



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

Христина Тонкова Петкова

**ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ, СТАБИЛИЗИРАНИ С ПОЛИМЕРНИ
ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИ ВЕЩЕСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ

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

4.2 Химически науки (Физикохимия)

Научен ръководител: доц. д-р. Христо Христов

Научен консултант: акад. дхн. Дочи Ексерова

Председател на НЖ: доц. д-р Румен Тодоров

Рецензенти: проф. д-р Славка Чолакова

доц. д-р Румен Тодоров

Членове на НЖ: чл.- кор. проф. дбн Здравко Лалчев

проф. дхн. Николай Денков

доц. д-р Христо Христов

София, 2013 г.

Дисертационният труд съдържа 98 страници, 37 фигури и илюстрации. Цитирани са 89 литературни източника. Номерацията на частите, фигурите, таблиците и литературните източници в автореферата съответства на тази от дисертацията.

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 14 юни 2013 г.

Защитата ще се състои на .18.10.2013 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 интересувашите 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/>)

Въведение

На даден етап при много индустриални процеси се образуват пени или емулсии, които са вредни за нормалното протичане на процеса, например при биореакторите, пречистване на водите, хидравличните устройства, нанасянето на покрития и т.н [1]. За контрол на образуването на тези нежелани пени или емулсии се прилагат различни методи, но най-използваният е добавянето на антипенители или деемулгатори. Най-често, се използват специално подбрани за определения случай нейоногенни повърхностно активни вещества (ПАВ) или смеси от ПАВ, или други подходящи за целта вещества. Годишно, за различни цели, се използват около 15 милиона тона ПАВ, предимно синтетични, което причинява замърсяване на околната среда. В последните години се правят сериозни усилия за замяната на синтетичните ПАВ с натурални или специално синтезирани полимерни ПАВ. Причината е, че развитието на химията на полимерите позволи да се синтезират молекули с предварително зададени характеристики, като дефинирана структура, биоразградимост и др. [2-3]. Най-голям интерес представляват така наречените "звездообразни" и "дентритни" полимерни ПАВ. Едно голямо предимство на тези полимери е, че част от веригата им може да бъде по-хидрофобна, а друга по-хидрофилна, което ги прави разтворими, както във водната така и в маслената фаза. Това ги прави по универсални, т.е. те могат да бъдат използвани както като антипенители така и като деемулгатори.

Въпреки многобройните експериментални изследвания и теоретични разработки, много често за оценката на ефективността на антипенителите/деемулгаторите се използват емпирични подходи. Причината е в изключителната сложност на проблема [4]. От друга страна свойствата на тънките течни филми, разделящи мехурчетата при пените или капките при емулсиите са пряко свързани със стабилността на пените и емулсиите. Това позволява изследването им като моделна система да помогне и задълбочи познанията ни както за свойствата на пените и емулсиите, така и на механизмите на действие на антипенителите/деемулгаторите [1, 4-5].

Резултатите включени в дисертацията са част от изследванията проведени в рамките на договори с американската компания Champion Technologies и белгийската компания BENEО Bio Based Chemicals. Задачите на договорите бяха посредством моделни изследвания с тънки течни филми да се оцени влиянието на молекулната структура на изследваните полимерни ПАВ върху ефективността им като пенители/антипенители, емулгатори/деемулгатори.

В тази връзка целите на настоящия дисертационен труд са:

- Да се изследват обемните и повърхностни свойства на звездовидни полиоксиалкилирани полимерни повърхностно активни вещества, синтезирани на основата на диетилентриамин (ДЕТА-ПАВ). Изследваните ПАВ условно са наречени **A**, **B**, **C** и **D**.
- Да се изследват свойствата на различни типове тънки течни филми (пенни и емулсионни: масло/вода/масло и вода/масло/вода), стабилизирани от полимер **A** (използван в индустрията деемулгатор), с цел възможно пълното му охарактеризиране и намирането на специфични параметри, които да послужат като база за сравнение на свойствата на три новосинтезирани ПАВ (**B**, **C**, **D**).
- Да се установи влиянието на рН върху свойствата и стабилността на пенни филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ.
- Да се изследват пенни филми и пени от разтвори на натуралния продукт INUTEC[®] SP1 (емулгатор, използван в индустрията) и три негови съполимера с различна степен на хидрофобна модификация.
- Да се изследват свойствата на пенни и емулсионни филми, получени от разтвори на смеси на Inutec SP1 с ДЕТА-ПАВ с цел установяване ефективността на съответните ДЕТА-ПАВ като антипенители и деемулгатори.

В глава I е направен литературен обзор на основните методи на дестабилизиране на емулсиите и пените, както и основните понятия свързани с тънките течни филми и силите на взаимодействие в тях. Направен е и кратък обзор на публикуваните резултати относно особеностите и приложението на звездовидните, разклонени и линейни нейногенни АВА триблок съполимери като дестабилизатори/стабилизатори на дисперсните системи.

В глава II са описани материалите и експерименталните методи, използвани в дисертацията.

Експерименталните резултати са представени в глави III, IV и V.

В глава III са представени получените експериментални резултати от изследване влиянието на молекулната структура на полиоксиалкилирани диетилентриамин (ДЕТА) повърхностно активни вещества върху свойствата на пенни и емулсионни (w/o/w и o/w/o) филми. Определени са редица специфични за тънките течни филми параметри на базата, на които може да се предвиди до известна степен влиянието на изследваните ДЕТА-ПАВ върху свойствата на съответните дисперсни системи.

Глава IV е посветена на изследванията на влиянието на рН върху свойствата на пенни филми стабилизирани с ДЕТА-ПАВ. Експериментите са проведени в рН интервала от 1 до 12. В областта на рН от 6 до 1 е установено, че ходът на изоелектричните криви, както и наличието или отсъствието на изоелектрична точка зависят от молекулната структура на изследваните ПАВ. В областта рН=6-рН=12 е намерено, че времето на живот и дебелината на филмите нарастват с увеличаване на рН.

В глава V са изследвани пенни филми и пени от хидрофобно модифицирани инулинови полимерни ПАВ (ХМИ-А, ХМИ-В (SP1), ХМИ-С и ХМИ-Д) с различна степен на заместване в полифруктозната верига. Установена е корелация между критичното налягане на скъсване на единичен пенен филм ($P_{cr, film}$) и стабилността на пените.

В глава VI са представени основните резултати и приноси в дисертацията.

ГЛАВА I: ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В много случаи при процесите в хранителна индустрия, производство на хартия, ферментационни процеси, фармацевтичната индустрия, петролната индустрия и др., се образуват пени и емулсии, които затрудняват технологичните процеси и влошават качествата на крайните продукти и др. Разрушаването на тези нежелани пени или емулсии може да се осъществи чрез различни механични, химични и електрични методи [1,4-9].

Най-широко разпространени са химичните методи на разрушаване на дисперсните системи, при които ефекта се постига чрез добавяне на специални реагенти (масла, хидрофобни частици, различни видове ПАВ или техни смеси и т.н. [10-16]), наречени антипенители или деемулгатори. Подобно действие имат и редица полимерни ПАВ с различна химична структура.

АВА съполимерите са едни от често използваните деемулгатори в индустрията. Те принадлежат към нейногенните ПАВ и молекулите им са изградени от хидрофилни полиетиленоксидни (PEO) и хидрофобни полипропиленоксидни (PPO) блокове. Деемулгаторната ефективност на такива ПАВ зависи от редица фактори парциално налягане [17], хидрофилно-хидрофобния баланс на молекулата [18-19], молекулна маса [20] и др. Съществено влияние оказва и молекулната структура [2; 18, 42]. В литературата има изследвания, както на линейни така и на разклонени АВА съполимери. Особен интерес представляват звездовидните и дендритни ПАВ, чиито свойства могат да бъдат контролирани чрез синтез на молекули с точно определена структура [18, 44].

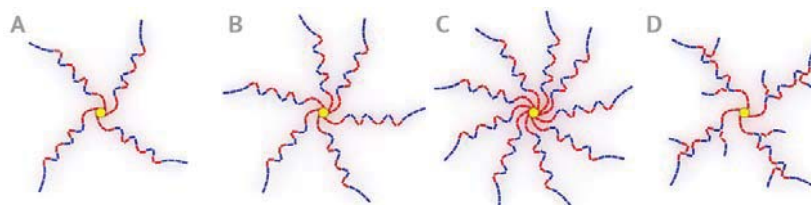
ГЛАВА II. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

1. Материали:

1.1 Полиоксиалкилирани диетилентриамин полимерни ПАВ (ДЕТА-ПАВ).

Изследваните полимерни ПАВ са продукти на фирмата Champion Technologies, USA. Молекулите им се състоят от диетилентриаминен център и няколко полимерни вериги, чиито брой варира от четири до девет. Полимерните вериги са изградени от полипропиленоксидни (PPO) и полиетиленоксидни (PEO) блокове. Веригите се състоят от две части: вътрешна, по-хидрофобна – преобладават полипропиленоксидните блокове и външна, по-хидрофилна – преобладават полиетиленоксидните блокове. Наличието на по-хидрофилна и по-хидрофобна част в молекулата я прави разтворима както във вода така и в органични разтворители [18].

Изследваните в дисертацията полимерни ДЕТА-ПАВ условно са наречени **A**, **B**, **C** и **D**, и са показани схематично на фиг. II.2.



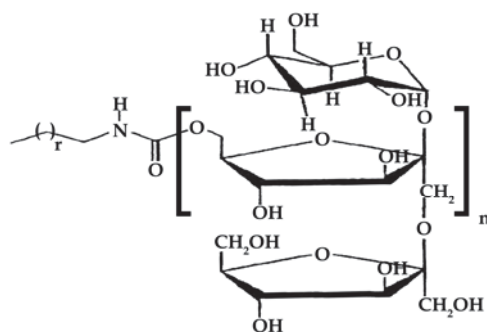
Фиг. II.2. Схема на ДЕТА-ПАВ.

A, **B** и **C** принадлежат към групата на звездовидните полимери, различават се само по броя на веригите, който нараства от 4 до 9 в реда от **A** към **C**. Полимер **D** е от дендритен тип и молекулата му се състои от 4-6 главни и 2-3 вторични вериги. Полимер **A** е използван в индустрията агент и неговите свойства са добре известни, а **B**, **C** и **D** са новосинтезирани полимерни ПАВ. Молекулните маси на изследваните ПАВ са съответно $M(\mathbf{A})=12\ 900\ \text{g/mol}$, $M(\mathbf{B})=16\ 700\ \text{g/mol}$, $M(\mathbf{C})=13\ 800\ \text{g/mol}$. Поради високата полидисперсност молекулната маса

на ПАВ D не може да бъде точно определена, но се твърди, че тя е около 16 000 g/mol.

1.2. INUTEC[®] SP1. Степени на модификация.

На фиг. II.3 е представена схема на INUTEC[®] SP1. Макромолекулата на INUTEC[®] SP1 е синтезирана чрез хидрофобно модифициране на инулин получен от природни вещества [52].



