

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ
Катедра по Инженерна химия и фармацевтично инженерство

Гергана Станиславова Георгиева

**Синергизъм при растежа на гигантски мицели в трикомпонентни
разтвори на повърхностно-активни вещества**

Автореферат

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

4.2. Химически науки (Теоретична химия-макрокинетика)

Научни ръководители: акад. проф. дфзн Петър А. Кралчевски
чл.-кор.проф. дмн Красимир Д. Данов

Научен консултант: гл. ас. д-р Светослав Е. Аначков

София, 2018

Дисертацията съдържа 96 страници, 37 фигури, 36 уравнения, 4 таблици и 210 цитирани литературни източника.

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

ГЛАВА 1. Увод

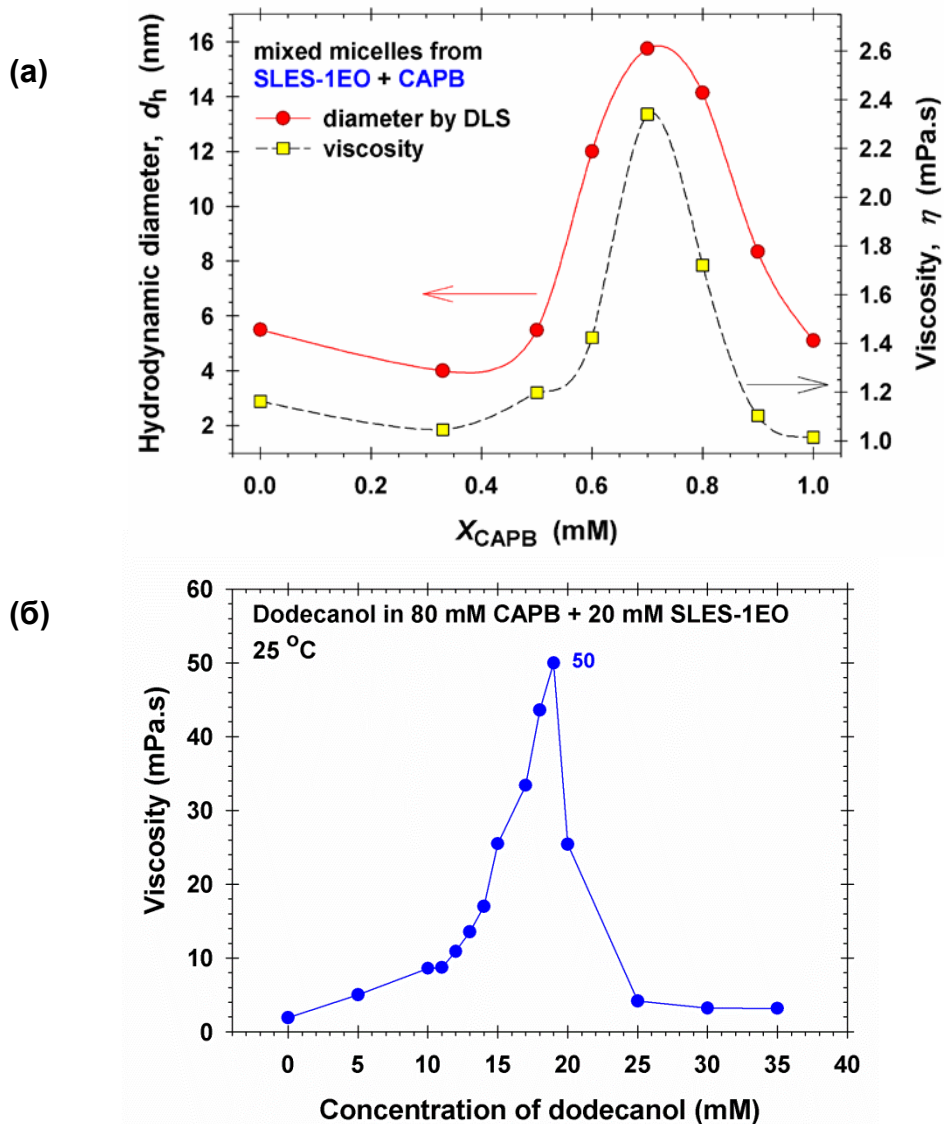
1.3. Предварителни данни, цел и структура на дисертацията

От приложна гледна точка, интерес представляват смесените мицеларни разтвори на етоксиланото анионно повърхностно активно вещество (ПАВ) натриев лаурилетерсулфат с една етилен-оксидна група (SLES-1EO, или по кратко – SLES), и цвитерйонното ПАВ кокамидо-пропилбетаин (CAPB). При смесване, тези две ПАВ проявяват синергизъм по отношение на израстването на продълговати и нишковидни мицели (Christov et al., 2004). Концентрирани смесени разтвори на въпросните две ПАВ представляват основната субстанция в многобройни препарати за лична хигиена, като шампоани, балсами за коса, душ-гелове, течни препарати за измиване на ръце и др. Всички тези препарати имат гел-подобна вискоеластична консистенция, която се влияе от различни добавки – сгъстители, парфюми, консерванти и др.

Поради голямото практическо значение на концентрираните мицеларни разтвори на SLES и CAPB със или без добавки, техните реологични свойства са изследвани в редица статии: Colafemmina et al., 2010; Mitrinova et al., 2013; Anachkov et al., 2014; Abdel-Rahem et al., 2014; Zou et al., 2015; Tang et al., 2017; Jiang et al., 2018, и Mitrinova et al., 2018. Обаче, липсваше пряка информация за микроструктурата на тези мицеларни разтвори, която обуславя тяхното реологично поведение. При това, влиянието на различните добавки върху структурата и реологията на концентрираните разтвори от SLES и CAPB е строго специфична и заслужава самостоятелно изследване.

За илюстрация, на Фигура 1.5а сме показали наши данни за зависимостта на вискозитета и хидродинамичния диаметър на мицелите в смесени разтвори на SLES и CAPB от молната част на CAPB в сместа от двете ПАВ, X_{CAPB} , при фиксирана пълна концентрация на ПАВ, $c_t = 100$ mM. Вижда се наличието на пик във вискозитета и размера на мицелите при $X_{CAPB} \approx 0.75$, т.е. 3:1 CAPB/ SLES.

Фигура 1.5б показва наши данни за изменението на вискозитета при добавяне на додеканол към разтвор на SLES и CAPB при $c_t = 100$ mM и $X_{CAPB} = 0.80$ (в околност на пика на сместа без додеканол на Фигура 1.5а). Вижда се, че при около 18 mM додеканол се наблюдава пик във вискозитета, чиято височина от 50 mPa·s е повече от 20 пъти по голяма от вискозитета без добавен додеканол.

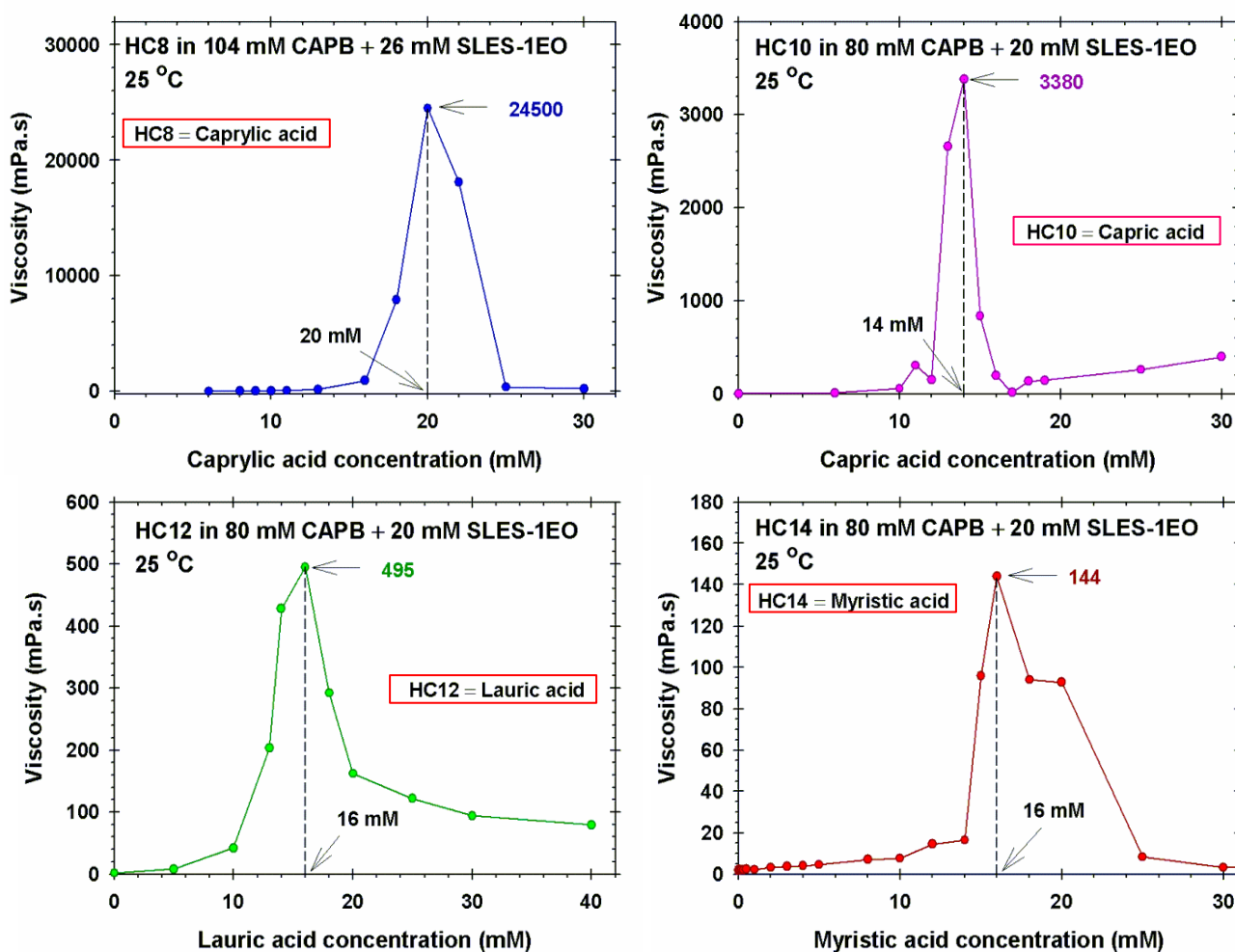


Фигура 1.5. (а) Опитни данни за зависимостта на ефективния хидродинамичен размер на мицелите, d_h , и вискозитета на мицеларния разтвор, η , от молната част X_{CAPB} в сместа на двете ПАВ при фиксирана пълна концентрация 100 mM (SLES + CAPB). (б) Зависимост на вискозитета на 100 mM разтвор на SLES + CAPB (при фиксирана молна част $X_{\text{CAPB}} = 0.80$) от концентрацията на добавен додеканол.

Нашата цел в тази дисертация е да изследваме ефекта от добавянето на мастни киселини към смесени разтвори на SLES и CAPB върху тяхната реология и мицеларна структура. В предишна работа (Anachkov et al., 2014) докладвахме наличието на остър и висок пик във вискозитета на тези смесени разтвори при увеличение на концентрацията на додеканова киселина (HC12). Вискозитетът нараства стотици пъти в околност на определена „резонансна“ концентрация на мастната киселина. Този интересен ефект заслужава по-подробно изследване, което е направено в настоящата дисертация. С други думи, целта на дисертацията е да се изследва немонотонното поведение на

вискозитета на разтвори от SLES и CAPB като функция от концентрацията на добавени мастни киселини и да се идентифицират структурните изменения в трикомпонентните мицели, които пораждат промените в реологичното поведение на въпросните разтвори.

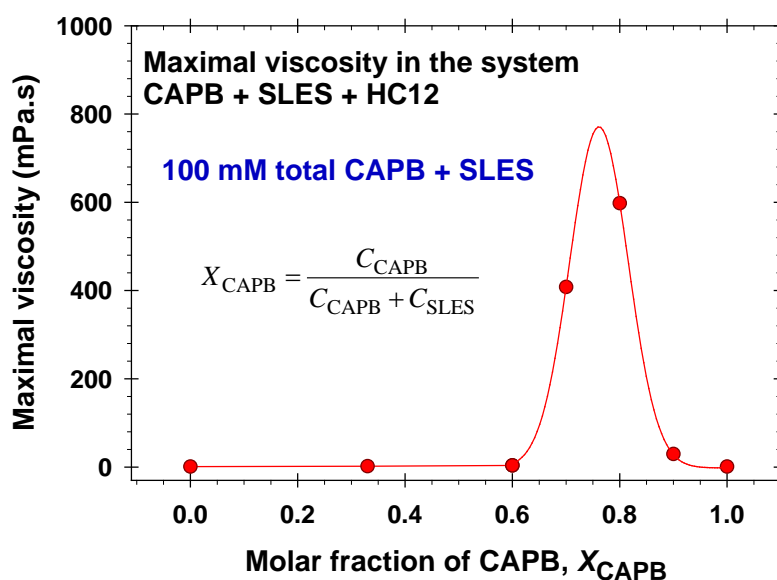
Проведени бяха предварителни експерименти, които да стеснят избора на системите за детайлно изследване. Най-напред, бе изследвана зависимостта на височината на пика от дължината на веригата на мастната киселина при фиксирана молна част $X_{CAPB} = 0.80$. Експериментите с различни мастни киселини, от октанова (HC8) до тетрадеканова (HC14), показаха, че височината на пика във вискозитета намалява с увеличение на дължината на въглеродородната верига на киселината; вж. Фигура 1.6.



Фигура 1.6. Зависимост на вискозитета на мицеларни разтвори на SLES + CAPB от концентрацията на добавена мастна киселина при фиксирана молна част $X_{CAPB} = 0.80$ и при фиксирана пълна концентрация на ПАВ (SLES + CAPB) означена на фигурата.

В друга серия от предварителни експерименти фиксирахме $c_t = 100$ mM, но варирахме X_{CAPB} . Измерена бе зависимостта на вискозитета от концентрацията на HC12. Максималните стойности на вискозитета получени при различни стойности на X_{CAPB} са нанесени на Фигура 1.7. Вижда се, че максимумът във вискозитета е отново близо до $X_{\text{CAPB}} = 0.75$, също както на Фигура 1.5а, но неговата височина е повече от 300 пъти по-голяма поради присъствието на мастната киселина. За отбелязване е, че додекановата киселина предизвиква повече от 10 пъти по-голям ефект от додеканола – сравни Фигури 1.7 и 1.5б.

За детайлно изследване избрахме да работим с две от изследваните киселини, а именно октанова (HC8), при която бе наблюдаван най-голям ефект (Фигура 1.6), и додеканова (HC12), която е основна съставка в кокосовото масло, което се използва като суровина за синтез на SLES + CAPB и може да присъства като примес в тези ПАВ (вж. напр. Tzocheva et al., 2012). Стойността на X_{CAPB} бе избрана в интервала 0.7 – 0.8, в който са измерени максимални вискозитети (Фигура 1.7).



Фигура 1.7. На графиката максималните стойности в зависимостите на вискозитета от концентрацията на добавена додеканова киселина (HC12) са нанесени като функция от молната част на CAPB, X_{CAPB} , в сместа от двете ПАВ (SLES + CAPB). Линията онагледява тенденцията на опитните данни, като в областта на максимума е прекарана гаусова крива.

При детайлното изследване използвахме реометър от по-висок клас, Bohlin-Gemini вместо Brookfield. В режим на *стационарна* деформация е изследвано изменението на вискозитета като функция на (1) скоростта на деформация, (2) концентрацията на мастната киселина и (3) пълната концентрация на ПАВ (SLES +

САРВ). В режим на *осцилаторна* деформация са измерени еластичният и вискозният модули, G' и G'' , при различни честоти и концентрации на ПАВ и мастна киселина. Резултатите са интерпретирани с помощта на реологични модели.

За да изследваме връзката между реологията и структурата на изследваните системи, направихме и снимки с криогенна трансмисионна електронна микроскопия (крио-ТЕМ) при различни концентрации на мастната киселина (вляво и вдясно от пика във вискозитета и в самия пик). Понеже в България няма крио-ТЕМ апаратура, експериментите бяха проведени в чужбина. По-конкретно, крио-ТЕМ снимките с НС8 бяха направени в Макс-Планк института по полимери в Майнц, Германия, а крио-ТЕМ снимките с НС12 бяха направени в института „Технион“ в Хайфа, Израел.

Структурата на дисертацията е както следва. В Глава 2 са описани използваните материали и методи. В Глава 3 са приведени основните теоретични формули, които се използват за интерпретация на реологичните данни получени в стационарен и осцилаторен режим. В Глава 4 са представени подробно резултатите с октанова (каприлова) киселина (НС8), а в Глава 5 – резултатите с додеканова (лауринова) киселина. В края на дисертацията е даден списък на основните нови резултати (приноси).

ГЛАВА 2. Материали и методи

2.1. Материали

За проведените експерименти бяха използвани:

- Цвитерйонното ПАВ кокамидопропил-бетаин (CAPB), $M = 342.52 \text{ g/mol}$
- Анионното ПАВ натриев лаурилетерсулфат с една етиленоксидна група (SLES-1EO или накратко SLES), $M = 332.43 \text{ g/mol}$
- Масните киселини: октанова (каприлова) киселина (HC8), $M = 144.21 \text{ g/mol}$

и додеканова (лауринова) киселина (HC12) $M = 200.32 \text{ g/mol}$

2.2. Методи

2.2.1. Реологични измервания

Реологичните свойства на мицеларните разтвори бяха охарактеризирани чрез ротационен реометър (Bohlin Gemini, Malvern Instruments, UK). За пробите с вискозитет, η_0 , до $40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, използвахме конус–пластина със диаметър 60 mm и ъгъл на конуса $\alpha = 2^\circ$ (разстояние при върха = $70 \mu\text{m}$). За пробите с $\eta_0 > 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, използвахме конус–пластина с диаметър 40 mm и ъгъл на конуса $\alpha = 4^\circ$ (разстояние при върха = $150 \mu\text{m}$). Проведохме два типа експерименти: (1) стационарна деформация и (2) осцилаторна деформация.

