



**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ
“АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”**

Димитринка Димитрова Арабаджиева

**ВЛИЯНИЕ НА АДСОРБЦИОННИТЕ СЛОЕВЕ
ВЪРХУ КИНЕТИКАТА НА ИЗТИЧАНЕ НА ТЪНКИ
ТЕЧНИ ФИЛМИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА
НЕЙОНОГЕННИ ПАВ**

АВТОРЕФЕРАТ

НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПРИСЪЖДАНЕ
НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН „ДОКТОР”

4.2 Химически науки (Физикохимия 01.05.05)

Научен консултант: проф. дхн Елена Милева
Председател на НЖ: доц. д-р Христо Христов
Рецензенти: проф. дхн Димо Платиканов
доц. д-р Христо Христов
Членове на НЖ: проф. д-р Аля Таджер
доц. д-р Константин Балашев
проф. дхн Елена Милева

София, 2013 г.

Дисертационният труд съдържа 142 машинописни страници и 63 фигури. Цитирани са 195 литературни източника. Номерата на фигурите и на уравненията в автореферата съответстват на тези в дисертацията.

Дисертантът работи в секция “Повърхности и колоиди” в Института по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев”, БАН. Изследванията, включени в дисертационния труд са провеждани в ИФХ-БАН, в института Макс Планк по колоиди и повърхности в Голм, Германия и в CNR- Института по енергетика и повърхности в Геноа, Италия.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита на заседание на Колоквиума на секция „Повърхности и колоиди” към Институт по Физикохимия, Българска академия на науките, състояло се на 21 септември 2012 г.

Дисертантът е зачислен на свободна докторантура към Института по физикохимия с научен консултант проф. дхн Елена Милева.

Защитата ще се състои на 15 февруари 2013 г. от 16 часа в Заседателната зала на блок 11 на БАН, ул. „Акад. Г. Бончев”, II-ри етаж, на открито заседание на Научното жури.

Материалите са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия, стая 402, както и на интернет – страницата на ИФХ – БАН. (<http://www.ipc.bas.bg/PhD/index.html/>)

УВОД

В предишни изследвания е установено, че за водни разтвори на различни повърхностно активни вещества (ПАВ) се регистрират особености в равновесните изотерми на повърхностното напрежение по границата разтвор-въздух (Ежерова et al., 1981). Например, при изследване на изменението на повърхностното напрежение ($\Delta\sigma$) в зависимост от обемната концентрация на n-наситени алкохоли (бутанол, пентанол, хексанол, хептанол), авторите установяват наличие на платовидни участъци в хода на концентрационните криви, за концентрации по-високи от тези в областта на Хенри, но един-два порядъка по-ниски от критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ). Подобни особености в равновесните изотерми на повърхностното напрежение са получавани и за други амфибилни вещества, например, при адсорбция от водни разтвори на натриев додецил сулфат (SDS). Тези резултати са получавани чрез използване на разработения от Шелудко сферотензиомеричен метод (Scheludko, 1975), който се отличава с висока точност (10^{-3} mN/m). В същата концентрационна област експерименти проведени с тънки течни филми показват рязка промяна в хода на някои от кинетичните свойства на филмите, наблюдава се образуването на нестабилни черни образувания (точки и петна), установено е и рязко покачване на времената на живот на филмите (Tchoukov, Mileva, Ежерова, 2003).

Опитите да бъдат обяснени тези експериментално установени особености са свързани с хипотезата за образуване на прамицеларни агрегати в разтворите на ПАВ, при концентрации по-ниски от ККМ. Първоначално прамицеларната концепция възниква във връзка с обяснението само на един тип експерименти, а именно равновесните изотерми на повърхностното напрежение. Тази хипотеза беше развита и потвърдена чрез съпоставяне на адсорбционните резултати с изследване на кинетиката на изтичане на пенни филми в поредица от работи на Чуков, Милева и Ексерова. За случая на йоногенното ПАВ натриев додецил сулфат, тези автори установиха наличието на концентрационен синхрон на особеностите в равновесните криви на повърхностното напрежение и на тези в хода на кинетичните параметри на изследваните микроскопични пенни филми. Тези резултати са първите и успешни крачки в изследване на взаимното

влияние на свойствата и състоянието на адсорбционните слоеве и кинетичните характеристики на пенни филми. С настоящата дисертация ние си поставяме за цел да разширим обекта на тези изследвания като изследваме нейногени късоверижни ПАВ. Приложили сме и нови експериментални техники за по-пълното изясняване на взаимовръзката между адсорбционните свойства и свойствата на пенните филми.

Основна цел на настоящата работа е: да се изследва взаимната връзка между свойствата на адсорбционните слоеве и кинетиката на изтичане на пенни филми за водни разтвори на късоверижни нейногенни ПАВ в широк концентрационен интервал; да се изясни влиянието на образуваните саморегулирани прамицеларни структури при концентрации под ККМ върху свойствата на филмите и на адсорбционните слоеве.

За постигане на тази цел са поставени следните задачи:

- 1) да се подберат подходящите нейногенни ПАВ и експериментални условия, за които се очаква да се образуват прамицеларни структури;
- 2) да се провери дали се наблюдават особености в равновесните изотерми на повърхностното напрежение при концентрации по ниски от ККМ, подобно на тези за йногенни ПАВ;
- 3) да се изследват динамичните изотерми на повърхностното напрежение;
- 4) да се проведат повърхностни реологични експерименти при същите условия;
- 5) да се определят експериментално кинетичните свойства на пенните филми за тези нейногенни ПАВ в условията, при които са изследвани повърхностното напрежение и реологичните свойства;
- 6) да се изясни взаимната връзка между адсорбционните слоеве и кинетиката на изтичане на тънки течни филми за случая на водни разтвори от нейногенни ПАВ.

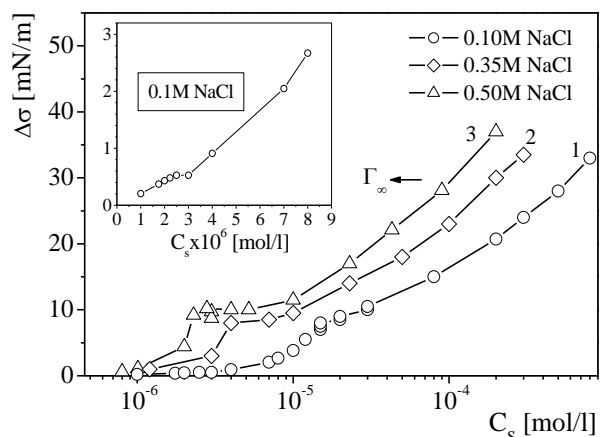
I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

I.1. САМООРГАНИЗАЦИЯ ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ЙОНОГЕННИ ПАВ

В тази глава е дадено описание на процеса на самоорганизация на амфифилни молекули във водни разтвори. Обсъдена е възможността да се образуват самоорганизирани амфифилни структури и при концентрации един, два порядъка по-ниски от критичната концентрация на мицелообразуване за йоногенни повърхностно-активни вещества (ПАВ) - прамицели. Дадени са експериментални резултати на други автори, които свидетелстват за образуването на прамицеларни агрегати в амфифилните разтвори.

Причините за възникване на самоорганизирани амфифилни агрегати във водни разтвори на ПАВ са следните: Амфифилните молекули могат да се разглеждат като съставени от две части: полярна глава – „разтворима” във вода и неполярна опашка „неразтворима”, често представляваща въглеродородна верига, която е хидрофобна. Тази структура обуславя следните свойства във водни разтвори на ПАВ: да се адсорбират на повърхността вода/въздух и да се самоорганизират във обема на разтвора под формата на агрегати, наречени мицели.

Измерването на повърхностното напрежение е един от основните методи за определяне на критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ). В областта на критичната концентрация на мицелообразуване, изотермата на повърхностното напрежение рязко променя своя ход, като при концентрации по-високи от ККМ повърхностното напрежение се запазва почти постоянно. Резултатите от измерване на равновестното повърхностно напрежение на разреждени водни разтвори на натриев додецил сулфат (SDS) получени от Ексерова и сътр. (1981) показват наличие на плата и чупки в хода на изотермите на повърхностно напрежение, при концентрации по-ниски от концентрацията на плътен адсорбционен слой и далеч под ККМ (Фиг. I.3). Във връзка с обяснението на тези експериментални резултати, е изказана хипотезата, че те се дължат на *прамицеларни* структури в обема на разтвора.



Фиг. 1.3. Изотерми на повърхностното напрежение $\Delta\sigma$ в зависимост от концентрацията на SDS при $t=22^\circ\text{C}$. (Exerowa et al., 1981).

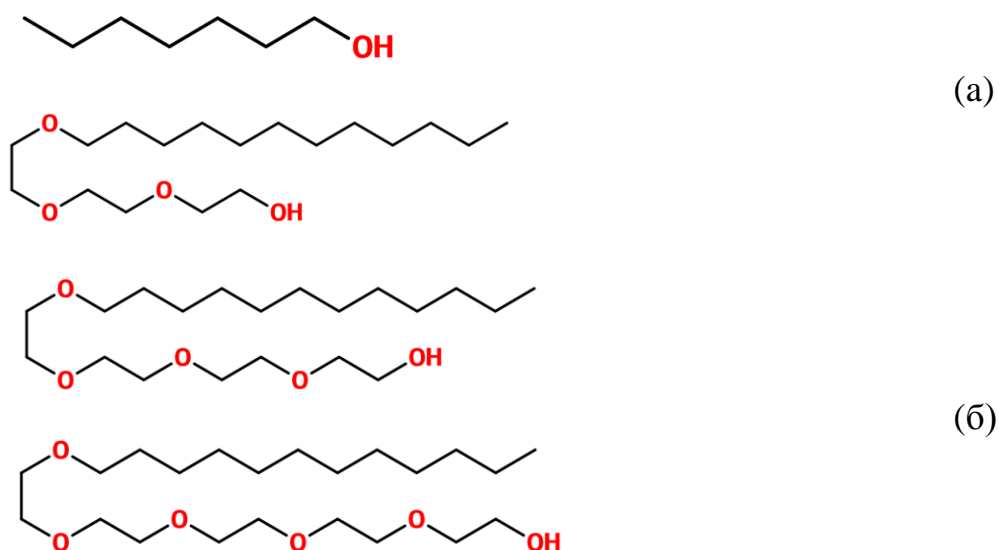
За първи път Милева, Чуков и Ексерова (2003) установяват, че в концентрационната област, където се наблюдават особености в хода на равновесните изотерми на повърхностното напрежение за натриев досецил сулфат (SDS), има промяна на режима на изтичане на пенните филми от същите разтвори, а също така тези концентрационни интервали се характеризират и с появата на „нестабилни” черни образувания във филмите. Авторите са установили, че ходът на средното време на живот, на изследваните пенни филми в зависимост от концентрацията на ПАВ, е в синхрон с възникването на особености в изотермите на повърхностното напрежение.

Получените експериментални резултати подкрепят хипотезата, че в изходните разтвори на късоверижни йоногенни ПАВ, част от амфифилните молекули образуват самоорганизиранни структури - прамицели. **За първи път в тази дисертация се изследва, дали това явление прамицелообразуване е характерно само за йоногенни ПАВ с подобна структура или има по-общ характер и може да бъде регистрирано и за друг тип сурфактанти.**

I. 3. ОСОБЕНОСТИ НА НЕЙОНОГЕННИТЕ ПАВ

Настоящата дисертация е посветена на изследване на свойствата на водни разтвори на нейногенни сурфактанти. Първоначално нашите изследвания започнаха с хептилов алкохол. В центъра на изследването са трите етиленгликол монододецилови етери с три, четири и пет

етиленоксидни остатъци в амфифилната си глава съответно: $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$ и $C_{12}E_5$.



Фиг. I.11. (а) хептилов алкохол; (б) три, тетра и пентаетиленгликол монододецилови етери.

