

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

Моника Иванова Христова

**Свойства на порьозни материали получени
от пени, стабилизирани с частици**

Автореферат

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

4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Научни ръководители:

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

София, 2024

Дисертационният труд съдържа 88 страници, 34 фигури и илюстрации, 8 таблици и 33 уравнения. Цитирани са 147 източника.

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

Съдържание на автореферата

Глава 1. Увод и цели на изследването.	1
Глава 2. Използвани материали и методи.	3
Глава 3. Получаване на порьозни материали от пикерингови пени, стабилизирани с карбонатни частици	7
3.1. Обект и цели на изследването	7
3.2. Експериментални резултати	8
3.3. Основни заключения.	25
Глава 4. Влияние на размера на силикатни частици върху свойствата на пени и порьозни материали, получени от тях	26
4.1. Обект и цели на изследването.	26
4.2. Теоретични модели за механичната здравина на порьозни материали, получени след сушене на течни пени.	26
4.3. Експериментални резултати.	30
4.4. Основни заключения.	37
Основни приноси в дисертацията.	38
Списък на публикациите по дисертацията и докладвания на научни форуми.	38

Глава 1. Увод и цели на изследването.

Пяната представлява дисперсна система, при която газът е диспергиран под формата на мехурчета в непрекъсната среда, която може да бъде течна или твърда, поради което различаваме течни и твърди пени. Течните пени намират широко приложение в хранителната, козметичната, минната и нефтодобивната промишлености [1-3]. Твърдите пени често се получават чрез използване на течните пени като прекурсори [4-6]. Приложенията на твърдите пени са като изолационни и конструктивни материали в строителството и в някои високотехнологични приложения като катализатори [7-8].

Пенообразуването е динамичен процес и се състои от три паралелно протичащи процеса – захващане на въздух, разкъсване на мехурчетата и коалесценция между тях. Пяната е термодинамично нестабилна система и образуването и не е спонтанен процес, поради което за нейното получаване е необходимо вкарване на енергия. Обект на изследване в настоящата дисертация са високовискозни системи на суспензии с висока концентрация на частици в тях. В настоящето изследване сме използвали хомогенизатор тип „планетарен миксер“, при който пенообразуването се случва чрез използване на смесващ инструмент, който се върти около две оси [30-32].

Основните процеси, които дестабилизируют пените са изтичане на вода, коалесценция и Оствалдово зреене. За забавяне на процесите, водещи до дестабилизация на течните пени към тях се добавят ниско-молекулни повърхностно активни вещества и/или частици. Те се адсорбират на повърхността на мехурчетата и по този начин могат да стабилизират филмите срещу коалесценция, както и да забавят процесите на Оствалдово зреене и на изтичане на вода от пените.

Пените, стабилизирани с нискомолекулни ПАВ са стабилни спрямо коалесценция, но обикновено се наблюдава бързо изтичане на вода от пяната и Оствалдово зреене. Получените пени се разрушават в рамките на няколко часа [34-39].

Стабилизацията на пени с частици е обект на изследване поради техните уникални свойства [40-52]. През последните години няколко групи публикуваха процедури, посредством които успяха да получат пени стабилизирани с частици [53-58], от които след това да направят порьозни материали.

Gibson and Ashby, 1997 [80] разработват теоретичен модел, в който свързват механичната здравина на порьозните материали при компресия на керамичен материал. Крайните изрази имат вида:

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{Fs}} = C \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1.5} \quad \text{за отворени клетки} \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{Fs}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad \text{за затворени клетки} \quad (2)$$

Където σ_{Cr} е якостта при натиск за порьозния материал, σ_{Fs} е механичната здравина за счупване на твърдия материал, от който е изградена стената; ρ , е масовата плътност на порьозния материал; ρ_0 е масовата плътност на обемния материал, C , е параметър, който зависи от геометрията на порите. Техният модел е развит за порьозни материали, които са съставени от малки монодисперсни пори (с отворена и затворена структура), които са хомогенно разпределени (например синтеровани материали). Моделът не отчита няколко важни параметъра, като размера на частици в стените на мехурчетата или разпределението на порите.

Цели на изследването и структура на дисертацията.

Целите на дисертацията са: (1) Намиране на условия за получаване на стабилни порьозни материали след сушене на течни пени, стабилизирани с карбонатни частици; (2) Определяне на основните физикохимичните фактори, влияещи върху пенливостта на суспензиите от карбонатни частици и върху процеса на сушене; (3) Установяване влиянието на размера на силикатните частици върху процесите на пенообразуване и якостта на получените от тях порьозни материали; (4) Разработване на теоретичен подход за предсказване на здравината на порьозните материали в зависимост от размера на използваните частици.

За постигне на крайните цели използвахме подхода, разработен в катедрата по ИХФИ при изследванията със силикатни частици, при който цялостното тестване на материалите се разделя на пет последователни етапа: (1) Приготвяне на суспензии; (2) Пенообразуване; (3) Стабилност на пяната; (4) Сушене на пяната; (5) Охарактеризиране на получените порьозни материали.

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава 2 са описани използваните материали и експериментални техники, които са важни за интерпретацията на експерименталните данни. В Глава 3 са представени експерименталните резултати от получаването на стабилни порьозни материали използвайки карбонатни частици и подходящи ПАВ, резултати за плътността на порьозните материали и механичната здравина на материалите. В Глава 4 са представени експерименталните резултати от ефекта на размера на силикатните частици и концентрацията на ПАВ върху стабилността на течните пени, резултати за плътността на порьозните материали и механичната им здравина. Основните резултати от всяка част са описани в края на всяка глава, а основните приноси са сумирани в края на дисертацията.

Глава 2. Използвани материали и методи.

2.1. Материали.

2.1.1. Карбонатни частици и използваните повърхностно-активни вещества за модифицирането им.

За приготвяне на суспензиите в Глава 3 използвахме непреципитиран калциев карбонат (CaCO_3) с търговското наименование Omyabrite® 1300 X – OM, продукт на Omyacorp. По данни от производителя частиците съдържат 98 wt. % калциев карбонат, 1 wt. % вода и 1 wt. % неразтворима сол. Средният радиус на частиците предоставен от производителя е 2.4 μm , а специфичната площ е 25-30 m^2/g (ISO 9277). Плътността на самия материал е 2700 kg/m^3 .

Анионните повърхностноактивни вещества, изброени в Таблица 1 на дисертацията, бяха използвани за модифициране на повърхността на частиците и за подпомагане на пенообразуването на суспензиите. Конвенционалните повърхностно-активни вещества (т.е. всички с изключение на мастните киселини) първо се приготвят като 10 wt. % изходни разтвори, докато мастните киселини се използват както са получени. Декановата и додекановата киселина първо се стопяват (1 минута при 50-60°C) и след това са добавяни към суспензиите.

2.1.2. Силикатни частици и използваното повърхностно-активно вещество за модифицирането им.

Използвахме пет вида сферични частици силициев диоксид (Глава 4)– три от тях са под формата на готови суспензии - Ludox с размер на частиците между 8 и 25 nm, а другите две са под формата на прах - Excelica със средни размери между 3 и 30 μm според техните производители. Използвахме тетрадецил триметил амониев бромид, ТТАВ, като катионно повърхностноактивно вещество (>99%, Sigma-Aldrich), за да модифицираме повърхността на частиците и да получим пени с малки по размер мехурчета.

2.2 Методи.

2.2.2. Пенообразуване.

За приготвяне на пените използвахме планетарен миксер (Kenwood Chef Premier КМС 560, 1000 W). Процедурите, които използвахме за пенообразуване на суспензиите са следните:

(А) При експериментите по пенообразуване се използва прозрачен съд (купа) с вместимост 3.6 L. В купата се претеглят 250 g 30 wt. % суспензия от карбонатни частици (Глава 3) и към нея се добавя нужното количество повърхностно-активното вещество (ПАВ). Сместа се хомогенизира в продължение на 2 минути на минимална скорост (скорост на хомогенизиране $\approx 10 \div 20 \text{ s}^{-1}$), за да се хомогенизират суспензията и разтвора

на ПАВ. След това скоростта се повишава до максималната степен на миксера, така че да започне процесът на пенообразуване. След достигане на желаната или максималната обемна част на въздуха в пяната, отново се намаля скоростта на миксера и пробата се разбърква в продължение на 5 минути, за да се разкъсат големите мехурчета до по-малки.

(Б) В купата се слага определено количество от суспензията със силикатни частици, m_s , (Глава 4) и към нея се добавя разтвора на повърхностно-активното вещество ТТАВ, така че общата им маса да е 400 g. Получената смес се разбърква в продължение на 2 минути на ниска скорост, за да се хомогенизират суспензията и разтвора на повърхностно-активното вещество. След това скоростта на миксера се повишава, така че да започне пенообразуването. След достигане на желаната обемна част на въздух в пяната, отново се намаля скоростта на миксера, за да се разкъсат големите мехурчета на по-малки.

2.2.3. Определяне на стабилността на пяната спрямо изтичане, коалесценция и сушене.

Веднага след получаване на пяната, се взема проба от нея и се поставя в тefлонов съд с обем 114 мл и размери 7.5 см диаметър и 2.6 см височина. Пробите се сушат при стайна температура ($23 \pm 4^\circ \text{C}$) и влажност на въздуха (35-45%). Част от пробите, получени от суспензии с карбонатни частици се сушат при 60°C в сушилня.

За оптични наблюдения използвахме микроскоп Axioplan (Zeiss, Germany), снабден с обектив Zeiss Epiplan 10x, CCD камера (Sony SSC-C370P), видео-записващо устройство и монитор. Промените в размерите на мехурчетата се наблюдават в продължение на 3 минути, като в петри (3 мм дълбочина) се слага част от пяната, която сме получили.

2.2.4. Свиване и плътност на порьозните материали, получени от изсушаването на течните пени.

Директно измерване – измервахме диаметъра, D , и височината, H , на порьозните материали с помощта на шублер и след това изчислявахме техния обем по формулата:

$$V_{PM} = \frac{\pi H D^2}{4} \pm 9\% \quad (5)$$

Грешката в определянето на размерите на порьозните материали е ± 0.5 мм.

Плътността на порьозните материали, ρ_{PM} , и тяхното обемно свиване, K , се изчислява по следните формули:

$$\rho_{PM} = \frac{m_{PM \pm 1\%}}{V_{PM \pm 9\%}} \quad (6)$$

$$K = \frac{(V_F \pm 2\%) - (V_{PM \pm 9\%})}{(V_F \pm 2\%)} \quad (7)$$

Където m_{PM} и V_{PM} са масата и обема на порьозния материал, а V_F е обемът на течната пяна, от който е получен този порьозен материал след изпарение на водата. Типичната грешка в определянето на плътностите на материалите е $\pm 10\%$, а за свиването е $\leq 15\%$.

2.2.5. Определяне на механична здравина на получените порьозни материали.

За да определим механичната здравина на порьозните материали с ниска здравина, поставяхме метални топчета върху тях (виж **Фигура 6**) [81]. Под действие на гравитационните сили, топчето започва да прониква в пробата докато механичната здравина на субстрата се изравни с гравитационната сила, с която топчето действа на материала. След това топчето се отстранява от материала и се измерва диаметъра, a , на частта от материала, която е деформирана в следствие на действието на топчето. Механичната здравина на материала, σ_{Cr} , се определя по уравнението:

$$\sigma_{Cr} = \frac{mg}{2\pi R \left(R - \frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - a^2} \right)} \quad (8)$$

Където m е масата на топчето, R е неговият радиус, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ е земното ускорение.

Бяха направени допълнителни тестове за измерване на механичните свойства чрез универсалната тестова машина Tira GmbH Tiratest 2300. В първия етап се наблюдава линейно нарастване на стреса с нарастването на деформацията на пробата. Това линейно покачване е еластичният отговор на пробата и от там може да се определи модула на Юнг. С по-нататъшно покачване на деформацията, стресът достига област на плато. Стресът на счупване се определя при деформация от 10% в началото на областта, където се наблюдава плато или от максималния натиск преди счупването на пробата. При високите деформации, стените около мехурчетата се разрушават и започва уплътняване на пробата [81].

2.2.6. Наблюдаване на частиците и порьозните материали със сканиращ електронен микроскоп (SEM).

Бяха взети проби от микронните силикатни частици (използвани в Глава 4) и ги покрихме с Au/Pd сплав чрез високо-вакуумно пръскащо покриване. Пробите бяха поставяни в SEM (TESCAN LYRA3GM, Czech Republic) и бяха проведени няколко сканирания при различни увеличения.

Използвахме и SEM Hitachi TM4000 за визуализиране на структурата на крайните керамични порьозни материали. За тези наблюдения изсушените проби бяха начупени на парчета и малко парче с приблизителни размери $2 \times 2 \text{ cm}^2$ беше взето от средата на пробата и покрито с Au/Pd сплав чрез високо вакуумно разпръскващо покритие.

2.2.7. Наблюдаване на частиците със трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ).

Бяха взети проби от суспензиите от силикатни частици с нанометровите размери (използвани в Глава 4) и наблюдавани под трансмисионен електронен микроскоп.

2.2.8. Подготовка на супернатанта за измерване на повърхностното напрежение на разтвори, ζ потенциала на частиците и за моделни експерименти с изпаряващи се капки.

За моделните експерименти описани в Глава 3, приготвявахме карбонатни суспензии, съдържащи 30 wt.% частици \pm повърхностно-активно вещество. Хомогенизирахме ги и след това ги центрофугирахме за 1 час при 5500 rpm и 25 °C (Sigma Laborzentrifugen 3-16 PK, Rotor 12151). Отделеният супернатант се декантираше и измервахме неговото повърхностно напрежение като функция на времето, като се използва методът на висяща капка на инструмент DSA 10 (KRÜSS, Германия).

Дзета потенциалът на карбонатните частици беше измерен с инструмент Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). За тези измервания 0.1 wt.% от карбонатната утайка се диспергира отново в разтвора на супернатантата и се измерват най-малко 3 отделни проби със средно 100 измервания на проба.

Използвахме супернатантата с повторно диспергираните частици, приготвени, както е описано по-горе за измерванията на дзета потенциала, като моделна система за изследване на процеса на сушене в микромащаб. Поставихме 1-2 μL капчици от супернатант + частици върху стъкло и наблюдавахме изпарението на водата и движението и агрегацията на частиците в изсушаващата капка чрез оптичен микроскоп в преминала светлина. Използвахме микроскоп AxioPlan (Zeiss, Германия), оборудван с обективи за дълги разстояния Zeiss LD Epiplan 50 \times /0.50 и EC Plan-Neofluar 2.5 \times /0.075.

Глава 3. Получаване на порьозни материали от пикерингови пени, стабилизирани с карбонатни частици

3.1. Обект и цели на изследването.

