

15.03.2023

Rozprawa doktorska

Piany ciekłe stabilizowane przez nanocząstki celulozy

Autor: Agnieszka Czakaj

Promotor Prof. dr hab. inż. Piotr Warszyński

Promotor pomocniczy dr Marcel Krzan

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera

Polskiej Akademii Nauk

Streszczenie

Praca doktorska *Piany ciekłe stabilizowane przez nanokryształy celulozy* składa się z cyklu 4 publikacji ściśle powiązanych ze sobą tematycznie poprzez analizę aktywności powierzchniowej lub pianotwórczości i stabilności pian relatywnie nowego surfaktantu arginianu laurylowo-etylowego (LAE), będącego pochodną aminokwasu, oraz nanokryształów celulozy (CNC) z siarczanowymi (sCNC) lub karboksylowymi (sCNC) grupami hydrofilowymi. Aktywność powierzchniowa arginianu laurylowo-etylowego została opisana i porównana z istniejącymi danymi literaturowymi. Nanokryształy celulozy w czystej postaci nie są aktywne powierzchniowo, stąd w pracy wykorzystano koncepcję badań efektów synergistycznych surfaktant-hydrofilowa nanocząstka dla zmiany aktywności powierzchniowej nanocząstek i osiągnięcia użytecznego w przemyśle efektu pianotwórczości przy zmniejszeniu zużycia surfaktantu. Najważniejszą częścią pracy było dowiedzenie mechanizmu stabilności piany.

Do badań użyto komercyjnie dostępnego surfaktantu Mirenat: o czystości ok. 85%, głównie w przypadku badań pianotwórczości oraz standardu analitycznego o czystości 99% - do wyznaczenia izotermy adsorpcji i wyjaśnienia efektów hydrolizy surfaktantu na jego właściwości powierzchniowe, z uzupełnieniem o modelowanie molekularne. Prace zawierają dane na temat aktywności powierzchniowej zarówno surfaktantu Mirenat jak i standardu analitycznego, a wnioski uzyskane dla standardu analitycznego mogą służyć jako odniesienie do komercyjnego surfaktantu o niższej czystości.

W eksperymentach użyto komercyjnie dostępnych nanokryształów celulozy. Użycie nanokryształów celulozy o dobrze zdefiniowanej strukturze chemicznej powierzchni pozwoliło na eksperymenty badające wpływ tej powierzchni na aktywność powierzchniową i wzajemne oddziaływania pomiędzy nanocząstkami, pomiędzy nanocząstkami i surfaktantem oraz na agregację nanocząstek.

Prace naukowe zostały zaprezentowane w niniejszej pracy doktorskiej w innej kolejności niż były publikowane, np. Publikacja 2 opisująca pianotwórczość LAE (Mirenat) została opublikowana przed Publikacją 1 odnoszącą się do standardu analitycznego. W trakcie pierwszych badań nad komercyjnie dostępnym surfaktantem pojawiło się wiele pytań i idei na temat dalszych eksperymentów oraz szczególnej aktywności powierzchniowej LAE, co wymagało lepiej zdefiniowanego przedmiotu badań.

W Artykule 1 „Ethyl lauroyl arginate, an inherently multicomponent system” podano przegląd literaturowy dotyczący badań nad aktywnością powierzchniową LAE, który wykazał duże rozbieżności wyników otrzymanych przez różnych badaczy. Aktywność powierzchniowa czystego arginianu laurylowo-etylowego (czystość bliska 99%), rola reszkowych produktów syntezy takich jak kwas dodekanowy i $\text{Na-lauroyl-L-arginine}$ oraz wpływ produktów hydrolizy LAE zostały zmierzone i opisane po raz pierwszy w mojej pracy w odniesieniu do całej światowej literatury.

Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia LAE została wyznaczona metodą analizy kształtu wiszącej kropli z zastosowaniem równania Younga-Laplace’a. Aktywność powierzchniowa LAE została porównana z aktywnością powierzchniową surfaktantów o tym samym łańcuchu hydrofobowym, wykazując, że właściwości LAE są pośrednie między surfaktantami niejonowymi, a jonowymi. Napięcie powierzchniowe LAE dla krytycznego stężenia micelizacji było znacznie niższe niż napięcie powierzchniowe typowych surfaktantów kationowych, przez co LAE wykazał zbliżone właściwości powierzchniowe do surfaktantów dwułańcuchowych lub Gemini. Wykazano, że LAE podlega hydrolizie, która może przebiegać dwoma ścieżkami. Obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwoliły określić preferowaną ścieżkę hydrolizy. Szczegóły obliczeń podano dodatkowo w materiałach Suplementu do Artykułu 1. Określono, że preferowaną ścieżką hydrolizy jest hydroliza zasadowa i przy pomocy DFT zoptymalizowano struktury tworzących się produktów hydrolizy w postaci dimerów, LAE-anion dodekanowy oraz LAE- $\text{Na-lauroyl-L-arginine}$. Obliczenia dynamiki molekularnej posłużyły następnie do określenia występowania i stabilności tych dimerów na granicy faz. Izoterma LAE została opisana przy pomocy modelu adsorpcji mieszaniny surfaktantów STDE. Szczegóły modelu opisano w Suplemencie do Artykułu 1. Uzyskano dobrą zgodność modelowego napięcia powierzchniowego z otrzymanymi wynikami. Oscylacje wiszącej kropli pozwoliły na wyznaczenie właściwości viskoelastycznych LAE. Model Lucassen i van den Tempel opierający się na dyfuzji rozpuszczalnego surfaktantu do granicy faz posłużył do interpretacji danych eksperymentalnych. Z modelu wyliczono częstotliwość charakterystyczną oscylacji. Wykazano, że model może odnosić się tylko do stężeń LAE nieprzekraczających 0.5 mM. Dla wyższych stężeń zaobserwowano nieliniowość oscylacji napięcia powierzchniowego i znaczący udział amplitudy drugiej harmonicznej, co zostało przypisane do micelizacji.

Badania opisane w artykule „Viscoelastic interfaces comprising of cellulose nanocrystals and lauroyl ethyl arginate for enhanced foam stability” koncentrowały się na stabilności cienkich filmów piany w korelacji z pianotwórczością. Główną metodą eksperymentalną były interferometryczne

badania ciekłego filmu w warunkach dynamicznych (ang. DFI), oparte na badaniach cienkiego filmu wytworzonego w pęcherzyku będącym w ruchu i zderzającym się z granicą fazy ciekłej i gazowej. Technika DFI stosuje tylko kilka grup badawczych na świecie. Wynikami eksperymentu były zarówno czasy koalescencji pęcherzyka wytworzonego z roztworów o różnej stechiometrii LAE-CNC, jak i zarejestrowane interferometryczne obrazy ciekłego filmu obrazujące jego grubość. Poruszający się pęcherzyk zderzający się z granicą faz może być częściową reprezentacją tworzenia się filmu pianowego. Gdy pęcherzyk osiągnął granicę faz wytworzony cienki film ulegał wyciekaniu cieczy. Dla grubości filmu poniżej 100 nm jego stabilność zależy od oddziaływań międzycząsteczkowych opisanych przez teorię DLVO. Jeżeli film jest nietrwały, pęka po określonym czasie koalescencji. Wykazano znaczny wzrost czasu koalescencji przy obecności nanocząstek celulozy w roztworze surfaktantu. Dla stężenia 0.006% LAE czas koalescencji był maksymalny, przy czym dla wyższych stężeń przyczyną pęknięcia ciekłego filmu była agregacja nanocząstek celulozy. Ta obserwacja zgadzała się ze średnicą hydrodynamiczną CNC mierzoną przy pomocy dynamicznego rozpraszania światła oraz badaniami pianotwórczości, które wykazały spadek czasu życia piany dla stężeń wyższych niż 0.006%. Dodatkowo, maksymalny powierzchniowy moduł elastyczności mierzony techniką oscylującej kropli, a także maksymalny moduł powierzchniowy elastyczności mierzony w warunkach międzyfazowego ścinania przypadają także dla tego samego stężenia LAE, 0.006% w mieszaninie z CNC.

W Artykule 3 „The Effect of Electrolytes and Urea on the Ethyl Lauroyl Arginate and Cellulose Nanocrystals Foam Stability” przedstawiono wyniki pianotwórczości i stabilności pian LAE z nanocząstkami celulozy o bardzo zbliżonych właściwościach koloidalnych, ale różniących się grupami hydrofilowymi. Nanocząstki z grupami siarczanowymi (sCNC) zostały opisane w Artykule 2. Mieszaniny obu rodzajów cząstek scharakteryzowano w zakresie napięcia powierzchniowego, średnicy hydrodynamicznej i potencjału zeta. Nie wykazano istotnych różnic między dyspersjami, poza mniejszą polidispersyjnością nanocząstek z grupami karboksylowymi. Aktywność powierzchniowa LAE i CNC różniła się między CNC z grupami siarczanowymi w stosunku do karboksylowych w zależności od stężenia surfaktantu, ale różnice były niewielkie. Mimo podobnych właściwości, pianotwórczość cCNC była dwa razy wyższa w porównaniu do mieszanin LAE z sCNC.