Стационарна деформация. Измервахме (усредненото) тангенциално напрежение в пробата, σ , като функция от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$, като стойността на $\dot{\gamma}$ изменяхме в интервала от 0.1 до 10 s^{-1} . Привидният вискозитет, η и вискозитетът при нулева деформация, η_0 , са дефинирани както следва:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

Осцилаторна деформация. Еластичният и вискозният модул, G' и G'' , бяха измерени като функция на честотата, $\nu = \omega/(2\pi)$, в диапазон от 0.01 до 10 Hz при фиксирана деформация от 2% .

2.2.2 Оптична микроскопия

При достатъчно високи концентрации, повърхностно активните вещества във водни разтвори образуват различни агрегати и течно-кристални мезофази, зависещи от

молекулната форма и взаимодействия. За да установим разликата между изотропна (мицеларна) и течно-кристална фаза, ние използвахме оптичен микроскоп AxioPlan (Zeiss, Germany) в преминала поляризирана светлина. Микроскопът беше оборудван с поляризатор, анализатор и компенсатор. В нашия случай, компенсаторът е λ -пластина или red-I пластина, разположена под анализатора, за да подобри видимостта чрез въвеждане на ярки интерференчни цветове. Пробите с двойно лъчепречупване изглеждат с преливащи се цветове, които се променят в зависимост от формата и молекулната подредба (Murphy & Davidson, 2012). При същите условия, изотропните (мицеларни) разтвори, бяха с хомогенен лилаво-червен цвят (маджента), без никакъв „рисунок“, който да е индикация за многофазна система.

2.2.3. Крио-трансмисионна електронна микроскопия (крио-ТЕМ)

Образците бяха приготвяни в специални камери Vitrobot (FEI Co., USA) при 25 °C и 100 % относителна влажност за експериментите с октанова киселина и CEVS, отново при 25 °C и 100 % относителна влажност за експериментите с додеканова киселина. Капка от разтвора нанасяхме върху въглеродна TEM мрежа, като излишното количество течност отстранявахме чрез попиване с филтърна хартия. Точното количество отстранена течност (повторение и продължителност на процедурата), се определяше от това, че трябва да се получи тънък филм с дебелина между 100 и 250 nm (Danino et al., 2001). Получените тънки проби, се държаха във Vitrobot за няколко секунди, за да релаксират и да се избегнат ефекти на деформация, причинени от попиването (Danino et al., 2001). Релаксиралите проби се поставяха в течен етан (-183 °C), за да се образуват остъклени образци, които се съхраняваха в течен азот (-196 °C) докато бъдат използвани. Така получените проби бяха изследвани на Tecnai F20 трансмисионен електронен микроскоп (FEI Co., USA) с интегриран спектрометър, отчитащ промяната в енергията на електроните. Микроскопът работеше при ускорено напрежение от 200 kV, използвайки държател (Gatan) за крио-образците, който поддържаше остъклените образци при температура под -175°C. При работа с електронния микроскоп бяха взети мерки да се сведат до минимум щетите от радиационно увреждане. TEM-образите бяха записвани с 4K CCD камера, използваща DigitalMicrograph софтуер.

ГЛАВА 3. Теоретична част

Реологични съотношения за нишковидни мицели

За разлика от нишките на полимерите, при нишковидните мицели двете части на една мицела след скъсване могат да се слоят отново, т.е. настъпва регенерация на мицелата, както това се случва при зарастването на раните в тъканите на живите същества. По тази причина, нишковидните мицели понякога биват наричани „живи полимери“ (“living polymers”). Реологичните свойства на нишковидните мицели в полуразреден режим могат да се опишат от модела на Cates [Cates,1987; Cates & Candau, 1990; Cates, 1990; Turner & Cates, 1991; Granek & Cates, 1992]. В този модел, механизмите на релаксация включват: (1) криволинейна дифузия “reptation” (движение наподобяващо змия, движеща се във висока трева), т.е. дифузия на нишковидната мицела между съседните ѝ мицели [Cates & Fielding, 2006] и (2) обратимо късане – способността на мицелите да се късат, след което да се сливат отново (да рекомбинират). Реологичният отклик на системата се определя от съотношението $\zeta = \tau_{\text{break}} / \tau_{\text{rep}}$ на характерното време на късане на мицелата τ_{break} и характеристичното време на криволинейна дифузия τ_{rep} . Когато $\tau_{\text{break}} \ll \tau_{\text{rep}}$, т.е. $\zeta \ll 1$, разтворите с нишковидни мицели се държат, като максуелови течности с време на релаксация τ_R , дадено от Cates, 1987; Cates & Candau, 1990:

$$\tau_R \approx (\tau_{\text{break}} \tau_{\text{rep}})^{1/2} \quad (3.13)$$

При осцилираща деформация, модулите на еластичност G' и на загубите G'' за максуелови вискоеластични тела се подчиняват на следните зависимости (Larson,1999):

$$G' = \frac{\omega^2 \tau_R^2}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0, \quad G'' = \frac{\omega \tau_R}{1 + \omega^2 \tau_R^2} G_0 \quad (3.14)$$

където G_0 е стойността на еластичния модул при високи честоти, $\omega \rightarrow \infty$. В модела на Максвел, абсолютната стойност на комплексния вискозитет $|\eta^*|$ се дава с изрази (Larson,1999):

$$|\eta^*| = \frac{G_0 \tau_R}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_R^2}} \quad (3.15)$$

Нека ω_c е честотата в точката на пресичане, при която $G' = G''$. Последното равенство заедно с ур. (3.14), дава $\omega_c \tau_R = 1$ и следователно $\tau_R = 1/\omega_c$ и $G_0 = 2G'$ в точката на пресичане.

Знаейки G_0 и τ_R , можем да определим вискозитета при нулева честота $\eta_{\omega=0}$, както и корелационна дължина ξ (Rehage & Hoffmann, 1988; Rehage & Hoffman, 1991; Cates & Candau, 1990; Larson, 1999):

$$\eta_{\omega=0} = G_0 \tau_R, \quad \xi \approx \left(\frac{k_B T}{G_0} \right)^{1/3} \quad (3.16)$$

Изразът за $\eta_{\omega=0}$ следва от ур. (3.15); ξ характеризира средното разстояние между нишковидните мицели. Като се използва ур. (3.14), може да се провери, че G' и G'' удовлетворяват следното уравнение:

$$(G' - G_{\text{osc}})^2 + G''^2 = G_{\text{osc}}^2 \quad (3.17)$$

където $G_{\text{osc}} = G_0/2$. Това е уравнение на окръжност в равнината (G', G'') , което може да се използва за проверка на валидността на модела на Максвел чрез построяване на диаграма на Коул-Коул (*Cole-Cole*), която представя G'' като функция на G' (Turner & Cates, 1991; Granek & Cates, 1992; Kern et al., 1992; Larson, 1999). При мицеларните разтвори, отклонения от модела на Максвел обикновено се появяват при високи честоти и водят до закривяване на вискозния модул G'' нагоре спрямо гореспоменатата окръжност (Turner & Cates, 1991; Granek & Cates, 1992; Kern et al., 1992). Такова поведение в литературата се интерпретира като преход в релаксационния режим от криволинейна дифузия към “breathing” или моди на Rouse. За да се характеризира количествено отклонението от модела на Максвел, Turner & Cates, 1991, са въвели следния параметър:

$$\bar{\zeta} = \frac{\tau_{\text{break}}}{\tau_R}, \quad (3.18)$$

който може да се определи след като се сравнят теоретичната и експерименталната диаграма на Коул-Коул (виж по-долу). Като се използва ур. (3.18) и получената стойност за $\bar{\zeta}$, може да се оцени τ_{break} само от реологичните данни, без релаксационни експерименти с температурен скок (T-jump).

ГЛАВА 4. Ефект от октанова киселина върху мицелообразуването в смесени разтвори на SLES и CAPB

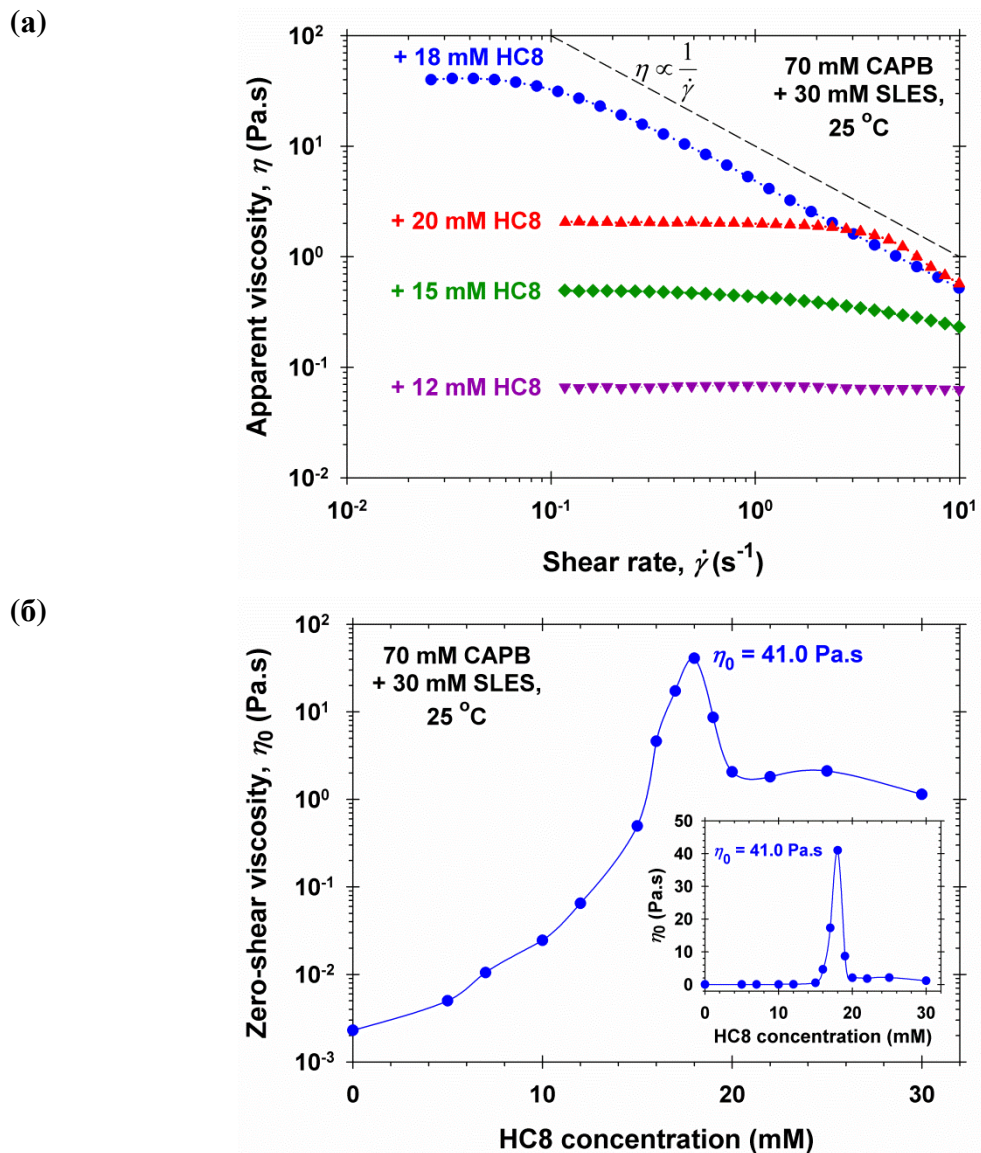
4.1. Реология в режим на стационарна деформация

Базовия разтвор на ПАВ, който сме изследвали в тази глава на дисертацията съдържа CAPB:SLES в молно отношение 7:3. При това съотношение, пълната концентрация на ПАВ е $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$, натуралното рН на базовия разтвор е 5.8, а вискозитетът на двукомпонентната базова система (от двете ПАВ без HC8) е максимален при ниски скорости на деформация, $\eta_0 = 2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, като той се дължи на синергистичен растеж на цилиндрични мицели, Christov et al., 2004. В настоящето изследване акцентът е върху ефекта от октанова киселина, HC8, която добавяхме като трети компонент към базовата система. В литературата е известно, че добавянето на мастна киселина с по-къса парафинова верига от тази на ПАВ индуцира мицеларен растеж (Colafemmina et al., 2010; Mitrinova et al.; 2013; Anachkov et al., 2014).

На Фигура 4.1 са показани резултати от експерименти при стационарна деформация. Пълната концентрация на ПАВ беше фиксирана на $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$ (70 mM CAPB + 30 mM SLES), докато концентрацията на октанова киселина варирахме в интервал от 0 до 30 mM. На Фигура 4.1a е показана зависимостта на вискозитета, η , от скоростта на деформация $\dot{\gamma}$. На фигурата се вижда че, разтворите с малък вискозитет се държат като квази-нютоннови флуиди. Разтворът, който съдържа 12 mM HC8 има нютонново поведение в целия интервал от скорости на деформация, от 0.1 до 10 s^{-1} .

Както се вижда от Фигура 4.1a, при 15, 18 и 20 mM HC8, разтворите остават нютоннови до определена скорост на деформация $\dot{\gamma}_N$, но при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_N$ се наблюдава намаляване на вискозитета с нарастване на $\dot{\gamma}$ (*shear-thinning*). Преминаването от нютонново към *shear-thinning* поведение зависи от релаксационното време τ_R и като правило, това се случва при по-ниско $\dot{\gamma}_N$ за по-дългите мицели. При 18 mM HC8 и ниски скорости на деформация мицеларният разтвор е силно вискоеластичен ($\eta_0 = 41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) и η започва да намалява дори при ниски скорости на деформация $\dot{\gamma} \geq 0.1 \text{ s}^{-1}$. Освен това, реологичният отклик на системата при високи скорости на деформация се подчинява на закона $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$ при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_N$. Такова поведение е

характерно за разтвори с преплетени нишковидни мицели, Spenley et al., 1993; Raghavan et al., 2002; Acharya, 2003; Mitrinova et al., 2013.



Фигура 4.1. Ефект от октановата киселина (HC8) върху вискозитета на разтвора при фиксирана пълна концентрация на ПАВ $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$ (70 mM CAPB + 30 mM SLES). (а) Данни от стационарен режим: зависимост на привидния вискозитет η от скоростта на деформация $\dot{\gamma}$. (б) Зависимост на вискозитета при нулева деформация, η_0 , от концентрацията на HC8 в полу-логаритмичен мащаб. На малката графика в десния ъгъл е представена същата зависимост, но в линеен мащаб.

Фигура 4.1б показва зависимостта на вискозитета при нулева деформация, η_0 , като функция от концентрацията на HC8. С увеличаването на концентрацията на октанова киселина, η_0 преминава през остър максимум при 18 mM HC8, достигайки

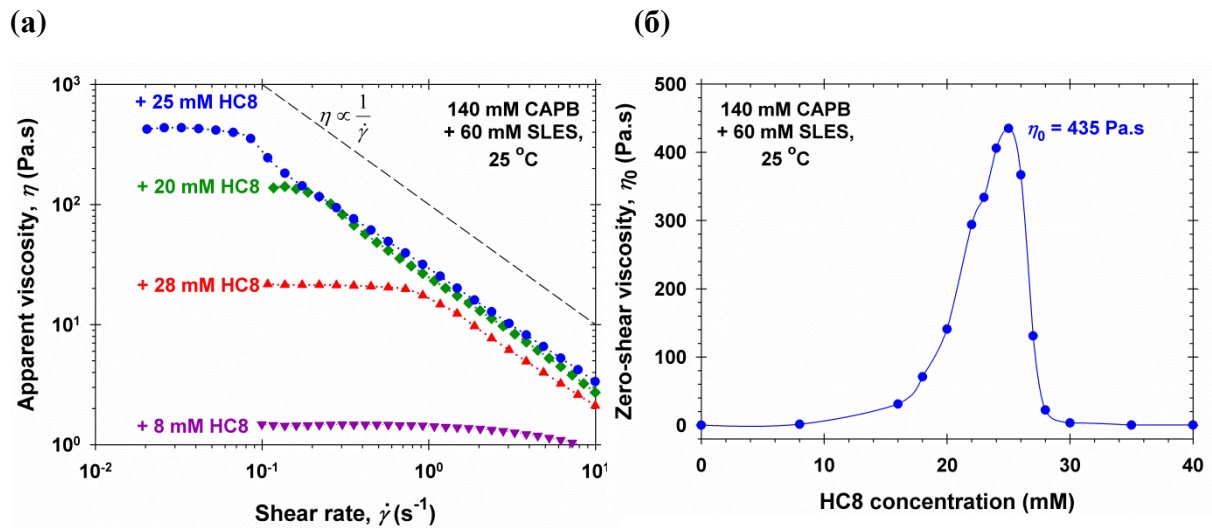
максимална стойност от 41.0 Pa·s. Максимумът е 4 порядъка по-висок, от вискозитета на базовата система (2.3 mPa·s).

Обикновено такива вискозни смеси са или изотропни мицеларни разтвори или течно-кристални мезофази. За да проверим дали изследваните от нас разтвори имат течно-кристална структура, ние използвахме оптична микроскопия в поляризирана светлина и установихме, че няма двойно лъчепречупване. Следователно, разтворите са изотропни (мицеларни) до 25 mM HC8. Измерихме рН на тези разтвори (виж Фигура А.2а в Приложение А); рН намалява от 5.8 (без HC8) до около 5.1. При по-високи концентрации на HC8, разтворите ставаха мътни от излишъка на мастна киселина, която не може да се солубилизира в смесените мицели, а се утаява под формата на малки капки (виж Фигура А.2 в Приложение А и Tzocheva et al., 2012). Над 25 mM HC8, рН на разтворите е едно и също, защото концентрацията на молекули на октановата киселина в обема е фиксирана на 4.2 mM, което е разтворимостта на HC8 във вода при 25 C, Tzocheva et al., 2012.