Zhou et al. [103] използват знанията за модифицирането на карбонатните частици, за да приготвят пени в присъствието на олеинова киселина. Получените течни пени са стабилни спрямо коалесценция и Оствалдово зреене, но се наблюдава изтичане на вода от тях, поради относително ниската концентрация на карбонатни частици в суспензиите и съответно ниското прагово напрежение за протичане на суспензията. Подобни резултати са получени и от Cui et al. [104], като в публикуваната работа използват SDS и АОТ за повърхностна модификация на карбонатни частици, но също така са използвани суспензии, съдържащи ниска концентрация на частици [102]. Наблюдавано е изтичане на вода от пените, което ги прави неподходящи прекурсори за получаване на леки порьозни материали [30-32].

В предишни проучвания, проведени в катедрата по ИХФИ [31,32] е установено, че съществува оптимално съотношение на повърхностно-активно вещество към частиците в сместа, което осигурява получаването на много стабилни пени. От една страна, концентрацията на повърхностно-активното вещество трябва да бъде достатъчно висока, за да хидрофобизира частично частиците и да подпомогне тяхната адсорбция върху повърхността на мехурчетата по време на пенообразуване. От друга страна, концентрацията на повърхностно-активното вещество трябва да бъде достатъчно ниска, за да се избегне силното агрегиране на частици в големи клъстери и гелове, което би потиснало пенообразуването на суспензията [30, 32] и би причинило напукване в изсъхващите пени [30, 32, 61].

Основната цел в тази глава от дисертацията е да се приложи подходът използван от Lesov et al. [30, 32] и да се приготвят керамични материали от карбонатни частици с контролирана плътност и оптимална механична здравина, чрез избор на най-подходящия тип и концентрация на повърхностно-активно вещество. За да постигнем тази цел, изследвахме влиянието от добавянето на осем различни анионни повърхностно активни вещества, за повечето от които се знае, че осигуряват достатъчна хидрофобизация на частиците. Установихме, че особено подходящи за образуване на сухи порьозни материали са средноверижните мастни киселини с 8 до 10 въглеродни атома. Причините за образуването на пукнатини в съхнещите карбонатни пени са изследвани и обяснени.

3.2. Експериментални резултати.

3.2.1. Получаване на стабилни пени и изсушаването им за получаване на порьозни материали.

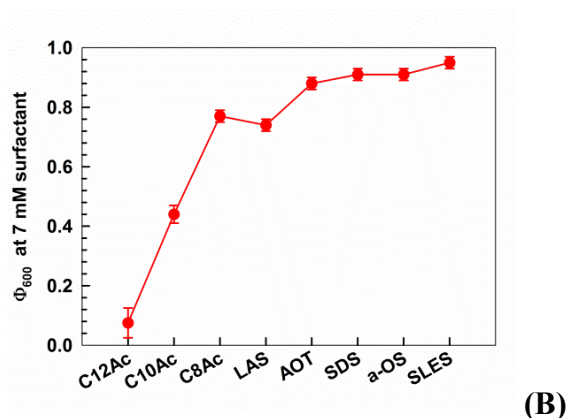
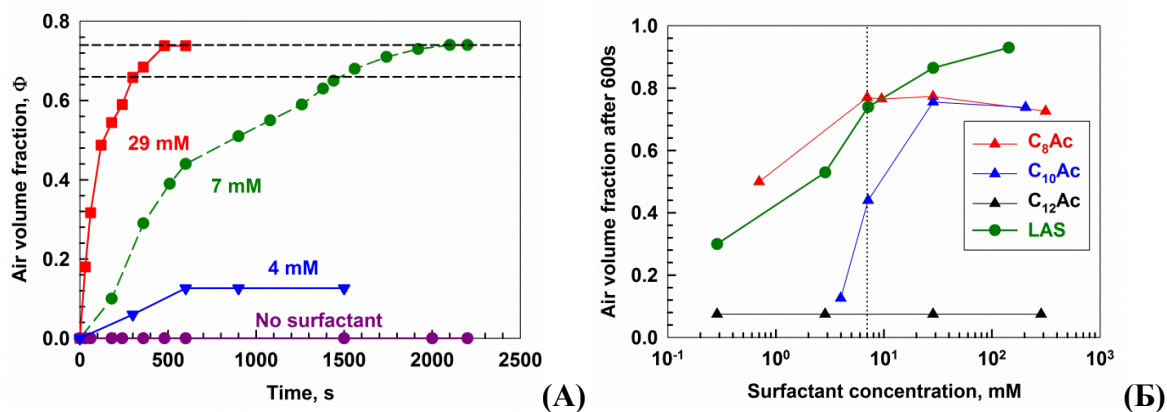
Една от нашите цели е да разработим процедура за получаване на леки порьозни материали от карбонатни частици с порьозност > 90%. За да се изчисли необходимото количество газ, което трябва да бъдат инкорпорирано в мократа пяна, използвахме следното уравнение, което е представено в работата на Lesov et al. [31]:

$$Porosity = 1 - \frac{\rho_{PM}}{\rho_{CaCO_3}} = \left[1 - \frac{\rho_{wall}(1 - \Phi)}{2700} \right] \quad (10)$$

където ρ_{PM} е масовата плътност на получения порьозен материал, $\rho_{CaCO_3} = 2700 \text{ kg/m}^3$ е масовата плътност на карбонатните частици, ρ_{wall} е масовата плътност на материала, съдържащ плътно опаковани твърди частици след изсушаване на суспензията, а Φ е обемната част на газа в мократа пяна.

За определяне на стойността на ρ_{wall} изсушихме изходната суспензия без да вкарваме газ в нея и определихме $\rho_{wall} = 780 \pm 50 \text{ kg/m}^3$. С помощта на у-е (10) изчислихме, че за получаването на сухи материали с 90 % порьозност е необходимо обемната част на газа в мократа пяна да бъде $\Phi \approx 65\%$.

За да модифицираме хидрофобността на частиците тествахме редица повърхностно-активни вещества, които са представени в **Таблица 1**. За да илюстрираме получените резултати, на **Фигура 9А** сме представили резултати за кинетиката на пенообразуване на карбонатни суспензии в присъствие на деканова киселина (C10Ac), варирайки концентрацията ѝ в изходната суспензия. Ниската концентрация на C10Ac позволява образуването на малко количество пяна, но тя не достига необходимата обемна част на газ от 65% дори след много дълго време на разбъркване. При добавяне на C10Ac с междинна концентрация, 7 mM, се наблюдава постепенно нарастване на обема на захванатия въздух в суспензията, като през първите 10 минути на пенообразуване обемната част достига стойност от 44 %, а след 40 минути $\Phi \approx 74 \%$. При по-висока концентрация на C10Ac от 29 mM, пенообразуването е много по-бързо и $\Phi = 74 \%$ се достига след 8 минути разбъркване на суспензията при високи обороти на миксера.



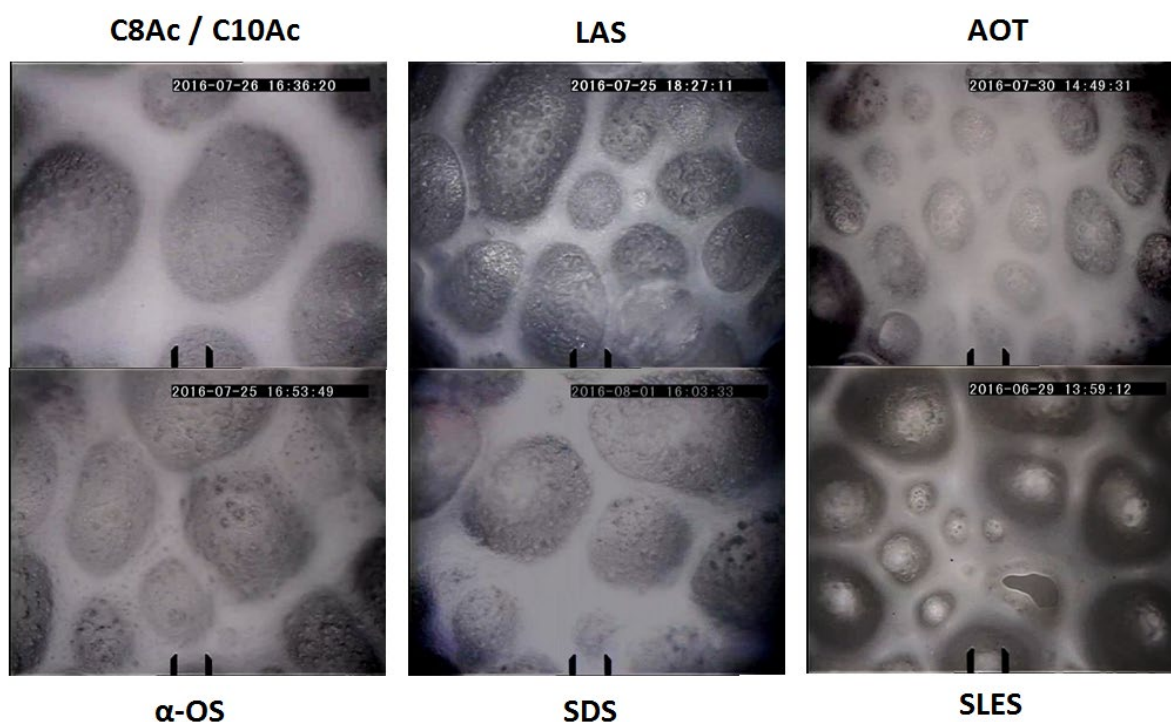
Фигура 9. (А) Кинетика на захващане на въздуха в суспензии от 30 wt.% карбонатни частици и деканова киселина, при концентрациите описани на фигурата. Хоризонталната линия при $\Phi = 0.65$ показва необходимата обемна част на захванат въздух в пените, над която пените имат достатъчно захванат въздух, така че да се получат леки порьозни материали с порьозност от 90 %. (Б) Обемна част на въздуха, Φ достигната след 600 секунди разбъркване, като функция на концентрацията на ПАВ в суспензията за октанова киселина (C_8Ac), деканова киселина ($C_{10}Ac$), додеканова киселина ($C_{12}Ac$) и линейен алкил-бензен сулфонат (LAS). (В) Обемната част на захванат въздух в пените, достигната след 600 секунди като функция на изследваните повърхностно-активни вещества, при концентрация на ПАВ – 7 mM. Всички суспензии съдържат 30 тегл. % карбонатни частици.

Следващата ни цел бе да сравним ефективността на различните повърхностно-активни вещества по отношение на тяхната способност да доведат до получаването на стабилни порьозни материали.

За да се сведе до минимум необходимото количество повърхностно-активно вещество и да се избегне агрегирането на частици в суспензията, което има отрицателен ефект върху стабилността на крайния порьозен материал [30], сравнението е направено при най-ниската концентрация на ПАВ, позволяваща образуването на стабилни пени с обемна част на захванатия въздух в тях от поне 75 %. За изследване влиянието на обемната част на захванатия въздух в мокрите пени върху стабилността на получените от тях порьозни материе, взехме проби за сушене при обемна част на захванатия въздух,

$\Phi = 0.65 \pm 0.02$ и $\Phi = 0.75 \pm 0.02$. Изследвахме стабилността на получените течни пени при изсушаване, както и механичните свойства на крайните сухи порьозни материали.

Всички получени течни пени бяха стабилни спрямо изтичане на водата от тях. В пените, стабилизирани с SLES се наблюдаваше процес на Оствалдово зреене, докато другите използвани повърхностно-активни вещества блокираха преноса на газ от малките към големите мехурчета след пенообразуването. За да разберем какъв е механизма на стабилизирането им, проведохме наблюдения посредством оптичен микроскоп на получените пени, които поставяхме в петри. Пробата наблюдавахме в отразена светлина, като по този начин се визуализира нейната повърхност. Илюстративни резултати от проведените оптични наблюдения са представени на **Фигура 10**, където се вижда че филмите са стабилизирани от карбонатните частици. Само в пените с повърхностно-активното вещество SLES наблюдавахме 5 до 10% пенни филми, които са частично стабилизирани от молекули на ПАВ – вижте зоната с черен пенен филм на **Фигура 10** (ред 2, снимка 3).



Фигура 10. Илюстративни снимки от оптични наблюдения на течни пени с обемна част на захванат въздух в тях $75 \pm 2\%$, веднага след приготвянето им. Пените съдържат 30 wt.% частици и 7 mM ПАВ, показан на фигурата. Марка - 50 μm .

В изследването на Lesov et al. [31] е показано, че може да се изчисли плътността и обемното свиване на порьозните материали, приготвени чрез метода на директно разпенване на суспензии + ПАВ. За да предвидим плътността на получените порьозни материали, трябва да знаем плътността на масата на плътно опаковани частици в

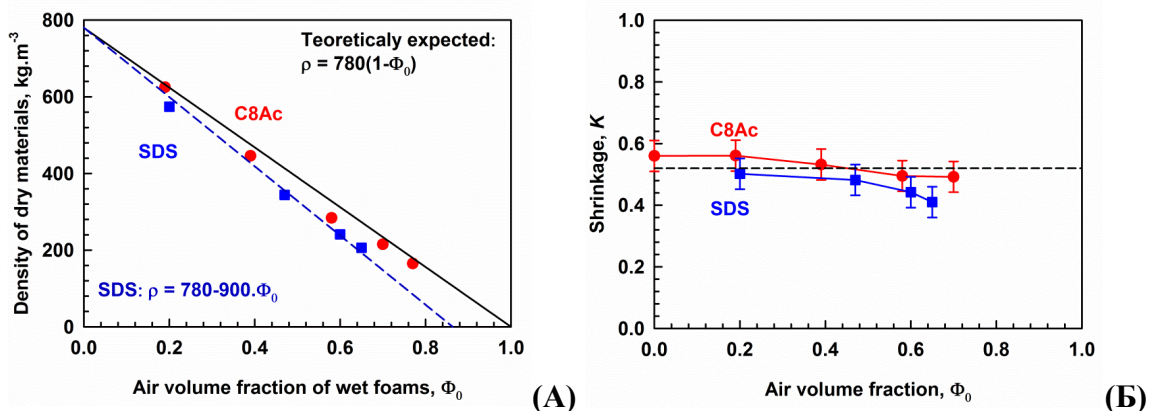
изсушена суспензия и да знаем обемната част на захванатия въздух в мократа пяна. Тогава плътността се дава от уравнение 11, а свиването е дадено от уравнение 12.

$$\rho_{PM} = \rho_{wall}(1 - \Phi_0) \quad (11)$$

$$K_{foam} \approx 1 - \frac{\rho_{CaCO_3}}{\rho_{wall} \left(1 + \frac{\rho_{CaCO_3}(1 - \varphi_p)}{\rho_{water}\varphi_p} \right)} \quad (12)$$

където Φ_0 е началната обемна част на захванатия въздух, φ_p е масовата част на захванатите частици, и ρ_{wall} е масовата плътност на изсушена суспензия на $CaCO_3$. $\rho_{CaCO_3} = 2700 \text{ kg/m}^3$ и $\rho_{water} = 997 \text{ kg/m}^3$.

