



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

**INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII POWIERZCHNI
im. Jerzego Habera
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Dorota Barbara Wierzchowiec

**Wpływ ruchu kropeł i pęcherzyków na
dynamikę koalescencji**

Praca doktorska

Promotor: Dr hab. Jan Zawała, prof. IKiFP

KRAKÓW 2024

Serdecznie dziękuję dr hab. Janowi Zawala za nieocenioną pomoc i opieką promotorską na każdym etapie powstawania niniejszej pracy doktorskiej.

Dziękuję również moim Rodzicom oraz Rodzeństwu Sylwii, Michałowi i Dominice za wsparcie oraz motywację do pracy.

W szczególności pragnę podziękować mojemu Mężowi Piotrowi za pomoc, zrozumienie i niekończącą się wiarę w moje możliwości.

Praca Doktorska została zrealizowana w ramach projektu OPUS 13 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (grant: 2017/25/B/ST8/01247).



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

SPIS TREŚCI

Streszczenie.....	i
Summary	ii
Lista Symboli i Skrótów	iii
I. PRZEGLĄD LITERATURY	1
1. Układy dyspersyjne	1
2. Charakterystyka układów emulsyjnych	2
2.1 Tworzenie dyspersji ciecz/ciecz	4
2.2 Procesy destabilizacji emulsji.....	9
2.2.1 Koalescencja kropeł	12
2.2.1.1 Stabilność ciekłych filmów emulsyjnych.....	13
2.2.1.2 Siły stabilizujące ciekłe filmy	14
2.2.1.3 Pomiar stabilności ciekłych filmów emulsyjnych.....	19
3. Badania nad pojedynczymi kroplami.....	23
3.1 Sposoby generowania pojedynczych kropeł.....	23
3.1.1 Urządzenia Mikroprzepływowe	23
3.1.2 Generacja pojedynczych kropeł na igle	27
3.1.3 Inne sposoby generacji pojedynczych kropeł.....	30
3.2 Zjawiska międzyfazowe zachodzące na powierzchni unoszącej się kropli	32
3.2.1 Prędkość kropeł oleju w wodzie.....	32
3.2.2 Adsorpcja surfaktantów na poruszającej się kropli.....	35
3.2.3 Badania procesu koalescencji pojedynczych kropeł	37
3.2.3.1 Metodyka pomiarów koalescencji z pojedynczą kroplą.....	37
3.2.3.1.1 Wpływ pH na proces koalescencji pojedynczych kropeł.....	40
3.2.3.1.2 Wpływ rozmiaru kropeł.....	41
3.2.3.1.3 Wpływ prędkości i oscylacji kształtu	42
3.2.3.1.4 Wpływ surfaktantów i innych zanieczyszczeń.....	43
3.2.3.2 Wpływ mobilności powierzchni na proces koalescencji.....	44
4. Filmy emulsyjne stabilizowane białkami	47

4.1 Adsorpcja BSA na powierzchni gazu i oleju.....	48
II. CEL PRACY	52
III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	54
5. Metodyka badawcza.....	54
5.1 Układy emulsyjne.....	54
5.1.1 Układ pomiarowy do badania stabilności ciekłych filmów emulsyjnych... 54	
5.1.1.1 Charakterystyka generatora pojedynczych kropeł	55
5.1.1.2 Pomiar prędkości kropeł.....	58
5.1.1.3 Badanie stabilności pojedynczych filmów emulsyjnych.....	59
5.1.1.3.1 Pomiar jakościowy	59
5.1.1.3.2 Pomiar ilościowy	61
5.1.2 Pomiar napięcia międzyfazowego.....	64
5.1.3 Badania nad zsyntezowanymi emulsjami	65
5.1.3.1 Synteza emulsji.....	65
5.1.3.2 Pomiar fizycznej stabilności emulsji.....	66
5.1.3.3 Wizualna obserwacja i określenie rozmiaru cząstek za pomocą mikroskopu optycznego.....	67
5.2 Układy pianowe.....	68
5.2.1 Pomiar prędkości pęcherzyka.....	68
5.2.2 Układ pomiarowy do badania stabilności ciekłych filmów pianowych.....	69
5.2.2.1 Pomiar jakościowy i ilościowy.....	69
5.2.2.2 Badanie morfologii filmów pianowych.....	71
5.2.3 Pomiary napięcia powierzchniowego.....	74
6. Materiały	74
6.1 Odczynniki	74
6.2 Przygotowanie szkła laboratoryjnego i aparatury badawczej.....	75
IV. WYNIKI EKSPERYMENTALNE I DYSKUSJA.....	76
7. Charakterystyka pracy generatora pojedynczych kropeł	76
8. Prędkość kropeł.....	84
8.1 Prędkość kropeł w wodzie.....	84

8.2	Prędkość kropeł w roztworach substancji powierzchniowo czynnych	87
8.3	Wpływ czasu adsorpcji na prędkość kropeł w roztworach białka oraz substancji powierzchniowo czynnych.....	92
9.	Koalescencja kropeł	101
9.1	Koalescencja kropeł w roztworach surfaktantów i białek.....	101
9.2	Porównanie koalescencji kropeł z koalescencją pęcherzyków.....	104
9.3	Kinetyka wyciekania ciekłych filmów emulsyjnych i pianowych	112
10.	Stabilność filmów pianowych w roztworach surfaktantów oraz białek — analiza porównawcza	115
10.1	Stabilność filmów pianowych w roztworach BSA o różnym pH i stężeniu.....	116
10.2	Morfologia filmów pianowych w roztworach BSA i SDS	127
11.	Stabilność rzeczywistych układów zdyspergowanych.....	142
11.1	Stabilność emulsji w warunkach rzeczywistych	144
11.1.1	Pomiary stabilności emulsji za pomocą aparatury TurbiScan Lab	144
11.1.2	Obserwacja mikroskopowa emulsji	147
11.2	Stabilność pian w roztworach BSA o różnym pH	149
V.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	151
12.	Referencje.....	155

Streszczenie

Właściwości ciekłych filmów (ang. *liquid films*), zarówno tych pianowych jak i emulsyjnych, już od kilkudziesięciu lat leżą w obszarze zainteresowań wielu naukowców na świecie. Badania nad ich właściwościami przeprowadzane są głównie w warunkach statycznych, które mogą znacznie odbiegać od tych występujących podczas otrzymywania układu zdyspergowanego w rzeczywistości. Co więcej, znakomita ilość badań w tej tematyce została przeprowadzona na granicy faz gaz/ciecz z pominięciem układu emulsyjnego (ciecz/ciecz). Celem niniejszej pracy było wypełnienie tej luki badawczej poprzez opracowanie specjalistycznej aparatury umożliwiającej pomiar zarówno jakościowy jak i ilościowy kinetyki wyciekania filmów emulsyjnych, które wytworzono w warunkach dynamicznych. W celach porównawczych, tożsame pomiary przeprowadzono również w układzie pianowym.

Do badań zastosowano białko — surowiczą albuminę wołową (BSA), a stabilność filmów wytworzonych w jej obecności w różnym pH porównano z „klasycznymi” surfaktantami (m.in. SDS, CTAB). Pomiary prędkości kropeł olejowych w roztworach wykazały, iż, niezależnie od stopnia adsorpcji, powierzchnia unoszącej się kropli jest zawsze unieruchomiona. Podczas ruchu w kolumnie krople nie osiągają, tak dobrze opisanych dla pęcherzyków, czterech stadiów ruchu, a ich prędkość prawie natychmiast po wygenerowaniu osiąga wartość stałą. Fakt ten wytłumaczono możliwością szybkiego ustalenia się warunków stacjonarnych na granicy międzyfazowej kropla/roztwór oraz odmienną kinetyką tworzenia się dynamicznych struktur adsorpcyjnych na powierzchni unoszącej się kropli.

W pomiarach właściwości filmów emulsyjnych wykazano, iż ich stabilność jest silnie zależna od pH roztworu białka, a struktura powstałego filmu charakteryzuje się wysoką niehomogenicznością. Tożsame badania przeprowadzone dla układu gaz/ciecz w roztworach BSA ujawniły inną niż dla klasycznych surfaktantów, strukturę warstwy adsorpcyjnej na poruszającym się pęcherzyku, co może być spowodowane znacznie wolniejszym procesem desorpcji cząsteczek białka z powierzchni pęcherzyka. Analiza porównawcza obu powyższych układów wykazała znaczne różnice we wpływie tzw. „historii” pęcherzyków i kropeł na stabilność uformowanych przez nie ciekłych filmów.

W finalnym etapie badań, wykonano porównanie właściwości syntezowanych emulsji z właściwościami pojedynczych filmów emulsyjnych, które pozwoliło stwierdzić, iż opracowana metodologia pomiaru stabilności filmów emulsyjnych może być z sukcesem stosowana jako nowe narzędzie przewidywania stabilności rzeczywistych emulsji.

Summary

The properties of liquid films, both foam and emulsion, have been the subject of extensive studies performed by scientists worldwide for several decades. So far, research into their properties has been carried out mainly under static conditions which are quite different from those that occur during the actual formation of a dispersed system. Additionally, majority of the research has been conducted at the gas/liquid interface, ignoring the emulsion or liquid/liquid system. The main objective of this thesis was to address this research gap by developing specialized equipment to measure, both qualitative and quantitative, drainage kinetics of an emulsion film formed under dynamic conditions. For the sake of comparison, identical measurements were carried out in a foam system.

Bovine serum albumin (BSA) protein was used during performed experiments to compare the stability of liquid films formed in its solutions at different pH with "classical" surfactants like SDS and CTAB. Measurements of the oil droplets velocity in solutions showed that the surface of the rising droplet remains immobilized, regardless of the degree of adsorption. The droplets do not undergo the four stages of motion, as described for bubbles, during its movement in the liquid column. However, its velocity, almost immediately after generation, reaches a constant value. This fact was explained by the possibility of the rapid establishment of stationary conditions at the droplet/solution interfacial boundary and the different kinetics of the formation of dynamic adsorption structures on the surface of the rising droplet.

In measurements of the properties of emulsion films, it was determined that their stability is strongly dependent on the pH of the protein solution and that the structure of the resulting film is characterised by high inhomogeneity. The same study carried out for the gas/liquid system in BSA solutions revealed a different structure of the adsorption layer on the moving bubble in comparison to classical surfactants, which may be due to a much slower desorption process of the protein molecules from the bubble surface. A comparative analysis of the two systems above showed significant differences in the effect of the distance travelled by the bubble and droplets (so called "history") on the stability of the liquid films formed.

In the final stage of the study, a comparison of the properties of the synthesized emulsions with those of single emulsion films was performed, which concluded that the developed methodology for measuring the stability of emulsion films can be successfully applied as a convenient tool for predicting the stability of real emulsion systems.

Lista Symboli i Skrótów

Symbole

A	powierzchnia
A_0	powierzchnia powierzchni międzyfazowej
C_d	współczynnik oporu
C_0	stężenie objętościowe
d	średnica
d_h	średnica pozioma (kropli/pęcherzyka)
d_v	średnica pionowa (kropli/pęcherzyka)
d_{eq}	średnica równoważna (kropli/pęcherzyka)
E	lepko-sprężystość dylatacyjna
F	siła
F_b	siła wyporu
F_d	siła oporu
g	przyspieszenie ziemskie
h	grubość filmu ciekłego
h_{min}	minimalna grubość filmu ciekłego
h_{max}	maksymalna grubość filmu ciekłego
h_{mean}	grubość średnia filmu ciekłego
k_a	stała szybkości adsorpcji
k_d	stała szybkości desorpcji
L	odległość
n	współczynnik załamania światła
p	ciśnienie
r	promień
Re	liczba Reynoldsa
R_f	promień filmu
t	czas
u	prędkość graniczna (terminalna)
W	praca
v	prędkość
v_D	prędkość kropli

v_f	prędkość wyciekania filmu
V	objętość

Symbole Greckie

α	kąt ruchomej powierzchni pęcherzyka
γ	napięcie międzyfazowe
Γ	nadwyżka powierzchniowa
Γ_{eq}	równowagowa nadwyżka powierzchniowa
Θ	pokrycie adsorpcyjne
Θ_b	pokrycie adsorpcyjne na dolnym biegunie pęcherzyka
Θ_{eq}	równowagowe pokrycie adsorpcyjne
Θ_s	pokrycie adsorpcyjne powierzchni
Θ_t	pokrycie adsorpcyjne na górnym biegunie pęcherzyka
λ	długość fali
μ	lepkość
μ_c	lepkość fazy ciągłej
μ_d	lepkość fazy zdyspergowanej
Π_d	ciśnienie rozdzielające
$\Pi_{d_{vW}}$	składowa sił van der Waalsa ciśnienia rozdzielającego
Π_{d_E}	składowa elektrostatyczna ciśnienia rozdzielającego
$\Pi_{d_{non-DLVO}}$	składnik ciśnienia rozdzielającego niezwiązany z DLVO
ρ	gęstość
σ	napięcie powierzchniowe
ω	kąt padania światła
Ψ	kąt stagnant cap

Skróty

BS	światło wstecznie rozproszone (ang. <i>BackScattering</i>)
BSA	surowicza albumina wołowa (ang. <i>Bovine Serum Albumine</i>)
CBF	ang. <i>Common Black Film</i>
CMC	krytyczne stężenie micelizacji (ang. <i>Critical Micelle Concentration</i>)
CTAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
C_{18} TAB	bromek alkilotrimetyloamoniowy

DAL	dynamiczna warstwa adsorpcyjna (ang. <i>Dynamic Adsorption Layer</i>)
HLB	równowaga hydrofilowo-lipofilowa (ang. <i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>)
HLD	różnica hydrofilowo-lipofilowa (ang. <i>Hydrophilic-Lipophilic Difference</i>)
IEP	punkt izoelektryczny
IFT	napięcie międzyfazowe (ang. <i>Interfacial Tension</i>)
NBF	ang. <i>Newton Black Film</i>
PCV	polichlorek winylu
PDADMAC	poli(chlorek dialilodimetylowy amonu)
PDMS	poli(dimetylosiloksan)
PEEK	polieteroeteroketon
PTFE	poli(tetrafluoroetylen)
PMMA	polimetakrylan metylu
SDS	laurylosiarczan sodu
T	światło przechodzące (ang. <i>Transmission</i>)
TLF	cienki film ciekły (ang. <i>Thin Liquid Film</i>)
TSI	ang. <i>Turbiscan Stability Index</i>

I. PRZEGLĄD LITERATURY

1. Układy dyspersyjne

Pod pojęciem układu dyspersyjnego rozumie się wielofazowy, nieciągły fizycznie układ, składający się z dwóch lub więcej faz: fazy ciągłej (dyspersyjnej, rozpraszającej) w której rozproszone są drobne cząstki fazy drugiej (zdyspergowanej, rozproszonej). Faza wewnętrzna (rozproszona) jest zazwyczaj termodynamicznie nietrwała w stosunku do fazy zwartej tej substancji, ale może wykazywać kinetyczną metastabilność tzn. może nie ulegać zmianom przez dłuższy czas, dzięki ochronnej warstwie która otacza jej cząstki ¹. Co bardzo ważne dla późniejszych rozważań — w układach dyspersyjnych wszystkie najważniejsze zjawiska fizykochemiczne zachodzą na granicy faz: cząstka rozproszona/ośrodek dyspersyjny.

Omawiane układy można klasyfikować na wiele sposobów w zależności od przyjętego kryterium, którym może być m.in.: rodzaj granicy międzyfazowej utworzonej pomiędzy dwoma ośrodkami czy rozmiar, kształt oraz właściwości fizykochemiczne cząstek fazy zdyspergowanej. Układy dyspersyjne różnicuje również termodynamika procesu ich powstawania — rozdrabnianie substancji w fazie zewnętrznej może zachodzić samorzutnie lub być wspomagane energetycznie. Jednakże, najważniejszym kryterium warunkującym właściwości układu jest stan skupienia fazy rozproszonej i rozpraszającej, a klasyfikację układów dyspersyjnych w oparciu o ten czynnik przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Podział układów dyspersyjnych ze względu na stan skupienia obu faz

Ośrodek Dyspersyjny	Faza Zdyspergowana	Nazwa
gaz	ciecz	mgła
	ciało stałe	dym
ciecz	gaz	piana
	ciecz	emulsja
	ciało stałe	zol, układ micelarny, liposomy
ciało stałe	gaz	stała piana
	ciecz	stała piana
	ciało stałe	stały zol

Pod względem przemysłowym jak i zastosowań w życiu codziennym największe znaczenie mają układy powstałe na granicy faz ciecz/ciecz oraz gaz/ciecz czyli odpowiednio emulsje oraz piany. Te ostatnie znalazły szczególne zastosowanie w biotechnologii (np. rozdział protein przez ich frakcjonowane wypienianie ²⁻⁴), ochronie środowiska (np. usuwanie aktywnych powierzchniowo zanieczyszczeń ^{5,6}), przemyśle pożarniczym ⁷ i przeróbki ropy naftowej ⁸ oraz we flotacji minerałów ^{9,10}. Emulsje także stosowane są w wielu gałęziach przemysłu — farmaceutycznym — przy formowaniu leków, aby zwiększyć biodostępność słabo rozpuszczalnej substancji leczniczej ^{11,12}, kosmetycznym ^{13,14} i spożywczym ^{15,16} do produkcji wielu produktów opartych na układach emulsyjnych, rolniczym — emulsja stanowi tutaj nośnik nierozpuszczalnych w wodzie pestycydów ¹⁷ oraz przy zwiększonym odzysku ropy naftowej ¹⁸ czy budowie dróg ¹⁹. Nie sposób więc zliczyć produktów opartych na pianach oraz emulsjach, z których korzystamy podczas codziennych czynności, a zastosowania przedstawione powyżej to tylko ułamek ogromnego zapotrzebowania na omawiane układy. I właśnie ze względu na to szerokie rozpowszechnienie układów zdyspergowanych zarówno w naturze jak i procesach technologicznych znajomość zjawisk w nich występujących, a więc też możliwość kontroli ich właściwości, ma ogromne znaczenie nie tylko poznawcze, ale i praktyczne. W przedstawionej dysertacji autorka postara się skupić przede wszystkim na układach emulsyjnych, których opis rozpoczyna rozdział 2.

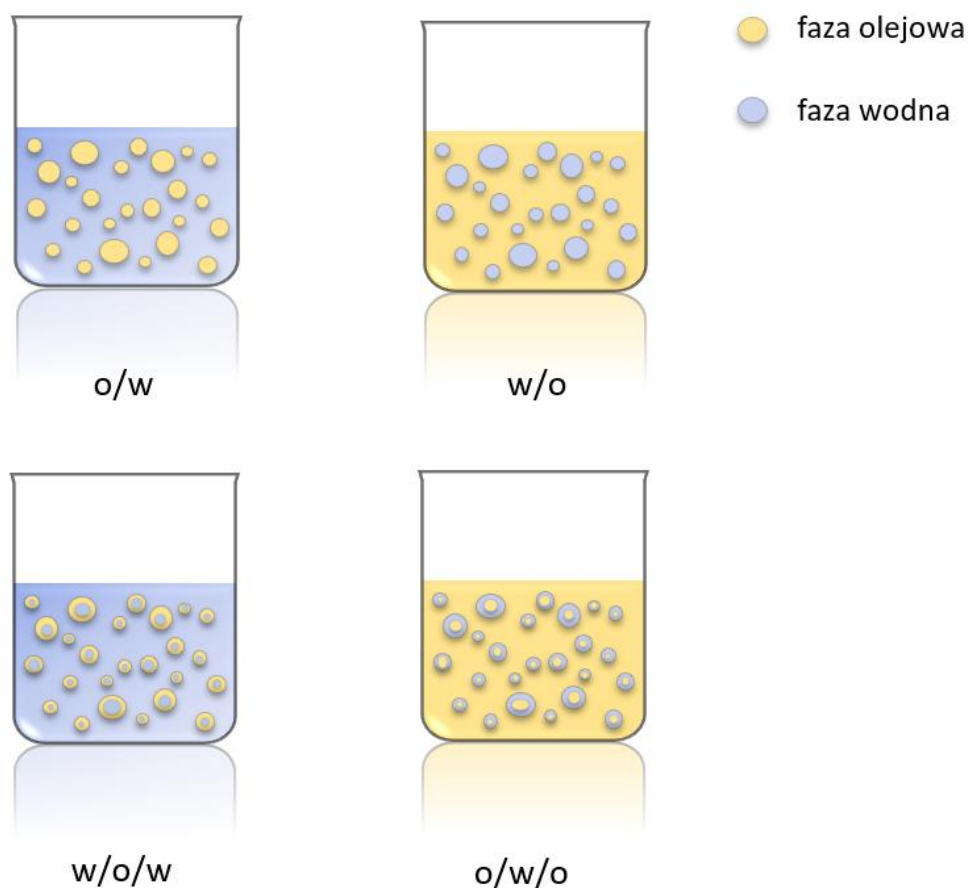
2. Charakterystyka układów emulsyjnych

Zgodnie z definicją ustanowioną przez IUPAC w 1972 roku, emulsja to dwufazowy, jednorodny układ dyspersyjny dwóch niemieszających się wzajemnie cieczy — polarnej o charakterze hydrofilowym określanej jako woda (roztwór wodny) oraz niepolarniej, hydrofobowej, nazywanej olejem ²⁰. Charakterystyczną cechą układów emulsyjnych jest ich budowa — zdyspergowane krople oddziela od siebie cienka warstwa cieczy fazy zewnętrznej — ciekły film emulsyjny, którego właściwości są kluczowe dla właściwości i stabilności emulsji.

Ze względu na układ faz rozróżnia się trzy generalne typy emulsji, które zostały przedstawione na Rysunku 1 i wymienione poniżej:

- i) olej w wodzie (o/w) gdzie fazę zewnętrzną ciągłą stanowi faza wodna, w której rozdyspergowana jest faza polarna — tej konfiguracji będzie w głównej mierze poświęcona przedłożona dysertacja;
- ii) woda w oleju (w/o) — jest to układ odwrotny, gdzie fazę ciągłą stanowi faza hydrofobowa, a fazę wewnętrzną faza hydrofilowa;

iii) emulsje podwójne — układy, w których faza zewnętrzna jest dodatkowo rozpuszczona w kroplach fazy wewnętrznej emulsji np. układ o/w/o — wewnętrzna faza wodna zawiera w sobie kropelki fazy zewnętrznej (oleju) czy w/o/w — faza wodna rozproszona w polarnych kroplach rozproszonych w zewnętrznej fazie wodnej.



Rysunek 1. Typy emulsji: emulsje pojedyncze – o/w i w/o oraz emulsje podwójne – w/o/w i o/w/o

Równie ważnym kryterium rozróżniającym emulsje na dodatkowe trzy kategorie jest wielkość cząstek fazy rozproszonej. W zależności od wspomnianego parametru wyróżniamy: i) mikroemulsje (10–100 nm), ii) nanoemulsje (20–500 nm) oraz iii) makroemulsje (1–100 μm)²¹. Właściwości poszczególnych typów emulsji zależą przede wszystkim od zastosowanych proporcji ilościowych faz oraz ich właściwości fizycznych. Często, schematycznie ukazywany kulisty kształt rozdyspergowanej fazy wewnętrznej, uzyskuje się w praktyce tylko wtedy, gdy zawartość tej fazy nie przekracza 1% obj. (emulsje rozcieńczone). W emulsjach bardziej stężonych, gdy zawartość fazy wewnętrznej przekracza ok. 70%, faza ta przyjmuje postać nieregularnych wielościągów, które oddzielone są od siebie cienką, heksagonalną siecią filmu fazy zewnętrznej, a cały układ zaczyna wykazywać cechy żelu¹.

2.1 Tworzenie dyspersji ciecz/ciecz

Proces otrzymywania emulsji, czyli emulsyfikacja lub emulgowanie, polega na fragmentacji jednej fazy ciekłej wewnątrz drugiej aż do uzyskania dużej liczby monodispersyjnych w kształcie i rozmiarze kropelek. W zależności od ilości zastosowanej w tym procesie energii, metody syntezy emulsji można podzielić na nisko- lub wysokoenergetyczne. Pierwsze z nich obejmują techniki przygotowania emulsji poprzez spontaniczne emulgowanie, bez użycia dodatkowej aparatury czy energii. Metody te wykorzystują właściwości fizykochemiczne emulgowanych układów jak i przemiany fazowe zachodzące podczas emulsyfikacji. Najczęściej stosowanymi technikami niskoenergetycznymi są metody spontanicznej emulgacji oraz inwersji faz, wśród której wyróżnić można trzy podtypy oparte na: i) temperaturze inwersji faz, ii) inwersji składu faz oraz iii) metodzie punktu inwersji emulsji^{22,23}. Często, do metod niskoenergetycznych zalicza się również emulsyfikację membranową²⁴ oraz urządzenia mikroprzepływowe^{25,26}. Podejście wysokoenergetyczne z kolei, obejmuje urządzenia mechaniczne generujące siły zdolne do intensywnego mieszania obu faz, a dodatkowo do odkształcania i rozbijania kropelek fazy olejowej na coraz mniejsze sfery. Do aparatury działającej w tym trybie zaliczamy przede wszystkim szybkoobrotowe mieszadła oraz wysokociśnieniowe homogenizatory zaworowe^{15,27-30}. Wysoką energię stosuje się też w emulsyfikacji ultradźwiękowej^{21,31-33}, a wysokie ciśnienie (niekiedy) podczas emulsyfikacji membranowej oraz mikroprzepływowej, dlatego niektórzy autorzy przypisują te dwie metodologie również do technik wysokoenergetycznych³². Wybór odpowiedniej techniki, a dalej aparatury do emulgowania, zależy przede wszystkim od objętości i charakteru mieszaniny wyjściowej, pożądanych właściwości fizykochemicznych końcowego produktu oraz kosztów całego procesu emulsyfikacji. Niezależnie jednak od wyboru techniki syntezy emulsji, a w związku z wysoką niestabilnością termodynamiczną tych układów, niezbędnym elementem w procesie emulsyfikacji jest obecność emulgatora, którego właściwości adsorpcyjne odgrywają kluczowe znaczenie w otrzymywaniu silnie zdyspergowanych układów o/w.

Z definicji, emulgatory to związki o budowie bipolarnej posiadające część polarną, która bardzo dobrze rozpuszcza się w fazie wodnej oraz część niepolarną rozpuszczalną w fazie olejowej. Konsekwencją takiej budowy jest wysoka skłonność tych cząsteczek do adsorpcji na granicy międzyfazowej pomiędzy olejem a wodą. Do grupy związków będącymi emulgatorami zaliczamy zatem proste związki powierzchniowo czynne, hydrofobowo modyfikowane polielektrolity, fosfolipidy, białka i inne biopolimery posiadające w swojej budowie hydrofobowe oraz hydrofilowe części a także stałe cząsteczki (np. nanocząstki) tworzące tzw.

emulsje typu *Pickering*. Prześledźmy zatem rolę oraz funkcję emulgatorów w procesie otrzymywania emulsji za pomocą najczęściej używanej metodyki tj. wysokoenergetycznej homogenizacji.

Podczas homogenizacji, mechaniczne siły ścinające rozbijają fazę olejową na bardzo małe kropelki, co prowadzi do znacznego zwiększenia powierzchni międzyfazowej. Z termodynamicznego punktu widzenia (w warunkach stałego ciśnienia i temperatury) ta zmiana powierzchni ΔA wymaga pracy nad układem, która jest proporcjonalna do napięcia międzyfazowego γ , czyli $W = \gamma \Delta A$. Można zatem przyjąć tezę, że im większa jest energia przekazywana do układu podczas emulgowania, tym większa może być zmiana powierzchni A , a co za tym idzie, mniejszy, finalny, średni promień kropli w emulsji. Z drugiej strony, dla danej energii przyłożonej do układu ciecz-ciecz, emulsyfikacja jest preferowana, gdy napięcie międzyfazowe jest niskie, a to z kolei oznacza, że mniejsze kropelki są wytwarzane przy obecności skutecznych w adsorpcji emulgatorów. A zatem, dwie (lub więcej) niemieszające się fazy ciekłe poddane homogenizacji mogą tworzyć stabilne kinetycznie emulsje tylko w obecności cząsteczek środka powierzchniowo czynnego, którego główną funkcją jest zmniejszenie napięcia międzyfazowego poprzez adsorpcję na świeżo uformowanej granicy międzyfazowej kropelek oleju i wody. Emulgatory, posiadając zarówno hydrofilowe jak i hydrofobowe grupy w swojej strukturze mają zdolność do takiej reorganizacji molekularnej aby tylko część lipofilowa miała kontakt z olejem co skutkuje ich skuteczną adsorpcją na powierzchni rozproszonych w ośrodku polarnym kropeł^{34,35}.

