав на изследваните вещества и основни характеристики на молекулите

Използваните проби от полиоксиетилен алкилови етери съдържат молекули с една и съща хидрофобна опашка, но с различен брой на ЕО групи в хидрофилната част на молекулата [73]. За техния химичен състав е използвана информацията от производителя и не са провеждани анализи в хода на настоящото изследване. Естерите на мастните киселини съдържат молекули с различна дължина на веригата, закачена към една и съща хидрофилна глава и различна степен на естерификация [74]. За определяне на степента им на естерификация и дължината на опашките, са проведени два типа химични анализи, резултатите от които са представени по-долу.

От направените химични анализи на естерите е получено, че повечето от изследваните вещества имат наситени вериги с 16 или 18 С-атома. Две от веществата съдържат молекули с по една двойна връзка в опашките си (OWA1570 и Span 80), три от веществата съдържат вериги с 12 С-атома (C1215L, Span 20 и C₁₂EO₄). Естерите Span 60, Tween 60, Citrem, HP60 и PGE55 имат различни хидрофилни глави и почти същото съотношение C₁₈/C₁₆ ≈ 1.0÷1.3 в техните опашки, захарните естери S1670 и P1670 са с еднаква хидрофилна глава, но доминиращата хидрофобна опашка в S1670 е C₁₈, а в P1670 е C₁₆. Тази широка гама от химични състави позволява да се определи ролята на следните фактори: 1) наличие на двойна връзка в хидрофобната опашка; 2) дължина на хидрофобната опашка; и 3) молекулна маса на хидрофилната глава, по отношение на молекулната структура върху всички изследвани свойства на системите в дисертацията.

По отношение на степента на естерификация на естерите е получено, че Span 60 и Span 80 съдържат най-високо количество триестери (около 20 %) след тях са Span 20 и Span 40 с около 15 %, в захарните естери C1215L и P1670 триестерите са 9 %, а при останалите естери те са по-малко от 5 %. Най-богат на диестери е Citrem (66 %), последван от Span 60, Span 40 и Span 80 с около 37 % ДЕ, а най-беден на ДЕ е P1670, който всъщност е с най-висока концентрация на МЕ в сравнение с другите вещества. Другите естери, при които МЕ доминират са C1215, OWA1570, S1670, HP60, Span 20 и Span 40.

Експерименталните данни от химичния анализ са използвани за изчисляване на масовата част на хидрофобния остатък на молекулите, y_{phob} [75,76]. ПАВ с $y_{\text{phob}} < 0.5$ имат голяма хидрофилна глава и могат да се считат за хидрофилни и разтворими във вода, докато ПАВ с $y_{\text{phob}} > 0.5$ са по-хидрофобни и са по-разтворими в масло. Данните за химичния състав и за молекулните характеристики на веществата са обобщени в **Таблица 3.3**.

3.2. Типове агрегати

Типовете агрегати, които се формират в изследваните дисперсии освен експериментално са определени и теоретично чрез изчисляване на параметъра на опаковане на молекулите (CPP), въведен от Israelachvili и съавтори [77]. Изчислените стойности са показани в Таблица 3.3. Те предсказват сферични мицели за C₁₆EO₂₀ и C₁₈EO₂₀ (CPP < 1/3), леко издължени мицели за Tween 60 и C₁₈EO₁₀, които имат CPP малко по-висок от 1/3, нишковидни мицели и бислои за C₁₂EO₄ и моноестерите на захарта (CPP ≈ 1/2), бислоеве за всичко останали ПАВ, които имат CPP > 1/2.

Таблица 3.3. Разпределение на дължините на опашките, степента на естерфикация и молекулни характеристики (повърхностна площ на молекулите, a_0 , масова част на хидрофобната група, U_{phob} , и параметърът на опаковане, CPP) на изследваните повърхностно-активни вещества.

ПАВ	Характеристика на хидрофобните опашки		Характеристика на хидрофилни глави	Молекулни характеристики		
	Разпределение на дължината на опашките	Степен на естерфикация – концентрация на ME, DE и PE	a_0 , Å	U_{phob}	CPP на индивидуални компоненти (mol. %)	Среден CPP
C1215L	3 % C10; 75 % C12 13 % C14; 8 % C16 1 % Other	71 % ME 18% DE 9 % PE 2 % Free FA	45.6 ^[1,82]	0.37	79 % ME 0.46 15 % DE 0.92 6 % TE 1.38	0.58
P1670	87 % C16 13 % C18	77% ME 13% DE 9 % PE 1 % Free FA	45.6 ^[1]	0.41	85 % ME 0.46 10 % DE 0.92 5 % TE 1.38	0.55
S1670	35 % C16 65 % C18	76.4 % ME 21.1% DE 2.5 % PE	45.6 ^[82]	0.42	83 % ME 0.46 16 % DE 0.92 1 % TE 1.38	0.55
OWA1570	7 % C16 93 % C18:1	70 % ME* 30% DE+PE*	45.6	0.43	77 % ME 0.46 23 % DE 0.92	0.57
Span 20	6 % C8; 6 % C10; 51 % C12; 19 % C14; 10 % C16; 8 % C18	42.2% ME 29.6% DE 13.9 % PE 14.3 % Others	30 ^[83]	0.59	62 % ME 0.70 28 % DE 1.40 10 % TE 2.10	1.03
Span 40	95 % C16; 5 % C18	38 % ME 37 % DE 15.4 % PE	29 ^[83]	0.63	56 % ME 0.72 34 % DE 1.45 10 % TE 2.17	1.12

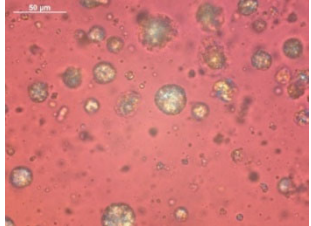
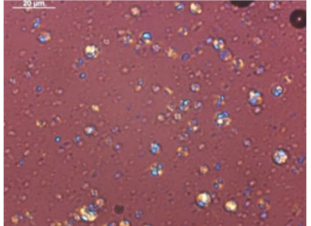
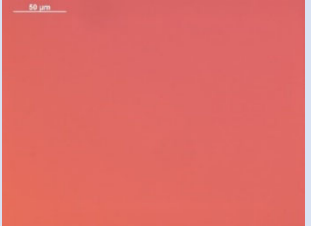
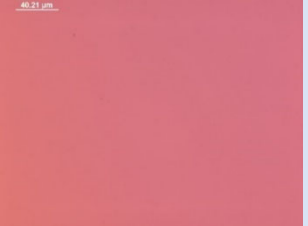
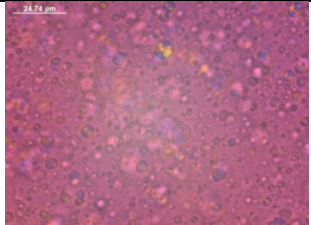
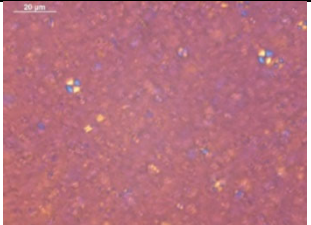


		9.6 % Others				
Span 60	43 % C16 57 % C18	30.6 % ME 38.4 % DE 18.7 % PE 6.5 % Free FA 5.8 % Others	30 ^[83]	0.66	49 % ME 0.70 38 % DE 1.40 13 % TE 2.10	1.16
Span 80	6 % C18; 71 % C18:1; 22 % C18:2; 1 % Other	30 % ME 37 % DE 22 % PE 5 % Free FA 6 % Others	38 ^[83]	0.68	48 % ME 0.55 36 % DE 1.11 16 % TE 1.66	0.93
Tween 60	45 % C16; 51 % C18; 4 % C18:1	N.A.	56 ^[84]	0.33	100 % ME 0.38	0.38
Citrem	45 % C16; 53 % C18; 2 % C18:1	37.8 % ME 56.5 % DE 5.7 % PE	25 ^[85]	0.52	48 % ME 0.84 48 % DE 1.68 4 % TE 2.52	1.31
HP60	45 % C16; 53 % C18; 2 % C18:1	37.8 % ME 56.5 % DE 5.7 % PE	30.3 ^[48]	0.70	52 % ME 0.69 45 % DE 1.39 3 % TE 2.08	1.05
PGE55	49 % C16 51 % C18	N.A.	N.A.	0.55		N.A.
C₁₈EO₂	100 % C18		21.3 ^[75]	0.71		1.05
C₁₆EO₂	100 % C16		23.5 ^[75]	0.68		0.95
C₁₂EO₄	100 % C12		46.6 ^[75]	0.47		0.49
C₁₈EO₁₀	100 % C18		63.2 ^[75]	0.36		0.35
C₁₈EO₂₀	100 % C18		92.7 ^[75]	0.22		0.24
C₁₆EO₂₀	100 % C16		98.4 ^[75]	0.20		0.23

3.2.1. Роля на захарта

За изследване влиянието на захарта върху свойствата на системите са използвани по 2 водоразтворими и 2 маслоразтворими ПАВ с по един представител от групата на естерите и на етерите. Като критерият при подбора беше те да имат еднаква хидрофобна опашка (C18 в случая), но различна хидрофилна глава, която е определяща за разтворимостта им. За целта са избрани водоразтворимите Tween 60 и C₁₈EO₂₀ със стойности на ХЛБ ≈ 15 и маслоразтворимите Span 60_C и C₁₈EO₂ с ХЛБ ≈ 5. Разтворите на Tween 60 и C₁₈EO₂₀ са бистри, без значение от наличието на захар, и в тях не се наблюдава нищо под оптичен микроскоп (Таблица 3.3), което означава, че са мицеларни разтвори. Размерите на мицелите са определени с лазерно светоразсейване и е установено, че в присъствие на захар техният размер е по-голям, което е индикация за по-силно привличане между молекулите в този случай. Разтворите на Span 60_C и C₁₈EO₂ са мътни и в двата случая, но добавянето на

захар силно повлиява стабилността им по отношение на фазово отделяне. Тези дисперсии са нестабилни в дейонизирана вода, докато остават стабилни и хомогенни в разтвор на захар. Под оптичен микроскоп в тях се наблюдават микронни агрегати, които са с ясно изразен Малтийски кръст, което показва образуването на луковидни многослойни везикули или мултиламеларни везикули (МЛВ) [89-91] в присъствие на захар и за двата сърфактанта и само във водния разтвор на $C_{18}EO_2$ (Таблица 3.3).

Таблица 3.3. Микроскопски снимки на разтвори на Span 60_C, $C_{18}EO_2$ и на Tween 60 и $C_{18}EO_{20}$ в отсъствие и присъствие на 63 wt% захар. Концентрацията на ПАВ е фиксирана на 2 wt%.

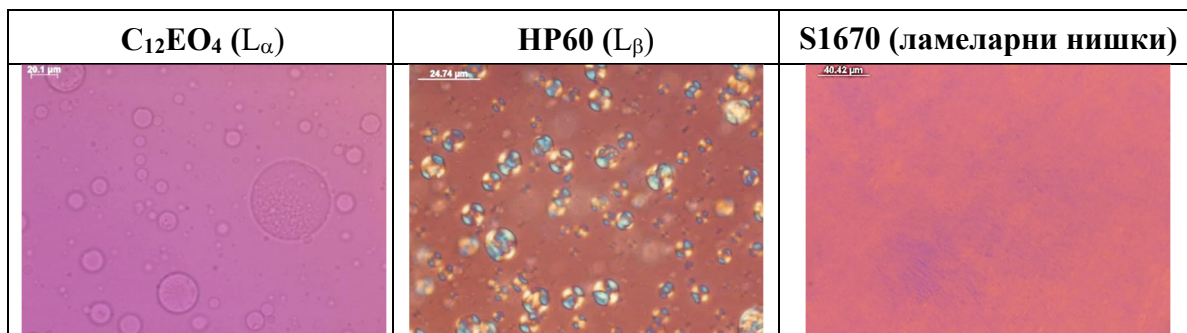
Span 60_C + 0 wt% захар	Span 60_C + 63 wt% захар	Tween 60 + 0 wt% захар	Tween 60 + 63 wt% захар
			
$C_{18}EO_2$ + 0 wt% захар	$C_{18}EO_2$ + 63 wt% захар	$C_{18}EO_{20}$ + 0 wt% захар	$C_{18}EO_{20}$ + 63 wt% захар
			

3.2.1. Роля на молекулната структура и химичния състав на използваното ПАВ за агрегатите, които се образуват в захарни разтвори

Разтворите на всички изследвани ПАВ са приготвени в присъствие на 63 wt% захар и са наблюдавани под оптичен микроскоп. На базата на размера и агрегатното състояние (течно или твърдо) на наблюдаваните агрегати, веществата са разделени на 4 основни групи: 1) ПАВ, формиращи бистри мицеларни разтвори. Това са Tween 60, S1215L, OWA1570, $C_{18}EO_{20}$ и $C_{16}EO_{20}$, които са с голяма хидрофилна глава ($M_H > 370$ g/l); 2) ПАВ, формиращи дълги нишки и съответно опалесциращи разтвори. Това са захарните естери P1670 и S1670; 3) Мътни разтвори, съдържащи течни капки (L_α фаза) от сорбитановите естери Span 20 и Span 80 и етерът $C_{12}EO_4$; 4) Мътни дисперсии с МЛВ в L_β фаза със замръзнали опашки на използваното ПАВ са получени с C_{18}/C_{16} естерите с малки хидрофилни глави и с C_{18}/C_{16} етерите с 2-10 ЕО групи в хидрофилните глави. Това са Span 40, Span 60, $C_{16}EO_2$, $C_{18}EO_2$, $C_{18}EO_{10}$, HP60, Citrem и PGE55. По една представителна снимка

за всяка една от последните 3 групи е представена в съкратения вариант на **Таблица 3.4**. В пълния ѝ вариант в дисертацията са представени снимки за всичките вещества с изключение на тези, които формират мицели, които са невидими с използвания оптичен метод.