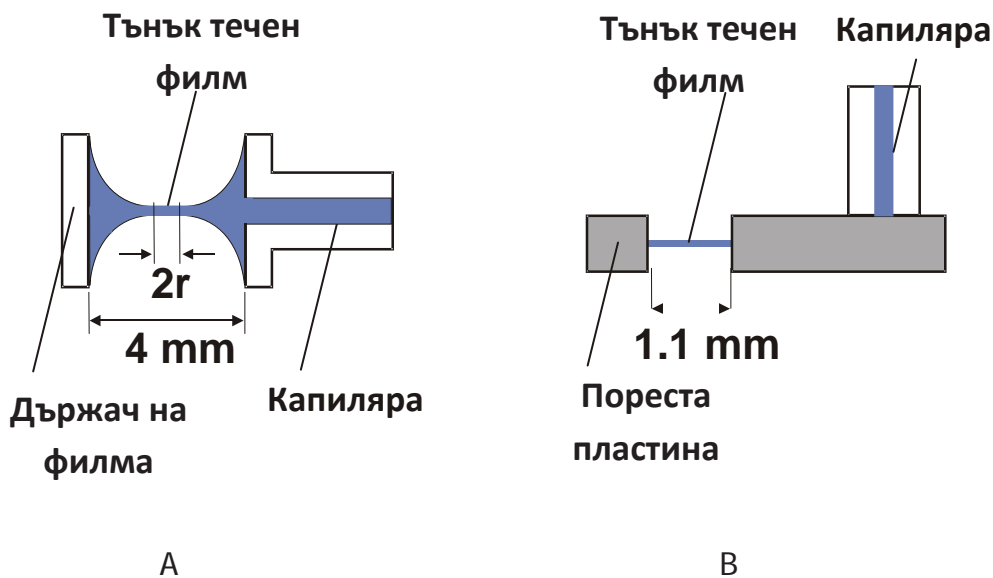
Фиг. II.3. Схема на INUTEC[®] SP1

За целите на дисертацията са използвани следните хидрофобно модифицирани инулин-съполимери: INUTEC[®] SP1 и още 3 негови производни, които се различават по броя на присадените додецилни вериги, като степента на полимеризация на инулина, т.е. дължината на полифруктозната верига е еднаква. Първият съполимер има степен на заместване (степен на модификация) два пъти по-малка от тази на INUTEC[®] SP1 (HMI-B – степен на заместване 1) и е наречен условно HMI-A (степен на заместване 0.5). Другите две вещества имат два и три пъти по-висока степен на заместване в сравнение с INUTEC[®] SP1 и ще бъдат отбелязвани съответно като HMI-C (степен на заместване 2) и HMI-D (степен на заместване: 3) [53-54]. Молекулната маса на хидрофобно модифицираните инулин-съполимери е 4500 g/mol.

2. Методи:

2.1. Микроинтерферометричен метод за изследване на тънки течни филми.

Един от най-разпространените методи за изследване на микроскопични тънки течни филми е микроинтерферометричният метод на Шелудко – Ексерова [1, 37, 58-62]. При този метод тънкият течен филм се формира с помощта на клетката на Шелудко-Ексерова (фиг. II.5A).



Фиг. II.5. (A). Схема на обикновена клетка на Шелудко-Ексерова;

(B) Схема на модифицирана клетка на Шелудко-Ексерова с пореста пластина.

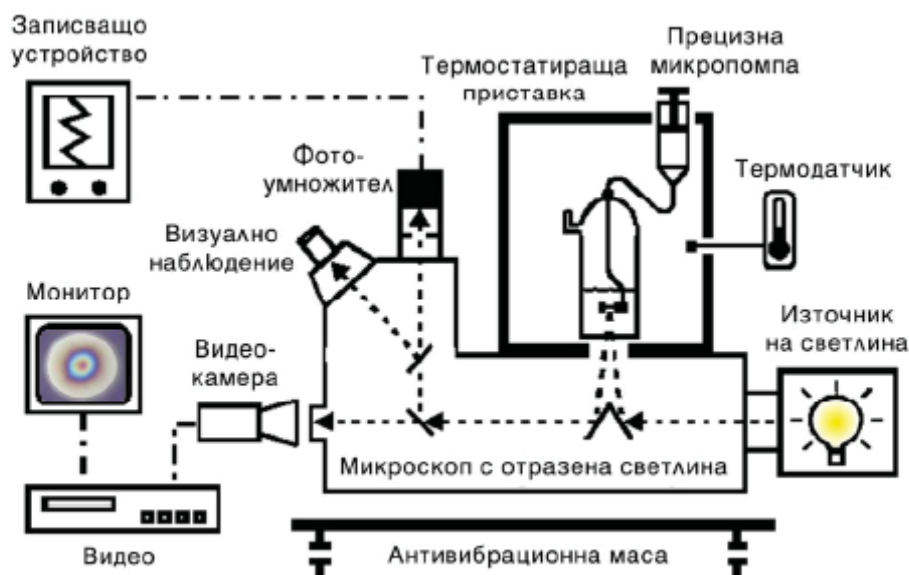
Обикновената клетка на Шелудко-Ексерова, позволява изследване на филма при постоянно капиларно налягане. Могат да бъдат изследвани както равновесни (дебелина на филма, съфактантна концентрация на стабилизация на филма, която показва образуване на запълнен повърхностен адсорбционен слой, електролитна концентрация, необходима за получаване на черен филм, критична електролитна концентрация, характеризираща прехода от електростатична към стерична стабилизация на филма (от обикновен тънък към

черен филм), така и динамични характеристики на филма (време на изтичане) [1, 63-64].

2.2. ТЕХНИКА НА ПОРЕСТАТА ПЛАСТИНА.

Модифицирания вариант на клетката на Шелудко-Ексерова - клетка с пореста пластина [1, 63-64], позволява изследването на филма при промяна на налягането, както и да се определят директно силите на взаимодействие във тънкия течен филм.

Схема на апаратурата за изследване на тънки течни филми е представена на фиг. II.6. Клетката е поставена в термостатиращо устройство и филма се наблюдава и изследва фотометрично в отразена светлина. Отразената светлина преминава през фотоумножител, където сигнала се усилва и се насочва към записващо устройство.



Фиг. II.6. Схема на апаратурата за изследване на тънки течни филми.

2.3. Определяне дебелината на тънки течни филми.

Дебелината на пенен филм се определя от отношението на интензитета на отразената монохроматична светлината (I), съответстващ на точно определена дебелина и интензитета на интерференционния максимум (I_{\max}) според формулата:

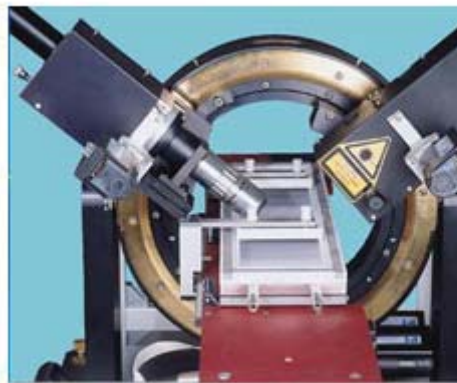
$$h_w = \frac{\lambda}{2\pi n} \left(k\pi \pm \arcsin \sqrt{\frac{I / I_{\max}}{1 + [(n^2 - 1) / 2n]^2 (1 - I / I_{\max})}} \right)$$

Дебелината на емулсионен филми се определя според формулата:

$$h_w = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \sqrt{\frac{I / I_{\max}}{1 + [4N(1 - N)^2] (1 - I / I_{\max})}} ,$$

2.7. Елипсометричните изследвания:

Елипсометричните изследвания са проведени с апарат Multiskop, Optrel. (фиг. 11.7).



Фиг. 11.7. Multiskop, Optrel, Germany

От експеримента са получени два елипсометрични ъгъла (Ψ и Δ). Те характеризират състоянието на поляризация на отразената светлина, което зависи от свойствата на изследваната повърхност. Елипсометричните ъгли Ψ и Δ са свързани с оптичните характеристиките на изследвания адсорбционен слой. За да бъдат изчислени дебелина и коефициента на пречупване на адсорбционния слой е използвана числова интерактивна процедура [69-70].

2.8. Foam Analyzer FA1.

Изследванията на стабилността на пяната са проведени с Foam Analyzer FA1 [71-72] фиг. II.8. Апаратът е конструиран на основата на метода регулиране на капилярното налягане в Плато-Гибсовите канали на пяната, който позволява едновременно и независимо изследване на изтичането и времето на живот (стабилност) на пяната при постоянно капилярно налягане [71].



Фиг. II.8. Foam Analyzer FA1.

***Всяка точка, показана на фигурите в дисертацията е усреднена от няколко измервания. Грешките са в рамките на символите, освен в случаите, когато интервалът на грешката е отбелязан.**

ГЛАВА III. Влияние на молекулната структура върху свойствата на пенни и емулсионни филми, стабилизирани с полиоксиалкилирани диетилентриамин (ДЕТА) повърхностно активни вещества.

Целта на изследването е посредством систематични изследвания на обемните и повърхностни свойства на използван в индустрията полимер (ПАВ **A**), да се намерят характерни физикохимични параметри, чрез които да се характеризират свойствата на три новосинтезирани полиоксиалкилирани диетилентриамин полимерни ПАВ (**B**, **C** и **D**) с различна молекулна структура.

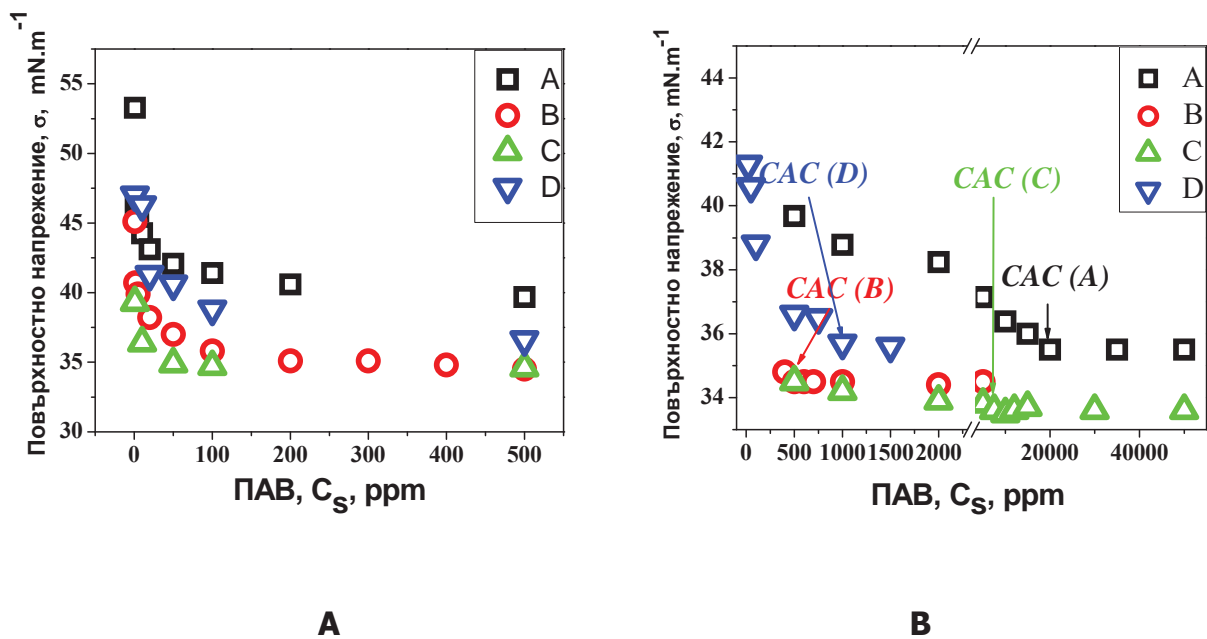
1. Обемни и повърхностни свойства на ДЕТА-ПАВ на фазовата граница вода/въздух. Свойства на пенните филми.