Трябва да се отбележи, че индуцирането на мицеларен растеж се дължи на октановата киселина, а не на натриев карбоксилат (NaC8). В действителност, както е показано на Фигура А.2б в Приложение А, степента на йонизация на HC8 в смесените мицели е по-малка от 4.5%. Освен това, ако заменим HC8 с NaC8, привидният вискозитет при нулева деформация η_0 намалява (виж Фигура А.3, Приложение А). Това може да се обясни по следния начин: NaC8 увеличава повърхностната плътност на заряда на смесените мицели. Следователно, те намаляват по размер, което се дължи на по-силно електростатично отблъскване между отрицателно заредените глави и това води до намаляване на η_0 . Обратно, нейонната HC8, намалява повърхностната плътност на заряда на смесените мицели и така раздалечава отрицателно заредените глави на SLES, като по този начин се потиска електростатичното отблъскване между тях и това би могло да доведе до нарастване на мицелите. Друга причина за нарастване на дължината на цилиндричните (нишковидните) мицели би могло да бъде обогатяването на сферичните шапки в края на мицелите с молекули на по-късоверижната мастна киселина, HC8. При даден обем на сферичните шапки, това би довело до нарастване на тяхното агрегационно число, n_s . Последното би оказало силно влияние върху средното (по маса) агрегационно число на цялата цилиндрична мицела, n_M , което зависи експоненциално от n_s (вж. напр. Anachkov et al. 2014):

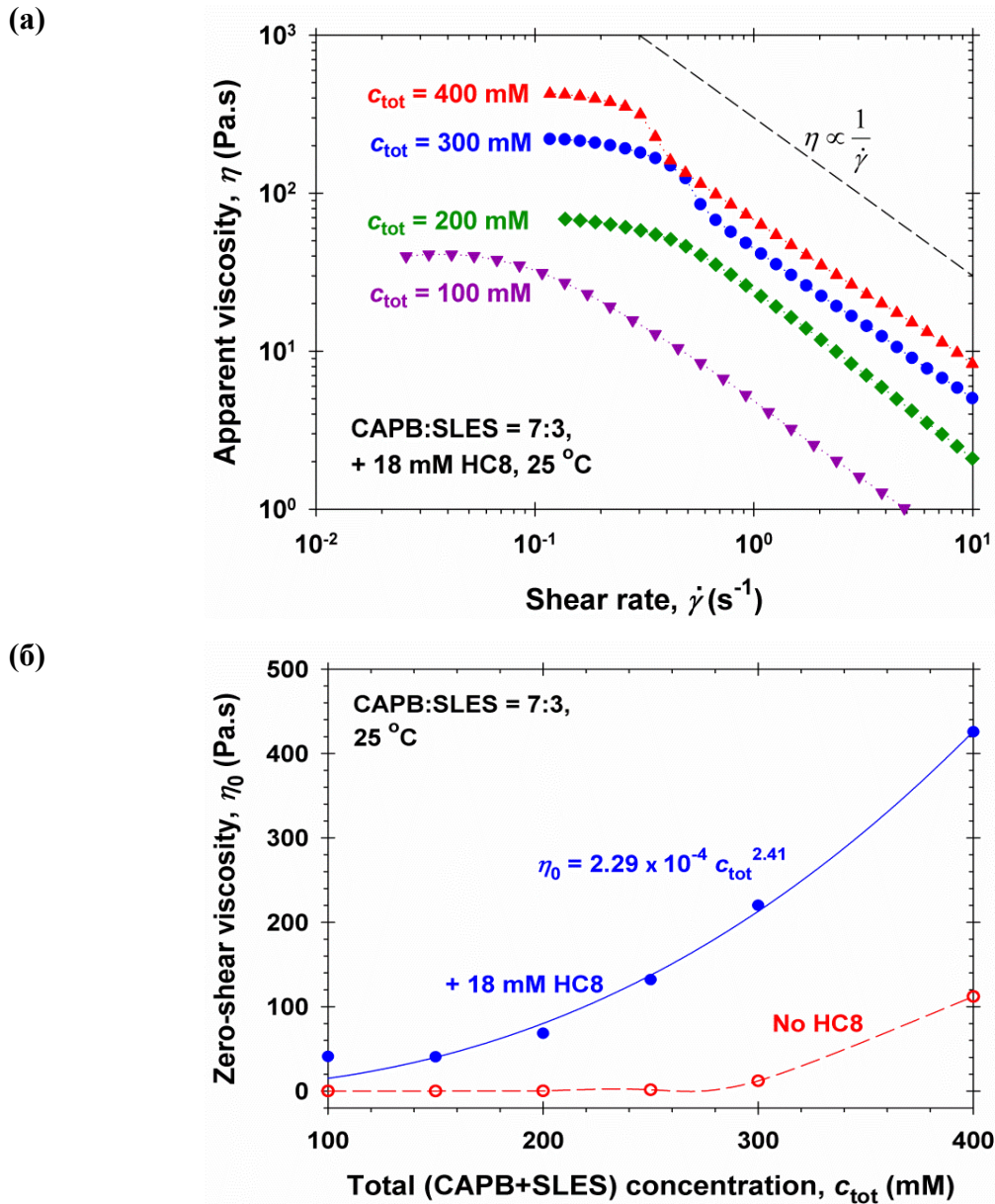
$$n_M \approx 2[K(X_S - X_0)]^{1/2}, \quad K = \exp\left(\frac{\mu_s - \mu_c}{k_B T} n_s\right), \quad (4.1)$$

Тук, X_S е пълната молната част на ПАВ във водния разтвор; X_0 е стойността на X_S в СМС; k_B е константата на Болцман; μ_s и μ_c са химични потенциали на молекула от ПАВ в сферична и цилиндрична мицела.



Фигура 4.2. Ефект на октановата киселина (HC8) върху вискозитета на пробите при фиксирана пълна концентрация на ПАВ $c_{tot} = 200$ mM (140 mM CAPB и 60 mM SLES)-данни от режим на стационарна деформация. (а) Графика на привидния вискозитет η , като функция от скоростта на деформация $\dot{\gamma}$. (б) Вискозитетът при нулева деформация η_0 , като функция от концентрацията на HC8.

На Фигура 4.2 са показани наши резултати от експерименти в режим на стационарна деформация при $c_{tot} = 200$ mM (140 mM CAPB + 60 mM SLES). Вижда се, че при увеличаване на c_{tot} два пъти, привидният вискозитет при нулева деформация η_0 в пика нараства около 10 пъти: от 41.0 Pa·s при $c_{tot} = 100$ mM на 435 Pa·s при $c_{tot} = 200$ mM. Трябва да се отбележи, че положението на пика се измества надясно: от 18 mM HC8 при $c_{tot} = 100$ mM към 25 mM HC8 при $c_{tot} = 200$ mM. Положението на пика не се променя пропорционално на пълната концентрация на ПАВ (CAPB + SLES) c_{tot} . В случай на пропорционална зависимост може да се очаква, че пикът ще бъде при 36 mM HC8, но всъщност, той е при 25 mM HC8. Ние изследвахме ефекта от c_{tot} върху реологичното поведение при фиксирано съотношение 7:3 CAPB/SLES и при фиксирана концентрация на киселина, 18 mM HC8, така че винаги да се намираме вляво от пика на вискозитета.



Фигура 4.3. Ефект от пълната концентрация на ПАВ c_{tot} , върху вискозитета на разтвора, при фиксирана концентрация на октанова киселина (HC8). (a) Зависимостта на привидния вискозитет η , като функция на скоростта на деформация $\dot{\gamma}$. (б) Вискозитетът при нулева деформация η_0 , като функция на пълната концентрация на ПАВ c_{tot} ; непрекъснатата линия е най-добрата апроксимация на данните със степенна зависимост, докато пунктираната линия онагледява тенденцията на съответните опитни данни.

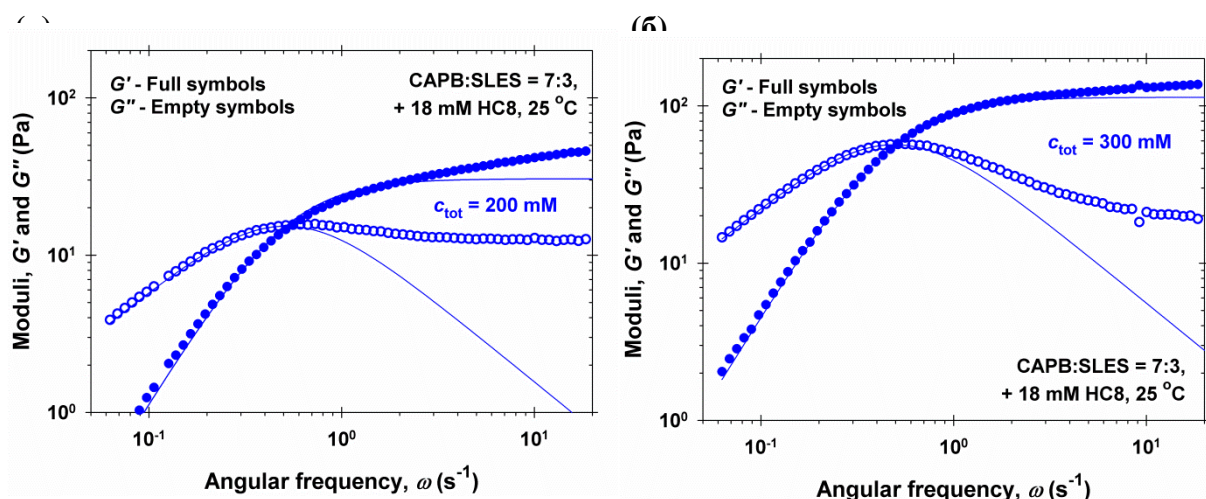
На Фигура 4.3 сме показали данни за ефекта от c_{tot} върху реологичните криви $\eta(\dot{\gamma})$ и върху вискозитета при нулева деформация η_0 . Реологичните криви на Фигура 4.3a имат подобно поведение на тази на 4.1a: при по-високите скорости на деформация имаме $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$ при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_N$. За да се види ефектът от пълната концентрация на ПАВ

(7:3 CAPB/SLES), на Фигура 4.3б сме нанесли вискозитета при нулева деформация η_0 , като функция от c_{tot} . От Фигура 4.3а се вижда, че η_0 нараства с увеличаване на c_{tot} , като например $\eta_0 = 426 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ при $c_{\text{tot}} = 400 \text{ mM}$ докато $\eta_0 \approx 41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ при $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$. На Фигура 4.3б сме показали, че данните се подчиняват на степенна зависимостта, $\eta_0 \propto c_{\text{tot}}^{2.4}$. Експонентата 2.4 е междинна между стойностите в интервала 1 – 2, измерени за многосвързани (разклонени) мицели, Khatory et al., 1993 и в интервала 3.5 – 3.7 за еднокомпонентни нишковидни мицели (Cates & Candau, 1990; Kern et al., 1992).

4.2. Реология в осцилаторен режим

На Фигури 4.5 и 4.6а са показани модулът на еластичност G' и вискозният модул G'' , като функция от ъгловата честота, ω , при фиксирана амплитуда на деформация $\gamma_a = 2\%$. За всички експериментални криви молното отношение CAPB/SLES е постоянно 7:3, а концентрацията на киселина е фиксирана на 18 mM HС8; пълната концентрация на ПАВ е $c_{\text{tot}} = 100, 200, 300$ и 400 mM за съответните двойки криви за G' и G'' . Изследваните от нас мицеларни разтвори са вискоеластични: наподобяват течност ($G'' > G'$) при ниски честоти, а наподобяват твърди тела ($G' > G''$) при високи честоти. Стойността $\omega = \omega_c$ в точката на пресичане ($G' = G''$) дава една оценка за характерното време на релаксация, $\tau_R = 1/\omega_c$; виж Глава 3.

За да определим по-надеждно τ_R , ние напаснахме опитните данни за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ едновременно, до точката на пресичане, използвайки модела на Максвел описан от ур. (3.14) в Глава 3; виж непрекъснатите линии на Фигура 4.5 и 4.6а. Модулът на еластичност в платото, G_0 , и времето за релаксация, τ_R , бяха получени като нагласяеми параметри при напасването. Получените стойности на G_0 и τ_R са дадени във втората и третата колони на Таблица 1. Вижда се, че G_0 нараства монотонно от 7.32 до 226 Pa като функция на c_{tot} , докато τ_R намалява и достига до плато от около 2 s при по-високи стойности на c_{tot} . Интересно е да се отбележи, че $G_0(c_{\text{tot}})$ се описва със степенна зависимост със степенен показател 2.5, което е в съгласие със стойността 2.3 ± 0.2 получена от Cates & Candau., 1990 и Kern et al., 1992, както и със стойността 2.25 получена от Oda et al., 1998.



Фигура 4.5. Реологични данни в осцилаторен режим за трикомпонентните разтвори при фиксирана концентрация на HC8 на 18 mM, при две стойности на пълна концентрация на ПАВ (CAPB+SLES) c_{tot} . Еластичният и вискозният модул, G' and G'' , като функция от ъгловата честота, ω ; (a) $c_{tot} = 200$ mM. (b) $c_{tot} = 300$ mM. Непрекъснатите линии се изчертават в съответствие с модела на Максвел.

Таблица 1. Реологични свойства на изследваните от нас мицеларни разтвори при фиксирана концентрация, 18 mM, на октанова киселина (HC8) при различни стойности на пълната концентрация на ПАВ (CAPB+SLES), c_{tot} .

c_{tot} (mM)	G_0 (Pa)	τ_R (s)	ξ (nm)	$\eta_{\omega=0}$ (Pa·s)	η_0 (Pa·s)	$\bar{\zeta}$	τ_{break} (s)
100	7.32	5.15	82.5	37.7	27.9	1.23	6.33
200	30.6	1.95	51.2	59.7	68.5	4.61	8.99
300	113	2.03	33.1	229	220	1.23	2.50
400	226	1.99	26.3	450	426	0.70	1.39

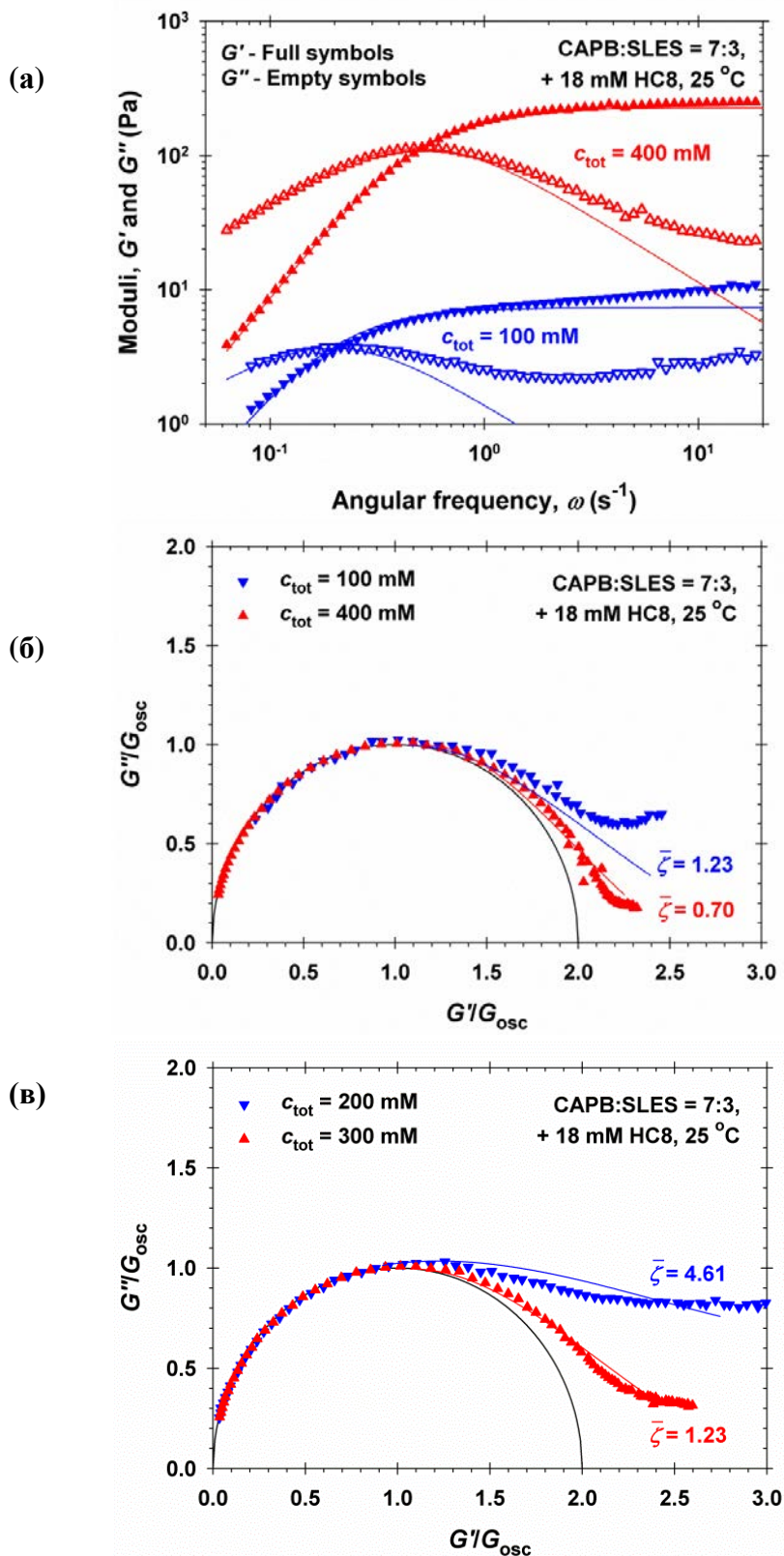
Използвайки стойностите на G_0 и ур. (3.16) в Глава 3, ние изчислихме корелационна дължина ξ , която ни дава оценка за разстоянието между мицелите в мицеларната мрежа (Таблица 1). С увеличаване на c_{tot} , разтворите с нишковидни мицели ставаха по-концентрирани, което води до намаляването на ξ около 3 пъти, от 83 на 26 nm. След като заместим G_0 и τ_R в ур. 3.16, получавахме вискозитета при нулева честота, $\eta_{\omega=0}$. В петата и шестата колона на Таблица 1, са сравнени стойностите на $\eta_{\omega=0}$ и η_0 (η_0 е стойността на η в платото при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ определена от реологичните криви в стационарен режим, вж. напр. Фигура 4.2a). Във всички случаи, $\eta_{\omega=0}$ и η_0 съвпадат в рамките на 12 %, което в литературата е известно като правило на Кокс-Мерц (Cox-Merz); вж. Larson, 1999; Cox, 1958.