Таблица 3.4. Микроскопски снимки в поляризирана светлина на разтворите, които образуват сферични МЛВ в L_{α} или L_{β} фази или дълги нишки в L_{β} фази в захарен разтвор.



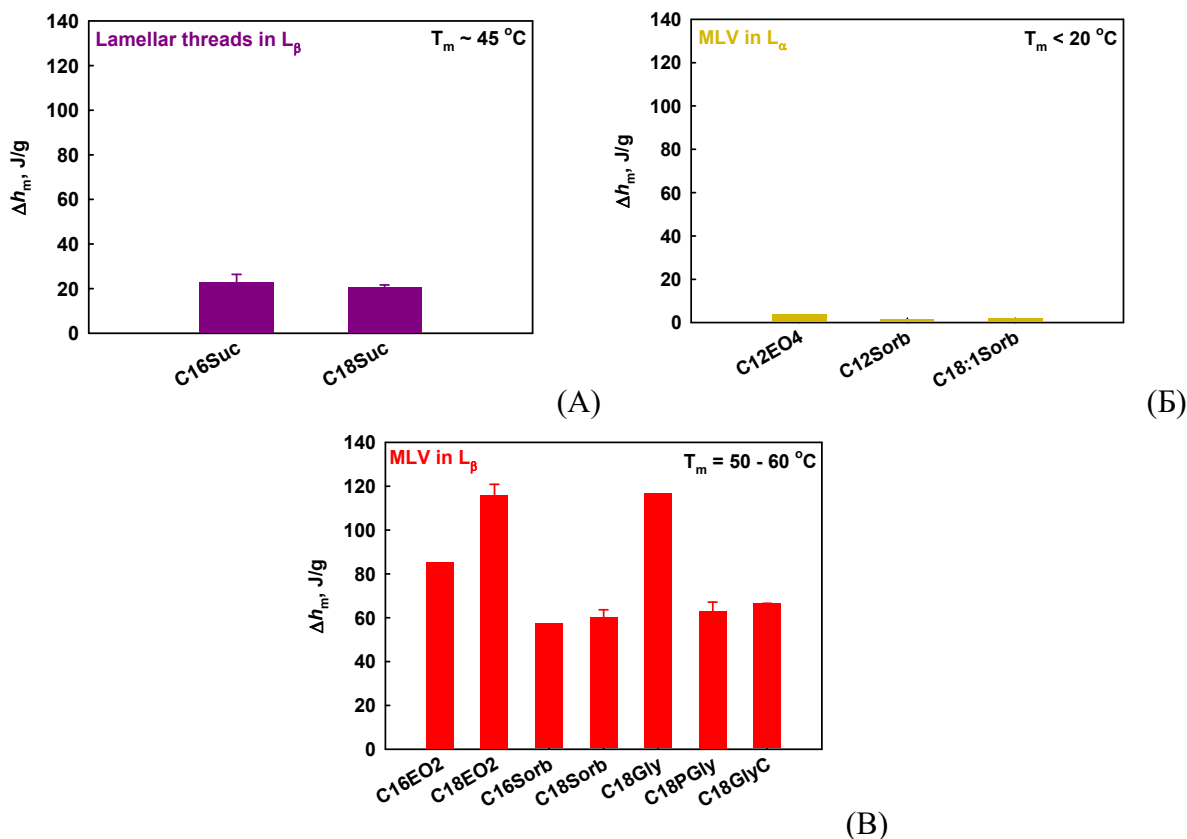
3.3. Термични свойства на изследваните разтвори

3.3.1. Роля на захарта

За определяне на температурите на фазовите преходи от L_{β} (замразени опашки) към L_{α} (разтопени опашки), които се формират в дисперсиите на ПАВ формиращи МЛВ в L_{β} фаза в присъствие и отсъствие на захар, са проведени измервания с ДСК. Установено е, че добавянето на захар значително увеличава енталпията на фазов преход, поради по-плътното структуриране на молекулите, но ефектът върху температурата на топене е незначителен. Захарта не оказва никакво влияние върху термичните свойства на ПАВ, формиращи мицели, т.к. за тях не са наблюдавани фазови преходи в изследвания диапазон от температури (от 20 °C до 80 °C).

3.3.2. Роля на молекулната структура и химичния състав в присъствие на захар

Както беше споменато по-горе, при ДСК измерванията не са наблюдавани фазови преходи за ПАВ, формиращи мицеларни разтвори в изследвания температурен интервал. Термограмите на ПАВ, които формират МЛВ в L_{β} съдържат много добре изразени пикове в температурния диапазон от 40 °C до 60 °C и Δh_m са най-високи в сравнение с останалите изследвани ПАВ. За ПАВ с наситени опашки, които формират МЛВ в L_{α} фаза, определените температури на топене са под стайната температура, а енталпиите им на топене са многократно по-ниски от тези на МЛВ в L_{β} . Температурите на топене на захарните естери, които формират ламеларни фази, са над стайната температура, но и T_m и Δh_m са по-ниски от тези на ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} и по-високи от тези на ПАВ, формиращи МЛВ в L_{α} фаза. Енталпиите на фазов преход за 3-те групи ПАВ, за които са получени пикове в термограмата са представени на **Фигура 5.11**.



Фигура 5.11. Ентлалпия на фазов преход за ПАВ, формиращи (А) ламеларни нишки в L_β , (Б) МЛВ в L_α и (В) МЛВ в L_β . Не се наблюдават пикове в термограмите на мицеларните разтвори.

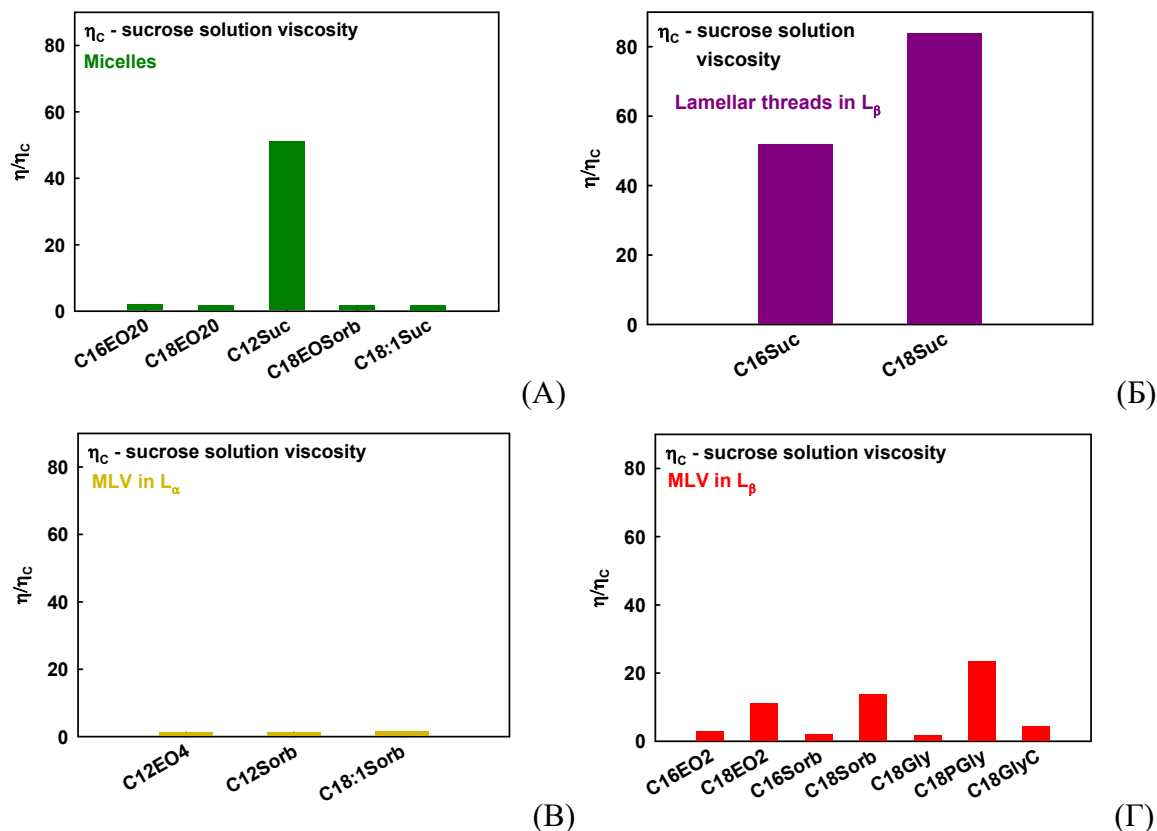
3.4. Вискозитет на изследваните дисперсии

3.4.1. Роля на захарта

За ПАВ, формиращи мицеларни разтвори (Tween 60 и $C_{18}EO_2$) е установено, че имат Нютоново реологично поведение независимо от наличието на захар като вискозитетите в присъствие на захар са с повече от 10 пъти по-високи от тези без захар. Това се дължи на факта, че самият захарен разтвор е с много по-висок вискозитет от водата. От друга страна вискозитетът на разтворите на тези ПАВ със захар са около 2 пъти по-високи от този на чистия захарен разтвор. Този ефект най-вероятно е в резултат от това, че има по-силно взаимодействие между мицелите в присъствие на захар, които са по-големи от тези в дейонизирана вода. Дисперсиите на ПАВ, формиращи МЛВ в L_β фаза $C_{18}EO_2$ и Span 60_C имат ненютоново поведение, като привидният им вискозитет намалява с увеличаване на скоростта на деформация независимо от присъствието на захар. Очаквано, добавянето на захар значително увеличава вискозитета на дисперсиите.

3.4.1. Роля на молекулната структура и химичния състав в присъствие на захар

За сравнение на вискозитетите на изследваните системи е пресметнат относителния вискозитет като отношение между вискозитета на разтвора на ПАВ в присъствие на захар при 1 s^{-1} и вискозитета на чистия захарен разтвор с концентрация 63 wt% без добавено ПАВ. Данните за 4-те групи ПАВ са представени на **Фигура 5.12**. Мицеларните разтвори на водоразтворимите ПАВ (Tween 60, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$, $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$ и OWA1570), които са бистри имат Нютоново поведение с около 2 пъти по-висок вискозитет в сравнение с чистия захарен разтвор. Единственото изключение от тази тенденция е водоразтворимият захарен естер C_{12}EO_4 , който формира нишковидни мицели с характерно реологично поведение различно от Нютоновото. Дисперсиите на C_{12}EO_4 , Span 20 и Span 80, които образуват МЛВ в L_α фаза също имат Нютоново реологично поведение и техните вискозитети са близки до тези на мицеларните разтвори, поради много ниската концентрация на капките, които се формират в тях и между които няма взаимодействие, което да увеличи вискозитета. Най-високи вискозитети са измерени за захарните естери богати на ME, S1670 и P1670, които образуват дълги ламеларни нишки, съществуващи с нишковидни мицели и желират при престояване, поради силното взаимодействие както между хидрофилните глави на естерите със захарта в непрекъснатата среда, така и между дългите наситени въглеродни опашки. Сърфактантите, които формират МЛВ в L_β фаза на стайна температура имат ненютоново поведение (с изключение на HP60) с междинен вискозитет между вискозитетите на ламеларните нишки и вискозитетите на L_α фазите и мицеларните разтвори. Единствената дисперсия от тази група, която показва Нютоново поведение е на HP60, което е свързано с много силното привличане между молекулите организирани в МЛВ, индикации за което е много високата енталпия на фазов преход, поради което взаимодействието между молекулите в обема са пренебрежими и това води до Нютоново реологично поведение.



Фигура 5.12. Относителен вискозитет дефиниран като отношение между вискозитета на дисперсията с 2 wt% ПАВ и вискозитета на 63 wt% чист захарен разтвор на системи, съдържащи (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_β , (В) МЛВ в L_α и (Г) МЛВ в L_β .

3.5. Основни експериментални резултати и заключения

По отношение на химичния си състав изследваните ПАВ се разделят в следните групи: (1) C18/C16 естери, с хидрофобни опашки предимно от стеаринова и палмитинова киселина и различни хидрофилни глави като смеси от МЕ, ДЕ и ТЕ; (2) захарни естери на мастните киселини с различни хидрофобни опашки, в които МЕ са застъпени много повече от ПЕ; (3) сорбитанови естери на мастните киселини с различни хидрофобни опашки; (4) полиоксиетилен алкил етери с наситена хидрофобна опашка с различна дължина и хидрофилната глава с различен брой ЕО групи. Важно е да се отбележи, че съставът на етерите не е определен в това изследване, а е използвана информацията от производителя.