1.1. Повърхностното напрежение. Критична концентрация на асоциация.

Зависимостта на повърхностното напрежение от концентрацията на изследваните ПАВ в интервала от 0 до 50 000 ppm е представена на фиг.III. 1A и III. 1B. Фиг.III.1A представя концентрационния интервал от 0 до 500 ppm, където се наблюдава най-голяма промяна в стойностите на повърхностното напрежение с повишаване концентрацията на ПАВ, докато фиг.III. 1B представя интервала от 500 до 50 000 ppm, където са определени критичните концентрации на асоциация (CAC) на четирите ПАВ.

При едни и същи условия (концентрация и температура) изследваните ПАВ имат различни стойности на повърхностното напрежение.

Съществена разлика се наблюдава и при CAC. Най-ниска е стойността на CAC (**B**)=500 ppm, следвана от CAC (**D**)=1000 ppm и CAC (**C**)=7500 ppm, а най-висока по стойност е CAC (**A**)=20 000 ppm. От тези данни може да се заключи, че ПАВ **B** и **D** са по-хидрофобни, а ПАВ **A** и **C** – по-хидрофилни.



Фиг. III. 1. (А) Зависимост на повърхностното напрежение от концентрацията на ПАВ ($C_s=1-500$ ppm); (В) Критична концентрация на асоциация (CAC), $t=22^\circ\text{C}$

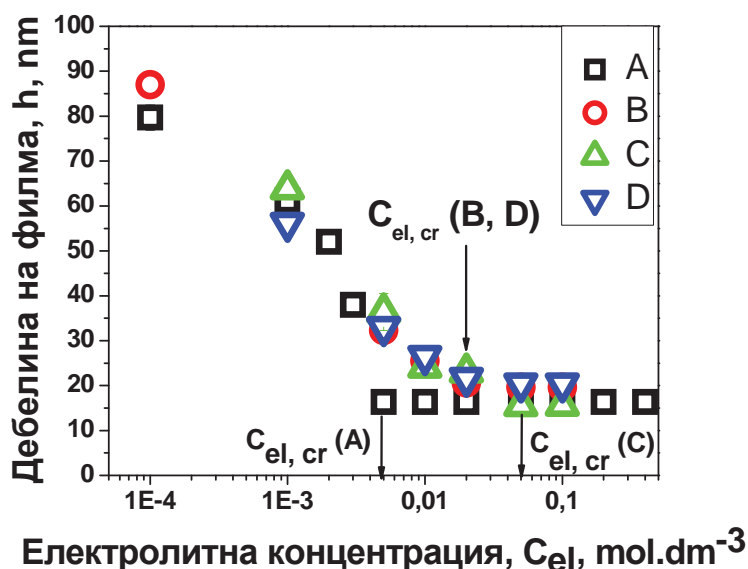
От фиг. III. 1А и III. 1В ясно личи, че молекулната структура оказва влияние както върху повърхностната активност на изследваните ПАВ (повърхностното напрежение), така и върху способността на молекулите да се самоорганизират в обема на разтвора (CAC).

Тези два параметъра са необходими, но не и достатъчни за да бъдат обяснени свойствата на сложна система като пяната. Много други фактори, като например вида на ПАВ и пенните филми, температура и рН на разтвора и др. могат да окажат съществено влияние върху нейното поведение [1].

Въпреки това при еднакви експериментални условия може да се твърди, че ПАВ **В** ще стабилизира пенните филми, респективно пяната при доста по-ниски концентрации в сравнение с другите три ПАВ, защото е известно, че в общия случай стабилни пени се получават при концентрации близки или по-високи от CAC/CMC.

1.2. Свойства на пенни филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ. Критична електролитна концентрация.

Изследвана е промяната на дебелината на пенните филми (h) от електролитната концентрация (фиг. III. 2). Определени са критичните електролитни концентрации ($C_{el,cr}$).

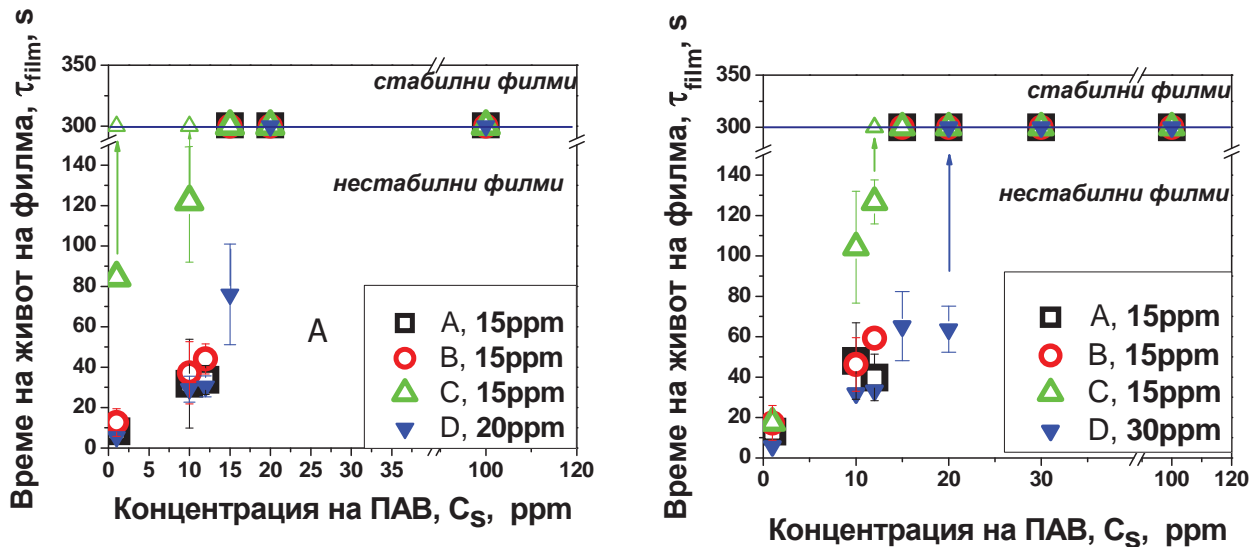


Фиг. III.2. Зависимост на дебелината на пенните филми от електролитната концентрация; $C_s=100$ ppm, $t=22^\circ\text{C}$

Резултатите показват, че молекулната структура влияе както върху $C_{el,cr}$ ($C_{el,cr}(A)=5 \cdot 10^{-3}$ mol.dm⁻³, $C_{el,cr}(B, D)=2 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³, $C_{el,cr}(C)=5 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³), така и върху дебелината на черните филми. Редица изследвания [1, 78-79] показват, че пени, изградени от различни по тип тънки течни филми се различават по свойства. Следователно параметърът $C_{el,cr}$, който определя прехода от електростатична към стерична стабилизация на филмите и от обикновен към черен пенен филм [1, 59-60] може да бъде използван в практиката за регулиране на свойствата/стабилността на пяната само чрез промяна на типа филми, които я изграждат.

1.3. Време на живот на пенните филми. Концентрация, необходима за получаване на стабилен филм.

На фиг. III. 3 е показана зависимостта на времето на живот на пените филми (τ_{film}) от концентрацията на ПАВ.



Фиг. III.3. Зависимост на времето на живот на пенните филми от концентрацията на ПАВ: (A) обикновени тънки филми ($C_{el} = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$), (B) черни пенни филми ($C_{el} = 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$); $t = 22^\circ\text{C}$

Обикновените тънки филми стабилизирани с ПАВ **A** и **B** са нестабилни в интервала от $C_s = 1$ ppm до $C_s = 12$ ppm и имат време на живот от порядъка на секунди. При $C_s = 15$ ppm всички филми са стабилни (време на живот $\tau_{\text{film}} > 300$ s). При $C_s = 1$ ppm се наблюдават 60-70%, при $C_s = 10$ ppm над 90%, а при $C_s = 15$ ppm - 100% стабилни филми от разтвори на ПАВ **C**. Филмите от разтвори на ПАВ **D** са стабилни при $C_s = 20$ ppm.

Черните филми от разтвори на ПАВ **A** и **B** стават стабилни при $C_s = 15$ ppm. При $C_s = 12$ ppm се наблюдават около 10% стабилни филми от разтвори на ПАВ **C** докато при $C_s = 15$ ppm всички филми са стабилни. 80% стабилни филми от разтвори на ПАВ **D** се получават при $C_s = 20$ ppm, а при $C_s = 30$ ppm – 100%.

Микроинтерферометричният метод на Шелудко-Ексерова дава възможност да бъде определена най-ниската концентрация за образуване на стабилен филм [1, 63], но в някои случаи за ПАВ със сходни свойства, като звездовидните ПАВ **A**, **B** и **C** се наблюдават еднакви или близки стойности на този параметър. Той е достатъчно чувствителен за може да бъде разграничен само ПАВ **D**, който е от дендритен тип.

1.4. Изотерми на разклинящото налягане/дебелината на пенните филми. Критично налягане на скъсване.

Изследвани са изотермите на разклинящото налягане от дебелината на обикновени ($C_{el}=10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$) и черни ($C_{el}=10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$) пенни филми. Наблюдаваните разлики в техния ход показват, че стеричната компонента на разклинящото налягане зависи от молекулната структура на изследваните ПАВ. Определени са критичните налягания на скъсване на единичен пенен филм (табл. III.3), параметър, който е в корелация със стабилността на пяната [1, 78-81].

Табл. III.3. Критично налягане на скъсване на единичен пенен филм, $P_{cr, film}$, Pa.

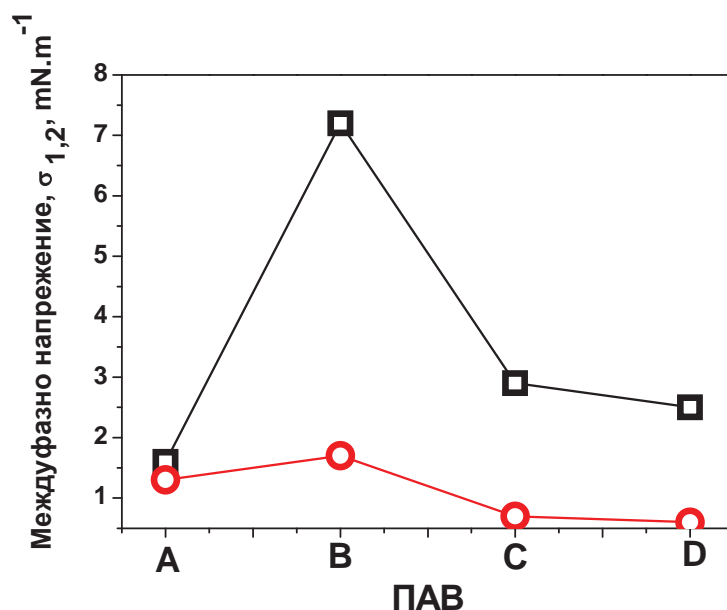
Полимерни ПАВ	$C_{el}=10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$	$C_{el}=10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$
ПАВ A	60	100
ПАВ B	3500	над 5000
ПАВ C	700	5000
ПАВ D	260	200-1500

Най-висока стойността на $P_{cr, film}$ е получена за филми от разтвори на ПАВ **B**, а най-ниска за тези от разтвори на ПАВ **A**. Резултати са в съответствие с отнасящите се за повърхностното напрежение и САС (фиг. III.1А и III.1В) и биха могли да се използват в практиката, тъй като показват как чрез промяна на молекулната структура на ПАВ може да бъде получена пяна с определени свойства и стабилност.