За да получим количествена информация за механизмите на релаксация на нишковидните мицели (късане и криволинейна дифузия), ние определихме параметъра $\bar{\zeta}$, който е свързан с τ_{break} ; виж ур. (3.18) в Глава 3. Процедурата, която използвахме е следната:

- (1) Експерименталните данни бяха нанесени в безразмерна скала G''/G_{osc} , като функция на G'/G_{osc} , т.е. обезразмерени с G_{osc} (Коул-Коул диаграма). При чисто максуелово поведение (ур. 3.17 в Глава 3), Коул-Коул диаграмата представлява полуокръжност с радиус $G_{\text{osc}} = G_0/2$. Отклоненията от полуокръжност се наблюдават обикновено при високи честоти (високи G') и се характеризират количествено чрез $\bar{\zeta}$.
- (2) За да определим $\bar{\zeta}$, експерименталните Коул-Коул диаграми сравнявахме с теоретичните, които са изчислени от Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992 за $\bar{\zeta} = 0.13, 0.38, 0.70, 1.23, 2.38, 4.61$ и 10.2 .

От това сравнение определяхме стойността на $\bar{\zeta}$, която най-добре описва нашите реологични данни и изчислявахме $\tau_{\text{break}} = \bar{\zeta}\tau_R$ (вж. ур. 3.18 в Глава 3).

На Фигура 4.6б сме представили Коул-Коул диаграми за мицеларни разтвори с $c_{\text{tot}} = 100$ и 400 mM. Аналогични графики за системи с $c_{\text{tot}} = 200$ и 300 mM сме показали на Фигура 4.6в. На Фигури 4.6б и 4.6в сме сравнили нашите експериментални данни с теоретичните диаграми (непрекъснатите линии), от Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992. Чрез това сравнение, бяха получени стойности за $\bar{\zeta}$, които са дадени в Таблица 1 по-горе, където последната колона, съдържа стойности за характерното време за обратимо късане на една мицела, τ_{break} . С други думи, получихме τ_{break} само от реологичните данни, като използвахме модела на Turner & Cates, 1991. За концентрирани разтвори на ПАВ, τ_{break} е трудно да се измери пряко чрез „T-jump“ експерименти. Моделът на Cates предсказва, че характерното време τ_{break} е обратно пропорционално на средната дължина на мицелата, \bar{L} . Обикновено $\bar{L} \propto (c_{\text{tot}})^{1/2}$; Israelachvili, 2011 и Anachkov et al., 2014. Следователно се очаква τ_{break} да намалява с увеличаване на пълната концентрация на ПАВ, което е в съгласие с тенденцията на данните в Таблица 1.



Фигура 4.6. Реологични данни в осцилаторен режим при $c_{tot}=100$ и 400 mM (CAPB+SLES), при една и съща концентрация, 18 mM на октанова киселина (HC8). (а) Еластичният и вискозният модул, G' и G'' , като функция от ъгловата честота, ω ; непрекъснатите линии се изчертават в съответствие с модела на Максвел. (б,в) Коул-Коул диаграми на G''/G_{osc} , като функция на G'/G_{osc} , където $G_{osc} = G_0/2$; полуокръжността съответства на идеалното максуелово поведение, където

непрекъснатите линии са числени данни за съответното $\bar{\zeta}$ от Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992.

4.3. Крио-ТЕМ микроскопия

Криогенната трансмисионна електронна микроскопия, използвахме за да получим специфична информация за структурните промени, които настъпват в изследваните от нас мицеларни разтвори с увеличаване на концентрацията на НС8 при $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$. При по-високи концентрации на ПАВ, c_{tot} , крио-ТЕМ методът е трудно приложим, основно поради две причини: (1) Трудно е да се приготви тънка проба (под 250 nm). (2) Снимките съдържат голям брой припокриващи се нишковидни мицели. Бяха направени крио-ТЕМ снимки в пика на вискозитета, при 18 mM НС18, както и от двете страни на пика, при 15 и 20 mM НС8; вж. Фигура 4.1б.

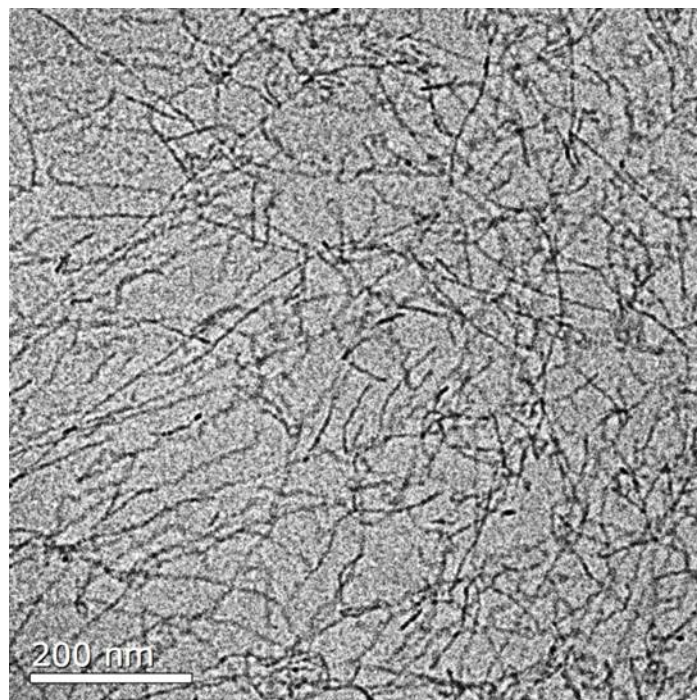
На Фигура 4.7 са показани типични крио-ТЕМ снимки, направени при концентрация 15 mM НС8, което е отляво на пика във вискозитета (виж Фигура 4.1б). Вискозитетът при нулева скорост на деформация за тази проба е $\eta_0 = 496 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

При тези условия, в цялата проба се наблюдават дълги нишковидни мицели. Мицелите са доста полидисперсни по дължина, което е типично за цилиндрични (нишковидни) агрегати. Вискозитетът на пробата е около 500 пъти по-голям от този на водата. Вероятната причина за това е, че нишковидните мицели са дълги стотици нанометри и имат голямо отношение дължина/дебелина. Такива издължени мицели могат лесно да се припокриват и преплитат, и да засилят реологичния отклик на системата.

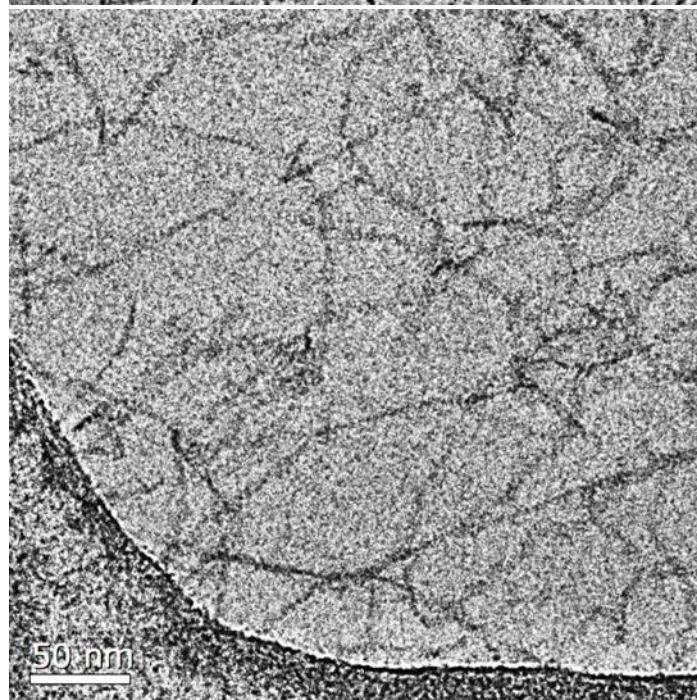
Фигура 4.8 показва снимки направени в пика на вискозитета, при 18 mM НС8, където вискозитетът на пробата е $\eta_0 \approx 41,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Фигура 4.8а представя голяма площ, покрита с гигантски преплетени нишковидни мицели. Фигурите 4.8а и 4.8б показват, че мицелите имат микронни дължини, така че отношението дължина/дебелина надхвърля 200. Именно този факт е една от основните причини за големия вискозитет на разтвора и за неговата структура наподобяваща гел, тъй като нишковидните мицели започват да се преплитат една с друга и да образуват мицеларна мрежа. Важно е да се отбележи обаче, че мицеларната мрежа *не е свързана*: на Фигура 4.8б не се наблюдават тройни и четворни разклонения, нито цикли. Всички видове пресичащи се точки, представляват разположени една върху друга мицели, които лежат

в различни равнини проектиращи се една върху друга на снимката. Това означава, че острият пик във вискозитета (Фигура 4.1б) се дължи на образуването на гигантски преплетени нишковидни мицели.

(а)



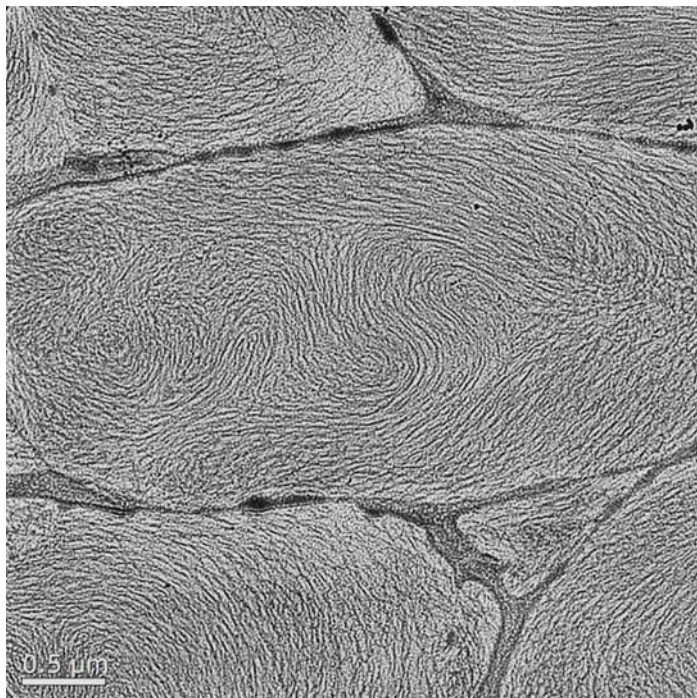
(б)



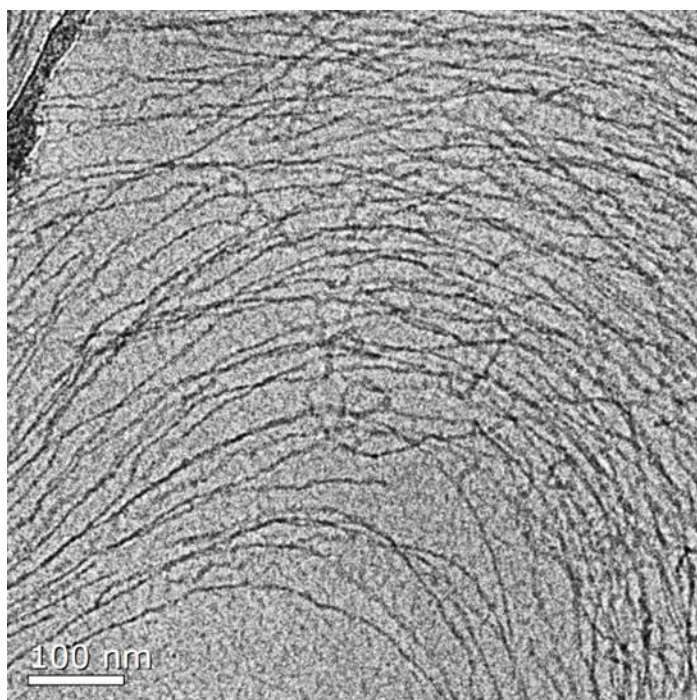
Фигура 4.7. Крио-ТЕМ снимки на пробата с концентрация 15 mM HC8 (от ляво на пика на вискозитета), 70 mM CAPB + 30 mM SLES; $\eta_0 = 0.496 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. (а) Дълги полидисперсни нишковидни мицели, образувачи плътен слой от припокриващи се структури;

маркерът е 200 nm. (б) Нишковидните мицели са стотици нанометри дълги и са с дебелина около 5-6 nm; маркерът е 50 nm.

(a)

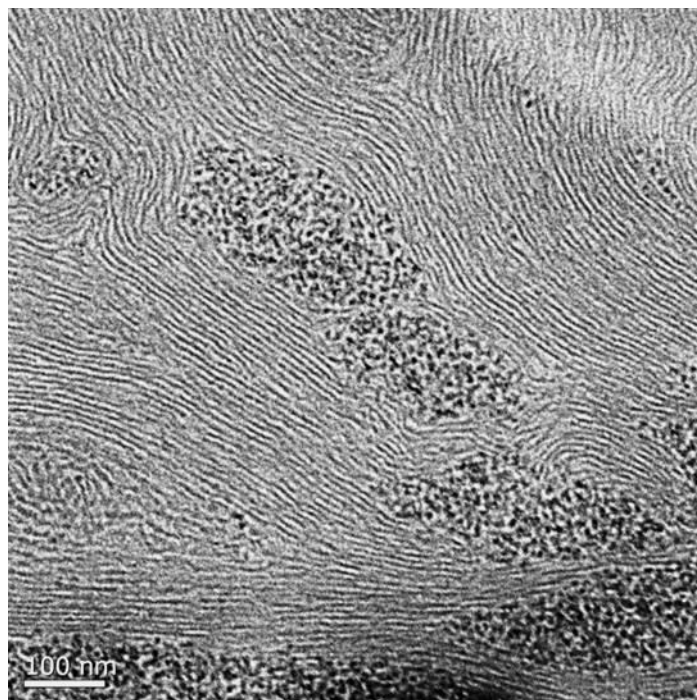


(б)

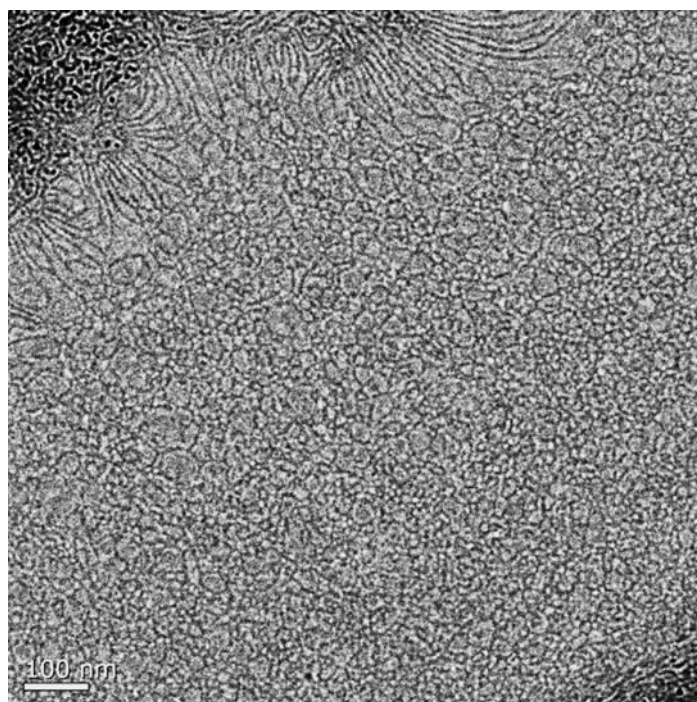


Фигура 4.8. Крио-ТЕМ снимки на пробата с концентрация 18 mM HC8 (в пика на вискозитета); 70 mM CAPB + 30 mM SLES; $\eta_0 = 41.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. (a) В цялата проба се наблюдават гигантски преплетени нишковидни мицели, които имат микрометри дължини; маркерът е 500 nm. (б) Нишковидните мицели са преплетени, но не се наблюдават разклонения и цикли; маркерът е 100 nm.

(a)



(б)



Фигура 4.9. Крио-ТЕМ снимки на пробата с концентрация 20 mM HC8 (от дясно на пика на вискозитета); 70 mM CAPB + 30 mM SLES; $\eta_0 = 2.06 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Маркерът е 100 nm. (a) Дълги нишковидни мицели, групирани в снопчета; площите с черни точки представляват напречни сечения на такива снопчета. (б) Нишковидните мицели съществуват съвместно с многосвързани (разклонени) мицели и малки пръстени.

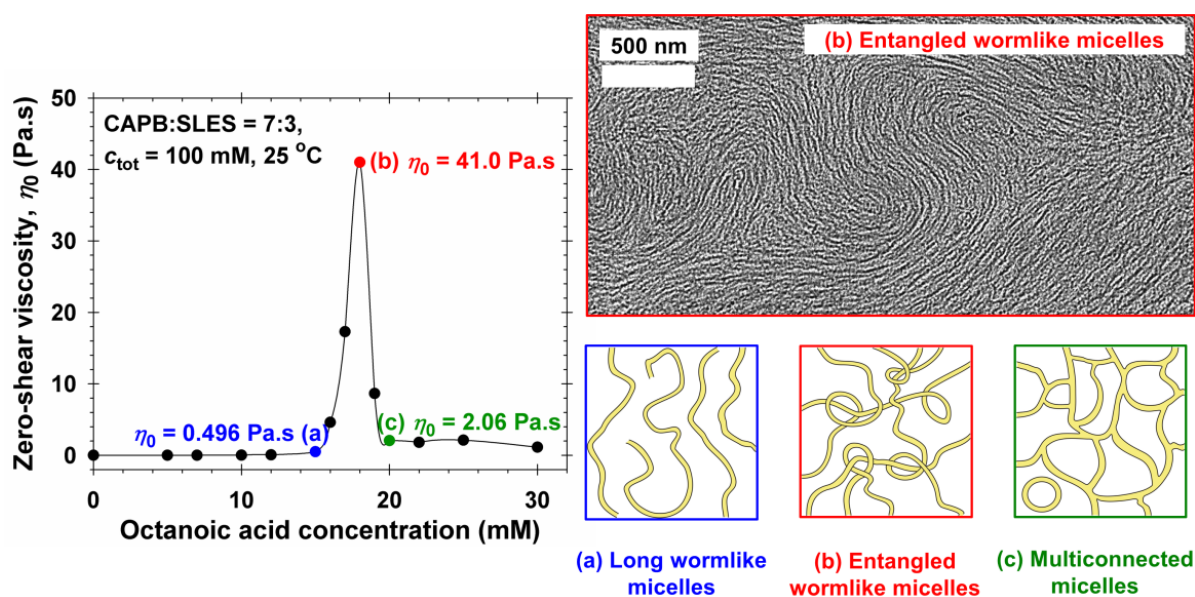
На Фигура 4.9 са показани крио-ТЕМ снимки, направени при 20 mM HC8, което е от дясно на пика на вискозитета, където вискозитета на пробата е $\eta_0 = 2060 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Вижда се, че (1) нишковидните мицели са организирани в снопове (Фигура 4.9а); и (2) отделните нишковидни мицели съществуват съвместно с многосвързани мицели и малки пръстени (цикли); Фигура 4.9б. Такива структури, също като разклонените мицели, е известно че притежават допълнителни механизми на релаксация, а именно, бързо прехлъзване на пресечната точка по протежение на мицелата и „призрачно преминаване“ при четворни разклонения, Lequeux, 1992; Khatory et al., 1993; Appell et al., 1992; Druye & Cates, 1992. Тези молекулярни механизми могат да обяснят спада във вискозитета, който наблюдаваме отдясно на пика (Фигура 4.1б), както и реологичните данни в Таблица 2. Трябва да се отбележи, че разклоняването в смесени мицеларни системи е доста често срещано и може да се дължи на локални нехомогенности в състава на мицелата, Danino, 2012.