По отношение на агрегатите, които изследваните съединения формират, те са разделени на 4 групи:

1-ва група – мицеларни разтвори на ПАВ с големи хидрофилни глави ($\gamma_{phob} < 0.5$). За тях е установено, че добавянето на захар увеличава размера на мицелите, имат Нютоново реологично поведение с вискозитет 2 пъти по-висок от вискозитета на захарния разтвор (с

изключение на C1215L, който има ненютоново поведение, поради формирането на нишковидни мицели) и не претърпяват фазов преход в интервала между 20 °С и 80 °С.

2-ра група – МЛВ с L_α фаза на ПАВ с малки хидрофилни глави ($\gamma_{\text{phob}} \approx 0.5$) и къси или ненаситени хидрофобни опашки. Те претърпяват фазов преход при температури под стайната, като процесът е съпроводен с много ниска енталпия. Реологичното им поведение е Нютоново, поради ниската концентрация на капките в обема и пренебрежимите сили на привличане между тях.

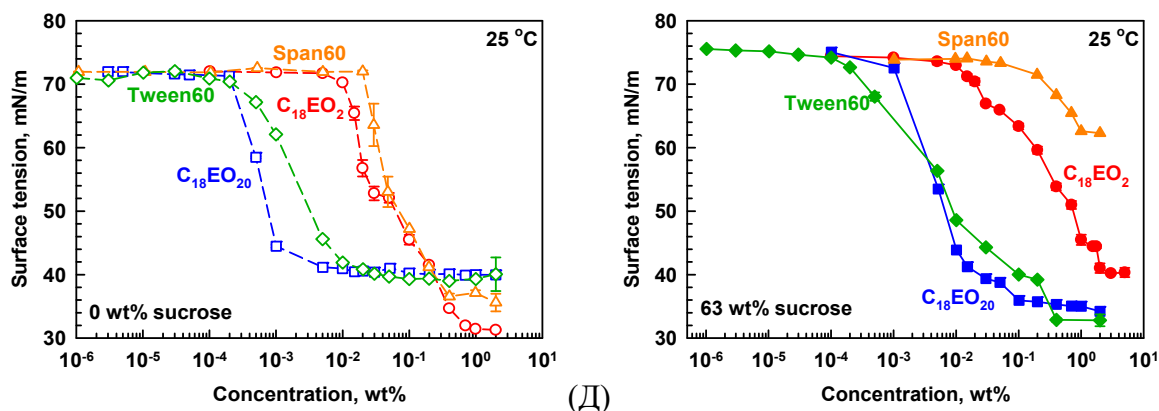
3-та група – МЛВ в L_β фаза на ПАВ с малки хидрофилни глави ($\gamma_{\text{phob}} > 0.5$), дълги наситени хидрофобни опашки и отношение между МЕ/ДЕ ≈ 1 . При тях добавянето на захар подпомага по-регулярното подреждане на молекулите в МЛВ в L_β фаза с характерен Малтийски кръст, увеличава енталпията на фазов преход, но не променя значително температурата им на топене, като и двата параметъра на фазов преход намаляват с намаляване на дължината на хидрофобната опашка и с увеличаване размера на хидрофилната глава. Вискозитетът на тези дисперсии намалява с увеличаване на скоростта на деформация (с изключение на НР60, който има Нютоново поведение) и е по-висок от този на мицеларните разтвори и на МЛВ в L_α фаза.

4-та група – дълги ламеларни нишки на ПАВ с големи хидрофилни глави, дълги наситени хидрофобни опашки и отношение между МЕ/ДЕ ≈ 3.5 ($\gamma_{\text{phob}} \approx 0.4$). Тези разтвори опалесцират и се характеризират с междинни температури и енталпии на топене в сравнение с МЛВ с в L_α и L_β фази, но с по-висок вискозитет от тях, който също намалява с увеличаване на скоростта на деформация, но се увеличава с престояването на разтвора поради съществуването на ламеларни фази и нишковидни мицели.

Глава 4. Повърхностни свойства

4.1. Адсорбционни изотерми

Добавянето на захар увеличава критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ) и повърхностното напрежение при концентрации под ККМ за всички изследвани ПАВ, но намалява повърхностното напрежение на ПАВ, формиращи мицели след ККМ, заради по-плътното подреждане на молекулите на повърхността и го увеличава за ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза, заради по-изгодното им подреждане в обема под формата на МЛВ отколкото на повърхността (виж **Фигура 4.1**).



Фигура 4.1. Повърхностно напрежение измерено с метода на висяща капка след 15 мин кинетика като функция на концентрацията на ПАВ (Д) без захар и (Е) с 63 wt% захар. Измерванията са проведени на стайна температура (25 °C).

4.2. Повърхностно напрежение

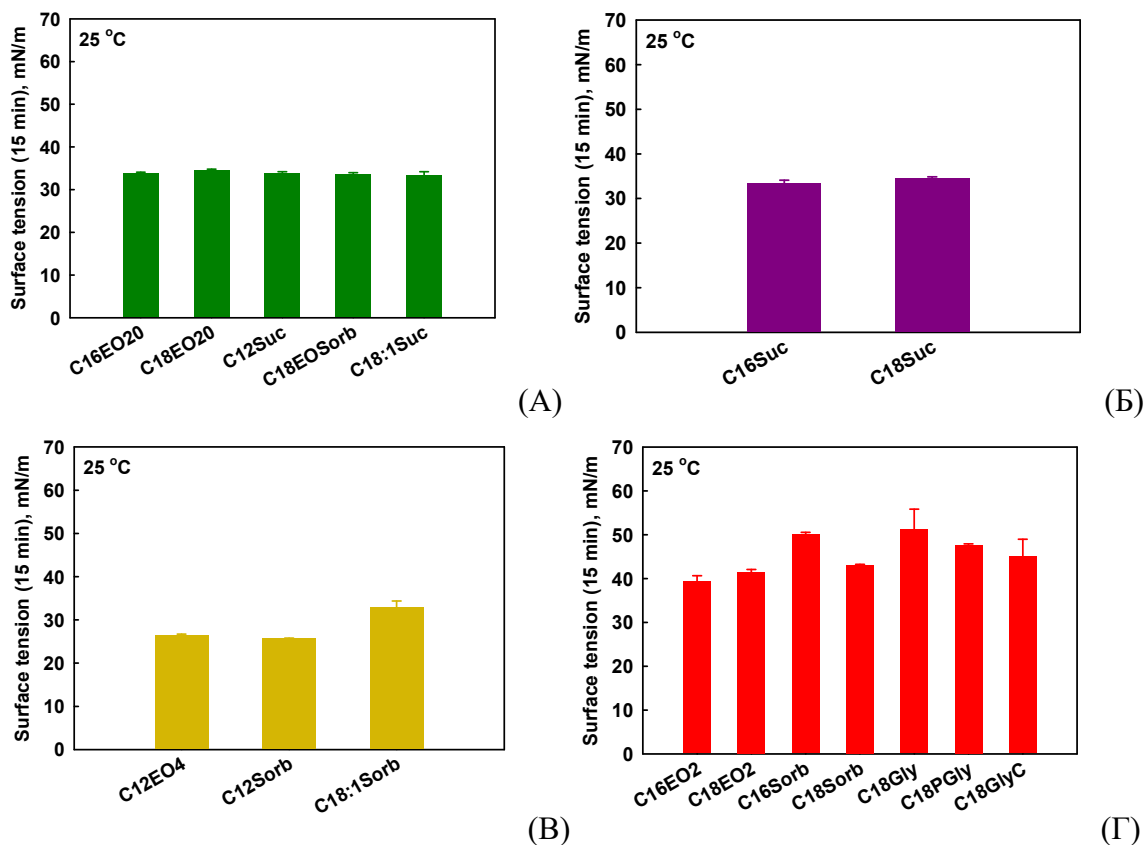
4.2.1. Роля на захарта

Добавянето на захар намалява повърхностно напрежение на ПАВ, формиращи мицели, т.к. молекулите се подреждат по-плътно на повърхността, поради по-силното привличане между тях в присъствие на захар. Повърхностното напрежение на ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза се увеличава след добавянето на захар, поради по-силното привличане на молекулите в МЛВ, в които се намират в енергетически по-изгодна среда, отколкото да се адсорбират на повърхността.

4.2.1. Роля на молекулната структура и химичния състав

Повърхностните напрежения, измерени след 15 мин кинетика за 4-те групи ПАВ в присъствие на захар са показани на **Фигура 1** по-долу. При наличие на захар всички ПАВ, които формират мицеларни разтвори достигат до почти еднакво равновесно повърхностно напрежение, но динамичното им повърхностно напрежение, σ_D , (повърхностното напрежение измерено след 15 с, т.к. това време отговаря на характеристикното време за пенообразуване в планетарния миксер) се увеличава с увеличаване дължината на

хидрофобната опашка. ПАВ в L_{α} фаза имат най-бърза кинетика и най-ниски повърхностни напрежения от всички останали като и при тях σ нараства с увеличаване на броя на С-атоми в опашката. Равновесното повърхностно напрежение на дисперсиите с дълги ламеларни нишки е много близко до това на мицеларните разтвори, но динамичното, особено за S1670, е много по-високо, поради много по-високия вискозитет на тази дисперсия от този на мицеларните разтвори. Естерите на мастните киселини в L_{β} фаза образуват адсорбционни слоеве с най-високи повърхостни напрежения от всички останали ПАВ, което много добре корелира с енталпите на фазов преход (по-висока енталпия води до по-високо повърхостно напрежение и по-бавна адсорбция на повърхостта) и то зависи от хидрофилната глава и от отношението МЕ/ПЕ. За алкил етерите не се наблюдава подобна корелация с термичните характеристики поради полидисперсността на хидрофилните им глави.



Фигура 1. Повърхностно напрежение, измерено с метода на висящата капка след 15 мин кинетика за системи, съдържащи (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_{β} , (В) МЛВ в L_{α} и (Г) МЛВ в L_{β} .

4.3. Повърхностни модули при бързи деформации на адсорбционните слоеве

4.3.1. Роля на захарта

Повърхностните модули при бързи деформации са измерени с метода на осцилиращата капка чрез прилагане на синусоидални осцилации при 3 различни честоти на площта на капката 10 мин след нейното формиране. Установено е, че добавянето на захар значително увеличава повърхностните модули на мицеларните разтвори и на разтвора на $C_{18}EO_2$, който формира МЛВ в L_{β} фаза, поради намаляването на скоростта на адсорбционно/десорбционните процеси и подпомагане на по-плътното подреждане на молекулите на адсорбционния слой, но намалява модула на Span 60_C като силно намалява повърхностната му активност, поради силното взаимодействие на привличане между много по-добре подредените молекули в МЛВ в присъствие на захар. Без значение от наличието на захар, комплексният модул на ПАВ, формиращи мицели е по-нисък от този на ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза.

4.3.2. Роля на молекулната структура и химичния състав

По отношение на ефекта от използваното ПАВ в присъствие на захар е установено, че мицеларните разтвори образуват флуидни адсорбционни слоеве при бързи деформации с модули около 40 mN/m. Захарните естери формиращи ламеларни нишки също образуват флуидни адсорбционни слоеве, но с по-високи модули в сравнение с мицеларните (40 към 70 mN/m). C_{18}/C_{16} естерите и дълговерижните алкил етери с 2 ЕО формират кондензирани адсорбционни слоеве с модули над 100 mN/m, с изключение на Citrem и $C_{18}EO_{10}$, които имат модули около 50 mN/m. При Citrem причината за ниския модул е наличието на много повече ДЕ, отколкото МЕ, които в тази времева скала не могат да се адсорбират на повърхността и остават в МЛВ в обема, а при $C_{18}EO_{10}$ причината е наличието на молекули с по-големи хидрофилни глави, които имат висока повърхностна активност и бързо се обменят между повърхността и обема при тази времева скала на осцилациите.