2. Обемни и повърхностни свойства на ДЕТА-ПАВ на фазовата граница масло/вода. Свойства на емулсионни филми.

2.1. Междуфазно напрежение.

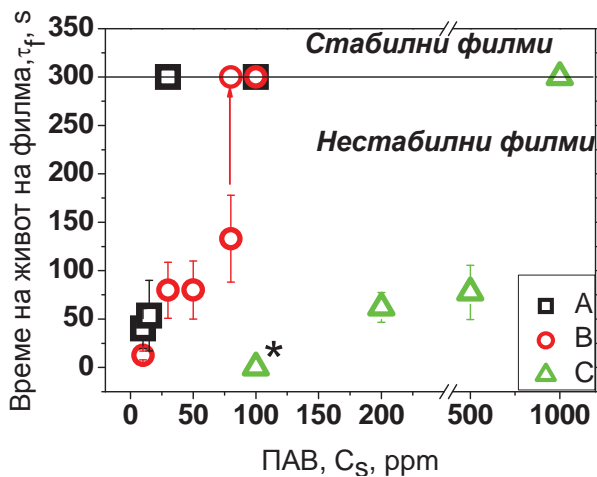
Зависимостта на междуфазното напрежение на границата разтвор на ПАВ/толуен е представена на фиг. III. 5. Показани са два случая: когато ПАВ присъства само във водния разтвор и когато ПАВ присъства както във водната така и в маслената фаза. Най-високи са стойностите получени за разтвори на ПАВ В.



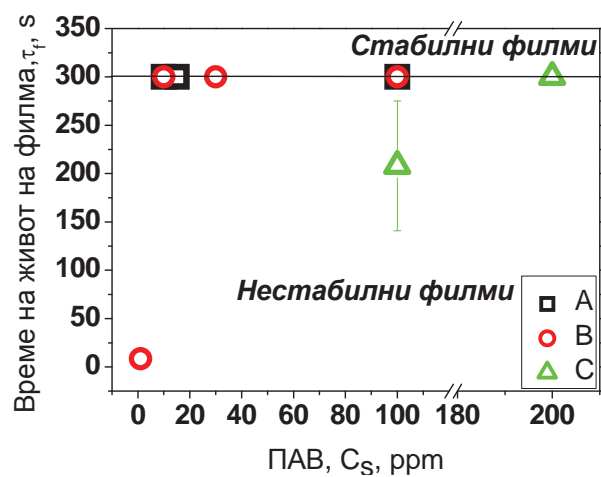
Фиг. III. 5. Междуфазно напрежение. (\square) ПАВ присъства само във водната фаза ($C_s=100$ ppm); (\circ) ПАВ присъства и във водната фаза и в маслената фаза ($C_s=100$ ppm); $t=22^\circ\text{C}$.

2.2. Свойства на емулсионни филми от типа масло/вода/масло. Време на живот. Концентрация за получаване на стабилен филм.

Зависимостите на времето на живот на филмите от концентрацията на ПАВ са представени на фиг. III.6А и III.6В.



A



B

Фиг. III.6. Зависимост на времето на живот на черни емулсионни филми; $C_{el}=10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $t=22^\circ\text{C}$;

(A) толуен/ воден разтвор на ПАВ/толуен; *филмите се късат почти веднага след образуването.

(B) толуенов разтвор на ПАВ/воден разтвор на ПАВ/толуенов

На фиг. III.6A е представена зависимостта на времето на живот на емулсионите филми от концентрацията за случая, когато ПАВ присъства само във водния разтвор. Филмите от разтвори на ПАВ **A** стават стабилни при $C_s=30 \text{ ppm}$. ПАВ **B** формира 80% стабилни филми при $C_s=80 \text{ ppm}$, а при $C_s=100 \text{ ppm}$ -100%. Филмите от разтвори на ПАВ **C** се стабилизират при много по-високи концентрации - $C_s=1000 \text{ ppm}$ разтвор на ПАВ.

На фиг. III.6B е представена зависимостта на времето на живот на емулсионите филми от концентрацията за случая, когато ПАВ присъства и в двете фази. Филмите от разтвори на ПАВ **A** и **B** стават стабилни при $C_s=10 \text{ ppm}$. Стабилни филми от разтвори на ПАВ **C** не се наблюдават до $C_s=200 \text{ ppm}$.

Резултатите от изследванията на емулсионни филми от типа масло/вода/масло показват, че ПАВ могат да бъдат разграничени на базата на основен техен параметър: концентрацията за получаване на стабилен филм. И в двата

експериментални случая се наблюдава тенденция на нарастване този параметър с увеличаване броя на полимерните вериги.

При сравнение на резултатите показани на фиг. III.3 (гранична повърхност: вода/въздух) и фиг.III.6 (гранична повърхност вода /масло) може да се направи извода, че граничната повърхност оказва съществено влияние върху стабилизиращата способност на съответните ДЕТА- ПАВ.

2.3. Емулсионни филми от типа вода/масло/вода.

Емулсионни филми от типа вода/масло/вода са изследвани за две концентрации на ПАВ: $C_s=100$ ppm, $C_s=200$ ppm (табл. III.4). Изключение прави ПАВ **D**, който е неразтворим в толуен при концентрации над 150 ppm. Стабилни филми (време на живот, $\tau_{film}>300s$) са наблюдавани само за разтвори на ПАВ **B** ($C_s=200$ ppm).

Таблица.III.4. Концентрация на ПАВ за получаване на стабилен черен емулсионен вода/масло/вода филм.

Полимерни ПАВ	Време на живот на филма, τ_f , s	
	$C_s=100$ ppm	$C_s=200$ ppm
ПАВ A	20-30	60-70
ПАВ B	50-60	>300
ПАВ C	10-12	80-90
ПАВ D	30-40	40-44 ($C_s(D)=150$ ppm)

Концентрацията необходима за получаване на стабилен филм е параметър, който позволява изследваните ПАВ да бъдат разграничени на базата на тяхната стабилизираща способност. Различните типове емулсионни филми се различават значително по стойността на C_s . Това се дължи на факта, че филмите от типа масло/вода/масло са стабилизиращи чрез DLVO, стерични и др. сили, а тези от типа вода/масло/вода – предимно от стерични сили [83-86].

ГЛАВА.IV. Влияние на рН на разтвора върху свойствата на пенни филми, стабилизирани с ДЕТА-ПАВ.

Условията за протичането на различните индустриални процеси често налагат промяната на рН на средата, което води и до промяна на стабилизаторите/дестабилизиращи свойства на използваните ПАВ. Поради тази причина са изследвани свойствата на пенни филми получени от разтвори на четири (А, В, С, D) полиоксикалирани диетилентриамин полимерни повърхностно активни вещества в зависимост от рН на разтворите в интервал на рН от 1 до 12.

1. Част I (рН=6-1).

1.2. Влияние на рН върху свойствата на пенни филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ.

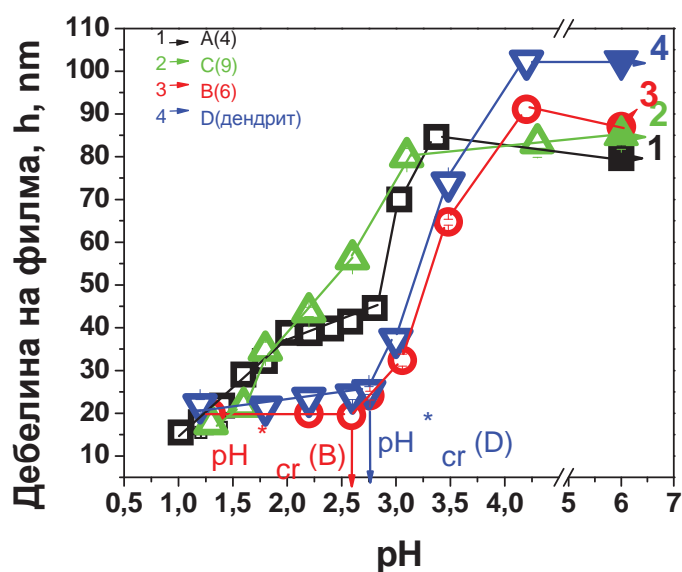
На фиг. IV.2. са представени зависимостите на дебелината на пенните филми от разтвори на четирите изследвани ДЕТА-ПАВ от рН за областта рН=6-1. Йонната сила в отделните експерименти се дължи само на рН на разтвора т.е. на концентрацията на HCl. Изключение правят експериментите при рН=6, където йонната сила е зададена от $C_{el}=10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$. Това се налага, тъй като при ниската йонна сила при рН=6 ($I=10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$) филмите не изтичат до равновесна дебелина.

Както се вижда от крива 1 (фигура IV.2), дебелината на филмите, стабилизирани с ПАВ А намалява с понижаването на рН. В интервала на рН от 2.8 до 1.8 се наблюдава плато, където дебелината на филмите почти не се променя, независимо че йонната сила на разтвора нараства с един порядък. Наличието на това плато вероятно се дължи на по-голямото количество адсорбирани OH^- йони, което се компенсира от H^+ йоните едва при достигане на рН=1.8. След областта на платото (рН<1.8) дебелината на филмите отново намалява и се достига до метастабилна зона в областта рН=1.6-1.2, където се образуват или обикновени или черни филми. Само черни филми се наблюдават едва при рН=1. Ходът на кривата не показва наличие на изоелектрична точка, преходът от обикновен към черен филм се дължи на повишаването на йонната

сила на разтвора при $pH=1$. Данни за подобен ход на кривата h/pH не са намерени в литературата [32, 34-35].

Ходът на криви 3 и 4 е подобен на този в зависимостите показани в литературата [32, 34-35]. Дебелината на филмите, стабилизирани с ПАВ **B** и **D** намалява с понижаване на pH на разтвора до достигане на изоелектрични критични точки pH_{cr}^* (**B**)=2.6 и pH_{cr}^* (**D**)=2.8, където се наблюдава преход от обикновени към черни филми.

Ходът на зависимостта h/pH за филми, стабилизирани с ПАВ **C** е подобен на хода на крива 1. Дебелината на филмите намалява плавно с понижаване на pH на разтвора, като изоелектрична критична точка не се достига (крива 4, фиг. VI.2).



Фиг. IV.2. Зависимост на дебелината на пенни филми от pH ($pH=1-6$) на разтвора. $C_s=100$ ppm, $t=22^\circ C$.

На базата на тези резултати изследваните ПАВ могат да бъдат разделени в две групи: по-хидрофобни (ПАВ **B** и **D**) в хода, на чиито h vs. pH криви се наблюдава наличие на изоелектрична критична точка и по-хидрофилни (ПАВ **A** и **C**), при тях изоелектрични критични точки не се достигат, а образуването на

черни филми се дължи единствено на йонната сила. Както беше установено от намерените стойности на САС, ПАВ **B** и **D** са по-хидрофобни, а ПАВ **A** и **C** по-хидрофилни (фиг. III. 1B), което корелира с получените по-горе резултати за изоелектричното състояние на съответните ПАВ на границата разтвор/въздух.

Резултатите показват, че молекулната структура на изследваните ДЕТА-ПАВ оказва влияние както върху хода на кривите дебелина на филма/pH на разтвора, така и върху наличието или отсъствието на изоелектрични критични точки и тяхната стойност.