Равновесни изотерми на изменението на повърхностното напрежение ($\Delta\sigma$) на водни разтвори на хептилов алкохол (Фиг. I.11 (а)) в зависимост от концентрацията на алкохола (C_s) са получени от Ексерова и сътр. (1981). Основния резултат е, че в хода на изотермата се наблюдава участък, в който с нарастване на концентрацията на хептанола, $\Delta\sigma$ не променя стойността си (плато) при ниски концентрации. За същата система, авторите са провели и изследване на обемната електропроводност $k(C_s)$. Получените данни показват, че се наблюдава промяна в хода на зависимостта $k(C_s)$ в същата област от концентрации, при които имаме и особеност в хода на зависимостта $\Delta\sigma(C_s)$

Избраните от нас етиленгликол монододецилови етери имат една и съща дължина на въглеродната верига – „ C_{12} –“, която съвпада с дължината на веригата на използвания при изследванията на йоногенни ПАВ натриев додецил сулфат (SDS), като йоногенната глава на SDS сме “заменили” с нейоногенна и сме променяли дължината на етиленоксидната глава.

I.4.3. ПОВЪРХНОСТНА РЕОЛОГИЯ

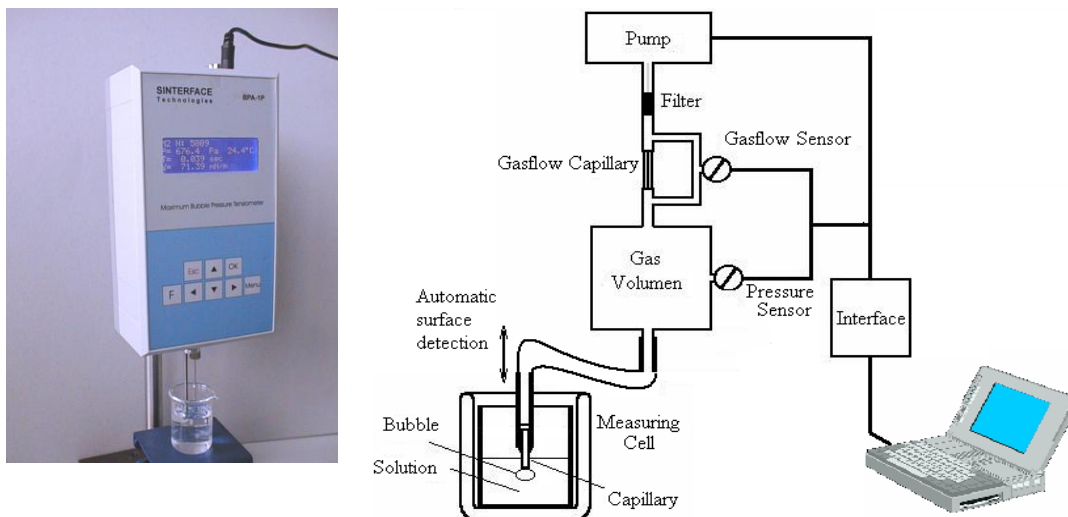
Повърхностната реология се установява чрез прилагане на два различни типа на деформация, свиване/разтягане и на прихлъзване. Докато свиването или разтягането запазва формата и променя само площта на повърхностния слой, то деформацията на прихлъзване на адсорбционните слоеве, запазва размера на междуфазовата повърхност и променя формата ѝ. В тази дисертация, адсорбционните слоеве на граница вода/въздух са изследвани чрез контролирана промяна на площта им.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ

II.1. МЕТОДИ И АПАРАТУРА ЗА ИЗМЕРВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ

II. 1.2. ТЕНЗИОМЕТЪР ПО МЕТОДА НА МАКСИМАЛНОТО НАЛЯГАНЕ В МЕХУРЧЕ (ВРА-1P)

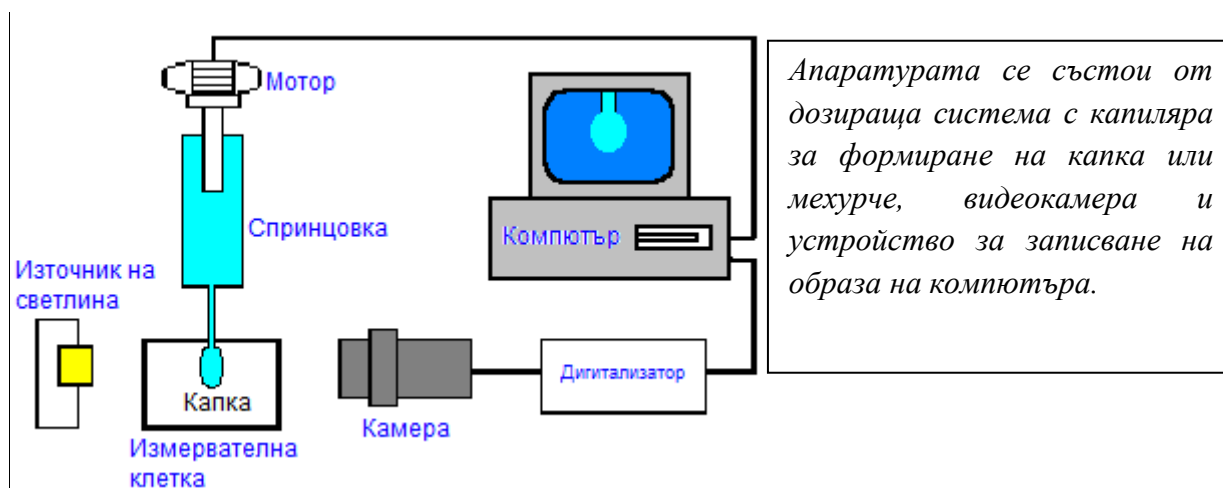
ВРА-1P е произведен от Sinterface Techn., Германия. Използва се за изследване на динамиката на адсорбция за малките времена - в интервала 10^{-3} -100 секунди.



Фиг. II. 1. Тензиометъра ВРА-1P (SINTERFACE, Germany).

II.1.3. ТЕНЗИОМЕТЪР С ПРОФИЛЕН АНАЛИЗ (PAT-1)

Резултатите за динамичното и равновесно повърхностно напрежение, както и голяма част от реологичните данни за нейногенните ПАВ – три, тетра и пента етиленгликол монододецилов етер са получени с тензиометъра PAT-1 (Sinterface Techn., Германия). Този тензиометър дава възможност за измерване на повърхностното напрежение при времеви интервали от 1 секунда до няколко денонощия, което ни позволява да определим равновесната му стойност. Основната част от измерванията са проведени с използване на апарата в режим мехурче, т.к. е по-подходящ при работа с разредени разтвори. Схема на инструмента е показана на Фиг. II. 3.



Фиг. II.3 Схема на тензиометър PAT-1 (SINTERFACE, Germany).

II.1.4. ТЕНЗИОМЕТЪР С РЕГУЛИРАНЕ НА КАПИЛЯРНОТО НАЛЯГАНЕ (CPT)

Експерименталната техника използвана за провеждане на реологичните експерименти при по-високите честоти от 1 до 100 Hz е тензиометър с регулиране на капилярното налягане (CPT, capillary pressure tensiometer), конструиран в CNR-Institute for Energetics and Interfaces – Генуа, Италия. Апаратът се използва за получаване на данни за равновесното и динамично повърхностно напрежение и за извършване на измервания на повърхностната виско-еластичност на адсорбционните слоеве. При този тензиометър разликите в налягането между две фази (ΔP_c), разделени от сферичната повърхност на капка

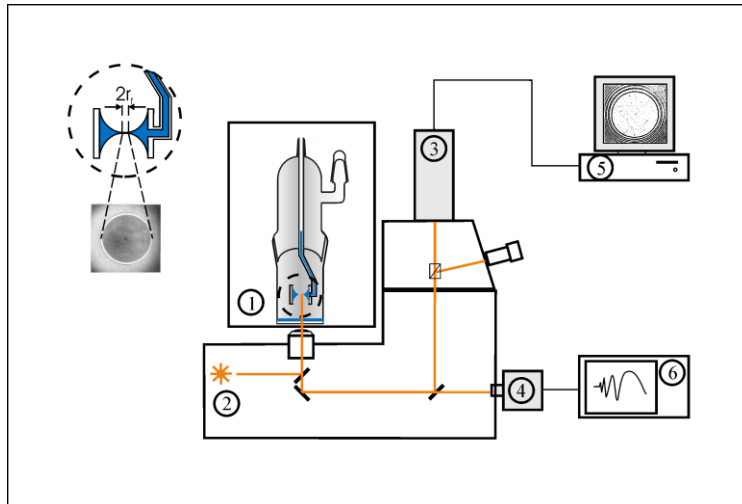
(мехурче) с радиус R , се измерва при контролирано изменение на обема на капката (мехурчето).

II.1.5. ЛАНГМЮИРОВА ВАНА (KSV NIMA)

Повърхностното налягане (π) на пентаетиленгликол монододецилов етер с фосфолипиди е изследвано с помощта на Лангмюирова вана-KSV NIMA Langmuir Trough. Повърхностното налягане е измервано по метода на Вилхелми, с платинова пластинка с контактна линия 1 см. Връзката повърхностно налягане π , и повърхностно напрежение σ се дава с уравнението: $\pi = \sigma - \sigma_0$, където σ е повърхностното напрежение на „подложката” (водата) в отсъствие на монослой, а σ_0 е повърхностното напрежение в присъствието на монослой.

II. 2. МИКРОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕН МЕТОД НА ШЕЛУДКО-ЕКСЕРОВА

Пенните филми са изследвани по микроинтерферометричния метод на Шелудко-Ексерова (1959). В нашата работа сме използвали варианта на клетка за изследване на пенни филми при постоянно капилярно налягане (обикновена клетка).



Фиг. II.8 Схема на опитната установка за изследване на пенни филми, снабдена с Шелудко-Ексерова клетка. 1) Клетка, с получен в нея пенен филм, поставена в термостатираща камера. 2) Микроскоп. 3) CCD-камера. 4) Фотоумножител. 5) Компютър с хардуер и софтуер за обработка на изображенията. 6) $I(t)$ -рекордер.

Принципна схема на апаратурата и снимка на апаратурата е представена на Фиг. II.8. и Фиг.II.9 съответно.

Микроскопичните пенни филми имат някои важни предимства, което ги прави много подходящи инструменти в изследването на обемни самоорганизирани наноструктури:

- ✓ Микроскопичните размери на тънък слой течност дават възможност да се работи с много ниски концентрации на ПАВ.
- ✓ Свободните междуфазови повърхности на пенните филми обуславят "меки" гранични условия, които са много подходящи за изследване на неустойчивите структури от прамицеларен тип.
- ✓ Специфичните кинетични и термодинамични свойства на филмите и в частност разклинящото налягане, предлагат допълнителни възможности за въздействие върху съществуващите обемни прамицеларни образувания. По време на изтичане на филми, образувани от разтвори на ПАВ, съдържащи самоорганизирани наноструктури, непосредствената околност на всяка амфифилна молекула и на всеки прамицел е различна в сравнение с тази в обема на разтвора и е налице реорганизация и разпадане на наличните структури. Тези процеси оказват влияние върху кинетиката на изтичането на пенните филми, което от своя страна се изследва, чрез микроинтерферометричната техника.

Ето защо, поради "меките" и постепенни промени на условията в хода на тяхното изтъняване, пенните филми се оказват много подходящ инструмент за изследването на прамицеларни структури.



Фиг. П.9 Микроинтерферометрична апаратура, с микроскоп „Axiovert 200/MAT” - Carl ZEISS и снабдена със съвременен софтуер и хардуер за обработка на изображението.

П.3. ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ И ПРОЦЕДУРИ

Използвани са четири нейногенни ПАВ – нормален хептилов алкохол, триетиленгликол монододецилов етер, тетраетиленгликол монододецилов етер и пентаетиленгликол монододецилов етер.