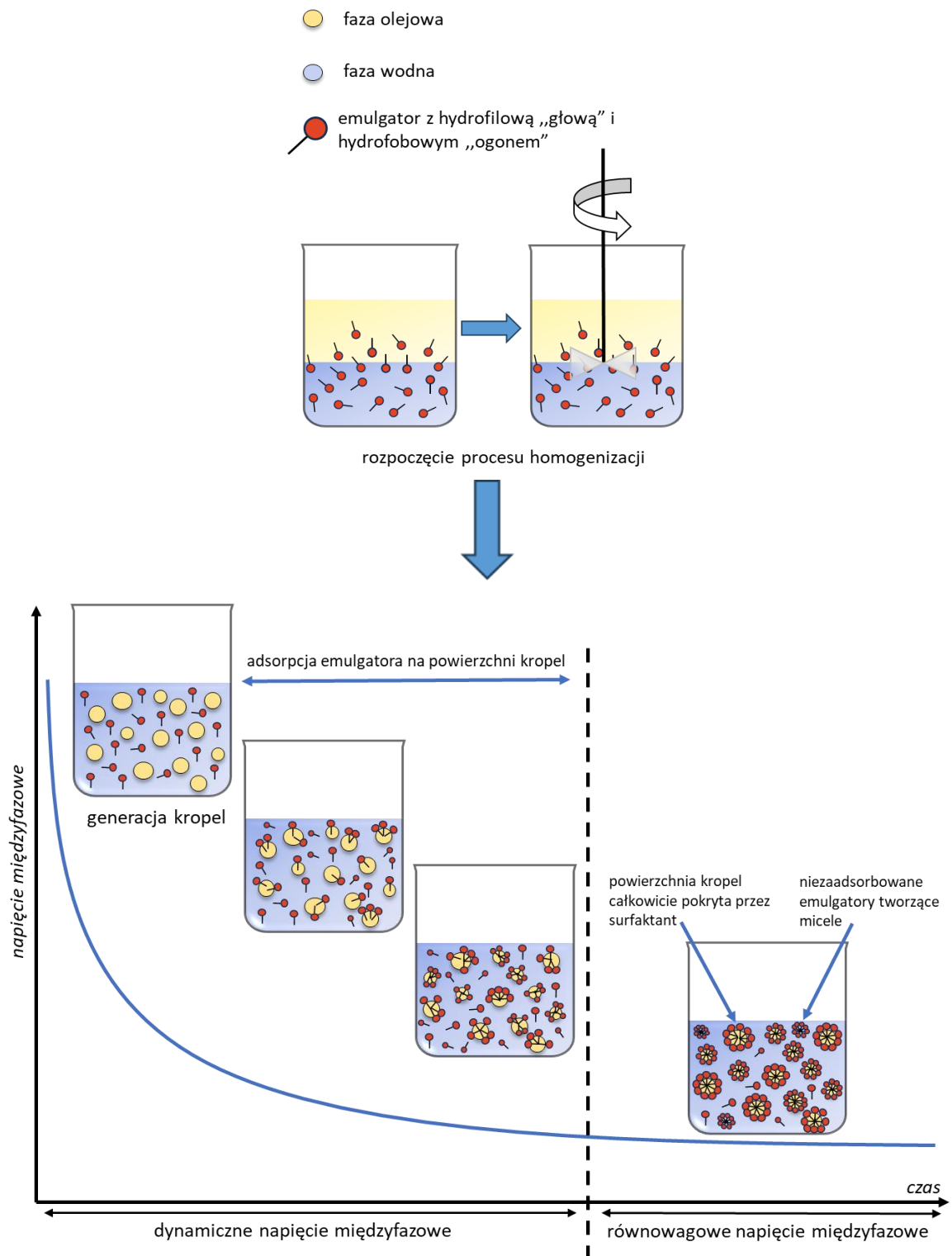
Kolejną, niezwykle ważną i pożądaną cechą emulgatorów jest ich krótki czas adsorpcji na nowo powstałej powierzchni międzyfazowej. Należy mieć na uwadze, iż emulgowanie jest procesem wysoce dynamicznym, podczas którego, w jednym momencie, wytwarzana jest ogromna ilość kropelek olejowych, dlatego też tak ważnym jest, aby adsorpcja emulgatora na tych nowo powstałych powierzchniach międzyfazowych o/w zachodziła jak najszybciej. Najbardziej optymalną jest sytuacja, gdy równowagowe napięcie międzyfazowe osiąga najniższą, możliwą wartość w czasie porównywalnym do perturbacji międzyfazowej sprzyjającej powstawaniu kropeł. Równie ważnym aspektem w „skutecznym” procesie emulsyfikacji jest tzw. gęstość upakowania surfaktantu na powierzchni międzyfazowej. Dla emulsji typu o/w badania jednoznacznie wskazują, iż im „większa” jest głowa adsorbującego się surfaktantu tym mniejszy rozmiar zdyspergowanych kropeł można uzyskać^{36,37}.

Właściwości adsorpcyjne emulgatorów odgrywają ważną rolę nie tylko w obniżaniu napięcia międzyfazowego, ale także w tworzeniu na powierzchni rozproszonych kropeł zaadsorbowanej monowarstwy, która będzie zapobiegać procesowi koalescencji kropeł czyli

ich łączeniu się w większe indywidua³⁴. Podczas emulgowania koalescencja jest kluczowym zjawiskiem wpływającym na finalny rozkład rozmiaru kropeł emulsji a temat, zarówno koalescencji jak i tworzenia stabilizujących filmów, będzie szerzej omawiany w dalszej części rozdziału i pracy.

Powyższe rozważania dowodzą, iż emulgatory odgrywają najważniejszą rolę w tworzeniu oraz stabilizacji emulsji. Kluczową kwestią będzie zatem dobór nie tylko odpowiedniego typu emulgatora, ale również jego stężenia tak aby połączenie tych dwóch parametrów dało pożądane przez użytkownika właściwości emulsji. Dla danego typu emulsji, zasadniczym pytaniem będzie — jaka struktura molekularna emulgatora sprzyja zmniejszeniu napięcia międzyfazowego, które powinno być jednak optymalne, to znaczy nie powinno przekraczać punktu inwersji faz. Ogólnie, aby emulgator „działał” skutecznie, wymagana jest odpowiednia równowaga w odniesieniu do jego właściwości hydrofilowo-lipofilowych, które wprost wywodzą się z budowy jego cząsteczki, tj. ze stosunku objętości tzw. ogona i głowy. W literaturze dostępnych jest kilka kryteriów i zasad, które umożliwiają dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego m.in.: reguła Bancrofta, punkt inwersji faz, parametr upakowania, równowaga hydrofilowo-lipofilowa (HLB) oraz różnica hydrofilowo-lipofilowa (HLD). W swoich obliczeniach każda z tych metod bierze pod uwagę inne cechy emulgatora i układu — np. parametr HLB określa stosunek masy części hydrofilowej do masy całej cząsteczki, który determinuje większe powinowactwo do jednej z faz, z kolei HLD opiera się nie tylko na budowie cząsteczki danego surfaktantu, ale uwzględnia również wszelkie inne czynniki wpływające na jego wzmożoną adsorpcję (tj. stopień zasolenia w fazie wodnej oraz temperaturę)³⁶.

Istotnym aspektem podczas syntezy emulsji jest również rozważenie optymalnej ilości środka powierzchniowo czynnego jaką należy użyć, aby uzyskać (stabilny) układ. W celu lepszego zobrazowania wpływu stężenia surfaktantu na proces powstawania emulsji na Rysunku 2 przedstawiono schematycznie, zmiany w napięciu międzyfazowym, które towarzyszą adsorpcji surfaktantów na nowo powstających kropelkach emulsyjnych.



Rysunek 2. Schemat zmian napięcia międzyfazowego podczas adsorpcji surfaktantów na powierzchni formujących się w emulsji kropeł. Dynamiczne napięcie międzyfazowe jest utożsamiane tutaj z adsorpcją surfaktantów aż do momentu osiągnięcia równowagowej wartości IFT, które to określa z kolei moment całkowitego pokrycia kropeł przez cząsteczki surfaktantów

Zaadsorbowane cząsteczki emulgatora zajmują określoną i skończoną powierzchnię na granicy faz, zatem dla utworzenia monowarstwy istnieje górna granica stężenia międzyfazowego. Przy niskich stężeniach roztworu większość cząsteczek emulgatora to

izolowane monomery o stężeniu międzyfazowym poniżej wartości maksymalnej. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu wzrasta stężenie międzyfazowe, ale jednocześnie zwiększa się też prawdopodobieństwo agregacji środków powierzchniowo czynnych w roztworze z tego względu, iż agregat ma niższą entalpię niż poszczególne cząsteczki¹⁵. Stężenie, przy którym cząsteczki środka powierzchniowo czynnego przyczyniają się do tworzenia w roztworze agregatów, a nie adsorbowania na granicy faz, nazywane jest krytycznym stężeniem micelizacji (CMC). Powyżej CMC, zwiększenie stężenia emulgatora nie obniża już napięcia międzyfazowego a stężenie środka powierzchniowo czynnego na granicy faz osiąga wartość maksymalną. W praktyce, do sporządzania trwałych emulsji wybiera się na ogół stężenia wyższe niż CMC, gdyż stabilnie zdyspergowany układ powstanie tylko wtedy, gdy dostępna jest wystarczająca ilość emulgatora, który zaadsorbuje się na powierzchniach wszystkich kropelek. Jednakże stężenia znacznie wyższe niż CMC mogą zmienić reologię fazy wodnej, sprzyjając pienieniu (z powodu uwięzionego gazu lub cieczy), które może nie tylko zwiększyć lepkość układu, ale również doprowadzić do usztywnienia granicy faz. W skrajnych przypadkach zbyt wysoki dodatek emulgatora może doprowadzić nawet do rozdziału faz z powodu działania tzw. przyciągającej siły zubożenia (ang. *depletion force*)^{15,21,38,39}.

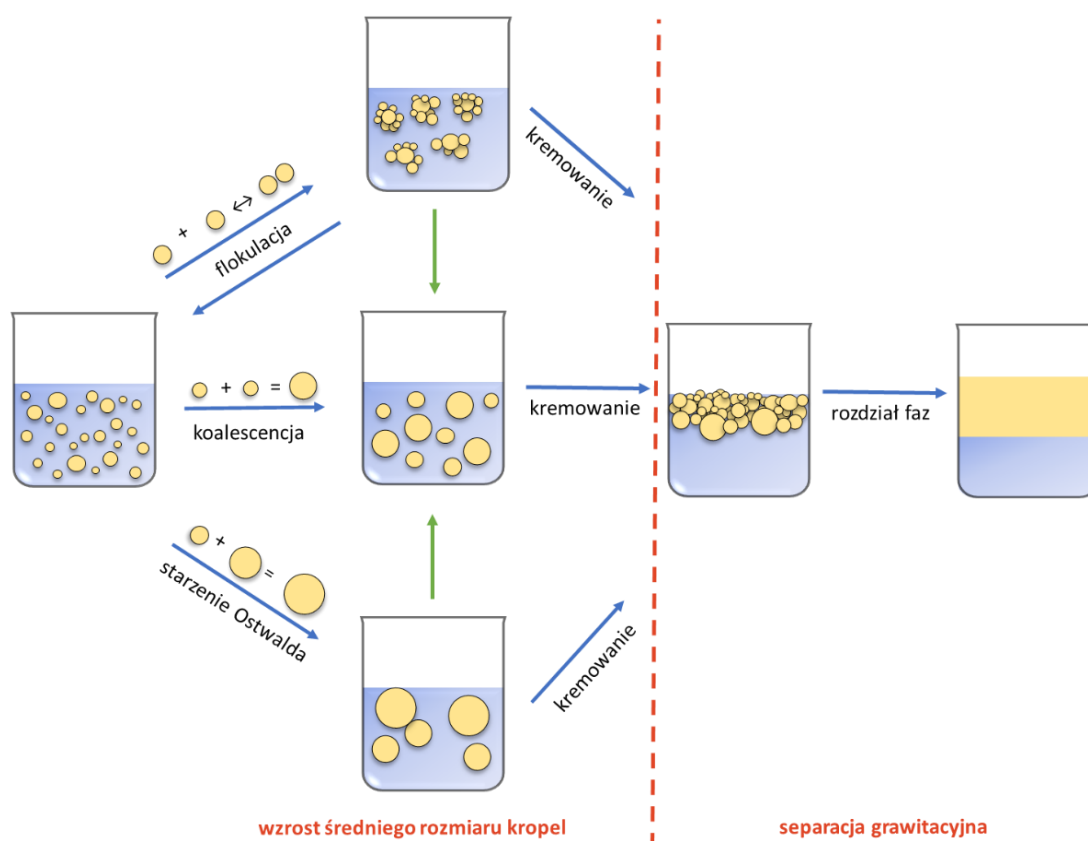
Niezwykle ważnym czynnikiem, warunkującym wybór odpowiedniego emulgatora, jest również czas, który dla danego związku powierzchniowo czynnego potrzebny jest na całkowite pokrycie powierzchni kropelek. Jak pokazano na Rysunku 2, przy stężeniach niższych od CMC, gdy emulgatory już adsorbują się na powierzchni kropli, ale jeszcze jej w pełni nie pokrywają, napięcie międzyfazowe silnie zależy od czasu. Kiedy stężenie emulgatora w roztworze oraz na powierzchni kropli osiągnie równowagę, to również wartość napięcia międzyfazowego będzie odtąd niezmienna i równowagowa. Zatem ten czas potrzebny na osiągnięcie równowagowej wartości napięcia międzyfazowego jest tożsamy z zakresem czasu, podczas którego obie fazy (wodna i olejowa) powinny być ze sobą w kontakcie, czyli jest to niejako wytyczna czasu homogenizacji. Omawiana skala czasowa zależy od wielu czynników m.in.: ilości emulgatora w układzie, wielkości kropelek, współczynników przenikania masy wymiany związku powierzchniowo czynnego pomiędzy roztworem a powierzchnią międzyfazową oraz szybkością procesów adsorpcji i desorpcji emulgatora między podpowierzchnią, a interfejsem^{34,40}.

Podsumowując, otrzymanie trwałego układu emulsyjnego zależy od wielu składowych wśród których najważniejszymi będą dobór odpowiedniego emulgatora oraz optymalizacja warunków homogenizacji a dokładniej mocy i czasu tak aby jednocześnie spowodować rozpad fazy olejowej na krople oraz adsorpcję związków powierzchniowo czynnych na tych nowo

powstałych granicach międzyfazowych. Dzięki temu procesy destabilizacji emulsji mogą zostać opóźnione lub całkowicie zahamowane. W praktyce jednak bardzo rzadko zdarza się aby zdyspergowane krople oraz cały układ emulsyjny nie zmieniały swojego stanu w trakcie czasu przechowywania emulsji. Prześledźmy zatem na jakie procesy destabilizacyjne narażony jest ten układ, nie tylko po syntezie, ale również w trakcie samego procesu otrzymywania.

2.2 Procesy destabilizacji emulsji

Jedną z najważniejszych kwestii związanych z układami emulsyjnymi, bardzo często determinującą ich właściwości użytkowe, jest zachowanie ich długotrwałej stabilności w czasie przechowywania. Z definicji, stabilność emulsji to odporność układu na ogół procesów prowadzących do jego rozdziału wraz z upływem czasu. Jak wspomniano wcześniej, emulsje są układami nietrwałymi termodynamicznie — aby zminimalizować energię swobodną świeżo uformowane drobne kropelki rozpadają się i ulegają licznym mechanizmom fizykochemicznym, takim jak separacja grawitacyjna (kremowanie i sedymentacja), agregacja (flokulacja, koalescencja i częściowa koalescencja) oraz dojrzewanie Ostwalda ⁴¹. Spośród wyżej wymienionych procesów destabilizacji tylko separacja grawitacyjna zależna jest od właściwości fizykochemicznych obu faz. Pozostałe procesy w dużym stopniu zależą od właściwości emulgatora użytego w procesie emulgowania oraz od właściwości międzyfazowych utworzonej warstwy filmu rozdzielającej poszczególne krople. Wyżej przedstawione mechanizmy rozdziału emulsji zostały schematycznie zobrazowane na Rysunku 3 (dla układu o/w).



Rysunek 3. Główne mechanizmy destabilizacji emulsji

Procesy kremowania i sedymentacji zależą od różnicy gęstości zdyspergowanych faz ciekłych. Po utworzeniu emulsji, fazy te będą miały tendencję do rozdzielania się na dwie warstwy z powodu działania sił grawitacji. Jeśli faza rozproszona ma mniejszą gęstość od fazy ciągłej, to wówczas wzmożone będzie jej przemieszczanie w górę (kremowanie) a jeżeli zależność jest odwrotna to wówczas nastąpi jej ruch w dół (sedymentacja). Mając na uwadze, iż gęstość większości olejów (w stanie ciekłym) jest niższa niż gęstość wody, kropelki w emulsjach o/w mają tendencję do kremowania (tak ja przedstawiono to po prawej stronie Rysunku 3), podczas gdy te w emulsji w/o mają tendencję do sedymentacji ⁴¹. Jednym ze sposobów zapobiegania procesom grawitacyjnym w emulsjach jest dobór odpowiedniego emulgatora, którego obecność na granicy faz powoduje zmianę efektywnej gęstości fazy zdyspergowanej skutkującą w zmniejszeniu kontrastu pomiędzy gęstościami obu faz ¹⁵.

Wyżej opisane mechanizmy destabilizacji należą do grupy procesów odwracalnych, których skutki można łatwo odwrócić na przykład poprzez powtórne wymieszanie emulsji. Innym procesem, który również można zaliczyć do tej grupy jest flokulacja, czyli indukowana ruchami Browna, agregacja kropelek olejowych. Ważnym podkreślenia jest fakt, iż wytworzenie flokuł nie zmienia średnicy kropeł, ale powoduje tylko, iż powstające agregaty mają większy rozmiar niż pojedyncze indywidua, co może przyspieszać destabilizację układu

poprzez np. separację grawitacyjną. Występowanie flokulacji zależy od siły oddziaływań pomiędzy kroplami oleju, w tym sił przyciągania (przyciąganie van der Waalsa, siły zubożające i oddziaływania hydrofobowe) oraz odpychania (odpychanie elektrostatyczne i steryczne). Gdy siły przyciągania są dominujące (ale nie przewyższają oddziaływania odpychającego krótkiego zasięgu), kropelki oleju mają tendencję do flokulacji, w sytuacji odwrotnej, gdy przeważa odpychanie, kropelki oleju są stabilne. Siła przyciągających i odpychających oddziaływań między kroplami silnie zależy od wieloskalowych struktur emulgatorów na granicy faz olej-woda. Natomiast, na stan flokulacji kropeł wpływa interakcja pomiędzy tymi warstwami, która z kolei zależy od ich właściwości fizykochemicznych (gęstości ładunku powierzchniowego, pokrycia powierzchni, grubości warstwy i reologii międzyfazowej) oraz właściwości roztworu wodnego (siły jonowej, typu rozpuszczalnika, pH i stężenia jonów) ³⁸.

Procesy destabilizacji emulsji mogą również zachodzić w sposób nieodwracalny, gdzie wytrząsanie czy wymieszanie nie jest w stanie odwrócić zmian, które już zaszły w układzie. Do tej kategorii należeć będzie zjawisko nazwane Ostwaldowskim dojrzewaniem (lub starzeniem) emulsji. Jest to, spowodowany dyfuzją, proces, w którym cząsteczki rozproszonej fazy olejowej przenoszone są poprzez fazę ciągłą z mniejszych do większych kropeł powodując tym samym zwiększenie ich średnicy. Siłą napędową tego procesu jest wzrost rozpuszczalności molekuł fazy rozproszonej w fazie ciągłej wraz ze zmniejszeniem się średnicy kropeł (krzywizny międzyfazowej). Prowadzi to do jednoczesnego wzrostu stężenia tych molekuł wokół małych kropeł co wywołuje gradient stężenia, który indukuje przepływ cząsteczek z mniejszych do większych kropełek. Zjawisko to powoduje wzrost średniej wartości średnicy kropeł w emulsji skutkujące zmniejszeniem powierzchni międzyfazowej, i w rezultacie obniżeniem stabilności układu. Badania wskazują, iż hamowanie lub całkowite wygaszenie procesu starzenia Ostwalda można uzyskać za pomocą dwóch podejść: dodatku nierozpuszczalnego w fazie olejowej składnika lub formowaniu odpornych na deformacje warstw otaczających krople. Grubsze, bardziej lepko-sprężyste oraz wytrzymałe mechanicznie warstwy międzyfazowe mogą być odporne na kurczenie się małych oraz ekspansję dużych kropełek w emulsji dzięki czemu proces dojrzewania może zostać opóźniony ^{38,41}.

Podsumowując, projektowanie międzyfazowych warstw składających się z emulgatora oraz substancji regulującej ich reologię i właściwości lepko-sprężyste ma kluczowe znaczenie w skutecznym hamowaniu zjawisk starzenia emulsji, które jako procesy nieodwracalne mogą znacząco wpływać na długoterminową stabilność układów emulsyjnych. Do nieodwracalnych procesów destabilizacji należy zaliczyć również koalescencję kropeł, której, ze względu na tematykę rozprawy, autorka dysertacji chciałaby poświęcić osobny rozdział.

2.2.1 Koalescencja kropeł

Zgodnie z ogólną definicją, koalescencja to proces, w którym dwie lub więcej kropeł olejowych łączy się w jedną większą, co prowadzi do zmniejszenia swobodnej energii Gibbsa układu ³⁶. Zjawisko to będzie zachodzić tylko wtedy, jeśli siły przyciągania pomiędzy kroplami przewyższają będą siły odpychania, co umożliwi najpierw zbliżenie a następnie pęknięcie cienkiego filmu utworzonego uprzednio pomiędzy kroplami. Występowanie zjawiska koalescencji jest zatem ściśle związane z właściwościami ciekłych filmów emulsyjnych, których dokładny opis tj. siły w nich działające oraz czynniki wpływające na ich stabilność zostanie szczegółowo przedstawiony w rozdziale 2.2.1.2.

Wspomniana w poprzednim paragrafie stabilność ciekłych filmów emulsyjnych, zależy przede wszystkim od właściwości międzyfazowych warstw zaadsorbowanych emulgatorów na powierzchniach interferujących kropeł, których struktura skutecznie może „oprzeczyć” dalszemu wyciekaniu ³⁴. Pokrycie powierzchni kropeł surfaktantami, ich ładunek powierzchniowy oraz wytrzymałość i grubość warstwy międzyfazowej między kroplami będą miały zatem kluczowe znaczenie w hamowaniu omawianego procesu destabilizacji emulsji ¹⁵. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż procesy koalescencji mogą zachodzić zarówno podczas emulsyfikacji jak i w trakcie późniejszego długoterminowego przechowywania emulsji. Pomiary szybkości koalescencji bezpośrednio w trakcie homogenizacji są trudne do realizacji ze względu na krótkie skale czasowe (rzędu milisekund) zachodzących procesów ⁴². Emulgowanie bowiem, to niezwykle dynamiczny proces, podczas którego równocześnie zachodzą zjawiska odkształcenia i rozerwania kropeł oraz ich kolizje skutkujące koalescencją. Pomiędzy tymi procesami ma miejsce również adsorpcja emulgatorów na nowo powstałych granicach międzyfazowych ⁴⁰. Zatem, końcowy rozkład wielkości kropeł jest wynikiem równowagi pomiędzy rozpadem kropeł i ich „skutecznej” kolizji. Kluczowym aspektem w prewencji koalescencji będzie więc skala czasowa adsorpcji surfaktantów na nowo powstałych kroplach (Rys. 2). Jeśli adsorpcja środka powierzchniowo czynnego jest dłuższa aniżeli czas kolizji to świeża granica fazowa nie zostanie nim całkowicie pokryta co doprowadzi do koalescencji. Ten wysoki stopień pokrycia powierzchni przez emulgator zależy przede wszystkim od struktury molekularnej oraz konfiguracji jaką może on przyjąć na powierzchni kropeł. Dodatkowo, aby skutecznie zapobiegać koalescencji kropełek, warstwa międzyfazowa powinna zachować również nienaruszoną strukturę w trakcie homogenizacji jak i w długim czasie po syntezie oraz wykazywać pewien stopień elastyczności — jeżeli ulegnie zerwaniu to pożądanym jest aby szybko „się zregenerowała” ¹⁵. Badania wskazują również, iż im grubsza i bardziej lepko-sprężysta jest utworzona warstwa międzyfazowa tym proces

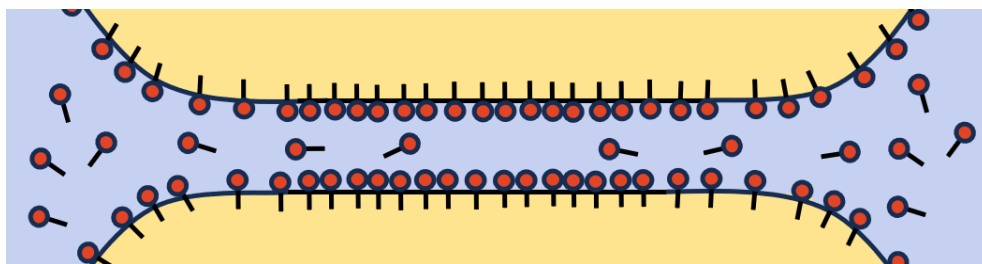
koalescencji może zostać silniej zahamowany. Spośród najczęściej używanych stabilizatorów w syntezie emulsji to cząsteczki stałe oraz hydrokoloidy tworzą najgrubszy i wielowarstwowy film, który jest dużo bardziej odporny na wyciekanie w porównaniu do niskocząsteczkowych surfaktantów czy białek³⁸.

Jak już wcześniej wspomniano, procesy koalescencji mogą nastąpić również długo po homogenizacji, na przykład w wyniku długotrwałego kontaktu dwóch lub więcej kropeł — co ma miejsce w stężonych emulsjach, w bogatej w krople, wydzielonej warstwie po kremowaniu lub w flokułach. Tak jak przedstawiono na Rysunku 3, koalescencja wpływa bezpośrednio również na inne procesy destabilizacji — ze względu na wzrost wielkości kropeł, powoduje, iż szybciej ulegają one kremowaniu lub sedymentacji. Ponadto może prowadzić do zmian w wyglądzie emulsji — jako że większe kropelki zwykle rozpraszają światło mniej skutecznie niż mniejsze, po koalescencji, emulsja może wydawać się mniej mętna. W emulsjach typu olej w wodzie koalescencja ostatecznie prowadzi do całkowitego rozwarstwienia obu faz — czyli wydzieleniu warstwy oleju na wierzchu, co określane jest jako odolejanie^{39,41}.

W powyższym rozdziale wielokrotnie podkreślano ważność stabilności pojedynczych filmów emulsyjnych w kontekście hamowania procesu koalescencji całego układu emulsyjnego. Autorka postanowiła zatem przybliżyć czytającemu obecny stan wiedzy na temat zjawisk oraz praw rządzących wspomnianymi budulcami emulsji, co dokładnie opisano w rozdziale 2.2.1.1.

2.2.1.1 Stabilność ciekłych filmów emulsyjnych

Cienki film ciekły (ang. *thin liquid film* — TLF) to podstawowa jednostka budowy każdego układu zdyspergowanego^{43,44}. Na przykładzie emulsji, film ten powstaje pomiędzy kroplami w momencie homogenizacji układu, kiedy to, pod wpływem zewnętrznej siły, będące w ciągłym ruchu krople są do siebie dociskane tak, że pomiędzy ich zdeformowanymi powierzchniami zatrzymana zostaje cienka warstwa cieczy — dla układu o/w będzie to warstwa fazy zewnętrznej, czyli roztworu surfaktantu stabilizującego układ. Budowa filmu emulsyjnego utworzonego w emulsji o/w została przedstawiona na Rysunku 4.



Rysunek 4. Budowa filmu emulsyjnego wytworzonego pomiędzy dwiema kroplami olejowymi

Cechą charakterystyczną ukazanego na Rysunku 4 filmu, jest fakt, iż zaraz po utworzeniu zaczyna on wyciekać, czyli zmniejszać swą grubość, aż do osiągnięcia pewnej granicznej wartości nazwanej krytyczną grubością (zwykle rzędu 50–100 nm), po której może albo pozostać stabilny, czyli nie zmieniać swej grubości wraz z upływem czasu, albo wycieknąć całkowicie doprowadzając do fuzji dwóch kropeł. W tym drugim przypadku grubość, przy której pęka film została nazwana krytyczną grubością pęknięcia, a czas wyciekania do tej wartości stanowi podstawę opisu stabilności ciekłych filmów emulsyjnych. Zatem, stabilność filmów emulsyjnych przed wyciekaniem i pęknięciem warunkuje które zjawisko jest bardziej prawdopodobne: proces koalescencji czy tworzenie agregatów kropeł o dłuższym czasie istnienia. Natomiast mając na uwadze fakt, iż pojedyncze filmy emulsyjne są podstawowym elementem struktury emulsji, ich stabilność będzie regulowała właściwości całego układu emulsyjnego ³⁴. Badania nad filmami emulsyjnymi mają zatem niepodważalne i kardynalne znaczenie w zrozumieniu praw rządzących stabilnością emulsji. Należy jednak podkreślić, iż pionierskie badania w tej tematyce, przede wszystkim takie, które uwzględniają efekty dynamiczne związane z ruchem kropeł i ich zderzeniami, zostały przeprowadzone nad tożsamymi układami na granicy gaz/ciecz (filmy pianowe), w przypadku których metodologia i układ badawczy były dużo prostsze do osiągnięcia aniżeli w przypadku filmów emulsyjnych.

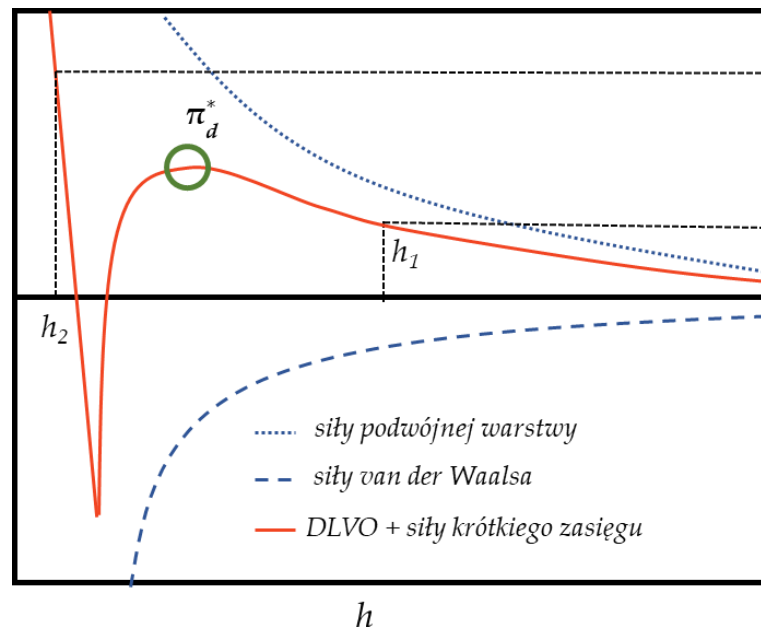
2.2.1.2 Siły stabilizujące ciekłe filmy

Właściwości filmów emulsyjnych rozpatrywane są na podstawie teorii DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), w której potencjał interakcji między dwiema zbliżającymi się kroplami wyrażony jest jako kombinacja sił przyciągania van der Waalsa oraz odpychania elektrostatycznego. Badania eksperymentalne ciekłych filmów opierają się zwykle na pomiarze tzw. ciśnienia „rozdzielającego” — ang. *disjoining pressure*, Π_d , które jest sumą wszystkich sił działających w obrębie filmu — sił zgodnych z teorią DLVO (Π_{vW} ; Π_E) oraz innych, krótkozasięgowych, zależnych od właściwości zaadsorbowanego surfaktantu — sił sterycznych, hydrofobowych czy związanych z hydratacją ($\Pi_{non-DLVO}$) ⁴⁵:

$$\Pi_d = \Pi_{vW} + \Pi_E + \Pi_{non-DLVO} \quad (1)$$

Wprowadzenie parametru *disjoining pressure* przypisuje się Borysowi Derjaguin, który badając filmy zwilżające pomiędzy pęcherzykiem a ciałem stałym zauważył, iż w zależności od prędkości tworzenia, film może przybierać różny kształt ⁴⁶. Jeśli prędkość zbliżania pęcherzyka była odpowiednio mała powstający film był płaski i nie zmieniał swej grubości, w odwrotnym przypadku, przy dużej szybkości zbliżania film był zdeformowany — posiadał

w swej strukturze tzw. *dimple*, czyli wyższą grubość w środku filmu aniżeli na jego krawędzi. Derjaguin wydedukował, iż aby film mógł osiągnąć tzw. grubość równowagową musi istnieć jakaś dodatkowa siła wewnątrz filmu, która zneutralizuje działanie sił zewnętrznych tj. ciśnienia kapilarnego i sił grawitacji i utrzyma rozdzielone powierzchnie międzyfazowe filmu, dzięki czemu będzie on stabilny⁴⁷. Siła ta została nazwana właśnie *disjoining pressure*, której wielkość jest funkcją grubości filmu (h) i zgodnie z równaniem 1 może przyjmować wartości dodatnie, gdy oddziaływania odpychające zapewniają stabilność filmu lub ujemne, gdy film jest niestabilny i samorzutnie pęka⁴⁸. Na Rysunku 5, poprzez korelację z rodzajem sił działających w filmie na danej odległości, przedstawiono schematyczną zmianę ciśnienia rozdzielającego w funkcji grubości cienkiego filmu⁴⁹.