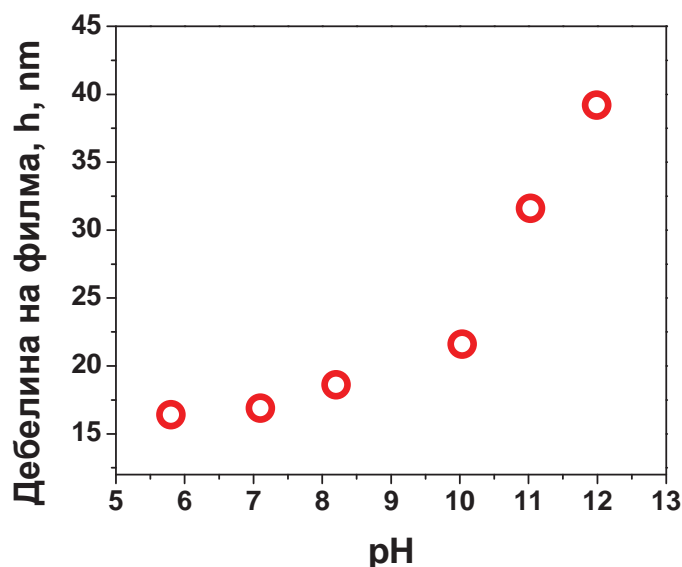
2. Част II (pH=6-12).

Установено е, че при pH=12 ($I=10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$) дебелината на филмите от разтвори на ПАВ **A** е близо 40nm (фиг.IV.7), докато при pH=6 и същата йонна сила, зададена от електролитната концентрация филмът е черен и дебелината му е $h=16\text{nm}$ (фиг.III.2).

За да бъде изяснено това явление са проведени следните експерименти.

2.2. Зависимост на дебелината на пенни филми от pH на разтвора при постоянна йонна сила $I = 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Изследванията на зависимостта на дебелината на филмите от pH показва, че при постоянна йонна сила от $I=10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\kappa=1000 \mu\text{S.cm}^{-1}$) и концентрация на ПАВ **A** $C_s=100 \text{ ppm}$, дебелината на филмите нараства плавно от 16 nm при pH=6 до близо 40 nm при pH=12. (фиг. IV. 3).

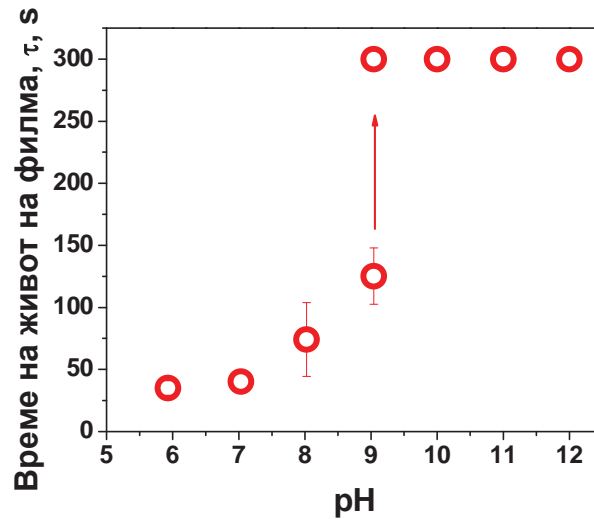


Фиг. IV. 3. Зависимост на дебелината на филма от рН на разтвора; C_s
 (A)=100 ppm; $I=10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ $t=22^\circ \text{ C}$.

За да се провери дали нарастването на дебелината на филмите с увеличаване на рН води до промяна на стабилността им (времето на живот) са проведени експерименталните изследвания, описани в следващия параграф.

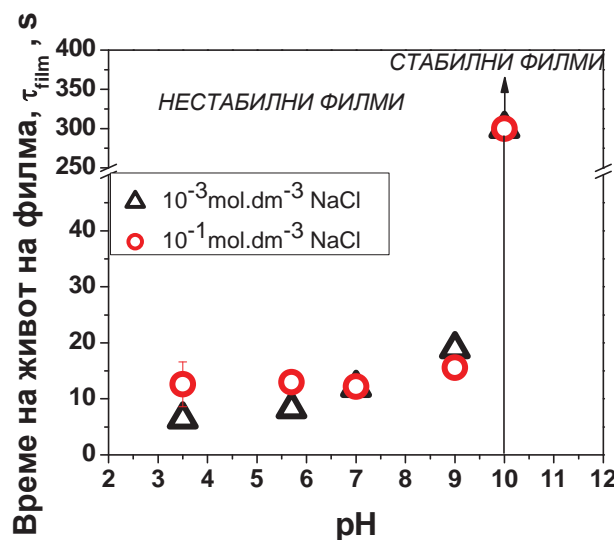
2.3. Зависимост на времето на живот на пенни филми от рН на разтвора.

Проведени са изследвания при постоянна йонна сила и концентрация на ПАВ от 10 ppm, които показват, че в интервала рН=6-12 стабилността на филмите нараства. В интервала рН=6-8 филмите са нестабилни, при рН=9 около 30 % от филмите са стабилни ($\tau_{\text{film}} > 300 \text{ s}$), а при рН=10-12 всички филми са стабилни (фиг. IV.4).



Фиг. IV. 4. Зависимост на времето на живот филма от рН на разтвори на ПАВ **A**; $C_s=10$ ppm; $I=10^{-2}$ mol.dm⁻³ $t=22^\circ$ C.

Подобни изследвания са проведени и с пенни филми, стабилизирани с 1 ppm ($1 \cdot 10^{-7}$ mol.dm⁻³) ПАВ **A**, но при йонна сила, зададена от съответното рН (фиг. IV.5).



Фиг. IV.5. Зависимост на времето на живот филма от рН на разтвора на ПАВ **A**; $C_s=1$ ppm; $t=22^\circ$ C.

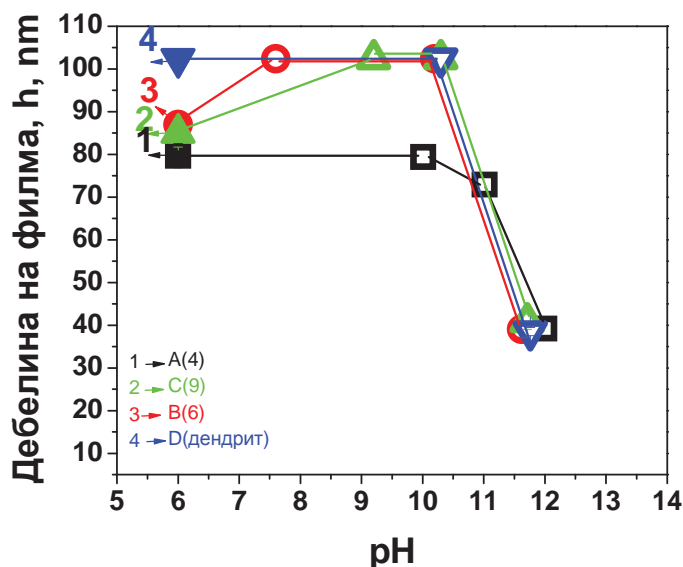
Обикновените тънки и черни пенни филми от разтвори на ПАВ **A** са нестабилни до $pH=9$ и времето им на живот е в рамките на секунди. При $pH=10$ времето на живот на филмите рязко нараства. Този факт, е много интересен, защото показва, че промяната на дебелината и времето на живот на филмите с нарастване на pH , вероятно се дължи на промяна в свойствата на адсорбционните слоеве на границата разтвор/въздух.

За обяснение на тези резултати е направена следната хипотеза: повишаването на pH води до хидрофилизация на хидрофобните части от полимерната верига на ПАВ **A**, вследствие на специфична адсорбция на OH^- йони. Тези части от полимерната верига потъват в обема на разтвора, което води до намаляване на площта на молекулата на повърхността. Намалението на повърхностната площ на молекулата е причина за повишение на концентрация на молекулите на ПАВ на повърхността и за нарастване на стеричната компонентна на разклинящото налягане, което обяснява увеличаването на дебелина и стабилността на филмите.

За да се провери влиянието на молекулната структура върху свойствата на пенни филми, стабилизирани с четирите изследвани ДЕТА-ПАВ при промяна на pH са проведени аналогични на описаните по-горе експерименти с ПАВ **A**.

2.4. Влияние на pH върху свойствата на пенни филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ.

На фиг. IV.7 са представени зависимостите на дебелината на пенните филми от разтвори на изследваните четири ДЕТА-ПАВ от pH за областта $pH=6-12$. Йонната сила в отделните експерименти се определя само от pH на разтвора т.е. концентрацията на $NaOH$.

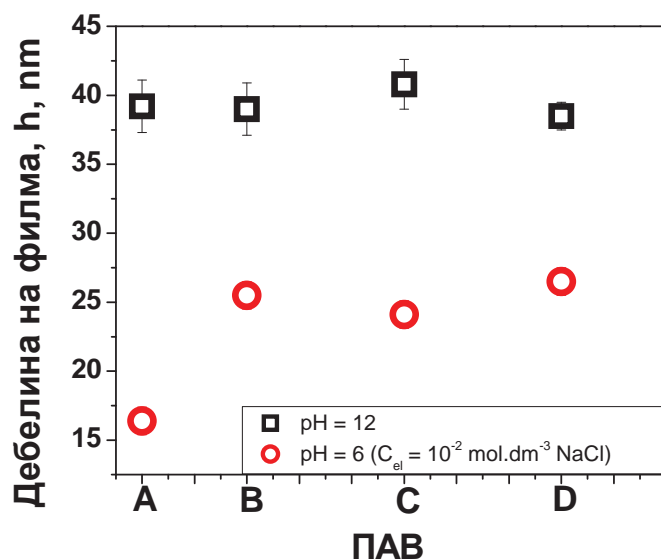


Фиг. IV. 7. Зависимост на дебелината на пенни филми от рН (рН=6-12) на разтвора, $C_s=100$ ppm, $t=22^\circ$ C.

Както се вижда от фигурата хода на четирите кривите е сходен, като дебелината на филмите намалява с нарастване на рН поради повишаване на йонната сила на разтвора.

2.5. Влияние на рН върху дебелината на пените филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ при постоянна йонна сила.

Измерена е дебелината на пенните филмите при постоянна йонна сила от $I=10^{-2}$ mol.dm⁻³ ($\kappa=1000\mu$ S.cm⁻¹) и $C_s=100$ ppm. Изследванията са проведени при рН=6 и рН=12 (фиг. IV.8). При рН=12 дебелината на филмите от всички ПАВ е по-голяма от съответната при рН=6 и е почти еднаква. Тези резултатите показват, че по-хидрофобните части на молекулите на останалите три ПАВ също се хидрофилизират, вследствие на специфична адсорбция на OH⁻ йони.



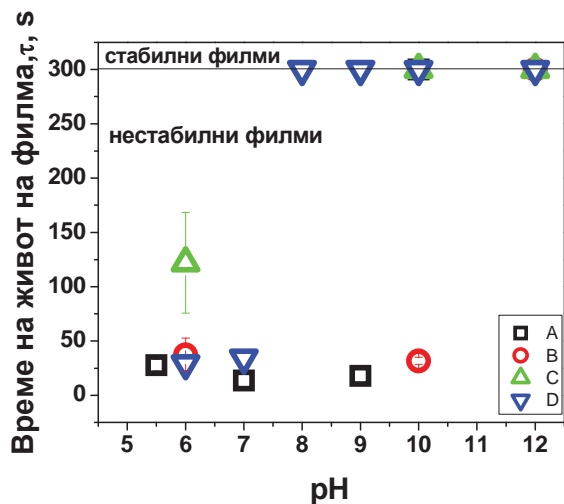
Фиг. IV.8. Дебелина на пенни филми при постоянна йонна сила.
 $I = 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$; $C_s = 100 \text{ ppm}$, $t = 22^\circ \text{ C}$.