П.3.1. n-ХЕПТИЛОВ АЛКОХОЛ

Използваният n-хептанол е произведен от Merk, с 99% чистота. Чистотата на веществото е проверена чрез газов хроматографски анализ в института по органична химия на БАН. Този алкохол е много трудно разтворим във вода. Към всички работни разтвори е добавян електролит KCl (Merk, 99.5%) с концентрация 0.1 mol/l. Електролитът е наляван до температура от 600 °C с цел отстраняване на органичните замърсители. Измерваният концентрационен интервал е от $C_s=2.2 \times 10^{-6} \div 2.8 \times 10^{-5}$ mol/l. За всяка концентрация са обработени по около 110 филма от 2-3 отделни зареждания. Температурата е поддържана $t=20^{\circ} \pm 0.1$ °C.

II.3.2. ТРИ-, ТЕТРА И ПЕНТАЕТИЛЕНГЛИКОЛ МОНОДОДЕЦИЛОВИ ЕТЕРИ

Основната част от експериментите представени в дисертацията са проведени с нейногенните ПАВ три ($C_{12}E_3$), тетра ($C_{12}E_4$) и пента ($C_{12}E_5$) етиленгликол монододецилови етери. $C_{12}E_4$ и $C_{12}E_5$ са произведени от Fluka, (98% чистота, газ-хроматография), а $C_{12}E_3$ от Sigma Aldrich (98% чистота, газ-хроматография). Към всички изследвани разтвори е добавян електролит: натриев хлорид, произведен от Merck с 99.9% чистота. Електролитът е накаляван предварително до $600^{\circ}C$ за премахване на органичните замърсители.

Доколкото ни е известно, за трите етиленгликол монододецилови етера в литературата липсват равновесни изотерми за изменението на повърхностното напрежение от концентрацията. Експериментите за $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$ и $C_{12}E_5$ бяха проведени с РАТ-1 (тензиометър с профилен анализ). Всяко измерване е правено с пряно приготвен разтвор със съответната концентрация на ПАВ. Провеждани са и контролни измервания за стойността на водата. Капилярата на апарата е почиствана с етилов алкохол и полвинчасов престой в ултразвукова вана.

Поради малката разтворимост на $C_{12}E_3$ във вода, разтворите бяха разбърквани по два часа на клатачна машина преди всяко отделно измерване. За всяка концентрация са направени по две измервания. За ниските и междинни концентрации измерванията са по три или четири пъти. При най-ниските концентрации е използвана УНР-вода, закупена от (Sigma Aldrich). Всички измервани разтвори съдържат електролит – натриев хлорид ($NaCl$) с концентрация 0.1mol/l . Изследваните концентрационни интервали за трите етиленгликол монододецилови етера са между $1 \times 10^{-8} \div 5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$.

Експериментите по получаване и изследване на пенни филми са проведени само за концентрациите от ниските и междинни концентрационни области (преди ККМ): от $1 \times 10^{-8} \div 2 \times 10^{-5} \text{mol/l}$. Температурата е поддържана $20^{\circ}C$ и е контролирана с точност $\pm 0.1^{\circ}C$. В помещението също се поддържа постоянна температура с помощта на климатична система. За всяка отделна концентрация са измерени по 2 до 4 зареждания с пресни разтвори, като при всяко зареждане са заснемани и обработвани по 50-70 филма.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ

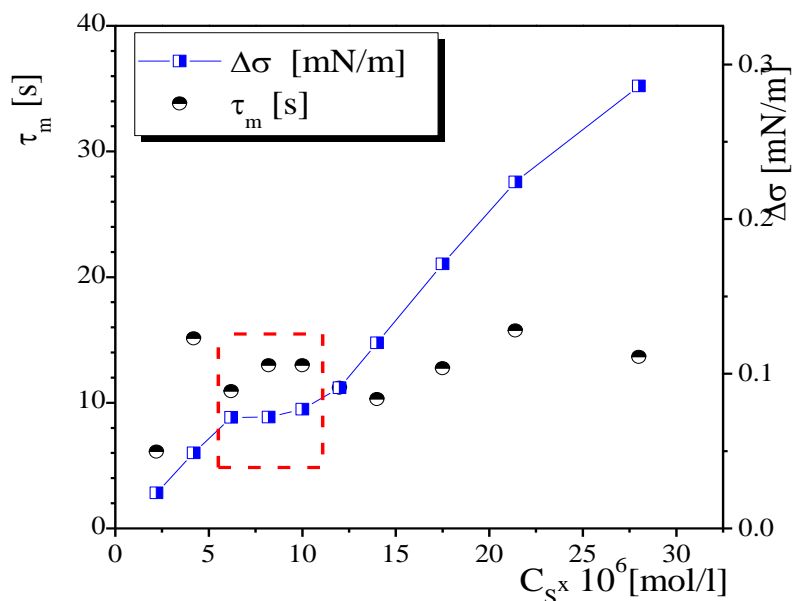
III.1. Водни РАЗТВОРИ НА n-ХЕПТАНОЛ

Експериментално получената от Ексерова и сътр. равновесна изотерма на повърхностното напрежение за водни разтвори на хептиловия алкохол има ход, различен от очаквания. След достигане на концентрация $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ се наблюдава добре изразен хоризонтален участък (плато), при който стойността на $\Delta\sigma$ остава постоянна с нарастване на концентрацията. След достигане на концентрация $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $\Delta\sigma$ отново нараства с увеличаване на концентрацията на хептанола. За да проверим дали тази особеност в адсорбционната изотерма се отразява на кинетичните параметри на пенните филми, проведохме изследвания за концентрационния интервал, в който се наблюдават особености в равновесната изотерма на повърхностното напрежение.

Установено беше, че в този концентрационен интервал, за хептанола се наблюдават нестабилни черни образувания – черни точки. Те се появяват за първи път в концентрационния интервал съответстващ на областта на платото в равновесната изотерма за изменение на повърхностното напрежение на хептанола. Черните точки живеят не повече от 3-4 сек. и не променят размера си.

Експерименталните данни показват леко нарастване на времето на живот на пенните филми в зависимост от концентрацията на хептанол (Фиг. III. 4) в концентрационната област, съответстваща на платото в хода повърхностното напрежение. Този ефект е слабо изразен поради структурните особености на хептанола: той е нейногенен сърфактант с къса хидрофобна опашка и малка хидрофилна глава, силно повърхностно активен. В резултат на това, възможните обемни структури са малки и малко на брой. Свидетелство за наличието на такива прамицеларни структури е появата на „нестабилни“ черни образувания. Евентуалното разрушаване на тези структури под действието на повърхностните сили във филма не води до обогатяването на обема на разтвора с достъчно мономери, които да могат да повлияят чувствително върху хода на кинетичните параметри на пенните филми.

Тези резултати бяха за нас първия сигнал, че за нейногенни ПАВ е възможно възникването на прамицеларни структури при ниски



Фиг. III. 4 Зависимост на времето на живот на пенните филми от концентрацията на *n*-хептанол (C_s). Съпоставка с равновесната изотерма на повърхностното напрежение. $C_{el}=0.1 \text{ mol/l KCl}$, $t=20^\circ\text{C}$.

концентрации. Тъй като предишните изследвания за йоногенни ПАВ са проведени с натриев додецил сулфат (SDS), чиято хидрофобна опашка се състои от дванадесет въглеродни атома, продължихме нашето изследване с нейоногенни ПАВ със същата дължина на въглеводородната верига.

III.2. ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ТРИ, ТЕТРА И ПЕНТАЕТИЛЕНГЛИКОЛ МОНОДОДЕЦИЛОВИ ЕТЕРИ

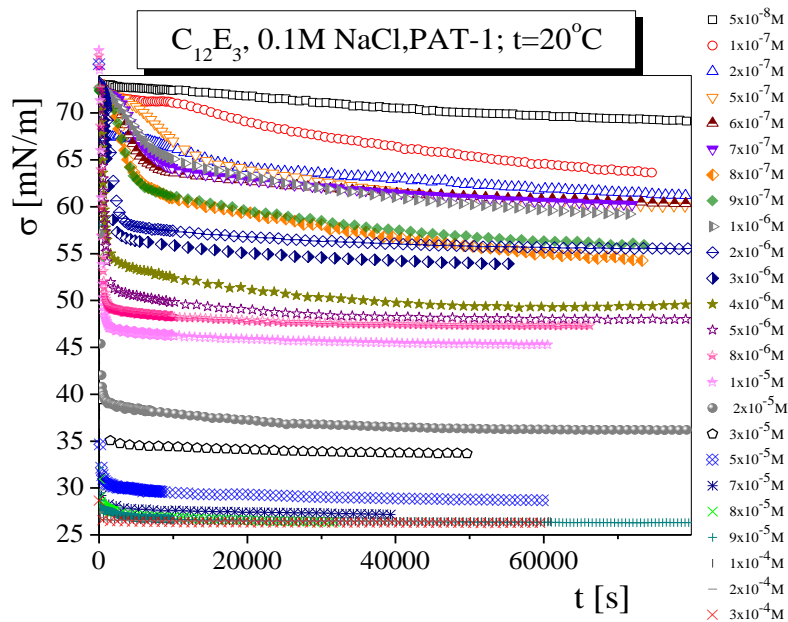
III.2.1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗОТЕРМИ НА ПОВЪРХНОСТНО НАПРЕЖЕНИЕ

Проведохме детайлно изследване на свойствата на адсорбционните слоеве за три, тетра и пента етиленгликол монододецилови етери. Получихме динамичните и равновесни изотерми на повърхностното напрежение на границата разтвор/въздух за водни разтвори на нейоногенните повърхностно-активни вещества три, тетра и пентаетиленгликол монододецилови етери. Изследвани са концентрационните интервали: $5 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \div 5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_3$, $1 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \div 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_5$ и $5 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \div 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_4$.

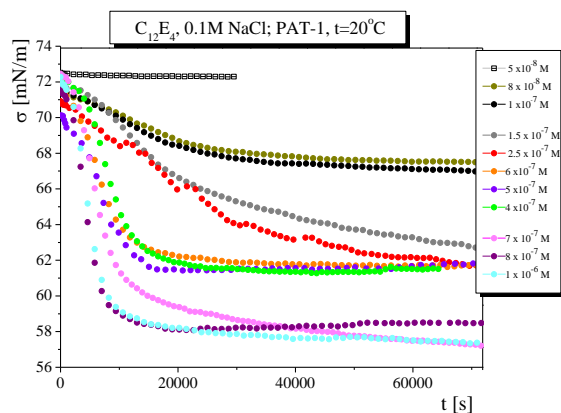
III.2.1.1 Динамични изотерми на повърхностното напрежение

Проведени са систематични изследвания на кинетиката на адсорбция на трите етиленгликолови монододецилови етера по границата разтвор/въздух в горепосочените концентрационни интервали. На фигури: Фиг. III. 6, Фиг. III. 8 и Фиг.9 се вижда, че освен обичайното в концентрационния интервал около и след ККМ групиране на динамичните изотерми на повърхностното напрежение, се наблюдава подобно явление и в междинната концентрационна област и за трите етера.

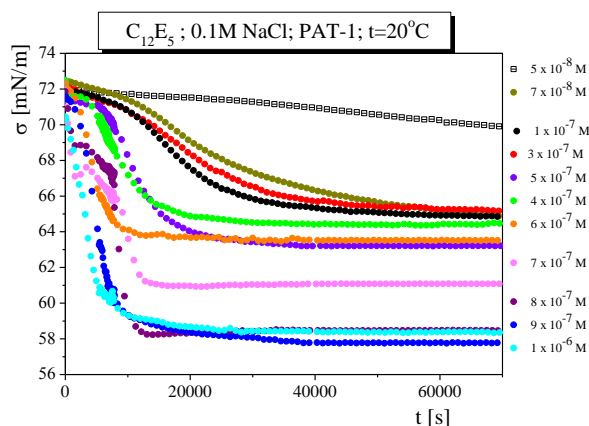
Така за $C_{12}E_3$ – се очертават три групи, а за $C_{12}E_4$ и $C_{12}E_5$ се наблюдават две групирания в хода на кривите. Времето за достигане на равновесната стойност на повърхностното напрежение по границата разтвор/въздух е различно и зависи от концентрацията на трите изследвани нейногенни ПАВ. За най-ниските концентрации в интервала $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \div 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ трябва да се изчаква около 24 часа, за концентрации от интервала $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, времето е от 14 до 7 часа, за интервала $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \div 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ - е 5 до 2 часа, а за най-високите изследвани концентрации времето за достигане на равновесна стойност на повърхностното напрежение е 1 до 0.5 часа.