4.4. Заключение бележки към Глава 4

В тази глава от дисертацията, ние изследвахме синергистичния растеж на гигантски, нишковидни мицели в трикомпонентни смесени разтвори, които съдържат анионно ПАВ (SLES), цвтерийонно ПАВ (CAPB), и нейонна добавка (HC8).

Ефектът от добавянето на мастна киселина (HC8) върху реологията и фазовото поведение на разтвора, бяха изучени при фиксирано молно отношение 7:3 CAPB/SLES. Подобно и на други формулировки образуващи нишковидни мицели (Rehage & Hoffmann, 1988; Rehage & Hoffmann, 1991; Clausen et al., 1992; Candau & Oda, 2001; Candau et al., 1993; Ali & Makhoulfi, 1997; Hartmann & Cressely, 1998; Aswal et al., 1998; Cappelaere & Cressely, 2000; Croce et al., 2003; Angelescu et al., 2003; Hoffmann et al., 1992; Acharya et al., 2003; Afifi et al., 2011; Parker & Fieber, 2013; Kamada et al., 2014; Mitrinova et al.; 2013; Anachkov et al., 2014; Georgieva et al., 2016; Mitrinova et al.; 2018; Koehler et al., 2000; Raghavan et al., 2002; Ziserman et al., 2009; Kern et al., 1994; Acharya et al., 2004; Acharya et al., 2004; Naito et al., 2004; Colafemmina et al., 2010), вискозитетът на смесите η_0 следваше не-монотонна тенденция. В нашия случай, наблюдавахме остър и висок пик във вискозитета с височина $\eta_0 \approx 41\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ при 18 mM HC8 (Фигура 4.10), който е с 4 порядъка по-голям от вискозитета на базовата система без HC8.

Използвайки оптическа микроскопия в преминала, поляризирана светлина, ние не установихме двойно лъчепречупване, което директно доказва, че всички изследвани от нас трикомпонентни разтвори до концентрация 25 mM HC8 са изотропни мицеларни фази, а не течно-кристални структури. За разлика от подобна система, изследвана от Colafemmina et al., 2010, където е наблюдаван преход от изотропна мицеларна фаза към течно-кристална структура, в нашето изследване може да изключим такъв тип преход, като възможно обяснение за пика във вискозитета.



Фигура 4.10. Илюстрация на връзката между структура и реология при изследваните разтвори на ПАВ: Зависимост на вискозитета при нулева скорост на деформация, η_0 , от концентрацията на октанова киселина (HC8) добавена към базов разтвор съдържащ 70 mM CAPB и 30 mM SLES.

Стационарните и осцилаторните реологични експерименти, показват че изследваните от нас трикомпонентни мицеларни разтвори са вискоеластични и се подчиняват на вискоеластичния максуелов модел в широк интервал от скорости на деформация. При високи скорости на деформация, напрежението при прехлъзване излиза на плато (*shear-banding*) и $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$, което е типично за разтвори с преплетени, нишковидни мицели, Spenley et al., 1993; Mitrinova et al., 2013, Raghavan et al., 2002. От друга страна обаче, *shear-banding* реологичен отклик и максуелово поведение, са наблюдавани и при разтвори, съдържащи дисковидни мицели, Colafemmina et al., 2010. Поради това, за да може да получим детайлна структурна информация за нашите проби

и да определим какви микроструктури водят до наблюдаваното немонотонно реологично поведение, ние използвахме крио-ТЕМ.

Крио-ТЕМ снимките показаха на какво се дължи сложното реологично поведение на разтворите, а именно, образуване на (а) нишковидни мицели от ляво на пика във вискозитета; (b) гигантски преплетени нишковидни мицели в пика на вискозитета и нишковидни мицели и (c) многосвързани мицели от дясно на пика (Фигура 4.10). В смесени мицеларни разтвори могат да се образуват многосвързани мицели, което се свързва с локални нехомогенности в мицеларния състав. Такива многосвързани мицеларни мрежи осигуряват механизми на релаксация, които са аналогични на типичните за разклонени мицели (Lequeux, 1992; Khatory et al., 1993; Appell et al., 1992; Drye & Cates, 1992), чието образуване обикновено се свързва с намаляване на вискозитета от дясно на пика (Фигура 4.1б).

Има голям брой статии върху реология на разтвори с нишковидни мицели, но статиите, в които мицеларната структура обуславяща реологичното поведение е пряко доказана с крио-електронна микроскопия (както в нашата студия) могат да се преброят на пръстите на едната ръка. Резултатите от нашето изследване допринасят за по-доброто разбиране на връзката структура–реология в смесени мицеларни разтвори, съдържащи гигантски мицели. Доказано е, че малки промени в мицеларния състав и заряда на добавката (НС8 вместо NaС8) могат да предизвикат бърз растеж на нишковидни мицели и да доведат до съществена промяна, както в микроструктурата, така и в реологията на разтвора. Този ефект може да се използва за контрол на физикохимичните и реологични свойства на формулировки намиращи приложение в препарати за лична хигиена и за почистване на дома, включително и за понижаване съдържанието на ПАВ при запазване на вискозитета, с цел намаляване замърсяването на околната среда с детергенти.

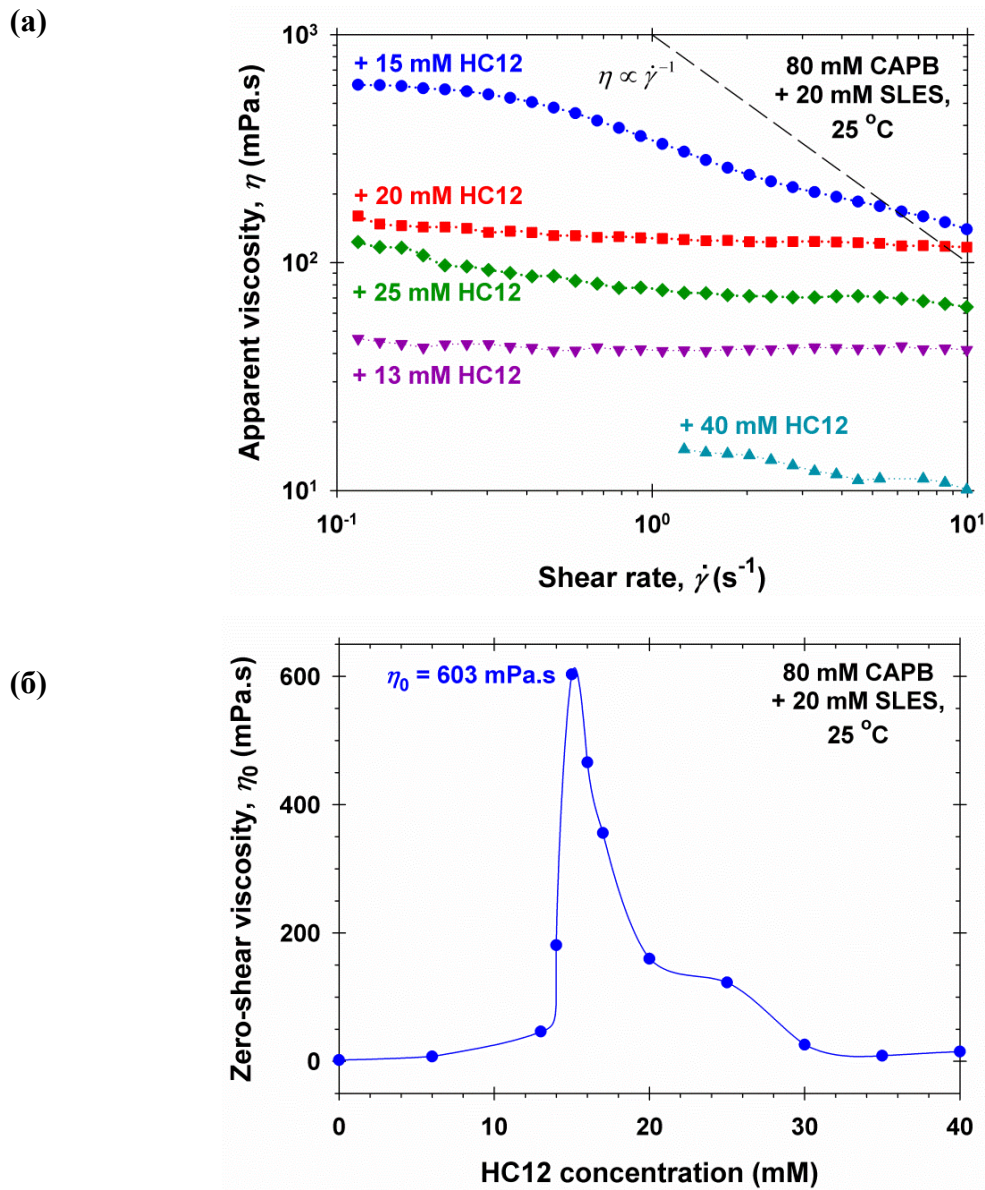
Глава 5. Ефект от додеканова киселина върху мицелообразуването в смесени разтвори на SLES и CAPB

5.1. Реология в режим на стационарна деформация

В тази глава на дисертацията базовата система е двукомпонентен разтвор на ПАВ, който съдържа CAPB и SLES в молно отношение 4:1. При пълна концентрация на ПАВ (CAPB + SLES) $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$, рН на разтвора е 5.7, а вискозитетът на двукомпонентната базова система е малко над $1.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, т.е. около 2 пъти по-висок от този на водата. Този по-висок вискозитет може да се обясни с образуването на продълговати (цилиндрични) мицели във въпросния смесен разтвор; вж. Georgieva et al., 2016 и Christov et al., 2004. В настоящата Глава 5 ще изследваме ефекта от добавянето на трети компонент, а именно *додеканова киселина* (HC12). В протонирана (нейонна) форма HC12 може да намали електростатично отблъскване между главите на ПАВ в смесените мицели и по този начин да благоприятства израстването на още по-големи нишковидни мицели (Mitrinova et al., 2013; Anachkov et al., 2014; Georgieva et al., 2016; Mitrinova et al., 2018; Colafemmina et al., 2010).

На Фигура 5.1 са показани резултати за реологичните свойства на трикомпонентните разтвори при стационарна деформация. Тези експерименти бяха проведени при фиксирана пълна концентрация на ПАВ, $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$ (80 mM CAPB + 20 mM SLES), докато концентрацията на додекановата киселина, HC12, варирахме в интервал от 0 до 40 mM. Фигура 5.1а показва зависимостта на привидния вискозитет, η , от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$, за различни фиксирани концентрации на HC12. Както се вижда от фигурата, почти всички разтвори се държат, като квази-нютоннови флуиди: вискозитетът остава почти постоянен в целия интервал от скорости на деформация, от 0.1 до 10 s^{-1} . Само при най-вискозният разтвор ($\eta_0 = 603 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ с добавка от 15 mM HC12) наблюдаваме намаляване на вискозитета с нарастване на $\dot{\gamma}$ (shear thinning), което е индикация за присъствието на нишковидни мицели. Тези удължени мицели се ориентират по токовите линии при достатъчно високи скорости на деформация и в резултат на това вискозитетът намалява. Важно е да отбележим, че дори и при най-вискозният разтвор (с 15 mM HC12), нишковидните мицели не изглеждат да са *преплетени*, понеже напрежението при прехлъзване не излиза на плато и вискозитетът

не е пропорционален на $\dot{\gamma}^{-1}$; за сравнение вж. Фигура 4.3а в Глава 4 и Georgieva et al., 2016.



Фигура 5.1. Ефект на додекановата киселина (HC12) върху вискозитета на разтвора, при фиксирана пълна концентрация на ПАВ $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$ (80 mM CAPB и 20 mM SLES) – данни от стационарен режим. (а) Зависимост на привидния вискозитет η от скоростта на деформация $\dot{\gamma}$. (б) Зависимост на вискозитета при нулева деформация, η_0 , от концентрацията на HC12.

Фигура 5.1б показва немонотонна зависимост на вискозитета при нулева деформация, η_0 , от концентрацията на HC12. Първоначално, с увеличението на концентрацията на HC12 вискозитетът η_0 нараства и минава през максимум при 15 mM HC12, където $\eta_0 = 603 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Максималният вискозитет е с два порядъка по-висок от

вискозитета на двукомпонентния мицеларен разтвор (CAPB+SLES) без додеканова киселина (1.7 mPa·s). Подобен остър пик във вискозитета (дължащ се на значително нарастване на дължината на мицелите), беше докладван и в Глава 4 от дисертацията, за същите ПАВ, CAPB и SLES, в присъствие на октанова киселина (HC8), Georgieva et al., 2016, както и в статията на Anachkov et al., 2014, в присъствие на додеканова киселина (HC12) .

Както е показано от Colafemmina et al., 2010, вискозните смеси, които съдържат додеканова киселина, могат да образуват или изотропни мицеларни разтвори или течно-кристални мезофази. В нашето изследване, използвайки оптична микроскопия в поляризирана светлина, не установихме двойно лъчепречупване, което означава че изследваните разтвори (за които данни са показани на Фигура 5.1б) са изотропни (мицеларни) до 30 mM HC12. Измереното рН на тези разтвори (Фигура Б.1а в Приложение Б) намалява от 5.7 (без HC12) до около 5.4. Над 30 mM HC12, разтворите ставаха мътни от излишъка на мастната киселина, която не може да се солубилизира в смесените мицели, а преципитира под формата на кристали; виж Фигура Б.1 в Приложение Б и статията на Tzocheva et al., 2012. Мътните разтвори имат почти едно и също рН, тъй като концентрацията на HC12 в обема е фиксирана на 0.013 mM, което е разтворимостта на додекановата киселина във вода при 25 °C (Tzocheva et al., 2012).

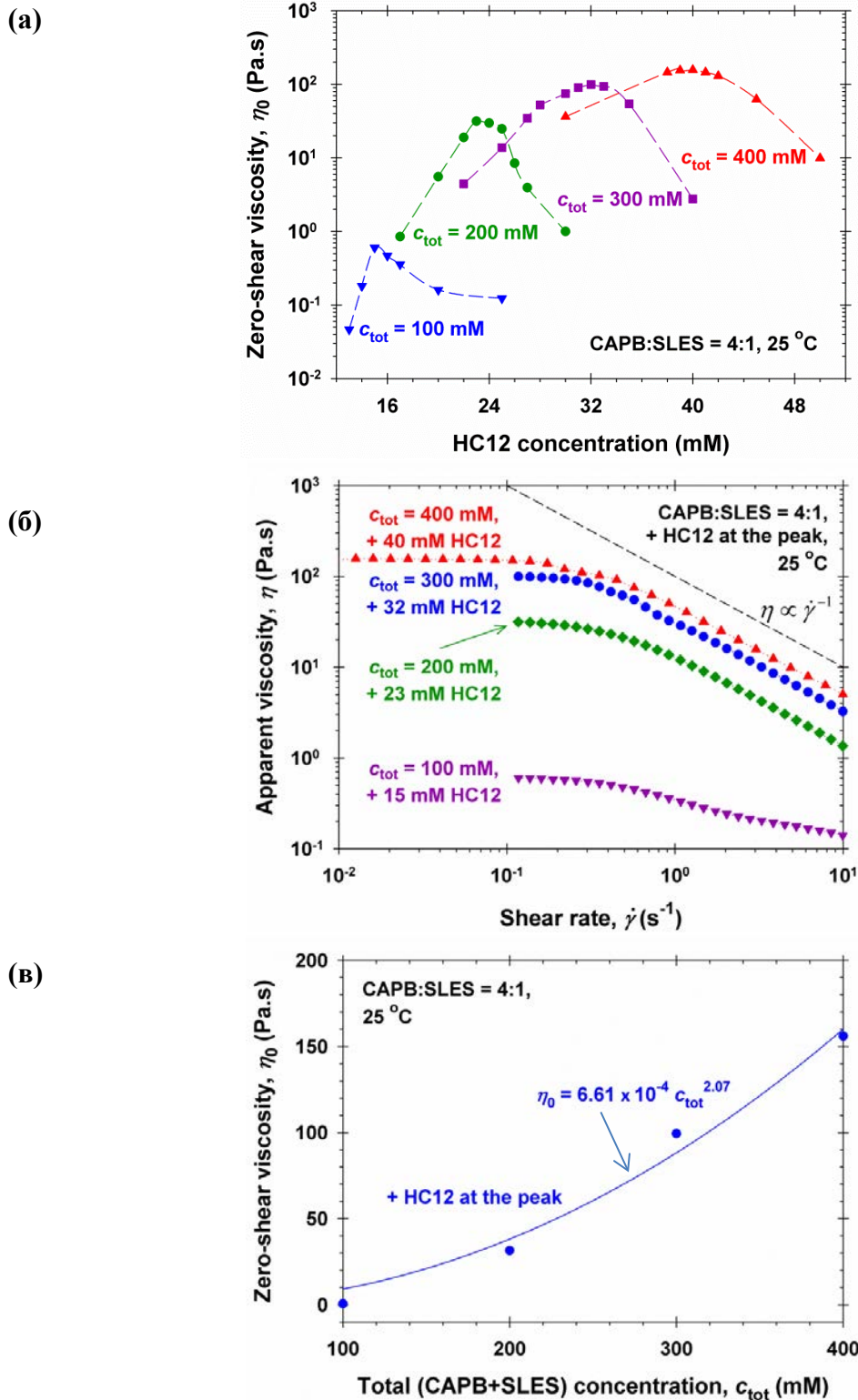
За да интерпретираме коректно нарастването на мицелите, изследвахме как йонизационното състояние на HC12, влияе върху вискозитета на разтвора. Първо, както е показано на Фигура Б.1б (Приложение Б), виждаме че степента на йонизация в смесените мицели е по-малка от 1.0 %, което означава че в мицелите се включват преимуществено молекули на нейонизираната мастна киселина (> 99 %), отколкото анионният карбоксилат (< 1 %). На второ място, за да сравним пряко ефектите от HC12 и от натриев лаурат (NaC12) върху вискозитета на разтвора, ние приготвихме разтворите от Фигура 5.2, като използвахме NaC12 вместо HC12. Резултатите са представени на Фигура Б2 (Приложение Б). Те недвусмислено показват, че NaC12 не индуцира мицеларен растеж, а вместо това благоприятства формирането на по-къси пръчковидни или дори сферични мицели. Това може да се обясни с допълнителния (до този на SLES) отрицателен заряд, който йонизираният NaC12 внася на повърхността на мицелите и благоприятства образуването на по-малки мицеларни агрегати с по-голяма

повърхностна кривина. Както вече стана дума, нейонизираната киселина HC12 предизвиква точно обратния ефект, т.е. намаляване на заряда и растеж на мицелите.