2.7. Влияние на рН върху времето на живот на пенни филми от разтвори на ДЕТА-ПАВ.

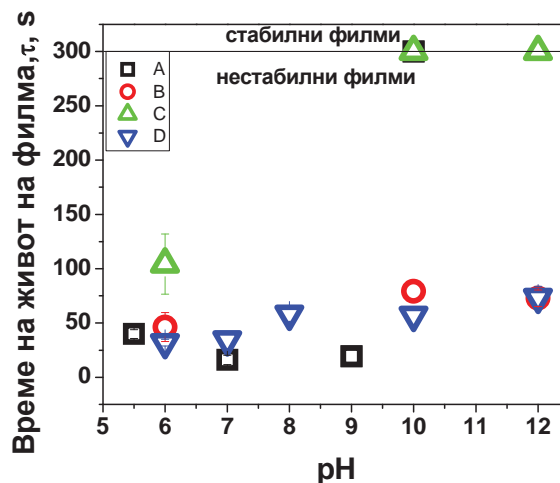
Изследвана е зависимостта на времето на живот на обикновени тънки (фиг. IV.9A) и черни пенни филми (фиг. IV.9B) от рН. Обикновените тънки филми от разтвори на ПАВ **A** и **C** са нестабилни при $\text{pH} < 10$, времето им на живот е в рамките на секунди. При $\text{pH} > 10$ филмите стават стабилни. Филмите от разтвори на ПАВ **B** се стабилизират при $\text{pH} = 12$, а тези от разтвори на ПАВ **D** при $\text{pH} = 8$.

Черните филми от разтвори на ПАВ **A** и **C** се стабилизират при $\text{pH} = 10$, а филмите от ПАВ **B** и **D** остават нестабилни в целия изследван интервал на рН.

Резултатите показват, че рН оказва различно влияние върху времето на живот на пенните филми, получени от разтвори на изследваните ПАВ в зависимост от тяхната молекулна структура. При всички полимери обаче се наблюдава тенденция за повишаване на времето на живот на филмите с нарастване на рН на разтвора.



A



B

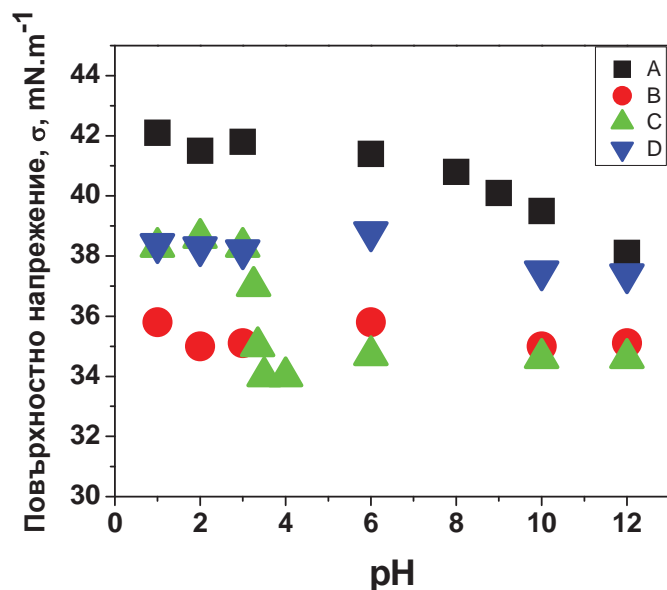
Фиг. IV. 9. Зависимост на времето на живот на филма от рН на разтвора. (A) $C_{el} = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, (B) $C_{el} = 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$; $C_s = 10 \text{ ppm}$, $t = 22^\circ \text{C}$

За да се провери дали концентрацията на ДЕТА-ПАВ на границата разтвор въздух нараства с увеличаване на рН е изследвана и зависимостта на повърхностното им напрежение от рН на разтвора.

2.5. Влияние на рН върху повърхностното напрежение на разтвори от ДЕТА-ПАВ.

Влиянието на рН върху повърхностното напрежение (σ) на разтвори на изследваните ПАВ с постоянна концентрация ($C_s = 100 \text{ ppm}$) е представено на фиг. IV. 10. Ходът на кривите е различен в зависимост от молекулната структура на ПАВ.

При всички изследвани ПАВ се наблюдава тенденция за понижението на σ с повишение на рН, което е най-силно изразено при ПАВ **A** и **D**.



Фиг. IV.10. Зависимост на повърхностното напрежение от рН; $C_s=100$ ppm, $t=22^\circ$ C.

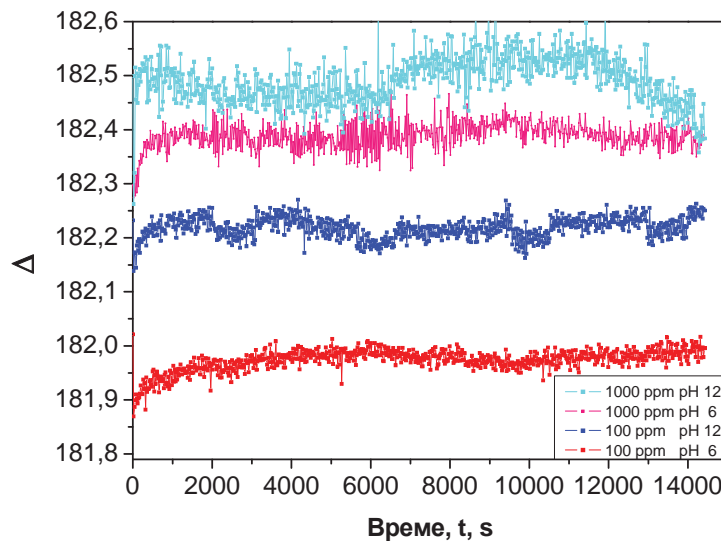
Резултатите потвърждават направената хипотеза за хидрофилизация на по-хидрофобните участъци на полимерната верига. При потъване на по-хидрофобните части от молекулата в разтвора площта, която тя заема на фазовата граница вода/въздух намалява. Това дава възможност за допълнителна адсорбция и повишаване на повърхностната концентрация на ПАВ, което води до намаление на повърхностното напрежение с нарастване на рН. Тези данни са в корелация с описаните по-горе резултати за нарастване на дебелината и времето на живот на пенните филми в интервала рН=6-12.

За потвърждаване на направената хипотеза за хидрофилизация на по-хидрофобните части на полимерните вериги са проведени елипсометрични изследвания на разтвори от ПАВ **A**.

2.8. Елипсометрични измервания на адсорбционни слоеве от разтвори на ПАВ **A**.

Елипсометричните измервания са проведени при две концентрации на ПАВ **A** ($C_s=100$ ppm и 1000 ppm) и две различни рН на разтвора: рН=6 и рН=12.

Резултатите са показани на фиг.IV.11. Изследвана е промяната на елисометричния ъгъл Δ с времето. Ъгъл Δ е свързан с оптичните характеристики на адсорбционния слой включително и дебелината му [69-70]. На по-големи ъгли съответстват по-високи стойности на дебелината на адсорбционния слой.



Фиг.IV.11. Зависимост на елисометричния ъгъл Δ от времето при рН=6 и рН=12

Стойностите на Δ при рН=6 са по-ниски от тези при рН=12 и при двете изследвани концентрации на ПАВ **A**. Следователно можем да приемем, че адсорбционния слой е по-дебел при рН=12, отколкото при рН=6. Този резултат също потвърждава хипотезата за хидрофилизация на хидрофобните части от полимерната верига и потъването им в обема на разтвора.

V. Ефект на степента на заместване в хидрофобно модифицирани инулин - съполимери върху свойствата на пенни филми и пени.

Изследвани са силите на взаимодействие в пенни филми и пени от разтвори на четири хидрофобно модифицирани инулин-съполимери с различна степен на заместване. Целта е да се установи влиянието на молекулната структура на ПАВ върху свойствата им. На базата на получената информация би могло да се предвиди действието на ПАВ като стабилизатори на пени в индустриалните процеси.

2. Изотерми на разклинящото налягане и критично налягане на скъсване на единични пенни филми.

Изследвани са изотермите на разклинящото налягане на обикновени тънки ($C_{el}=10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$) и черни ($C_{el}=1 \text{ mol.dm}^{-3}$) пенни филми от разтвори на полимери с различна степен на заместване. Определени са стойностите на критичното налягане на скъсване на единични пенни филми.

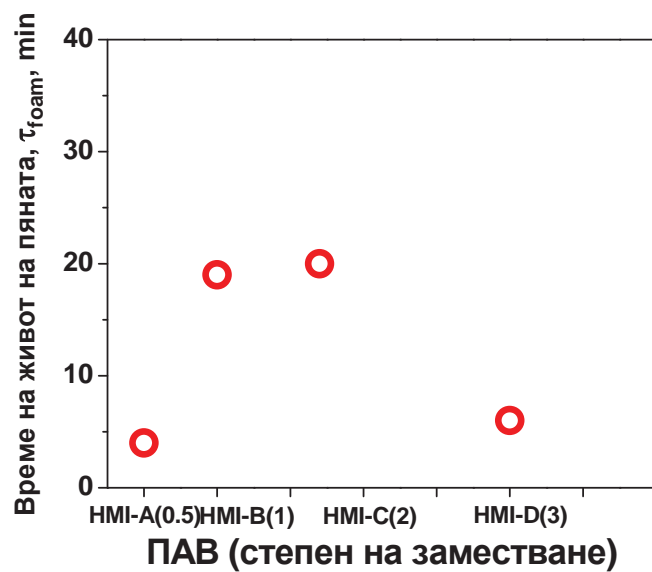
Таблица. V.1. Критично налягане на скъсване на единични пенни филми. ($C_s=2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$)

ПАВ (степен на заместване)	$P_{cr} (10^{-4} \text{ moldm}^{-3} \text{ NaCl}),$ Pa	$P_{cr} (1 \text{ moldm}^{-3} \text{ NaCl}),$ Pa
HMI A (0.5)	490	360
HMI B (1)	4900	2450
HMI C (2)	2640	2940
HMI D (3)	440	100

Най-високо критично налягане на скъсване имат обикновените тънки филми от разтвори на HMI-B (SP1-степен на заместване 1) и черните филми от разтвори на HMI-C със степен на заместване 2.

3. Зависимост на времето на живот на пяната от степента на модификация на ПАВ.

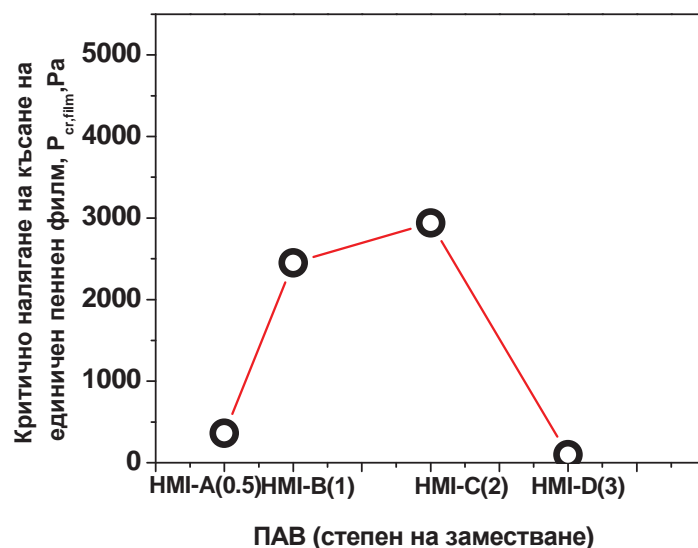
Зависимостта на времето на живот на пяната от степента на заместване са представени на фиг. V.3. Експериментите са проведени с FA1 [71-72] при налягане $\Delta P=5\text{kPa}$, концентрация на електролит $C_{el}=1\text{ mol.dm}^{-3}$ NaCl и ПАВ $C_s=2.10^{-5}$. Най-стабилна е пяната от разтвори на HMI-C, със степен на заместване 2.