4.4. Повърхностни свойства при бавни деформации на адсорбционните слоеве

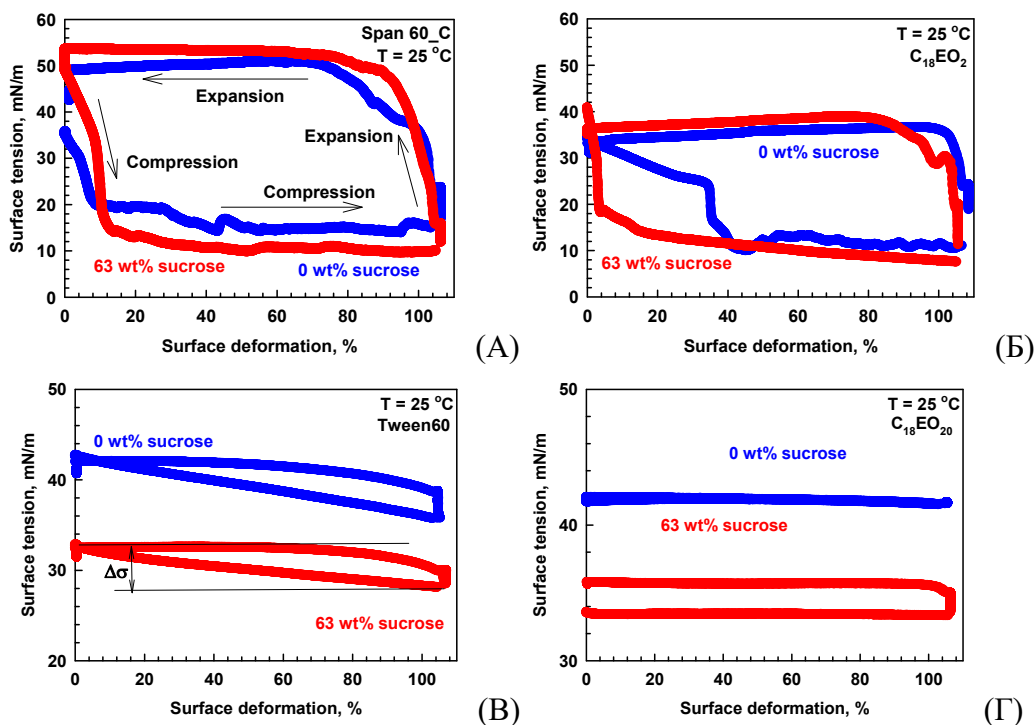
4.4.1. Роля на захарта

В работата на Tcholakova и съавтори [68] е показано, че по-бавната скорост на Оствалдово зреене в пени стабилизирани със сапоници, е свързана с много бавната десорбция на сапониновите молекули от повърхността на мехурчетата, което води до значителна разлика в повърхностното напрежение на свиващите се и разширяващи се мехурчета и по-ниска движеща сила за преноса на газ от малките към големите мехурчета в пробите. Затова и при това изследване, реологичните свойства на адсорбционните слоеве от нейонни ПАВ при бавни деформации са охарактеризирани в Лангмюрова вана.

При компресиране и разширяване на адсорбционния слой от $C_{18}EO_{20}$, повърхностното напрежение почти не се променя без значение от присъствието на захар,

което означава, че адсорбционни/десорбционните процеси на това ПАВ са много по-бързи в сравнение с времевата скала на деформация на слоя (Фигура 4.7Г). Повърхностното напрежение на Tween 60 намалява с няколко mN/m при компресиране на слоя и се увеличава до началната си стойност при разширяване, поради наличието на ПЕ, като ефектът е по-изразен за водния разтвор без захар (Фигура 4.7В).

Поведението на адсорбционните слоеве от ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза е много по-различно от това на ПАВ, формиращи мицели (Фигура 4.7А,Б). При всички случаи се наблюдава бързо и значително намаляване на повърхностното напрежение при компресиране на слоевете. По-нататъшното компресиране на слоя не води до промяна на повърхностното напрежение. При увеличаване на площта на слоя поведението е много подобно – повърхностното напрежение нараства при сравнително малко разширение на слоя и остава постоянно при по-нататъшното разширяване. Това поведение може да се обясни с образуването на плътен адсорбционен слой в първия етап на компресията, който не се променя значително след това. Добавянето на захар към дисперсиите от ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза води до увеличаване на началното повърхностно напрежение, но намалява повърхностното напрежение на компресираните слоеве.



Фигура 4.7. Повърхностно напрежение като функция на повърхностната деформация ($< 10^{-3}$ Hz) по време на свиване и разширяване на повърхностния слой формиран от (А) Span 60, (Б) $C_{18}EO_2$, (В) Tween 60 и (Г) $C_{18}EO_{20}$ в отсъствие (сини квадратчета) и присъствие (червени кръгчета) на захар. Всички дисперсии съдържат 2 wt% ПАВ. Измерванията са проведени в Лангмюрова вана на 25 °C.

За сравнение на ефекта от свиването и разширяването на слоевете за различните ПАВ със и без захар е изчислен повърхностният стрес ($\Delta\sigma$) като разлика между повърхностните напрежения, достигнати след разширяване и след компресиране на слоевете (илюстрирано на **Фигура 4.7В**). Установено е, че разликата в адсорбционните слоеве след свиване и разширение са по-големи за ПАВ с МЛВ в L_β фаза в сравнение с мицеларните разтвори, а добавянето на захар увеличава тази разлика. Също така повърхностният стрес е повлиян и от наличието на ДЕ и ПЕ в системите, които увеличават $\Delta\sigma$ в сравнение със системите, съдържащи само МЕ.

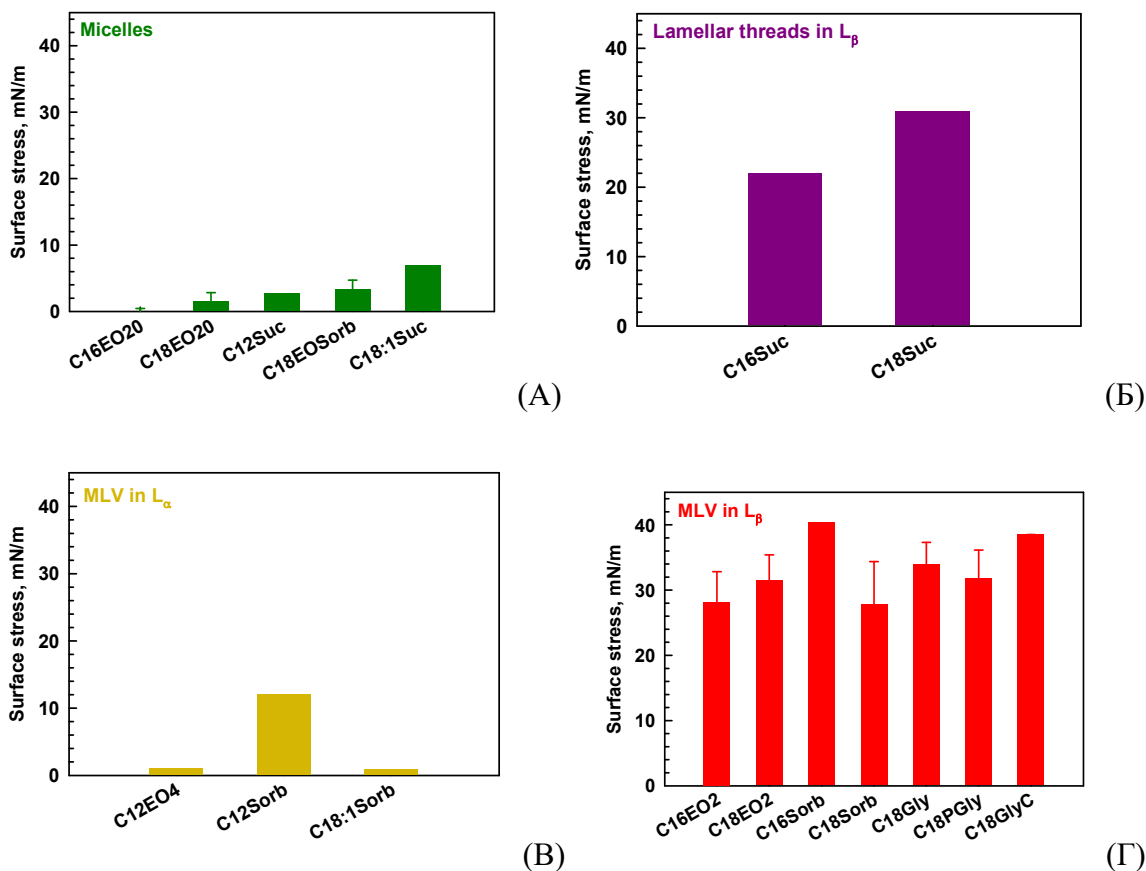
4.4.1. Роля на молекулната структура и химичния състав

Повърхностният стрес, $\Delta\sigma$, измерен в присъствие на захар за 4-те групи ПАВ е показан на **Фигура 5.13**. Установено е, че за мицеларните разтвори (Tween 60, C1215L, OWA1570, C₁₈EO₂₀ и C₁₆EO₂₀), $\Delta\sigma < 7$ mN/m, което означава, че скоростите на адсорбция и десорбция са по-високи или много подобни на скоростта на деформация при компресия и разширение. За Tween 60 и OWA1570 повърхностното напрежение, измерено след компресия, $\sigma_{\text{MIN}} \approx 28$ mN/m (повърхностно напрежение на максимално компресиран слой), се увеличава с 1 mN/m по време на релаксация, $\sigma_{\text{REL}} \approx 29$ mN/m (повърхностно напрежение на 30 мин релаксирал слой след компресия), но остава с 5 mN/m по-ниско в сравнение с $\sigma_E \approx 34$ mN/m, измерено по метода на висяща капка. Това особено поведение е свързано с наличието на диестери в Tween 60 и OWA1570, които бавно се адсорбират на повърхността по време на компресия и остават там по време на релаксацията и в резултат на това адсорбционният слой преди и след компресията има различен състав и различно повърхностно напрежение. За другите ПАВ, които съдържат основно МЕ, повърхностните напрежения определени по двата метода са доста сходни.

За адсорбционните слоеве на ПАВ, формиращ МЛВ в L_α фаза (C₁₂EO₄ и Span 80) измереният повърхностен стрес е $\Delta\sigma \approx 1$ mN/m, което показва, че тези молекули могат да осигурят почти равновесни адсорбционни слоеве при компресия и разширяване. Поведението на слоевете, образувани от Span 20, е различно, $\Delta\sigma \approx 12$ mN/m е много по-високо в сравнение с $\Delta\sigma$, измерено за други две ПАВ от тази група (C₁₂EO₄ и Span 80), което отново се дължи на наличието на ≈ 50 % ДЕ и ТЕ.

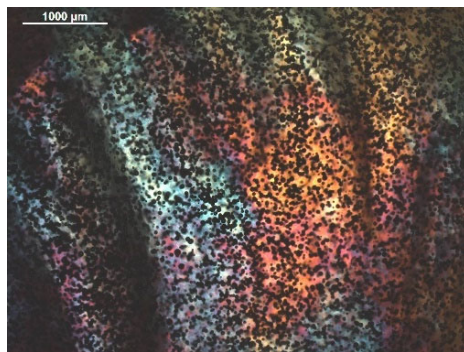
След достигане на 5 % компресия на слоеве от МЛВ в L_β фаза, повърхностното напрежение намалява до ≈ 10 -15 mN/m (в зависимост от групата на хидрофилната глава) и намалява много бавно до $\sigma_{\text{MIN}} \approx 7$ -10 mN/m по време на следващия етап на компресията. Тези слоеве се наричат колапсирани адсорбционни слоеве, които са широко изследвани в литературата [28,33-35,38,39,43,45]. Сравнението на измерените повърхностни напрежения на тези слоеве с литературни данни показва, че адсорбционните слоеве, образувани от разтвор на захар, имат много сходни свойства като адсорбционните слоеве, образувани след разтичане на липофилните ПАВ в смеси от органични разтворители на границата въздух/вода. Достигнатите повърхностни напрежения по време на компресия обаче се

увеличават с 5 mN/m по време на етапа на релаксация за естерите на мастните киселини, които са смеси от МЕ, ДЕ и ПЕ и с 10 mN/m за алкиловите етери, които съдържат само една хидрофобна опашка.



Фигура 5.13. Повърхностен стрес, дефиниран като разлика между повърхностното напрежение на максимално разширен и на максимално компресиран повърхностен слой за системи, съдържащи (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_{β} , (В) МЛВ в L_{α} и (Г) МЛВ в L_{β} .

Измерванията с престоял разтвор на S1670 показват, че повърхностното напрежение става много близко до 0 при компресия, докато от пряно приготвен разтвор минималното повърхностно напрежение, което се достига е ≈ 15 mN/m. Тази голяма разлика е свързана с бавния обмен на моноестери с диестери при съхранение, което води до значителна разлика в поведението на образуваните адсорбционни слоеве. Илюстративна снимка, направена в поляризирана светлина от компресирани адсорбционни слоеве на S1670, образувани от престоял разтвор, е показана на **Фигура 4.13**. Вижда се, че измереното нулево повърхностно напрежение се дължи на образуването на гънки по повърхността на кондензирания слой.



Фигура 4.13. Оптична снимка в поляризирана светлина на компресиран адсорбционен слой от престојала дисперсия на S1670 с нулево повърхностно напрежение.