Фиг. III.6. Изменение на повърхностното напрежение като функция от времето за водни разтвори на $C_{12}E_3$.



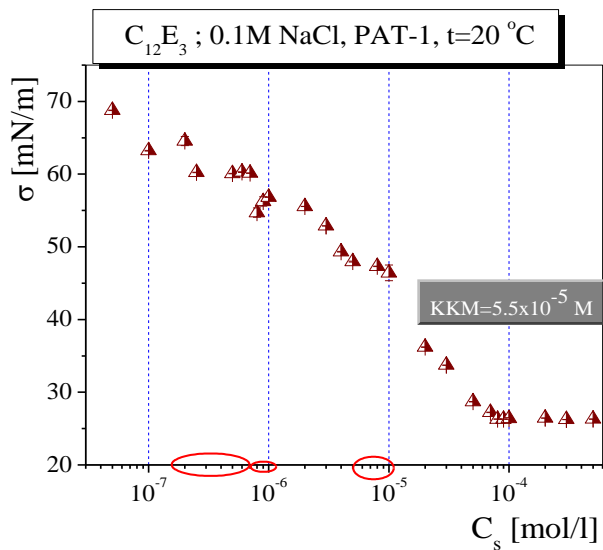
Фиг. III.8. Изменение на повърхностното напрежение като функция от времето за водни разтвори на $C_{12}E_4$



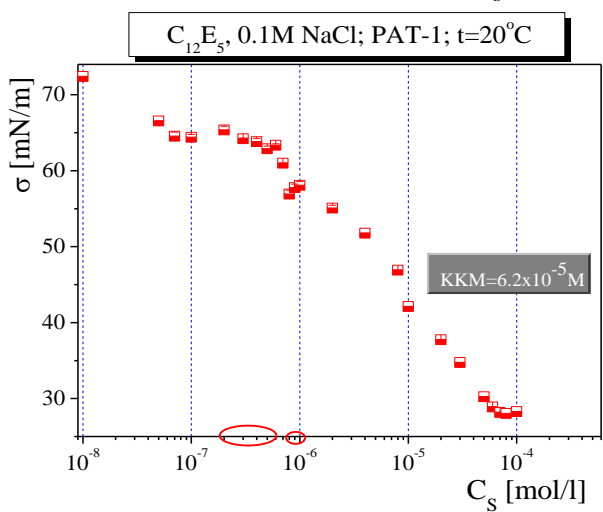
Фиг. III.9. Изменение на повърхностното напрежение като функция от времето за водни разтвори на $C_{12}E_5$.

III. 2.1.2 Равновесни изотерми на повърхностното напрежение

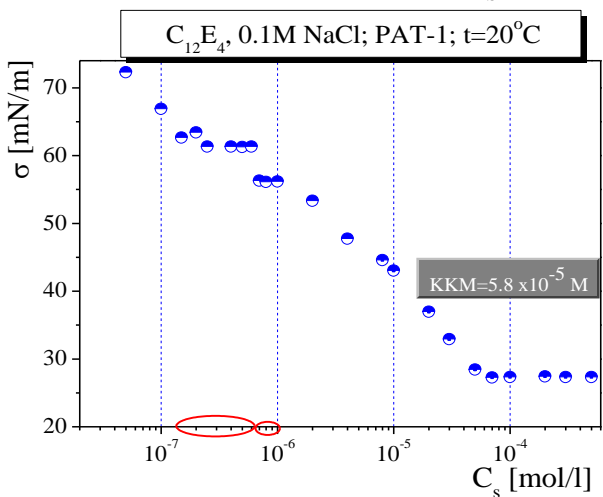
От динамичните криви за повърхностното напрежение получихме експерименталните равновесни изотерми и определихме стойностите на критичните концентрации на мицелообразуване (ККМ) при 20°C в присъствие на 0.1M натриев хлорид. За $C_{12}E_3$ е $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (Фиг. III.10. а)); за $C_{12}E_4$ е $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (Фиг. III.10. б)); за $C_{12}E_5$ е $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (Фиг. III.10. в)). Основният резултат е наличието на особености в хода на равновесните изотерми на повърхностното напрежение за изследваните нейногенни ПАВ. Регистрирахме ясно изразени чупки и платовидни области при концентрации над областта на Хенри и под критичната концентрация на мицелообразуване (т. нар. междинна концентрационна област).



(a)



(б)



(B)

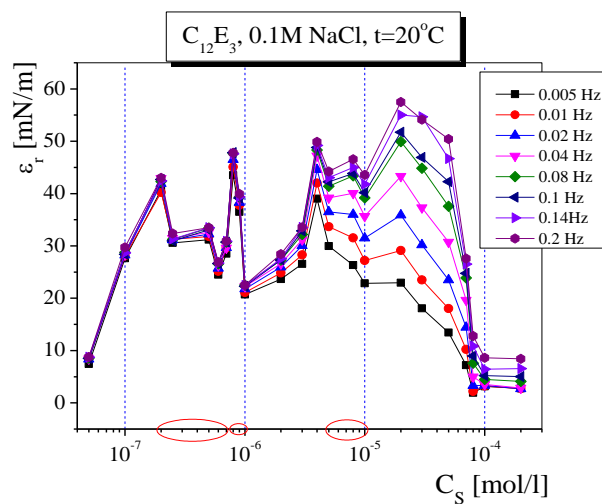
Фиг. III.10 Равновесни изотерми на повърхностното напрежение за водни разтвори на (а) $C_{12}E_3$; (б) $C_{12}E_4$ и (в) $C_{12}E_5$.

Те обхващат интервал от концентрации с два порядъка по-ниски от критичната концентрация на мицелообразуване. За $C_{12}E_3$ са регистрирани освен плато и чупка като при другите два изследвани етера в концентрационния интервал: $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$; $8 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ и така и второ плато в интервала от: $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \div 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. За $C_{12}E_4$ се наблюдават две платовидни области в междинния концентрационен интервал: $2 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 6.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ и $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. Установеното за $C_{12}E_5$ плато е в по-широк концентрационен интервал, отколкото при другите два етера и обхваща концентрационния интервал от $7 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \div 6.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ и аналогично на $C_{12}E_3$, се наблюдава чупка в областта от концентрации: $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \div 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. Този ход на кривите най-вероятно се дължи на структурните особености на молекулите на трите етиленгликол монододецилови етера. Тези вещества имат една и съща дължина на въглеродородната верига и се различават само по големината на хидрофилната глава. Подобни чупки и плата в изотермите на повърхностното напрежение се наблюдават преди нас само за йоногенни ПАВ. Тяхното възникване е свързано с хипотезата за наличие на прамицеларни агрегати в разтворите. Ето защо, ние считаме, че причината за наличието на плата е обща и за трите нейногенни амфифилни ПАВ и тя е наличие на прамицеларни структури в обема на изследваните разтвори.

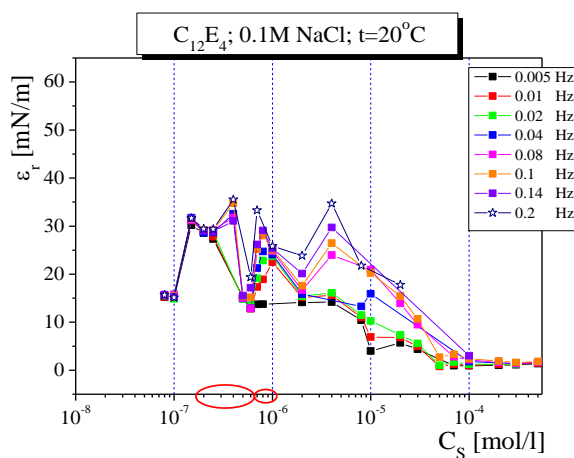
До тук в нашето изследване установихме особености в хода на динамичното и равновесното повърхностно напрежение в междинния концентрационен интервал за трите етиленгликол монододецилови етера. За да получим допълнителна информация за характера на тези особености изследвахме реологията на повърхностните слоеве на границата разтвор/въздух за същите системи.

III. 2.2. ДИЛАТАЦИОННА РЕОЛОГИЯ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ СЛОЕВЕ НА ГРАНИЦАТА РАЗТВОР/ВЪЗДУХ

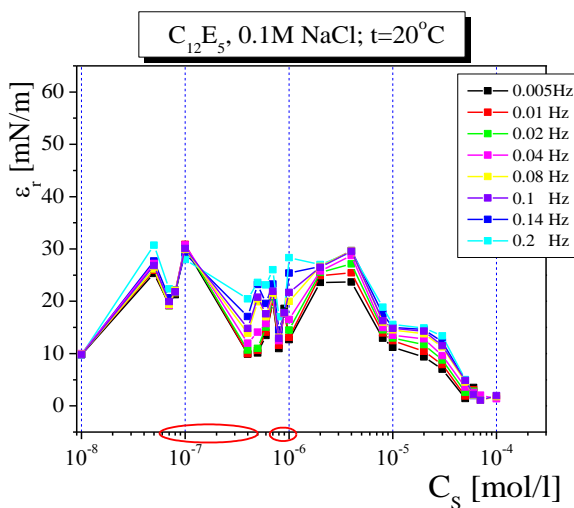
Проведено е експериментално изследване на дилатационната еластичност и вискоеластичност на адсорбционните слоеве. Реологичните експерименти са проведени след достигане на равновесните стойности на повърхностното напрежение на изследваните разтвори за ниските честоти в интервала от $0.005 \div 0.2 \text{ Hz}$. Резултатите за хода на дилатационната еластичност в зависимост от



(a)



(б)



(в)

Фиг. III. 11. Дилатационна еластичност на водни разтвори на (а) $C_{12}E_3$, (б) $C_{12}E_4$ (в) $C_{12}E_5$ в зависимост от концентрацията. Експериментите са проведени с РАТ-1 в честотен интервал от 0.005 до 0.2 Hz; $C_{el}=0.1$ M NaCl, $t=20^\circ\text{C}$.

При ниските честоти, ходът на повърхностната еластичност се характеризира с добре изразени минимума и максимуми в междинната концентрационна област. Това, което се очаква е ходът на дилатационната еластичност като функция от концентрацията на ПАВ да е камбановиден т.е. стойността за повърхностната еластичност нараства до достигане на максимална стойност и след това отново намалява при концентрации около ККМ. Тези максимуми и минимума маркират областта на платата в равновесните изотерми на повърхностното напрежение.

В междинната концентрационна област все още няма достатъчно сърфактантни молекули, които да формират плътен адсорбционен слой. При прилагане на осцилация, повърхността на мехурчето периодично се увеличава и свива. В резултат на това се създава градиент на повърхностното напрежение. Повърхностната дилатационна еластичност е мярка за големината на тези промени на повърхностното напрежение от една страна, а от друга - за капацитета на системата да възстанови първоначалните си равновесни стойности, когато смущението вече е прекратено.

Получените адсорбционни и реологични резултати интерпретираме, като сигнал, че в разредените водни разтвори на нейногенните ПАВ е възможно да съществуват амфибилни наноструктури при концентрации на амфибилното вещество, по-ниски от ККМ.

Следващата стъпка към изпълнението на поставената цел е да видим как тези свойства на адсорбционните слоеве ще се отразят в резултатите от филмовия експеримент.