Rysunek 5. Ciśnienie rozdzielające (Π_d) w funkcji grubości filmu (h). Jeśli ciśnienie w cienkim filmie jest mniejsze niż lokalne maksimum Π_d^* to dominują siły DLVO, a grubość równowagowa h jest rzędu setek nm (h_1); jeżeli jednak ciśnienie jest większe niż π_d^* to h jest znacznie mniejsze (rzędu kilku nm, h_2) i wówczas dominują siły krótkiego zasięgu a obie powierzchnie międzyfazowe tworzą dwuwarstwę

Początkowo, przy znacznych grubościach filmu (kilkadziesiąt nm), interakcja pomiędzy granicami międzyfazowymi regulowana jest poprzez odpychanie elektrostatyczne (potencjał ekranowany-Coulomba lub Yukawy) i przyciąganie van der Waalsa (DLVO). Wraz z wyciekaniem, czyli zmniejszaniem grubości filmu (<10 nm), znaczenia zaczynają nabierać siły o krótkim zasięgu działania (non-DLVO). Jeżeli do filmu zostanie przyłożone niskie ciśnienie Δp (poprzez grawitację, ciśnienie hydrostatyczne, ciśnienie Laplace'a) jego grubość zmniejsza się wówczas do około 10 nm i jest on, poprzez oryginalną angielską nazwę, określany jako *common black film* (CBF). Przyjmuje się, iż CBF składa się z dwóch

monowarstw związku powierzchniowo czynnego wraz z warstwą wodą pomiędzy nimi ($h = h_1$ na Rys. 5). Jeżeli natomiast przyłożone ciśnienie jest wyższe niż maksimum zasięgu sił DLVO, film osiąga wówczas dużo niższą równowagową grubość (około 5 nm) i nazywany jest jako *Newton black film* (NBF). Nie bez przyczyny zawiera on w swojej nazwie nazwisko wybitnego angielskiego fizyka Issaca Newtona, który to oświetlając wyciekające filmy pianowe jako pierwszy oszacował grubość filmu na podstawie odbitych kolorów interferencyjnych ⁴⁶. Poprzez eksperymenty wykazał on, iż grubości różnych ośrodków, dla których widać dany odcień, są odwrotnie proporcjonalne do ich współczynników załamania światła. Newton zauważył, że w ostatecznym stadium wyciekania, filmy słabo odbijają światło oraz tracą kolory stając się czarne stąd właśnie nazwa „czarnych filmów” nadana bardzo cienkim warstwom ⁴⁵. Czarny film, stabilizowany głównie poprzez siły steryczne, zawiera niewielką ilość wody i jest w zasadzie dwuwarstwą środków powierzchniowo czynnych, które są dużo mocniej upakowane na powierzchni oraz wykazują niższą przepuszczalność oleju w porównaniu do CBF ^{34,45,48,50}.

Parametrem określającym stabilność filmów emulsyjnych jest ich czas życia (ang. *lifetime*), który zawiera w sobie czas wyciekania filmu do grubości tożsamej dla czarnych filmów oraz zakres czasu, w którym film jest stabilny po osiągnięciu wyżej wspomnianej grubości (NBF). Wyciekanie ciekłych filmów emulsyjnych jest niezwykle gwałtownym procesem — czarne, równowagowe filmy można zaobserwować już po kilkudziesięciu sekundach od kolizji. Filmy emulsyjne są zatem stabilne tylko wtedy, gdy czas życia czarnych filmów jest znacznie dłuższy aniżeli czas samego wyciekania. Należy jednak podkreślić, iż powstawanie *common black films*, następnie ich przejście do *Newton black films* i możliwa koalescencja kropeł są napędzane przez złożone fizyko-chemiczne zjawiska dynamiki płynów, jak również przez stochastyczne fluktuacje. Przyjmuje się jednak, iż fundamentalną rolę w stabilizacji powierzchni międzyfazowych przed koalescencją odgrywa odpychanie elektrostatyczne lub steryczne pomiędzy warstwami adsorpcyjnymi, które zapewnia zastosowanie odpowiednich stabilizatorów ^{45,51,52}. Gdy w układzie obecny jest jonowy środek powierzchniowo czynny, ciśnienie rozdzielające Π_d ciekłych filmów składa się nie tylko z przyciągających sił van der Waalsa, ale także od odpychających sił elektrostatycznych.

W związku z faktem, iż proces koalescencji badany jest już od kilkudziesięciu lat, w literaturze napotkać można wiele różnych podejść i modeli wyjaśniających to zjawisko. Modele opracowane niezależnie przez Sheludko, Vrij'a ⁵³ oraz Vakarelskiego ⁵⁴ zakładają, iż koalescencja jest możliwa tylko wtedy kiedy pomiędzy powierzchniami filmu występują siły przyciągania ⁴⁸. Z kolei, sam mechanizm koalescencji został zaproponowany przez de Vriesa,

który to przewiduje, iż pęknięcie filmu może nastąpić poprzez proces nukleacji „dziury” powstałej w filmie (ang. *hole nucleation*)⁴⁵. Dla filmów stabilizowanych jonowymi środkami powierzchniowo czynnymi mechanizm ten zakłada, że proces koalescencji przebiega w dwóch etapach. Najpierw, fluktuacje stężenia powierzchniowego doprowadzają do zredukowania bariery odpychania elektrostatycznego i w konsekwencji do zmniejszenia grubości filmu z CBF do NBF co finalnie doprowadza do nukleacji zarodków (*hole*), która jest łatwiejsza w tych ultracienkich warstwach. W przypadku niejonowych środków powierzchniowo czynnych, gdzie nie istnieje bariera elektrostatyczna, pęknięcie filmu może następować bezpośrednio poprzez nukleację. Podczas opracowania modeli zaobserwowano również zależność, iż dla filmów o wyższej średnicy, lokalne zmiany stężenia powierzchniowego, a co za tym idzie przejście między CBF i NBF jak i nukleacja otworów w NBF, są dużo szybsze i łatwiejsze aniżeli w przypadku mniejszych filmów. Fakt ten może być wytłumaczeniem dlaczego zjawisko koalescencji jest bardziej prawdopodobne w przypadku dużych kropeł^{45,54-56}.

Powyższe dywagacje wskazują na kluczowy wpływ zaadsorbowanych emulgatorów na rozkład działających sił w filmie, od których zależy ogólna stabilność filmu. Zarówno równowagowe jak i dynamiczne właściwości adsorpcyjne emulgatorów tj. izoterma adsorpcji, dynamiczne napięcie międzyfazowe i reologia dylatacyjna mają ogromny wpływ na wyciekanie i pękanie filmów. W praktyce badania nad stabilnością filmów emulsyjnych opierają się więc na wykreśleniu izotermy *disjoining pressure* w zależności od stężenia stabilizatora (głównie surfaktanty jonowe, niejonowe i białka) i korelacji uzyskanych wyników z rzeczywistymi układami emulsyjnymi.

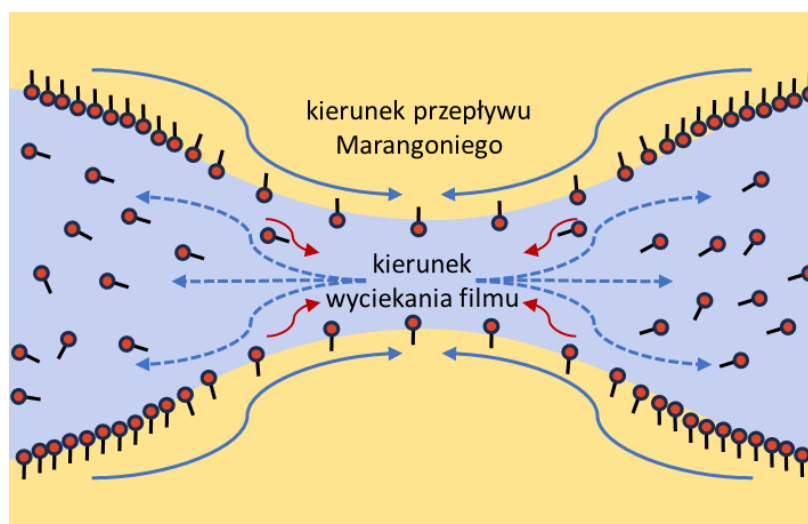
Oprócz szeroko pojętej elektrostatyki, istotną rolę w stabilności cienkich filmów odgrywają również reologiczne właściwości międzyfazowe zaadsorbowanych warstw, a w tym w szczególności lepko-sprężystość dylatacyjna wyrażona poprzez poniższe równanie:

$$E = \frac{\delta\gamma}{\delta \ln A_0} \quad (2)$$

gdzie parametr E to kluczowa wielkość opisująca efekt adsorpcji środka powierzchniowo czynnego na mechaniczne właściwości dynamiczne powierzchni międzyfazowych. Najpowszechniejszymi technikami stosowanymi do dylatacyjnych pomiarów reologicznych są aparaty oparte na oscylacji kropli oraz tensjometri mierzące ciśnienie kapilarne. Częstotliwość przy której następuje odpowiedź układu jest niejako kluczem do powiązania danych reologicznych ze stabilnością filmów emulsyjnych³⁴.

Efektom odporności warstw międzyfazowych na perturbacje dylatacyjne, jest wzrost sztywności hydrodynamicznej powierzchni międzyfazowych co zmniejsza szybkość drenażu

filmu. Innym ważnym efektem jest odpowiedź filmu, który osiągnął stan stabilny, na perturbacje mechaniczne mogące spowodować jego zerwanie. Dzieje się tak na przykład w przypadku filmów wytworzonych pomiędzy sflokulowanymi kroplami. Jak pokazano schematycznie na Rysunku 6 niewielkie mechaniczne zaburzenie zaadsorbowanej warstwy może wywołać miejscową zmianę pokrycia adsorpcyjnego związaną, poprzez elastyczność Gibbsa, z powierzchniowym gradientem napięcia międzyfazowego. W związku z tym, iż układ dąży do przywrócenia jednorodności napięcia międzyfazowego, w filmie następuje konkurencyjny przepływ powierzchniowy a całe zjawisko nazwane efektem Marangoniego przeciwdziała dalszemu wyciekaniu i koalescencji kropeł. Zjawisko Marangoniego ma również fundamentalne znaczenie w stabilności ciekłego filmu, który powstaje pomiędzy dwiema zbliżającymi się do siebie kroplami. Podczas kontaktu dwóch kropeł ich powierzchnia ulega deformacji oraz następuje proces „wymiatania” cząsteczek surfaktantu ze środka filmu do jego brzegów co powoduje lokalne zmiany napięcia międzyfazowego. Powstałe gradienty indukują powstanie sił Marangoniego, które przeciwdziałają dalszemu wyciekaniu filmu.



Rysunek 6. Mechanizm przepływu Marangoniego na granicy faz ciec-ciecz. Czerwonymi strzałkami zaznaczono indukowany efektem Marangoniego przepływ cieczy, który przeciwdziała wyciekaniu filmu

Prace korelacyjne pomiędzy pomiarami lepko-sprężystości zaadsorbowanych warstw w funkcji częstotliwości a stabilnością filmów emulsyjnych i emulsji wskazują, iż stabilność ta nie może być rozpatrywana tylko w oparciu o odpychające siły elektryczne, ale należy również wziąć pod uwagę właściwości reologii dylatacyjnej w szerokim zakresie częstotliwości. Jednakże, co należy podkreślić, bezpośrednia badania reologii dylatacyjnej i koalescencji kropeł, przy porównywalnych skalach długości, są nieliczne i jak do tej pory badacze nie byli w stanie ustalić korelacji pomiędzy tymi zjawiskami, szczególnie w granicach wysokiej

częstotliwości. Podsumowując dotychczas przeprowadzone badania w tej tematyce, można wysunąć ogólny wniosek, iż zwiększanie modułu reologicznego skutkuje w zmniejszeniu szybkości koalescencji³⁴.

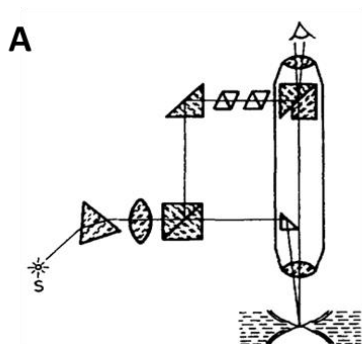
2.2.1.3 Pomiar stabilności ciekłych filmów emulsyjnych

Lektura powyższego rozdziału 2.2.1.2 wskazuje na mnogość czynników wpływających na stabilność ciekłych filmów emulsyjnych, które należy poznać, aby lepiej kontrolować stabilność już samej emulsji. Zmotywowani rozległym spektrum zastosowań układów dyspersyjnych naukowcy, rozwinęli szeroką gamę metod eksperymentalnych do badania ich stabilności, które ogólnie można sklasyfikować jako i) pomiary w całej objętości emulsji oraz techniki oparte o badania ii) pojedynczego filmu lub iii) pojedynczych kropeł⁵⁵.

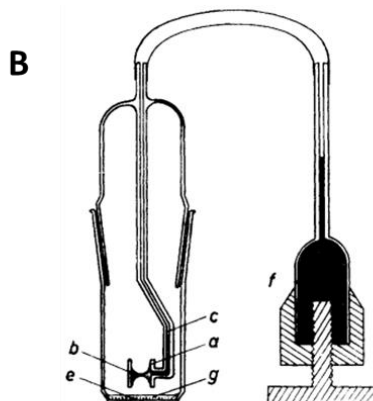
Pierwsze z nich, pomiary już na „gotowym” układzie, w opisie stabilności zawierają całą złożoność emulsji tj. wpływ interakcji wielu kropeł, efekty adwekcji czy obecność granic *Plateau*. Dzięki technikom tego typu można również ocenić rolę przyłożonej siły czy ogólnie warunków homogenizacji na finalny rozmiar kropeł, który jest niejako rezultatem procesów koalescencji pomiędzy kroplami. Do najczęściej stosowanych technik tego rodzaju zaliczamy standard ASTM D1401 (zdolność oleju i wody do rozdziału), testy wytrząsania, homogenizację wysokociśnieniową, emulgacje membranową czy obserwację mikroskopową on-line kropeł proces homogenizacji⁴⁹. Zazwyczaj, powyższe metody opierają się na analizie rozkładu wielkości kropeł w celu ilościowego określenia zdarzeń koalescencji. Pomimo swojej użyteczności, przede wszystkim w kontekście badań przemysłowych, pomiary te nie są odpowiednie do systematycznego badania mechanizmów rządzących stabilnością filmów emulsyjnych głównie ze względu na złożony charakter ścinania emulsji. Mając na uwadze wiele parametrów oddziałujących na pojedyncze krople w emulsji, ciężko byłoby rozgraniczyć wpływ każdego z nich na np. proces wyciekania filmu emulsyjnego — którego pomiar szybkości nie jest możliwy za pomocą omawianych technik. Co więcej, wkład koalescencji w ogólną stabilność emulsji jest często nie do odróżnienia od innych procesów destabilizacji, takich jak dojrzewanie Ostwalda⁵⁷. Biorąc pod uwagę te ograniczenia naukowcy rozwinęli inne techniki, w których zbliżanie kropeł aż do utworzenia ciekłego filmu następuje w sposób izolowany i kontrolowany. Powstające filmy są analogią tych, które powstają w realnych układach dyspersyjnych a omawiane techniki, nazwane od istoty pomiaru technikami pojedynczego filmu, dają niezwykle cenną możliwość kontroli pojedynczych parametrów wpływających na stabilność filmu.

Pierwsze eksperymenty w tej tematyce przeprowadził Borys Derjaguin, który zaprojektował kilka konfiguracji zestawów eksperymentalnych umożliwiających manipulowanie pęcherzykami gazu w kontrolowany sposób ^{46,47,58,59}. Schemat budowy celki Derjaguina, pochodzący z oryginalnej pracy tego autora ⁶⁰, został przedstawiony na Rysunku 7A. Dzięki opracowaniu tej nowatorskiej aparatury, jako pierwszy, zmierzył on ciśnienie rozdzielające w filmie — *disjoining pressure* — powstające pomiędzy dwoma zbliżającymi się pęcherzykami. Następnie, w latach 50, bułgarski naukowiec Alexei Scheludko, opierając się na podstawach techniki Derjaguina, opracował specjalną celkę pomiarową do badania stabilności ciekłych filmów, oryginalnie pianowych (Rys. 7B) ⁶¹. Celka ta składała się z kapilary podłączonej do zbiornika regulującego ciśnienia, na której końcu, poprzez zasysanie cieczy z dwuwklęsłej kropli, powstawał ciekły film. W ten sposób można było zmieniać i mierzyć ciśnienie kapilarne, które zasysa film do zakrzywionej granicy *Plateau* natomiast pomiar grubości filmu opierał się, tak jak i w eksperymentach Derjaguina, na pomiarze intensywności światła odbitego ⁶². Jednakże wadą opisywanej techniki okazała się niemożność stosowania wyższych ciśnień kapilarnych aniżeli 100 Pa (dla przykładu ciśnienie pomiędzy kroplami we emulsji to około kilka tysięcy Paskali) ⁴⁷. Mając na uwadze fakt, iż najważniejszym celem tych pomiarów jest dokładne odwzorowanie rzeczywistych warunków panujących w układach emulsyjnych i pianowych, co oznacza utrzymanie ciśnienia kapilarnego i promienia kropeł/pęcherzyków zbliżonych do rzeczywistych, zaczęto poszukiwać rozwiązań umożliwiających osiągnięcie tych wytycznych. W 1964 r, zamiast szklanej kapilary, Mysels zastosował, zwilżany przez wodę, porowaty szklany pierścień umieszczony w uchwycie wykonanym z plexiglasu. W ten sposób uzyskać można było zarówno wyższe ciśnienia rozłączające jak i dużo bardziej równomierne wyciekanie filmu ⁴⁶. Na Rysunku 7C zamieszczono oryginalny schemat budowy celki Mysels'a pochodzący z pracy tego autora opublikowanej w 1966 roku ⁶³. Wkrótce po opracowaniu celki Myselsego, zainspirowani Scheludko wraz z Exerową przedstawili swoją wersję aparatury, którą dziś, z wolnego tłumaczenia angielskiej definicji *thin film pressure balance* (TFPB), nazywa się techniką balansu ciśnienia w cienkim filmie ⁴⁵. Jest ona połączeniem wcześniej opracowanych technik — ciekły film tworzony jest w środku dwuwklęsłej kropli umieszczonej w porowatym naczynku pomiarowym (Rys. 7D ⁶⁴). Metodologia ta pozwoliła na pracę w wysokich zakresach ciśnień rozdzielających rzędu 10^5 Pa. Scheludko i Exerowa, tak jak i Derjaguin, do wyznaczenia głównych parametrów filmu tj. grubości równowagowej oraz kinetyki wyciekania również zastosowali technikę interferometryczną. Dzięki tej metodologii możliwy był również pomiar i opis, przedstawionych w rozdziale 2.2.1.2, sił powierzchniowych działających

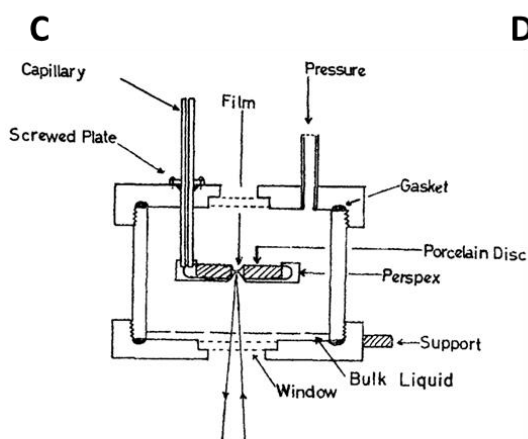
w filmie. Celka Scheludko-Exerowa była później rozwijana i modyfikowana o inne rozwiązania natury technicznej, ale idea pomiaru nadal pozostała niezmienna^{47,58,65-68}.



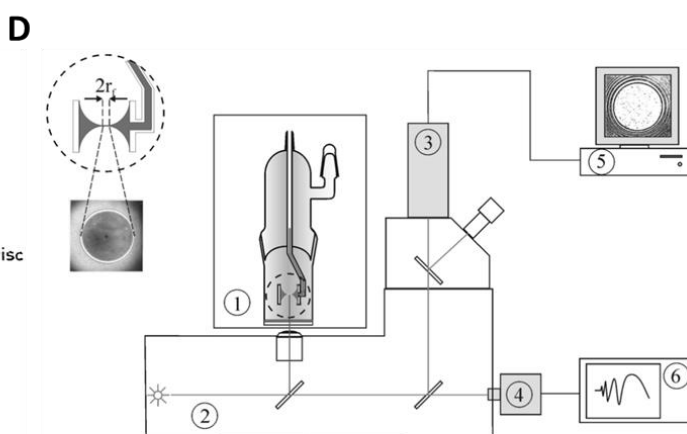
źródło: Derjaguin, B. V.; Prog. Surf. Sci. 1993 [60]



źródło: Scheludko, A.; Discuss. Faraday Soc. 1965 [61]



źródło: Mysels, K.; Discuss. Faraday Soc. 1966 [63]



źródło: Mileva, E.; Adv. Colloid Interface Sci. 2003 [64]

Rysunek 7. Schematy budowy celk stosowanych do pomiarów stabilności ciekłych filmów opracowanych przez: Derjaguina (A), Scheludko (B), Myselsa (C), Scheludko-Exerowa (D)

Należy zaznaczyć, iż technika TFPB była i nadal jest najpopularniejszą aparaturą do badania ciekłych filmów, dzięki której poznano teoretyczne podstawy praw rządzących ich stabilnością a przede wszystkim określono rolę *disjoining pressure* zjawisku wyciekania. Jednakże pomimo powyższych zalet, eksperymenty bazujące na pojedynczym filmie mają pewne ograniczenia, w tym przede wszystkim trudność w wygodnym kontrolowaniu rozmiaru filmu i prędkości zbliżania oddziałujących granic międzyfazowych. Niemożliwym jest również pomiar interakcji powierzchni o różnych promieniach krzywizny, które najczęściej występują w rzeczywistych układach zdyspergowanych.

Ze względu na temat przedłożonej dysertacji należy również wspomnieć o niskim potencjale celki Scheludko-Exerowa do zaimplementowania jej w kierunku badań stabilności filmów emulsyjnych⁶⁷. O ile w literaturze znaleźć można szeroki zakres eksperymentów

przeprowadzanych za pomocą tej techniki na filmach pianowych (do czego oryginalnie została stworzona), o tyle mała jest liczba tożsamyh badań na filmach emulsyjnych. Związane jest to przede wszystkim z wysokimi wymogami omawianego układu co do aparatury pomiarowej — dwie niemieszające się ciecze o określonej lepkości i mniejszej różnicy gęstości aniżeli woda/powietrza będą wymagały dużo bardziej skomplikowanej aparatury aniżeli ta dla filmów pianowych. Badania nad stabilnością filmów emulsyjnych (dla emulsji o/w) z zastosowaniem zmodyfikowanej celki Scheludko-Exerowa przeprowadzane były m.in. w grupie Czarneckiego⁶⁹⁻⁷² w pomiarach stabilności emulsji naftowych oraz przez Gocheva^{50,73}, który to badał wpływ zastosowania polimerów, a dokładniej różnego typu kopolimerów trójblokowych, na stabilność filmów emulsyjnych. Nadal jednak, brakuje w literaturze systematycznych badań nad filmami emulsyjnymi, które dałyby odpowiedź na temat wielkości sił w nich działających czy kinetyki wyciekania, gdyż niewątpliwie mechanizmy rządząca ich stabilnością różnią znacznie od dotychczas dobrze poznanych filmów pianowych.

Ostatnią, trzecią kategorią metod stosowanych do oceny stabilności ciekłych filmów emulsyjnych są pomiary z wykorzystaniem pojedynczej kropli, które pod względem naśladowania „prawdziwych” emulsji umiejscowić można pomiędzy pomiarami w masie emulsji, a testami pojedynczych filmów⁴⁹. Eksperymenty z pojedynczą kroplą mają cztery znaczące zalety w porównaniu z pomiarami na pojedynczym filmie: i) przede wszystkim pozwalają na stosowanie całej kropli, dzięki czemu niezależnie badać można wpływ wielkości fazy rozproszonej i prędkości narastania, ii) umożliwiają badanie interakcji powierzchni międzyfazowych o różnych promieniach krzywizny, co pozwoliło na głębsze zrozumienie koalescencji w stosunku do dotychczas przeprowadzanych badań na płaskich powierzchniach, iii) podczas narastania kropli, możliwym jest przeprowadzanie pomiarów reologii międzyfazowej *in situ* co czyni te techniki bardziej holistycznym narzędziem do rozwijania mechanistycznego zrozumienia stabilności cienkiego filmu. I w końcu, w związku z faktem, iż techniki te, najczęściej, wykorzystują generowanie kropeł o określonej wielkości, które unoszą się w fazie ciągłej z określoną prędkością, możliwym stała się imitacja dynamicznych warunków tworzenia ciekłych filmów, które w rzeczywistości istnieją podczas tworzenia emulsji. Stwarza to, nieosiągalną do tej pory możliwość poznania czynników, które wpływają na stabilność filmów emulsyjnych podczas homogenizacji, dzięki czemu kontrola stabilności gotowych układów emulsyjnych może być dokonywana już na poziomie pojedynczych kropeł. W następnym rozdziale autorka postara się zatem przybliżyć wszelkie aspekty związane z pomiarami na pojedynczych kroplach tj. metody ich generacji oraz ruch kropeł w ciągłym

ośrodka zewnętrznym jak i wreszcie opisać obecne techniki stosowane w tej kategorii pomiarów stabilności ciekłych filmów emulsyjnych.

3. Badania nad pojedynczymi kroplami

Pojedyncze krople olejowe (poruszające się w zewnętrznym ośrodku płynnym) stanowią niezwykle cenny obiekt badawczy w wielu dziedzinach nauki tj.: syntezie materiałów w skali mikro- i nano-, analizie pojedynczych komórek czy badaniach przesiewowych leków. Taka pojedyncza, wygenerowana kropelka służy wówczas jako mikroreaktor, w którym można przeprowadzać szereg innowacyjnych reakcji jak i optymalizować te, tradycyjnie zachodzące w dużej objętości w reaktorach czy w szkle laboratoryjnym. Podstawową zaletą tychże mikroreaktorów jest nie tylko redukcja użytych odczynników, ale także możliwość precyzyjnej kontroli parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji zachodzącej w jego wnętrzu, co skutkuje uzyskiwaniem wyższych wydajności tak przeprowadzanych procesów w porównaniu do ich konwencjonalnych odpowiedników⁷⁴. W znakomitej części badań nad pojedynczymi kroplami olejowymi są one również stosowane jako templat do enkapsulacji substancji aktywnych, leków, DNA czy enzymów⁷⁵⁻⁷⁷. Takie podejście umożliwia projektowanie sfer o kontrolowanym składzie, a zmniejszenie rozmiaru badanych kropeł zwiększa stosunek powierzchni do objętości, co z kolei ułatwia dyfuzję i wymianę małych cząsteczek oraz zwiększa czułość badań np. w badaniach farmakokinetycznych. Jednak z uwagi na tematykę przedłożonej rozprawy doktorskiej, autorka zdecydowała się skoncentrować szczególnie na zastosowaniu pojedynczych kropeł w badaniach zjawisk zachodzących na powierzchniach międzyfazowych, takich jak adsorpcja związków powierzchniowo czynnych czy zjawisko koalescencji. Szczegółowe rozważania na ten temat zostały zamieszczone w poniższym rozdziale.

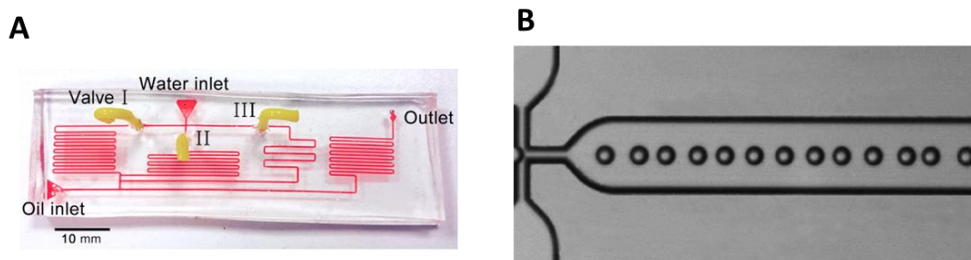
3.1 Sposoby generowania pojedynczych kropeł

3.1.1 Urządzenia Mikroprzepływowe

Obecnie, generowanie pojedynczych kropeł o określonym i powtarzalnym rozmiarze odbywa się przede wszystkim poprzez zastosowanie układów mikroprzepływowych (ang. *microfluidic devices*)^{78,79}. W ostatnich trzech dziesięcioleciach, laboratoria zamknięte w chipie („*lab on chip*”) przeżywają prawdziwy rozkwit a naukowcy odkrywają coraz to nowsze zastosowanie mikro-technik zarówno w chemii analitycznej jak i eksperymentalnej. Czym zatem są te mikrouządzenia i dlaczego w szczególności w odniesieniu do badań nad pojedynczą kroplą zaczęły one odgrywać istotną rolę?

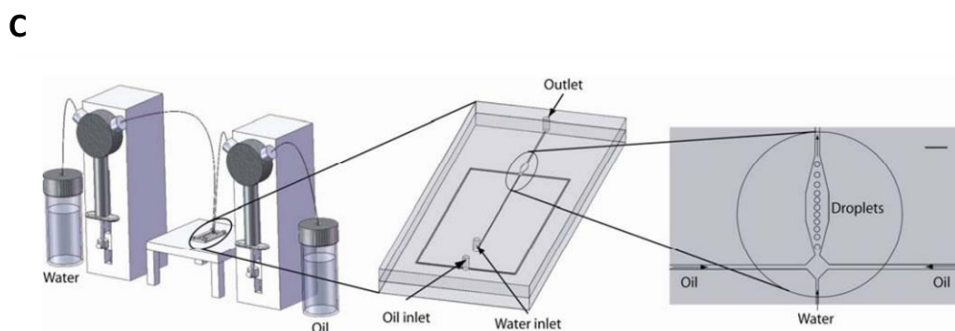
Terminem mikroprzepływy określa się techniki pomiarów bazujące na przepływach płynów w kanałach mniejszych od 1 mm. Mała średnica wewnętrznych kanałów warunkuje właściwości przepływającego przez nie płynu: przepływ ma charakter laminarny a siły powierzchniowe przeważające nad grawitacyjnymi odgrywają w układzie najważniejszą rolę.