Измервайки плътността на плътно опаковани карбонатни частици без ПАВ по методите, описани в [31] - 780 kg/m^3 и след това, знаейки обемната част на въздуха, която измерихме гравиметрично, оценихме теоретичните плътности и свиването, **Фигура 11**. Измерените стойности за материалите, получени в присъствие на C8Ac съвпаднаха с теоретичните предсказания, докато материалите със SDS се отклоняват леко към по-ниски стойности. Възможно обяснение за отклонението е образуването на микропукнатини (празни кухини), които не позволяват пълното свиване на материала и водят до образуването на по-леки материали.



Фигура 11. (А) Плътност на порьозните материали и (Б) Свиване след сушене като функция на обемната част на захванатия въздух, Φ_0 . Материалите са получени от пени с концентрация на карбонатни частици в тях от 30 wt% и ПАВ от 7 mM, показан на графиките. Плътността на материалите е измерена гравиметрично, а свиването е определено от относителното намаляване на обема пяна.

3.2.2. Кинетика на сушене на порьозни материали в зависимост от избора на ПАВ. Роля на обемната част на захванатия въздух.

За да оценим ефекта на повърхностно-активното вещество върху кинетиката на сушене на материалите, приготвихме пени, съдържащи 35 wt.% частици и 7 mM ПАВ със SDS или C8Ac. Избрахме 35 wt.% частици, вместо 30 wt.%, за да сведем до минимум свиването и краевите ефекти по време на сушенето.

За целта взехме проби при различна обемна част на захванатия въздух, както е показано на **Фигура 12А**, и ги изсушихме при постоянна и контролирана температура: $25 \pm 1^\circ\text{C}$ и $31 \pm 3\%$ относителна влажност, при непрекъснато засмукване на водните пари (осигурен от химически аспиратор). Измервахме масата на пяната като функция на времето. Масата на пяната намалява линейно през първите 5-10 часа, след което процесът на изпаряване се забавя и постепенно спира до пълното изпаряване на добавената вода.

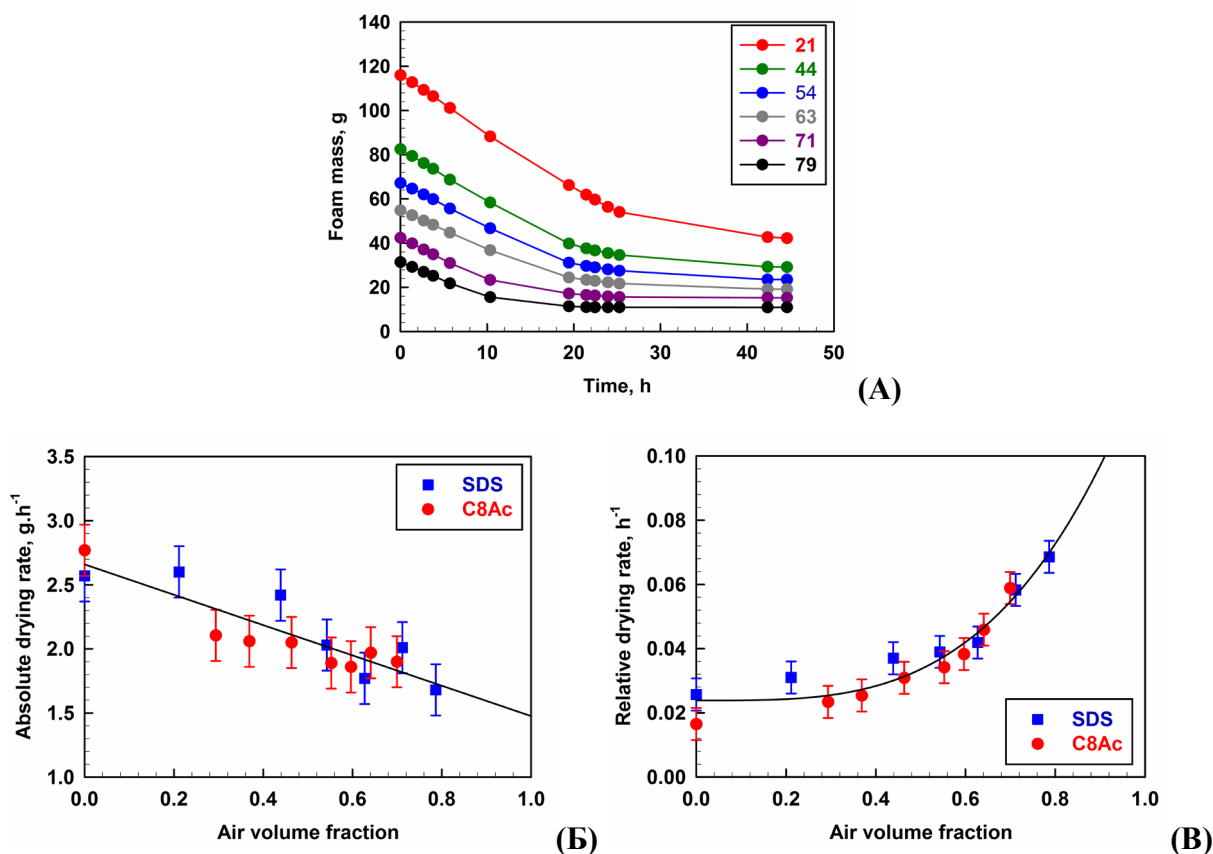
За да оценим скоростите на сушене, интерполирахме получените криви на сушене с права линия за първите 30% от изпарената вода. След първоначалния период, фронтът на сушене прониква в по-голямата част от пробите и скоростта на сушене намалява. За да оценим общата скорост на изсъхване на материалите, напаснахме експерименталните данни между 0 и 90% изпарена вода с експоненциална функция:

$$m_F(t) = m_{F0} \exp(-bt) \quad (13)$$

където $m_F(t)$ е масата на пробата като функция на времето, m_{F0} е първоначалната маса на пяната, b е емпирична константа и t е времето в минути.

Емпиричната константа „ b “ има смисъл на реципрочната стойност на характерното време за сушене (**Фигура 12В**). По-голямата стойност на „ b “ означава по-кратко характерно време за сушене, т.е. по-бързо сушене.

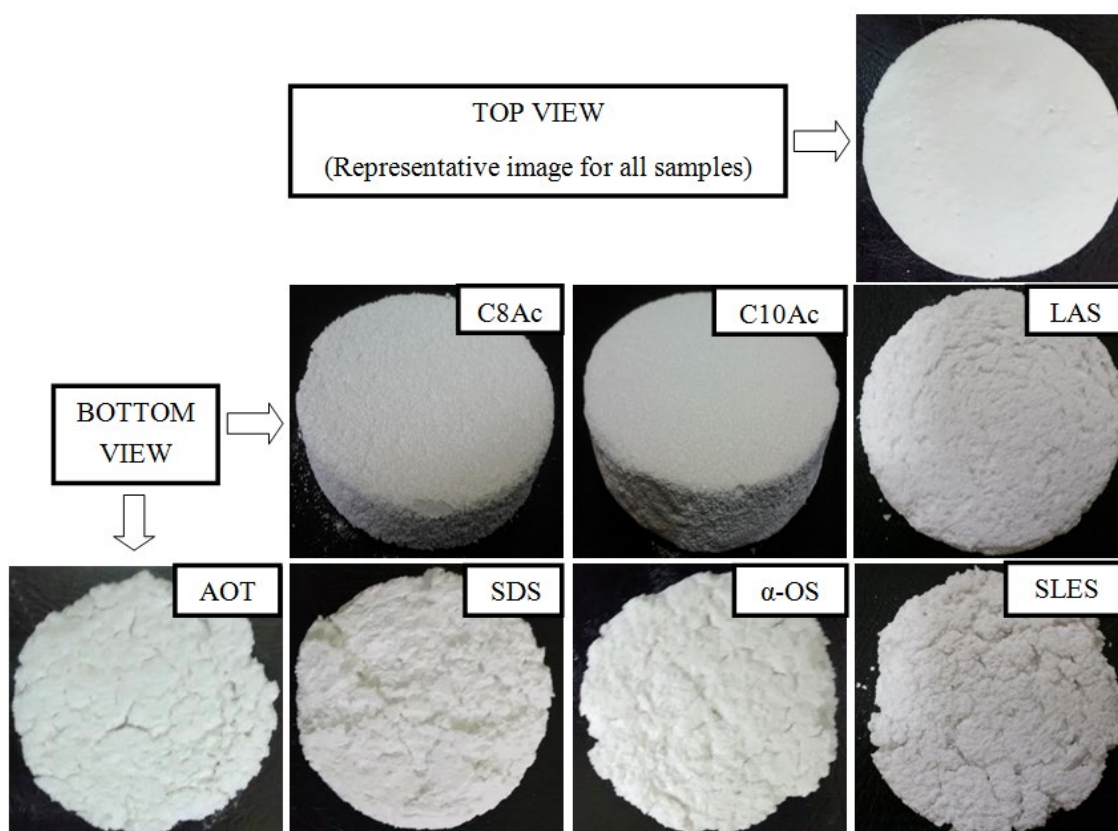
Получените експериментални данни показват, че няма съществена разлика в скоростта на сушене на проби с $\Phi > 0.6$ получени в присъствие на C8Ac или SDS, докато при по-ниските обемни части на газа в изходната пяна характерното време за сушене е по-кратко за пените в присъствие на SDS, докато пените в присъствие на C8Ac изсъхват малко по-бавно, което най-вероятно е свързано с образуването на калциеви сапуни върху повърхността на пените с C8Ac, което затруднява изпарението на водата.



Фигура 12. (А) Илюстративни резултати за маса на изсушаващи се пени, съдържащи 35 wt. % частици и 7 mM SDS. Обемната част на въздуха е посочена на фигурата в обемни %. (Б) Абсолютна скорост на сушене, представена с линейна зависимост през първите 30 wt.% от изпарената вода и (В) Зависимост на параметъра „b“, както е дефинирано в уравнение 12. Грешките представляват математическото отклонение на данните, представени с линейна зависимост (Б) или експоненциална зависимост (В), ако се вземе по-дълъг или по-кратък период (± 5 wt. % водно съдържание).

3.2.3. Влияние на използваното повърхностно-активно вещество върху механичната здравина на получения порьозен материал.

За да сравним ефекта на повърхностно-активните вещества върху механичната здравина на порьозните материали, използвахме процедурите, описани в раздели 2.2.1А, 2.2.2. и 2.2.5. Пригответихме порьозни материали от течни пени, съдържащи 30 wt. % частици и 7 mM ПАВ, с обемни части на захванат въздух $\Phi = 0.65$ и 0.75 . Получените материали са със средни масови плътности съответно $180 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ и $120 \pm 10 \text{ kg/m}^3$. Илюстративни снимки на материалите с плътност 120 kg/m^3 са показани на **Фигура 13**. Както се вижда от илюстративните снимки на **Фигура 13**, всички пени бяха стабилни спрямо сушене и без видими пукнатини по горната им повърхност. В долната част на получения порьозен материал, наблюдавахме много пукнатини, виж снимките на Фигура 13.



Фигура 13. Илюстративни снимки на порьозни материали, получени след сушене на течни пени, съдържащи 30 wt. % частици и 7 mM ПАВ при обемна част на захванатия въздух $\Phi = 0.75 \pm 0.02$. Пените са сушени в тефлонови съдчета с обем от 114 мл при температура $60 \pm 10^\circ\text{C}$ и относителна влажност 10%.

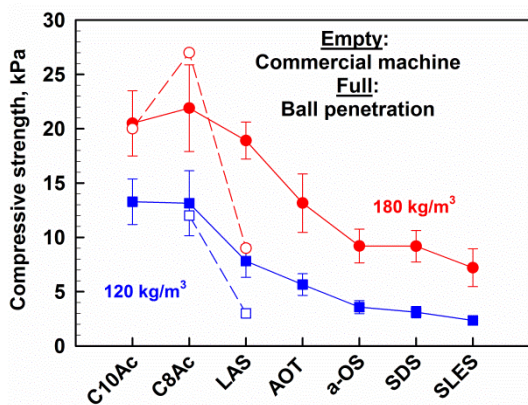
Експерименталните резултати за механичната здравина на материалите, приготвени с различни ПАВ, са представени на **Фигура 14А**. Материали с $\rho = 120 \text{ kg/m}^3$ в присъствие на ПАВ - SDS, AOT и α -OS имат стрес за счупване $\approx 3 \text{ kPa}$. За сравнение, материалите с C8Ac и C10Ac имат много по-голяма здравина $\approx 13 \text{ kPa}$. Този значителен ефект на C8Ac и C10Ac, в сравнение с другите повърхностно-активни вещества, се наблюдава при всички тествани проби, включително тези с по-висока плътност от 180 kg/m^3 , както е показано за две от повърхностно-активните вещества на **Фигура 14Б**.

За да се провери приложимостта на уравнение 8 към реални проби, проведохме два типа експерименти. Първо тествахме едни и същи порьозни материали с метални топчета с различни радиуси и маси. Резултатите в **Таблица 3** показват, че якостта на натиск, определена от уравнение 8, не зависи от масата и размера на тялото на вдлъбнатината, което е необходима предпоставка за прилагане на този метод.

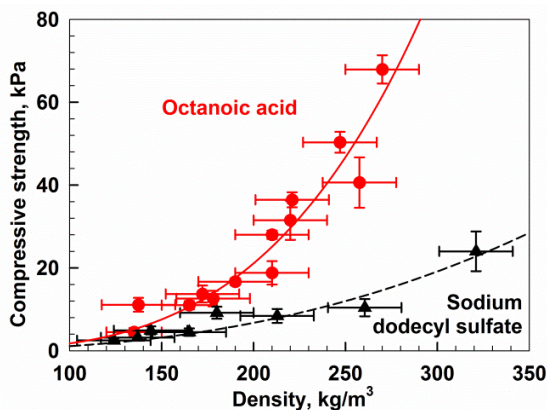
Таблица 3. Резултати от тестове за измерване на механична здравина на порьозни материали с метални топчета с различен радиус и маса.