III. 2.3. КИНЕТИКАТА НА ИЗТИЧАНЕ НА ПЕННИ ФИЛМИ ОТ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ЕТИЛЕНГЛИКОЛ МОНОДОДЕЦИЛОВИ ЕТЕРИ

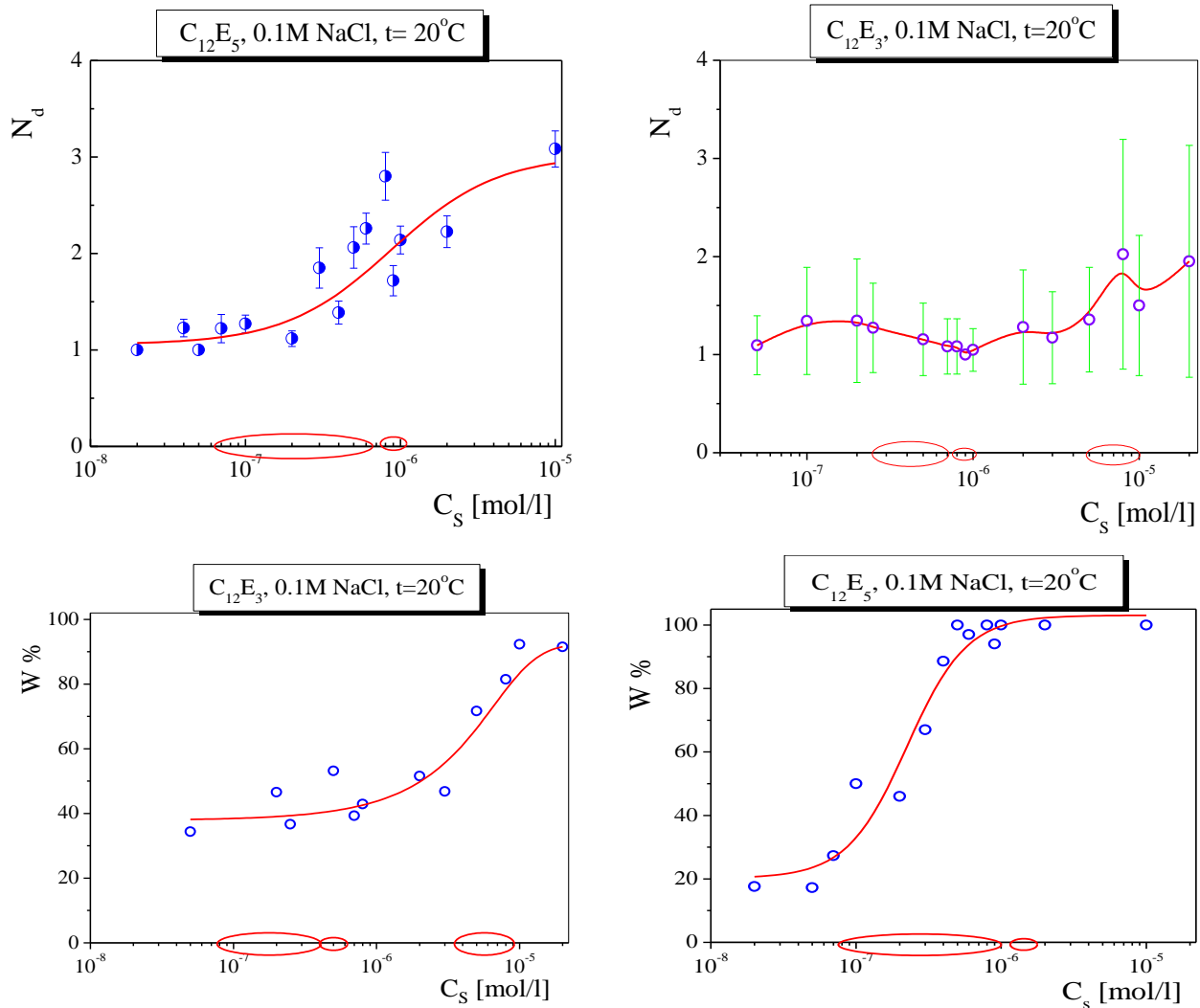
Проведени са експерименти с пенни филми с микроинтерферометричния метод на Шелудко-Ексерова. Изследвани са концентрационните области, в които се наблюдават особености в адсорбционните и реологични свойства.

При проведените експерименти с пенни филми бяха изследвани основно два типа величини:

- ***Свързани с появата на различни черни образувания в пенните филми*** – охарактеризирани по време на живот, вероятността за образуване и концентрациите, при които се появяват;

- *Свързани с кинетиката на изтичане на пенните филми – времето на изтъняване на филма до критична дебелина на късане.*

В хода на нашето изследване на пенни филми от нейногенни ПАВ, наблюдавахме само черни точки. Охарактеризирани са по брой и време на живот за дадената концентрация.



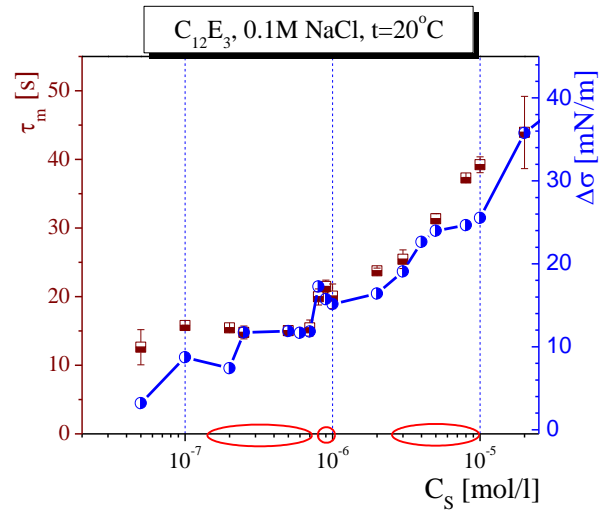
Фиг. III. 18 Вероятност за образуване и среден брой на „нестабилните“ черни образувания за $C_{12}E_3$, $C_{12}E_5$.

С повишаване на концентрацията отначало времето на живот на точките нараства, а след това нараства рязко и техният брой. От йоногенните ПАВ е известно, че черните точки не променят размера си в хода на изтичането на филма. Тяхната поява се тълкува като индикатор за наличието на прамицеларни амфифилни агрегати в обема

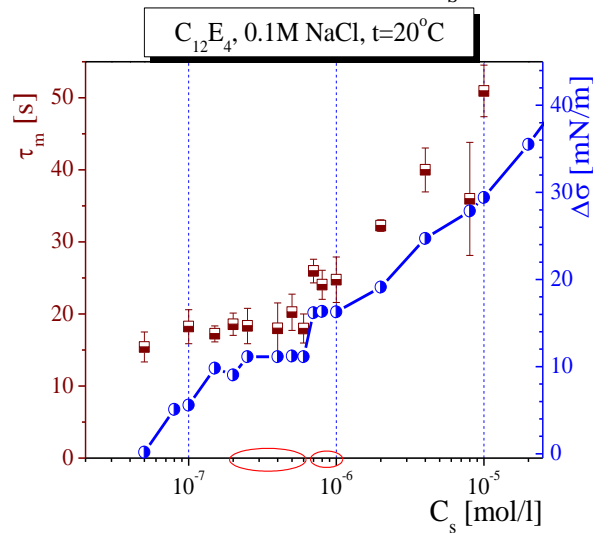
на изследваните разтвори. За $C_{12}E_3$ броя на наблюдаваните черни точки нараства плавно в първото плато 1-3 и рязко 3-6 във второто плато. За $C_{12}E_4$ точките се появяват в междинния концентрационен интервал, маркиращ платата в адсорбционните изотерми. Те живеят от 3 до 10 сек. и не увеличават размера си. В първото плато техният брой е 1-3, а във второто от 3-8. За $C_{12}E_5$ броя и времето на живот на черните точки нараства рязко още в първото плато и в областта на чупката в равновесната изотерма на повърхностното напрежение, а вероятността за тяхната поява в зависимост от концентрацията (W), достига максимална стойност.

На Фиг. III.18 е показана вероятността за поява на черни образувания и средният им брой като функция от концентрацията на ПАВ. На фигура III.19 са съпоставени резултатите за времената на изтичане на трите етиленгликол монододецилови етера и изменението на повърхностното напрежение $\Delta\sigma$ като функция от концентрацията на ПАВ, където $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ (σ_0 е повърхностното напрежение на разтвор без ПАВ с 0.1M NaCl, при $t=20^\circ\text{C}$.). Както се вижда от фигурата, и за трите нейногенни ПАВ се наблюдава относителна стабилизация в областта на чупките в равновесните изотерми на повърхностното напрежение, а при $C_{12}E_3$ рязко нарастване на времето на живот на филмите в областта на второто плато.

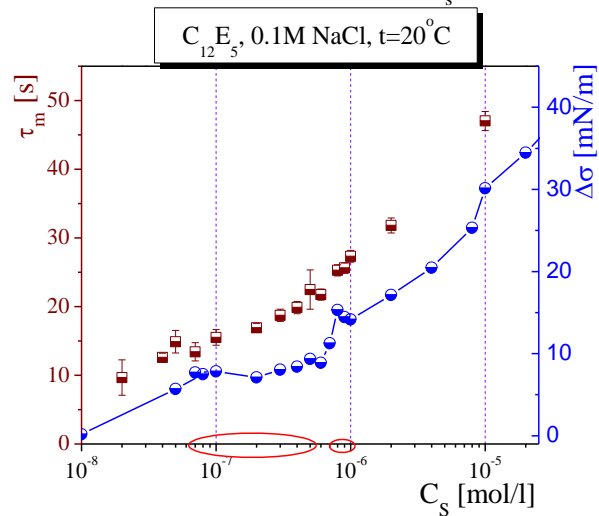
Получените критични дебелини на късане на филмите като функция от концентрацията показват, че особеностите в хода на изтичането на филмите не са във връзка с критичната дебелина на късане и не зависят от концентрацията и особеностите на хидрофилната глава на нейногенните ПАВ. На фигура III. 20 са нанесени експериментално получените зависимости на дебелината на филма от времето – $h(t)$ криви за набор от концентрации за трите нейногенни ПАВ. В началото на изтичането на филмите, когато все още не действат повърхностните сили във филма, кривите се групират в един сноп. При намаляване на дебелината на филма, под действието на разклинящото налягане този сноп се разтваря на отделни „ръкави” маркиращи платата в изотермите на повърхностното напрежение.



(a)

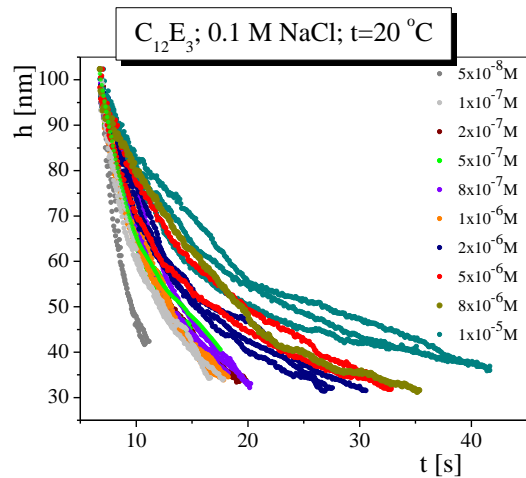


(б)

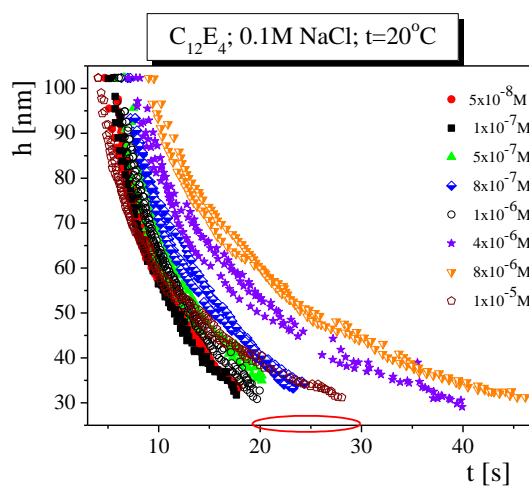


(в)

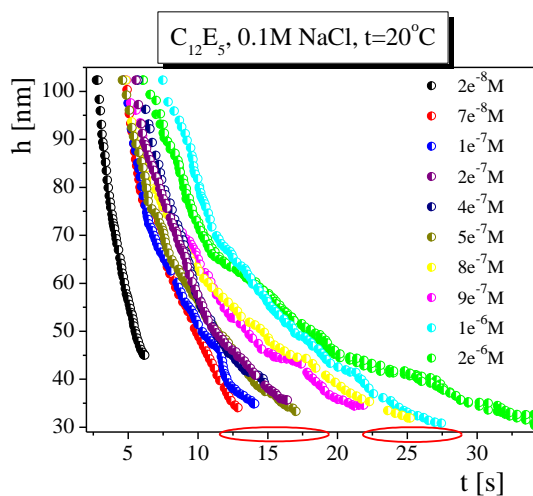
Фиг. III.19. Съпоставка на резултатите за времената на изтичане на филмите с равновесните изотерми на повърхностното напрежение: (а) $C_{12}E_3$, (б) $C_{12}E_4$, (в) $C_{12}E_5$.