Urządzenia mikroprzepływowe mają zazwyczaj kształt płaskiej płytki niewielkich rozmiarów (wielkości wizytówki) w której wnętrzu wyżłobiona jest sieć mikrokanalików^{75,79}. Geometria ułożenia tych kanałów ma kluczowe znaczenie dla przeprowadzanych eksperymentów gdyż warunkuje zachowanie badanych płynów. Na Rysunku 8 przedstawiono zdjęcie pojedynczego urządzenia mikroprzepływowego (Rys. 8A) jak i schemat całego zestawu eksperymentalnego (Rys. 8C) służącego do generacji pojedynczych kropelek, których przykład umieszczono na Rysunku 8B. Wszystkie powyższe fotografie przedrukowano z prac⁸⁰⁻⁸² za zgodą wydawnictwa Elsevier.



źródło: Kalantarifard, A.; Chem. Eng. Sci. 2021 [80]

źródło: Wang, T.; Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2020 [81]



źródło: Wacker, J.; Procedia Chem. 2009 [82]

Rysunek 8. Budowa mikrourządzenia: fotografia urządzenia T-junction (A), fotografie generowanych kropelek toluenu w reżymie flow-focusing (B), schemat całego układu eksperymentalnego do generowania kropelek wody w oleju działającego również w trybie flow-focusing (C)

Ze względu na sposób produkcji oraz rodzaj materiału, z którego są wytworzone, mikrouządzenia można podzielić na trzy główne grupy:

- i) mikrouządzenia wykonane techniką miękkiej litografii z elastomerowych polimerów np. PDMS;

- ii) szklane, w których mikrokanały są wydrążane w szkłe kwarcowym lub szklistym polimerze (np. PMMA) poprzez wytrawianie lub mechaniczną mikroobróbkę;
- iii) urządzenia mikrokanałowe z krzemu monokrystalicznego wytwarzane poprzez fotolitografię i wytrawianie na mokro lub głębokie wytrawianie jonami reaktywnymi (DRIE). Aby wzmocnić hydrofilowość takiej płytki często jest ona dodatkowo traktowana utleniającą plazmą, która indukuje powstanie warstwy ditlenku krzemu na powierzchni.

Każdy z przedstawionych powyżej materiałów posiada swoiste zalety w kontekście produkcji mikrouządzeń i jego zastosowanie może być nawet dedykowane do przeprowadzania konkretnych badań w mikrokanałach.

Najczęściej, generacja kropeł w układach mikroprzepływowych zachodzi na drodze pasywnej, czyli takiej, gdzie oderwanie kropeł do fazy rozpraszającej warunkowane jest przez odpowiednią geometrię kanału. Złącza kanału mogą być połączone w kształty litery T lub Y (ang. *T, Y-junction*), w kształt umożliwiający przepływ dwóch faz w jednym kierunku (ang. *co-flow*) lub koncentrujący przepływ fazy rozproszonej (ang. *flow focusing*). Dla wszystkich wyżej wymienionych geometrii, oderwanie kropli od głównego strumienia płynu zależy przede wszystkim od wartości siły ścinającej (liczby kapilarnej) i istotnym jest w nich ruch zarówno fazy rozproszonej jak i ciągłej. Istnieją również takie techniki generacji kropeł, które nie wymagają przepływów obu faz i są to urządzenia do emulsyfikacji stopniowej (ang. *microfluidic step devices*) oraz porowate membrany (ang. *membrane emulsification*). W przypadku pierwszej techniki generacja kropeł odbywa się na zasadzie różnicy ciśnienia spowodowanej zmianą szerokości kanału — faza rozproszona przechodzi z płytkiego kanału do szerokiego zbiornika. W emulsyfikacji membranowej natomiast faza rozproszona przeciskana jest przez wąskie pory, które warunkują kształt i rozmiar powstających kropeł.

W literaturze przedmiotu istnieje wiele dywagacji na temat zalet i wad mikrouządzeń w kontekście generowania pojedynczych kropeł. Autorka dysertacji chciałaby zwrócić jednak uwagę, że ograniczenia, które istnieją dla danej geometrii przepływu są rozwiązywane poprzez opracowanie nowej architektury mikrokanałów (np. innego ich ułożenia względem siebie), dlatego omówienie plusów i minusów mikrouządzeń będzie miało charakter ogólnikowy, gdyż nie sposób opisać je konkretnie dla każdej z opracowanych geometrii.

Niezaprzeczalną zaletą urządzeń mikroprzepływowych jest ich wysoka powtarzalność w rozmiarze produkowanych kropeł — zazwyczaj, współczynnik zmienności średnic osiąga wartość niższą od 3% dzięki czemu produkowane takim sposobem emulsje charakteryzują się wysoką monodispersyjnością⁸³. Z racji faktu, iż parametry układu tj. lepkość, prędkość

przepływu czy czystość układu mogą być w pełni kontrolowane, do opisu zachowania kropli w mikrouządzeniach zastosowanie znalazły obliczenia numeryczne (CFD). Łącząc modele teoretyczne z danymi eksperymentalnymi uzyskano wiele fascynujących wyników na temat ruchu kropli w zewnętrznym ośrodku ciągłym jak i ruchów płynów wewnątrz takiej pojedynczej sfery. Jak wspomniano wcześniej, wiele właściwości obu faz (zewnętrznej i zdyspergowanej) może być łatwo zmienianych podczas trwania eksperymentu, dlatego też badania te mogą dostarczyć ogromnej ilości informacji na temat wpływu tychże parametrów na dynamikę ruchu kropli czy procesów zachodzących na granicy faz. W wielu monografiach podnoszona jest również kwestia wysokiej częstotliwości omawianych urządzeń w generowaniu kropeł co wpływa na znaczne skrócenie czasu eksperymentu.

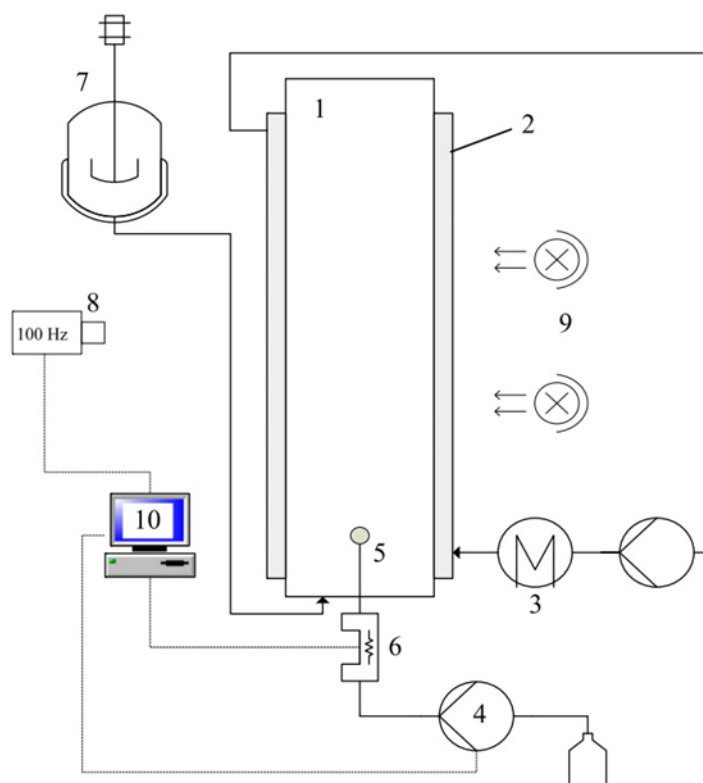
Niemniej jednak, aby opis mikrouządzeń był kompletny i zadowalający dla czytelnika, konieczne jest również krytyczne spojrzenie na ich zastosowanie w procesie generacji pojedynczych kropeł. Z technicznego punktu widzenia płytki (głównie polimerowe) na których wyrzeźbione są mikrokanały mają bardzo krótki czas przydatności — dość szybko zmieniają właściwości swojej powierzchni. Mowa tu przede wszystkim o zmianach w zwilżalności czy porowatości, które mają istotny wpływ na zachowanie obu faz w kanałach. Szczególnie faza ciągła może penetrować powstałe nanopory, a zmiany w hydrofobowości kanałów bezpośrednio wpływają na kąt zwilżania ścianek kanału. Dodatkowo, ze względu na fakt, iż mikrokanały są bardzo wąskie — ich wewnętrzna średnica mieści się w zakresie od 1 μm do 1000 μm ⁸⁴ częstym zjawiskiem jest ich zapychanie się przez fazę zdyspergowaną. W konsekwencji, ruch obu faz jest zaburzony co prowadzi do zmniejszenia powtarzalności wyników a w konsekwencji do częstej wymiany mikrouządzeń. Finalnie zwiększa to całkowite koszty przeprowadzanych badań. Dyskusyjna pozostaje również kwestia przedziału średnic w jakim generowane są krople za pomocą jednego urządzenia. Przeglądając literaturę dostrzec można podział naukowców na dwie grupy, które mają odmienne zdanie w tej kwestii. Jedni uważają, iż średnica generowanych kropeł przez jedno mikrouządzenie jest szeroka i wystarczająca do przeprowadzania kompleksowych badań nad danym zjawiskiem fizykochemicznym natomiast do drugiej grupy należą badacze, którzy bardzo nisko oceniają elastyczność mikrouządzeń w generowaniu kropeł o szerokim zakresie średnic. Dla przykładu w monografiach^{74,81} zakres generowanych kropeł wynosił odpowiednio 7–661 μm oraz 70–140 μm . Warto zwrócić tutaj uwagę na fakt, iż nie jest możliwym, aby w jednym urządzeniu powiększyć ten zakres — dana płytka ma już wyłobione kanały o danej szerokości, które warunkują rozmiar generowanych kropeł. A zatem, aby przeprowadzić badania dla

większych kropeł niż umożliwia to dane urządzenie należy skonstruować kilka ich sztuk tak aby w pełni rozwiązać postawioną hipotezę badawczą. Píše o tym He ⁷⁴, który wskazuje, iż w celu wygenerowania kropeł w zakresie 30–400 μm o częstotliwości generacji 0.5–800 Hz zostało użytych aż 25 mikrouządzeń, a każde z nich testowano 30 razy pod różną prędkością przepływu, co okazało się być bardzo czasochłonne. Dodatkowo, przepływ zarówno fazy ciągłej jak i generacja kropeł na żądanie może być możliwa tylko wtedy, gdy taką aparaturę podłączy się do zewnętrznych modułów aktywnych — elektrycznych, magnetycznych czy termicznych a to znacznie zwiększa cenę takiego układu. Te zewnętrzne źródła przepływu mogą być też czynnikami wpływającymi na polidispersyjność produkowanych kropeł. Ze względu na swoją nieidealność pracy i okresowe pulsacje powodują one niekontrolowalne fluktuacje w zadawanym do układu ciśnieniu co bezpośrednio wpływa na wartość średnicy kolejno generowanych kropeł.

Warto również wspomnieć o wpływie ścianki mikrokanału na poruszającą się w jej wnętrzu kroplę — bliska obecność ściany powoduje, iż ruch kropli nie jest swobodny i oddziałują na nią inne siły niż w przypadku braku takich ograniczeń. Dodatkowo, na wewnętrznej powierzchni ścianki często zachodzi proces adsorpcji stosowanych w układzie związków, tj. surfaktantów co prowadzi do tworzenia monowarstwy, które jest zjawiskiem niepożądanym w badaniach zjawisk zachodzących na granicy faz. Miniaturyzacja omawianej aparatury powoduje również niemożność jej zastosowania w większej skali do zastosowań przemysłowych — tj. tworzenie emulsji (przemysł kosmetyczny) czy celowane dostarczanie leków (farmaceutyczny).

3.1.2 Generacja pojedynczych kropeł na igle

Analiza literatury wskazuje, że najpowszechniejszą (po wyżej omówionych urządzeniach mikroprzepływowych) metodą generowania pojedynczych kropeł jest ich wytwarzanie na końcu stalowej lub szklanej igły za pomocą różnego rodzaju pomp ciśnieniowych. Znakomity wkład w rozwój tej technologii przypisuje się grupie prof. Matthiasa Kraume z Uniwersytetu Technicznego w Berlinie ^{85,86}. Wraz z współpracownikami opracował on zestaw eksperymentalny do monitorowania swobodnego ruchu kropeł w kolumnie wypełnionej wodą lub roztworem. Schemat tej metodologii pochodzący z pracy ⁸⁷ przedstawiono na Rysunku 9.



źródło: Bäumlér, K.; *Chem. Eng. Sci.* 2011 [87]

Rysunek 9. Schemat, opracowanej przez grupę prof. Kraume, metodologii do generacji (i obserwacji) pojedynczej kropli na igle: szklana kolumna (1), „płaszcz” termostatu (2), termostat (3), precyzyjna pompa dozująca (4), igła (5), urządzenie elektromagnetyczne (6), zbiornik z ciągłym mieszaniami fazy organicznej i wodnej (7), kamera szybko-rejestrująca (8), system oświetlenia (9), komputer (10)

Podstawową częścią powyższego zestawu jest pompa Hamiltona podłączona do zbiornika z fazą zdyspergowaną. Odpowiednia kontrola ciśnienia w układzie wyzwała przepływ ciecży w przewodach łączących zbiornik z igłą w wyniku czego na czubku tejże igły pojawia się pojedyncza kropla, którą zrywa impuls wytwarzany przez zawór elektromagnetyczny. Wygenerowana kropla porusza się następnie w przestrzeni termostatowanej kolumny a jej ruch nagrywany jest kamerą ustawioną z boku zestawu. Średnica generowanych kropel mieści się w zakresie 1–7 mm. Z biegiem czasu, zestaw ten podlegał ciągłym modyfikacjom w zależności od zjawiska które interesowało użytkownika^{87–89}. Dla przykładu — aby zbadać efekt Marrangoniego, do górnej części kolumny domontowano specjalny kanał z pompą pobierającą docierające krople, które następnie przenoszone były do analizy chromatograficznej⁹⁰. Dzięki takiemu zabiegowi możliwym było wyznaczenie różnicy w stężeniu substancji rozpuszczonej w kropli po przebyciu przez nią danej odległości kolumny co bezpośrednio korelowano ze zjawiskiem przenoszenia masy.

Ze względu na duży zakres rozmiaru generowanych kropeł, opracowanie powyższej metodologii umożliwiło obserwację wielu zjawisk międzyfazowych, które w np. urządzeniach mikroprzepływowych nie byłyby możliwe do realizacji. Autorzy tej metodyki przeprowadzili więc za jej pomocą szereg nowatorskich badań — opisali etapy ruchu kropli, które później w obecności surfaktantu połączyli z efektem Marrangoniego, wykazali zależność pomiędzy średnicą kropli a jej prędkością, a dla danego rozmiaru kropli przedstawili minimalne stężenie surfaktantu, od którego powierzchnia międzyfazowa kropli zaczyna zachowywać się jak sztywna kula ⁹¹. Metodologia ta jest również niezwykle czuła na nawet niewielkie zmiany pokrycia adsorpcyjnego, dlatego też przedstawia się ją jako potencjalnie najdokładniejsze narzędzie do opisu kinetyki adsorpcji związków powierzchniowo czynnych ⁹². Dzięki utworzeniu multifazowych systemów (poprzez rozpuszczenie surfaktantu nie tylko w fazie zewnętrznej ale i poruszającej się kropli) autorzy opisali zjawisko przenoszenia masy i wykazali dwa skrajne przypadki ruchu kropeł — z wewnętrznymi cyrkulacjami i bez ich obecności ⁹³. Temat ruchu kropeł zostanie rozwinięty w rozdziale 3.2.1, jednakże już teraz wartym podkreślenia jest fakt, iż to dzięki rozwojowi powyższej techniki możliwym było opisanie sztywności granicy międzyfazowej kropla/roztwór co do tej pory rozwijane było tylko za pomocą obliczeń CFD ⁹⁴. I tutaj warto wspomnieć, że grupa prof. Kraumego prawie każde swoje badanie eksperymentalne dopełniała obliczeniami numerycznymi (lub na odwrót) ^{94,95}. Opracowanie powyższej metodologii pozwoliło bowiem na walidację istniejących modeli numerycznych np. poprzez porównanie współczynników oporu obliczonych za pomocą metody CFD z tymi wyznaczonymi eksperymentalnie. Jednakże wielokrotnie w pracach tej grupy można natknąć się na stwierdzenie, iż czynnikiem warunkującym zgodność tych dwóch metod jest czystość zestawu eksperymentalnego ⁸⁸. Wiąże się to z faktem, iż wszelkie obliczenia mechaniki płynów, wykorzystujące podstawowe narzędzia obliczeniowe (tzw. solvery), które nie uwzględniają skomplikowanych równań transportu masy, będą zawsze przeprowadzane dla parametrów fizykochemicznych idealnie czystych reagentów. Stwarza to niejako kłopot w korelacji wyników eksperymentalnych z numerycznymi, gdyż uzyskanie idealnie czystego układu doświadczalnego jest nie lada wyzwaniem, często niezależnym od starań eksperymentatora a od np. producenta zastosowanych odczynników.

Naukowcy pracujący w opisywanej grupie, wykonali również szereg badań zmieniając nie tylko właściwości ośrodka ciągłego, ale też fazy wewnętrznej poprzez stosowanie olei o różnych parametrach fizykochemicznych ^{90,92-99}. Pozwoliło to na opis wpływu wielu parametrów takich jak lepkość czy gęstość na dynamikę ruchu kropli przy niezmiennych właściwościach ośrodka zewnętrznego. Poprzez modyfikację opisywanej metodologii potrafili

oni zainicjować proces koalescencji dwóch kropeł, z których jedna posiadała określoną prędkość. Całe zjawisko zostało określone jako niezwykle problematyczne do systematycznego opisu, ze względu na swoją złożoność i zależność od wielu czynników — prędkości czy rozmiaru kropeł.

3.1.3 Inne sposoby generacji pojedynczych kropeł

Poza wyżej opisaną metodologią rozwijaną w latach 1999–2014 w grupie prof. Kraum`a w literaturze przedmiotu pojawiają się nieliczne, pojedyncze prace skupiające na generacji pojedynczych kropeł olejowych i opisie ich zachowania w zewnętrznym ośrodku ciekłym. Problem stosunkowo niewielkiej ilości dostępnych danych eksperymentalnych w tej tematyce został zauważony przez autorów pracy przeglądowej⁹³. W swoim artykule autorzy podkreślili istnienie rzeczywistej potrzeby przeprowadzenia szerszych badań, które mogłyby usystematyzować wiedzę w tej dziedzinie.

W pozostałych pracach zestaw badawczy jest dość podobny — kropla generowana jest końcu igły, ale różny jest sam mechanizm jej tworzenia. I tak, w zależności od celu badań podejście autorów do tego zagadnienia, można podzielić na dwie zasadnicze grupy: albo stosowano pompy strzykawkowe i ciśnieniowe^{100,101} tłoczące ciecz w kanałach, albo krople generowano poprzez działanie laserem lub innym impulsem (np. piezoelektrycznym) na płyn znajdujący się w zbiorniku¹⁰². W tym drugim przypadku analizowano zazwyczaj wpływ długości, szerokości i amplitudy impulsu na rozmiar powstających kropeł. Analizując prace nad generacją pojedynczych kropeł dostrzec można różnorodność w motywacji i celu takich badań. W pracy¹⁰⁰ formowanie się pojedynczej kropli, a następnie jej unoszenie w kolumnie wypełnionej roztworem lub wodą, miało imitować powolny wyciek oleju np. z tankowca na dużej powierzchni zewnętrznego ośrodka (wody). Z kolei Breisig¹⁰³ zmienił nieco podejście w formowaniu kropeł i generował je za pomocą membrany — rozmiar powstającej kropli był następnie porównywany z obliczeniami CFD, dzięki czemu kompleksowo opisano proces powstawania kropeł w takim ustawieniu. Pod wieloma, nie tylko *stricte* naukowymi aspektami, ale też takimi o podłożu przemysłowym bardzo interesującym zjawiskiem wydaje się być rozdział kropli na mniejsze indywidua. Zaccione i inni⁸⁶ wygenerowaną do zbiornika kroplę rozdzielali za pomocą przymocowanej łopatką a cały proces nagrywano kamerą umieszczoną z boku. Celem tej pracy była weryfikacja i modyfikacja obecnie istniejących modeli na temat prawdopodobieństwa powstania kropeł z kropli macierzystej w zbiorniku mieszającym. Grupa Jang`a¹⁰¹ również badała proces rozpadu kropli, ale dokonywał się on za pomocą działania lasera co miało imitować procesy spalania oleju emulgowanego, które zachodzą

w rzeczywistych silnikach. Coraz częstszym tematem badań jest również formowanie pojedynczych kropeł olejowych ferrofluidów na końcu igły i określenie wpływu zewnętrznego pola magnetycznego — jego częstotliwości, cyklu pracy czy nawet kąta ustawienia cewki magnetycznej na powyższy proces¹⁰⁴. W literaturze istnieje również kilka prac rozważających proces adsorpcji surfaktantów na pojedynczych kroplach. Kojima z współbadaczami generowane krople olejowe wpuszczał do małego kanału wypełnionego roztworem światłoczułego surfaktantu i badał ich ruch pod wpływem naświetlania światłem UV¹⁰⁵. Taki zabieg pozwolił mu na obserwowanie w czasie rzeczywistym wpływu efektu Marrangoniego na ruch kropeł. Podobne podejście zastosował Sumino¹⁰⁶ w prosty sposób badając mechanizm adsorpcji surfaktantów na powierzchni kropli, które tworząc agregaty blokują ruch tychże kropeł.

Podsumowując tę część dysertacji można wysunąć wniosek, iż różnorodność w stosowanych technikach generacji kropeł implikuje w różnorodności badań, ale również w trudności porównywania pomiędzy sobą wyników uzyskanych w analogicznych eksperymentach. Proszę zauważyć, iż w tego typu badaniach każda nawet najmniejsza modyfikacja aparatury badawczej (zmiana średnicy igły czy długości kolumny) całkowicie zmienia parametry przeprowadzania eksperymentu, co w konsekwencji może wpłynąć na uzyskane wyniki. Co więcej, omawiany układ — sam olej lub olej w wodzie czy roztworze surfaktantu — jest niezwykle wrażliwy na wszelkie nawet najmniejsze zmiany warunków zewnętrznych (temperatura i wilgotność otoczenia). A zatem, porównywanie dwóch niezależnych eksperymentów będzie miało sens tylko wtedy, jeśli i) zestaw pomiarowy jest w obu przypadkach analogiczny; ii) warunki przeprowadzanych eksperymentów są takie same. Oczywiście w tym miejscu należy również wspomnieć o wysokim wpływie nawet znikomej ilości „zanieczyszczeń” na właściwości międzyfazowe granicy olej/woda. Słowo zanieczyszczenia celowo zostało zapisane w cudzysłowie, ponieważ w przekładanej dysertacji będzie ono określało cząstki o minimalnych stężeniach rzędu ppm, trudne do wyeliminowania z zestawu badawczego (np. pochodzące z różnych części aparatury lub z obu faz — dyspersyjnej i zdyspergowanej), ale potrafiące zaadsorbować się na powierzchni kropli i wpływać na końcowy wynik. Powoduje to, że eksperymenty na granicy olej/woda jest niezwykle ciężko analizować jakościowo, a co za tym idzie porównywanie do siebie wyników pochodzących z dwóch różnych laboratoriów bywa często zgubne.

Mając jednak na uwadze temat dysertacji, zadaniem autorki jest szczególne pochylenie się nad opisem zjawisk międzyfazowych zachodzących właśnie na powierzchni kropli oleju poruszającej się w zewnętrznym ośrodku płynnym. Pisząc zjawiska międzyfazowe autorka ma

na myśli takie procesy jak: adsorpcja związków powierzchniowo czynnych na kropli oleju, tworzenie i stabilność ciekłego filmu pomiędzy dwiema powierzchniami oraz zjawisko koalescencji. Powyższa analiza prac dotyczących generacji pojedynczych kropeł, wskazuje na niewielki udział prac związanych właśnie ze zjawiskami na granicy faz. W następnych podrozdziałach autorka postara się zatem omówić i usystematyzować obecny stan wiedzy w tej tematyce.

3.2 Zjawiska międzyfazowe zachodzące na powierzchni unoszącej się kropli

3.2.1 Prędkość kropeł oleju w wodzie

Prędkość kropeł oleju stanowi istotny parametr w licznych zastosowaniach przemysłowych, takich jak np. ekstrakcja cieczy, gdzie jedna faza rozpraszana jest w drugiej. Choć zjawisko unoszenia się lub opadania tylko jednej kropli rzadko kiedy występuje w urządzeniach przemysłowych to jednak pojedyncza kropla jest kluczowym obiektem w wielu obliczeniach numerycznych opisujących dane zjawisko zachodzące właśnie w skali przemysłowej.

Przegląd literatury sugeruje, iż ruch kropeł oleju w cieczy wydaje się być zjawiskiem trudniejszym do analizy niż tożsamy układ z pęcherzykiem czy cząstką ciała stałego, które poruszają się odpowiednio w cieczy i w gazie. Dla tych układów stosunek współczynników lepkości osiąga dwa ekstrema — odpowiednio 0 i 1, co czyni je bardziej przystępnymi do zarówno modelowania jak i przeprowadzania eksperymentu⁹³. W przypadku układu ciecz/ciecz stosunek lepkości może osiągać różne wartości zależne od indywidualnych właściwości fizykochemicznych obu cieczy.

Inne spojrzenie na literaturę wskazuje, że w ciągu ostatnich dziesięcioleci przeprowadzono znaczną ilość symulacji obliczeniowych (analiza numeryczna, CFD) skoncentrowanych na przewidywaniu współczynników przenoszenia masy oraz prędkości końcowych kropli w różnorodnych układach ciecz/ciecz i uwzględniając różne warunki początkowe i brzegowe^{85,87,94}. W związku z tym, iż powyższe metody obliczeniowe zostały opracowane dużo wcześniej niż metodyka eksperymentalna istnieje ogromna ilość modeli numerycznych, które muszą ulec walidacji poprzez przeprowadzenie tożsamyh eksperymentów w skali laboratoryjnej. W praktyce głównym zagadnieniem jest wyznaczenie prędkości terminalnej w funkcji średnicy kropli, ponieważ równanie Reynoldsa wymaga właśnie tych wartości. Następnie, otrzymane dane doświadczalne przyrównywane są do istniejących modeli matematycznych w celu znalezienia najlepszego dopasowania. Dzięki takiej korelacji wylicza się współczynnik oporu a dalej inne parametry niezbędne do pełnego

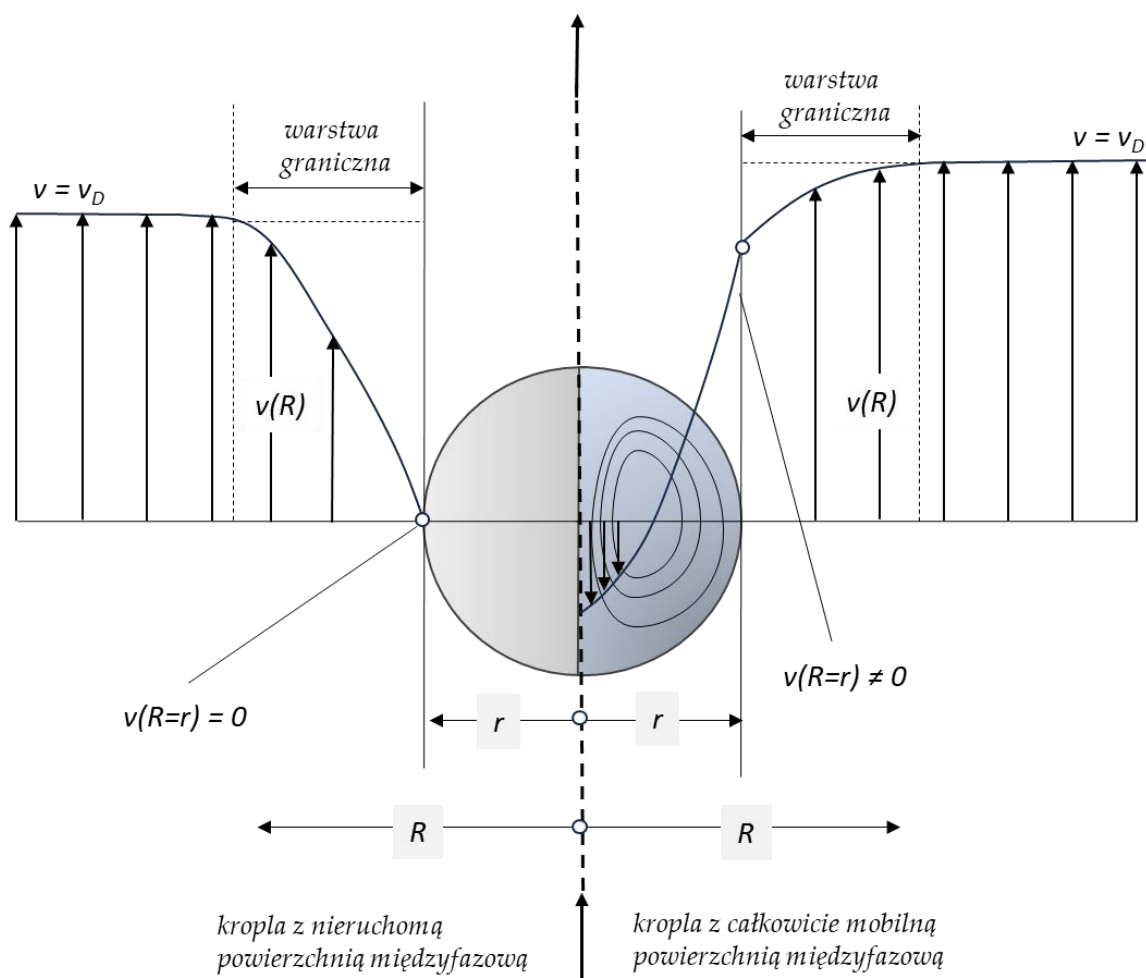
opisu ruchu kropli. Należy jednak zaznaczyć, iż rzadko zdarza się, aby jeden model w całości odpowiadał całemu zmierzonemu zakresowi zależności średnicy od prędkości kropli. Fakt ten związany jest z postępującymi zmianami kształtu kropli wraz ze wzrostem średnicy co powoduje, iż deformacje i oscylacje kształtu stanowią kluczowy element w opisie dynamiki ruchu kropli. W pracy Wegenera i Kraume¹⁰⁷ na wykresie zależności prędkości kropeł toluenu (poruszających się w wodzie) od ich średnicy ($d = 1\text{--}7\text{ mm}$) wyróżniono trzy zakresy:

- i) zakres kropeł sferycznych, obejmujący najniższe średnice, gdzie prędkość kropli wzrasta proporcjonalnie wraz z wzrostem średnicy;
- ii) obszar przejściowy ze „średnicą krytyczną”, przy której pojawia się deformacja kształtu kropeł — zaczynają one być coraz to bardziej obłe, prędkość osiąga maksymalną wartość, po czym zaczyna spadać wraz ze wzrostem średnicy;
- iii) obszar oscylacji kształtu kropeł — prędkość lekko zmniejsza się wraz ze wzrostem średnicy kropeł, a ich kształt oscyluje i zaczyna być coraz bardziej nieregularny.