Плътност на пробата, kg/m ³	Измерени			Изчислени			
	<i>m</i> , g	<i>R</i> , mm	<i>a</i> , mm	Дълбочина на проникване, mm	Макроскопска деформация, %	σ_{Cr} , kPa	Средна здравина, kPa
210	66.35	12.65	5.4	0.3	1.2	28.1	28.5 ± 0.6
	43.36	10.99	4.3	0.4	1.8	28.1	
	28.17	9.50	3.4	0.3	1.3	29.4	
135	66.35	12.65	13.0	1.8	9.0	4.6	4.5 ± 0.1
	43.36	10.99	10.6	1.4	6.8	4.5	
	28.17	9.50	8.7	1.1	5.3	4.4	

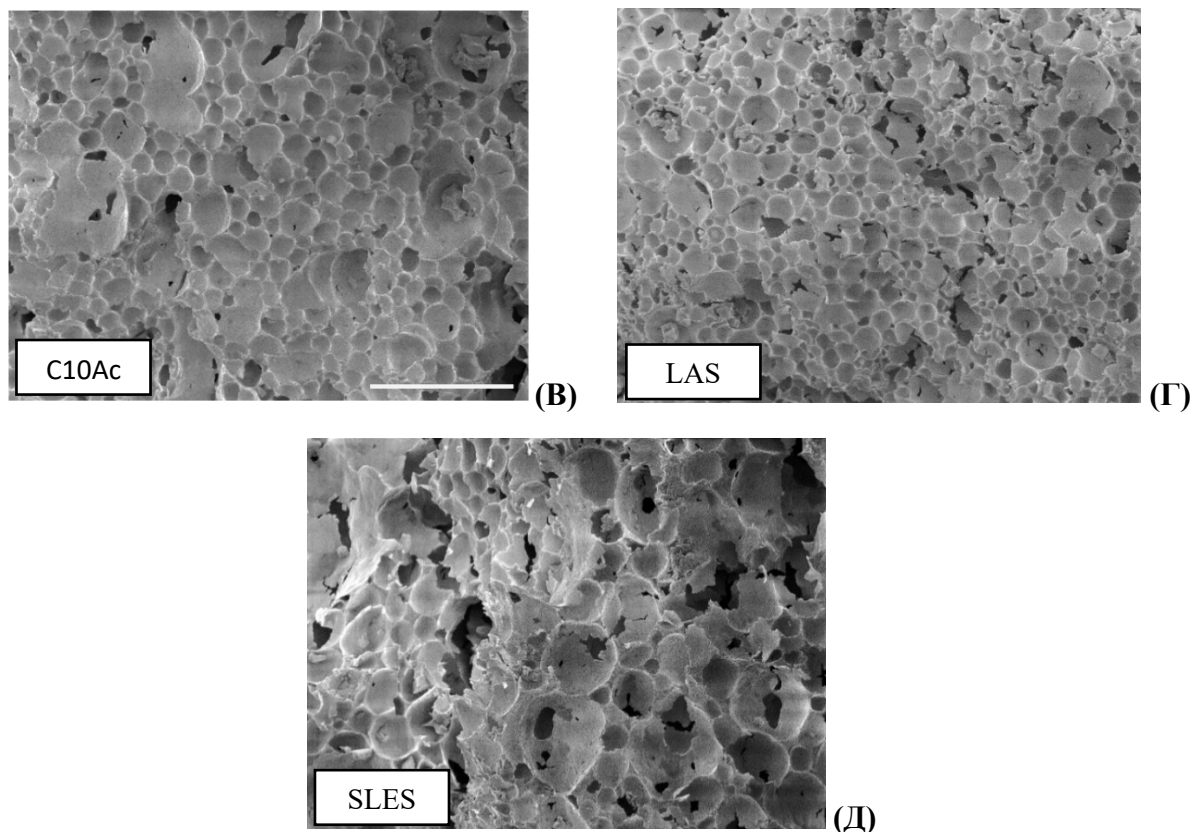
Второ, сравнихме резултатите от експериментите с локално вдлъбнатина, въз основа на уравнение 8, с резултатите, получени с тестовата машина за макроскопско изпитване на хомогенни порьозни материали. Илюстративни резултати от това сравнение са представени на **Фигура 15** - наблюдава се много добро съответствие между резултатите, получени от двата независими експериментални метода, виж. червените и сините символи на **Фигура 15Б**. Изображения от SEM на тези материали доказаха, че по-ниската механична здравина на пробите е свързана с наличието на множество пукнатини с размер до милиметър по цялата долна повърхност на материала (виж **Фигура 14В-Д**).



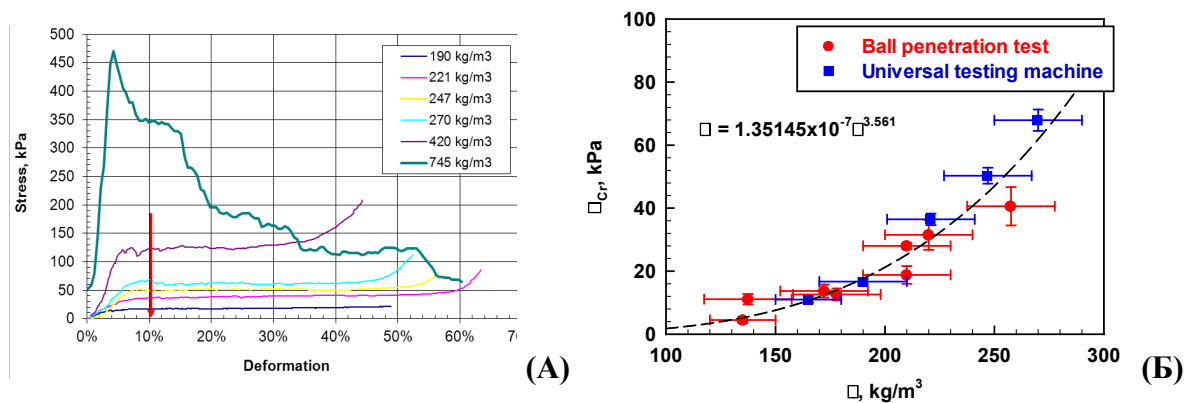
(A)



(B)



Фигура 14. (А) Механична здравина на порьозните материали при различни плътности като функция на изследваните ПАВ. Грешката, дължаща се на вариациите в плътността на материалите беше оценена на ± 4 kPa for 180 kg/m^3 и по-малко от 2 kPa за 120 kg/m^3 (В-Д) SEM изображения на сухи материали с плътност $180 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ в присъствие на ПАВ: (С) С10Ас, (Д) LAS и (Е) SLES. Марката е 1 mm.



Фигура 15.(А) Стресът в пробата като функция на деформацията от машина за непрекъснато компресиране (Tira GmbH Tiratest 2300), измерена с помощта на стандартен протокол (ISO 844:2009). Пените с ниска плътност имат пластично поведение на смачкване, докато обемният материал (при 745 kg/m^3) показва крехко смачкване. (Б). Стресът на счупване на материала като функция на плътността. Измерванията са проведени, използвайки универсалната тестова машина (сини квадрати) и метода с металното топче (червените кръгове), както е показано на фигура 6.

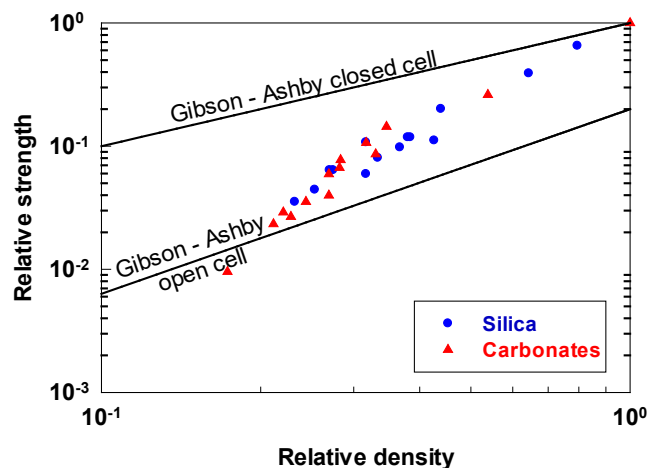
За да изясним ролята на мехурчета в пените и скоростта на изпаряване на водата по време на сушене върху процеса на образуване на пукнатини, проведохме няколко допълнителни серии от експерименти. Първо, изсушихме неразпенени суспензии, съдържащи 7 mM октанова киселина или натриев додецилсулфат (SDS) при 60 °C, при условия, еквивалентни на тези, използвани за сушене на течните пени. Наблюдавахме пукнатини на долната част на крайните сухи материали, в присъствието както на октанова киселина, така и на SDS, въпреки че тези пукнатини бяха много по-малки за октанова киселина в сравнение с пробите, съдържащи SDS. Когато направихме подобни експерименти с разпенени суспензии, съдържащи различни обемни части на захванат въздух, открихме, че дори 20 об.% мехурчета са достатъчни, за да предотвратят образуването на пукнатини в присъствието на октанова киселина (но не и в случая на SDS). Тези резултати ясно показват, че мехурчетата, разпределени в съхнещите карбонатни суспензии, не са причина за напукването им (освен ако не са с много висока обемна част) – напротив, те го потискат. Това заключение е в съгласие с данните от литературата, показващи, че наличието на деформируеми елементи (капки, мехурчета) вътре в съхнещи филми от суспензии, може да адсорбира/разпръсне механичното напрежение между частиците и по този начин да потисне напукването по време на сушенето на филмите (вижте напр. Jin et al. [109]).

Масовата плътност на изсушената суспензия от карбонатни частици, получена в присъствието на октанова киселина без пукнатини, беше измерена $\rho_{\text{wall}} = 745 \pm 50 \text{ kg/m}^3$, докато нейната механична здравина беше $\sigma_{\text{wall}} = 471 \pm 50 \text{ kPa}$. Припомняме, че здравината на стената е важен параметър за предсказване здравината на порьозните материали [32], виж у-я 14 – 15 по-долу. Измерените стойности на ρ_{wall} и σ_{wall} ни позволиха да изчертаем относителната здравина при натиск, която е дефинирана като здравината на материала в присъствие на мехурчета, разделена на здравината на стената на мехурчетата, като функция на относителната плътност на получените порьозни материали, дефинирана като плътността на порьозния материал разделена на плътността на стената и да сравним резултатите с данните за порьозни материали, получени от силикатни частици, описани в [32]. Получените данни са обобщени на **Фигура 16**, като данните за двата вида частици (силициев диоксид и калциев карбонат) се са много близки виж червените и сините символи. Освен това, както за силициев диоксид, така и за карбонатни материали наблюдаваме плавен преход от теоретичните предсказания на Gibson-Ashby [80] за затворени клетки (при висока масова плътност) към теоретичната прогноза за отворена клетъчна структура (при ниска масова плътност). Моделът на Гибсън-Ашби, използван за начертаване на плътните линии на **Фигура 16**, има вида:

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{\text{wall}}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{wall}}} \right) \quad (\text{затворени клетки}) \quad (14)$$

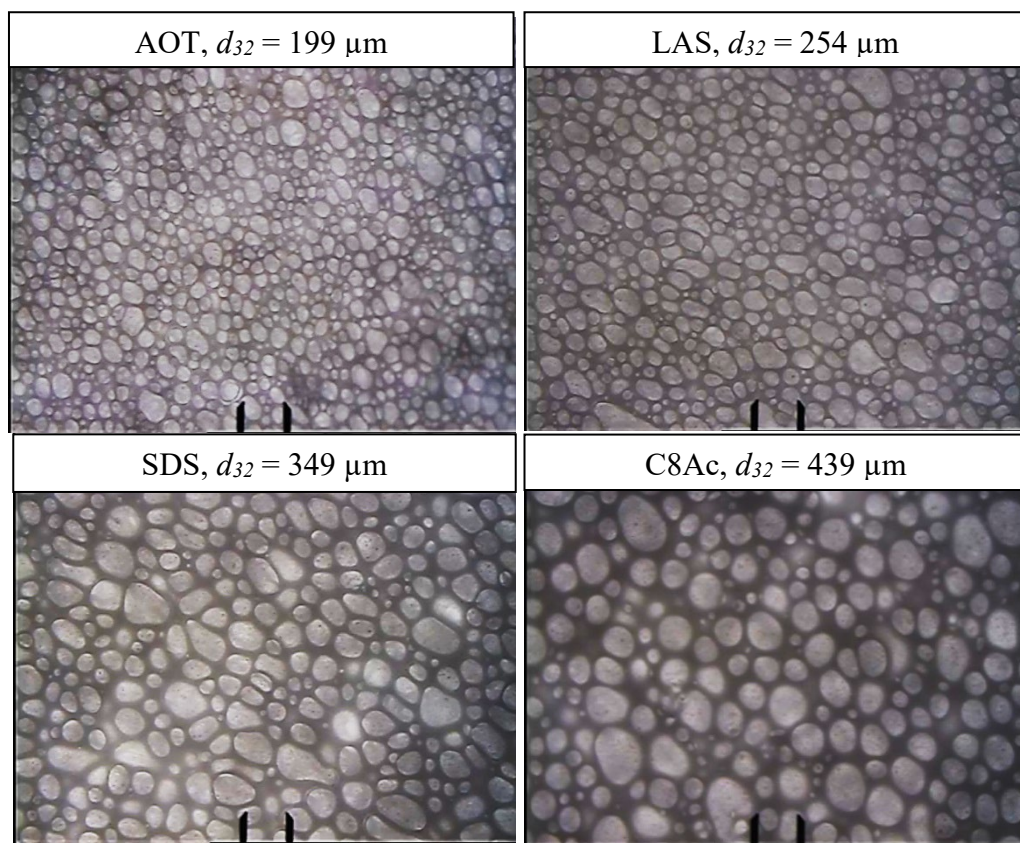
$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = 0.2 \left(\frac{\rho}{\rho_{wall}} \right)^{1.5} \quad (\text{отворени клетки}) \quad (15)$$

Където, σ_{Cr} е механичната здравина на порьозния материал и σ_{wall} е съответно здравината на стената (матрицата). Стойностите, използвани за данните от силикатни частици са $\rho_{wall} = 474 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ и $\sigma_{wall} = 1463 \pm 200 \text{ kPa}$ [32].



Фигура 16. Относителната плътност на порьозните материали от силикатни (сините кръгчета) и карбонатни частици (червените триъгълници), като функция на относителната плътност на материала. Плътността е скалирана с плътността на матрицата на частиците, а здравината - съответно със здравината на матрицата. Плътните линии са изчислени, използвайки уравнения 14 и 15.

Както се вижда от **Фигура 13**, мехурчетата в някои от пробите са по-големи от мехурчетата в други. По-подробна информация за средния размер на мехурчетата и полидисперсността на мехурчетата е представена на **Фигура 17** и **Таблица 4**. Не се забелязва корелация между здравината на получения порьозен материал и средния размер на мехурчетата в пяната, от която той е получен. Например, мехурчетата в присъствието на LAS са по-малки от тези, в присъствие на SDS, но по-големи от тези с АОТ, докато механичната якост на LAS-съдържащите материали е по-висока от тази както за SDS, така и за АОТ (виж **Фигура 14А**). Мехурчетата в пени, съдържащи октанова киселина, са още по-големи, но крайните материали са най-здрави, поради минималните пукнатини, наблюдавани в тях. Освен това не видяхме никакви индикации, че размерът на мехурчетата, образуването на отворени клетки и/или образуването на пукнатини са пряко свързани. Както е показано в предишни наши изследвания [30, 32], можем да подготвим материали с отворена клетъчна структура без пукнатини, както и да наблюдаваме пукнатини в материали със затворена клетъчна структура [32].



Фигура 17. Изображения на мехурчета в пяна, съдържаща 65 % въздух, 30 wt. % частици и 7 mM повърхностно активно вещество. Скалата е 400 μm . Тези изображения бяха анализирани от софтуера ImageJ, за да се определят средните и максималните размери на мехурчетата, обобщени в **Таблица 4**.