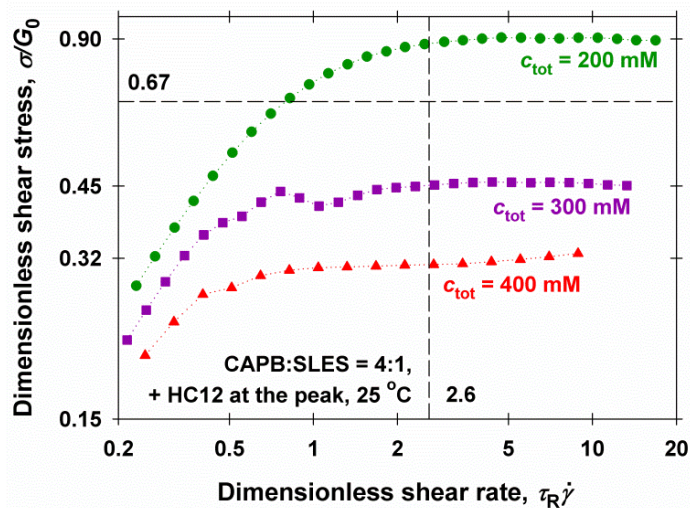
Докато на Фигура 5.1б показахме данни само за $c_{\text{tot}} = 100$ mM, на Фигура 5.2а са сравнени данни за η_0 при различни пълни концентрации на ПАВ (CAPB + SLES), $c_{\text{tot}} = 100, 200, 300$ и 400 mM. Както се вижда от Фигура 5.2а, два пъти увеличение на c_{tot} води до драстично (50 пъти) нарастване на η_0 в пика: от 0.6 Pa·s при $c_{\text{tot}} = 100$ mM до 32 Pa·s при $c_{\text{tot}} = 200$ mM. Трябва да отбележим още, че положението на пика се измества надясно както следва: 15 mM HC12 при $c_{\text{tot}} = 100$ mM; 23 mM HC12 при $c_{\text{tot}} = 200$ mM; 32 mM HC12 при $c_{\text{tot}} = 300$ mM; и 40 mM HC12 при $c_{\text{tot}} = 400$ mM. С други думи, зависимостта на положението на пика от c_{tot} е линейна с ненулев отрез. Следващите графики (Фигури 5.2б и 5.2в) показват данни отнасящи се до пика във вискозитета при съответното c_{tot} .

Фигури 5.2б и 5.2в данни за зависимостите $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta_0(c_{\text{tot}})$ при концентрации на HC12 отговарящи на пика във вискозитета. На Фигура 5.2б се вижда, че реологичните криви за $c_{\text{tot}} \geq 200$ mM имат две различни области (1) при ниски скорости на деформация, $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_N$, имаме почти постоянен вискозитет, $\eta \approx \eta_0$, докато (2) при високи скорости на деформация, $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_N$, имаме $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$. В последния случай, напрежението при прехлъзване σ излиза на плато (Фигура 5.3) – този ефект е известен като shear-banding. Такова поведение обикновено се свързва с наличието на преплетени нишковидни мицели в разтвора: Mitrinova et al., 2013; Georgieva et al., 2016; Raghavan et al., 2002.

На Фигура 5.2в вискозитетът при нулева скорост на деформация, η_0 , е нанесен като функция на пълната концентрация на ПАВ, c_{tot} , при концентрации на HC12 отговарящи на позицията на пика във вискозитета. η_0 нараства с увеличаването на c_{tot} , например, $\eta_0 = 0.6$ Pa·s при $c_{\text{tot}} = 100$ mM докато $\eta_0 = 160$ Pa·s при $c_{\text{tot}} = 400$ mM. Данните на Фигура 5.2в се подчиняват на степенна зависимост, $\eta_0 \propto c_{\text{tot}}^{2.1}$. Степенният показател 2.1 е по-близък до стойностите 1-2, измерени за многосвързани мицели, Khatory et al., 1993, отколкото до стойностите 3.5–3.7 получени за еднокомпонентни нишковидни мицели, Cates & Candau, 1990; Kern et al., 1992.



Фигура 5.2. Ефект от концентрацията на HC12 и от пълната концентрация на ПАВ (CAPB + SLES), c_{tot} , върху вискозитета при фиксирано отношение CAPB/SLES = 4:1. (а) Зависимост на вискозитета при нулева деформация, η_0 , от концентрацията на HC12. (б) Зависимост на вискозитета, η , от скоростта на деформация, $\dot{\gamma}$, при концентрация на HC12, съответстваща на пиковете на Фигура 5.2а. (в) Зависимост на височината на тези пиковете от пълната концентрация на ПАВ, c_{tot} ; непрекъснатата линия е най-добрата апроксимация на данните със степенна зависимост.



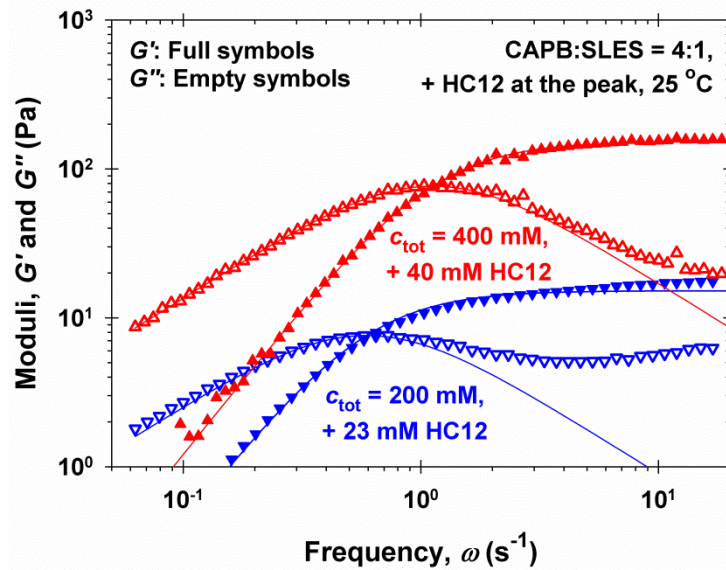
Фигура 5.3. Реологични данни за трикомпонентните мицеларни разтвори при които концентрацията на додеканова киселина, HC12, отговаря на тази в пика във вискозитета при съответните пълни концентрации на ПАВ (CAPB+SLES), c_{tot} . Безразмерното тангенциално напрежение σ / G_0 е нанесено като функция от безразмерната скорост на деформация $\tau_R \dot{\gamma}$. G_0 и τ_R са определени от осцилаторните експерименти; за подробности виж Раздел 5.2.

5.2. Реология в осцилаторен режим

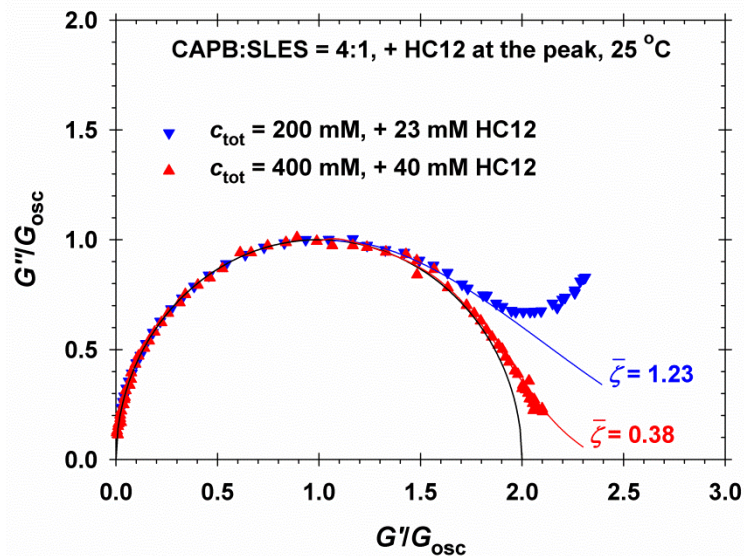
Тук ще разгледаме данни за реологичните свойства на трикомпонентни разтвори получени в осцилаторен режим. Както на Фиг. 5.2б,в и 5.3, във всички експерименти молното отношение CAPB/SLES е 4:1, а концентрацията на HC12, съответства на пика във вискозитета за дадената пълна концентрация на ПАВ, c_{tot} . За $c_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$ получените експериментални точки се оказаха много разхвърляни, поради по-ниската чувствителност на нашия реометър при ниски вискозитети в осцилаторен режим; тези резултати не са представени понеже ги сметохме за ненадеждни.

На Фигура 5.4а (за $c_{\text{tot}} = 200$ и 400 mM) и Фигура 5.5а (за $c_{\text{tot}} = 300 \text{ mM}$), са представени зависимостите на еластичния и вискозния модули, G' и G'' , от ъгловата честота, ω , при фиксирана амплитуда на деформация 2%, за която реологичният отклик на пробите е линеен (отсъстват висши Фурие-моди). Както може да се види от тези фигури, изследваните от нас мицеларни разтвори са вискоеластични. При ниски честоти тяхното поведение е по-близко до това на вискозна течност ($G'' > G'$), докато при по-високи честоти – до еластично твърдо тяло ($G' > G''$). От всяка графика се определя честотата на пресичане, ω_c , съответстваща на $G' = G''$. От стойността на ω_c определяме времето на релаксация: $\tau_R = 1/\omega_c$; виж Глава 3.

(a)



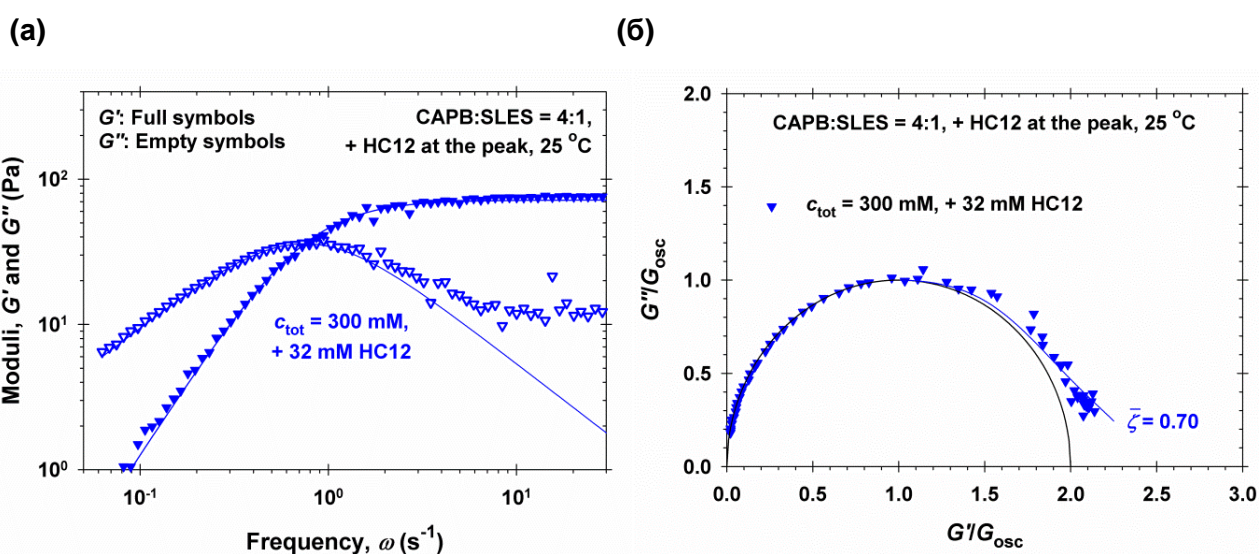
(б)



Фигура 5.4. Реологични данни в осцилаторен режим при $c_{\text{tot}} = 200$ и 400 mM (CAPB + SLES); концентрацията на HC12 отговаря на пика във вискозитета. (а) Еластичният и вискозният модули, G' и G'' , като функции от ъгловата честота ω ; непрекъснатите линии са прекарани в съответствие с модела на Максвел. (б) Коул-Коул плотове на G''/G_{osc} , като функции на G'/G_{osc} , където $G_{\text{osc}} = G_0/2$; полуокръжността съответства на идеално максуелово поведение; апроксимацията на експерименталните точки при $G'/G_{\text{osc}} > 1$ е извършена с числените данни на Turner & Cates, 1991, и Kern et al., 1992, с които са прекарани съответните непрекъснати линии.

Времето на релаксация, τ_R , както и модулет на еластичност в платото, G_0 , могат да бъдат определени по-надеждно (използвайки повече експериментални данни, а не само точката на пресичане), като едновременно напасваме данните за $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ вляво от точката на пресичане с модела на Максвел – вж. уравнение (3.14) в Глава 3. По този начин, модулет на еластичност в платото, G_0 , и времето за релаксация, τ_R , бяха

получени като параметри съответстващи на най-добрата апроксимация с модела на Максвел – вж. непрекъснатите линии на Фигури 5.4а и 5.5а. Във втора и трета колона на Таблица 3 са дадени получените стойности за G_0 и τ_R . От резултатите се вижда че G_0 нараства монотонно от 15 до 150 Pa като функция на c_{tot} . Тези данни за $G_0(c_{tot})$ се подчиняват на степенна зависимост със степенен показател 2.9 ± 0.3 . Последната стойност, макар и малко по-висока, е в добро съгласие със стойността 2.3 ± 0.2 предсказана в статиите на Cates & Candau, 1990; Kern et al., 1992., както и със стойността 2.25 получена от Oda et al., 1998. За разлика от G_0 , релаксационното време τ_R намалява монотонно от 1.7 s до 0.89 s с нарастването на c_{tot} (Таблица 3); зависимостта също е следващо степенна, с показател -0.8 ± 0.2 .



Фигура 5.5. Реологични данни в осцилаторен режим за трикомпонентни разтвори при $c_{tot} = 300$ mM (CAPB+SLES), за които концентрацията на HC12 съответства на пика във вискозитета (а) Еластичният и вискозният модул, G' and G'' , са нанесени като функции от ъгловата честота, ω ; непрекъснатите линии са прекарани в съответствие с модела на Максвел. (б) Коул-Коул плот на G''/G_{osc} като функция на G'/G_{osc} , където $G_{osc} = G_0/2$. Полуокръжността съответства на идеално максвелово поведение; апроксимацията на експерименталните точки при $G'/G_{osc} > 1$ е извършена с числените данни на Turner & Cates, 1991, и Kern et al., 1992, с които са прекарани съответните непрекъснати линии.

От стойностите на G_0 в Таблица 3 като използваме уравнение (3.16) от Глава 3 можем да изчислим корелационната дължина ζ , която дава оценка за средния размер на една клетка в мицеларната мрежа. Както може да се види от четвъртата колона в Таблица 3, ζ намалява около 2 пъти, от 65 на 30 nm, когато c_{tot} нараства, т.е. характерното разстояние между нишковидните мицели намалява с увеличение на обемната част на

мицелите. Заместването на G_0 и τ_R в уравнение (3.16) дава оценка за стойността на вискозитета при нулева честота, $\eta_{\omega=0}$. За да могат да се сравнят, стойностите на $\eta_{\omega=0}$ и η_0 , които са определени, съответно, от данните в осцилаторен и стационарен режим, тези стойности са дадени в петата и шестата колона на Таблица 3. (Напомняме, че η_0 е стойността на η в платото при ниски $\dot{\gamma}$, получена в стационарните експерименти, докато $\eta_{\omega=0}$, се получава по независим начин от осцилаторните експерименти.) Както се вижда в таблицата, $\eta_{\omega=0}$ и η_0 съвпадат в рамките на 20 %, което в литературата е известно като правило на Кокс-Мерц (Cox-Merz); вж. Larson, 1999; Cox, 1958.