Autorzy wyżej cytowanej pracy, dla każdego z tych zakresów opracowali korelację matematyczną, przy czym największym wyzwaniem okazało się być dokładne przewidzenie obszaru przejściowego, w którym osiągnięta jest maksymalna prędkość. W tym celu zastosowano obliczenia CFD, które zadowalająco uchwyciły moment przejściowy, natomiast do opisu regionu sferycznego i oscylacyjnego najlepszą zgodność otrzymano stosując empiryczne równanie Hamielca⁸⁷.

Warto wspomnieć, iż zakres średnic, w którym kropla osiąga dany reżim zależy jest od jej właściwości oraz właściwości ośrodka, w którym się porusza tj. napięcia międzyfazowego czy lepkości bezwzględnej. W publikacji⁸⁷ autorzy badając prędkość kropeł trzech różnych faz zdyspergowanych w wodzie wykazali, iż to właśnie stosunek właściwości obu faz ma największy wpływ na zakres oscylacji w kształcie kropeł jak i na ich prędkość, kształt i wartość średnicy krytycznej. Przyjmuje się też, że krople w czystym roztworze są dużo bardziej podatne na deformacje aniżeli te w roztworach zanieczyszczonych a im mniejsza kropla tym szybciej oscylacje jej kształtu tłumione są przez otaczającą ciecz. Warto również zwrócić uwagę na ważny czynnik wpływający na deformacje kształtu kropli, a co za tym idzie, na jej prędkość — mianowicie średnicę, zastosowanej do generacji kropeł, igły. W publikacji⁸⁵ mniejsza igła generowała krople o mniejszych (lub znikomych) początkowych oscylacjach w porównaniu do większej kapilary. Autorzy wytłumaczyli, iż w przypadku wyższej średnicy kapilary powierzchnia kontaktu pomiędzy wygenerowaną kroplą a fazą pozostającą w środku igły jest większa w porównaniu do mniejszych kapilar. W rezultacie siły adhezji są również większe, co wpływa na większe początkowe oscylacje kropli.

W opisie ruchu kropli bardzo ważnym aspektem jest również ruchliwość powierzchni kropli na granicy międzyfazowej kropla/zewnętrzny roztwór. W zależności od stężenia zanieczyszczeń (lub związków powierzchniowo czynnych) powierzchnia międzyfazowa kropeł może być opisywana przez dwa skrajne przypadki: powierzchnię mobilną lub całkowicie unieruchomioną. Na Rysunku 10 w schematyczny sposób ukazano oba rodzaje mobilności kropeł wraz z rozrysowanymi profilami prędkości wewnątrz kropli jak i wokół niej.



Rysunek 10. Rozkład prędkości wewnątrz i wokół kropli o powierzchni całkowicie unieruchomionej i mobilnej, gdzie r to promień kropli a v_D jej prędkość

Przedstawiona po prawej stronie Rysunku 10, powierzchnia mobilna osiągnięta jest przy kompletnym braku adsorbujących się cząsteczek na powierzchni kropli dzięki czemu posiada ona maksymalną, możliwą dla danych właściwości fizykochemicznych, prędkość. Ze względu na brak poślizgu na granicy międzyfazowej, styczne naprężenie ścinające wywierane przez ciągły płyn generuje wewnątrz kropli cyrkulacyjne ruchy. W publikacji⁹⁰ do zbadania wewnętrznych cyrkulacji wykorzystano technikę NMR. Wykazano, iż im bardziej „żywe” były cyrkulacje wewnątrz kropli tym większe było tempo jej opadania (lub wznoszenia do góry).

Pojawiające się cyrkulacje redukują współczynnik oporu co w konsekwencji prowadzi do wzrostu prędkości.

Skrajnym przypadkiem jest kropla z zupełnie nieruchomą powierzchnią międzyfazową i brakiem wewnętrznych cyrkulacji. Wówczas właściwości hydrodynamiczne kropli przypominają zachowanie odkształcalnej stałej kuli, gdzie ruchliwość styczna na granicy powierzchni międzyfazowej jest znikoma, podczas gdy odporność międzyfazowa na naprężenia zginające jest wysoka. Taki stan powierzchni występuje w zanieczyszczonych układach lub w roztworach surfaktantów, które blokując całkowicie granicę międzyfazową powodują, iż kropla osiąga minimalną możliwą prędkość. Surfaktanty adsorbując się na powierzchni przenoszone są na skrajny biegun kropli tworząc tzw. czapę (ang. *stagnant cap*) w pobliżu której występuje gradient napięcia międzyfazowego co jeszcze mocniej unieruchamia powierzchnię. Pomędzy tymi dwoma przypadkami istnieją również częściowo mobilne granice międzyfazowe, dla których prędkość końcowa zmniejsza się, ale we wnętrzu kropli nadal mogą istnieć cyrkulacje.

Badania nad ruchem kropeł w czystym układzie ujawniły wiele niestabilności płynów oraz zjawisk fizycznych, które nie byłyby możliwe do opisanego w układach zanieczyszczonych. Dotychczas, głównym celem tego typu badań była walidacja danych uzyskanych numerycznie w celu ustalenia wiarygodności danego kodu. Bardzo duża zgodność pomiędzy eksperymentem a symulacją to znak, iż i) system pomiarowy był czysty (lub wpływ zanieczyszczeń był znikomy i dlatego niemierzalny), ii) wyznaczone prędkości są maksymalnymi prędkościami dla danej średnicy. Niemniej jednak, krytyczne spojrzenie na literaturę wskazuje na dość wąski zakres przeprowadzonych badań dotyczących prędkości kropeł olejowych w wodzie. Przede wszystkim nie istnieją dane eksperymentalne na temat ruchu kropeł o średnicy mniejszej niż 1 mm a różnorodność zastosowanych faz zdyspergowanych (czyli też różnorodność przebadanych właściwości fizykochemicznych) ogranicza się do czterech substancji (toluen, octan butylu, butanol, tetrachlorometan, dibromometan⁹³). Dodatkowo, warto zaznaczyć, że dane te są rezultatem prac głównie jednej grupy badawczej^{85,87,93,108,109} i nie zostały porównane z eksperymentami otrzymanymi w innym zespole za pomocą np. innej metodyki badawczej. Rozsądnym zatem wydaje się być przebadanie zarówno nowych olei jak i innych czynników, które mogą wpływać na ruch kropli w zewnętrznym ośrodku płynnym.

3.2.2 Adsorpcja surfaktantów na poruszającej się kropli

Badania dotyczące adsorpcji surfaktantów na wznoszącej się kropli oleju opierają się, głównie, na pomiarze prędkości tych kropeł w roztworze. Odzwierciedleniem kinetyki

adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na powierzchni poruszającej się kropli jest zależność jej prędkości od czasu. Tak jak i w przypadku pomiarów prędkości kropel w czystej wodzie, w literaturze istnieje bardzo mała ilość badań eksperymentalnych w tej tematyce, które są znacznie "łatwiejsze" do przeprowadzenia w systemie pęcherzyk/roztwór. Należy jednak podkreślić różnorodność tych dwóch układów — badania w układzie ciecz/ciecz ujawniają zupełnie inne zachowanie surfaktantów na powierzchni wznoszącej się kropli aniżeli ma to miejsce na pęcherzyku. Co więcej, już samo zastosowanie różnych rodzajów olei narzuca inne warunki międzyfazowe (m.in. kinetykę adsorpcji surfaktantu) na powierzchni poruszającej się kropli. Otwiera to szereg możliwości dla różnorodności przeprowadzanych eksperymentów.

Tak jak było już wspomniane w rozdziale 3.2.1 surfaktanty adsorbujące się na powierzchni wznoszącej się kropli modyfikują jej powierzchnię i w zależności od zastosowanego stężenia mogą ją zmieniać z mobilnej do całkowicie unieruchomionej, gdzie wszelkie wewnętrzne cyrkulacje zostają wstrzymane, a transport masy między ośrodkiem zewnętrznym a kroplą ulega redukcji. Bardzo wartościowe badania w tej tematyce zostały opisane w monografii ⁹¹, w której autorzy porównali ze sobą ruch kropel w dwóch różnych ośrodkach — w pierwszym zastosowano „prosty”, liniowy surfaktant SDS natomiast w drugim rozgałęziony, polimer Triton X-100. Analiza porównawcza prędkości kropel z wynikami napięć międzyfazowych i sztywności powierzchni międzyfazowej ujawniła, że nie istnieje prosta korelacja pomiędzy wynikami uzyskanymi w sposób statyczny i dynamiczny. W przypadku obu zastosowanych surfaktantów — Tritonu i SDSu wykazano, iż niskie stężenia, które nie powodowały jeszcze znacznego spadku napięcia międzyfazowego, już znacznie obniżały prędkość kropli aż do granicznych prędkości opisujących ruch sztywnej kuli. Jediną różnicę jaką zauważono pomiędzy tymi układami była szybkość z jaką kropla osiągała prędkość terminalną, która to wprost wynika z szybkości adsorpcji obu surfaktantów. W przypadku wolno adsorbującego się Tritonu prędkość obniżała się stopniowo aż do ustalenia stanu równowagi natomiast w roztworze SDS, już po pierwszym nieznacznym przyspieszeniu, prędkość pozostała stała co potwierdziło szybki charakter procesu adsorpcji cząsteczek SDS na kropli oleju. W innej pracy tych samych autorów zbadano wpływ efektu Marrangoniego na ruch kropli w ośrodku ciągłym ⁹⁶. Zauważono, iż dla niskich stężeń surfaktantu to właśnie ten efekt, a mianowicie przenoszenie cząsteczek z miejsca o niższym napięciu międzyfazowym do tego o większym napięciu, może powodować zwiększenie oporu a w konsekwencji zmniejszenie prędkości aż do tej tożsamej dla sztywnych kul. Wysłunięto tezę, iż aby osiągnąć efekt *stagnant cap* powierzchnia kropel nie musi być całkowicie okupowana przez surfaktanty, ponieważ sama siła Marrangoniego może dać podobny rezultat.

Pomiar prędkości kropeł to niejako zupełnie nowe narzędzie do wyznaczania kinetyki adsorpcji lub pokrycia adsorpcyjnego surfaktantów na wznoszącej się kropli. Dostarcza ono nowych, cennych informacji na temat zjawisk zachodzących na powierzchni kroplek tj. powstawanie mikroemulsji czy wiskoelastycznej warstwy, dlatego tak ważnym jest ciągle rozwijanie tej metodologii i badanie to coraz to nowszych układów.

3.2.3 Badania procesu koalescencji pojedynczych kropeł

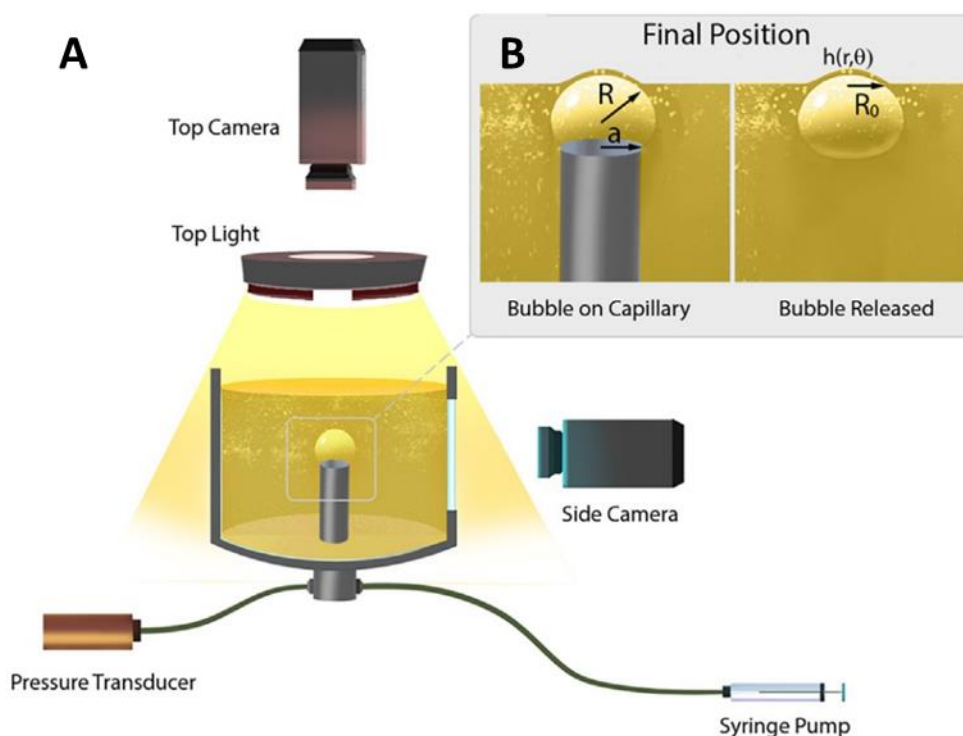
W przemysłowych procesach otrzymywania emulsji o/w lub w/o istotną kwestią jest finalny rozmiar kropeł fazy zdyspergowanej, który zależy przede wszystkim od efektu konkurencyjnych procesów koalescencji i rozpadu kropeł zachodzących równocześnie we wnętrzu zbiornika. Opisuując wpływ różnych czynników na rozkład wielkości kropeł w zbiorniku, należy zacząć od problemów fundamentalnych, czyli analizować osobno proces koalescencji i proces rozpadu tak aby rozgraniczyć wpływ danych czynników pomiędzy te dwa zjawiska. W kontekście głównego tematu niniejszej dysertacji, jakim jest proces koalescencji, autorka, w dalszej części tego rozdziału, skupi się na omówieniu obecnego stanu wiedzy dotyczącego badań tego zjawiska przy użyciu pojedynczej kropli wznoszącej się w zewnętrznym ośrodku płynnym.

3.2.3.1 Metodyka pomiarów koalescencji z pojedynczą kroplą

Pomiary procesu koalescencji w trybie tzw. *single drop test* przeprowadzane są za pomocą nowej klasy urządzeń, które stoją niejako pomiędzy pomiarami statycznymi a tymi *in-situ*, gdzie rozmiar kropeł mierzy się w trakcie syntezy emulsji (na przykład za pomocą technik endoskopowych). Jest to związane z faktem, iż omawiane badania też przeprowadzane są na pojedynczej kropli, ale takiej, która posiada określoną prędkość i styka się albo ze „statyczną” ciągłą warstwą cieczy albo z drugą kroplą wiszącą u góry kolumny. Takie podejście pozwala na bardzo dobrą imitację warunków istniejących w realnym zbiorniku, a jednocześnie dzięki badaniom na pojedynczej kropli można dużo lepiej kontrolować pojedyncze czynniki wpływające na proces koalescencji.

Pierwsza z wymienionych powyżej technik (poruszająca się kropla/warstwa cieczy) rozwijana jest przede wszystkim w laboratorium Gerrarda Fullera na Uniwersytecie w Stanfordzie. Stosuje się ją głównie do badań w układzie gaz/ciecz, ale dzięki odpowiednim modyfikacjom, istnieje także możliwość przeprowadzania pomiarów w dwóch ośrodkach ciekłych^{49,55,110}. W takim podejściu, wygenerowana na końcu igły kropla (np. oleju) przysuwana jest z odpowiednią prędkością (w zakresie 0.01–0.15 mm/s) do szczytu kuwety (wymiary: $2.5 \times 2.5 \times 6.25 \text{ cm}^3$) na którym „rozlana” jest cienka i płaska, warstwa tożsamego

oleju. Zabieg ten pozwala na wykształcenie cienkiego filmu, który obserwowany interferometrycznie dostarcza pełną informację o zachodzącym procesie koalescencji — zarówno o czasie jego trwania jak i topografii wyciekającego filmu. Moment koalescencji jest tutaj tożsamy ze spadkiem ciśnienia w igle co jest niejako elementem detekcji końca tego zjawiska. Schemat powyższej metodologii przedstawiono na Rysunku 11, który pochodzi z pracy ⁴⁹. Zasadę działania tej aparatury przedstawiono tutaj na przykładzie generacji pęcherzyka w cieczy, ale metodologia ta z powodzeniem może być stosowana dla kropelek oleju o gęstości mniejszej niż otaczająca faza ciekła według wcześniej opisanej procedury.



źródło: Suja, V.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020 [49]

Rysunek 11. Schemat aparatury do pomiaru procesu koalescencji opracowanej w laboratorium G. Fullera (A). Końcowe pozycje pęcherzyka (kropki) (B) — gdy pęcherzyk jest przymocowany do kapilary (po lewej) i gdy jest z niej uwalniany (po prawej); R — promień krzywizny nieodkształconego pęcherzyka, $h(r, \theta)$ — grubość filmu w funkcji położenia radialnego r i kąтового θ , R_0 — radialny zasięg filmu widoczny podczas pomiarów interferometrycznych

Omawiana technika została zastosowana do m.in. określenia roli asfaltanów podczas rozdzielania ropy naftowej od wody w przemysłowym procesie odsalania ¹¹¹. Pomiarów wykonano zarówno dla wygenerowanej kropli wody w oleju jak i w systemie odwrotnym. Obserwacja powstałego filmu pozwoliła na dostrzeżenie, iż szybkość wyciekania filmu silnie zależy od rodzaju fazy zdyspergowanej co autorzy powiązali z różnym ułożeniem surfaktantów (asfaltanów) na kropli wody i oleju. W przypadku układu woda/olej znaleziono silną zależność

wzmocnienia procesu koalescencji wraz ze wzrostem stężenia asfaltanów, które tworząc mikroemulsje złożone z kropelek wody, umożliwiły tworzenie się mostków koalescencyjnych z wygenerowaną kroplą. W przypadku układu, gdzie to kropla oleju została wygenerowana na szczycie igły, nie zauważono żadnego znaczącego trendu w procesie koalescencji w zależności od wyżej wspomnianych parametrów, a cały proces określono jako silnie „przypadkowy”.

W sposób dużo bardziej obszerny badania koalescencji z zastosowaniem kropli o określonej prędkości zostały przeprowadzone w laboratorium prof. Matthiasa Kraume. Metodyka pomiaru opierała się o zestaw eksperymentalny przedstawiony na Rysunku 9 z tym wyjątkiem, iż u szczytu kolumny zamontowano kapilarę z wiszącą (statyczną) kroplą, która stykając się z kroplą wygenerowaną u dołu kolumny stanowiła uproszczenie procesu koalescencji zachodzącego w emulsji. Cały proces nagrywano za pomocą kamery a odpowiednia analiza otrzymanych obrazów umożliwiła zarówno opis ruchu kropli jak i obliczenie czasu koalescencji. Autorzy w swoich pracach wielokrotnie podkreślają, iż najważniejszą kwestią w opracowanej metodologii jest wysoka rozdzielczość w obserwacji koalescencji, tj. badanie procesu w zakresie milimetrów i milisekund^{112,113}. Prawidłowy (powtarzalny) moment detekcji zetknięcia się dwóch kropeł jest kluczowy dla właściwego opisu procesu — powtarzalności wyników i późniejszej obróbce danych statystycznych. Zakres średnic badanych kropeł mieścił się w granicy pomiędzy 1.5 a 2.5 mm, a odległość pomiędzy obiema kroplami wynosił od 0.5 do 17 mm co pozwoliło na określenie wpływu trajektorii ruchu kropli (przyspieszenia) na stabilność utworzonego ciekłego filmu. Dodatkowo, tak przeprowadzone pomiary porównywano z tożsamymi układami, ale zsyntezowanymi w zbiorniku gdzie rozmiar kropeł mierzono za pomocą techniki endoskopowej^{86,95,114,115}.

W dynamicznych pomiarach bazujących na pojedynczych kroplach proces koalescencji można podzielić na cztery etapy:

- i) zderzenie kropeł;
- ii) deformacja;
- iii) wyciekanie filmu;
- iv) pęknięcie filmu.

Po kontakcie i deformacji kropeł, film utworzony pomiędzy kroplami zaczyna wyciekać, a jego średnica zmniejsza się aż do osiągnięcia krytycznej grubości, po której pęka. W literaturze (w pomiarach dynamicznych), krytyczna grubość pęknięcia mieści się w zakresie od dziesiątek do setek nanometrów, a zakres czasu, w którym film pęka zmienia się od setek mikrosekund do milisekund¹¹⁶. Moment, w którym zachodzi koalescencja dyktowany jest przez naturalne fluktuacje, dlatego też proces ten określany jest jako stochastyczny, trudny do

przewidzenia za pomocą modeli matematycznych. Dodatkowo, dostępne modele matematyczne przewidują prawdopodobieństwo rozerwania filmu w obrębie wielu kropeł, a nie pomiędzy pojedynczymi kroplami.

Mając na uwadze skomplikowany wpływ różnych czynników na proces koalescencji, do ekstrapolacji tego zjawiska stosowano różne modele matematyczne jednak najpopularniejszym wydaje się być równanie bilansu populacji (ang. *Population Balance Equation*). Jest to modelowanie wiru oddziaływujących ze sobą kropeł przedstawiające, zależną od czasu, dystrybucję kropeł. Zawiera w sobie sub-modele opisujące osobno proces rozpadu i koalescencji, które opierają się na wpływie rozmiaru kropeł i właściwości systemu tj. napięcia międzyfazowego, lepkości czy dyssypacji energii na interakcję pojedynczych kropeł¹¹⁶. Modułowa koncepcja równania bilansu pozwala na proste wdrażanie i wymianę pod-modeli, które dostępne są w literaturze dla rozpadu kropli (składającego się z szybkości pęknięcia i rozkładu wielkości kropeł „córek”) oraz dla koalescencji. W przypadku tego ostatniego modeluje się szybkość koalescencji zależną od częstości kolizji, czyli od tego jak często krople są ze sobą w kontakcie oraz od jej efektywności, czyli prawdopodobieństwa zderzenia. Najpopularniejszym submodelem jest równanie Coullaglou i Tavlarides wywodzące się z teorii gazów i zakładające analogię koalescencji do interakcji molekuł. Jednakże, jak do tej pory w literaturze istnieje znikoma ilość modeli przewidujących wpływ pojedynczych parametrów tj. chemicznych, geometrycznych czy parametrów procesu na proces koalescencji. Zazwyczaj współczynniki te implikuje się do systemu razem i oblicza ich całkowity wpływ na rozmiar powstających kropeł. Za pomocą opracowanej i opisanej wcześniej metodyki, grupa Kraume postanowiła zatem zasymulować matematycznie a później zbadać eksperymentalnie jednostkowy wpływ takich czynników jak: pH, rozmiar i prędkość kropeł, dodatek surfaktantu na proces koalescencji. W następującej części dysertacji autorka postara się rozwinąć po krótko każdy z powyższych punktów i przybliżyć otrzymane wyniki badań w danej tematyce.

3.2.3.1.1 Wpływ pH na proces koalescencji pojedynczych kropeł

Efekty elektrostatyczne, a więc obecność jonów w systemie silnie wpływa na proces koalescencji¹¹⁵. Na powierzchni kropli tworzy się wówczas potencjał elektrostatyczny, który może być tłumiony przez inne jony, pochodzące od np.: silnych elektrolitów. Wynik tych oddziaływań wpływa na całkowite elektrostatyczne odpychanie się kropeł. Dość dużym wyzwaniem wydaje się być zamodelowanie tych zjawisk w „gotowym” układzie ze względu na ciągły ruch kropeł oraz tworzenie niehomogenicznej warstwy na powierzchni międzyfazowej przez mobilne jony. Co więcej, rozpuszczalność jonów w oleju jest niewielka,

choć niezerowa, co powoduje podział jonów pomiędzy dwie fazy i występowanie podwójnych warstw elektrycznych po obu stronach interfejsu ¹¹⁴.

Dostępne, eksperymentalne badania wskazują, iż wzrost pH powoduje zahamowanie procesu koalescencji, natomiast wzrost stężenia soli, poprzez zredukowanie grubości podwójnej warstwy elektrycznej, z powrotem ten proces napędza. Adsorbujące się jony OH^- dają potencjał powierzchniowy, który wyznaczany jest za pomocą pomiaru potencjału zeta, a otrzymany wynik implementowany jest następnie do odpowiedniej izotermy w celu wyliczenia potencjału Sterna. Mając takie dane możliwym jest rozwijanie modelu matematycznego do opisu hamowania koalescencji za pomocą potencjału powierzchni. Zazwyczaj modele te przewidują rozmiary kropeł dla całego zbiornika — dla wielu kropeł i zakładają, iż koalescencja zachodzi wtedy gdy czas kontaktu przekracza czas, który jest potrzebny na wycieknięcie całego filmu pomiędzy kroplami. To prawdopodobieństwo koalescencji oparte jest na teorii DLVO głoszącej, iż odpychające siły elektrostatyczne i przyciągające van der Waalsa zależne są od odległości pomiędzy kroplami. Zwykle, procedura badawcza przyjmuje taki przebieg, że do imitacji procesu koalescencji przy określonej prędkości wirnika wykorzystuje się różnorodne modele matematyczne. Jednocześnie równoległe eksperymenty o identycznym zakresie pH przeprowadzane są w zbiorniku ¹¹⁵.

W literaturze istnieje bardzo duża ilość wyników badań nad wpływem pH na rozmiar kropeł w emulsji, jednakże tożsamy eksperymentów przeprowadzanych pomiędzy dwiema kroplami o określonej prędkości już dużo mniej. Jedną z nielicznych prac w tym temacie jest manuskrypt Gebler'a ¹¹⁴, w którym to opisano wpływ jonów chaotropowych i kosmotropowych na zahamowanie wyciekania ciekłego filmu w tzw. warunkach dynamicznych. W tym celu zastosowano układ opisany na początku rozdziału 3.1.2. Wykazano, iż wzrost stężenia jonów kosmotropowych znacznie zahamowuje szybkość procesu koalescencji co powiązano z efektem hydrofobowym, który immobilizując molekuly wody w otoczeniu filmu utrudnia jego wyciekanie. W przypadku jonów chaotropowych nie znaleziono żadnego wiodącego trendu pomiędzy ich stężeniem, a szybkością koalescencji.

3.2.3.1.2 Wpływ rozmiaru kropeł

W związku z coraz większą modyfikacją omawianego zestawu eksperymentalnego możliwym stała się generacja kropeł o dużo większym zakresie średnic, co z kolei dało sposobność do przeprowadzenia systematycznych eksperymentów nad wpływem rozmiaru kropli na proces koalescencji. Przy czym należy tutaj nadmienić, iż wpływ średnicy i prędkości kropeł wzajemnie nakładają się na siebie, z tym że znaczenie prędkości zderzenia w procesie

koalescencji jest dużo ważniejsze aniżeli średnica kropeł. W tym rozdziale autorka postara opisać się najpierw zależność czasu wyciekania filmu od rozmiarów stykających się kropeł, aby w rozdziale 3.2.3.1.1.3 omówić znaczenie prędkości i trajektorii ruchu kropli w procesie koalescencji.

Tak jak już było wcześniej wspomniane, dotychczas, modele PBE nie rozgraniczały procesów koalescencji i rozpadu kropeł do opisu końcowych wielkości kropeł. Dopiero, w manuskrypcie ⁸⁸ zbadano proces koalescencji pojedynczych kropeł i zwalidowano modele koalescencji rozważając wpływ średnicy kropli. Najlepsze dopasowanie modelu zostało następnie zastosowane do zamodelowania rozkładu wielkości kropeł już w większym zbiorniku. W tym miejscu należy zwrócić uwagę czytelnika na fakt, iż badana pojedyncza kropla poruszająca się w kolumnie była o rząd wielkości mniejsza aniżeli krople które znajdowały się w zbiorniku, a zatem badania te były dużym przybliżeniem. Zarówno badania eksperymentalne jak i teoretyczne wykazały, iż prawdopodobieństwo koalescencji wzrasta wraz z zmniejszaniem się średnicy kropeł, zwłaszcza gdy oddziałujące krople mają takie same rozmiary. W konsekwencji, modelowo, zakłada się spadek prawdopodobieństwa koalescencji wraz ze wzrostem rozmiaru kropeł. W pracy ¹¹⁶ ten wzrost czasu kontaktu wraz z rosnącymi średnicami kropeł powiązano z faktem, iż większe krople osiągają wyższą szybkość a powstały wzrost energii kinetycznej skutkuje w zwiększonej deformacji kontaktujących się kropeł. Deformacja interferujących powierzchni międzyfazowych utrudnia wyciekanie uwiecznionego pomiędzy nimi filmu co skutkuje właśnie w wydłużonym czasie koalescencji. Natomiast rozpatrując zderzenie kropeł o różnych rozmiarach, przewiduje się, iż zjawisko to zakończy się koalescencją z dużo większym prawdopodobieństwem niż kiedy średnice obu kropeł są równe.

3.2.3.1.3 Wpływ prędkości i oscylacji kształtu

Tak jak już wspomniano wcześniej prędkość zderzenia ma dużo większy wpływ na koalescencję aniżeli średnica kropli. W badaniach opisanych w pracy ¹¹⁷ modelowano zależność prawdopodobieństwa koalescencji kropeł toluenu od ich prędkości i wykazano iż powyżej 60 mm/s nie jest możliwym zaobserwowanie tego procesu pomiędzy dwiema kolidującymi kroplami. Dodatkowo, obliczenia te zostały potwierdzone eksperymentem, co jednoznacznie potwierdziło ich poprawność. Przeprowadzając kolizję dwóch kropeł wykazano, iż względna prędkość ma zasadniczy wpływ na proces koalescencji aż do pewnej maksymalnej prędkości, charakterystycznej dla danych właściwości fizykochemicznych, powyżej której koalescencja nie następuje. Dla niższych prędkości prawdopodobieństwo koalescencji zmienia się w zakresie od 0 do 1. W badaniach tych manewrując odległością pomiędzy kroplą statyczną

(wiszącą u góry) a poruszającą się, autorzy rozważali również wpływ trajektorii ruchu kropli na szybkość uformowanego ciekłego filmu. Dobrano trzy różne odległości, które mieściły się w zakresie przyspieszenia generowanej kropli. Wskazano, iż niezależnie od zadanej odległości, trajektorie kropeł nie różnią się między sobą, ale w takich badaniach niezwykle ważny wpływ zaczyna nabierać oscylacja w kształcie kropeł, która właśnie silnie zależy od przebytej drogi kropli. Autorzy wykazali najwyższy stopień koalescencji, jeśli zderzające się krople posiadały maksymalne wydłużenie poziome, które przechodziło do pionowego, z kolei najniższą koalescencję, jeśli krople zderzały się pionowo. Oscylacje w kształcie mają znaczący wpływ na koalescencję w zastosowaniach technicznych z przepływem turbulentnym. Są one silnie przypadkowym zjawiskiem, dlatego też w badaniach nad pojedynczą kroplą należy zadbać, aby nie nakładały się one z innymi czynnikami. Specyfika omawianych badań (poruszająca się kropla) bezpośrednio wpływa również na powtarzalność uzyskanych wyników. Każda następną wygenerowana kropla posiada tak naprawdę inne właściwości dynamiczne, które mogą wpływać na różny kąt kolizji a dalej różny czas kontaktu. Oceniono, iż dla około 80 sekwencji, prawdopodobieństwo koalescencji w takim układzie wynosi 40% co jest właśnie związane z różnicami w kierunku poruszania się każdej następnej wygenerowanej kropli. Biorąc pod uwagę wszystkie dostępne dane literaturowe, na końcu tego rozdziału można wysunąć ogólny wniosek, iż czas kontaktu rośnie wraz z wyższą prędkością.