(a)



(b)



(v)

Фиг. III.20 Проявна на дебелината на изтичане на филмите (h) с времето (t): (a) $C_{12}E_3$, (б) $C_{12}E_4$, (в) $C_{12}E_5$.

IV. ОБСЪЖДАНЕ

Основният експериментален резултат от проведеното изследване е, че се наблюдава забележително концентрационно съответствие в хода на свойствата на адсорбционните слоеве и хода на кинетичните параметри на изтичащите пенни филми. Времената на изтичане се покачват с увеличаване на концентрацията на нейногенното ПАВ. И това покачване се случва точно в концентрационния интервал, където се наблюдават особеностите в адсорбционните свойства.

Изходен момент за разбиране на получените експериментални резултати е хипотезата, че в изследваните разтвори на нейногенни ПАВ в междинната концентрационна област има самоорганизирани амфифилни структури – прамицели. Тези агрегати съдържат по-малък брой молекули на ПАВ в сравнение с "истинските" мицели над ККМ. Появата на тези обемни прамицеларни наноструктури е причина за образуването на плата и чупки в равновесните изотерми на повърхностното напрежение.

Формата (и размера) на обемните прамицеларни наноструктури зависи от структурната специфика на повърхностно-активната молекула. Чрез използването на различни математични модели е установено, че мицелите (над ККМ), формирани от молекулите на $C_{12}E_4$ са сферични и с ниска степен на полидисперсност (Велинова М., Дисертация, 2012). Така че, може да се направи обосновано предположение, че при междинни концентрации прамицелите вероятно също имат сферична симетрия. Идея за тяхната структура за пръв път е дадена от Милева и Чуков (2007). Те предлагат хипотезата, че прамицелите във водни разтвори на йногенни ПАВ имат форма на Платонови тела. Ако агрегатите имат такава структура, то те биха съдържали различен брой молекули на ПАВ - тетраедър (4 амфифилни молекули), октаедър (6 амфифилни молекули), хексаедър (куб, 8 амфифилни молекули), додекаедър (20 амфифилни молекули), икосаедър (12 амфифилни молекули) (Фиг. IV.1.). Една или повече от тези симетрични конфигурации могат да преобладават при дадена концентрация.

Реологичните експерименти с РАТ-1 и СРТ дават допълнителни основания за такова предположение. Така например, в междинните концентрационни области, все още няма достатъчно молекули ПАВ за формирането на плътни адсорбционни слоеве. По време на осцилациите на площта на мехурчето, възникват области на

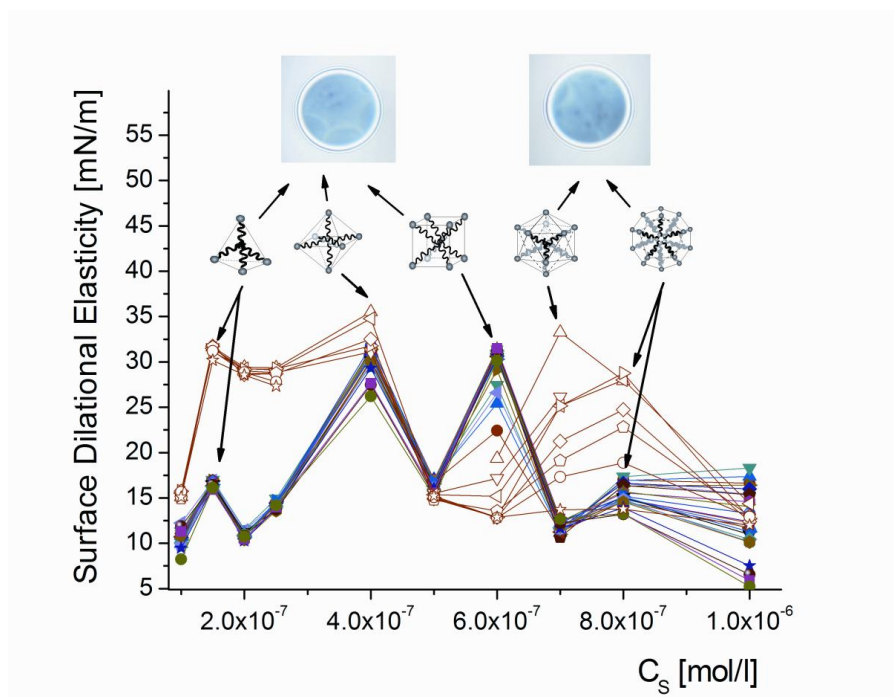
неравномерно покритие, което води до възникване на локален градиент на повърхностното напрежение в тях. Когато в обема на разтвора са налице прамицеларни агрегати, те могат да участват в масопеноса на ПАВ, като компенсират смущенията в равномерното разпределение на ПАВ в адсорбционния слой. Резултатите от проведените реологични експерименти представени на Фиг. III.11 и Фиг. IV.3 показват, че в междинния концентрационен интервал, няколко последователни минимума и максимума са регистрирани в хода на повърхностната дилатационна еластичност като функция от обемната концентрация на ПАВ. Това ни дава основание да приемем, че:

а) амфифилни прамицеларни агрегати съществуват в разтворите на ПАВ в междинната концентрационна област;

б) най-вероятно има преобладаваща форма на прамицеларните структури, която е различна за различните концентрации.

Тази серия от максимуми и минимуми, според нас, е експериментално свидетелство за последователното възникване на прамицели с предпочитана геометрия при увеличаване на количеството на ПАВ. Ако в рамките на цялата прамицеларна концентрационна област би съществувала само една конфигурация (например един вид Платоново тяло.), би трябвало да се наблюдава само един минимум на зависимостта на повърхностната дилатационна еластичност от концентрацията на ПАВ.

Появата на този минимум би могла да се свърже с факта, че при увеличаване на площта на мехурчето равновесното разпределение на амфифилните молекули в системата се нарушава, при което някои от обемните наноструктури се разрушават. Те освобождават допълнително количество молекули ПАВ, които биха могли да участват в масопеноса и да компенсират възникналия градиент на повърхностното напрежение на повърхността разтвор/въздух. В резултат на това захранване с допълнителен брой мономерни, повърхностната дилатационна еластичност ще намалява и ще наблюдаваме минимум. Този ефект е напълно аналогичен на намаляване на дилатационната еластичност при концентрации на ПАВ над ККМ.



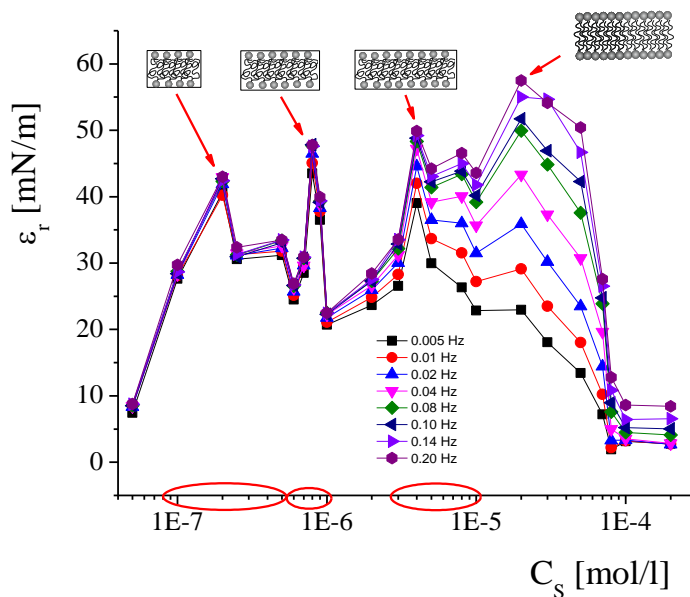
Фиг. IV.3. Схема на вероятната структура прамицеларните агрегати, съответстващи на максимумите в хода на дилатационната еластичност от концентрацията на ПАВ

Проведените експерименти показват, че при по-нататъшното увеличаване на количеството на ПАВ, първият минимум е последван от ново нарастване на дилатационната еластичност. Вероятната причината за това може да е, че амфифилните молекули участват във формирането на обемни прамицеларни агрегати с друга преобладаваща геометрия. В известен смисъл, редуващите се максимуми и минимума, "визуализират" факта, че в зависимост от концентрацията, са възможни прамицеларни наноструктури с различни форми и размери. Може да се изкаже хипотезата, че всеки максимум в повърхностната дилатационна еластичност е свързан с определено Платоново тяло, което е най-вероятната наноструктура за дадената амфифилна концентрация (Фиг. IV.3.). Ето защо, в концентрационните интервали, в които възникват дадени прамицеларни наноструктури в обема на разтвора, повърхностното напрежение се поддържа постоянно и се регистрират платовидни участъци в зависимостта на равновесните изотерми на повърхностното напрежение от концентрацията. В същата концентрационна област повърхностната дилатационна еластичност, преминава през серия максимуми, защото основното количество на

добавените сърфактантни молекули, отива за формиране на обемни прамицели с предпочетена (но различна) геометрия.

Резултатите за равновесната адсорбционна изотерма и за дилатационната еластичност на триетиленгликол монододециловия етер от концентрацията са малко по-различни от тези за другите два изследвани етера. Тук е налице допълнително плато (съответно минимум в хода на дилатационната еластичност от концентрацията) в областта от $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ до $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ (Фиг. IV.4.a). Разликата в адсорбционните свойства на $C_{12}E_3$ спрямо $C_{12}E_4$ или $C_{12}E_5$ се дължи на факта, че етиленоксидната му глава е по-малка. $C_{12}E_3$ образува друг тип прамицели в разреждени водни разтвори - дисковидни агрегати (Фиг. IV.4.б).

Стойностите на повърхностното напрежение в областта около ККМ зависят главно от дължината на въглеродородната опашка. Ето защо те са близки и от един и същи порядък за трите етиленгликолови етера: $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_3$, $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_4$ и $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ за $C_{12}E_5$. Повишаването на концентрацията на нейногенния сърфактант води от до образуването на нови прамицеларни структури и до нарастване на броя на мономерите в състава на бислойните агрегати или до възникване на наноструктури с по-голям размер.



Фиг. IV.4. Схема на прамицеларните агрегати, съответстващи на максимумите в хода на дилатационната еластичност от концентрацията за водни разтвори на $C_{12}E_3$.