Таблица 3. Реологични свойства на изследваните от нас мицеларни разтвори; c_{tot} е пълната концентрация на ПАВ (CAPB + SLES); концентрацията на додеканова киселина (HC12) съответства на пика във вискозитета.

c_{tot} (mM)	G_0 (Pa)	τ_R (s)	ξ (nm)	$\eta_{\omega=0}$ (Pa·s)	η_0 (Pa·s)	$\bar{\zeta}$	ζ	τ_{break} (s)	τ_{rep} (s)
200	15	1.7	65	26	32	1.23	0.30	2.1	6.9
300	72	1.3	39	96	99	0.70	0.10	0.94	9.4
400	150	0.89	30	140	160	0.38	0.03	0.34	11

Механизмите на релаксация на мицелите при късане и криволинейна дифузия се характеризират с параметъра $\bar{\zeta}$ въведен от Turner and Cates. Параметърът $\bar{\zeta}$ е свързан със ζ както и с характерните времена за късане на мицелите, τ_{break} , и за криволинейна дифузия, τ_{rep} ; вж. Глава 3. Процедурата за определяне на $\bar{\zeta}$ следната:

(1) Експерименталните данни от осцилаторния режим се нанасят в безразмерен мащаб G''/G_{osc} като функция на G'/G_{osc} , т.е. по осите на Коул-Коул плота е извършено обезразмеряване с G_{osc} . При чисто максуелово поведение (уравнение 3.17 в Глава 3), Коул-Коул плотът представлява полуокръжност с радиус $G_{\text{osc}} = G_0/2$. Отклоненията от полуокръжност се наблюдават при $G'/G_{\text{osc}} > 1$ (при по-високите честоти) и се характеризират количествено с параметъра $\bar{\zeta}$.

(2) За определяне на $\bar{\zeta}$, експерименталните данни бяха сравнявани с теоретичните криви прекарани за стойности $\bar{\zeta} = 0.13, 0.38, 0.70, 1.23, 2.38, 4.61$ и 10.2 , за които има числени данни получени от Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992.

(3) От това сравнение, определяхме стойността на $\bar{\zeta}$, за която теоретичната крива е в най-добро съгласие с експерименталните точки на Коул-Коул плота при $G'/G_{osc} > 1$. След това, намираме ζ от релацията $\zeta = (0.4473 \bar{\zeta})^2$, която бе получена чрез напасване на числови данни на Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992; тази релация е приложима при $\zeta \leq 1$. Накрая, изчисляваме характерните времена: $\tau_{break} = \bar{\zeta} \tau_R$ (виж уравнение 3.18 в Глава 3) и $\tau_{rep} = \tau_{break} / \zeta$; в сила е и релацията $\zeta = \tau_{break} / \tau_{rep}$ – вж. Глава 3.

На Фигура 5.4б (за $c_{tot} = 200$ и 400 mM) и Фигура 5.5б (за $c_{tot} = 300$ mM), са представени съответните Коул-Коул плотове, където точките са нашите реологични данни, а непрекъснатите линии са най-добрите апроксимации прекарани с модела на Максвел, както и с числените данни на Turner & Cates, 1991 и Kern et al., 1992. От сравнението на опитните данни с теоретичните криви са получени стойностите за $\bar{\zeta}$ и ζ , които са дадени в Таблица 3 (в седма и осма колона съответно). Знаейки $\bar{\zeta}$ и ζ , изчислихме характерните времена за обратимо късане τ_{break} и за криволинейна дифузия τ_{rep} на мицелите както е обяснено по-горе. (За концентрирани разтвори на ПАВ е трудно да се измери τ_{break} пряко, чрез T-jump експерименти.)

Моделът на Cates; Cates & Candau, 1990, предсказва, че τ_{break} е обратно пропорционално на средната дължина на мицелата \bar{L} , т.е. $\tau_{break} \propto \bar{L}^{-1}$, а τ_{rep} е пропорционално на третата степен на средната дължина на мицелата \bar{L} , т.е. $\tau_{rep} \propto \bar{L}^3$. За пръчковидни и нишковидни мицели, обикновено $\bar{L} \propto (c_{tot})^{1/2}$, Israelachvili, 2011 и Anachkov et al., 2014. Следователно, очаква се τ_{break} да намалява с нарастването на c_{tot} , докато τ_{rep} – да се увеличава с c_{tot} . Тези две качествени прогнози са в съответствие с тенденциите на нашите данни (последните две колони) в Таблица 3.

5.3. Крио-ТЕМ микроскопия

Криогенната трансмисионна електронна микроскопия (крио-ТЕМ) бе използвана за да получим пряка информация за структурните промени, които настъпват в изследваните от нас мицеларни разтвори с увеличаване на концентрацията на HS12 при $c_{tot} = 100$ mM. При по-високи концентрации, c_{tot} от 200 mM (~6.8 wt%), на ПАВ, c_{tot} ,

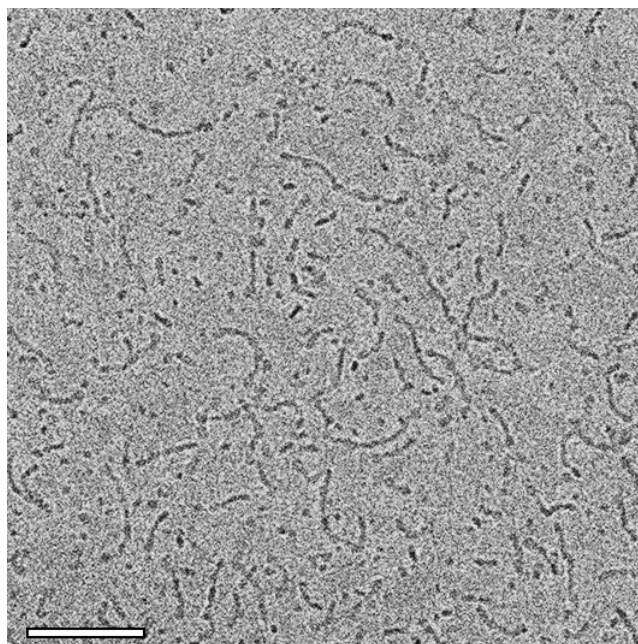
крио-ТЕМ микрографията е трудно приложима поради две причини: (1) трудно е да се приготви тънка проба (под 250 nm) и (2) снимките съдържат голям брой припокриващи се нишковидни мицели. Бяха направени крио-ТЕМ снимки от двете страни на пика във вискозитета (виж Фигура 5.1б), т.е. при 0 и 13 mM HC12- отляво на пика, както и при 20, 25 и 40 mM HC12 – вдясно на пика. (За съжаление, крио-ТЕМ снимките със застъклени проби отговарящи точно на пика във вискозитета се оказаха неуспешни.)

На Фигура 5.6а (при 0 mM HC12) и Фигура 5.6б (при 13 mM HC12) са показани типични крио-ТЕМ снимки, направени отляво на пика във вискозитета. На Фигура 5.6а ($\eta_0 = 1.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), се виждат сферични мицели с диаметър 6 nm, както и къси нишковидни мицели, с дължина до 200 nm. Това е в съгласие с предсказанията на теорията (Israelachvili, 2011 и Anachkov et al., 2014), както и с експерименталната работа на Christov et al., 2004. Трябва да се отбележи, че почти всички удължени мицели на Фигура 5.6а имат формата на цилиндрични мицели с удебелени краища, наподобяващи гирички (сферо-цилиндрична форма). Подобни структури са били наблюдавани с крио-ТЕМ също от Ziserman et al., 2009; Danino, 2012; Danino et al., 2001; Spenley et al., 1993; Mazer et al., 1980.

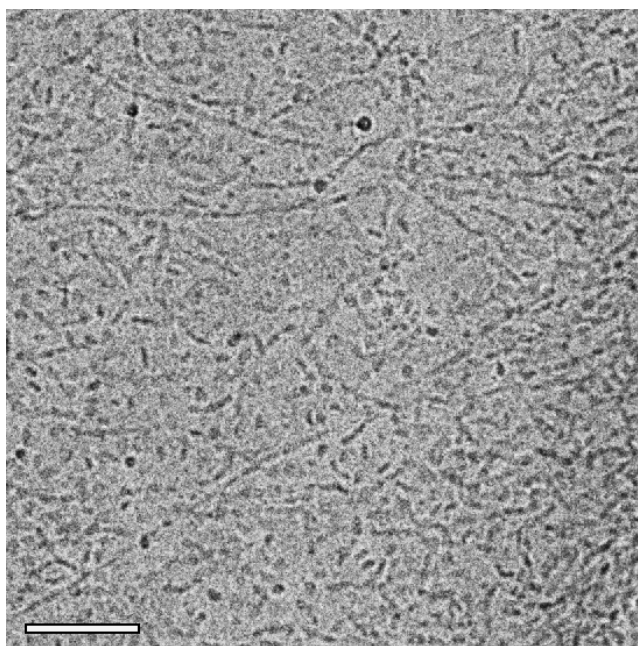
На Фигура 5.6б, ($\eta_0 = 46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) се вижда, че дължината на сферо-цилиндричните мицели нараства с добавянето на додеканова киселина (HC12). В присъствието на 13 mM HC12, агрегатите се трансформират от къси пръчки в дълги нишковидни мицели, достигайки до 0.5 μm дължина; виж Фигура 5.6б. Тези наблюдения доказват, че в близост до пика на вискозитета съотношението между дължината и дебелината на мицелите се увеличава рязко от по-малко от 35 до почти 85. В резултат от това, вискозитетът на мицеларния разтвор съществено нараства.

На Фигура 5.7а са показани снимки на структурите, които се наблюдават вдясно от пика във вискозитета, при 20 mM HC12 ($\eta_0 = 160 \text{ mPa}\cdot\text{s}$); виж Фигура 5.1б. На фигурата се виждат плоски лентовидни структури, както в работата на Danino et al., 2016. Образуването на ленти може да бъде предизвикано от сегрегацията на различните компоненти, по протежение на мицелата и/или от тенденцията към образуване на по-плоски агрегати породена от добавянето на HC12. Освен това, тези ленти изглежда представляват междинно състояние на прехода от нишки към дискове.

(a)

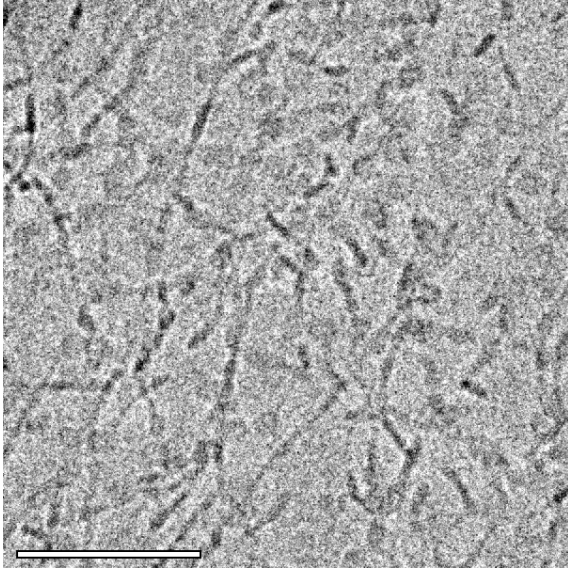


(б)

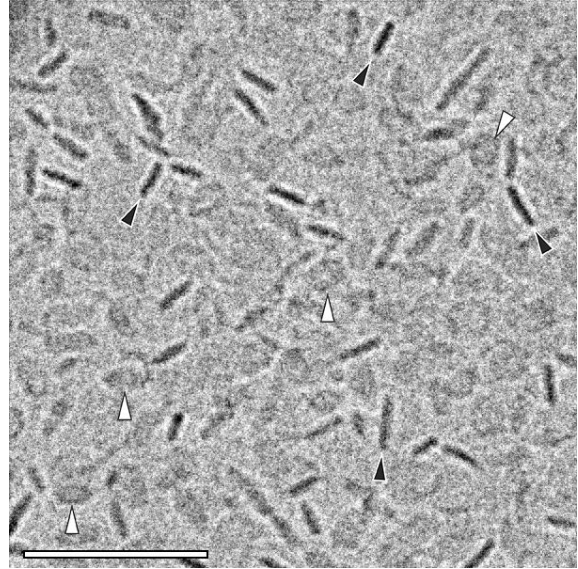


Фигура 5.6. Крио-ТЕМ снимки при концентрации вляво от пика във вискозитета; 80 mM CAPB + 20 mM SLES; маркер = 100 nm. (a) Без добавена HC12; $\eta_0 = 1.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$: пръчковидни и къси нишковидни мицели съществуват съвместно със сферични мицели. (б) 13 mM добавена HC12; $\eta_0 = 46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$: многобройни нишковидни мицели с дължина достигаща до $0.5 \mu\text{m}$ са в равновесие с по къси нишки.

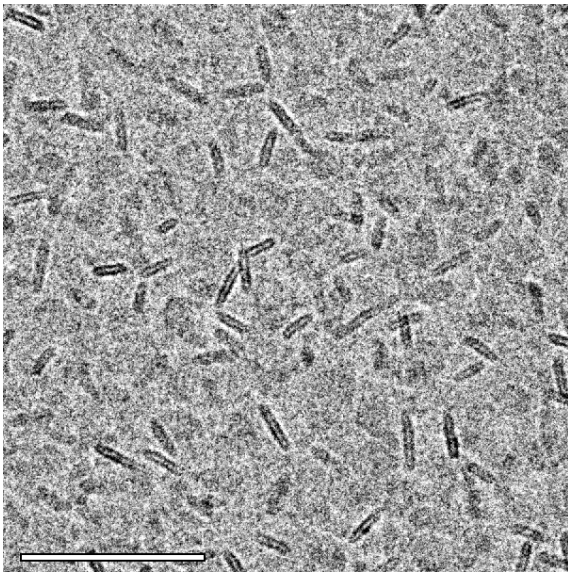
(a)



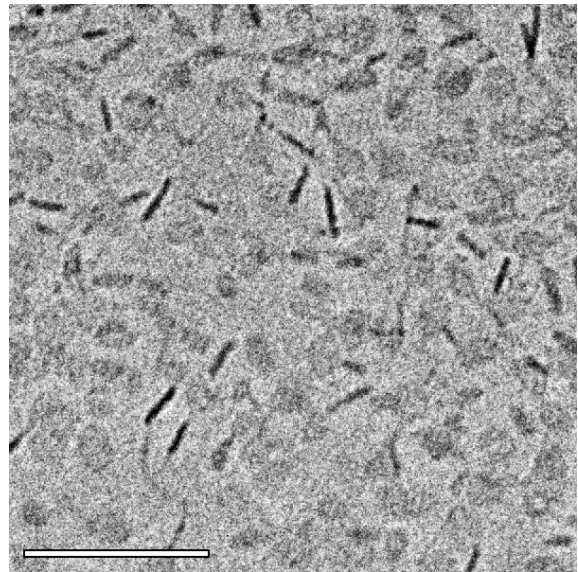
(б)



(в)



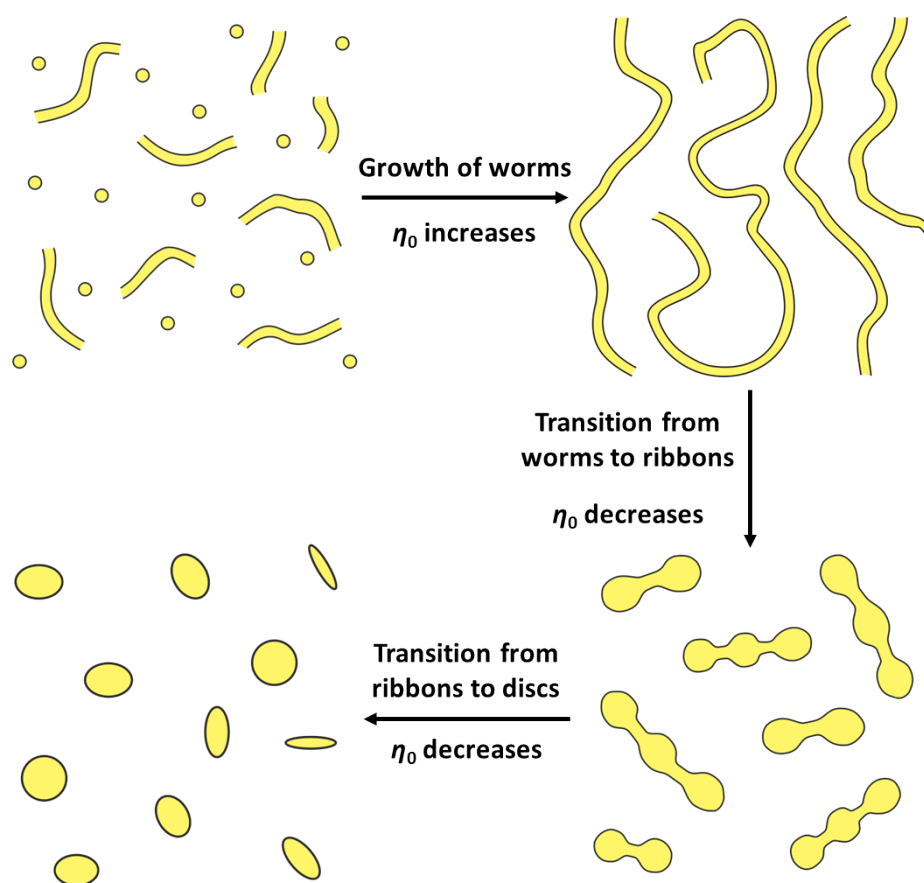
(г)



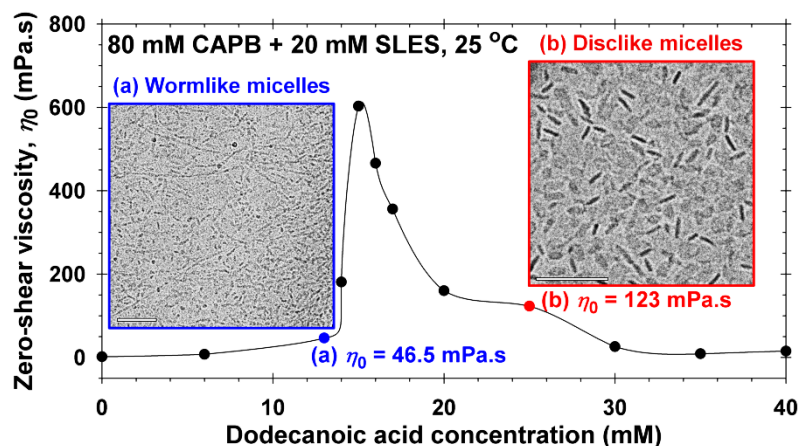
Фигура 5.7. Крио-ТЕМ снимки при концентрации вiallyo на пика във вискозитета; 80 mM CAPB + 20 mM SLES; маркер = 100 nm. (a) Добавена 20 mM HC12; $\eta_0 = 160$ mPa·s: лентовидни мицели с неравномерна дебелина. (б) и (в) Добавена 25 mM HC12; $\eta_0 = 120$ mPa·s: дисковидни мицели с паралелна (черни стрелки) и перпендикулярна (бели стрелки) ориентация по отношение на лъча; (в) в центъра на диска виждаме границата (тънка бяла линия) между двата слоя от ПАВ. (г) Добавена 40 mM HC12 – дисковидни мицели с различна ориентация спрямо електронния лъч.