Фиг. V.3. Зависимост на времето на живот на пяната от степента на заместване на ПАВ.; $C_s=2.10^{-5}\text{ mol.dm}^{-1}$; $C_{el}=1\text{ mol.dm}^{-3}$, $\Delta P=5\text{kPa}$.

4. Сравнение на стабилността на пенните филми и пени.

На фиг. V.4 е показана зависимостта на критичното налягане на скъсване на единичен пенен филм от степента на заместване на хидрофобно модифицираните инулини, при постоянна концентрация на ПАВ ($C_s=2.10^{-5}\text{ mol.dm}^{-1}$) и електролит ($C_{el}=1\text{ mol.dm}^{-3}$).



Фиг. V.4. Зависимост на критичното налягане на късане на единични пенни филми от степента на заместване на ПАВ.; $C_s=2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-1}$; $C_{el}=1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Резултатите показват, че критичните налягания на късане на пенните филми (фиг.V.4) корелират с времето на живот на пяната (фиг.V.3). Най-ефективен стабилизатор на пенните филми и респективно на пяната е HMI-C (степен на заместване 2).

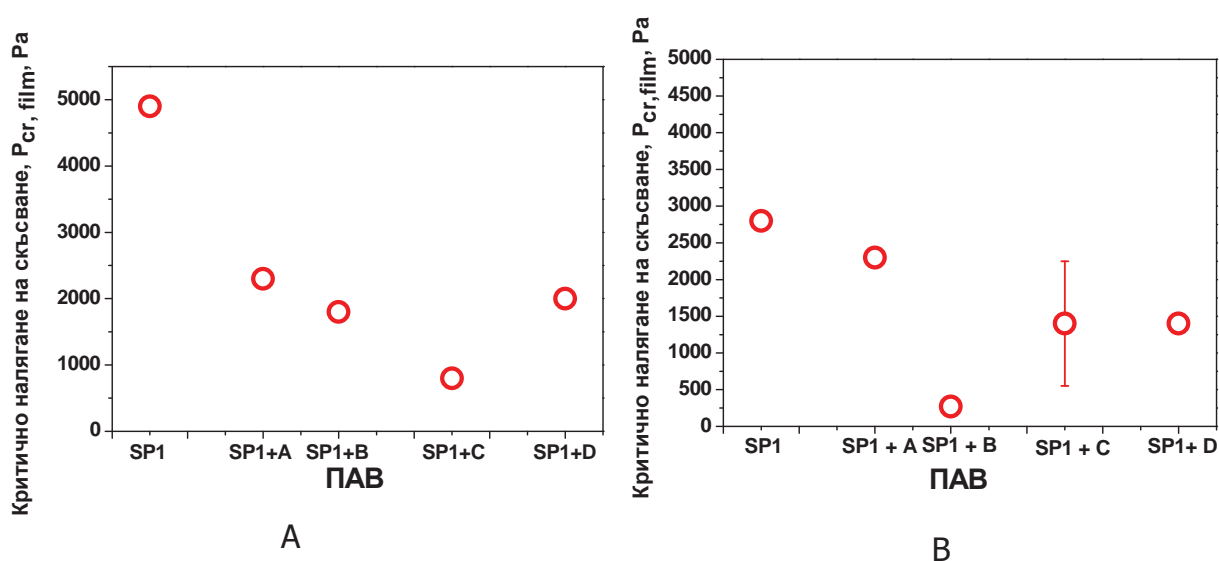
7. Стабилност на пенни и емулсионни (масло/вода/масло) филми от смеси на INUTEC[®] SP1 и ДЕТА-ПАВ.

Пример за приложението на ДЕТА-ПАВ като антипенители/деемулгатори е следващото изследване, чиято цел е да се установи влиянието им върху стабилността на пенни и емулсионни (масло/вода/масло) филми от разтвори на INUTEC[®] SP1.

7.1. Стабилност на пенни филми от разтвори на смеси от INUTEC[®] SP1 и ПАВ А, В, С и D.

Проведени са експерименти с обикновени тънки ($C_{el}=10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$) и черни пенни филми ($C_{el}=10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$). Определени са критичните налягания на

скъсване на единични пенни филми ($P_{cr, film}$). Резултатите са представени на фиг. V.8A и V.8B.



Фиг. V.8. Критично налягане на скъсване на пенни филми от разтвори на смеси от SP1 и ДЕТА ПАВ, (A) $C_{el} = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$, (B) $C_{el} = 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$; $C_s(\text{SP1}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, $C_s(\text{ДЕТА ПАВ}) = 30 \text{ ppm}$

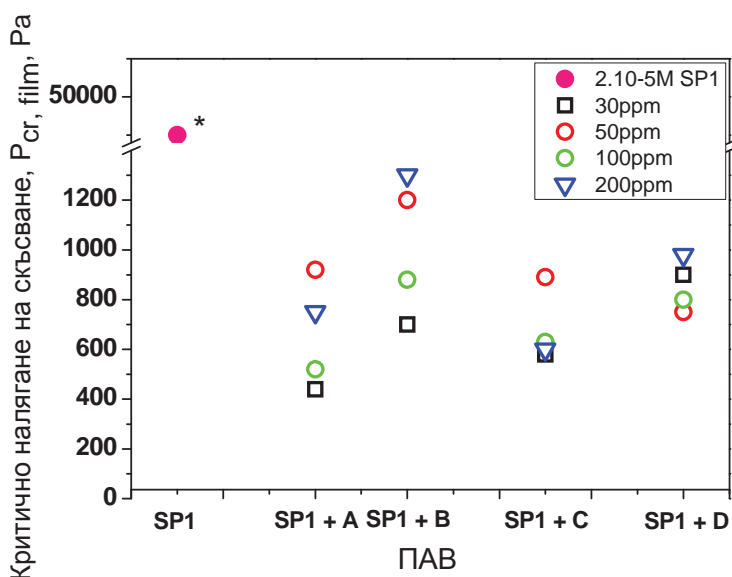
При ниски концентрации на електролит изследваните ДЕТА-ПАВ проявяват дестабилизиращи свойства (намаляват $P_{cr, film}$), най-силно изразени при ПАВ **С**. При високи електролитни концентрации силно изразени дестабилизиращи свойства проявява ПАВ **В**.

Получените резултати до известна степен са в противоречие с данните посочени в табл. III.3, в която е показано, че най-високо критично налягане на скъсване имат филмите, стабилизирани с ПАВ **В** и **С**. От друга страна обаче трябва да се отбележи, че критичните налягания на скъсване на пенни филми от разтвори на Inutec[®] SP1 имат близки стойности с тези на ДЕТА-ПАВ **В** и **С** (табл. III.3 и V.1). Тези данни са подвърждение на факта, че свойствата и стабилността на тънките течни филми, получени то смеси на ПАВ могат да се различават съществено от тези, стабилизирани с единични ПАВ [89]. Влияние

оказва и типа на филма: обикновен тънък и черен. В първия случай по-ниско $P_{cr, film}$ имат смесите Inutec[®] SP1 и ПАВ В (по-хидрофобен, $CAC=500ppm$), а във втория случай - филмите от смеси на Inutec[®] SP1 и ПАВ С (по-хидрофилен, $CAC=7500 ppm$). Тези данни са доказателство на факта, че не винаги посредством изследвания на тънки течни филми, получени от единични ПАВ могат да бъдат достатъчни за предвиждане на свойствата на тънки течни филми и съответните дисперсни системи получени то разтвори на смесени ПАВ.

7.2. Стабилност на емулсионни (масло/вода/масло) филми от разтвори на смеси от INUTEC[®] SP1 и ПАВ А, В, С и D.

Проведени са експерименти с емулсионни филми масло/вода/масло ($C_{el}=10^{-3} mol.dm^{-3} NaCl$), стабилизирани със смеси на Inutec[®] SP1 и ДЕТА-ПАВ. Определени са критичните налягания на скъсване ($P_{cr, film}$) на филмите при постоянна концентрация на Inutec[®] SP1 и различни концентрации на ДЕТА-ПАВ. Резултатите са представени на фиг. 2.



Фиг. V.9. Критично налягане на скъсване на емулсионни масло/вода/масло филми от разтвори на смеси от SP1 и ДЕТА ПАВ, $C_{el}=10^{-3} mol.dm^{-3} NaCl$, водна фаза: $C_s (SP1)=2.10^{-5} mol.dm^{-3} + C_s(ДЕТА-ПАВ)$; маслена фаза: Izopar M *[60].

Емулсионните филми от изследваните смеси се късат при налягания в интервала 400-1300 Pa, за разлика от филмите стабилизирани само с INUTEC® SP1, които не се късат дори при налягания от 45 000 Pa (максималното достижимо при експерименталните условия налягане). Всички изследвани ДЕТА-ПАВ дестабилизируют емулсионните филми, като най-ниски и близки по стойност, критични налягания на късане (при всички изследвани концентрации) се наблюдават при филмите, получени от смеси на INUTEC® SP1 и ПАВ **A** и **C**. Концентрациите за получаване на стабилен емулсионен филм за ПАВ **A** и **C** съществено се различават (за **A** е 30 ppm, докато за **C** е 1000 ppm), следователно и в този случай се вижда, че поведението на емулсионните филми масло/вода/масло получени от разтвори на смеси на INUTEC® SP1 и ДЕТА-ПАВ трудно би могло да се предвиди само на основата на изследванията с единични ПАВ. Трябва да се отбележи, че тези изследвания са начални и ще бъдат продължени, като ще бъдат изследвани и свойствата на пените и емулсиите получени от разтвори на смесени ПАВ.

Тривиалният извод от тези изследвания е, че за разбиране на механизма за стабилизация/дестабилизация на тънките течни филми, получени от разтвори на смеси от ПАВ е необходима допълнителна информация за свойствата на смесените адсорбционни слоеве, за обемните свойства на смесите от ПАВ, динамичното и равновесно повърхностно и междуфазно напрежение на различни фазови граници и др.