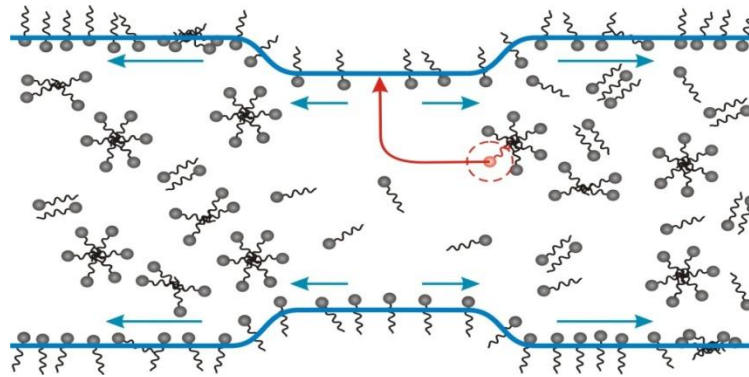
За случая на триетиленгликол монододециловия етер се образуват дисковидни агрегати, които могат да акумулират по-голям брой амфифилни молекули в една дисковидна форма в сравнение със симетричните Плато-агрегати. Този факт е причина за наблюдаването (Фиг. IV.4. б)) на третия минимум в хода на дилатационната еластичност от концентрацията в областта на третото плато в равновесната адсорбционна изотерма. Характерна особеност на процеса на изтичането на филмите в изследваната концентрационна област е значителната тангенциална подвижност по границите на филмите. Друга важна особеност е, че филмите не запазват плоскопаралелната си форма. В процеса на изтичане във филма имаме по-тънки и по-дебели области. Тези нехомогенности в дебелината способстват за наблюдаването на нестабилни черни образувания.

Микроскопичните пенни филми изтичат в режим на висока междуфазова подвижност по границите на филма. Така че, специфичната хидродинамика на филма е съчетана с масопреноса на ПАВ, чрез ефекта на Marangoni. Наблюдаваните "нестабилни" черни образувания (черни точки), са ясен знак за нехомогенности в дебелината на филма. Последните създават една допълнителна възможност възникване на допълнително локално спрягане на хидродинамиката на филма с масопреноса на ПАВ в областта на черните образувания. Наличните във филма самоорганизирани структури са лабилни и лесно се реорганизират и разрушават в процеса на изтъняване на филма.

По този начин специфичните свойства на тънките филми създават условия за реорганизация и разрушаване на наличните в разтвора агрегати. Както е показано от Милева и Ексерова(1999 г.), възникване на ван дер Ваалсово разклинящо налягане в тънкия филм води до разрушаване на агрегатите във филма. Това означава, че в по-тънките области на филма процесът на разрушаване на саморганизираните структури е по-силно изразен.

В последния етап от изтичането на филма и при наличието на нехомогенности в дебелината му, съществуващите прамицеларни структури в обема на по-тънките области вече са напълно разрушени. В тези по-тънки области на филма има изчерпване на ПАВ в обема и по границите ѝ. В съседната по-дебела област от филма обаче, все още може да има амфифилни структури. При изтъняване те се разрушават под действието на ван дер Ваалсовият компонент на разклинящото налягане и освобождават допълнително количество мономери, които

могат да участват в масопеноса на ПАВ в тънката област. Така тези разрушаващи се агрегати представляват допълнителен източник на молекули ПАВ, които осигуряват повишаване на локалната концентрация на амфифилни молекули в обема на филма, в непосредствена близост до по-тънките места. По този начин се осигурява допълнителен поток на амфифилни молекули, който може да участва в локалното спрягане на хидродинамиката и масопеноса в тънката област на филма. Създават се условия за допълнително тангенциално „спирание” по границите на тази област. Поддържането на режим на изтичане на филма в условията на това допълнително тангенциално забавяне по границите е свързано с наличието на обменен поток на ПАВ от съседната на по-тънката област на филма (Фиг. IV.8.).



Фиг. IV.8. Схематично представяне на влиянието на самоорганизираните структури върху кинетиката на изтичане на филма.

По такъв механизъм тези самоорганизирани структури във филма са причина за допълнително ефективно „забавяне” на течението по границите на филма в по-тънките участъци от филма. Забавянето на изтичането в тези области пък от своя страна, води до нарастване на времето на изтичането на филма като цяло, спрямо случая, когато няма самоорганизирани структури.

Този механизъм на забавяне свързва присъствието на самоорганизирани амфифилни структури със специфичната хидродинамика на филма и масопеноса на амфифилни молекули в изтичащите микроскопични пенни филми. Така той позволява да се даде едно единно обяснение на резултатите от тензиометричните измервания и тези от изтичане на пенни филми.

От изложеното следва, че разработения експериментален протокол, който включва комбинирано изследване на свойствата на адсорбционните слоеве и кинетиката на изтичане на пенните филми е особено подходящ за установяване на наличието на прамицеларни структури в разредени амфифилни разтвори на нейногенни ПАВ.

V. ПЕРСПЕКТИВИ ЗА РАЗВИТИЕ

Въз основа на нашите резултати в наскоро защитена дисертация (М. Велинова, СУ, 2012) е дадена интересна идея за специфично практическо приложение на прамицеларни агрегати от етиленгликол монододециловите етери. Чрез провеждане на числено моделиране е показано, че е възможно включването на антиминобен пептид в прамицела от $C_{12}E_5$.

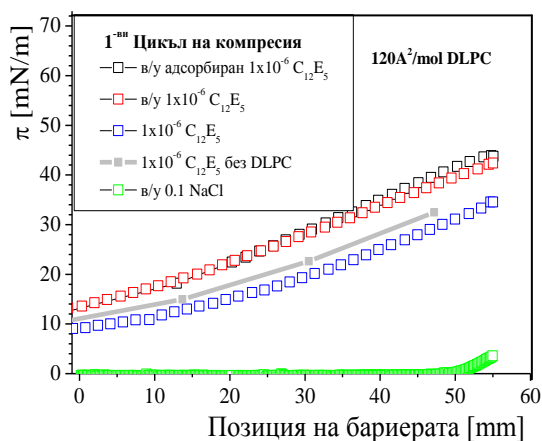
Установено е, че в разтвори и на трите нейногенни сурфактанта са подходящи за нанотранспортери, а многообразието от форми на образуваните прамицели позволява напасване на наноконтейнера към размерите на пренасяното активно вещество или чрез контрол на концентрацията на ПАВ, или чрез големината на етиленгликоловата глава. Тръгвайки от тази интересна идея, ние започнахме нов моделен експеримент. Основна идея е да симулираме условията в близост до клетъчната мембрана. Целта е експериментално да установим каква е способността на прамицела от $C_{12}E_5$ да проникне през моделна клетъчна стена.

Изследвано е взаимодействието на пентаетиленгликол монододецилов етер ($C_{12}E_5$) с двойно наситения фосфолипид дилаурилфосфатидилхолин (DLPC), като представител на липидите изграждащи биологичните мембрани. DLPC има две въглеродни вериги, всяка с дължина 12 въглеродни атома, аналогични на въглеродната верига на $C_{12}E_5$ и големина на „главата“ съизмерима с тази на $C_{12}E_5$ при плътна опаковка на въздушно/водна фазова граница. При експеримента бяха формирани адсорбционни монослоеви от чистите $C_{12}E_5$ и DLPC при концентрации в близост до ККМ и на техни смеси, в присъствие на 0.1 М NaCl. Адсорбционните слоеве, бяха подложени на три цикъла компресия/декомпресия на предоставената им площ, след изчакване за установяване на адсорбционното равновесие отначало 2 часа и после 24 часа. Концентрацията на DLPC беше подбрана така, че да е достъчно висока, за да се образува съществен монослой и да могат да се регистрират ефектите за взаимно влияние, но по-ниска от тази, при които се получава плътен

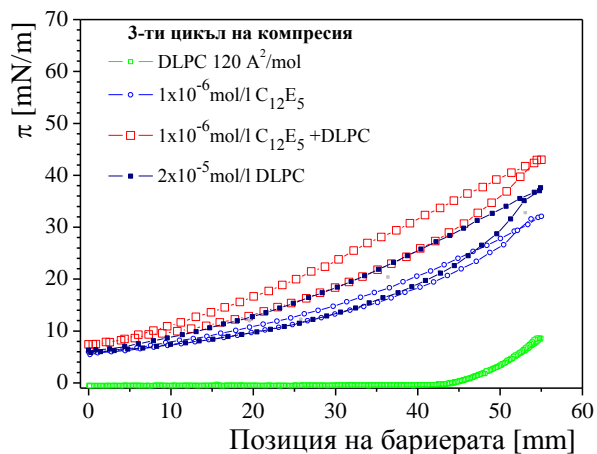
адсорбционен монослой. За $C_{12}E_5$ бяха избрани две концентрации, които са от областта на второто плато на адсорбционната изотерма.

Основният извод от тези изследвания е, че в смесените системи свойствата по фазовата граница разтвор/въздух се определят от $C_{12}E_5$, а при повишаване на обемната концентрация на DLPC и от взаимодействието им в монослоя.

Образуването на смесен монослой от DLPC и $C_{12}E_5$ се потвърждава и от кривите на компресия показани на Фиг. V.7. Кривите за нанесения монослой от DLPC са много близки и в края на компресията изменението на повърхностното налягане е с повече от 30 mN/m. Тези стойности са значително по-високи от получените за адсорбционен монослой от чист $C_{12}E_5$, представени на Фиг. V.7. със сива и синя криви, съответно 22 и 24 mN/m. Причина за наблюдаваната разлика е неразтворимият монослой от DLPC. Както се вижда от Фиг. V.8, за нанесения върху $C_{12}E_5$ монослой, разликата между стойностите на повърхностното налягане се увеличава при втория и третия цикъл на компресия/декомпресия до 35 mN/m.



Фиг. V.7. Изменение на повърхностното налягане при компресиране на площта на монослоя за първи цикъл на компресия на нанесен монослой от DLPC с изчислена плътност 120\AA^2 на молекула върху: предварително (overnight) адсорбиран 10^{-6}M $C_{12}E_5$ в 0.1M NaCl (черни) и върху 10^{-6}M $C_{12}E_5$ в 0.1M NaCl (червени). В допълнение е показана и кривата за нанесен монослой от DLPC върху 0.1M NaCl (зелени).



Фиг. V.8. Сравнение на измененията на повърхностното налягане при компресиране на площта на монослоя за три цикъла на компресия. В допълнение е показана и кривата за нанесен монослой от DLPC върху 0.1 M NaCl (зелени).

Получените резултати са показват, че нейногенното ПАВ C₁₂E₅ и DLPC образуват смесен монослой по гранизата разтвор/въздух. Остава открит въпросът дали при повишена повърхностна концентрация на DLPC, C₁₂E₅ ще може да проникне в монослоя и как това би се отразило на повърхностните характеристики.

VI. ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ И ИЗВОДИ

Резултатите от представените изследвания на водни разтвори на нейногенни ПАВ могат да бъдат обобщени както следва:

(а) изотермите на повърхностното напрежение имат платовидни области и чупки за концентрации в междинната (прамицеларната) концентрационна област: за концентрации по-високи от областта на Хенри и 1-2 порядъка по-ниски от ККМ;

(б) повърхностната дилатационна еластичност минава през поредица от максимуми и минимуми в прамицеларната концентрационна област, същата в която са наблюдавани и платата и чупките в изотермите на повърхностното напрежение;

(в) прамицеларната концентрационна област е белязана от появата на "нестабилни" черни образувания в изтичащите пенни филми (черни точки);

(г) прамицеларната концентрационна област се характеризира с относителна стабилизация на изтичащите пенни филми;

(д) особеностите в хода на повърхностното напрежение са свързани с особености в концентрационния ход на други два типа експериментални данни – кинетични параметри на пенни филми и реология на повърхностни слоеве;

(е) наличието на различна по размер етиленоксидна глава, води до разлика в концентрационния синхрон на адсорбционните свойства и кинетичните параметри;

(ж) от получените изотерми на повърхностното напрежение са определени ККМ на трите етиленгликол монододециловите етери в присъствие на 0.1 mol/l електролит натриев хлорид, при 20°C;

С оглед на представената комбинация от експериментални данни, основният резултат е, че възникването на прамицели във водни разтвори на ($C_{12}E_4$, $C_{12}E_3$, $C_{12}E_5$) от междинната концентрационна област най-вероятно е обемно явление.

Съпоставката с по-ранни проучвания на водни разтвори на йоногенни ПАВ, води до извода, че прамицелизацията е универсално явление за късоверижните ПАВ (и йоногенни и нейногенни), което зависи преди всичко от частичковата концентрация на амфибилните молекули.