W serii eksperymentów z elektrolitami lub mocznikiem dodawanymi do mieszanin LAE-cCNC kluczowym było znalezienie czynnika eliminującego pianotwórczość. Wykazano niewielki wpływ elektrolitów na pianotwórczość. Wyjątkiem był salicylan sodu (NaSal), który konkurencyjnie do LAE adsorbuje się na granicy faz. Wykazano, że dodatek elektrolitów o stężeniu 5 mM ma znikomy wpływ na stabilność pian, w tym dodatek aktywnego powierzchniowo NaSal lub chlorku sodu, NaCl podwajającego średni rozmiar CNC ze względu na agregację nanocząstek.

Najistotniejsze różnice zaobserwowano dla mocznika obecnego w mieszaninie LAE-CNC w stężeniu 6 mol/L. Z dodanym mocznikiem pianotwórczość mierzona w tej samej skali czasowej jak dla pozostałych mieszanin zmniejszyła się kilkukrotnie, przy czym zaobserwowano bardzo niestabilną

pianę. W szczególności czas życia pianu został znacząco zredukowany. Zweryfikowano eksperymentalnie, że dodatek mocznika w dużym stężeniu zmniejsza polidispersyjność nanokryształów celulozy, poprzez skuteczną eliminację większych agregatów celulozowych. Duże agregaty celulozowe zmniejszają wyciek cieczy z filmów pianowych, więc w mieszaninach ze stężonym mocznikiem wyciek cieczy z pian LAE-CNC jest bardzo szybki. Dodatkowo, mocznik może w pewnym zakresie modyfikować właściwości viskoelastyczne warstw powierzchniowych. Doniesienia literaturowe podają, że mocznik przy dużych stężeniach i obecności surfaktantów jonowych może orientować się na granicy faz zgodnie z ładunkiem surfaktantu przez co zaburza międzyfazową strukturę wody. Reorientacja wody może mieć kluczowe znaczenie dla stabilności pian, ale ten efekt nie mógł zostać zbadany w niniejszej pracy. Dalsze eksperymenty z LAE oraz CNC weryfikujące tę hipotezę byłyby interesującą kontynuacją tego tematu badawczego.

W Artykule 4, „The influence of the Surface Chemistry of Cellulose Nanocrystals on Ethyl Lauroyl Arginate Foam Stability”, zamieszczono wyniki eksperymentów wykonanych z zastosowaniem *thin film balance*, aby uwypuklić różnice w stabilności cienkich filmów i pian w dyspersjach cCNC i sCNC z LAE. Thin film balance w konfiguracji „bike-wheel”, ulepszenie celki Sheludko-Exerowa pozwala na precyzyjną kontrolę ciśnienia w cienkim filmie z jednorodnym wyciekaniem cieczy z cienkiego ciekłego filmu. W tym samym czasie grubość filmu jest kontrolowana interferometrycznie z precyzją nanometrową. Jak zaprezentowano w artykule, pomiar w warunkach dynamicznych umożliwił zbadanie dynamiki wyciekania cienkiego filmu oraz określenie czasu koalescencji. Uzyskane wyniki czasu koalescencji dobrze korespondowały z czasem koalescencji mierzonym w metodzie DFI dla pojedynczego pęcherzyka jak opisano w Publikacji 2. Rodzaj grup hydrofilowych nanokryształów celulozy znacząco wpływał na morfologię filmów powierzchniowych oraz ich właściwości viskoelastyczne. W zależności od stechiometrii surfaktant-nanocząstka film powierzchniowy dawał różną odpowiedź na zmianę ciśnienia. Filmy zawierające nanocząstki z grupami siarczanowymi wykazywały mniejsze agregaty powierzchniowe oraz były mniej odporne na zmiany ciśnienia. Nanocząstki z grupami karboksylowymi znacznie modyfikowały charakter cienkich filmów ciekłych. Filmy te zawierały dużo większe agregaty powierzchniowe, wykazywały większe czasy koalescencji oraz złożoną odpowiedź na zmiany ciśnienia i odtwarzanie ciekłego filmu: marszczenie i zwijanie powierzchniowej warstwy nanocząstek dla średnich stężeń LAE oraz mogły powodować konkurencyjną adsorpcję surfaktantu dla dużych stężeń LAE wraz z dezintegracją warstwy powierzchniowej nanocząstek. Dalsze precyzyjne badania zmian ciśnienia dla cienkich filmów złożonych z LAE i CNC mogłyby pomóc w dokładnym opisie tych fascynujących zjawisk.