Таблица 4. Размер на мехурчетата в течните пени, съдържащи 65% обемна част на въздуха тях и полидисперсността в пробите. Размерите бяха определени чрез софтуер ImageJ. R_{ave} е средноаритметичният радиус, R_{32} е средният радиус обем-повърхност, R_{max} е максималният (95%) радиус на мехурчетата и R_{32}/R_{ave} е мярка за полидисперсността на мехурчетата в съответната пяна.

ПАВ	$R_{ave}, \mu\text{m}$	$R_{32}, \mu\text{m}$	$R_{max}, \mu\text{m}$	R_{32}/R_{ave}
SDS	225	349	615	1.55
AOT	128	199	385	1.55
a-OS	97	165	504	1.70
LAS	168	254	489	1.51
C8Ac	288	439	751	1.52

3.2.4. Образуване на пукнатини и предотвратяването им при сушене- моделни експерименти.

За да изясним механизма на образуване на пукнатини в изследваните карбонатни материали, проведехме серия от моделни експерименти, включително измервания на повърхностното напрежение на изсъхващата течна фаза и на ζ -потенциала на карбонатните частици в разпенените суспензии, както и като сушене на (2D) супернатантни капчици и на (3D) макроскопични материали с импрегнирано багрило в тях.

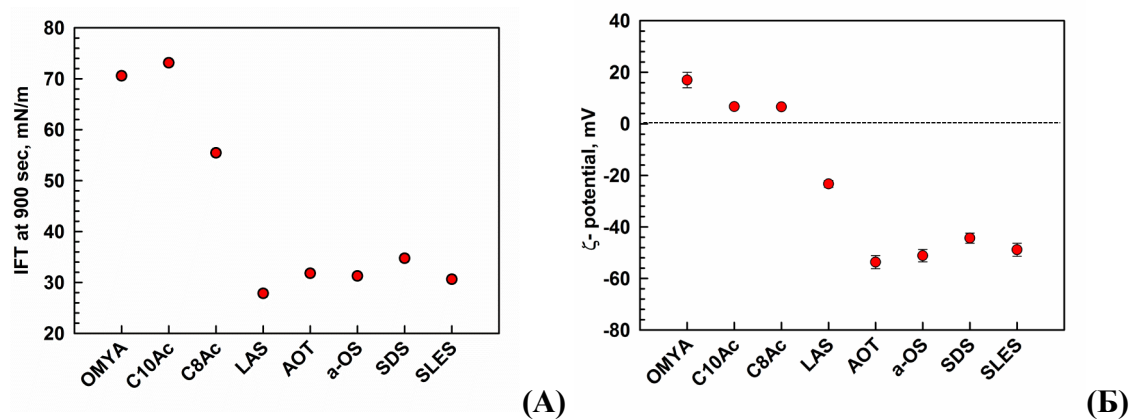
Първо, измервахме повърхностното напрежение на супернатантните разтвори, отделени от разпенените суспензии. Тези експерименти имат за цел да определят концентрацията на свободни молекули на повърхностно-активното вещество, след като то е поставено в контакт с карбонатните частици. Свободните молекули на ПАВ включват тези, които не са адсорбирани върху повърхността на частиците и не са се утаили при контакт с Ca^{2+} йони, присъстващи в карбонатните суспензии.

С оглед на тази цел, подготвихме суспензии, съдържащи 30 wt. % частици и 7 mM повърхностно-активно вещество, хомогенизирахме ги и ги центрофугирахме, за да отделим бистър разтвор от суспензията на частиците. Измерихме равновесното повърхностно напрежение на супернатантите, получени по този начин (виж **Фигура 19А**). Супернатантата на карбонатната суспензия, в отсъствието на каквото и да е добавено повърхностно-активно вещество, има повърхностно напрежение от 71 ± 1 mN/m, което показва високо ниво на чистота на карбонатните частици. Добавянето на C10Ac и C8Ac имат относително малък ефект върху повърхностното напрежение на супернатанта 72 ± 1 mN/m е измерено за C10Ac и 57 ± 2 mN/m за C8Ac. Тези стойности съответстват на незначителна концентрация на свободен C10Ac, останал във водната фаза, и 3.1 mM (≈ 45 %) свободен C8Ac. Тези оценки от данните за повърхностното напрежение бяха потвърдени от измервания с газова хроматография. Тези концентрации на свободните мастни киселини в супернатантата показват изчерпване на повърхностно-активното вещество, дължащо се предимно на адсорбция върху повърхността на частиците, а не на киселинно утаяване като калциеви сапуни. Равновесните оценки показват, че най-малко 1.1 mM C10Ac и 8.5 mM C8Ac могат да присъстват в супернатанта, ако утаяването на калциевите сапуни е единственият механизъм за отстраняване на мастни киселини (Раздел 3.2.4).

Обратно, супернатантите на другите повърхностно активни вещества (SLES, LAS и др.) имат повърхностно напрежение в диапазона между 28 mN/m и 32 mN/m, съответстващо на концентрациите на свободно повърхностно активно вещество около и над тяхното СМС [102-104].

За да проверим дали адсорбцията на повърхностно-активното вещество влияе върху свойствата на карбонатните частици, измерихме дзета потенциалите на частиците,

вижте **Фигура 19Б**. Както се очакваше, дзета потенциалите в присъствието на повърхностно-активни вещества бяха по-ниски по величина, в сравнение с дзета потенциал на частиците, в отсъствието на повърхностно-активни вещества. Тези резултати са в съгласие с оптичните наблюдения на филмите от пяна (**Фигура 10**), които разкриват стабилизация от частици за всички тези пени.



Фигура 19. Измерване на свойствата на супернатантни разтвори, съдържащи 30 wt.% частици и 7 mM повърхностно-активно вещество преди центрофугиране: **(А)** Повърхностното напрежение след 900 s измерване. **(Б)** ζ -потенциал на 0.1 wt. % частици, повторно диспергирани от утайката. Естественото рН на супернатантата + частиците е около 7.5 ± 0.5 .

1. За да изследваме взаимодействията и движението на частиците при изсушаване проведохме експерименти по наблюдение на изсушаващи се супернатантни капчици, съдържащи малки карбонатни частици [110,111]
2. За да визуализираме макроскопичния поток на течността при изсъхване на порьозните материали, въведохме водоразтворимо багрило в разпенените суспензии [112].

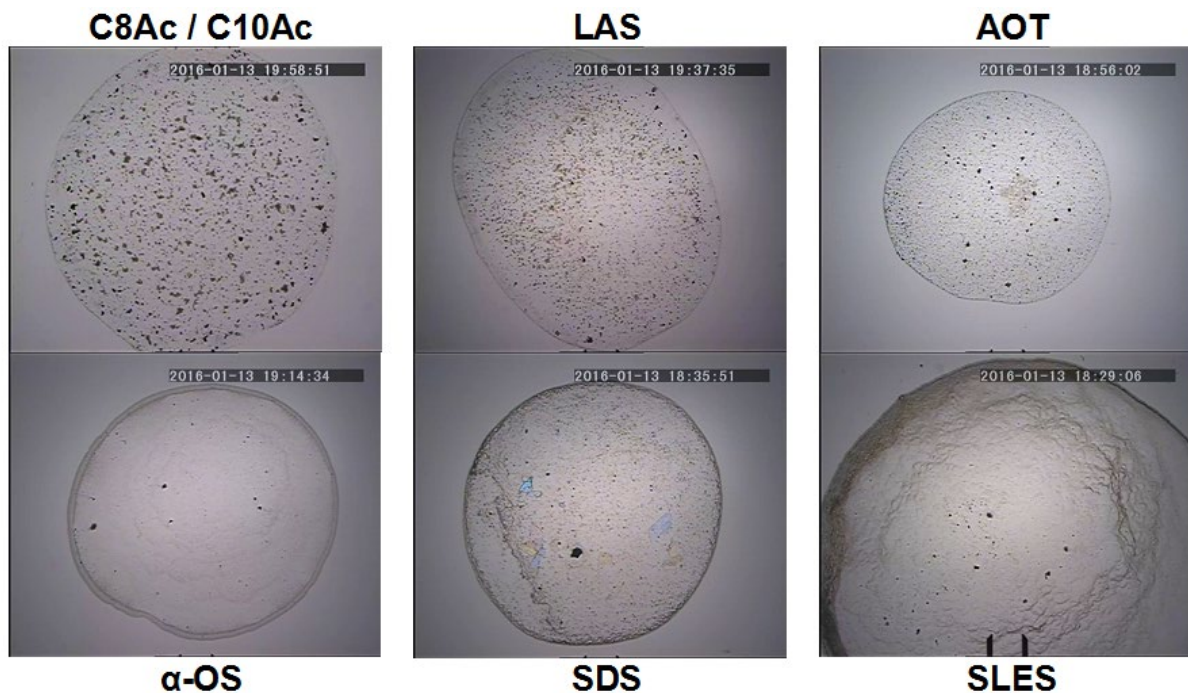
3.2.5. Изпарение от капки със суспендирани частици в тях.

В тези експерименти изследвахме същите супернатанти с повторно диспергирани карбонатни частици при ниска концентрация, които бяха използвани за измерване на ζ -потенциалите на частиците в присъствието на различни повърхностно-активни вещества. Поставихме 1-2 μL капки от тези супернатанти върху предметни стъкла и ги оставихме да се изпарят, докато ги наблюдавахме с оптичен микроскоп, в преминала светлина, с обективи $\times 2.5$ и $\times 50$.

Наблюдават се два различни периода при изпарението на водата от капките: (1) фиксирана контактна линия вода-стъкло-въздух, в която периферията на капката е закрепена и контактният ъгъл намалява с времето [110, 111], и (2) при постоянен контактен ъгъл, при който контактната линия постепенно се свива.

Наблюдавахме допълнителен ефект при системите, съдържащи мастни киселини. При тях се наблюдава образуването на тънка „кожа“ от утайки от калциев сапун върху

повърхността на капката, заедно с утаяването на малки кристалити във вътрешността на капката, както е показано на **Фигура 21**. По време на първия период на изпаряване на водата, малки бръчки се образуват по периферията на капката. Във втория период на процеса на изпаряване се образуват малки пръчковидни кристалити от калциеви утайки с С8Ас. Теоретичните изчисления показват, че квази-равновесното утаяване в тези капки трябва да започне след изпаряване на повече от 70% от водата в капката (вижте 3.2.4). В действителност обаче преципитирането започва по-рано, поради локалното пренасищане по периферията на капката.



Фигура 20. Микроскопски изображения на изсушени капки от супернатант. Разликите в размера на им се дължат на малки разлики в обема на отложените капки и на различното разтичане на разтворите на ПАВ. Марка: 400 μm .



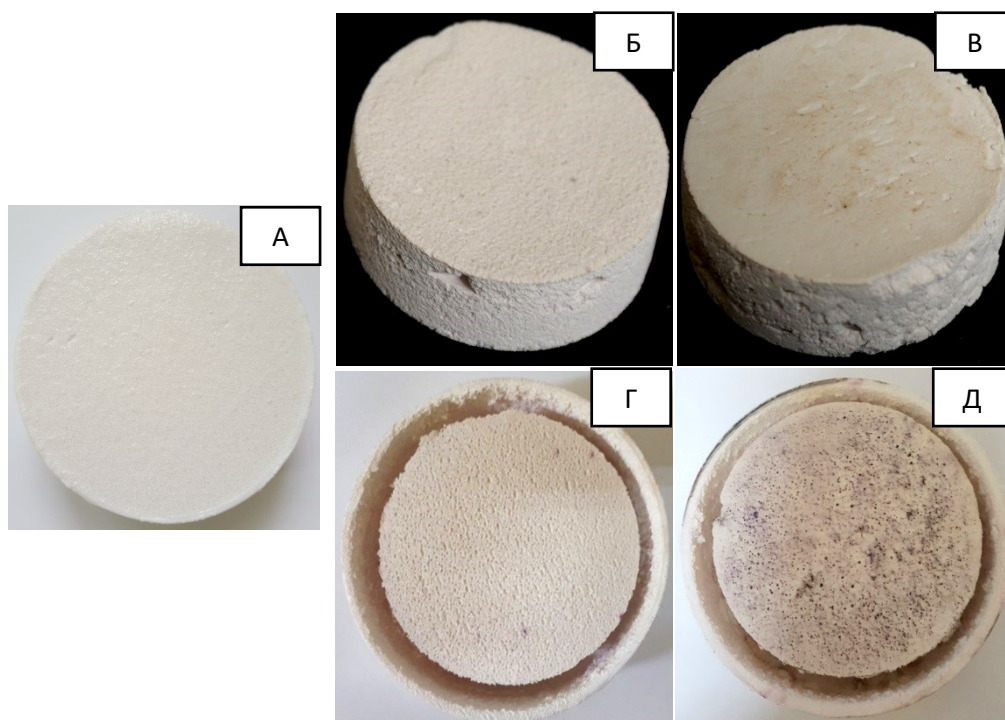
Фигура 21. Микроскопски изображения на изсъхваща капка, съдържаща C8Ac. След изпаряване на малко количество разтвор, локалното пренасищане на Ca(C8Ac)₂ причинява образуването на тънка утаена обвивка върху повърхността на капката, обозначена с червените стрелки. Докато изпарението продължава, черупката расте от ръба към центъра на капката. Остатъкът от повърхностно активното вещество се утаява под формата на малки пръчковидни кристали в центъра на капката. Скала, 20 μm.

Големи миграции на частици, подобни на транспортирането на частици, водещи до ефектите на пръстена на кафето, са наблюдавани преди в 3D гранулирана среда, наситена с наночастици от кафе [115]. Капилярните и механичните напрежения биха били нехомогенно разпределени по време на сушенето и биха могли да се образуват пукнатини [116, 117], като тези, наблюдавани в долната част на втвърдяващите се карбонатни пени. Следователно може да се очаква, че системите, в които миграцията на частиците е потисната, да води до по-здрави сухи материали – хипотеза, която се потвърждава от нашите експерименти.

3.2.6. Визуализация на макроскопичния течен поток в съхнещи порьозни материали.

За да проверим дали утаяването на калциевите сапуни и миграцията на частиците променят механизма на сушене на пените, добавихме багрило за проследяване в суспензиите [112]. Добавихме анионното (сулфонатно) багрило Eriochrome black, което образува червено оцветени комплекси в присъствието на Ca²⁺ йони [114]. Разтворите му имат син цвят в отсъствието на Ca²⁺ йони, а кристалите му са черни.