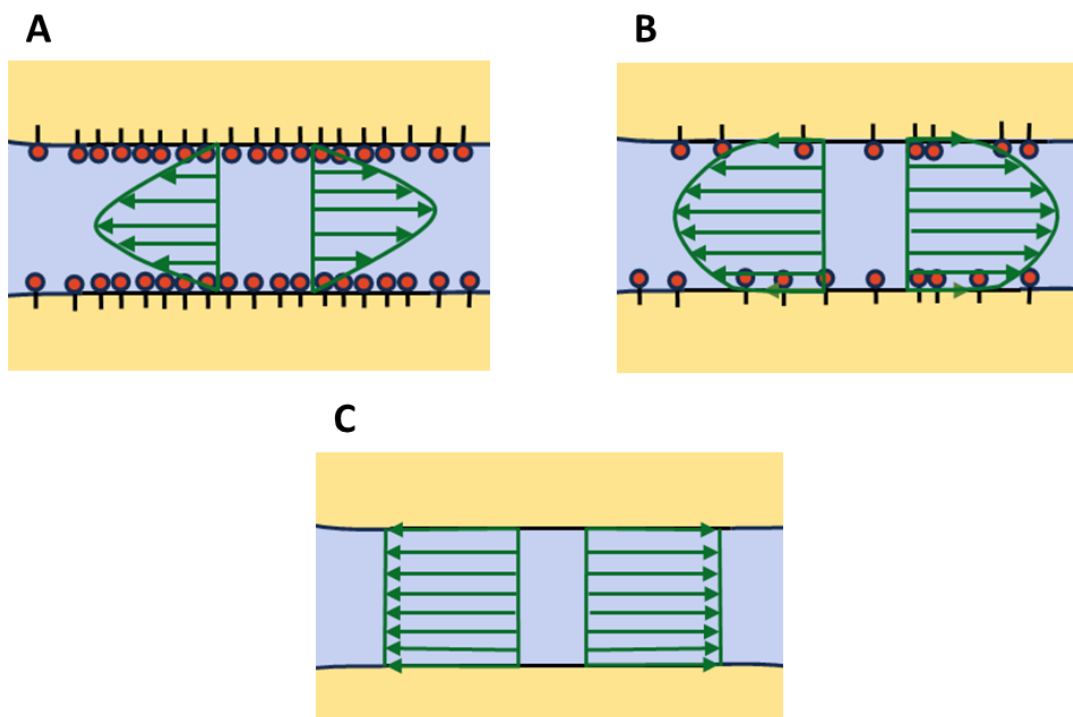
3.2.3.1.4 Wpływ surfaktantów i innych zanieczyszczeń

Systematycznych badań nad wpływem stężenia lub rodzaju surfaktantu na „dynamiczny” proces koalescencji jest w literaturze niezmiernie mało. Jedną z nielicznych prac w tej tematyce jest monografia autorstwa Kamp`a i współpracowników ⁹⁵ w której autorzy zbadali wpływ przenoszenia masy na szybkość koalescencji. W badaniach tych ujawniła się silna zależność, że prawdopodobieństwa koalescencji wzrasta aż do 100% (niezależnie od rozmiaru i prędkości kropeł) kiedy przepływ masy następuje z fazy zdyspergowanej do ciągłej i opóźnienie tego procesu, kiedy kierunek ten jest odwrotny. Ten znaczący wpływ składnika przenoszonego jest często opisywany w kontekście zmiany wyciekania filmu w wyniku zjawiska Marrangoniego. We wspomnianej pracy autorzy podkreślają jak ważne w badaniach koalescencji jest, aby części aparatury były odporne chemicznie na zastosowane reagenty, czyli aby olej i faza ciągła nie wymywały zanieczyszczeń, które mogą zakłamywać opis całego procesu i powodować zmiany w powtarzalności otrzymywanych wyników. Koalescencja jest zatem silnie zależna od mobilności interferujących indywidualów ¹¹³. Biorąc pod uwagę ten wniosek, autorka

zdecydowała się bliżej przyjrzeć jaki wpływ na proces koalescencji ma stopień mobilności powierzchni kropli, co zostało omówione w poniższym rozdziale.

3.2.3.2 Wpływ mobilności powierzchni na proces koalescencji

Przy rozważaniu zjawiska koalescencji dwóch kropli, zwłaszcza gdy jest ono badane w przepływie, naukowcy w swoich badaniach w szczególny sposób zwracają uwagę na różnicę w lepkości dwóch faz, która wpływa na mobilność powierzchni kropli ⁵⁷. Na Rysunku 12 przedstawiono trzy kategorie granic międzyfazowych, które mogą powstać między kolidującymi kroplami: niemobilna, częściowo mobilna oraz całkowicie mobilna. Mobilność powierzchni została już wprowadzona w rozdziale 3.2.1, gdzie rozważano jej wpływ na prędkość kropli, jednak w tym rozdziale autorka chciałaby się skupić na jej znaczeniu w procesie koalescencji dwóch kropli. Należy zaznaczyć, że dla każdej z wyżej wymienionych powierzchni rozwinięto różne modele teoretyczne, które przewidują wyciekanie filmu utworzonego pomiędzy kolidującymi kroplami.



Rysunek 12. Podział granic międzyfazowych w zależności od ruchliwości powierzchni interferujących kropli: granica niemobilna (A), częściowo mobilna (B), całkowicie mobilna (C)

Przedstawiona na Rysunku 12A, niemobilna granica międzyfazowa, może powstać, gdy lepkość kropli jest wyższa aniżeli lepkość fazy ciągłej ($\frac{\mu_d}{\mu_c} \gg 1$) lub jeśli stopień pokrycia powierzchniowego surfaktantami jest bardzo wysoki. Wówczas na granicy faz ciecz-ciecz nie ma poślizgu (ang. *no-slip boundary conditions*) co indukuje przepływ Poiseuillego w tym

filmie. Szczególny wkład w zrozumienie wyciekania ciekłych filmów w przypadku powierzchni niemobilnych wniosła publikacja Ivanova ¹¹⁸. W pracy tej opisano siły prowadzące do destabilizacji cienkiego filmu jak i wyprowadzono wzory przewidujące krytyczność grubą pęknięcia dla nieruchomych powierzchni międzyfazowych. Ivanov założył, iż koalescencja zależy nie tylko od sił działających wewnątrz kropli, ale również od tzw. zewnętrznej siły zależnej od lepkości fazy ciągłej μ_c :

$$F \sim 6\pi\mu_c v_1 r \quad (3)$$

gdzie v_1 to względna prędkość kropli w przepływie pełzającym a r promień kropli.

Druga kategoria, czyli częściowa mobilność granic międzyfazowych (Rys. 12B) wynika z pośredniego (pomiędzy powierzchnią mobilną a unieruchomioną) stosunku lepkości obu faz lub z występowania surfaktantów w obu fazach w pośrednich stężeniach. W takim przypadku przepływ fazy ciągłej wzdłuż cienkiego filmu powoduje gradient stężenia środka powierzchniowo czynnego co prowadzi do przepływu Marangoniego wzdłuż granicy międzyfazowej. Powierzchnia międzyfazowa może być wówczas częściowo ruchoma z powodu przepływu międzyfazowego przeciwnego do przepływu w cienkiej warstwie lub przy wyższych stężeniach, ponownie „zmobilizowana” z powodu tłumienia efektów Marangoniego przez cząsteczki środka powierzchniowo czynnego z głębi roztworu. Znakomity wpływ w zrozumienie procesu koalescencji przy powierzchniach częściowo mobilnych przypisuje się grupie badawczej pod kierownictwem Leal ¹¹⁹, którzy badali ten proces w zoptymalizowanych przez siebie młynach czterowalcowych. W technice tej, poprzez rejestrację procesu koalescencji pomiędzy dwiema kroplami, możliwe było badanie wpływu liczby kapilarnej, współczynnika lepkości i kąta kolizji na czas wyciekania filmu. Uzyskane wyniki wykazały, iż zmiana w stosunku lepkości obu faz (przez wzrost lepkości fazy rozproszonej) skutkuje we wzroście czasu wyciekania filmu co potwierdziło tym samym teorię, iż im bardziej lepka jest faza rozproszona tym bardziej zachowuje się ona jak ciało stałe a jej opór na drenaż jest silniejszy. Częściowa mobilność powierzchni międzyfazowych warunkuje również profile prędkości wyciekania ciekłego filmu, które w tym przypadku będą superpozycją profilu jednorodnego i parabolicznego, gdyż tylko takie podejście uwzględnia częściowy poślizg na granicy międzyfazowej (ang. *partial slip conditions*) ¹²⁰.

Ostatnim, krytycznym, rodzajem powierzchni jest, przedstawiona na Rys. 12C, powierzchnia całkowicie mobilna, w której albo stężenie surfaktantów jest ekstremalnie niskie albo faza rozproszona wykazuje dużo niższą lepkość w stosunku do fazy ciągłej tzn. gdy $\frac{\mu_d}{\mu_c} \ll 1$. W literaturze istnieje wiele, zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych badań,

o wpływie powierzchni mobilnej na przebieg procesu wyciekania ciekłego filmu. Na przykład Davis ¹²¹ poprzez wyprowadzenie wyrażenia na siłę oporu hydrodynamicznego działającego na krople z ruchomymi powierzchniami międzyfazowymi, wykazał, iż w takich systemach wyciekanie filmu kontrolowane jest tylko przez lepkość fazy ciągłej a czas drenażu warunkowany jest przez opór przepływu filmu. Z kolei Ramachandran i Leal ¹²² udowodnili, iż spośród wszystkich rodzajów mobilności powierzchni, szybkość wyciekania filmu osiąga najwyższe wielkości w przypadku, omawianych, mobilnych granic międzyfazowych bez naprężeń (ang. *slip conditions*). Wytlumaczenie teoretyczne tej zależności pojawia się w pracy Jaegera ¹²³ w której zaproponowane zostały metody obliczania szybkości wyciekania filmu, biorąc pod uwagę dwa możliwe reżimy: i) gdy krople pozostają kuliste i ii) gdy ciśnienie w cienkim filmie przekracza ciśnienie Laplace'a a powierzchnia międzyfazowa kropeł zaczyna się spłaszczać. W pierwszym przypadku wyprowadzono analityczne wyrażenie na szybkość wyciekania filmu, podczas gdy w drugim konieczne było rozwiązanie numeryczne, aby jednocześnie przewidzieć szybkość i zakres spłaszczania interfejsu.

Na końcu rozważań o mobilności granic międzyfazowych należy zwrócić uwagę, iż większość przypadków o praktycznym znaczeniu dotyczy częściowo mobilnych powierzchni, w których surfaktant rozpuszczony jest tylko w jednej lub w obu fazach. Jest to związane z faktem, iż w tzw. badaniach międzyfazowych układów zdyspergowanych stosowane stężenia surfaktantów znajdują się pomiędzy zerowym a krytycznym stężeniem micelizacji. Tylko w takich stężeniach udaje się poznać zjawiska zachodzące na powierzchniach międzyfazowych kropeł oraz opisać wpływ surfaktantów na ich przebieg. Niemniej jednak podczas pełnego opisu zjawisk fizykochemicznych zachodzących na interferujących kroplach (np. wyciekanie ciekłych filmów), rozważanie również dwóch skrajnych przypadków mobilności powierzchni — mobilnej i niemobilnej — wydaje się mieć ogromne znaczenie w zrozumieniu tych procesów w całości.

Podsumowując tę część dysertacji autorka pragnie podkreślić, iż badania nad pojedynczą kroplą stanowią niezwykle ważny element w opisie układu emulsyjnego jako całości, gdyż to właśnie od zachowania tych pojedynczych elementów zależy zachowanie całego systemu. Głównym celem rozwijanych obecnie metodologii jest otrzymanie takiego samego lub podobnego rozkładu wielkości kropeł w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Analiza dostępnej literatury wskazuje, iż badań nad pojedynczą kroplą poruszającą się w zewnętrznym ośrodku ciągłym jest stosunkowo niewiele, jeżeli porównamy tę ilość z tożsamymi badaniami statycznymi lub badaniami w gotowej dyspersji (emulsji). Aktualne badania pochodzą głównie z jednego laboratorium i nie uległy walidacji przez inną grupę badawczą bazującą na podobnej

metodologii i rozpatrującą podobne hipotezy. Taki stan rzeczy ma związek z wysokim zaawansowaniem technologicznym stosowanej aparatury, która nie jest dostępna komercyjnie. Dodatkowo, analizując literaturę branżową zauważa się brak systematycznych badań nad, przede wszystkim, procesem koalescencji kropli wznoszącej, które zawierałyby szeroki opis wpływu wielu czynników na to zjawisko m.in. różnych surfaktantów oraz wydłużonych czasów adsorpcji. A zatem, koniecznym jest zestawienie nowej metodologii, za pomocą której ta luka badawcza zostałaby wypełniona, co w przedstawionej dysertacji autorka postarała się uczynić.

4. Filmy emulsyjne stabilizowane białkami

W przemyśle, znakomitą większość stabilizatorów stosowanych podczas otrzymywania emulsji stanowią niskocząsteczkowe, syntetyczne związki powierzchniowo czynne powstające zazwyczaj z produktów ubocznych przemysłu petrochemicznego¹²⁴. Poza niezaprzeczalnymi zaletami tego typu związków jakimi są przede wszystkim niska cena i wysoka wydajność procesu ich otrzymywania, posiadają one szereg wad wynikających z ich negatywnego wpływu na środowisko. Przede wszystkim charakteryzują się one wysoką eko-toksycznością oraz niską biokompatybilnością i biodegradowalnością co przy przedostaniu się takich związków do środowiska może powodować nieodwracalne zmiany w ekosystemie^{125–127}. Jako że taki scenariusz utylizacji surfaktantów jest niezgodny z założeniami zrównoważonego rozwoju (tzw. Zielona Chemia) obecnie poszukuje się ich bio-zamienników, które przy zachowaniu podobnej aktywności powierzchniowo czynnej nie będą powodowały degradacji środowiska na etapie ich produkcji oraz późniejszego zastosowania. Taką alternatywą wydają się być biosurfaktanty czyli amfifilowe cząsteczki pochodzenia biologicznego, które wytwarzane są m.in. jako produkty metaboliczne podczas fermentacji bakteryjnej lub grzybowej. Biosurfaktanty to produkty naturalne, wytwarzane w sposób zrównoważony i nieszkodliwy dla środowiska¹²⁸. W przeciwieństwie do syntetycznych środków powierzchniowo czynnych charakteryzują się one dużo wyższą biodegradowalnością, niższą toksycznością oraz lepszą stabilnością działania w ekstremalnych warunkach temperatury, pH i zasolenia¹²⁹. Najważniejszymi kryteriami klasyfikacji biosurfaktantów jest ich budowa molekularna oraz rodzaj bakterii czy grzyba, które je wydzielają. I tak do najważniejszych grup związków zaliczanych do biosurfaktantów należą lipoproteiny, lipopolisacharydy, glikolipidy, lipopeptydy oraz fosfolipidy¹³⁰. Uogólniając definicję biosurfaktantów tylko do związków nie akumulujących się w środowisku, do grupy tej zaliczyć można również białka które po degradacji nie będą tworzyć związków toksycznych dla ekosystemu. Jednym z najszerzej przebadanych białek, pod względem właściwości adsorpcyjnych na różnych powierzchniach

międzyfazowych, głównie na granicy powietrze/woda oraz ciało stałe/woda, jest surowicza albumina wołowa (ang. *bovine serum albumine*) — w skrócie BSA.

BSA to jednołańcuchowe białko globularne o średniej masie cząsteczkowej równej około 66 kDa składające się z około 585 reszt aminokwasowych i 17 wewnątrz-łańcuchowych wiązań dwusiarczkowych¹³¹. Swoją strukturą, cząsteczka tego białka przypomina wydłużoną sferoidę o wymiarach $4 \times 4 \times 14$ nm, podzieloną na trzy główne domeny¹³². Określa się, iż BSA należy do klasy białek miękkich, które łatwo mogą zmieniać swoją strukturę i konformację pod wpływem bodźca zewnętrznego np. zmiany pH czy siły elektrolitycznej roztworu. W szczególności wpływ tego pierwszego czynnika został szeroko przebadany w literaturze i wykazano, iż zmiana pH powoduje różne procesy izomeryzacji białka. Mianowicie, istnieje pięć głównych izomerów cząsteczki BSA: (i) N (ang. *normal*), czyli postać normalna, w pobliżu punktu izoelektrycznego BSA — pH 5; (ii) F (ang. *fast*) — szybko migrująca przy pH 4; (iii) E (ang. *expanded*) — wydłużona; poniżej pH 3; (iv) B (ang. *basic*) czyli zasadowa; w pobliżu pH 8; oraz (v) a (ang. *aged*) czyli forma „starzejąca się” w pobliżu pH 10^{133–135}. Należy zaznaczyć, iż w każdym z wyżej wymienionych pH cząsteczka białka charakteryzuje się inną kompatybilnością struktury a przejście pomiędzy danymi formami jest odwracalne. I tak, w środowisku kwaśnym i zasadowym cząsteczka BSA jest rozciągnięta i asymetryczna, a każda zmiana pH w kierunku przejścia F→E lub B→A powoduje jeszcze wyższy stopień „rozwijania się” cząsteczki do formy liniowej. W stanie natywnym natomiast (czyli bez zmiany pH) oraz w pobliżu punktu izoelektrycznego struktura BSA jest sztywna i zwarta, określana jako kompatybilna. Zmiana pH powoduje również zmianę ładunku netto białka, który może być zarówno dodatni (w środowisku kwaśnym), jak i ujemny (w środowisku zasadowym i natywnym) oraz zerowy w punkcie izoelektrycznym cząsteczki^{136,137}. Opisany powyżej wpływ pH na wartość ładunku oraz rodzaj konformacji BSA skutkuje również w różnej zdolności adsorpcyjnej tej cząsteczki na powierzchni gazu oraz oleju w zależności od stężenia jonów H^+ oraz OH^- .

4.1 Adsorpcja BSA na powierzchni gazu i oleju

Ze względu na wysoką elastyczność strukturalną, cząsteczka BSA wykazuje znaczną aktywność powierzchniową (adsorpcję powierzchniową i redukcję napięcia powierzchniowego) różniącą się w zależności od zastosowanego medium (gaz lub olej)¹³⁸. W przypadku adsorpcji na granicy powietrze/woda, po dyfuzji białka do powierzchni międzyfazowej, następuje zjawisko jego rozwijania (ang. *unfolding*) czyli reorientacja części hydrofobowych białka do powierzchni pęcherzyka, a części hydrofilowych do roztworu

wodnego¹³⁹. To rozwinięcie cząsteczki białka i wyeksponowanie jego hydrofobowych części wynika właśnie z, wyżej wspomnianej, wysokiej elastyczności białek i ma bezpośredni skutek w szybkim procesie adsorpcji. Zjawisko to wygląda nieco inaczej w przypadku punktu izoelektrycznego BSA (pIEP \approx 4.8), w którym przyjmuje się, iż proces rozwijania struktury zachodzi w małym stopniu, a zaadsorbowane cząsteczki zachowują kulisty kształt na powierzchni gazu^{133,138}. Może to być związane z faktem, iż w pIEP cząsteczka BSA wykazuje najbardziej optymalną (pod względem adsorpcji) strukturę powierzchni z dużą ilością hydrofobowych części ułożonych na jej zewnętrznej części. W tym pH stwierdza się najszybszą i najwyższą adsorpcję powierzchniową BSA spośród wszystkich, zależnych od pH, form opisanych w poprzednim paragrafie. Faworyzacja adsorpcji w punkcie izoelektrycznym jest również spowodowana brakiem efektywnego ładunku na powierzchni białek, co skutkuje z kolei w braku odpychania elektrostatycznego pomiędzy cząsteczkami białka, które mogą teraz swobodnie dyfundować do powierzchni międzyfazowej. Z kolei gdy pH oddala się od pIEP i cząsteczki zyskują ładunek powierzchniowy, odpychanie pomiędzy nimi uniemożliwia przyjęcie wielu cząsteczek na jednostkę powierzchni co bezpośrednio wpływa na zmniejszenie ilości zaadsorbowanego BSA¹⁴⁰. Ponadto, gdy ładunek białka zmienia się wraz z pH, cząsteczki białka stają się coraz to bardziej hydrofilowe i posiadają dużo mniejszą tendencję do adsorpcji na powierzchni hydrofobowej. Równie ważnym podkreślenia jest fakt, iż w pH kwaśnym czy zasadowym cząsteczka BSA ulega rozwijaniu już w objętości roztworu co powoduje wzrost powierzchni zajmowanej przez tą cząsteczkę na pęcherzyku oraz zmniejszenie ciśnienia powierzchniowego. Powyższe dywagacje wskazują, iż szybkość adsorpcji BSA na granicy fazy powietrze-woda w dominującym stopniu zależy od odsłoniętej hydrofobowości na powierzchni białka oraz od jego ładunku netto. Konkluzja ta może być pomocna w zrozumieniu różnicy w szybkości adsorpcji na granicy faz powietrze-woda i olej-woda.

Przede wszystkim należy zaznaczyć, iż parametry procesu adsorpcji ulegają znacznej zmianie, gdy zamiast gazu zastosujemy fazę olejową. Co więcej, różnice w adsorpcji obserwowane są już w zależności od rodzaju zastosowanego oleju — czy jest to prosty węglowodór czy np. trigliceryd. Badania wskazują, iż w porównaniu do pęcherzyka gazu, BSA adsorbuje się szybciej na kropli olejowej, co można przypisać działaniu przyciągających sił hydrofobowych i sił van der Waalsa a w szczególności sił dyspersyjnych. Według Sengupty i Damodarana¹⁴¹, oddziaływania dyspersyjne odgrywają główną rolę w dyktowaniu adsorpcji białek na różnych powierzchniach międzyfazowych. Na podstawie teoretycznych obliczeń energii potencjalnej stwierdzili oni, że oddziaływanie dyspersyjne między białkami a olejem jest zawsze przyciągające, podczas gdy oddziaływanie dyspersyjne między białkami a wodą

jest zawsze odpychające. Tak więc, chociaż suma wszystkich energii interakcji jest dodatnia, zarówno na granicy faz powietrze-woda jak i olej-woda, to dominująca odpychająca część dyspersyjna sprawia, że siły van der Waalsa są mniejsze na granicy fazy powietrze-woda w porównaniu do na granicy faz olej-woda.

Dodatkowo, szybkość adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem hydrofobowości danego oleju ¹⁴². Dla przykładu, w pracy Theodoratou ¹³⁹ stwierdzono, iż adsorpcja BSA w pH ≈ 7 na granicy faz olej rycynowy-woda jest nawet 4 razy szybsza aniżeli na granicy powietrze-woda. Hydrofobowość tak jak i polarność cząsteczki oleju oraz długość i rozwinięcie łańcucha mogą znacznie wpływać na końcowe właściwości białkowych warstw międzyfazowych oraz na zmiany konformacyjne zaadsorbowanych białek. W pracy Rampon`a ¹⁴² porównano zmiany w widmach emisyjnych fluorescencji powierzchniowej reszt tryptofanowych (Trp) BSA zaadsorbowanego na różnego rodzaju olejach: węglowodorce (n-dodekan), syntetycznym trójglicerydzie średniołańcuchowym (miglyol) oraz naturalnym oleju roślinnym (olej słonecznikowy). Pomiaru te wykazały, iż największe przesunięcie widm absorpcji reszt tryptofanowych występuje dla oleju najbardziej hydrofobowego, czyli dodekanu, co jednoznacznie wskazuje, iż przy tym rodzaju oleju zmiany konformacyjne BSA są największe. Ponadto, adsorpcja na powierzchni oleju może powodować również denaturację białka czyniącą ogromne różnice w strukturze zaadsorbowanych cząsteczek w stosunku do ich niezaadsorbowanych analogów. Należy również wspomnieć, iż proces denaturacji białka powoduje odkrywanie różnych segmentów jego struktury co ułatwia boczne oddziaływanie pomiędzy dwiema lub więcej zaadsorbowanymi cząsteczkami. Możliwe są wówczas różne interakcje, na przykład jonowe, hydrofobowe, kowalencyjne (mostki disiarczkowe) lub wiązania wodorowe, które skutkują w utworzeniu sztywnej i nieruchomej sieci białkowej na powierzchni oleju ^{65,143}. W badaniach przedstawionych w pracy ¹⁴⁴ za pomocą dichroizmu kołowego wykazano, iż po adsorpcji na granicy olej/woda drugorzędowa struktura cząsteczki BSA ulega zmianom polegającym na redukcji zawartości α -helisy przy jednoczesnym wzroście β -harmonijki. Ta reorganizacja lub całkowita utrata struktur drugorzędowych skutkuje w tworzeniu stosunkowo grubej warstwy białka (75 Å dla pIEP) na fazie olejowej (heksadekan)¹³⁸. Wynika to z faktu, iż po adsorpcji i denaturacji, hydrofobowe domeny BSA uwolnione od ograniczeń przestrzennych, wynikających z ich kulistej natury, mogą swobodnie reorientować się tak aby uzyskać najbardziej korzystne interakcje z faza olejową. Można więc stwierdzić, iż obecność hydrofobowej fazy płynnej daje cząsteczce możliwość minimalizacji konfiguracyjnej energii swobodnej. Zdenaturowana frakcja tworzy wówczas warstwę wnিকającą do fazy olejowej, która osiąga nasycenie białkiem już przy jego niskim stężeniu. Ten

wpływ fazy olejowej na osiągnięcie przez BSA optymalnej do adsorpcji struktury znajduje się również w niskim stężeniu powierzchniowym białka w punkcie izoelektrycznym ($\leq 0.1 \frac{mg}{mL}$)¹³⁸ wymagany do wytworzenia monowarstwy na powierzchni kropli. Po osiągnięciu pełnego pokrycia powierzchni oleju białkiem, wzrost jego stężenia będzie powodował tworzenie kolejnej, odwracalnie zaadsorbowanej, warstwy białka charakteryzującej się dużo większym rozproszeniem w porównaniu do warstwy pierwotnej.

Zachodzące procesy reorganizacji i denaturacji cząsteczki BSA na powierzchni międzyfazowej oraz zależność adsorpcji tego białka od wielu czynników zewnętrznych czyni te układy niezwykle ciekawymi do głębszego poznania. Dodatkową motywacją do rozwijania tej tematyki jest skąpa ilość doniesień literaturowych dotyczących systematycznych badań nad właściwościami cienkich filmów emulsyjnych i pianowych stabilizowanych właśnie przez BSA. Obecnie w literaturze istnieją tylko pojedyncze badania rozpatrujące wpływ jednej, konkretnej wartości stężenia białka czy pH roztworu na stabilność filmu emulsyjnego i pianowego. Należy podkreślić, iż badania te zostały wykonywane głównie za pomocą statycznych metod opisanych w rozdziale 2.2.1.3 tj. celki Scheludko-Exerowa oraz różnych jej modyfikacji. Co więcej w literaturze nie sposób znaleźć badań o właściwościach cienkich filmów (zarówno pianowych jak i emulsyjnych) stabilizowanych przez BSA w warunkach dynamicznych — dużo większa ilość monografii opiera się na badaniu właściwości adsorpcyjnych BSA już w samych zsyntezowanych emulsjach. Wydaje się zatem, iż rozszerzenie zakresu tych badań ma ogromne znaczenie zarówno poznawcze jak i aplikacyjne.

II. CEL PRACY

Emulsje to układy zdyspergowane, które znalazły szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle jak i w życiu codziennym. Pożądaną ich cechą jest wysoka stabilność rozumiana jako długotrwałe zachowanie jednolitych właściwości fizykochemicznych, a w szczególności stałego rozmiaru kropeł co określa się odpornością układu na zjawisko koalescencji. Wielkość siły przeciwstawienia się koalescencji zależy od wielu czynników, które często ciężko jest poznać i określić w układzie emulsyjnym z ogromną ilością kropeł. W związku z tym, poszukuje się nowych metod analitycznych, które umożliwiłyby izolację zarówno pojedynczych kropeł jak i czynników wpływających na właściwości cienkich filmów rozdzielających te krople, od których stabilności zależy prawdopodobieństwo wystąpienia procesu koalescencji. Metodologia opierająca się na badaniu pojedynczych filmów emulsyjnych owszem istnieje, ale tylko w warunkach ściśle kontrolowanych statycznych lub *quasi*-statycznych (celka Scheludko-Exerowa, metoda *single drop* DFI — Rys. 11), które mogą nie odzwierciedlać rzeczywistych warunków istniejących podczas powstawania emulsji jak i kilka sekund po syntezie, kiedy w układzie nadal istnieją warunki dynamiczne. To właśnie podczas tej syntezy, krople poddawane działaniu sił zewnętrznych są w ciągłym ruchu oraz ulegają wielokrotnym zderzeniom, które zakończą się koalescencją tylko wtedy, gdy film oddzielający je pęknie doprowadzając tym samym do ich połączenia się. Warunki dynamiczne odgrywają zatem kluczową rolę w zjawisku koalescencji i nie mogą być pomijane podczas rozważania stabilności emulsji. Mając na uwadze tę lukę badawczą autorka niniejszej pracy postawiła sobie za zadanie wypełnienie jej poprzez opracowanie nowatorskiej metodologii badawczej, dzięki której możliwy byłby zarówno pomiar jak i opis czynników wpływających na stabilność filmów emulsyjnych właśnie w warunkach dynamicznych.

Główną ideą przyświecającą powstawaniu tejże pracy było założenie, iż „historia” kropli tj. droga, którą przebyła przed zderzeniem się z inną kroplą ma kluczowe znaczenie w stabilności filmów emulsyjnych a dalej, stabilności całej emulsji. Zatem rozłożenie emulsji na podstawową część elementarną — kroplę uderzającą w cienką warstwę cieczy, pozwoliłoby na imitację zjawisk zachodzących w rzeczywistych układach jak i poznanie wpływu warunków dynamicznych (tj. prędkość kropli) na proces koalescencji. Aby tego dokonać należało najpierw opracować i zbudować od podstaw zestaw eksperymentalny, który umożliwiłby zarówno generację pojedynczych kropeł olejowych jak i późniejszą obserwację filmów emulsyjnych. Proszę mieć na uwadze, iż tzw. generatory pojedynczych kropeł są dostępne komercyjnie, jednakże zazwyczaj generują one krople o bardzo małych rozmiarach, głównie do zastosowań

w tzw. mikroczipach opisanych w rozdziale 3.1.1. Z kolei koszty zakupu generatora kropeł o rozmiarach porównywalnych do kropeł w emulsjach, znacznie przewyższały możliwości finansowe grupy badawczej, w której autorka tej dysertacji miała przyjemność pracować. W związku z powyższym, aby w pełni wyjaśnić postawiony problem badawczy doktorantka postanowiła sama opracować ten niezbędny w badaniach element zestawu eksperymentalnego.