4.5. Основни експериментални резултати и заключения

Получените резултати по отношение на повърхностните свойства на нейонните ПАВ могат да се обобщят по следния начин:

- (1) Добавянето на захар към мицеларните разтвори води до увеличаване на ККМ, нарастване на повърхностното напрежение, σ_E , при $C < \text{ККМ}$ и до намаляване на σ_E при $C > \text{ККМ}$, увеличаване на вискозитета, увеличаване на комплексния модул при бързи осцилации, E^* (но и в двата случая слоевете остават флуидни, $E^* < 100 \text{ mN/m}$) и до много малко нарастване на повърхностния стрес при бавни деформации, който е близо до 0 и в двата случая поради бързите адсорбционно-десорбционни процеси.
- (2) Захарта увеличава ККМ и повърхностното напрежение при всички изследвани концентрации на ПАВ, формиращи МЛВ в L_β фаза. В отсъствие на захар и двете изследвани ПАВ формират кондензирани адсорбционни слоеве при бързи деформации ($E^* > 100 \text{ mN/m}$), но добавянето на захар увеличава модула на $C_{18}EO_2$, а намалява този на Span 60_C, поради много по-бавните адсорбционно-десорбционни процеси на ПЕ във времевата скала на бързите деформации, които много добре са подредени в МЛВ в обема.
- (3) В присъствие на захар, равновесното повърхностно напрежение е почти еднакво за всички мицеларни разтвори, но динамичното повърхностно напрежение се увеличава с увеличаване на броя на С-атоми в хидрофобната опашка. Всички те формират флуидни адсорбционни слоеве при бързи и бавни деформации.
- (4) Сърфактантите, формиращи МЛВ в L_α фаза имат най-висока повърхностна активност в сравнение с останалите 3 групи ПАВ и формират слоеве с най-ниски повърхностни напрежения, като σ_E също се увеличава с увеличаване дължината на опашката. При бавни деформации имат сходно поведение с мицеларните разтвори.
- (5) Сърфактантите, формиращи ламеларни нишки в L_β образуват адсорбционни слоеве с равновесно повърхностно напрежение сравнимо с това на мицеларните разтвори, но динамичната му стойност е много по-висока в случая на S1670 поради бавната

адсорбция на молекулите във вискозната среда. При бавни деформации на слоеве от престояли желирани дисперсии се достига нулево повърхностно напрежение в случая на S1670.

- (6) Най-високо повърхностно напрежение е измерено за ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза, което зависи и от размера на главата и от отношението МЕ/ДЕ за естерите на мастните киселини. При алкил етерите σ_E се увеличава с увеличаване дължината на опашката при еднаква глава и намалява с увеличаване на дължината на главата при фиксирана опашка. Получените адсорбционни слоеве са в кондензирана фаза и имат комплексен модул при бързи деформации с $E^* > 100$ mN/m. Изключения са слоевете, образувани от захарни разтвори на Citrem и $C_{18}EO_{10}$, за които $E^* < 100$ mN/m. При бавни деформации на свиване, получените адсорбционни слоеве колабират след достигане на много ниски повърхостни напрежения ≤ 10 mN/m с изключение на слоевете от $C_{18}EO_{10}$, на който поведението е сходно на това на мицеларните разтвори, поради наличието на много повече хидрофилни молекули в състава. Колабиралите слоеве, образувани от разтвори на естерите на мастни киселини, представляващи смеси от МЕ и ПЕ, релаксират много по-бавно от слоевете на алкил етерите, които съдържат по една въглеводородна верига в хидрофобните си опашки.

Глава 5. Пенливост, стабилност и реология на пени

5.1. Пенливост и размер на мехурчета

5.1.1. Роля на захарта

Пенливостта в термини на кратност на пяната (отношението между обем въздух и обем течност) и размерите на мехурчетата са определени като функция на времето на пенообразуване в продължение на 60 мин. Експерименталните данни за кратността като функция на времето за първите 30 минути на разбъркване се описват със следното уравнение:

$$\Psi = \Psi_{30} (1 - \exp(-t/t_{ch})) \quad (4)$$

където Ψ е кратността, Ψ_{30} е максималната кратност, която се достига след 30 мин разбъркване, t_{ch} е характерното време за нарастване на обема на пяната. За пени, приготвени от разтвори без захар, скоростта на образуване на пяна е по-висока за ПАВ, формиращи мицели ($t_{ch} < 0.6$ мин) и значително по-ниска за ПАВ, формиращи МЛВ в L_{β} фаза ($t_{ch} \approx 3$ мин), което е в добро съгласие с по-бавното намаляване на повърхностното напрежение за МЛВ. Накратко, добавянето на захар намалява пенливостта, крайната обемна част на пените и средния размер на мехурчетата стабилизирани с ПАВ, формиращи мицели и с ПАВ, формиращи МЛВ поради много по-високия вискозитет на непрекъснатата среда. Независимо от наличието на захар, пените стабилизирани с МЛВ са с по-ниска обемна част и по-малки мехурчета в сравнение с мицеларните разтвори, поради по-високите вискозитет и повърхностен модул.

5.1.2. Роля на ПАВ за пенливостта на захарни разтвори

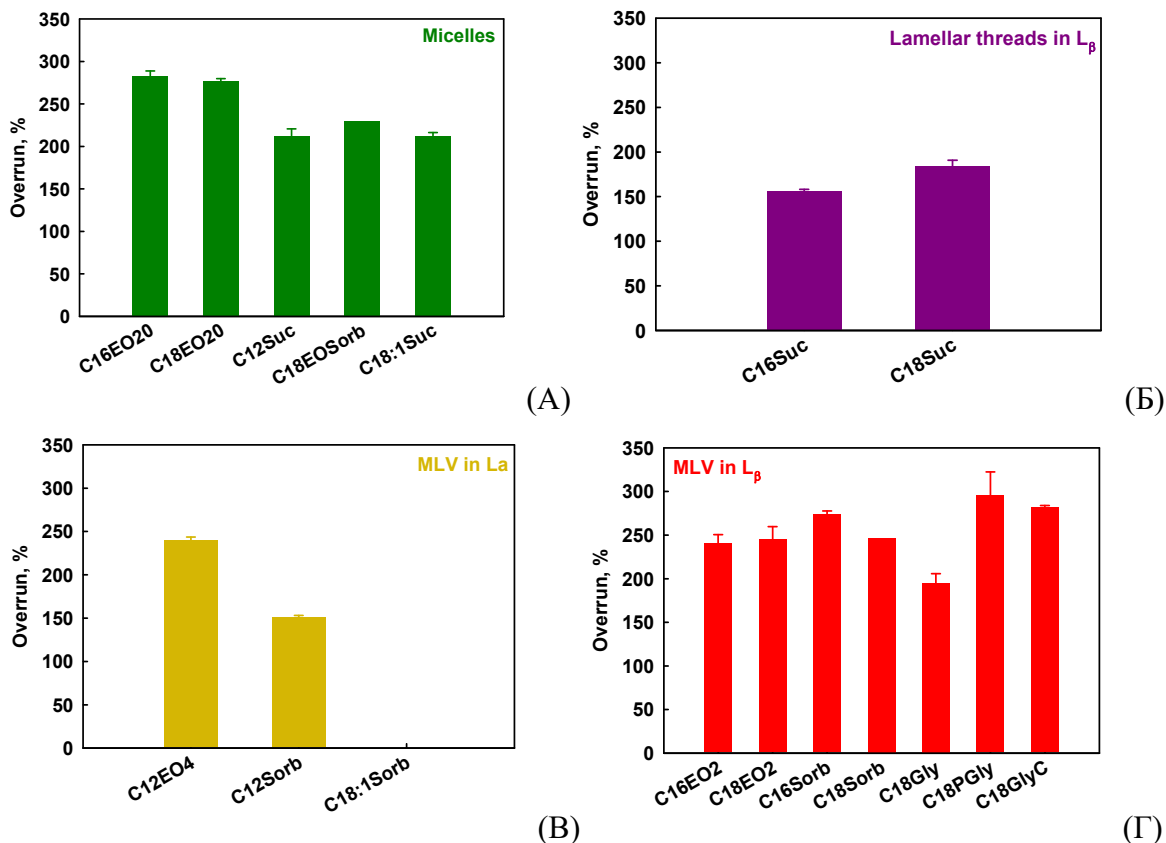
Кратността на пените определена след 1 час пенообразуване в планетарен миксер в присъствие на захар за 4-те групи ПАВ е показана на **Фигура 2**. Установено е, че пенливостта на мицеларните разтвори на алкил етерите ($C_{18}EO_{20}$ и $C_{16}EO_{20}$) е относително висока, $\Psi \approx 280$ %, което съответства на обемна част на въздуха, $\Phi \approx 74$ %, която е близка до обемната част на плътната опаковка при полидисперсни пени. Средният размер на мехурчетата е $d_{32} \approx 40$ μm . Кратността на пените, достигната след пенообразуване на мицеларните разтвори на естерите на мастните киселини ($C1215L$, OWA1570 и Tween 60), е по-ниска, $\Psi \approx 220$ %, което съответства на $\Phi \approx 69$ %. Пените, получени от мицеларните разтвори на естери на мастните киселини с наситена дължина на веригата ($C1215L$ и Tween 60), съдържат по-малки мехурчета, $d_{32} \approx 20$ μm , в сравнение с размера на мехурчетата, $d_{32} \approx 40$ μm в пяната, образувана от захарен естер на ненаситена мастна киселина (OWA1570) и полиоксиетилен алкил етерите ($C_{18}EO_{20}$ и $C_{16}EO_{20}$).

Пенливостта на дисперсиите, съдържащи MLV в L_{α} фаза (Span 20 и Span 80) е много по-ниска в сравнение с пенливостта на мицеларните разтвори. Span 80 изобщо не е в

състояние да стабилизира пяна. Най-вероятно MLV във L_{α} фаза действат като ефективен антипенител и препятстват захващането на въздух в дисперсията при нейното разбъркване. Пенообразуването на $C_{12}EO_4$ е относително добро, $\Psi \approx 240\%$, но получената пяна съдържа много големи мехурчета, $d_{32} \approx 300 \mu\text{m}$, които зреят много бързо. Пенливостта на Span 20 е много ниска, $\Psi \approx 150\%$, но мехурчетата са малки, $d_{32} \approx 10 \mu\text{m}$. Разликите в пенливостта и в средния размер на мехурчетата на $C_{12}EO_4$ и Span 20 са свързани с факта, че Span 20 съдържа ДЕ и молекули с дължина на веригата C_{14} , които улесняват образуването на компактен адсорбционен слой върху повърхността на мехурчетата, който може да предотврати коалесценцията по време на пенообразуване.

Пенливостта на S1670 и P1670 е ниска, $\Psi \approx 170\%$ и получените пени съдържат много малки мехурчета, $d_{32} \approx 5 \mu\text{m}$. По-ниската пенливост на тези дисперсии е свързана с много високия вискозитет на непрекъснатата среда съчетан със способността на тези ПАВ да образуват кондензирани слоеве на повърхността на мехурчетата, което улеснява разкъсването на мехурчетата, вследствие на което се образуват пени с много малки мехурчета.

Кратността на пените получени от дисперсии с MLV в L_{β} , варира между 200 % и 290 %, а размерът на мехурчетата варира между 5 и 15 μm . Кратността за алкиловите етери ($C_{18}EO_2$, $C_{16}EO_2$ и $C_{18}EO_{10}$) е много сходна помежду им, $\Psi \approx 240\%$, което е в добро съответствие с тяхната много сходна стойност на $\sigma \approx 47 \text{ mN/m}$ и сходен вискозитет при 100 s^{-1} от $\approx 27 \text{ Pa.s}$. Кратността на пените на естерите (HP60, Span 40, Span 60, PGE55 и Citrem) е най-висока за PGE55 и Citrem, $\Psi \approx 290\%$, междинна за Span 40 и Span 60 с $\Psi \approx 260\%$ и най-ниска за HP60 $\approx 200\%$. Голямата разлика в пенообразуването на Citrem и PGE55 от едната страна и HP60 от другата страна, частично се дължи на по-бързата адсорбция на молекулите на Citrem и PGE55 върху повърхността на мехурчетата в сравнение с HP60, което е в добро съответствие с по-ниските специфични енталпии на Citrem и PGE55 в сравнение с HP60 (60 J/g към 120 J/g) и σ , измерени за Citrem и PGE55 (60 mN/m към 64 mN/m).

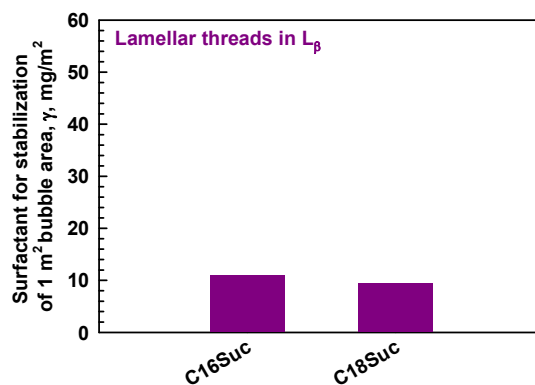
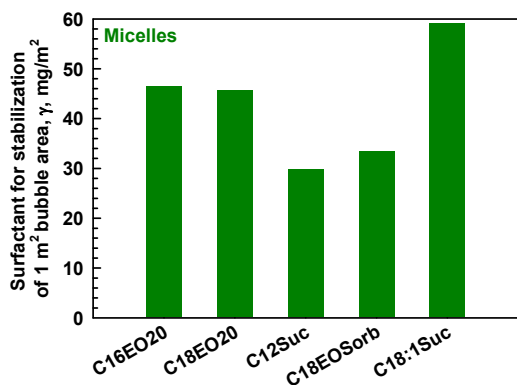


Фигура 2. Кратност на пените приготвени с дисперсии, които съдържат (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_{β} , (В) МЛВ в L_{α} и (Г) МЛВ в L_{β} .