Разтворихме ≈50 μM Eriochrome в суспензиите, точно преди да започнем процедурата за разпенване, но след като повърхностно-активните вещества бяха добавени към суспензиите. След това приготвихме пени с 65 % обемна част на въздуха и ги изсушихме при 25 ± 5 °C или при 60 ± 10 °C, и в двата случая при влажността на околната среда. Получените пени веднага след приготвянето им имат светло розов цвят (**Фигура 22А**), поради образуването на ериохром-калциеви комплекси с калциевите йони, разтворени във водната фаза от карбонатните частици. След изсушаване на пените при стайна температура (**Фигури 22Б и В**), наблюдавахме светъл хомогенен розов цвят върху горната повърхност на материала със C8Ac (**Фигура 22Б**), който има най-здрави механични свойства. За разлика от това, пяната с SDS (**Фигура 22В**) разкрива нехомогенни по-светли и по-тъмни зони, което показва нехомогенен поток на изсушаваща вода в тези материали.



Фигура 22. Илюстративни снимки на пени, съдържащи 65 % обемна част на захванатия въздух и съответно получените изсушени материали: **(А)** Получената пяна преди сушене в присъствие на $\approx 50 \mu\text{M}$ Eriochrom black T. Получените сухи материали в присъствие на 7mM C8Ac (**Б** и **Г**) или SDS (**В** и **Д**). Материалите, показани на **(Б)** и **(В)** са изсушени при стайна температура от $25 \pm 5^\circ\text{C}$, докато тези на **(Г)** и **(Д)** са изсушени на $60 \pm 10^\circ\text{C}$.

Този резултат беше много по-изразен при по-високата температура на сушене, вижте **Фигура 22Г-Д**. Много по-интензивно оцветяване на горната повърхност на пробата се наблюдава и в двата случая, което показва по-интензивен масов поток на вода и багрило по време на сушенето. Наличието на много черни петна (сухи ериохромни кристали) на повърхността на материалите, в присъствие на SDS разкри наличието на локални пори, в които скоростта на изпарение и преносът на вода е много по-висок в сравнение със средната скорост на сушене. За разлика от това, материалът със C8Ac е много хомогенен и само няколко по-тъмни петна се виждат на повърхността му, вижте **Фигура 22**.

3.3. Основни заключения.

Изследвано е влиянието на осем различни повърхностно-активни вещества върху свойствата и здравината на порьозни материали от карбонатни частици. Порьозните материали са получени след изсушаване на водата от течни пени, образувани от суспензии на карбонатни частици с висока концентрация. Най-важните резултати могат да бъдат обобщени, както следва:

Намерени са подходящи условия за получаване на порьозни материали след изсушаване на течни пени от карбонатни частици в присъствие на мастни киселини с дължини на въглеводородната опашка от 8 и 10 въглеродни атома.

Показано е, че всички изследвани анионни повърхностно-активни вещества са способни да модифицират повърхността на карбонатните частици и да осигурят тяхната адсорбция на повърхността на пенните мехурчета. Получените пени са стабилни спрямо изтичане на водата от тях и спрямо Оствалдово зреене. Само при пените, стабилизирани със SLES, се наблюдава процес на Оствалдово зреене, който е свързан с недостатъчната адсорбция на карбонатните частици на повърхността на мехурчетата, което води до образуване на тънки участъци във филмите, през които става преноса на газ от малките към големите мехурчета.

Получените порьозни материали след изсушаване на течните пени имат много различна здравина в зависимост от използваното повърхностно-активно вещество. Най-здрави материали се получават, когато се използват мастните киселини с вериги C8 и C10, докато другите използвани анионни ПАВ водят до получаването на много по-крехки материали с множество пукнатини в тях.

Способността на мастните киселини да намалят образуването на пукнатини е обяснена с факта, че те преципитират локално с калциевите йони, което води до частично запечатване на образуваните пори при сушене и до развитие на по-хомогенен фронт на сушене, при което частиците остават равномерно разпределени в целия материал, а не се натрупват в неговата горна част, което се наблюдава с другите използвани сурфактани.

Показано е, че зависимостта на относителната здравина като функция на относителната порьозност на получените порьозни материали от карбонатни частици е много сходна до зависимостта получена за порьозните материали от силикатни частици.

Глава 4. Влияние на размера на силикатни частици върху свойствата на пени и порьозни материали, получени от тях

4.1. Обект и цели на изследването.

Gonzenbach et al., 2006a [53,54,91] използват различни по размери частици от алуминиев оксид, с диаметър 28, 70, 116, 200 и 1800 nm и валерианова киселина за хидрофобизиране на повърхността на алуминиевите частици, за да получат порьозни материали от тях. В тези изследвания е показано, че пенообразуването е благоприятствано от увеличаването на концентрацията на частиците и намаляването на размера им. Установено е, че увеличаването на размера на частиците води до увеличаване размера на мехурчетата в пяната [53,54,91]. Резултатите от изследванията на тези автори показва, че приготвянето на течни пени, стабилни спрямо изтичане и коалесценция, изисква използването на частици не по-големи от няколко микрона. Но авторите не изясняват ефекта на размера на частиците върху механичните свойства на крайните материали.

В настоящата глава от дисертацията изследвахме влиянието на размера на частиците върху здравината на порьозни материали, получени чрез директно изсушаване на течните пени. За целта използвахме силикатни частици с различни размери, от които с помощта на катионното повърхностно-активно вещество цетил триметил амониев бромид хидрофобизирахме повърхността на силикатни частици, което позволяваше образуването на порьозни материали с различна масова плътност [32].

Получихме порьозни материали с масова плътност между 100 и 700 kg/m³. Интересното е, че материалите, получени от по-малките частици, показват относително висока механична здравина, доближаваща се до тази на синтеровани материали с подобни характеристики [53,91]. Тази по-висока здравина обясниме с Ван дер Ваалсовото привличане между твърдите частици в крайните порьозни материали.

4.2. Теоретични модел за механичната здравина на порьозни материали, получени след сушене на течни пени

Очаква се механичната здравина на несинтеровани порьозни материали да зависи от размера на частиците. Тази здравина може да се контролира от силите на привличане, действащи между частиците, и от възможността за образуване на водородни и ковалентни връзки при кондензацията на повърхностни -ОН групи, разположени върху различни частици (в зоните на техния директен контакт).

По-долу оценяваме ролята на силите на привличане между контактуващите частици и проверяваме дали силите на Ван дер Ваалс са доминиращи или трябва да отчетем и други допълнителни сили, за да обясним здравината на получените порьозни материали.

Моделът на Гибсън-Ашби предполага, че механичната здравина на порьозния материал, σ_{Cr} , зависи от механичната здравина на матрицата на стената около пората, σ_{wall} , плътността на масата на матрицата на стената, ρ_{wall} , и плътността на масата на порьозния материал, ρ [80]:

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = f\left(\frac{\rho}{\rho_{wall}}\right) \quad (19)$$

където $f(x)$ е функция, която зависи от детайлната структура на порьозния материал. Функционалната зависимост на f от структурата на порестия материал е дадена в уравнения (14) и (15) в Глава 3.

От данните представени на фигура 16 се вижда, че относителната здравина на порьозните материали, получени както от силикатни частици, така и от карбонатни частици, се променя плавно от теоретичните предсказания на Gibson-Ashby за затворена клетъчна структура (при висока масова плътност) към теоретичните предсказания за отворена клетъчна структура (при ниска масова плътност). За данните в преходната област е показано в [32], че механичната здравина на порьозните материали, приготвени от суспензии на силициев диоксид в присъствие на ТТАВ, имащи $\rho_{wall} = 474 \text{ kg/m}^3$ и $\sigma_{wall} = 1463 \text{ kPa}$, може да се опише като $\sigma_{Cr} = 1.9\rho^{2.2}$. Следователно изразът, получен в [32], може да бъде пренаписан като:

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{wall}}\right)^{2.2} \quad (20)$$

и f може да бъде изразено като:

$$f\left(\frac{\rho}{\rho_{wall}}\right) = \left(\frac{\rho}{\rho_{wall}}\right)^{2.2} \quad (\text{преход между отворени и затворени клетки}) \quad (21)$$

В работа на Lesov et al. [31] е показано, че плътността на порьозните материали зависи линейно от обемната част на захванатия въздух в течните пени, Φ_0 , и от плътността на стената, ρ_{wall} , на плътно опакованите частици в сухите стени на порьозните материали (около празнините, оставени от мехурчетата). Зависимостта е дадена в уравнение (11).

Комбинацията от уравнения (11, 14, 15, 19 и 20) води до следната зависимост на критичния стрес на материалите, получени след пенообразуване на суспензии на твърди частици в присъствие на ПАВ:

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = (1 - \Phi_0) \quad (\text{затворени клетки}) \quad (22)$$

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = 0.2(1 - \Phi_0)^{1.5} \quad (\text{отворени клетки}) \quad (23)$$

$$\frac{\sigma_{Cr}}{\sigma_{wall}} = (1 - \Phi_0)^{2.2} \quad (\text{преход между отворени и затворени клетки}) \quad (24)$$

За да определим механичната здравина на стената на матрицата отчитаме силите на привличане между съседните частици в изсъхналата суспензия около мехурчетата. Приемаме, че размера на частиците е много по-малък от размера на мехурчетата, така че повърхността на мехурчетата от гледна точка на частиците изглежда плоска. За да определим каква сила трябва да приложим, за да разрушим подредбата на частиците в изсъхналата суспензия около мехурчетата, трябва да намерим каква е външната сила, която трябва да приложим върху повърхността на изсъхналата суспензия, за да преодолеем привличането между частиците в нея, виж **Фигура 23**. Праговото напрежение за разрушаване на структурата на изсъхналата суспензия около мехурчетата може да се представи като:

$$\sigma_{wall} = \frac{F_W}{S_1} \quad (25)$$

където F_W е силата, която прилагаме, така че да разрушим подредбата на частиците в изсъхналата суспензия около мехурчетата, а S_1 е площта от суспензията, върху която се прилага тази сила. Ако разгледаме единична частица, която се намира в контакт с повърхността, върху която ще прилагаме силата, за да нарушим подредбата на частиците може да напишем, че силата, която прилагаме върху частицата няма да наруши подредбата дотогава докато вертикалната проекция на силите на привличане между разглежданата частица и нейните най-близки съседи от съседната равнина, F_p , е по-голяма от прилаганата външна сила, вижте **Фигура 23**. Този силов баланс може да бъде записан по следния начин [137]:

$$F_W = nF_p \cos \theta \quad (26)$$

където n е броят на близките съседи, разположени във втория слой, θ е ъгълът между посоката на силите частица-частица и нормалната сила, действаща върху твърдата стена. За fcc-опаковане на частиците стойностите са: $n = 3$ и $\cos \theta = 0.816$ [137]. Напречното сечение на площта, която заема една частица от стената, върху която действа външната приложена сила също зависи от характеристиките на решетката, в която са опаковани частиците и може да се изрази като:

$$S_1 = \frac{\pi R_p^2}{\varphi_{p1}} \quad (27)$$

където R_p е размерът на частицата, φ_p е обемната част на плътно опаковани частици, която е 0.91, ако имаме плътно опаковане в равнина и 0.78, ако имаме плътно опаковане в тримерното пространство при кубична решетка [138].

Комбинирайки уравнения (25-27) получаваме следния израз за механичната здравина на порьозния материал:

$$\sigma_{wall} = F_p \frac{n\varphi_p \cos \theta}{\pi R_p^2} \quad (28)$$

Където единствената неизвестна е каква е силата на привличане между разглежданата частица и нейните най-близки съседи в съседната равнина. Ако приемем, че преобладаващото взаимодействие между частиците е ван дер Ваалс (vdW), F_p може да се запише като [139]:

$$F_p = \frac{A_H R_p}{12h^2} \quad (29)$$

където A_H е Хамакеровата константа за взаимодействие на материала, от който е изградена частицата през въздух. За силикатни частици, стойността на Хамакеровата константа е 6.3×10^{-20} J [139], R_p е средния радиус на частиците, h е дебелината на въздушния филм между разглежданата частица и нейните най-близки съседи от съседната равнина.

Замествайки израза за F_p от у-е (29) в у-е (28) получаваме, че механичната здравина на порьозен материал, при който основното взаимодействие между частиците се дължи на Ван дер Ваалс сили на привличане между тях, се изразява като:

$$\sigma_{wall} = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p \quad (30)$$

За fcc опаковка $n = 3$; $\cos \theta = 0.816$; $\varphi_p = 0.91$. За частици силициев диоксид, взаимодействащи през въздуха, $A_H = 6.3 \times 10^{-20}$ J. Тук R_p е радиусът на частицата. Полученият израз в у-е (30) може да се замени в у-я (22), (23) и (24), при което получаваме теоретични изрази за това как ще зависи критичното напрежение за разрушване на порьозния материал от размера на частиците, от които е образуван и от обемната част на захванатия въздух в тях.

$$\sigma_{cr} = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p (1 - \Phi_0) = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p \frac{\rho}{\rho_{wall}} \quad (\text{затворени клетки}) \quad (31)$$

$$\sigma_{Cr} = 0.2 \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p (1 - \Phi_0)^{1.5} = 0.2 \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p \left(\frac{\rho}{\rho_{wall}} \right)^{1.5} \quad (\text{отворени клетки}) \quad (32)$$

$$\sigma_{Cr} = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p (1 - \Phi_0)^{2.2} = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi R_p h^2} \varphi_p \left(\frac{\rho}{\rho_{wall}} \right)^{2.2}$$

(преход между отворени и затворени клетки) (33)

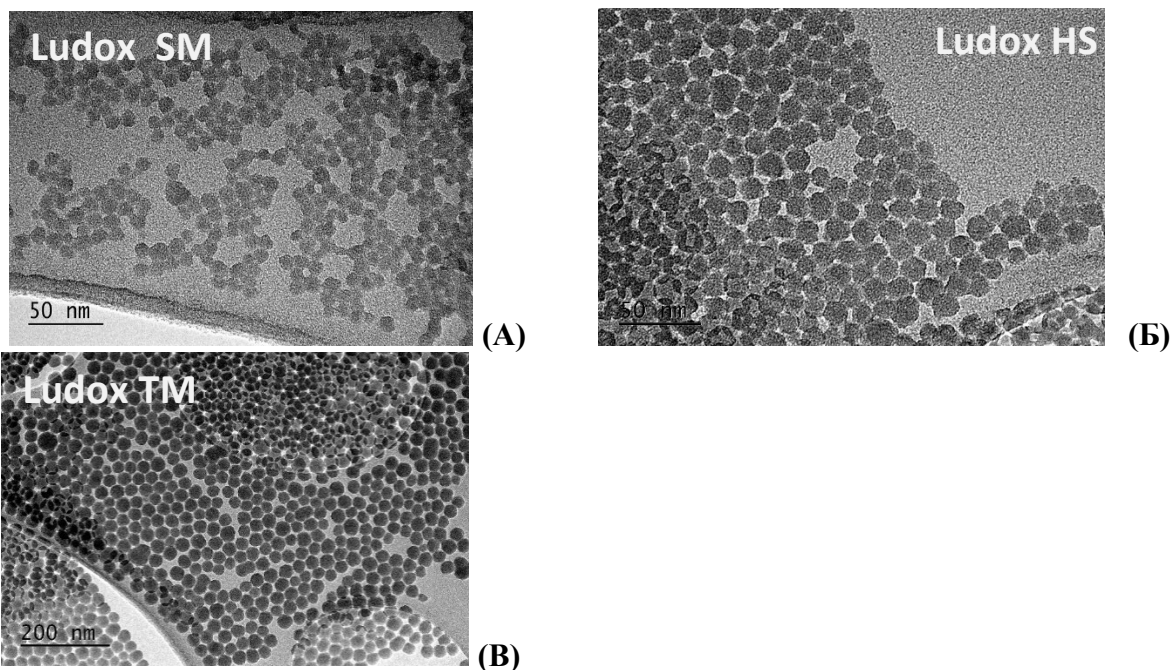
Трябва да отбележим, че горните изрази важат за материали приготвени от монодисперсни частици. Както бе отбелязано в глава 3 на дисертацията, карбонатните частици, използвани за приготвяне на порьозните материали там са много полидисперсни, което затруднява прякото сравнение на получените експериментални резултати с изведените теоретични изрази.