Podsumowując, główną motywacją do wykonania opisanych w niniejszej pracy badań była znikoma ilość eksperymentalnych danych literaturowych na temat wpływu „historii” kropeł, jak i ogólnie, warunków dynamicznych na stabilność filmów emulsyjnych. Dużo większa liczba badań w tej tematyce została przeprowadzona na tożsamych układach pianowych, dla których wykazano, iż stabilność filmów pianowych silnie zależy od dynamicznej warstwy adsorpcyjnej utworzonej na powierzchni pęcherzyka, której struktura zmienia się wraz z odległością pokonaną przez pęcherzyk. Za główny cel przedłożonej pracy postawiono zatem wyjaśnienie czy dynamiczna warstwa adsorpcyjna wytworzona na kropli będzie miała taki sam wpływ na kinetykę koalescencji w układzie emulsyjnym, jak w przypadku poruszającego się w cieczy pęcherzyku gazu. W celu weryfikacji wyżej wymienionych hipotez i zależności, doktorantka obrała plan badawczy, w którym zawierała się realizacja poniższych (pośrednich) zadań:

- i) opracowanie nowatorskiej metodologii do generacji pojedynczych kropeł jak i obserwacji i opisu stabilności filmów emulsyjnych;
- ii) porównanie dynamiki kropeł z tożsamym układem z pęcherzykiem gazowym;
- iii) określenie wpływu prędkości kropeł na stabilność utworzonego filmu emulsyjnego;
- iv) poznanie wpływu rodzaju stabilizatora (klasyczny surfaktant i białko) na ruch kropli oraz właściwości utworzonych filmów emulsyjnych i pianowych;
- v) sprawdzenie możliwości aplikacyjnych opisanej metody jako nowej techniki do przewidywania stabilności układów emulsyjnych w zależności od zastosowanego stabilizatora czy warunków syntezy.

Przedłożona praca doktorska została skonstruowana w taki sposób, że rozwinięcie każdego z powyższych podpunktów stanowi osobny rozdział części eksperymentalnej. Należy jednak podkreślić, że już sam opis budowy całego zestawu eksperymentalnego do badania stabilności filmów emulsyjnych, przedstawiony w rozdziale *Metodyka Badawcza*, stanowi niejako główne osiągnięcie pracy, bez którego przeprowadzenie dalszych badań nie byłoby możliwe.

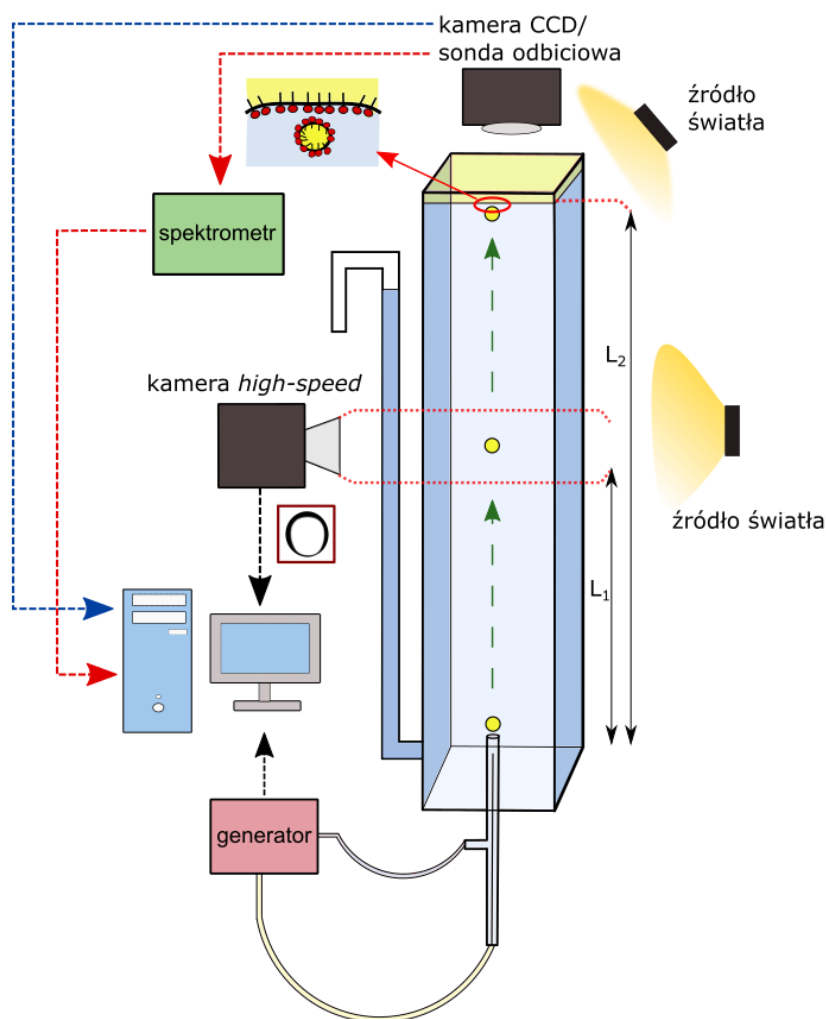
III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. Metodyka badawcza

5.1 Układy emulsyjne

5.1.1 Układ pomiarowy do badania stabilności ciekłych filmów emulsyjnych

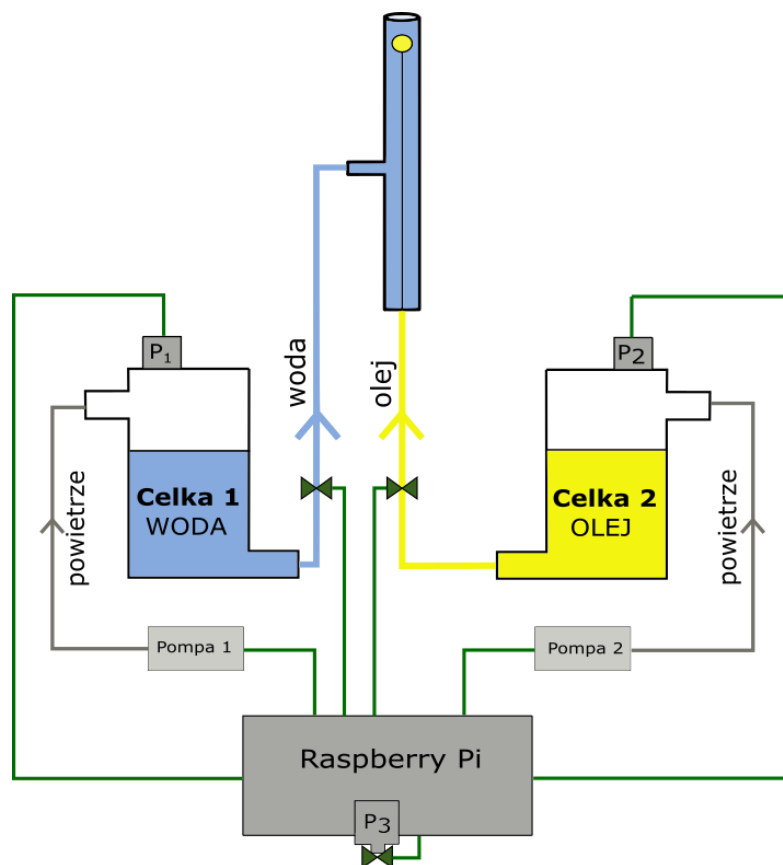
Na Rysunku 13 zaprezentowano schemat opracowanego zestawu eksperymentalnego, który w niniejszej pracy służył do badań stabilności ciekłych filmów emulsyjnych w warunkach dynamicznych. Składał się on z trzech głównych części, które zostaną omówione w poniższych rozdziałach, tj.: i) szklanej kolumny podłączonej do opracowanego i wykonanego od podstaw generatora pojedynczych kropli, ii) bocznej, szybkiej kamery do rejestracji poruszającej się kropli, iii) systemu detekcji „czasu życia” pojedynczej kropli olejowej na powierzchni międzyfazowej — pomiar zarówno jakościowy jak i ilościowy.



Rysunek 13. Schemat zestawu pomiarowego do badania stabilności ciekłych filmów emulsyjnych w warunkach dynamicznych

5.1.1.1 Charakterystyka generatora pojedynczych kropli

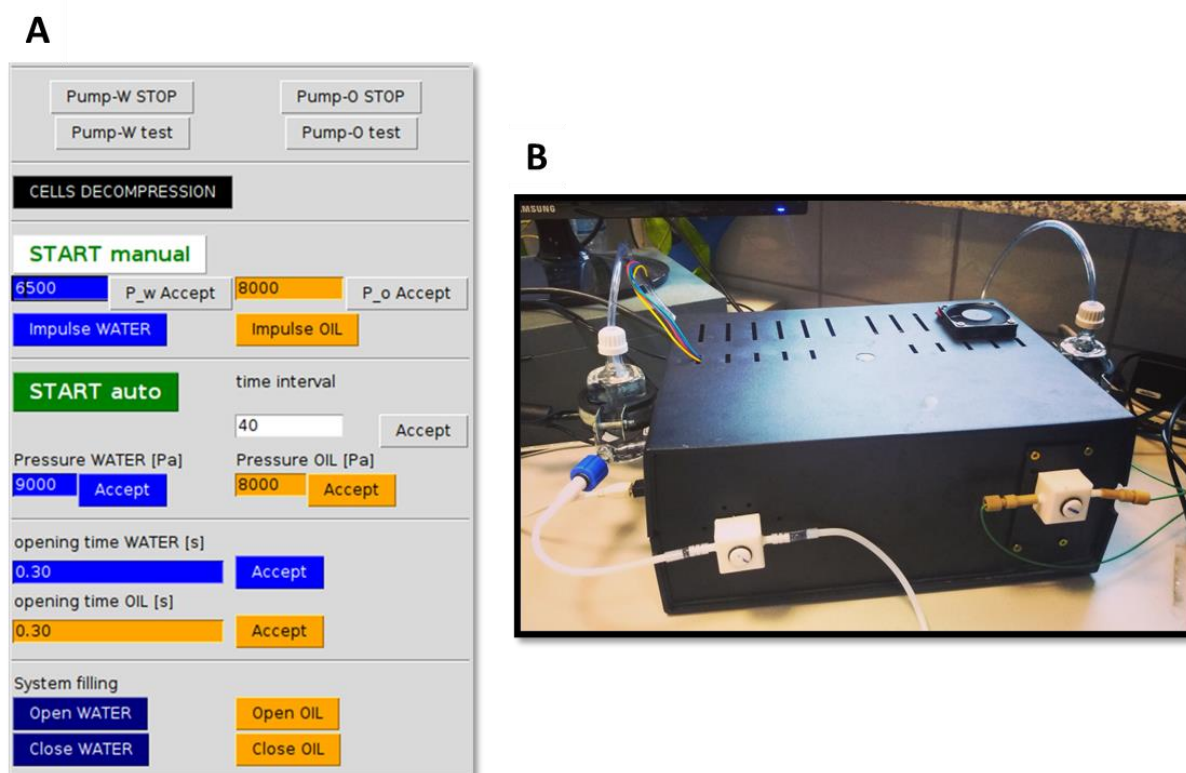
Generator pojedynczych kropli został opracowany w celu precyzyjnej kontroli procesu powstawania pojedynczej kropli na końcu stalowej igły ¹⁴⁵. Ogólny schemat omawianego urządzenia został przedstawiony na Rysunku 14.



Rysunek 14. Schemat budowy generatora

Przedstawiony na Rysunku 14 generator składał się z następujących części: i) dwóch, identycznych niskociśnieniowych pomp perystaltycznych (model DC 12 V, szybkość przepływu 20–60 ml/min, w środku silikonowe wężyki o średnicy wewnętrznej 2 mm) sterowanych komputerowo i podłączonych do ii) dwóch szklanych, okrągłych celek ciśnieniowych (wysokość — 70 mm, szerokość — 35 mm), których otwarcie i zamknięcie realizowane było za pomocą elektromagnetycznych mikrozaworów kontrolowanych przy użyciu dwukanałowego sterownika silników (model L298N, Induino ST1112), iii) trzech czujników ciśnienia (model GY-68 BMP180, I2C), iv) dwóch dwudrożnych zaworów wykonanych z poli(tetrafluoroetylenu) (PTFE) i zautomatyzowanych za pomocą mechanizmu cyfrowego serwa (model Giant Servo HD-1235MG), v) dwóch stabilizatorów ciśnienia (małe szklane celki o pojemności 40 ml zakończone elastyczną gumową membraną). Wszystkie elementy elektroniczne generatora zostały zaprogramowane w języku Python, a sterowane i synchronizowane za pomocą mikrokomputera Raspberry Pi 3, poprzez przyjazny dla

użytkownika, przedstawiony na Rysunku 15A, interfejs GUI (ang. *Graphical User Interface*). Wymienione wyżej części generatora zostały umieszczone w plastikowej obudowie co uczyniło go kompaktowym i przenośnym sprzętem gotowym do podłączenia do jakiegokolwiek aparatury wymagającej generacji kropeł. Fotografia generatora z zewnątrz została umieszczona na Rysunku 15B.



Rysunek 15. Graficzny interfejs użytkownika (GUI) oprogramowania opracowanego do kontroli parametrów generowania pojedynczej kropli (A); zdjęcie generatora z zewnątrz (B)

Całość aparatury podłączono do trójdrożnej szklanej rurki, w której wnętrzu, koncentrycznie, umieszczono stalową igłę. W zależności od pożądanych zakresów średnic generowanych kropeł stosowano dwie igły o średnicach zewnętrznych: 0.3 oraz 0.51 mm. Faza zdyspergowana natomiast (olej) i faza ciągła (roztwór lub czysta woda) zostały umieszczone w szklanych celkach ciśnieniowych i połączone z igłą za pomocą polimerowych wężyków.

W celu automatycznej generacji kropeł opracowano następujący protokół:

- i) najpierw, przy zamkniętych dwudrożnych zaworach, celki zostają napełnione odpowiednio wodą i olejem;
- ii) następnie za pomocą oprogramowania należy podać wartości ciśnienia P_1 i P_2 dla dwóch celek (patrz Rys. 15A), które zostaną w nich niezależnie wytworzone za pomocą dwóch pomp perystaltycznych;

- iii) po osiągnięciu żądanych ciśnień w celkach, należy otworzyć oba zawory (również poprzez program) tak aby wężyki napełniły się odpowiednio olejem i wodą. Zasadniczo, ciecze te pompowane są dzięki nadciśnieniu istniejącemu w celkach, które jest stale kontrolowane i w razie potrzeby korygowane poprzez podłączone pompy perystaltyczne;
- iv) w tym momencie procedury należy obserwować końcówkę igły i zanotować moment, w którym zakończy się proces uwalniania pęcherzyków powietrza a zaczną pojawiać się krople oleju. To oznacza, iż zarówno transportujące wężyki jak i igła zostały wypełnione olejem i oba zawory mogą zostać zamknięte. Proszę zwrócić uwagę, iż ze względu na gęstość obu cieczy to „strona” układu z wodą ulega szybszemu wypełnieniu cieczą i to właśnie proces z olejem jest etapem limitującym;
- v) przy takim stanie układu, aby wygenerować pojedynczą kroplę oleju należy (przy danej wartości ciśnienia) ustalić czas otwarcia zaworu olejowego i otworzyć, a następnie zamknąć go poprzez odpowiednią komendę w programie. Otwarcie i zamknięcie zaworu następuje automatycznie, a użytkownik ma tylko za zadanie precyzyjnie ustalić ten interwał czasowy. Jednakże, jest to bardzo ważny parametr decydujący właśnie o rozmiarze (średnicy) powstającej kropli;
- vi) po uformowaniu, kropla pozostaje nieruchoma na końcu igły co związane jest z wyższością sił kapilarnych nad siłą wyporu. Aby ją zerwać należy podać impuls wody z bocznego tubusu szklanej rurki. Wielkość tego impulsu, czyli szybkość przepływu wody, a więc w konsekwencji siłę ścinającą kroplę oleju, ustanawia się niezależnie dla celki wodnej poprzez zadanie odpowiedniego ciśnienia w celce wypełnionej wodą. Zaleca się, aby impuls wodny był jak najmniejszy tak, aby w najmniejszym możliwym stopniu powodował deformację odrywającej się kropli.

Po każdym impulsie wodnym czy to olejowym pompy perystaltyczne doprowadzały ciśnienie w celkach do ustalonego, w programie sterującym, poziomu. Dodatkowo, ciśnienie wewnątrz celek mogło być dowolnie modyfikowane (redukowane lub zwiększane) poprzez specyfikę działania pompy — pompowanie — ruch pompy do przodu lub redukowanie — ruch pompy do tyłu. Równie ważnym podkreślenia jest fakt, iż ciśnienia w celkach były w rzeczywistości ciśnieniami znormalizowanymi do zera na początku procedury, zgodnie z ciśnieniem mierzonym przez trzeci niezależny czujnik P_3 (który mierzył ciśnienie atmosferyczne). Rurki używane do kontroli ciśnienia celek były wykonane z wężyków silikonowych (średnica — 2 mm), a dekompresja układu następowała poprzez komendę w oprogramowaniu lub właśnie odkręcenie wężyków od celki.

Opracowane oprogramowanie pozwoliło na manualną jak i automatyczną generację kropeł. W pierwszym przypadku użytkownik sam kontrolował po jakim czasie kropla oleju ulega zerwaniu impulsem wody, natomiast w przypadku generacji automatycznej czas ten można było zadać w programie i zawór wody otwierał się automatycznie. Co więcej, całą procedurę czyli: impuls oleju, czas po którym następuje impuls wody oraz interwał czasowy pomiędzy pojedynczymi generacjami również można było zaprogramować w systemie, co uczyniło cały eksperyment przyjaznym dla użytkownika. Warty podkreślenia jest również fakt, iż rozmiar kropeł zależał tylko od zadanego nadciśnienia w celce i czasu otwarcia zaworu, a zatem pomiary te charakteryzowały się wysoką powtarzalnością — mając wcześniej podane parametry można było „odtworzyć” w eksperymencie dany rozmiar kropli (dla ciekłych faz o identycznych parametrach fizykochemicznych). Co więcej to manewrowanie impulsem wody, a dokładniej czasem po którym od generacji zrywa on kroplę oleju, wpływało na możliwość kontroli czasu dostępnego dla związków obecnych w roztworze do adsorpcji na powierzchni międzyfazowej olej/roztwór. Stworzyło to, niespotykaną dotychczas w literaturze, możliwość manewrowania stopniem pokrycia adsorpcyjnego na odrywającej się od igły kropelce, który, jak się okaże w następnych rozdziałach, ma krytyczne znaczenie dla stabilności ciekłych filmów emulsyjnych. Ten czas przebywania kropli na igle został określony jako czas adsorpcji i od tej pory tak będzie nazywany w dalszych częściach pracy.

5.1.1.2 Pomiar prędkości kropeł

W celu pomiaru prędkości wygenerowanej kropli, szklany tubus z igłą umieszczano koncentrycznie w szklanej kolumnie o wymiarach 40×40 mm i długości 170 mm (Rys. 13). Była to kolumna, na której wykonano większość badań, ale w zapleczu laboratoryjnym dostępne były również kolumny krótsze (długość 50 mm, 100 mm) jak i dłuższe (350 mm), które posłużyły do nielicznych eksperymentów. W związku z tym, iż każdy impuls wody (lub roztworu) powodował podniesienie się poziomu cieczy w kolumnie, powodując tym samym zmianę ciśnienia hydrostatycznego (a więc zmianę parametrów generacji kropli o tej samej średnicy), kolumnę zmodyfikowano tak, aby ten efekt zniwelować. Modyfikacja ta polegała na umieszczeniu w bocznej ścianie kolumny, tuż nad dnem, szklanego tubusu wraz z podłączonym silikonowym węzłem, który odprowadzał nadmiar zgromadzonej cieczy (na zasadzie naczyń połączonych). Najważniejszym elementem omawianej aparatury była szybka kamera (SpeedCam Weinberger MacroVis, częstotliwość = 100 Hz) umiejscowiona naprzeciw kolumny, dokładnie nad miejscem powstawania kropli (czubek igły) tak aby zaobserwować zarówno ruch kropli jak i sam moment jej powstawania. Dzięki zastosowaniu układu prowadnic

wraz z silnikiem krokowym, kamera ta miała możliwość jednostajnego ruchu na całej wysokości kolumny o zadanej przez użytkownika odległość (minimalna wartość — 10 mm). Całość układu była dodatkowo oświetlana monochromatycznym światłem. Zarejestrowane obrazy posłużyły następnie do wyznaczenia parametrów ruchu kropli tj. prędkości oraz deformacji kształtu jak i obliczenia jej średnicy. W tym celu opracowano autorski skrypt w języku Python, który automatycznie analizował otrzymane obrazy zgodnie z zadanymi wzorami matematycznymi. Prędkość kropeł wyznaczano z następującego wzoru:

$$v = \sqrt{\frac{(x_{i+1}-x_{i-1})^2+(y_{i+1}-y_{i-1})^2}{\Delta t}} \quad (4)$$

gdzie x_{i+1} , x_{i-1} , y_{i+1} , y_{i-1} są współrzędnymi chwilowych położenia środka geometrycznego kropli; Δt — odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi klatkami filmu (liczony według częstotliwości kamery).

Współrzędne centrum geometrycznego kropli obliczane były automatycznie za pomocą samodzielnie opracowanego skryptu Pythona z modułem PIL, umożliwiającym analizę pozyskanych zdjęć (więcej informacji na temat tej analizy zamieszczono w rozdziale 8.1).

Do oceny dynamiki kropeł, zarówno w czystej wodzie jak i w roztworach surfaktantów, ważnym jest określenie ich prędkości granicznej (terminalnej) czyli prędkości, która jest stała i nie zmienia się wraz z pokonywaną przez kroplę odległością od miejsca generacji. Prędkość tę wyliczano jako średnią z prędkości wyznaczonych w pięciu niezależnych przebiegach eksperymentu (pięć różnych kropeł) na odległości tożsamej z osiągnięciem przez kroplę prędkości granicznej.

Średnicę kropli natomiast, obliczano również za pomocą skryptu Python`a wyznaczając najpierw średnicę poziomą (d_h) i pionową (d_v) z zarejestrowanych obrazów, które następnie służyły do obliczenia średnicy równoważnej (d_{eq}). Parametr ten określa średnicę kropli sferycznej o takiej samej objętości jak zdeformowana (eliptyczna) kropla:

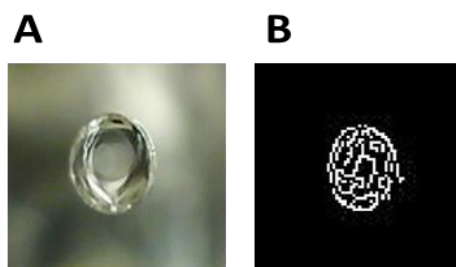
$$d_{eq} = (d_h^2 \times d_v)^{1/3} \quad (5)$$

5.1.1.3 Badanie stabilności pojedynczych filmów emulsyjnych

5.1.1.3.1 Pomiar jakościowy

Jakościowy pomiar stabilności ciekłych filmów opierał się na wyznaczeniu tzw. czasu życia pojedynczej kropli docierającej do końca kolumny i zderzającej się z cienką warstwą oleju imitującą powierzchnię międzyfazową ciecz/ciecz¹⁴⁶. W przedstawionej pracy założono, iż czas życia kropli może być powiązany z czasem, który potrzebny jest na osiągnięcie przez wyciekający film emulsyjny krytycznej grubości pęknięcia, czyli punktu, w którym następuje

koalescencja pomiędzy dwiema powierzchniami międzyfazowymi ciecz/ciecz. A zatem w pomiarach jakościowych stabilności filmów emulsyjnych czas życia to czas jaki upłynął od uformowania się cienkiego filmu (zderzenie kropli z warstwą oleju) do jego pęknięcia (koalescencja). Został on zmierzony za pomocą kamery CCD (ang. *Charge-Coupled Device*) zamontowanej koncentrycznie nad kolumną (nad powierzchnią międzyfazową). Pomiar czasu życia uzyskano za pomocą opracowanego w module Python OpenCV oprogramowania opartego na analizie obrazu online. Metodyka pomiaru była więc dość „prosta”: w momencie pojawienia się kropli na powierzchni międzyfazowej (uformowanie się ciekłego filmu) program rozpoczynał pomiar czasu, który kończył się, kiedy kropla pękała i łączyła się z górną warstwą cieczy. Czasy te zliczane były automatycznie, a dla zobrazowania istoty pomiaru na Rysunku 16 przedstawiono rzeczywisty obraz kropli wykonany przez kamerę CCD (Rys. 16A) oraz jej wyodrębnione kontury, które wykorzystywano następnie w algorytmie obliczania czasów życia (Rys. 16B). Rzeczywiste obrazy z kolei, stosowano do obliczania średnicy kropelek.

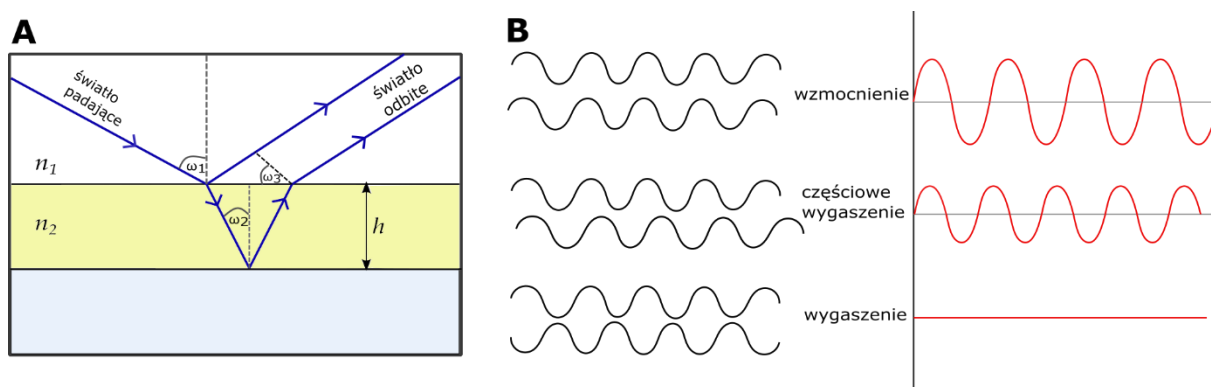


Rysunek 16. Pojedyncza kropla oleju na powierzchni międzyfazowej o/w tworząca film emulsyjny: oryginalny obraz wykonany kamerą CCD podczas pomiarów jakościowych (A) oraz obraz po wyodrębnieniu konturu, który wykorzystywano w algorytmie obliczania czasu życia (B)

Dodatkowo, w celu ułatwienia pomiarów, na szczycie kolumny zamontowano teflonowy (PTFE) pierścień, który zanurzony w warstwie oleju tworzył menisk wypukły skupiający krople w centrum i zapobiegający ich ruchom po całej górnej powierzchni kolumny. Aby ograniczyć wpływ światła zewnętrznego, które mogłoby spowodować zmiany w intensywności światła podczas eksperymentów, całą aparaturę przedstawioną na Rysunku 13, umieszczono w czarnym „pudełku” (z jedną otwartą ścianą) wykonanym z poli(metakrylanu metylu). Szczyt kolumny oświetlany był wówczas lampką o stałym natężeniu światła, dzięki czemu, w tym aspekcie, warunki pomiaru były powtarzalne. Aby uzyskać znaczącą ilość danych w jednym przebiegu eksperymentu (dla jednych warunków pomiarów — np. to samo stężenie roztworu) mierzono czas życia minimum 50 kropelek, a otrzymane dane poddawano później odpowiedniej analizie statystycznej.

5.1.1.3.2 Pomiar ilościowy

Ilościowym pomiarem stabilności ciekłych filmów określono detekcję zmian grubości uformowanego filmu wraz z upływem czasu, czyli wyznaczenie tzw. kinetyki wyciekania ciekłego filmu. Do tego celu zastosowano i zaadaptowano protokół eksperymentalny opracowany przez Delacotta i innych¹⁴⁷, który w swojej istocie opiera się o zasady klasycznej optyki. Podejście to zakłada możliwość połączenia charakterystyki optycznej filmu z jego grubością poprzez oświetlenie ciekłego filmu światłem polichromatycznym o szerokim zakresie długości fal oraz wykorzystanie interferencji fal odbitych. Metoda interferometryczna oparta jest zatem o pomiar intensywności światła odbitego od górnej i dolnej granicy międzyfazowej tworzącej film, co schematycznie przedstawiono na Rysunku 17.

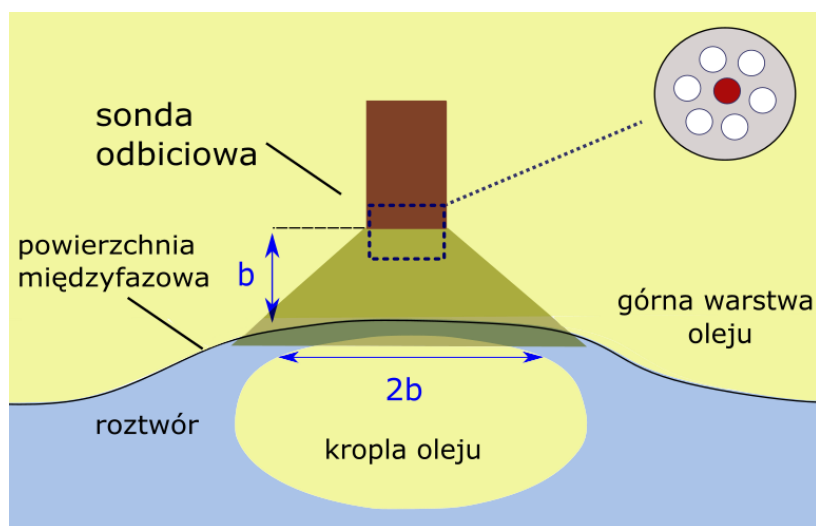


Rysunek 17. Schematyczna ilustracja podstaw metody interferometrycznej, obrazująca odbicie fali światła od powierzchni międzyfazowych tworzących film (A) oraz konsekwencje przesunięcia fazowego oddziałujących (interferujących) fal (B)

Przed dotarciem do detektora fale odbite ulegają interferencji tworząc nowe fale, których częstotliwość i natężenie jest ściśle związane z grubością filmu. Intensywność fal interferujących rejestrowana jest następnie jako sygnał prądowy, który zmienia się w czasie proporcjonalnie do zmian w grubości filmu. Stopień w jakim interferujące fale ulegają wzmacnieniu lub wygaszeniu zależy od różnicy w drogach optycznych fali odbitej od dolnej i górnej granicy międzyfazowej grubości filmu. Ta wartość z kolei zależna jest od kąta padania promieniowania na jego powierzchnię, jak również od współczynnika załamania światła obu faz (tutaj: roztworu (wody) i oleju). Jeżeli odbite fale są zgodne w fazie, po interferencji następuje wzmacnienie fali, a w przypadku przeciwnym — wygaszenie. Pomiędzy tymi dwoma skrajnymi przypadkami możliwe jest też częściowe wzmacnienie lub częściowe wygaszenie fali, jeśli przesunięcie w fazie jest nieznaczne.

