

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 $N\alpha$ -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- $N\alpha$ -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 mierzona 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 przypadła 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. Mieszanki 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.

PhD Thesis

Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals

Author: Agnieszka Czajak

Supervisor Prof. dr hab. inż. Piotr Warszyński

Co-supervisor dr Marcel Krzan

Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry

Polish Academy of Sciences

ABSTRACT

Doctoral thesis “Liquid foams stabilised by cellulose nanocrystals” consists of the cycle of 4 articles strictly linked thematically with the analysis of surface activity or foamability and foam stability mechanisms of mixtures of a relatively novel amino acid-based surfactant, ethyl lauroyl arginate (LAE), and cellulose nanocrystals (CNC) with sulfate (sCNC) or carboxyl (cCNC) hydrophilic groups. The surface activity of ethyl lauroyl arginate was described and compared with existing literature data with the explanation of the source of differences in results from various researchers. Native CNC are not surface active, thus, in this work, the idea of synergistic interactions between the surfactant and hydrophilic particles was used to modify the surface activity of nanoparticles and achieve industrially relevant foaming enhancement with limited surfactant use. The most important scientific goal of this work concerns the determination of the mechanism of foam stability.

The commercially available surfactant Mirenat of 85% purity was mainly used for foaming experiments, and the analytical standard of 99% purity for the determination of adsorption isotherm and the explanation of the effect of surfactant hydrolysis on its adsorption properties supported by molecular modelling. The publications contain surface activity data for both Mirenat and the analytical standard. The conclusions obtained for analytical standard might serve as the reference for commercial surfactants of lower purity.

In the experiments, commercially available cellulose nanocrystals were used. The use of cellulose nanocrystals of well-defined surface chemistry allowed for experiments concerning its effect on surface activity and mutual interactions between nanoparticles, surfactant and nanoparticles and nanoparticle-nanoparticle aggregation.

The papers are presented here in a different order than they were published. For example, Article 2 describing the foamability of LAE (Mirenat) was published before Article 1 referring to LAE analytical standard. In the course of the first experiments with the commercially available surfactant, many questions and ideas appeared concerning further experiments and peculiarities of the surface activity, that required our focus on a better-defined system.

In Article 1 „Ethyl lauroyl arginate, an inherently multicomponent system”, the review of the literature data on LAE surface activity indicated on many discrepancies between results obtained by different researchers. The surface activity of pure ethyl lauroyl arginate (99% purity), the role of residual synthesis products like dodecanoic acid and N α -lauroyl-L-arginine and the influence of hydrolysis products were determined and described in my work for the first time as referred to existing literature. The dependence of surface tension of LAE concentration was determined by analysing of the shape of the pendant drop using the Young-Laplace equation. LAE surface activity was compared with the surface activity of surfactants with the same hydrophobic tail, concluding that LAE properties were between non-ionic and ionic surfactants. The surface tension of LAE at critical micelle concentration was much lower than for typical cationic surfactants, thus LAE showed properties similar to di-chain or Gemini surfactants. It was explained that LAE undergoes hydrolysis that can proceed along two paths. Quantum mechanical calculations were applied to determine the preferred hydrolysis path. Details of computations are given in Supplement to Article 1. It was determined that the preferred path was the base hydrolysis. The DFT computation was used to prove the possibility of the formation of dimeric structures of LAE and its hydrolysis products, LAE-dodecanoate anion and LAE-N α -lauroyl-L-arginine. Molecular dynamics calculations were applied to determine the probability of occurrence and stability of those dimeric structures at the interface. The LAE adsorption isotherm was modelled with STDE model considering the effect of surfactant hydrolysis. Details of the model were given in Supplement to Article 1. A good agreement of model prediction with experimentally determined surface tension were obtained.

Oscillations of the pendant drop were applied to determine the surface viscoelastic properties of LAE. The Lucassen-van den Tempel model based on the diffusion of soluble surfactant to the interface was applied for the interpretation of experimental data. The characteristic oscillation frequency was calculated from the model. It was shown that the model could be applied only for LAE concentrations not exceeding 0.5 mM. A non-linearity of surface tension oscillations was observed for higher concentrations with significant values of the second harmonic amplitude, which was attributed to micellization.