Основни резултати и изводи:

1. Установено е, че молекулната структура на ДЕТА-ПАВ оказва влияние върху: обемните им свойства (САС, разтворимост), повърхностните им свойства (повърхностна активност), свойствата на пенните филми, получени от техни разтвори (критична електролитна концентрация, концентрация за получаване на стабилен филм, ходът на изотерми на разклинящото налягане, критично налягане на скъсване на единичен пенен филм), свойствата на емулсионните масло/вода/масло филми, получени от техни разтвори (концентрация за получаване на стабилен филм), стабилността на емулсионните вода/масло/вода филми, получени от техни разтвори.
2. Намерени са параметри на базата, на които може да бъде предвидено действието на ДЕТА-ПАВ като стабилизатори/дестабилизатори на дисперсните системи в индустриалните процеси. (САС, $P_{cr, film}$, концентрация за образуване на стабилен филм, напр.)
3. Установено е, че ходът на h vs. pH кривите, наличието или отсъствието на изоелектрична точка и времето на живот на пенните филми при различно pH зависят от молекулната структура на изследваните ДЕТА-ПАВ.
4. Установено е, че при повишаване на pH на разтвора в алкалната област дебелината на пенните филми от ДЕТА - ПАВ разтвори на нараства. На основата на това наблюдение е направена хипотеза за хидрофилизация на по-хидрофобната част на полимерната верига.
5. Намерени са критичните електролитни концентрации на пенни филми от разтвори на хидрофобно модифицирани инулин съполимери с различна молекулна структура.
6. Установено е влиянието молекулната структура на хидрофобно модифицирани инулин съполимери върху свойствата и стабилността на пенни филми. Намерени са критичните налягания на късане на единичен

пенен филм. Най-стабилни са обикновените тънки филмите от разтвори на HMI-B (степен на заместване 1) и черните тънки филмите от разтвори на HMI-C (степен на заместване 2).

7. Установено е влиянието на молекулната структура върху времето на живот на пяна от разтвори на хидрофобно модифицирани инулин съполимери с различна степен на заместване. Най-дълго време на живот има пяната от разтвори на HMI-C (степен на заместване 2).
8. Установено е влиянието на електролит върху стабилността на пяна от разтвори на HMI-B (INUTEK[®] SP1). Времето на живот, респективно стабилността на пяната нарастват с нарастване на електролитната концентрация.

Основни приноси в дисертацията:

1. Проведените изследвания на три звездовидни (**A, B, C**) и един дендритен (**D**) полиоксиалкилирани диетилентриамин (ДЕТА) полимерни ПАВ показват, че както обемните (критичната концентрация на асоциация) така и повърхностните им свойства (равновесни стойности на повърхностното напрежение на границата вода/въздух) зависят от молекулната структура.
2. Експерименталните изследвания на пенни филми, стабилизирани с полиоксиалкилирани диетилентриамин (ДЕТА) ПАВ показват, че характеризиращите филмите специфични параметри (концентрация за получаване на стабилен филм, критична електролитна концентрация, дебелина на черните филми, ход на изотермите на разклинящо налягане/дебелина на филмите (П/h), критично налягане на скъсване на единичен пенен филм и др.) зависят от молекулната структура на ДЕТА-ПАВ. Доказаната, в резултат на многобройни изследвания, връзка пенен филм-пяна дава основание да считаме, че получените параметри могат да бъдат използвани за предвиждане до голяма степен на поведението на съответните пени.
3. Получените резултати за концентрациите, необходими за получаване на стабилни емулсионни (масло/вода/масло) филми са индикация за влиянието на молекулната структура върху способността на изследваните полимерни ПАВ да стабилизират емулсионни (масло/вода/масло) филми и съответно емулсии от типа масло/вода.
4. Резултатите от експериментите с емулсионните (вода/масло/вода) филми, стабилизирани с ДЕТА-ПАВ показват, че както молекулната структура, така и фазовата граница има важна роля за стабилизиращата способност на съответните ПАВ.
5. Посредством изследване на пенни филми стабилизирани чрез ДЕТА- ПАВ в областта на рН от 6-1 е установено, че наличието или отсъствието на

изоелектрична критична точка (pH_{cr}^*) се дължи на степента на хидрофилност/хидрофобност на съответните полимерни ПАВ.

6. Посредством изследване на пенни филми от ДЕТА-ПАВ в областта на $pH=6-12$ е установено, че както стабилността (времето на живот) така и дебелината на филмите нараства с повишаване на pH . Елипсометричните изследвания на адсорбционни слоеве от ПАВ **A** (при постоянна концентрация на ПАВ **A**) при $pH=6$ и $pH=12$, също показват нарастване на дебелината на слоя с повишаване на pH . Намерено е, че повърхностното напрежение на разтвори от изследваните ПАВ (при постоянна концентрация ПАВ) намалява с повишаване на pH . На базата на тези резултати е направена хипотеза за хидрофилизация на по-хидрофобната част на полимерната верига, вследствие на специфична адсорбция на OH^- йони, което води до потъване на по-хидрофобната част от веригата в обема на разтвора, съответно до намаляване на площта на молекулата на границата разтвор/въздух и допълнителна адсорбция на ПАВ.

7. Установено е, че стабилността на пенните филми и пенни от разтвори на хидрофобно модифицирани инулин съполимери зависи от степента на заместване на въглеродородни вериги в полифруктозната верига на инулина.

8. За пръв път е установено, че при постоянна концентрация на INUTEC[®] SP1, повишаване на електролитната концентрация води до промяна на дисперзитета и стабилността на пяната. Причината за това явление все още не е известна и са необходими допълнителни изследвания за изясняването ѝ.

Списък на публикациите, включени в дисертацията:

В списания с импакт фактор:

- Khr. Khristov, **H. Petkova**, L. Alexandrova, M. Nedyalkov, D. Platikanov, D. Exerowa, J. Beetge, "Foam, Emulsion and Wetting Films Stabilized by Polyoxyalkylated Diethylenetriamine (DETA) Polymeric Surfactants", *Advances in Colloids and Interface Sci.*, 168, 1-2, 105-113, 2011. **IF: 8.651.**
- G. Gochev, **H. Petkova**, T. Kolarov, Khr. Khristov, B. Levecke, Th. Tadros, D. Exerowa, Effect of the Degree of Grafting in Hydrophobically Modified Inulin Polymeric Surfactants on the Steric Forces in Foam and Oil-in-Water Emulsion Films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 391, 1-3, 101-104, 2011. **IF: 2.130.**
- Khr. Khristov, G. Gochev, **H. Petkova**, B. Levecke, Th. Tadros, D. Exerowa, Foams Stabilized by Hydrophobically Modified Inulin Polymeric Surfactant, *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare Des Sciences (Доклади на Българската академия на науките)*, 66, 3, 369-376, 2013г., **IF: 0.210.**

В сборници от конференции:

- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, B. Levecke, Th. Tadros. "Stability of Foam Films and Foams from Hydrofobicaly Modified Inulin Polymers with Different Degree of Substitution", "Nanoscale Penomena and Structures", 187-190, 2008.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, "Surface Forces Influence on the Properties and Stability of Thin Liquid Films, Stabilized by Diethylenetriamine –Based (Star-like) Polymeric Surfactants", "Nanoscience & Nanotechnology", 10, 147-150, 2010.

- G. Gochev, **H. Petkova**, D. Exerowa, Khr. Khristov, T. Kolarov, B. Levecke, Th. Tadros, "Effect of Hydrophobic Modification Degree in Inulin Based Polymeric Surfactants on the Forces in Oil-in-Water Emulsion and Foam Films", *Nanoscience & Nanotechnology*", 10, 151-154, 2010.

Забелязани цитирания по темата на дисертацията

G. Gochev, H. Petkova, T. Kolarov, Khr. Khristov, B. Levecke, Th. Tadros, D. Exerowa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 391, 1-3, 101-104, 2011

1. Kokubun, S., Ratcliffe, I., Williams, P.A., *Biomacromolecules*, 14 (8), 2013, 2830-2836, Synthesis, characterization and self-assembly of biosurfactants based on hydrophobically modified inulins.

Списък на участията в научни форуми

Международни научни форуми

Доклади:

- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, "Surface Forces Influence on the Properties and Stability of Thin Liquid Films, Stabilized by Diethylenetriamine –Based (Star-like) Polymeric Surfactants", 11th workshop "Nanoscience & Nanotechnology", октомври, 2009г., Варна, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, " Molecular Structure of Star-like Diethylenetriamine-Based Polymeric Surfactants and the Properties of Foam Films", юли, 2010г., Боровец, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, Foam Films from Polyoxyalkylated Diethylenetriamine Polymeric Surfactant Solutions: Effect of pH, „27th

Conference of the European Colloid and Interface Society”, септември, 2013г., София, България.

Постери:

- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, B. Levecke, Th. Tadros. “Stability of foam films and foams from hydrofobically modified inulin polymeric surfactants of different degree of substitution”, “Nanoscale Phenomena and Structures in Bulk and Surface Phases”, февруари-март, 2008г., София, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, “Electric Surface Properties of Thin Liquid Films from Polyoxyalkylate-based Polymeric Surfactant Solutions”, 6th International conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, септември, 2008г., София, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, The Affect of pH on the Properties of Thin Liquid(Nano) Films, Obtained from Diethylenetriamine (DETA) – Polymeric Surfactant Solutions, 10th workshop “Nanoscience & Nanotechnoligy”, ноември, 2008г., София, България
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, J.Venter, “Influence of pH on the Properties of Foam Films, Stabilized by Diethylenetriamine-Based Polymeric Surfactant”, Bubble and Drop Interfaces”, септември, 2009г., Солун, Гърция.
- **G. Gochev**, **H. Petkova**, D. Exerowa, Khr. Khristov, T. Kolarov, B. Levecke, Th. Tadros “Steric Stabilization of Black Foam and Oil-in-Water Emulsion Films from Polymeric Surfactants, EUFOAM, 2010г., Боровец, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge , Foam and Emulsion Films Stabilized by Polyoxyalkylated Diethylenetriamine (DETA) Polymeric Surfactants, European Colloid and Interface Society, септември, 2011г., Берлин, Германия.

- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, J. Beetge, Properties of Foam Films Stabilized by Polyoxyalkylated Dietylenetriamine (DETA) Polymeric Surfactants: Influence of Solution pH, 5 th International Workshop Bubble and Drop Interfaces, май, 2012г. , Краков, Полша.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, Emulsion (oil/water/oil and water/oil/water) Films from Polyoxyalkylated Dietylenetriamine Polymeric Surfactant Solutions: Molecular Structure Effect, „27th Conference of the European Colloid and Interface Society“, септември, .2013г., София, България.
- **H. Petkova**, Khr. Khristov, D. Exerowa, Stability of Foam and Emulsion (oil/water/oil) Films from INUTEK[®] SP1 and Polyoxyalkylated Dietylenetriamine Polymeric Surfactants Solution Mixtures, „27th Conference of the European Colloid and Interface Society“, септември, .2013г, София, България.

Национални научни форуми

Доклади

- **X. Петкова**, X. Христов, Д. Ексерова, J. Beetge, J.Venter, „Хидродинамика и стабилност на тънки течни филми, стабилизирани с кополимерен сърфактант на базата на диетилтриамин“ VII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, май, 2008г, София, България.
- **X. Петкова**, X. Христов, Д. Ексерова, J. Beetge, J.Venter, „Влияние на рН върху свойствата на пенни филми, стабилизирани с диетилентриамин-базиран полимерен сърфактант“, VIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, май, 2009г, София, България.
- **X. Петкова**, X. Христов, Д. Ексерова, J. Beetge, Свойства на пенни филми стабилизирани със „звездовидни“ полиоксиалкилирани диетилентриамин полимерни повърхностно активни вещества: Влияние на молекулната

структура, Първи научен семинар на млади учени и докторанти от ИФХ, април, 2012г, София, България.

- **Х. Петкова**, Х. Христов, Д. Ексерова, Стабилност на пенни и емулсионни (O/W/O) филми от смеси на INUTEC[®] SP1 и полиоксиалкилирани диетилентриамин полимерни повърхностно активни вещества, Втори научен семинар на млади учени и докторанти от ИФХ, април, 2013г, София, България.