За сравнение на ефективността на различните ПАВ по отношение на стабилизиране на новосъздадените повърхности на мехурчетата, е изчислено количеството повърхностно активно вещество, необходимо за стабилизиране на 1 m^2 площ на мехурчетата, чрез израза:

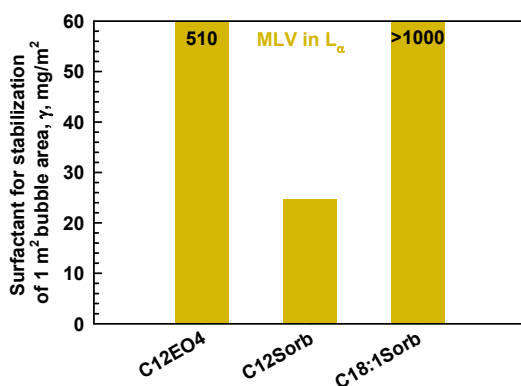
$$\gamma = \frac{C_s d_{32}}{6\Psi} \quad (5)$$

където C_s е 2 wt% за всички изследвани ПАВ. Получените резултати са показани на **Фигура 5.14**. Вижда се, че най-ефективни за образуване на пяна с голяма междуфазова площ на мехурчетата в нея са естерите на мастните киселини с дължина на веригата C18/C16 и междинна хидрофилна глава (Span 60, Citrem и PGE55), които са в състояние да образуват обемна пяна с много малки по размер мехурчета. S1670 и P1670 имат сходна, но малко по-ниска ефективност поради много високия вискозитет, който не позволява захващането на значително количество въздух в пените в началния етап на разбъркването. Умерена ефективност се установява при мицеларните разтвори, които дават обемни пени с по-големи мехурчета поради по-ниския вискозитет и по-рехавите адсорбционни слоеве, които не могат да предизвикат триене вътре в тях. Най-ниска ефективност е определена за ПАВ, които образуват MLV в L_{α} фаза, т.к. тези МЛВ действат като антипенители.

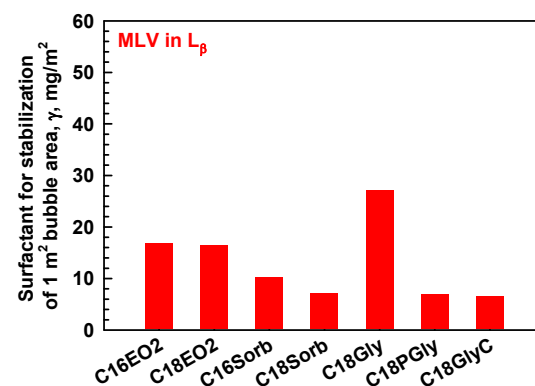


(A)

(B)



(B)



(Г)

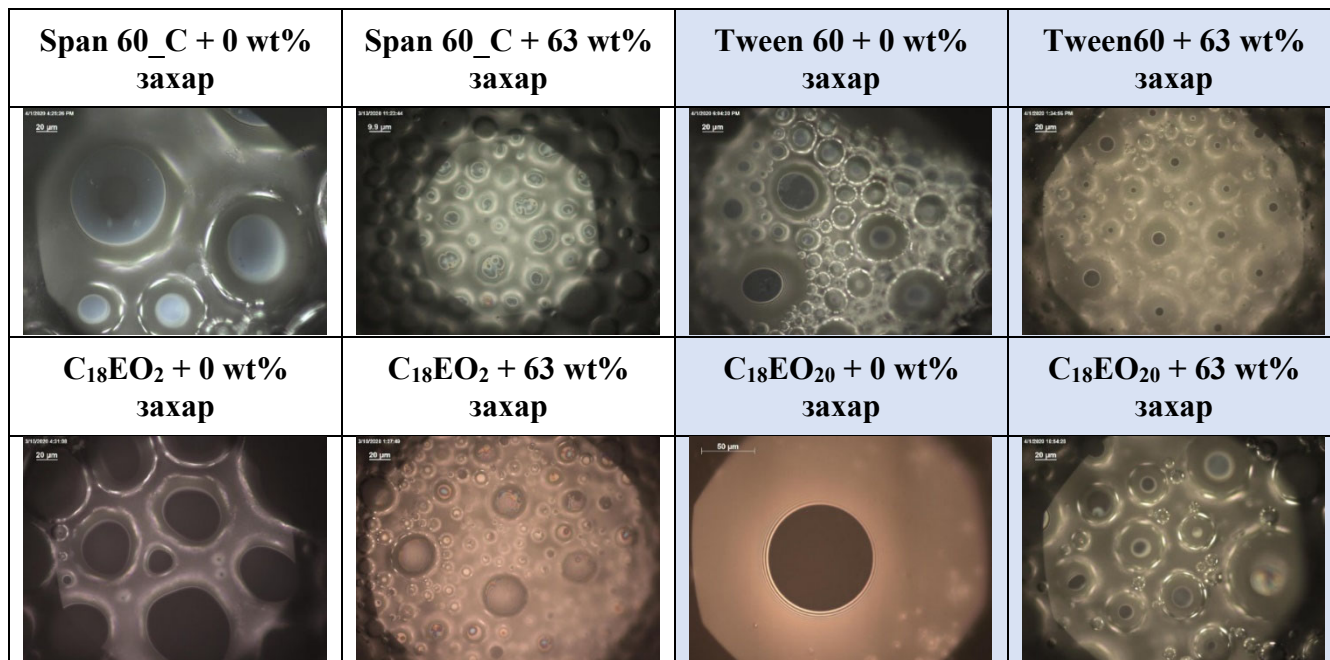
Фигура 5.14. Количество ПАВ, необходимо за стабилизирането на 1 m^2 площ на мехурче, формиращо (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_β , (В) МЛВ в L_α и (Г) МЛВ в L_β .

5.2. Пенни филми и стабилност на пени

5.2.1. Роля на захарта

Пенните филми между мехурчетата в обемните пени и атмосферата са показани в **Таблица 5.2**. Вижда се, че филмите на $C_{18}EO_2$ и $C_{18}EO_{20}$ диспергирани във вода са черни, което означава, че дебелината им е под 20 nm. Филмите с Tween 60 (със и без захар) и $C_{18}EO_{20}$ (при наличие на захар) са около 30 и 50 nm, т.к. са сиви, а тези на Span 60_C без захар са между 50 и 70 nm (светлосиви филми). В присъствие на захар филмите на Span 60_C и $C_{18}EO_2$ имат неравномерна дебелина. Това е индикация за захванати МЛВ с различни размери във филмите, които могат да служат като резервоар за молекули на ПАВ при дългосрочно съхранение на пените.

Таблица 5.2. Микроскопски снимки в отразена светлина на пенни филми между горния слой на мехурчетата в обемна пяна и атмосферата на пени стабилизирани с Span 60_C, Tween 60, C₁₈EO₂ и C₁₈EO₂₀ в отсъствие и в присъствие на 63 wt% захар. Концентрацията на ПАВ е 2 wt%.













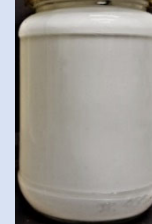
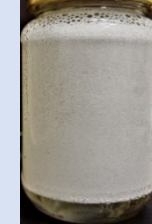
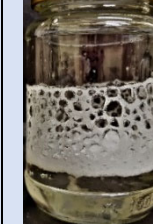
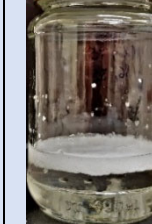






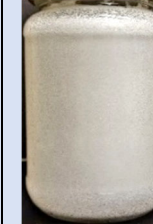
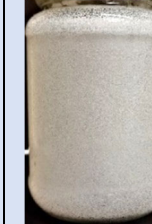


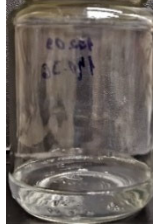

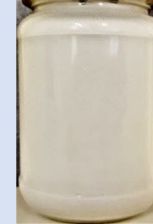
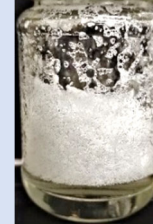
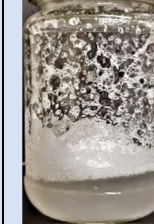



Снимки на пените съхранявани до 10 дни на стайна температура са показани в **Таблица 5.4**. Вижда се, че всички получени пени запазват обема си няколко минути след образуването им, но пените стабилизирани с мицеларни разтвори без захар изтичат за този период от време. Добавянето на захар от своя страна значително увеличава стабилността на всичките пени. Част от този ефект се дължи на по-ниската разтворимост на газа и по-малкия коефициент на дифузия на газовите молекули в захарните разтвори в сравнение с водата [12]. Въпреки това, отново пените, приготвени с мицеларните разтвори са по-малко стабилни в сравнение с пените с МЛВ. Пяна с най-ниска стабилност е получена с C₁₈EO₂₀, следвана от Tween 60. Скоростта на изтичане на водната фаза и скоростта на коалесценция на мехурчетата са по-бавни за Tween 60 в сравнение с пяната стабилизирана с C₁₈EO₂₀. Този ефект е в добро съгласие с по-високите повърхностни модули и по-дебелите пенни филми, получени за Tween 60 в сравнение с C₁₈EO₂₀.

Стабилността на пените, приготвени с ПАВ, формиращи МЛВ е много по-добра в сравнение с тази на мицелите със и без захар. При пените, стабилизирани със Span 60_C без захар, дестабилизацията започва с изтичане на вода и известно увеличаване на размера на мехурчетата, докато при пените стабилизирани с C₁₈EO₂ първо се наблюдава значително увеличаване на размера на мехурчетата и след това се появява изтичане на вода. Когато се добави захар към тези дисперсии пените приготвени със Span 60_C визуално остават стабилни в продължение на 10 дни, но размерът на мехурчетата значително се увеличава в

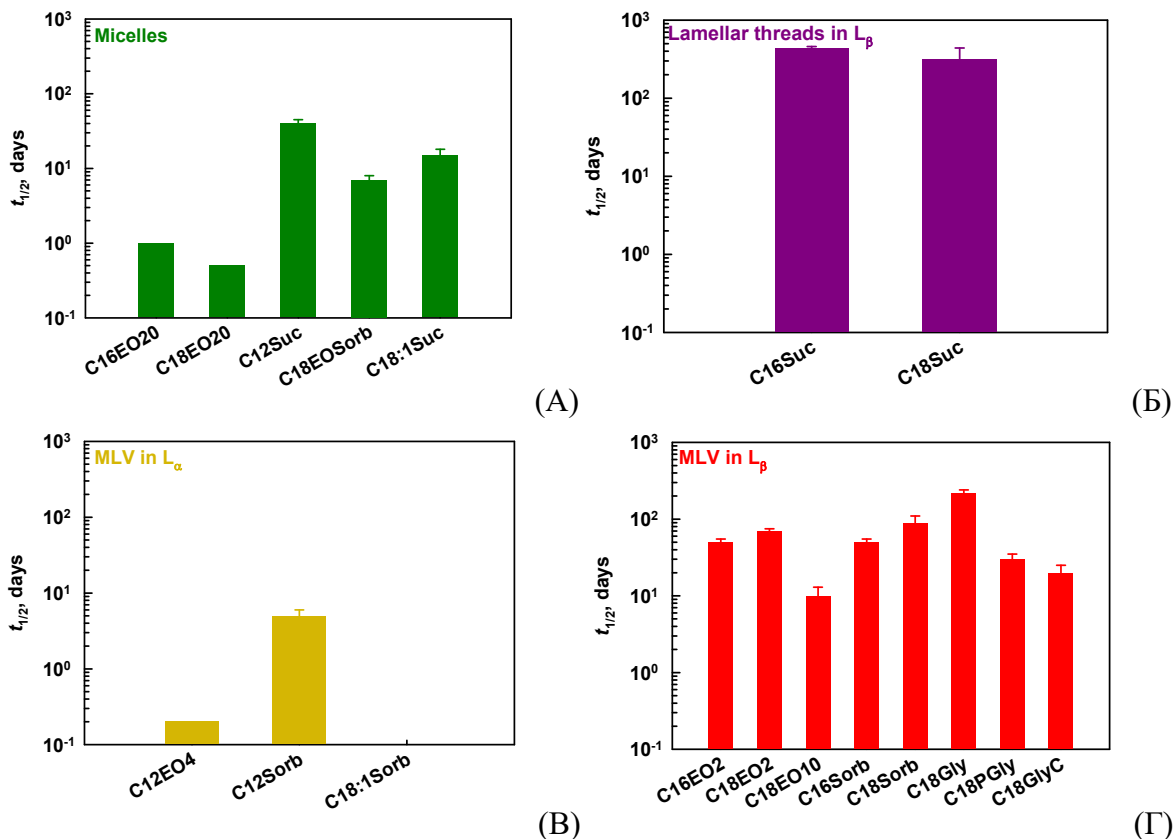
паяната, стабилизирана с $C_{18}EO_2$ в присъствие на захар. По-доброто стабилизиране на пените, приготвени с ПАВ, формиращи МЛВ е свързано с по-високия вискозитет на дисперсиите, но както се вижда от резултатите, получени с мицеларните разтвори в присъствието на захар, повишаването на вискозитета не е достатъчно, за да се осигури добра стабилизация. Намалената скорост на Оствалдово зреене е свързана с много по-високата разлика в повърхностното напрежение на свиващите се и разширяващи се мехурчета, което води до по-малка движеща сила за пренос на газ от по-малките към по-големите мехурчета.