За да тестваме валидността на уравнения (31-33) получихме порьозни материали от суспензии на силикатни частици, които имат добре дефинирани размери в диапазона от 7 nm до 5 μm и са сравнително монодисперсни. За хидрофобизация на силикатните частици използвахме катийонното повърхностно активно вещество, ТТАВ. Обемната част на захванатия въздух, Φ₀, в получените пени варирахме между 26% и 76%. Получените пени изсушихме и след изсушаване определихме тяхната здравина. За съжаление сушенето на суспензии от частици, които не съдържат захванати мехурчета в тях, доведе до напукването им по време на сушенето, поради което не можахме да измерим директно механичната здравина на плътно опакования материал, σ_{wall} и да го сравним с теоретично предсказаната стойност, а сравнявахме теоретичните предсказания за материалите съдържащи различни по размер частици с различна порьозност с предсказанията на уравнения (31-33).

4.3. Експериментални резултати.

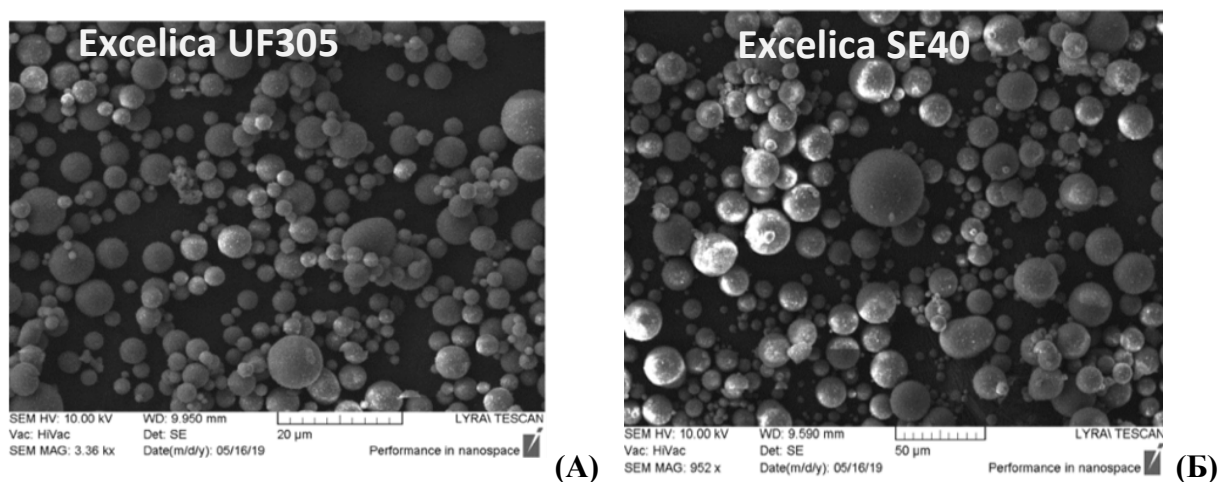
4.3.1. Охарактеризиране на частиците.

За охарактеризиране размера на силикатните частици направихме наблюдения с трансмисионен електронен микроскоп, като илюстративни снимки са показани на **Фигура 24**. Вижда се, че суспензиите с нанометрови силикатни частици са сравнително монодисперсни и размерът е много близък до дадения от производителя. На **Фигура 25** е показано и разпределението на размерите по обем.



Фигура 24. Изображения на силикатни частици Ludox с размер: (А) 7, (Б) 12 и (В) 22 nm, наблюдавани с трансмисионен електронен микроскоп.

Бяха взети проби от микронните частици с цел охарактеризирането им и бяха изследвани със SEM. На **Фигура 26** са представени резултатите от наблюденията. Вижда се, че за разлика от нанометровите частици, които са сравнително монодисперсни, микронните частици, с които работим имат доста голяма полидисперсност.



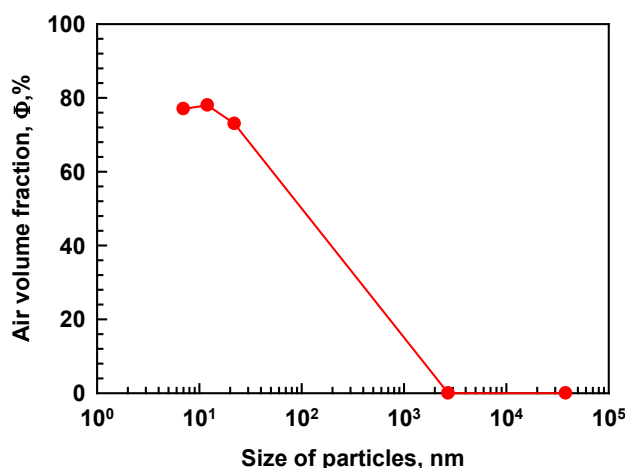
Фигура 26. Изображения на частици Excelica с размер: (А) 2700 и (Б) 3800 nm, наблюдавани със сканиращ електронен микроскоп.

Таблица 7. Свойства на използваните частици и използваното им съкращение в текста.

Търговско наименование	Съкращение в текста	Начално рН	Специфична площ, A , m^2/g	Среден радиус (данни от производителя на частиците), nm	R_m , nm	R_{21} , nm
Ludox SM	L-5	10.0	340	3.5	4.4 ± 0.6	4.5 ± 0.6
Ludox HS-30	L-7	9.5	220	6.0	6.8 ± 0.8	6.8 ± 0.8
Ludox TM-50	L-13	9.0	140	11.0	12.7 ± 1.3	12.8 ± 1.3
Excelica UF305	E-2	7.0	2.1	1350	1240	1880
Excelica SE40	E-7	7.0	0.6	19000	2050	7210

4.3.2. Пенообразуване и стабилност на пени.

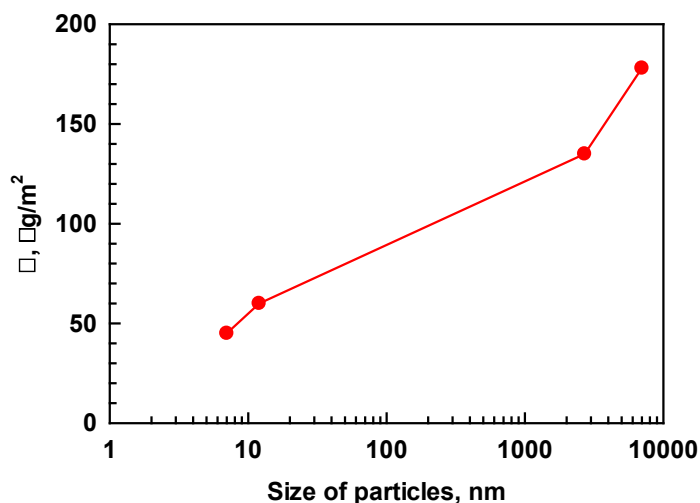
Въз основа на предишния ни опит със силикатни частици, първо се опитахме да пенообразуваме 30 wt.% суспензии, добавяйки ТТАВ към суспензията, за да осигурим $\Gamma = 30 \mu g/m^2$ повърхностно покритие [32]. С Γ означаваме адсорбцията на ПАВ върху повърхността на частиците. От резултати представени на **Фигура 28** се вижда, че при нанометровите частици успяваме да захванем въздух и да получим мокра пена с висока обемна част на въздуха в нея. При същите условия, не успяваме да захванем практически никакъв въздух в суспензиите с микронни частици.



Фигура 28. Обемна част на захванатия въздух при $\Gamma = 30 \mu g/m^2$ за различните видове частици

За да успеем да захванем въздух в суспензиите с микронни частици увеличихме концентрацията на повърхностно-активното вещество. Трябва да отбележим, че при

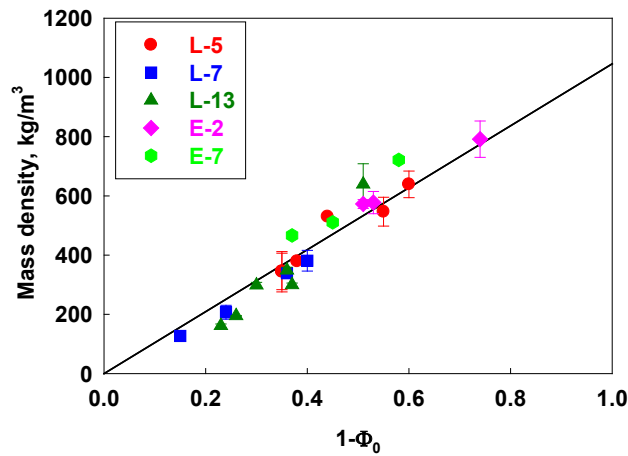
добавянето на достатъчно количество ПАВ в суспензията се наблюдава захващане на въздух във всички суспензии с изключение на суспензиите с най-големи по размер частици от 38 μm . На **Фигура 29** са представени експерименталните резултати за минималната стойност на адсорбцията на ПАВ върху повърхността на силикатните частици, Γ , необходимо за получаването на пени с обемна част на въздуха от 60 %.



Фигура 29. Минималната необходима адсорбция на ПАВ- ТТАВ върху повърхността на частиците, Γ за получаване на стабилни пени с $\Phi \approx 60\%$ за различните по размер частици.

4.3.3. Ефект от концентрацията на частици.

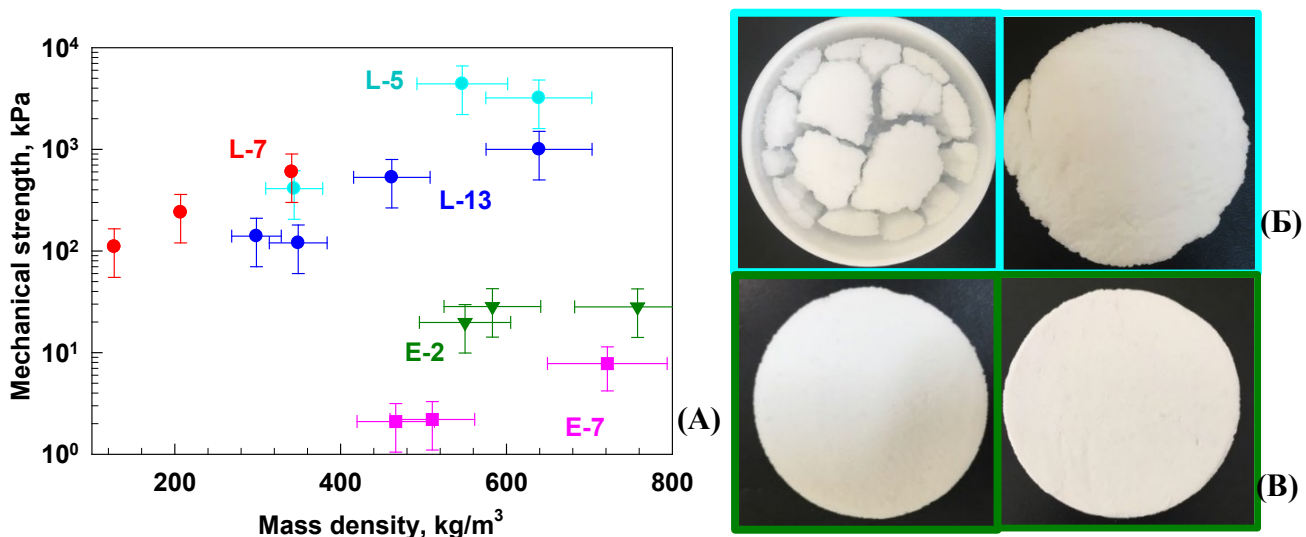
Изследвахме и ефекта от концентрацията на частици върху пенообразуването с цел да намалим свиването на пените при сушене [31,136]. За тази цел проведохме експерименти със суспензии с по-висока концентрация на частици от 50 wt.% и 60 wt.% частици и сравнихме резултатите за пенообразуването показани в **Таблица 8**. **Фигура 30** показва плътността на сухите порьозни материали като функция на първоначалната обемна част на въздух в пените. Както може да се види, има добра корелация между първоначалната обемна част на въздух и крайната плътност на изсушените материали, както се очаква от уравнение (11), вижте **Фигура 30** и **Фигура 31**. Изчислената плътност на стената е $\rho_{\text{wall}} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$ за всички Ludox частици и за Excelica 305, докато малко по-висока стойност е определена за материалите, приготвени от Excelica SE40 от $\rho_{\text{wall}} \approx 1200 \text{ kg/m}^3$.



Фигура 31. Масовата плътност на порьозни материали като функция на обемната част на въздух в пените за материали, приготвени с частици с различни размери.