Както се вижда на Фигура 5.7б и Фигура 5.7в (и двете са при 25 mM HC12; $\eta_0 = 120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), мицелите се трансформират от нишки (близо до пика) в дискове. Тази трансформация води до спад във вискозитета, тъй като отношението между надлъжния и напречния размер (aspect ratio) е много по-малко за диска (<10) отколкото за нишките (> 85). Фигура 5.7б ясно показва дискове с различна ориентация: паралелни (означени с черни стрелки) и перпендикулярни (с бели стрелки) по отношение на електронния лъч (сноп). На Фигура 5.7в, дори можем да различим двата монослоя от ПАВ (разделени с тънка бяла линия), които образуват дисковидните мицели.

Аналогично, на Фигура 5.7г (при 40 mM HC12; $\eta_0 = 15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) доминиращата форма на мицеларен агрегат е дисковидната мицела. Тъй като концентрацията на HC12 превишава границата на разтворимост в мицелите, пробите са мътни и дисковете съществуват съвместно с кристали от мастната киселина.



Фигура 5.8. Схема на промените във формата на мицелите, която настъпва в разтворите съдържащи 80 mM CAPB и 20 mM SLES при увеличение на концентрацията на HC12.



Фигура 5.9. Илюстрация на връзката между структура и реология при изследваните разтвори на ПАВ: Зависимост на вискозитета при нулева скорост на деформация, η_0 , от концентрацията на додеканова киселина (НС12) добавена към базов разтвор съдържащ 80 mM CAPB и 20 mM SLES.

В резюме, промените в микроструктурата на мицеларни разтвори, които съдържат 80 mM CAPB + 20 mM SLES при различна концентрация на мастна киселина (НС12), които са илюстрирани на Фигури 5.8 и 5.9, са както следва. Отляво на пика във вискозитета (Фигура 5.1б), се наблюдават сферични и къси нишковидни мицели, които се превръщат в по-дълги нишковидни мицели (Фигура 5.6б и 5.9). Синергистичният растеж на мицелите се предизвиква от добавянето на мастна киселина. От друга страна, вдясно от пика във вискозитета се образуват дълги плоски ленти (Фигура 5.7а), които след това се разпадат на дискове (Фигура 5.7б,в,г). Такива лентовидни мицели могат да се наблюдават директно чрез крио-ТЕМ (Danino et al., 2016). При достатъчно високи концентрации на НС12, дисковидните мицели (Фигура 5.9) стават преобладаващата мицеларна форма.

Близкият размер на наблюдаваните *дисковидни* мицели свидетелства за съществуването на минимум в свободната енергия на системата при определен радиус на диска. Качествено, оптималният радиус на диска се определя от баланса на два противоположни ефекта. От една страна включването на повече молекули на ПАВ в енергетически по-изгодната дисковидна (ламеларна) част, благоприятства растежа на мицелите, но от друга страна, уголемяването на дисковете е ограничено от нарастването на положителна енергия на тяхната периферия, Anachkov et al., 2014.

5.4. Заключение бележки към Глава 5

В тази глава от дисертацията, изследвахме образуването на мицели с различна форма в трикомпонентни разтвори, съдържащи анионно ПАВ (SLES) и цвтерйонно ПАВ (CAPB) при съотношение 4:1 CAPB/SLES, и при различни концентрации на додеканова киселина (HC12). Резултатите от реологичните измервания в стационарен режим показаха, че вискозитетът при нулева деформация η_0 зависи немонотонно от концентрацията на HC12, като се наблюдава висок пик във вискозитета при определена концентрация на HC12 (Фигура 5.2a). Така например, при 100 mM ПАВ (CAPB + SLES), при 15 mM HC12 наблюдаваме пик във вискозитета с височина $\eta_0 \approx 603 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Последната стойност е с два порядъка по-висока от вискозитета на двукомпонентната система (CAPB + SLES) без HC12. Височината на пика нараства с увеличаване на пълната концентрация на ПАВ (Фигура 5.2a).

Използвайки микроскопия в поляризирана светлина установихме, че всички изследвани трикомпонентни системи (до 30 mM HC12) представляват изотропни мицеларни разтвори, а не течно-кристални фази. В концентрационния интервал от 30 mM до 40 mM HC12, мицелите от ПАВ, съществуват съвместно с кристали от мастната киселина, защото при тези по-високи концентрации е надвишена границата на разтворимост на киселината в мицеларния разтвор. Сравнявайки изследваната от нас трикомпонентна система с подобни експерименти докладвани в работата на Colafemmina et al., 2010 (виж Приложение Б, Фигури Б.3. и Б.4) установихме, че намаляването на вискозитета вдясно от пика не се дължи на преход от преплетени нишковидни мицели към течно-кристална (ламеларна) фаза, а на превръщане на нишковидните мицели в дисковидни. Подобен механизъм е бил наблюдаван от Ziserman et al., 2009 при катионни смеси, но при тях преходът е от нишковидни към сферични мицели.

Реологичните експерименти в стационарен и осцилаторен режим показват че изследваните от нас трикомпонентни мицеларни разтвори се подчиняват на вискоеластичния модел на Макуел в широк интервал от скорости на деформация. За концентрация на ПАВ (CAPB + SLES) $c_{\text{tot}} \geq 200 \text{ mM}$, напрежението при прехлъзване излиза на плато (*shear-banding*) и $\eta \propto \dot{\gamma}^{-1}$, което е типично за разтвори съдържащи преплетени нишковидни мицели, Mitrinova et al., 2013; Georgieva et al., 2016; Raghavan et al., 2002; Vinson et al. 1991. От друга страна обаче, подобен реологичен отклик и

максуелово поведение, са наблюдавани и при разтвори, съдържащи дисковидни мицели, Colafemmina et al., 2010. Поради тази причина, за да получим пряка структурна информация за пробите ни и да определим какви микроструктури водят до такъв тип немонотонно реологично поведение, ние използвахме крио-ТЕМ.

Получените крио-ТЕМ снимки показват сложно фазово поведение. От ляво на пика във вискозитета, първо се наблюдават сферични и къси нишковидни мицели, които се трансформират в дълги нишки с увеличаването на концентрацията на HC12. Вдясно на пика във вискозитета се образуват лентовидни структури, които представляват междинно състояние между нишки и дискове. Накрая, при достатъчно висока концентрация на мастната киселина, се появяват дисковидни мицели, които стават преобладаващата мицеларна форма. Образуването на дисковидни мицели, води до намаляване на вискозитета, тъй като при тях отношението дължина/дебелина е значително по-малко от това при нишковидните мицели. Следва да отбележим, че дисковидните мицели представляват рядка форма на мицеларни агрегати и само в малък брой статии е детектирано образуването на такива мицели: Mazer et al. 1980, Vinson et al. 1991; Lasic, 1992; Silvander et al., 1996; Voets et al., 2006; Holder & Sommerdijk, 2011; Danino, 2012, и Danino et al., 2016;

Доколкото ни е известно, нашите изследвания на SLES, CAPB и с добавени мастни киселини, представени в Глави 4 и 5 на дисертацията са първите студии, в които тези трикомпонентни смеси (с широко приложение в шампоани, душ-гелове и др.) са изследвани *едновременно* посредством реологични и крио-ТЕМ експерименти. Това наше изследване допринася за разбирането на връзката структура–реология в смесени мицеларни разтвори, съдържащи само-организиращи се агрегати с различна форма. Резултатите показват, че малки промени в състава на мицелите и заряда на добавката (HC12 в сравнение с NaC12) могат съществено да повлияят върху между-молекулните взаимодействия в мицелите, така че да предизвикат драстични промени, както в микроструктурата на разтвора, така и в неговата реология. Тези резултати дават метод за контрол на консистенцията на концентрирани мицеларни разтвори на ПАВ, които намират многобройни приложения в битовата химия, и по-конкретно – в препарати за лична хигиена и за почистване на дома. В частност, резултатите показват как чрез използване на подходяща добавка може да се намали съдържанието на ПАВ при запазване вискозитета на препарата, така че да се намали замърсяването на околната среда с детергенти.

Основни приноси в дисертацията

(1) Изследвано е реологичното поведение на разтвори от анионно (SLES) и цвитерйонно (CAPB) ПАВ при добавяне на мастна киселина – октанова (НС8) и додеканова (НС12). Установено е, че при определена концентрация на мастната киселина се наблюдава висок и остър пик във вискозитета.

(2) Реологичните експерименти проведени в стационарен и осцилаторен режим показват, че мицеларните разтвори имат вискоеластично поведение, подчиняващо се на съставния реологичен модел на Максвел при по-ниските честоти, и на модела на Кейтс и съавтори при по-високите честоти. При това, в пика на вискозитета, максимум има и характерното време на релаксация на разтвора, τ_R , докато граничната еластичност, G_0 , нараства монотонно с увеличение концентрацията на мастната киселина (данни за НС8).

(3) Установено е, че височината на пика във вискозитета нараства с увеличението на пълната концентрация на ПАВ, c_{tot} , като следва степенен закон: $\eta_0 \propto c_{tot}^{2.41}$ за НС8 и $\eta_0 \propto c_{tot}^{2.07}$ за НС12. При това, нарастват гъстотата на мицеларната мрежа (характеризирана от ξ), еластичността, G_0 , и характерното време за криволинейна дифузия, $\tau_{тер}$. Обратно, намаляват характерните времена на релаксация и обратимо разкъсване на мицелите, τ_R и τ_{break} . Във всички случаи са получени близки стойности на вискозитетите η_0 и $\eta_{\omega=0}$, които са измерени независимо в стационарен и осцилаторен режим, т.е. съблюдава се правилото на Кокс-Мерц.

(4) За да се разкрият структурните промени, които обуславят реологичното поведение на изследваните мицеларни разтвори са проведени експерименти с крио-ТЕМ. Резултатите показват, че и при двете мастни киселини (НС8 и НС12), увеличението на тяхната концентрация първоначално (вляво от пика) води до нарастване на дължината на образувалите се гигантски нишковидни мицели. В пика на вискозитета се наблюдават най-дългите преплетени нишковидни мицели (данни за НС8).

(5) Крио-ТЕМ снимките показват, че причината за намаляването на вискозитета вдясно от пика е различна при двете мастни киселини. При НС8, се образуват гигантски многосвързани мицели, при което вискозитетът намалява вероятно поради подвижност на точките на свързване. За разлика от това, при НС12 вдясно от пика се образуват дисковидни мицели (рядко наблюдаван вид мицеларни агрегати), при което вискозитетът намалява поради по-малкото отношение на надлъжния към напречния размер (aspect ratio). С крио-ТЕМ са заснети и лентовидни мицели с неравномерна ширина, които представляват преходна форма от нишковидни към дисковидни мицели.

ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ

Публикации по дисертацията

- [1] **G.S. Georgieva**, S.E. Anachkov, I. Lieberwirth, K. Koynov, P.A. Kralchevsky, Synergistic Growth of Giant Wormlike Micelles in Ternary Mixed Surfactant Solutions: Effect of Octanoic Acid. *Langmuir* **32** (2016) 12885–12893.
- [2] S.E. Anachkov, **G.S. Georgieva**, L. Abezgauz, D. Danino, P.A. Kralchevsky. Viscosity Peak due to Shape Transition from Wormlike to Disklike Micelles: Effect of Dodecanoic Acid. *Langmuir* **34** (2018) doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00421
- [3] P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, S.E. Anachkov, **G.S. Georgieva**, Self-Assembly of Molecules and Colloid Particles in the Design of Advanced Materials and Products. *Proceedings of UNITECH 2016*, Univ. Publ. House V. Aprilov, Gabrovo, 2016; p. 37–46; ISSN 1313-230X.

Публикувани статии, които не са включени в дисертацията

- [1] S.S. Tzocheva, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, **G.S. Georgieva**, A.J. Post, K.P. Ananthapadmanabhan, Solubility Limits and Phase Diagrams for Fatty Acids in Anionic (SLES) and Zwitterionic (CAPB) Micellar Surfactant Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **369** (2012) 274–286.
- [2] P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, S.E. Anachkov, **G.S. Georgieva**, K.P. Ananthapadmanabhan, Extension of the Ladder Model of Self-assembly from Cylindrical to Dislike Surfactant Micelles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **18** (2013) 524–531.
- [3] S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, **G.S. Georgieva**, K.P. Ananthapadmanabhan. Dislike vs. Cylindrical Micelles: Generalized Model of Micelle Growth and Data Interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **416** (2014) 258–273.
- [4] S.S. Tzocheva, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, **G.S. Georgieva**, A.J. Post, K.P. Ananthapadmanabhan. Solubility Limits and Phase Diagrams for Fatty Alcohols in Anionic (SLES) and Zwitterionic (CAPB) Micellar Surfactant Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **449** (2015) 46–61.

Списък на представени научни доклади и постери по дисертацията

1. G.S. Georgieva, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, S.E. Anachkov, K.P. Ananthapadmanabhan, Synergistic growth of giant micelles in ternary aqueous surfactant solutions, International Conference “Advanced Functional Materials”, Beyond’Everest FP7 Project, Riviera, Varna, Bulgaria; 5-8 September, 2012 – Poster.
2. G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, K.P. Ananthapadmanabhan, Resonance Growth of Giant Dislike Micelles in Mixed Surfactant Solutions

Triggered by the Addition of Fatty Acids. 27th ECIS Conference & COST CM1101 Annual Workshop, Sofia, Bulgaria, 1–6 September 2013 – Poster.

3. G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, K.P. Ananthapadmanabhan. Resonance Growth of Giant Dislike Micelles in Mixed Surfactant Solutions Triggered by the Addition of Fatty Acids. International Soft Matter Conference, Rome, Italy, 15–19 September 2013. – Poster
4. Г.С. Георгиева, С.Е. Аначков, П.А. Кралчевски. Резонансно нарастване на гигантски мицели в трикомпонентни системи от ПАВ, предизвикано от добавянето на мастни киселини. XIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, София, 14–16 май 2014 г. – устен доклад.
5. G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, D. Danino, L. Abezgauz, K.P. Ananthapadmanabhan, Resonance growth of giant micelles in ternary surfactant solutions engendered by the addition of fatty acids. 20th SIS – Surfactants in Solution Symposium, Coimbra, Portugal, 22 – 27 June 2014 – Poster; **Best Poster Award**.
6. G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, D. Danino, L. Abezgauz, I. Liebewirth, K. Koynov, Fatty acid induced growth of giant micelles in ternary surfactant solutions", 15th European Student Colloid Conference in Krakow, 8–11 June, 2015; Poster.
7. P.A. Kralchevsky, G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, K.D. Danov, K.P. Ananthapadmanabhan, Resonance Growth of Giant Dislike Micelles in Ternary Mixed Surfactant Solutions: Experiment and Theoretical Model. Meeting „The balance of interactions in soft matter systems: Thermodynamics, structure and kinetics” of COST Action CM1101 Colloidal Aspects of Nanoscience for Innovative Processes and Materials, Nicosia, Cyprus, 3–5 April 2013. – Lecture.
8. S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, G.S. Georgieva, K.D. Danov, K.P. Ananthapadmanabhan. Growth of Giant Dislike Micelles in Ternary Mixed Surfactant Solutions: Theoretical Model vs. Experimental Data. 27th ECIS Conference & COST CM1101 Annual Workshop, Sofia, Bulgaria, 1–6 September 2013 – Poster.
9. S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky, G.S. Georgieva, K.D. Danov, K.P. Ananthapadmanabhan. Growth of Giant Dislike Micelles in Ternary Mixed Surfactant Solutions: Theoretical Model vs. Experimental Data. International Soft Matter Conference, Rome, Italy, 15–19 September 2013. – Poster
10. S.E. Anachkov, P.A. Kralchevsky¹ K.D. Danov, G.S. Georgieva, K.P. Ananthapadmanabhan, Dislike vs. cylindrical micelles: generalized model of micelle growth and data interpretation. 20th SIS – Surfactants in Solution Symposium, Coimbra, Portugal, 2 –27 June 2014 – Lecture.
11. S.E. Anachkov, G.S. Georgieva, P.A. Kralchevsky, P. Shestakova, D. Danino, K.P. Ananthapadmanabhan, Giant micelles in ternary surfactant solutions with applications in personal-care products: NMR and microscopy study. 2nd International Conference “Advanced Functional Materials”, Nessebar, Bulgaria, 3–6 September 2014 – Lecture.
12. P.A. Kralchevsky, G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, K.D. Danov, D. Danino, L. Abezgauz, I. Lieberwirth, K. Koynov, K.P. Ananthapadmanabhan, Sharp peaks in viscosity of mixed

surfactant solutions due to “resonance” micelle growth: Experiment and interpretation. 29th ECIS Conference & COST CM1101 Annual Workshop, Bordeaux, France, 6–11 September 2015; Lecture.

13. S.E. Anachkov, G.S. Georgieva, P.A. Kralchevsky, D. Danino, L. Abezgauz, I. Lieberwirth, K.D. Danov, K. Koynov, Resonance micellar growth in mixed surfactant solutions: Rheology and cryo-TEM imaging, 4th International Soft Matter Conference, 12–16 September 2016, Grenoble, France; Poster.
14. P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, S.E. Anachkov, G.S. Georgieva, Self-assembly of molecules and colloid particles in the design of advanced materials and products, International Scientific Conference UNITECH 2016, Gabrovo, 18–19 November, 2016; Plenary Lecture.
15. G.S. Georgieva, S.E. Anachkov, D. Danino, L. Abezgauz, I. Lieberwirth, K. Koynov, P.A. Kralchevsky, Synergistic micellar growth in mixed surfactant solutions: Rheology and cryo-TEM imaging. 31st Conference of the European Colloid & Interface Society (ECIS), Madrid, Spain, 3–8 September 2017; Poster.