Таблица 5.4. Снимки на пени стабилизирани със Span 60_C, Tween 60, C₁₈EO₂ и C₁₈EO₂₀ в отсъствие и в присъствие на 63 wt% захар в стъклени буркани получени след 60 мин разбъркване с планетарен миксер при различни дни на съхранение на стайна температура (25 °C).

ПАВ	0 wt% захар				63 wt% захар			
	0 дни	1 ден	5 дни	10 дни	0 дни	1 ден	5 дни	10 дни
Span 60_C								
Tween 60								
C ₁₈ EO ₂								
C ₁₈ EO ₂₀								

5.2.2. Роля на молекулната структура и химичния състав

За количествено охарактеризиране на стабилността на пените приготвени с различни ПАВ в присъствие на захар са определени следните параметри от направените снимки: (1) времето на полуразпад на пяната, $t_{1/2}$ – времето, необходимо за загуба на $1/2$ от захванатия въздух; (2) време за изтичане на пяната, t_{DR} – времето, необходимо за получаване на водна фаза в дъното на буркана и (3) времето за Оствалдово зреене, t_{OR} – времето, необходимо за наблюдаване на мехурчета с милиметров размер най-малко в 1 % от съхраняваната пяна. Експерименталните резултати за времето на полуразпад на изследваните пени са показани на **Фигура 5.15**. Установено е, че пените приготвени с мицеларни разтвори са с най-ниска стабилност и по отношение на изтичане и по отношение на Оствалдово зреене (разрушават се в рамките на 1 ден или до 5 дни), като стабилността дори и в този кратък период е по-добра за естерите на мастните киселини отколкото алкиловите етери, поради наличието на ДЕ и ТЕ. Пените, стабилизирани с дисперсии, съдържащи МЛВ в L_{α} фаза също много бързо се разрушават (с рамките на 1 ден) или изобщо не успяват да стабилизират мехурчета по време на пенообразуването поради антипенителния ефект на течните капки в обема. И двете групи ПАВ образуват тънки хомогенни филми. Сравнително стабилни пени ($t_{1/2} \sim$ месеци) се получават с дисперсии, съдържащи МЛВ в L_{β} фаза, които се захващат във филмите между мехурчетата. Най-стабилни пени ($t_{1/2} > 100$ дни) се получават от дисперсии с дълги ламеларни нишки в L_{β} фаза. Основна роля върху стабилизацията на пените имат вискозитета на непрекъснатата среда – високият вискозитет не позволява изтичането на пените и кондензираните адсорбционни слоеве с висок повърхностен стрес, които намаляват скоростта на Оствалдово зреене като потискат движещата сила за процеса и затрудняват преноса на газ през тях.



Фигура 5.15. Време на полуразпад на пени стабилизирани с дисперсии, съдържащи (А) мицели, (Б) ламеларни нишки в L_{β} , (В) МЛВ в L_{α} и (Г) МЛВ в L_{β} .

5.3. Роля на типа агрегати, обемни и повърхностните свойства на водните фази върху свойствата на пените

На базата на всички получени резултати по отношение на свойствата на водните фази и на пените, изследваните ПАВ са класифицирани в няколко групи, които са схематично представени в **Таблица 5.6**.

Хидрофилните алкилови етери ($C_{16}EO_{20}$ and $C_{18}EO_{20}$) съдържат молекули с единична опашка и обемни хидрофилни глави ($M_n \approx 897$ g/mol), поради което образуват мицели с размери между 10 и 50 nm ($CPP < \frac{1}{3}$). Тези молекули бързо се адсорбират на повърхността на мехурчетата и в резултат на това се образуват пени с мехурчета със среден размер ≈ 40 μ m и висока кратност ≈ 280 %. Адсорбционните слоеве са флуидни, обменът на молекулите между мицелите и адсорбционния слой е бърз (ниско σ) и вискозитетът на разтвора е ≈ 2 пъти по-висок от вискозитета на захарния разтвор. В резултат на това изтичането на водната фаза от пените е бързо, скоростта на Оствалдово зреене е висока и получените пени се разрушават напълно след 1 ден съхранение при стайна температура. Поради високата разтворимост във вода основната част от молекулите остават във водната фаза като мицели

на ПАВ и ефективността за стабилизиране на новосъздадените мехурчета е ниска (≈ 45 mg ПАВ са необходими за създаване на 1 m^2 нова повърхност на мехурчета).

Алкиловият етер с междинна хидрофилност (C_{12}EO_4), $y_{\text{phob}} = 0.47$, има по-къса опашка и по-малка глава ($M_{\text{H}} \approx 193 \text{ g/mol}$) от гореспоменатите и вследствие на това образува МЛВ в L_{α} фаза ($\text{CPR} = 0.49$). Поради полидисперсността на молекулите в пробите по отношение на броя на ЕО-групи, прикрепени към хидрофобната опашка, част от молекулите имат повече на брой ЕО групи, поради което те са молекулярно разтворими и могат да се адсорбират бързо на границата вода/въздух, в резултат на което σ_D е ниско, но ефективността на това ПАВ за стабилизиране на новосъздадените мехурчета също е много ниска (> 500 mg ПАВ са необходими за стабилизиране на 1 m^2 площ на мехурчета). Тази изключително ниска ефективност е свързана с антипенителното действие на МЛВ в L_{α} , които са образувани от молекулите с по-малко на брой ЕО-групи в главите. Образованите слоеве са флуидни, има бърз обмен на молекули между обема и повърхностния слой. Скоростта на изтичане на вода и на Оствалдово зреене е висока, т.к. вискозитетът е нисък и адсорбционни слоеве са флуидни и стабилността на тези пени е много ниска – те са напълно разрушени няколко часа след приготвянето им поради невъзможността на молекулите да се опаковат добре на повърхността.

Алкиловите етери (C_{16}EO_2 и C_{18}EO_2), $y_{\text{phob}} \approx 0.7$, които са с по-дълги опашки и малки хидрофилни глави ($M_{\text{H}} \approx 105 \text{ g/mol}$), образуват МЛВ във L_{β} фаза при стайна температура ($\text{CPR} \approx 1$). Поради полидисперсността на хидрофилната глава скоростта на адсорбция е сравнително висока, тъй като част от молекулите имат повече ЕО групи, които ги правят водоразтворими и способни да се адсорбират бързо върху новосъздадените повърхности на мехурчетата, в резултат на което тези вещества дават пяна с $\Psi \approx 240$ %, въпреки много високата енталпия на фазовия преход, което показва, че молекулите в МЛВ са добре опаковани и обменът с обемната фаза е бавен. При компресия на слоевете в Лангмюрова вана, повърхностното напрежение намалява до 7 mN/m . Подобно намаляване на повърхностното напрежение се получава и по време на образуване на пяна поради свиване и разширяване на повърхността на мехурчетата и заради това от тези ПАВ се получават пени с малки мехурчета. Тяхната ефективност на пенообразуване е висока, т.к. са необходими само 15 mg ПАВ, за да се създаде 1 m^2 нова повърхност. Стабилността на тези пени е добра, т.к. изтичането на водната фаза е по-бавно, поради неподвижните повърхности на мехурчетата и скоростта на Оствалдово зреене е много ниска, поради бавния обмен на молекули между повърхността и обема в сравнение с техните по-хидрофилни аналози. Тези пени остават стабилни за повече от 1 месец. Пяната, стабилизирана с C_{18}EO_2 е по-стабилна в сравнение с пяната от C_{16}EO_2 , поради по-доброто опаковане на молекулите с по-дълга хидрофобна опашка в адсорбционния слой.

Хидрофилният полиоксиетилен сорбитан $\text{C}_{18}/\text{C}_{16}$ естер (Tween 60), $y_{\text{phob}} = 0.33$, съдържа освен МЕ и ДЕ, което води до натрупване на ДЕ в адсорбционния слой при компресия в Лангмюровата вана и до по-ниско повърхностно напрежение в сравнение с повърхностното напрежение, измерено без компресия. Адсорбцията на ДЕ на повърхността

на мехурчетата се случва и по време на образуването на пяна и поради това размерът на мехурчетата е по-малък в сравнение с размера на мехурчетата, образувани от хидрофилните алкилови етери ($C_{16}EO_{20}$ и $C_{18}EO_{20}$). По-малките мехурчета се съпровождат от по-ниска пенливост в сравнение с $C_{16}EO_{20}$ и $C_{18}EO_{20}$, но ефективността на това ПАВ също е ниска, тъй като ≈ 40 mg ПАВ са необходими за създаване на 1 m^2 новообразувана повърхност на мехурче, което означава, че основната част от молекулите остават като мицели в разтвора. Бързият обмен на МЕ (които са основната част на използваното вещество) между обема и повърхността води до относително бързо разрушаване на пяната (≈ 5 дни), но по-бавно в сравнение с $C_{16}EO_{20}$ и $C_{18}EO_{20}$, поради наличието на ДЕ, които образуват по-плътен адсорбционен слой и намаляват скоростта на пренос на газ от малките към големите мехурчета.

Намаляването на размера хидрофилната глава от Tween 60 на Span 60, $y_{\text{phob}} = 0.66$, при същия състав на опашките води до образуване на MLV в L_{β} в обема заедно с ламеларни нишки, което води до значително по-висок вискозитет на Span 60 в сравнение с Tween 60. По време на пенообразуване почти всички молекули на Span 60 се адсорбират на повърхността на мехурчетата и образуват кондензиран адсорбционен слой, който забавя изтичането на вода и намалява скоростта на Оствалдово зреене. Пяната от Span 60 остава стабилна за повече от 60 дни.

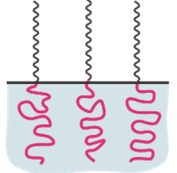
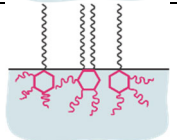
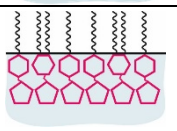
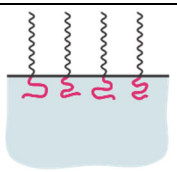
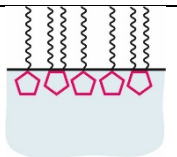
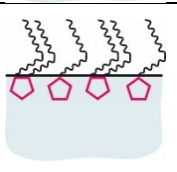
Намаляването на дължината на хидрофобната опашка от Span 60 до Span 40, $y_{\text{phob}} = 0.63$, намалява вискозитета на разтвора при ниски скорости на деформация от 1.37 Pa.s до 0.21 Pa.s и вследствие на това скоростта на изтичане на вода е много по-висока в пяната стабилизирана със Span 40 в сравнение със Span 60. По-бързото изтичане е придружено от по-високата скорост на Оствалдово зреене поради по-тънките филми, образувани между съседните мехурчета, което води до по-бързо дестабилизиране на пяната. В резултат на това пяната приготвена със Span 40 се разрушава след 40 дни съхранение. По-нататъшното намаляване на хидрофобната опашка от Span 40 до Span 20, $y_{\text{phob}} = 0.59$, води до образуване на MLV в L_{α} в обема, които ускоряват изтичането и разрушаването на пяната. Наличието на двойна връзка в Span 80, $y_{\text{phob}} = 0.68$, не позволява стабилизирането на пяна поради невъзможността на молекулите да се опаковат добре върху повърхността на мехурчетата и антипенителното действие на MLV в L_{α} .

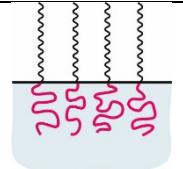
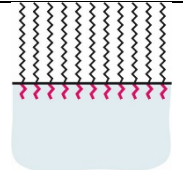
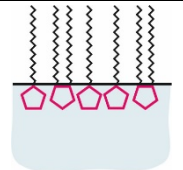
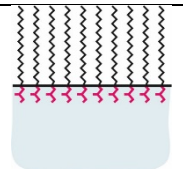
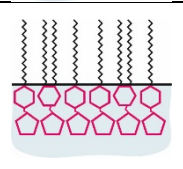
Промяната на хидрофилната глава на C18/C16 естерите на мастните киселини от сорбитол в Span 60 ($M_H \approx 191$ g/mol) на глицерол в HP60 ($M_H \approx 119.1$ g/mol) е съпроводена от увеличаване на специфичната енталпия на фазовия преход и намаляване на обемния вискозитет на дисперсията, което показва, че основната част от молекулите на HP60 са включени в MLV в L_{β} и почти не образуват ламеларни нишки в обема. Това оказва значително влияние върху свойствата на адсорбционните слоеве и на пените. По-силните взаимодействия между молекулите в MLV в L_{β} водят до по-ниска пенливост на HP60 ($\Psi = 200\%$ към $\Psi = 250\%$), докато по-ниският вискозитет води до по-бързо изтичане на водна фаза от пяната. След изтичането, пяната от HP60 остава стабилна за повече от 6 месеца. Увеличаването на хидрофилната глава от Span 60 ($M_H \approx 191$ g/mol) до PGE55 ($M_H \approx 267$

g/mol) води до по-висок вискозитет за PGE55. Този сърфактант и Citrem дават обемна пяна ($\Psi \approx 300\%$) с малки мехурчета. Тяхната ефективност за пенообразуване е висока (≈ 7 mg ПАВ са необходими за стабилизиране на 1 m^2 площ повърхност). Високият вискозитет на дисперсиите не позволява изтичане, но пените се разрушават след 30 дни поради Оствалдовото зреене, последвано от коалесценция. Тази по-ниска способност за стабилизиране на пяната е свързана с по-високата обемна част на въздуха в изследваните пени, която увеличава площта на филмите между съседните мехурчета и образуването на по-тънки филми между тях.