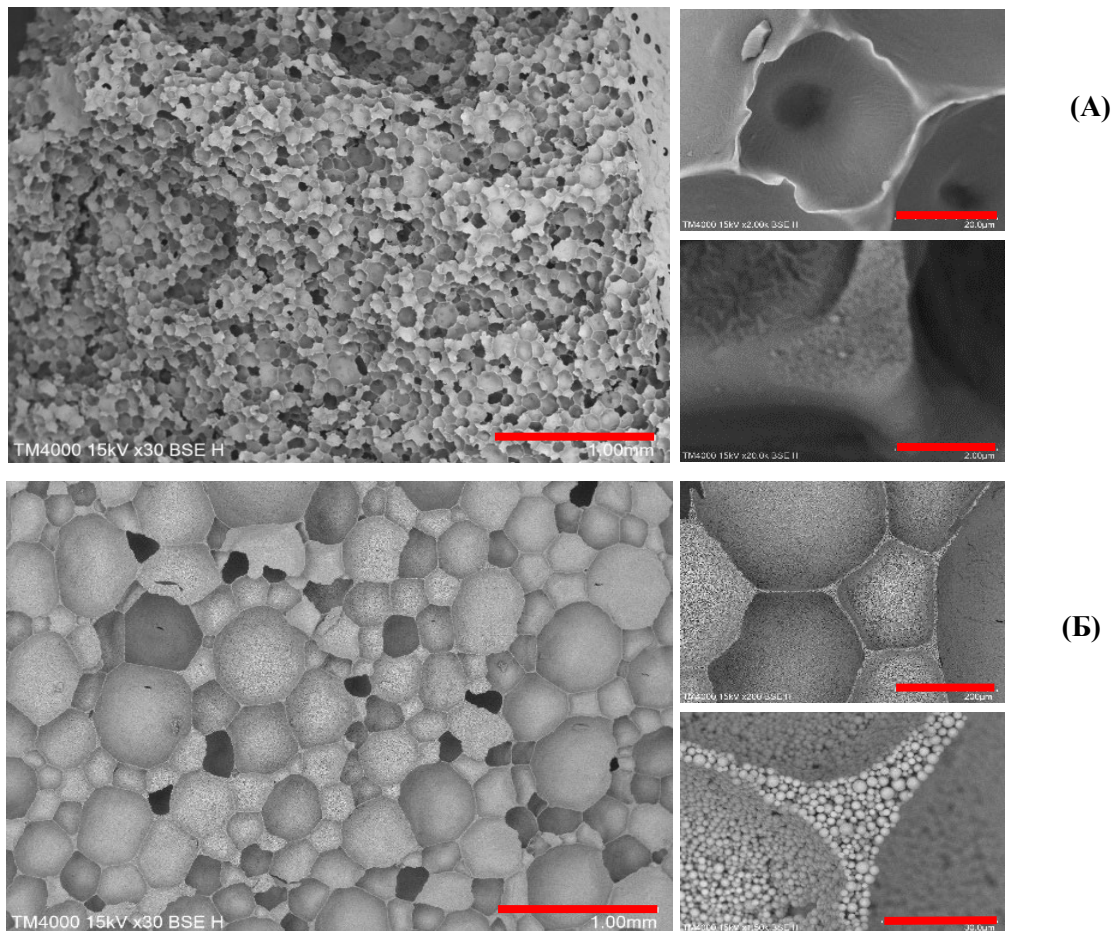
4.3.4. Механична здравина на получените порьозни материали.

Измерихме механичната здравина на крайните сухи материали, използвайки процедурата, описана в раздел 2.2.5, и начертахме тяхната якост на натиск като функция от масовата плътност на материалите, вижте **Фигура 32**. Механичната здравина на материалите, приготвени със силикатните частици Ludox SM ($R_{21} = 4.5 \text{ nm}$) е изключително висока – повече от 4 МПа, което е стойност, сравнима със синтерованите материали от алуминиеви частици, получени от Gonzenbach et al. [129] при 24 % относителна плътност. За съжаление повишената механична здравина на тези материали бе придружена от намалена механична цялост при изсушаване. При материалите с по-ниска масова плътност се наблюдават повече пукнатини, както се вижда на **Фигура 32Б**.



Фигура 32. (А) Механичната здравина на сухите материали като зависимост от тяхната масова плътност, за частици с различни размери, използвани за приготвяне на пена. (Б, В) Макроскопични изображения на материали, приготвени от (Б) Ludox SM и (В) Excelica UF305. Изображенията отляво съответстват на $120 \pm 20 \text{ kg/m}^3$, докато тези отдясно са $600 \pm 60 \text{ kg/m}^3$.

Микроструктурата на материалите с най-ниска масова плътност е илюстрирана на **Фигура 33А,Б** с микрографии, получени чрез SEM при различни увеличения. Материалът, приготвен от частици Ludox HS с $R_{21} = 6.8 \text{ nm}$, има около 10 пъти по-малки мехурчета/макропори в сравнение с материала, съдържащ частици от $1.9 \text{ }\mu\text{m}$, при една и съща концентрация на частици.



Фигура 33. Микроструктура на порьозни материали със 76 % мехурчета, приготвени от (А) частици Ludox TM с $R_{21} = 12,8 \text{ nm}$ и (В) Excelica 305 с $R_{21} = 1,9 \text{ }\mu\text{m}$ при различни увеличения. Големината на марките са $1000 \text{ }\mu\text{m}$, $200 \text{ }\mu\text{m}$ и $30 \text{ }\mu\text{m}$.

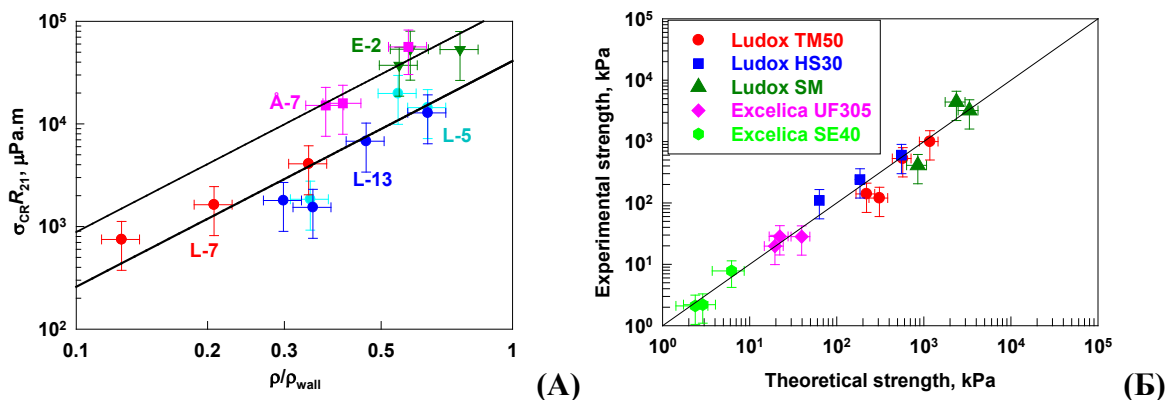
4.3.5. Дискусия

За да тестваме валидността на уравнения (28-30), трябва да определим дебелината на въздушния филм, h , между частиците, при която се осъществява разрушването на материалите и се измерва якостта при натиск. За да се преодолее този проблем, експерименталните данни, показани на **Фигура 32**, са нанесени отново на **Фигура 34А** в мащаба $\ln(\sigma_{CR}R_p)$ спрямо $\ln(\rho/\rho_{wall})$. Вижда се, че наклонът на съответната линия е много близък до 2.2, което потвърждава, че уравнение (33) може да се използва за описание

на експерименталните данни. Последното заключение предполага, че подготвените материали попадат в преходната зона между затворени и отворени клетки.

От пресечните точки на тези линии ние определихме стойностите на $\sigma_{\text{wall}}R_p = \frac{nA_H \cos \theta}{12\pi h^2} \varphi_p = 40 \pm 20 \text{ mPa}\cdot\text{m}$ за частици Ludox и $140 \pm 35 \text{ mPa}\cdot\text{m}$ за частици Excelica. Ако приемем, че частиците са организирани в кубично плътно опаковане, което (както беше обсъдено по-горе) не е строго валидно, изчислената дебелина на въздушния филм при контакт на частиците е $h \approx 0.30 \pm 0.08 \text{ nm}$ за Ludox и $h \approx 0.16 \pm 0.02 \text{ nm}$ за частици Excelica. Трябва да се обърне внимание, че последната стойност е много близка до граничната дебелина, предложена от Israelachvili [139] за определяне на енергията на адхезия между контактуващите повърхности, за която е установено, че е $\approx 0.165 \text{ nm}$ [139].

Използвайки изчислените стойности на дебелината в точката на контакт между частиците, изчислихме теоретичната стойност на якостта при натиск (напрежението за счупване на порьозните материали), образувани от различни частици, и го сравнихме с експерименталните резултати. Вижда се, че имаме много добро съответствие между теоретичните предсказания и експерименталните данни, **Фигура 34Б**.



Фигура 34. (А) Експериментални данни от **Фигура 32**, нанесени в мащаб $\ln(\sigma_{\text{CR}}R_p)$ спрямо $\ln(\rho/\rho_{\text{wall}})$. (Б) Експериментално измерената здравина за всички порьозни материали, изследвани тук, като функция на изчислената здравина чрез уравнение (30) за използваните, различни по размер силикатни частици. Грешките за теоретично оценените здравини отразяват несигурността в разпределението на размера на частиците. Параметрите, използвани в изчисленията, са за fcc опаковка $n = 3$; $\cos\theta = 0.816$; $\varphi_p = 0.91$; $A_H = 6.3 \times 10^{-20} \text{ J}$; $h \approx 0.30 \text{ nm}$ за Ludox и $h \approx 0.163 \text{ nm}$ за частици Excelica.

За да сме сигурни, че ван дер Ваалсовите сили на взаимодействие са определящи за здравината на получените материали, оценихме ефекта на капилярните сили, които могат да се появят. Изсушихме материали с частици Ludox TM50 в продължение на 3-5 дни при 70°C и след това ги запечатахме в найлонови торбички без въздух. След това измерихме тяхната механична здравина веднага след изваждането им от пластмасовите торбички, показвайки около 8% по-ниска такава в изсушените материали в сравнение с

тази на материалите, съхранявани на открито. Следователно, капилярната вода има сравнително малък ефект, в рамките на експерименталната грешка, за механичната здравина на нашите материали. По този начин можем да заключим, че силите на Ван дер Ваалс са доминиращи в изследваните от нас материали.

4.4. Основни заключения

Подготвени са порьозни керамични материали от суспензии на сферични силикатни частици със среден радиус R_{21} , вариращ между 4.5 nm и 7 μm . Масовата плътност на крайните материали варира в относително широк диапазон, между 100 и 700 kg/m^3 . Разработен е сравнително прост теоретичен модел, който обяснява механичната здравина на материалите, като се отчетат Ван дер Ваалсовите взаимодействия между съседните частици. Установено е добро съгласие между теоретичните предсказания и експерименталните данни за здравината на всички изследвани материали. Важно от практическа гледна точка е заключението, че материалите, съдържащи малки частици, могат да имат много висока якост на натиск, сравнима с тази на синтеровани материали с подобна масова плътност.

Теоретичният модел и основните концепции могат да се използват за оптимизиране на механичната здравина на „зелените“ материали в бъдещи проучвания, въз основа на набор от включени параметри, като размера на частиците и тяхната химическа природа. Моделът може да бъде полезен и за оценка на ефектите от възможно химическо свързване и/или синтероване на частиците при паралелна или последваща повърхностна обработка, или за по-добро разбиране на ефекта от частично синтероване в материали, където повърхностната химия и морфология се променят при нагряване.

Основни приноси от дисертацията

1. Намерени са подходящи условия за получаване на стабилни порьозни материали с ниска плътност и добра механична здравина от суспензии на карбонатни частици и набор от различни повърхностно активни вещества.
2. Установено е, че по-добрата здравина на карбонатните порьозни материали, получени с октанова и деканова киселини, се дължи на способността на мастните киселини да намалят образуването на пукнатини по време на сушене. Мастните киселини преципитират локално с калциевите йони, което води до частично запечатване на образуваните пори при сушене и до развитие на по-хомогенен фронт на сушене, при което частиците остават равномерно разпределени в целия материал, а не се натрупват в неговата горна част, което се наблюдава с другите използвани сърфактани.
3. Показано е, че зависимостта на относителната здравина като функция на относителната порьозност на получените порьозни материали от карбонатни частици е много сходна до зависимостта получена за порьозните материали от силикатни частици.
4. Разработен е сравнително прост теоретичен модел за предсказване здравината на порьозни материали. Полученият израз е приложен за порьозни материали, получени от силикатни частици с различен размер и различна обемна част на въздушните мехурчета в тях. Получено е добро съгласие между експериментално определените и теоретично предсказаните стойности за якостта при натиск на изследваните материали. Показано е, че при изсушаване на течни пени, получените порьозни материали са стабилизирани основно от ван дер Ваалсовото привличане между съседните частици.

Списък на публикациите по дисертацията:

1. **M. Hristova**, I. Lesov, S. Tcholakova, V. Goletto, N. Denkov. „From Pickering Foams to Porous Carbonate Materials: Crack-free Structuring in Drying Ceramics“. *Colloids Surf. A* 552 (2018) 142–152; doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.025

Брой цитати (с изключени автоцитати): 8

2. **M. Hristova**, I. Lesov, L. Mihaylov, N. Denkov, S. Tcholakova Role of Particle Size on The Cohesive Strength of Non-Sintered (green) Ceramics., *Colloids Surf. A* 658 (2023) 130653. doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130653

Брой цитати (с изключени автоцитати): 5

Материали по дисертацията са докладвани на:

1. “From Pickering foams to porous materials; keys to crack-free 3D structuring”

Monika Kovadjieva, Ivan Lesov, Slavka Tcholakova, Nikolai D. Denkov

EUFOAM, ЮЛИ 2016, Дъблин, Ирландия, Постер

<http://eufoam2016.iopconfs.org/home>

2. “Role of Pickering stabilization and bulk gelation for the preparation and properties of solid silica foams”

Monika Hristova, Ivan Lesov, Slavka Tcholakova, Nikolai D. Denkov

EUFOAM, ЮЛИ 2018, ЛИЕЖ, БЕЛГИЯ, Постер

<http://aimontefiore.org/EUFOAM2018/>

3. “Role of Pickering stabilization and bulk gelation for the preparation and properties of solid silica foams”

"CHEMISTRY TODAY FOR TOMORROW" - A FINAL CONFERENCE IN THE FRAMEWORK OF THE PROJECT BG05M2OP001-2.009-0028 FUNDED BY OPERATIONAL PROGRAM "SCIENCE AND EDUCATION FOR SMART GROWTH" ФЕВРУАРИ 2019, СОФИЯ, БЪЛГАРИЯ, Постер

<http://edurein.chem.uni-sofia.bg/conference/index.html>

4. “Role of particles size on the cohesive strength of non-sintered (green) ceramics”

Ivan Lesov, Monika Hristova, Slavka Tcholakova, L.Mihaylov, Nikolai D. Denkov

4-9 Септември 2022, Chania, Гърция, Постер

5. “Получаване на твърди порьозни материали от суспензии на карбонатни частици”

Моника Коваджиева, Иван Лесов, Славка Чолакова, Николай Денков

IV НАУЧЕН СЕМИНАР ПО ФИЗИКОХИМИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ И ДОКТОРАНТИ

15-17 Април 2015, СОФИЯ, БЪЛГАРИЯ- устен доклад

6. “Механична здравина на порьозни материали, получени от пени”

Моника Коваджиева, Иван Лесов, Славка Чолакова, Николай Денков

XIV НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЯ ЗА СТУДЕНТИ И ДОКТОРАНТИ

20-22 Май 2015, СОФИЯ, БЪЛГАРИЯ- устен доклад

7. “Получаване на стабилни порьозни материали от суспензии на карбонатни частици”

Моника Коваджиева, Иван Лесов, Славка Чолакова, Николай Денков

V НАУЧЕН СЕМИНАР ПО ФИЗИКОХИМИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ И ДОКТОРАНТИ

19-21 Април 2016, СОФИЯ, БЪЛГАРИЯ- устен доклад

консистенция k , която има смисъл на вискоз