Получените резултати дават значителни възможности за по-доброто разбиране на взаимовръзката между първоначалното

възникване на самоорганизирани амфифилни структури,
повърхностната реология и стабилността на пенните филми.

VII. ОСНОВНИ ПРИНОСИ

1. Установена е корелация в появата на нестабилни черни образувания и особеностите в хода на равновесната изотерма на повърхностно напрежение с концентрацията, за случая на нейногенно ПАВ с малка глава и къса хидрофобна опашка (хептилов алкохол).
2. Получени са експериментални свидетелства за съществуването на самоорганизирани структури в разредени водни разтвори на нейногенни ПАВ от етиленгликолов тип.
3. Получени са динамичните и равновесни изотерми на повърхностно напрежение за нейногенните етиленгликолови ПАВ: $C_{12}E_3$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$, в широк концентрационен интервал, вкл. за концентрации по-ниски от $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. Установено е групиране на динамичните криви на повърхностно напрежение и наличието на плата и чупки в хода на равновесните изотерми.
4. Чрез провеждането на систематични реологични експерименти, за нейногенни ПАВ са получени зависимости на дилатационните еластичност и вискоеластичност от концентрацията на ПАВ и честотата (вкл. при ниски концентрации под $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, в широк честотен интервал от 0.005 Hz до 100 Hz). Демонстрирана е чувствителността на дилатационните реологични параметри към евентуалното наличие на прамицеларни структури в обема на разтворите и е изяснено как се проявява този ефект в експерименталните данни.
5. Потвърдена е чувствителността на микроинтерферометричните изследвания на тънки течни филми като индикатор за наличието на прамицеларни агрегати в разредени разтвори на нейногенни ПАВ, за които е невъзможна регистрация с други експериментални техники.
6. Установени са най-подходящите кинетични параметри на тънките течни филми, които са чувствителни към евентуалното наличие на самоорганизирани амфифилни структури в случая на нейногенни ПАВ.
7. Анализът на два типа резултати, свързани с кинетиката на изтичане на пенни филми и изменението на повърхностното напрежение и дилатационната реология на повърхностните слоеве, подкрепя прамицеларната хипотеза, възникнала за случая на разредени водни разтвори на йногенни ПАВ.

IX. Публикации включени в дисертационния труд

1. **D. Arabadzhieva**, P. Tchoukov, E. Mileva, D. Exerowa, Experimental Investigation of Foam Films Stabilized with n-Heptanol, *Nanoscience & Nanotechnology*, Ed. by J. Dragieva, E. Balabanova, Heron Press, issue 6, 230–232, (2006)
2. **D. Arabadzhieva**, E. Mileva, P. Tchoukov, R. Miller, Investigations on adsorption layers stabilized with non-ionic surfactant pentaethyleneglicol-monododecyl ether, *Nanoscale Phenomena and Structures*, Ed. by D. Kashchiev, Prof. Marin Drinov Publishing House, Sofia, 179-182, (2008)
3. E. Mileva, P. Tchoukov, L. Nikolov, **D. Arabadzhieva**, Self-assembled nanostructures in solutions, thin liquid films and interfaces, *Nanoscale Phenomena and Structures*, Ed. by D. Kashchiev, Prof. Marin Drinov Publishing House, Sofia, 175-178, (2008)
4. **D. Arabadzhieva**, P. Tchoukov, E. Mileva, R. Miller, B. Soklev, Impact of amphiphilic nanostructures on formation and rheology of adsorption layers and on foam film drainage, *Ukrainian J. Physics* 58, 801-810, (2011)
5. **D. Arabadzhieva**, E. Mileva, P. Tchoukov, R. Miller, F. Ravera, L. Liggieri, Adsorption layer properties and foam film drainage of aqueous solutions of tetraethyleneglycol monododecyl ether, *Colloids Surf. A*, 392, 233-241, (2011)
6. **D. Arabadzhieva**, B. Soklev, E. Mileva, Amphiphilic nanostructures in aqueous solutions of triethylene glycol monododecyl ether, *Colloids Surf. A*, 419, 194-200, (2013)
7. **D. Arabadzhieva**, E. Mileva, R. Miller, Adsorption layer properties and foam film drainage of aqueous solutions of pentaethyleneglycol monododecyl ethers, *Colloids Surf. A*, submitted

Забелязани цитирания по темата на дисертацията

D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, E. Mileva, R. Miller, B. Soklev, *Ukr. J. Physics* 58, 801-810, (2011)

1. **Velinova, M., Tsoneva, Y., Ivanova, A., Tadjer, A.,** *Langmuir* **27** (23) , pp. 14071-14077 ; (2011), Sphere-to-rod transitions of nonionic surfactant micelles in aqueous solution modeled by molecular dynamics simulations.
2. **Velinova, M., Tsoneva, Y., Ivanova, A., Tadjer, A.,** *J PCB* **116** (16) , pp. 4879-4888 , (2012), Estimation of the mutual orientation and intermolecular interaction of $C_{12}E_x$ from molecular dynamics simulations
3. **Велинова М.,** *Дисертация*, катедра Физикохимия, Софийски университет, (2012).
4. **T Zahariev, A Ivanova, M Velinova, A Tadjer,** *Structure and Aggregation Proclivity of $C_{12}E_3$ in Aqueous Solution, **Chemical Physics***, in press – online available (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.10.005> .

D. Arabadzhieva, E. Mileva, P. Tchoukov, R. Miller, F. Ravera, L. Liggieri, *Colloids Surf. A*, 392, 233-241, (2011)

5. Велинова М., *Дисертация*, катедра Физикохимия, Софийски университет, (2012).

Х. Участия в конференции

Устни доклади:

1. **Д. Арабаджиева, П. Чуков, Е. Милева, Д. Ексерова,** “Изследване на разредени разтвори на хептанол в присъствие на електролит КСl”, Националната Научна Сесия по Химия за Студенти и Докторанти, 18-20 май, 2005 г., София.
2. **D. Arabadjieva, E. Mileva, R. Miller, P. Tchoukov,** “Interfacial adsorption layers and kinetic stability of foam films from nonionic surfactants” International Workshop “Nanoscale Phenomena in Colloid and Interface Science” NPCIS2007, September 20-22, 2007, Plovdiv, Bulgaria.

3. **P. Tchoukov, E. Mileva, D. Arabadjieva, D. Exerowa**, “Study of foam film dynamic properties in relation self-assembled nanostructures” 9th Workshop Nanoscience & Nanotechnology, November 28-30, 2007, Sofia, Bulgaria.
4. **E. Mileva, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, R. Miller, E. Santini,, F. Ravera, L. Liggieri, D. Exerowa**, “Adsorption layer dynamics and foam film kinetics of surfactant solutions”, Workshop of Cost Action D43 “Functionalized Materials and Interfaces”, 2-4 April 2008, Berlin, Germany.
5. **E. Mileva, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, R. Miller, D. Exerowa**, “Foam film drainage kinetics and rheology of adsorption layers for surfactants solutions of premicellar concentration” SIS’08, 17th International Symposium in Surfactants in Solution, August 17-22, 2008, Berlin, Germany.
6. **E. Mileva, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, R. Miller, L. Liggieri, F. Ravera, D. Exerowa**, “Impact of Amphiphilic Nanostructures On Rheology of Interfacial Layers and Foam-Film Drainage”, 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science, June 14-19, 2009, New York, USA.
7. **E. Mileva, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, I. Grozev, B. Soklev, R. Todorov** , ”Impact of Adsorption Layers on Foam Film Drainage Kinetics”, EUFOAM 2010 Conference, Borovets, Bulgaria, 14 – 16 July, 2010
8. **D. Arabadzhieva, B. Soklev, E. Mileva, R. Miller**, Impact of amphiphilic nanostructures on the rheology of interfacial layers and microscopic foam film drainage, 5th International Workshop on Bubble and Drop Interfaces, Krakow, Poland, May 20-24, 2012.

Постерни доклади

1. **D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, E. Mileva, D. Exerowa**, “Experimental investigation of foam films stabilized with n-heptanol”, 7th Workshop Nanoscience & Nanotechnology, Sofia, November 24-25, 2005.

2. **D. Arabadjieva, Cs. Kotsmar, P.Tchoukov, L. Makievski, E. Mileva, D. Exerowa, R. Miller**, “Adsorption Dynamics and Foaming Behavior of Aqueous CnEOm Solutions”, EuFoam 2006, July 2-6 2006, Potsdam, Germany.
3. **D. Arabadjieva, P. Tchoukov, Cs. Kotsmar, E. Mileva, D. Exerowa, R.v. Klitzing, R. Miller**, “Studies on Foam Films and Adsorption layers Formed from Aqueous Solutions of C₁₂EO₄ and C₁₂EO₅”, 20th ECIS and 18th ECIC, September 17-22, 2006, Budapest, Hungary.
4. **D. Arabadjieva, P. Tchoukov, R. Miller, E. Mileva**, “Experimental investigation on the adsorption properties and the drainage of foam film stabilised with nonionic ethylene-glycol-monododecyl ethers” 9th National Workshop Nanoscience&Nanotechnology, November 28-30, 2007, Sofia, Bulgaria.
5. **D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, Cs. Kotsmar, L.G. Makievski, E. Mileva, D. Exerowa, R. Miller**, “Adsorption Dynamics and Foam Behaviour of Aqueous C₁₂EO₄ Solutions” Пилотна програма “Coupled multidisciplinary training and fundamental knowledge on nanoscale phenomena”, 21 Април 2007, София, България.
6. **E. Mileva, P. Tchoukov, L. Nikolov, D. Arabadzhieva**, “Self-assembled nanostructures in solutions, thin liquid films and interfaces”, International Conference “Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases” (NPS’08), 26 February- 02 March, 2008, Sofia, Bulgaria.
7. **D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, E. Mileva, R. Miller, E. Santini, F. Ravera, L. Liggieri**, “Investigations on foam-film drainage kinetics and adsorption layer properties of aqueous solutions of C12E4 and C12E5” SIS’08, 17th International Symposium in Surfactants in solution, August 17-22, 2008, Berlin, Germany.
8. **L. Liggieri, D. Arabadzhieva, E. Mileva, F. Ravera, E. Santini**, “Dilational Rheology of C12E4 Adsorbed Layer in the Presence of Salt by Capillary Pressure Tensiometry” COST-P21, April, 2008, Genova, Italy.
9. **D. Arabadzhieva, R. Miller, L. Ligierrri, E. Mileva**, “Adsorption layers stabilized with non-ionic surfactants –dynamic and equilibrium adsorption data and foam film properties” ICOSECS-6, September 10-14, 2008, Sofia, Bulgaria.

10. **D. Arabadzhieva, E. Mileva, P. Tchoukov, R. Miller**, “Investigations on adsorption layers stabilized with non-ionic surfactant pentaethyleneglicol-monododecyl ether” International Conference “Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases” (NPS’08) 26 February – 2 March 2008, Sofia, Bulgaria.
11. **E. Mileva, P. Tchoukov, L. Nikolov, D. Arabadzhieva** ,“Self-assembled Nanostructures in Solutions, Thin Liquid Films and Interfaces” International Conference “Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases” (NPS’08) 26 February - 2 March 2008, Sofia, Bulgaria.
12. **B. Soklev, D. Arabadzhieva, P. Tchoukov, E. Mileva**, “Impact of Aphilic Nanostructures On Rheology of Interfacial Layers and Foam-Film Drainage”, Colloids&Materials 2011, First International Symposium on Colloids and Materials: New Scientific Horizons, Amsterdam, The Netherlands | May 8-11, 2011.
13. **D. Arabadzhieva, B. Soklev, E. Mileva, R. Miller, F. Ravera, L. Liggieri**, “Adsorption layer properties and foam film drainage of aqueous solutions from ethyleneoxide monododecyl ethers: premicellar evidences”, 25th European Colloid and Interface Society Conference, 4-9 September, 2011, Berlin.