Най-стабилни пени се образуват от C18/C16 захарните естери, които образуват дълги ламеларни нишки в L_{β} (S1670 и P1670). Тези ПАВ са в състояние да увеличат вискозитета на водната фаза и да създадат плътен адсорбционен слой с нулево повърхностно напрежение, в резултат на което се образуват много малки по размер мехурчета с много висока стабилност при съхранение за повече от 100 дни. Намалването на дължината на веригата до C12 води до образуване на нишковидни мицели, които формират флуидни адсорбционни слоеве. Поради флуидизирането на слоя, скоростта на Оствалдово зреене е много по-бърза в сравнение с пените, приготвени с S1670 и P1670. Наличието на двойна връзка в OWA1570 също намалява стабилността на получената пяна и тя се разрушава след 15 дни.

Таблица 5.6. Основни характеристики на изследваните ПАВ

Група	ПАВ	Обемни характеристики		Повърхностни характеристики		Пени	
		Размер на агрегатите	η/η_c	Адсорбиционен слой	Повърхностен стрес, $\Delta\sigma$, mN/m	Ефективност при пенообразуване	Стабилност
Мицеларни разтвори	Алкилови етери C₁₆EO₂₀, C₁₈EO₂₀	10-50 nm	≈ 2		≈ 0 Много бърз обмен между обема и повърхността	Ниска $\approx 45 \text{ mg/m}^2$	Много ниска < 1 ден
	Алкил естери Tween 60, OWA1570	20-40 nm	≈ 2		< 3 mN/m Бърз обмен между обема и повърхността	Ниска $\approx 40 \text{ mg/m}^2$	Ниска < 7 дни
	Алкил естер C1215L	Нишковидни мицели	4÷50		< 3 mN/m Бърз обмен между обема и повърхността	Междинна $\approx 30 \text{ mg/m}^2$	Междинна ≈ 40 дни
МЛВ в L α фаза	Алкилов етер C₁₂EO₄	5-10 μm	≈ 2		≈ 0 Много бърз обмен между обема и повърхността	Много ниска > 500 mg/m^2	Много ниска < 1 ден
	Алкил естер Span 20	5-10 μm	≈ 2		$\approx 12 \text{ mN/m}$ при 50 % деформация	Междинна $\approx 25 \text{ mg/m}^2$	Ниска < 7 дни
	Алкил естер с двойна връзка Span 80	5-10 μm	≈ 2		≈ 0 Много бърз обмен между обема и повърхността	Не образува пяна	Много ниска < 1 ден

МЛВ в L_{β} фаза	Алкилов етер C₁₈EO₁₀	10-20 μm	≈ 3		≈ 0 Много бърз обмен между обема и повърхността	Междинна $\approx 30 \text{ mg/m}^2$	Ниска ≈ 10 дни
	Алкилов етери C₁₆EO₂, C₁₈EO₂	$< 10 \mu\text{m}$ $\approx 10 \mu\text{m}$	$3 \div 2$ $11 \div 3$		$\approx 30 \text{ mN/m}$ Кондензиран слой	Висока $\approx 15 \text{ mg/m}^2$	Междинна ≈ 60 дни
	Алкил естери Span 60, Citrem, PGE55	$\approx 10 \mu\text{m}$ $< 10 \mu\text{m}$ $\approx 10 \mu\text{m}$	$14 \div 4$ $5 \div 2$ $24 \div 6$		$\approx 30-40 \text{ mN/m}$ Кондензиран слой	Много висока $\approx 7 \text{ mg/m}^2$	Междинна ≈ 90 дни ≈ 20 дни ≈ 30 дни
	Алкил естер HP60	$\approx 10 \mu\text{m}$	≈ 2		$\approx 30 \text{ mN/m}$ Кондензиран слой	Междинна $\approx 25 \text{ mg/m}^2$	Висока ≈ 180 дни
Ламеларни нишки	Алкил естери P1670, S1670		$50 \div 5$ $80 \div 5$		$\approx 20 \text{ mN/m} \approx 30 \text{ mN/m}$ Кондензиран слой за простояли желирали дисперсии	Висока $\approx 10 \text{ mg/m}^2$	Много висока > 220 дни

5.4. Основни експериментални резултати и заключения

Заключенията от тази глава могат да се обобщят по следния начин:

- (1) Добавянето на захар силно влияе върху пенливостта, стабилността и реологичните свойства на пяната за всички изследвани системи. В присъствие на захар се образуват пени, съдържащи 10 пъти по-малки мехурчета с намалена обемна част на въздуха (от 90 % до 80 %), по-висока стабилност, по-високи обемни реологични модули. По-малките мехурчета и по-ниската обемна част на въздуха в присъствието на захар се обясняват с по-високия вискозитет на водните фази.
- (2) В присъствие на захар, всички водоразтворими ПАВ, които формират мицеларни разтвори образуват пени с големи мехурчета ($> 20 \mu\text{m}$), с тънки и хомогенни филми между тях и много ниска стабилност по отношение на изтичане и на Оствалдово зреене (1-5 дни). Водоразтворимите естери на мастните киселини стабилизират по-добре пените в сравнение с алкил етерите поради наличието на молекули с 2 и 3 хидрофобни опашки, които формират по-плътни адсорбционни слоеве в сравнение с молекулите само с една опашка каквито се етерите.
- (3) Дисперсиите, съдържащи МЛВ L_{α} фаза или образуват пени с много големи мехурчета, или изобщо не успяват да стабилизират мехурчета поради антипенителния ефект на тези фази, поради което тези ПАВ имат ниска пенливост, получените пени са нестабилни и се разрушават в рамките на 1 ден.
- (4) Пени с висока стабилност (\geq месец) и малки мехурчета ($\approx 10 \mu\text{m}$) се получават от дисперсиите с МЛВ в L_{β} фаза. Тези фази се захващат във филмите между мехурчетата и служат като резервоар на ПАВ за повърхността на мехурчетата при съхранение на пените. Високата ефективност на тези ПАВ се дължи на високия вискозитет на водните им фази и високата еластичност на кондензираните им адсорбционни слоеве с висок повърхностен стрес. Изключение прави НР60, който образува пяна нестабилна спрямо изтичане ($t_{DR} = 2$ дни), поради ниския вискозитет на дисперсията, дължащата се на липсата на взаимодействия между отделните МЛВ в L_{β} , но много стабилна пяна по отношение на Оствалдово зреене, поради високия повърхностен стрес на адсорбционните слоеве.
- (5) Най-стабилни пени (> 100 дни) с много малки мехурчета ($d_{32} \approx 5 \mu\text{m}$) и ниска обемна част ($\Phi \approx 63\%$) се получават със захарните естери S1670 и P1670, които формират дълги ламеларни нишки в L_{β} фаза. Благодарение на тези структури дисперсиите имат висок вискозитет, който се увеличава с времето и това не позволява изтичането на пените. Адсорбционните слоеве на престоелите дисперсии достигат нулево повърхностно напрежение, което драстично забавя процеса на Оствалдово зреене.

Като общо правило, пените, приготвени с естерите на мастни киселини са по-стабилни в сравнение с пените, приготвени с алкил етерите с подобна дължина на хидрофобната опашка и на хидрофилна глава. Това е свързано с наличието на ДЕ и ТЕ в използваните естери, които се адсорбират на повърхността на мехурчетата при генериране

на пена и увеличават разликата в повърхностното напрежение между свиващите се и разширяващите се мехурчета.

Основни приноси в дисертацията

1. Направен е детайлен анализ на връзката между формата на агрегатите, които се образуват в обемните дисперсии, повърхностните свойства на адсорбционните слоеве, изследвани в Лангмюрова вана при бавни деформации на свиване и разширение на повърхността, размера на мехурчетата, обема на получената пена и нейната стабилност при съхранение на стайна температура за серия от 18 повърхностно-активни вещества: 12 естери на мастни киселини и 6 полиоксietилен алкил етери.
2. Проведеният анализ показва, че изследваните вещества могат да се разделят в 4 основни групи в зависимост от агрегатите, които образуват в разтворите, скоростта на обмен на молекулите между обема и повърхността, което от своя страна обуславя обема на получените пени, размера на мехурчетата в тях и стабилността им: (1) Сърфактантите образувачи мицеларни разтвори се адсорбират и десорбират бързо от и на повърхността, в резултат на което те образуват обемни пени с големи мехурчета (40 μm), които са нестабилни спрямо изтичане на вода, Оствалдово зреене и последваща коалесценция, което води до разрушаването им в рамките на 1 седмица след тяхното образуване. (2) Сърфактанти, които имат много ниска разтворимост във вода се отделят като капки в L_{α} фаза, като тези капки имат силно изразен антипенителен ефект, в резултат, на което пенообразуването е силно затруднено и получените пени са много нестабилни; (3) Сърфактанти, които образуват мултиламеларни везикули в L_{β} фаза се адсорбират и десорбират много бавно от и на повърхността на мехурчетата, но след адсорбцията си образуват плътни адсорбционни слоеве, които забавят процеса на Оствалдово зреене и тези пени остават стабилни за повече от 30 дни при стайна температура. (4) Сърфактантите, които образуват нишковидни мицели и нишковидни ламеларни фази значително повишават вискозитета на дисперсията и успяват да образуват кондензирани адсорбционни слоеве на повърхността на мехурчетата, които имат нулево повърхностно напрежение, в резултат на което се получават пени с много малки мехурчета, които остават стабилни за повече от 6 месеца.
3. Установено е, че естерите на мастните киселини, които съдържат диестери и триестери са много по-ефективни за стабилизация на пените от алкил естерите, които съдържат молекули само с една опашка, поради по-доброто опаковане на диестерите и триестерите в адсорбционните слоеве.
4. Добавянето на захар към разтворите увеличава вискозитета на непрекъснатата среда и води до по-добро пакетиране на хидрофобните молекули в адсорбционните слоеве в резултат, на което получените пени при използването на един и същи ПАВ съдържат по-малки по размер мехурчета и са по-стабилни при престой.

Списък на публикациите по дисертацията

1. Mustan F, Politova-Brinkova N, Rossetti D, Rayment P, Tcholakova S. Oil soluble surfactants as efficient foam stabilizers. *Colloids Surf A* **2022**; 633: 127874.
Doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127874
2. Mustan F, Politova-Brinkova N, Vinarov Z, Rossetti D, Rayment P, Tcholakova S. Interplay between bulk aggregates, surface properties and foam stability of nonionic surfactants. *Adv Colloid Interface Sci* **2022**; 302: 102618. Doi: 10.1016/j.cis.2022.102618

Представени материали по дисертацията

1. Фатмегюл Мустан, Надя Политова, Захари Винаров, Славка Чолакова. Влияние на химичния състав на захарни естери върху поведението на адсорбционните слоеве. XVI Конференция по химия за докторанти и студенти, София, България, Май, 2017 – **устен доклад**
2. Fatmegyul Mustan, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration. Работна среща на Компонент 3 към ННП "Здравословни храни", 31 Май 2019, Пловдив, България – **постер**
3. Fatmegyul Mustan, Nadya Politova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova. Surface and foam properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration. XVIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти Май 2019, София, България – **устен доклад**
4. Fatmegyul Mustan, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface properties of non-ionic surfactant solutions at high sugar concentration. European student colloid conference, Юни 2019, Варна, България, – **постер**
5. Fatmegyul Mustan, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface and foam properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration. Horizon 2020 project "Materials Networking": Advanced Materials workshop, Юли 2019 Св.св. Константин и Елена, България – **устен доклад**
6. Fatmegyul Mustan, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration „2nd Food Chemistry Conference: Shaping the Future of Food Quality, Safety, Nutrition and Health” – Септември 2019, Севилия, Испания – **постер**
7. Nadya Politova-Brinkova, Fatmegyul Mustan, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration. Годишна Отчетна Конференция с международно участие на ННП Храни, 15 November, 2019, Plovdiv, Bulgaria, **постер**
8. Fatmegyul Mustan, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti. Foam properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration. Годишна Отчетна Конференция с международно участие на ННП Храни, 15 November, 2019, Plovdiv, Bulgaria, **постер**

9. Fatmegyul Mustan-Borisova, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Slavka Tcholakova, Damiano Rossetti, Pip Rayment. Surface and foam properties of nonionic surfactant solutions at high sugar concentration Втора годишна конференция на ННП - Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот, 26 Ноември 2020 Онлайн конференция,– **постер**
10. Fatmegyul Mustan-Borisova, Nadya Politova-Brinkova, Zahari Vinarov, Damiano Rossetti, Pip Rayment, Slavka Tcholakova. Interplay between bulk aggregates, surface properties and foam stabilization at high sugar concentration. 3-та годишна конференция на ННП Здравословни храни Аграрен университет, 30 Ноември 2021, Онлайн конференция, **устен доклад**