The research presented in Article 2, „Viscoelastic interfaces comprising of cellulose nanocrystals and lauroyl ethyl arginate for enhanced foam stability”, concentrated on thin foam film stability and its correlation with foamability. The main experimental method used was dynamic fluid film interferometry (DFI) based on the thin film formed at the bubble put into motion and colliding with air/liquid interface. The DFI technique is used only by several research groups in the world. Experimental results consisted of coalescence times of bubbles made in the solution with different LAE-CNC ratios, as well as recorded interferometric images of the thin liquid film showing its thickness. The moving bubble colliding with the interface can be considered as partially representing the foam film formation. When the bubble reached the interface the film formed was subjected to water drainage. For the film thickness approximately below 100 nm, its stability was governed by intermolecular interactions

described by the DLVO theory. If the film is unstable, it breaks after a certain coalescence time. It was shown that coalescence time significantly increased with the presence of CNC in the solution. For 0.006% of LAE, maximum coalescence time was observed, whereas, for higher LAE concentrations, the break of the thin liquid film was induced by cellulose nanocrystals aggregation. Such observation was in agreement with CNC hydrodynamic diameter measurements by dynamic light scattering and foam stability experiments that showed foam lifetime decrease for LAE concentrations larger than 0.006% wt. In addition, the maximum of surface dilatational elastic modulus measured by oscillating pendant drop and the maximum of the shear interfacial elastic modulus, coincided with the same LAE concentration of 0.006% wt. in the mixture with CNC.

In Article 3, „The Effect of Electrolytes and Urea on the Ethyl Lauroyl Arginate and Cellulose Nanocrystals Foam Stability”, foamability and foam stability of LAE – CNC were presented with the use of cellulose nanocrystals having similar colloidal properties but differing in hydrophilic groups. Cellulose nanocrystals with carboxyl groups (cCNC), manufactured by Anomera, were described in this work in detail with reference to the state of the art. Nanocrystals with sulfate half ester groups (sCNC) were described in Article 2. Dispersions of both types of nanoparticles were characterized for surface tension, hydrodynamic diameter and zeta potential. For the size and zeta potential no significant differences were seen, except for lower polydispersity of cCNC. Surface activity of LAE and CNC differed in sulfate- or carboxyl-modified CNC depending on surfactant concentrations but differences were very small. Despite their similarity, the cCNC showed twofold increase of foamability in a mixture with LAE compared to sCNC.

The foam breaking factor was the key point in a series of experiments with electrolytes or urea that were added to LAE-cCNC mixtures. A minor effect of electrolytes on foamability was observed for concentrations used, except for sodium salicylate that adsorbed at interface in a competitive way to LAE. It was shown that electrolyte addition at concentration of 5 mM has an insignificant effect on foam stability, including the case of the surface active NaSal or NaCl, which doubled the size of CNC due to their aggregation. The most significant differences were seen for urea added to the LAE-CNC mixture at a concentration of 6 mol/L. Foamability measured in the same time scale as for other mixtures decreased several times however, the transient foam was observed. Notably, foam stability was ultimately reduced. It was experimentally verified that urea addition at high concentrations decreased the polydispersity of CNC due to efficient elimination of large CNC aggregates. Large CNC aggregates reduce liquid drainage from liquid films, so with their absence in concentrated urea solution and LAE-CNC foams drainage is very fast. In addition, urea can to some extent influence the viscoelasticity of surface monolayers. Literature reports show that urea at high concentrations orients at the interface in the presence of ionic surfactant, disturbing the interfacial water structure. Water reorientation can play a role in foam stability, but this effect could not be studied in this work. Further experiments with LAE and CNC verifying this hypothesis would be an interesting continuation of this research topic.

In Article 4, “The influence of the Surface Chemistry of Cellulose Nanocrystals on Ethyl Lauroyl Arginate Foam Stability”, *thin film balance* experiments were used to elucidate the differences in thin film and foam stability in the suspension of cCNC and sCNC with LAE. Thin film balance in the bike-wheel configuration, the improvement of the Sheludko-Exerowa cell, enables precise control of the thin film pressure with uniform drainage from the thin liquid film. In the same time film thickness is controlled interferometrically with nanometric resolution. Presented in the paper, measurements in the dynamic conditions enabled drainage dynamics observation and determination of coalescence time. Obtained coalescence times corresponded with coalescence time from DFI experiments for the single bubble described in the Article 2. The type of cellulose nanocrystal surface hydrophilic group significantly influenced interfacial film morphology and its viscoelastic properties. The interfacial film showed a different response to pressure change depending on surfactant-nanoparticle stoichiometry. Films containing sulfated cellulose nanocrystals showed smaller interfacial aggregates and were less resistant to pressure changes. Cellulose nanocrystals with carboxyl groups modified thin liquid film character to a greater extent. These films contained much bigger interfacial aggregates, they showed higher coalescence times and complex response to pressure changes and film reforming after rupture: wrinkling and folding of interfacial layer with nanoparticles for moderate LAE concentration and possibly competitive surfactant adsorption for high LAE concentration with the disintegration of the interfacial layer containing cellulose nanocrystals.

The main conclusion stemming from the experimental results presented in the series of articles is that the cellulose nanocrystals interfacial properties can be effectively, precisely tuned by interactions with ionic surfactant, LAE. The presented results of various experiments for LAE-CNC dispersions, including foaming, interfacial rheology, and thin film stability are consistent. Unfortunately none of the method could solely characterize this system for its complexity. Very small change of the dispersion composition resulted in dramatic change of interfacial layer structure and dynamic response. The knowledge of these properties can help to design functional interfaces for various food, cosmetic or medical products.