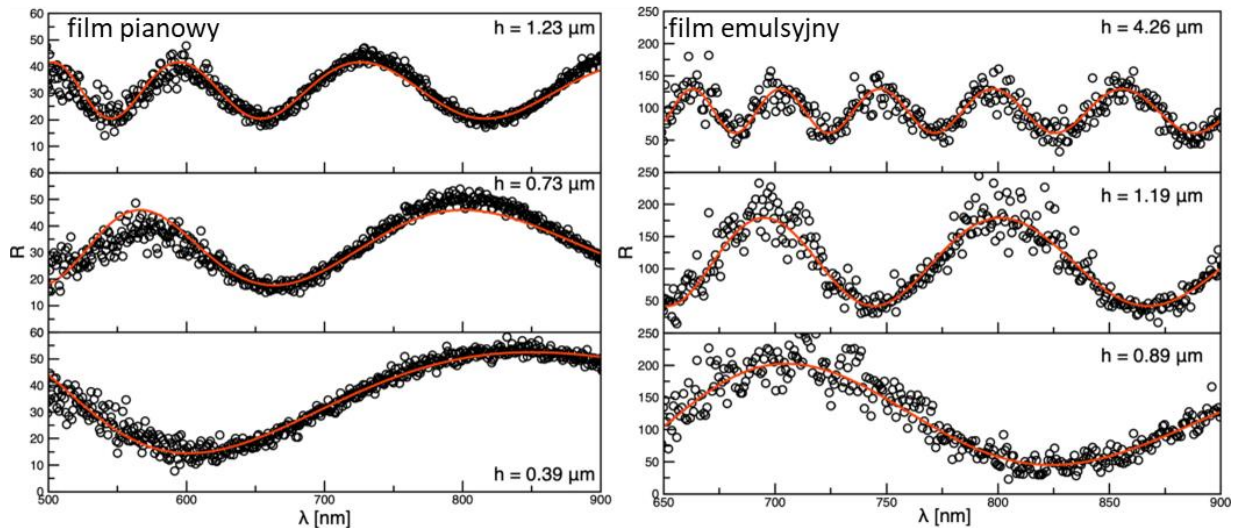
W przedstawionej pracy, do pomiarów ilościowych wykorzystano sondę refleksyjną, którą podłączono do źródła światła pracującego w zakresie fal 200–990 nm (Ocean Optics, DH-2000-BAL) oraz spektrometru (Ocean Optics, model QE Pro-ABS). Sondę zanurzano

w górnej warstwie oleju i montowano tak, aby miejsce w którym powstaje ciekły film emulsyjny było jak najlepiej oświetlone (Rys. 13.). Pozycja sondy była starannie regulowana w celu uzyskania najodpowiedniejszego stosunku sygnałów do szumu, który był niezwykle wrażliwy na nawet niewielkie odchylenia od właściwego ustawienia sondy. W przypadku pomiarów dynamicznych, gdy kropla uderza w górną warstwę oleju, miejsce w którym tworzy się ciekły film (tzw. perymetr) może za każdym razem (za każdą kroplą) różnić się nieznacznie od siebie. Nakłada to na użytkownika obowiązek ciągłego monitorowania, i jeśli zachodzi taka potrzeba, zmiany ułożenia sondy względem powstającego filmu, tak aby za każdym razem uzyskiwać jak „najostrzejsze” widmo. Schemat pomiaru i ułożenia sondy został przedstawiony na Rysunku 18.



Rysunek 18. Schemat pomiaru grubości cienkiego filmu emulsyjnego przy użyciu sondy odbiciowej Ocean Optics (gdzie b – odległość sondy od powierzchni międzyfazowej; $2b$ – obwód oświetlanego filmu)

Przedstawiona na powyższym rysunku sonda (prawy górny róg Rys. 18), została zaprojektowana w taki sposób aby jednocześnie pełniła funkcję nadajnika i odbiornika światła. Posiada ona sześć zakończeń światłowodów spośród których pięć skrajnych, podłączonych do źródła światła, odpowiada za bezpośrednie naświetlanie ciekłego filmu, a centralny światłowod odbiera odbite i interferujące ze sobą fale i kieruje je do spektrometru, który, na podstawie odpowiedniej analizy w czasie rzeczywistym, przekształca zebrany sygnał na widmo odbiciowe (interferencyjne) — rysuje wartość (R) (natężenie interferującego światła odbitego) w funkcji długości fali (λ) rejestrowane co 0.1 s. Przykłady takich widm wyznaczonych dla filmów emulsyjnych i pianowych przedstawiono na Rysunku 19.



Rysunek 19. Widma odbiciowe (czarne punkty) uzyskane dla ciekłych filmów pianowych i emulsyjnych. Czerwona linia oznacza najlepsze dopasowaniem równania 6 do punktów eksperymentalnych

Czarne punkty na powyższym wykresie to dane eksperymentalne, które mogą być opisane następującym równaniem:

$$R = b \frac{\left(\frac{n^2-1}{2n}\right) \sin^2\left(2\pi\frac{nh}{\lambda}\right)}{1 + \left(\frac{n^2-1}{2n}\right)^2 \sin^2\left(2\pi\frac{nh}{\lambda}\right)} + d \quad (6)$$

gdzie n to współczynnik załamania światła (równy 1.39 oraz 1.33 na granicy faz olej/ciecz i gaz/ciecz odpowiednio) a b i d to parametry dopasowania. Wyznaczenie wartości h — grubości filmu polegało na znalezieniu najlepszego dopasowania powyższego równania do uzyskanych punktów eksperymentalnych czego dokonywano za pomocą nieliniowej metody najmniejszych kwadratów. W związku z tym, iż jedną krzywą wyciekania otrzymywano poprzez uśrednienie krzywych dla około dwudziestu pojedynczych filmów a w jednym przebiegu eksperymentu (dla jednego filmu) możliwym było uzyskanie do 500 widm (w zależności od kinetyki wyciekania) całą analizę zautomatyzowano za pomocą opracowanego skryptu Pythona (moduł SciPy). Na Rysunku 19 czerwona linia to właśnie dopasowanie równania 6 do punktów eksperymentalnych a dodatkowo, w legendzie wykresu przedstawiono uzyskaną w taki sposób wartość grubości filmu. Ponieważ wykres krzywej wyciekania to zależność grubości filmu od czasu, zatem każdy punkt na takim wykresie uzyskiwano właśnie na podstawie powyższego dopasowania. Warto wspomnieć, iż tak jak to widać na Rysunku 18, szerokość okna detekcji, czyli obszaru z którego pozyskiwano sygnał, zależy od odległości sondy od granicy międzyfazowej. Gdy sonda była ustawiona w odległości b od powierzchni międzyfazowej to obwód oświetlanego filmu wynosił $2b$, ale w praktyce, co już wyżej wspomniano, sondę ustawiano tak aby uzyskać najlepszy stosunek szumu do sygnału,

niemniej jednak można bezpiecznie założyć, że sygnał rejestrował cały obszar ciekłej warstwy. A zatem, wartości h , które zostały wyznaczone podczas procedury dopasowania z równania 6, odpowiadały wartości uśrednionej dla całego obszaru kontaktu kropli z górną powierzchnią międzyfazową.

Opracowanie poszczególnych części aparatury jak i ich późniejsza synchronizacja oraz stworzenie optymalnych procedur pomiarowych miało kluczowe znaczenie dla płynności przeprowadzanych eksperymentów. Sprzężenie systemu badania stabilności filmów emulsyjnych (jakościowo oraz ilościowo) z generatorem pojedynczych kropeł było równie ważnym elementem procesu tworzenia całej aparatury, co optymalizacja jej poszczególnych składowych. Najważniejszą, ale i też najtrudniejszą kwestią okazała się być detekcja przybywającej do szczytu kolumny kropli zarówno przez kamerę jak i sondę zamontowaną u góry. Należało wówczas manewrować zarówno grubością górnej warstwy oleju jak i wyznaczyć minimalną średnicę kropli od której system (kamera) zaczyna ją rozpoznawać i rozpoczyna pomiar jej czasu życia. Należy również wspomnieć, iż każdy nowo wlany do kolumny roztwór, różniący się na przykład stężeniem, warunkował inne warunki fizykochemiczne, które dla ujednoczenia pomiarów musiały być korygowane poprzez odpowiednią modyfikację parametrów „wsadowych” w oprogramowaniu zarządzającym całą aparaturą. I tak dla przykładu — wraz ze zmianą stężenia roztworu zmieniała się trajektoria ruchu kropli, a w konsekwencji zmieniał się również perymetr tworzenia filmu, dlatego też tak ważnym było opracowanie zestawu, w którym w bardzo łatwy sposób można było zmieniać ustawienie górnej kamery czy też jej ostrość, warunkujące dokładny pomiar. Proszę również pamiętać, iż proces wyciekania filmów jest procesem wysoce stochastycznym — czasy życia przy takich samych parametrach pomiaru mogą różnić się od siebie nawet o kilkanaście sekund, dlatego w celu wykonania odpowiedniej statystyki kluczowym było opracowanie zautomatyzowanej i dobrze ze sobą synchronizowanej aparatury posiadającej szeroki zakres modyfikacji w zależności od wymogów eksperymentu.

5.1.2 Pomiar napięcia międzyfazowego

Do pomiarów napięcia międzyfazowego na granicy olej(dodekan)/woda(roztwór) zastosowano aparaturę firmy Data Physics (Niemcy) o nazwie handlowej OCA 15EC (ang. *Optical contact angle measuring and contour analysis systems*). Aparat ten wyposażony jest w moduł pomiaru na kropli wiszącej, który zastosowano w opisywanych eksperymentach. Za pomocą strzykawki, kropla olejowa (ok. 20 μ l) formowana była na końcu U-kształtnej igły ze stali nierdzewnej, która umieszczona była w szklanej kuwecie wypełnionej badanym

roztworem. Napięcie międzyfazowe obliczane było *on-line* za pomocą modułu oprogramowania SCA (ang. *Software Contour Analysis*) wykorzystującego równanie Younga-Laplace'a. Opisuje ono równowagę pomiędzy dwoma siłami decydującymi o kształcie kropli: napięciem powierzchniowym (międzyfazowym) i siłą ciężkości (wyporu). Istota pomiaru polegała zatem na ciągłej rejestracji zmian w kształcie kropli, do którego numerycznie i na bieżąco program dopasowywał teoretyczny kształt kropli, co skutkowało możliwością określenia wartości napięcia międzyfazowego. Temperatura pomiarów wynosiła 293 K.

5.1.3 Badania nad zsyntezowanymi emulsjami

W celu walidacji opracowanej metodologii pomiaru stabilności ciekłych filmów w warunkach dynamicznych, zsyntezowano również „rzeczywiste” układy emulsyjne, których skład (rodzaj surfaktantu i oleju) był tożsamy z badaniami przeprowadzonymi na kolumnie w trakcie pomiarów dla pojedynczej kropli. Porównanie stabilności gotowych emulsji ze stabilnością pojedynczych filmów emulsyjnych dało możliwość określenia potencjału aplikacyjnego stworzonego zestawu pomiarowego.

5.1.3.1 Synteza emulsji

Do badań stabilności rzeczywistych układów emulsyjnych wykorzystano tylko te układy, w których rolę surfaktantu pełniło białko BSA w roztworach o jednakowym stężeniu, ale różnym pH. Podejście to zastosowano świadomie, gdyż, jak opisano w rozdziale 4, właściwości adsorpcyjne BSA są silnie zależne od pH roztworu. To z kolei skutkuje różną stabilnością pojedynczych filmów emulsyjnych, a w konsekwencji całych układów w zależności od pH, co łatwo może zostać uchwycone i rozróżnione za pomocą opracowanej metodologii oraz metod służących do badań stabilności emulsji.

Roztworem bazowym, na którym dokonywano zmiany pH było BSA o stężeniu 5g/l, który przygotowano poprzez delikatne mieszanie sproszkowanego białka w roztworze wodnym (bez dodatku elektrolitu i soli). Należy zaznaczyć, iż stężenie to było dużo wyższe niż korespondujące stężenie używane do badania stabilności pojedynczych filmów emulsyjnych. Jest to związane z faktem, iż tylko stężenie przekraczające CMC potrafi wywołać jakikolwiek efekt stabilizujący dla tak dużej ilości kropeł, jakie znajdują się w gotowym układzie.

Po rozpuszczeniu białka, pH modyfikowano za pomocą 1 molowych roztworów HCl i NaOH tak, aby finalnie uzyskać roztwory o wartościach pH odpowiednio: 3.5, 4.8 (punkt izoelektryczny) oraz 9.5. Dodatkowo w syntezie emulsji zastosowano również roztwór o pH neutralnym (~6.8) czyli bez jakiegokolwiek dodatku kwasu czy zasady. W celu sporządzenia emulsji, do roztworu białka dodawano olej — dodekan w stosunku objętościowym 1:1

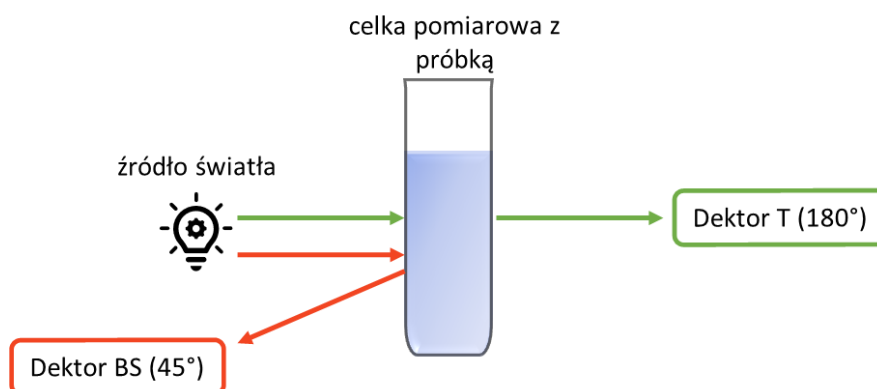
a następnie cały układ poddawano homogenizacji przy użyciu homogenizatora Ultra-Turrax (IKA T10 Basic, Niemcy). Warunki procesu były za każdym razem jednolite — homogenizacja prowadzona była przez 3 minuty przy obrotach 20000 obr/min. Po tym czasie gotowe emulsje podlegały badaniom ich stabilności przy użyciu Turbiscanu oraz mikroskopu optycznego.

Należy w tym miejscu podkreślić, że zarówno warunki syntezy emulsji jak i jej skład nie były w tej pracy szczegółowo optymalizowane. Jest to związane z faktem, iż wyjaśnienie wpływu stosunku ilościowego fazy wodnej do olejowej, stężenia BSA czy czasu i siły procesu homogenizacji na długotrwałą stabilność i monodispersyjność układów emulsyjnych nie było głównym celem niniejszej pracy. Dlatego też celowo pominięto rozważania dotyczące wyżej wymienionych czynników, gdyż wprowadziłoby to komplikacje i zbyt wiele zmiennych w analizie omawianego zjawiska.

5.1.3.2 Pomiar fizycznej stabilności emulsji

Pomiary stabilności fizycznej emulsji przeprowadzono za pomocą aparatury TurbiScan Lab (Formulation SA, L'Union, Francja), której działanie opiera się na zjawisku wielokrotnego rozpraszania światła (ang. *multiple light scattering, MLS*). Wykorzystanie tego zjawiska umożliwia detekcję wszystkich rodzajów niestabilności emulsji we wczesnej fazie procesu jej destabilizacji, które nie są widoczne dla ludzkiego oka.

Z uwagi na dużą zdolność BSA do pienia się podczas procesu homogenizacji, które utrudniałoby pomiar, bezpośrednio po przygotowaniu emulsji pobierano z niej 10 ml próbki i umieszczano w szklanej celce, którą następnie montowano w aparacie. Metodyka pomiaru polegała na skanowaniu próbki co 25 sekund przez 2 godziny za pomocą wiązki światła o długości tożsamej z bliską podczerwienią ($\lambda = 880 \text{ nm}$). Wszelkie zjawiska destabilizacji wykrywane były poprzez zmianę w intensywności światła przechodzącego i wstecznie odbitego w funkcji położenia próbki. Było to możliwe, ponieważ aparatura ta wyposażona jest w dwa zsynchronizowane detektory, które odbierają światło wstecznie rozproszone (ang. *backscattering, BS*), padające pod kątem 45° od wiązki światła emitowanej przez diodę elektroluminescencyjną oraz światło przechodzące przez próbkę (ang. *transmission, T*), padające pod kątem 180° . Schematycznie zasadę działania TurbiScanu przedstawiono na Rysunku 20.



Rysunek 20. Zasada działania aparatu TurbiScan Lab

Końcowe profile intensywności pozwalają wskazać dwa rodzaje destabilizacji emulsji: odwracalną migrację cząstek (kremowanie/sedymentacja i flokulacja) oraz nieodwracalne zmiany wielkości (koalescencja i starzenie Ostwalda). Dodatkowo, aparatura dokonuje również pomiaru zmian w średniej ekwiwalentnej średnicy kropeł w czasie, który może posłużyć jako wyznacznik danego procesu destabilizacji zachodzącego w próbce.

Dla obiektywnego porównania stabilności różnych formułacji, oprogramowanie TurbiScan (Turbisoft) wprowadziło globalny parametr — Turbiscan Stability Index (TSI) zawierający wszystkie rodzaje niestabilności danej próbki. Obliczanie TSI oparte jest na zintegrowanym algorytmie sumującym ewolucję światła transmisyjnego lub wstecznie rozproszonego (jest to różnica między skanami), w kolejnych pomiarach w funkcji wysokości próbki. Współczynnik ten wylicza się więc według następującego równania:

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{BS})^2}{n-1}} \quad (7)$$

gdzie: n — całkowita liczba pomiarów; x_i — średnia wartość wstecznego rozpraszania światła w każdej minucie pomiaru; x_{BS} — średnia wszystkich wartości x_i .

5.1.3.3 Wizualna obserwacja i określenie rozmiaru cząstek za pomocą mikroskopu optycznego

Aby określić rozmiar kropeł w otrzymanych emulsjach wykorzystano mikroskopię optyczną — mikroskop Axio Imager M1m (Zeiss, Niemcy). Emulsje wizualizowano po jednym dniu od homogenizacji, kiedy system osiągnął już stan stacjonarny, a przed obserwacjami niewielka ilość emulsji (bez rozcieńczenia) pobrana ze środka próbki, umieszczana była na szkiełku podstawowym. Do generowania obrazów w trybie transmisji użyto obiektywu 10x.

W celu dokładnego wyliczenia rozkładu wielkości kropeł, w programie ImageJ opracowano procedurę, która automatycznie obliczała średnicę (d) wszystkich kropeł na

wykonanych zdjęciach mikroskopowych. Wartości d wyznaczono zatem na podstawie analizy obrazu i z wykorzystaniem funkcji *threshold* w ImageJ według wzoru (8):

$$d = (d_{max}^2 \cdot d_{min})^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

gdzie d_{max} i d_{min} oznaczały odpowiednio większą i mniejszą oś kropli. Ze względu na fakt, iż emulsje nie były rozcieńczane przed obserwacjami mikroskopowymi i były dość skoncentrowane, histogramy rozkładu średnic kropeł zostały przygotowane tylko dla tych kropeł, których parametr okrągłości (*Round*), wyznaczony automatycznie przez licznik cząstek programu ImageJ i zdefiniowany jako:

$$\text{Round} = \frac{4 \cdot A}{\pi \cdot d_{max}^2} \quad (9)$$

był większy od 0.8 (A w tym równaniu to powierzchnia kropli). Takie podejście pozwoliło zminimalizować wpływ artefaktów analizy obrazu, spowodowanych automatycznym dopasowaniem progów i nakładaniem się kropeł.

5.2 Układy pianowe

Mając na uwadze to, iż głównym osiągnięciem przedłożonej dysertacji jest zestaw eksperymentalny do badania stabilności ciekłych filmów emulsyjnych, aparatura stosowana do pomiarów stabilności tożsamy filmów pianowych zostanie również opisana, ale nie w sposób tak detaliczny jak w przypadku właśnie układów emulsyjnych. Proszę mieć jednak na uwadze, iż zarówno sama aparatura jak i oprogramowanie sterujące zostały również opracowane od podstaw w naszym laboratorium^{148–150} i posłużyły jako prototypy, których modyfikacja pozwoliła na późniejszy rozwój pokrewnej metodologii dla filmów emulsyjnych. Głównym założeniem przeprowadzenia eksperymentów również w układzie pianowym było porównanie tożsamy zjawisk występujących w tych dwóch układach.

5.2.1 Pomiar prędkości pęcherzyka

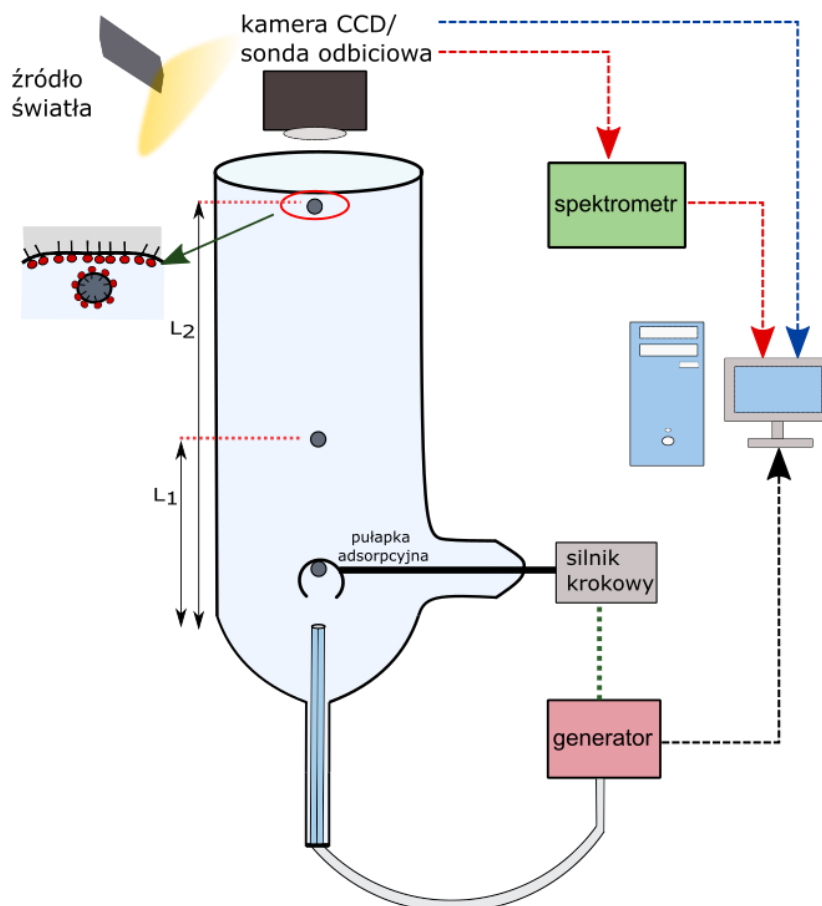
Aparatura stosowana do pomiaru profili prędkości pęcherzyków była analogiczna do tej opisanej dla kropeł olejowych w rozdziale 5.1.1. Z tą niewielką różnicą, iż cały pomiar odbywał się w kwadratowej kolumnie szklanej o nieco większych rozmiarach — 40×40 mm. Szybka kamera wideo (SpeedCam Weinberger MacroVis) monitorująca ruch pęcherzyka również umieszczona była z boku, a cała procedura pomiaru oraz analiza prędkości i średnicy poruszającego się pęcherzyka była taka sama jak dla kropeł olejowych. W związku z tym, iż zarówno w pomiarach czasów życia pęcherzyków jak i ich prędkości, pęcherzyki generowane były na jednej i tej samej kapilarze o średnicy wewnętrznej 0.075 mm — średnica pęcherzyków

pozostawała również w zasadzie niezmienna (lekko zależna od napięcia powierzchniowego) i wynosiła około 1.49 mm.

5.2.2 Układ pomiarowy do badania stabilności ciekłych filmów pianowych

5.2.2.1 Pomiar jakościowy i ilościowy

Schemat aparatury zastosowanej do badań stabilności filmów pianowych przedstawiono na Rysunku 21.



Rysunek 21. Schemat zestawu pomiarowego do badania stabilności ciekłych filmów pianowych w warunkach dynamicznych

Charakterystyka tej aparatury została szczegółowo omówiona w pracy Borkowskiego i współpracowników¹⁴⁹, więc w tym miejscu autorka jedynie pokrótce postara się wyjaśnić metodykę pomiarów. Układ eksperymentalny składał się z pięciu podstawowych części: (i) cylindrycznej kolumny (długość = 170 mm, średnica = 40 mm) wypełnionej badaniem, (ii) grubościenną szklaną kapilary (średnica wewnętrzna = 0.075 mm) połączonej z (iii) generatorem pęcherzyków, (iv) szklanej „pułapki adsorpcyjnej” pozwalającej na kontrolę pokrycia adsorpcyjnego uwalnianego pęcherzyka, (v) kamery lub sondy odbiciowej zamontowanych u szczytu kolumny w celu opisu wyciekającego filmu pianowego w sposób

zarówno jakościowy jak i ilościowy. Dodatkowo, na szczycie kolumny założono pierścien z poli(tetrafluoroetyleny), który, tworzący menisk wypukły, utrzymywał pęcherzyki w centrum obserwowanej powierzchni.

Zasada pomiaru jakościowego była tożsama z pomiarami opisanymi w rozdziale 5.1.1.3.1 dla filmów emulsyjnych i opierała się na określeniu czasu życia pęcherzyka na powierzchni międzyfazowej, tj. czasu pomiędzy dotarciem pęcherzyka do górnej warstwy cieczy, a jego pęknięciem (koalescencją). Tak jak i w przypadku filmów emulsyjnych wprowadzony parametr "czasu życia" związany jest z czasem odwadniania filmu pianowego do krytycznej grubości pęknięcia, czyli punktu, w którym następuje koalescencja na interfejsie ciecz/gaz. Cały proces rejestrowany był poprzez kamerę zamontowaną na szczycie kolumny, a uzyskane w taki sposób obrazy analizowano następnie poprzez opracowane oprogramowanie wykorzystujące moduł Python OpenCV, które na bieżąco podawało czas życia każdego pęcherzyka. Podczas pomiarów, pęcherzyk był dodatkowo oświetlany zewnętrznym źródłem światła co poprawiało zdolność oprogramowania do możliwości jego detekcji od początkowego momentu pojawienia się na obserwowanej powierzchni.

W celu porównania wyników badań z tymi otrzymanymi w układzie ciecz/ciecz, w procedurze badań zastosowano dwa następujące podejścia: pomiary czasów życia, w których czas adsorpcji równy był czasowi wzrostu pęcherzyka na kapilarze (ok. 1.6 s) oraz badania z wykorzystaniem pułapki adsorpcyjnej pozwalającej ściśle kontrolować pokrycie adsorpcyjne na uwolnionym pęcherzyku. Pułapka adsorpcyjna to dodatkowy, szklany element opisywanego zestawu mający kształt małej, pustej kopuły zakończonej długą rurką i podłączonej do silnika krokowego, który steruje jej ruchem. Ruch tego silniczka czyli obrót pułapki kontrolowany był poprzez dodatkowe parametry w oprogramowaniu generatora pęcherzyków. Idea pułapki jest dość prosta — po wygenerowaniu pęcherzyka, był on umieszczany w pułapce na określony przez użytkownika czas (pułapka znajdowała się na drodze ruchu pęcherzyka), który zazwyczaj skorelowany był z pomiarami dynamicznych napięć powierzchniowych tak aby uzyskać pożądane pokrycie adsorpcyjne pęcherzyka. W momencie, gdy zadany czas adsorpcji został osiągnięty, pułapka obracała się, a pęcherzyk uwalniany był do roztworu. W związku z tym, iż szkło z natury wykazuje ujemną gęstość ładunku powierzchniowego, aby uniknąć przyciągania elektrostatycznego pęcherzyka do powierzchni pułapki, w roztworach kationowych surfaktantów (C₁₈TAB) (ładunek dodatni) powierzchnię pułapki pokrywano dodatkowo cienką warstwą roztworu poli(chloru dialilodimetylowego amonu) (PDADMAC) — kationowego polielektrolitu. Warto również wspomnieć, iż w eksperymentach bez użycia pułapki adsorpcyjnej pomiary czasów życia wykonywano na dwóch odległościach od miejsca generacji

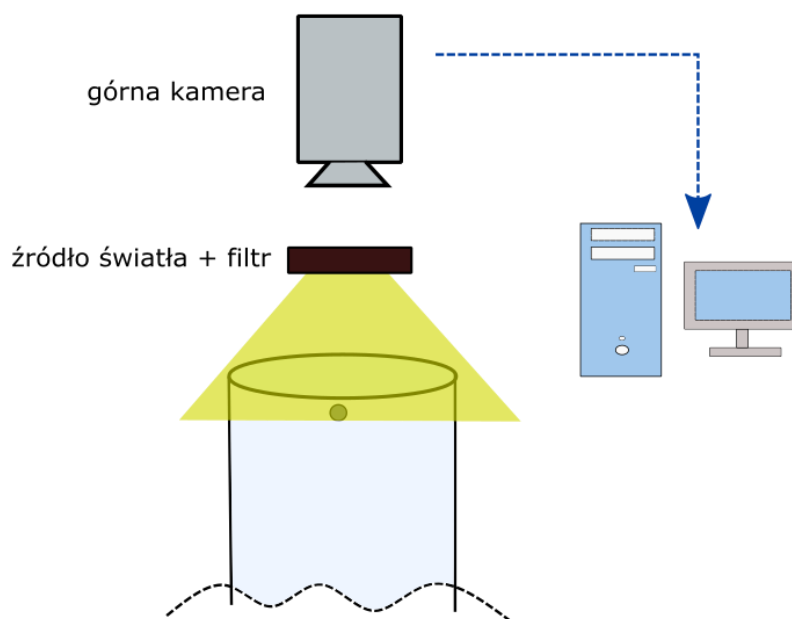
pęcherzyków: dalekiej (około 160 mm) oraz krótkiej o długości charakterystycznej dla danego surfaktantu i zależnej od odległości, na której powierzchnia pęcherzyka wykazywała równomierne pokrycie adsorpcyjne. Głównym celem takiego podejścia była ocena wpływu dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na stabilność filmów pianowych, jak również, wykazanie ewentualnych różnic we właściwościach warstwy adsorpcyjnej na unoszącym się pęcherzyku w roztworach surfaktantów i białek.

W celu zapewnienia „jednakowej” szczytowej powierzchni dla każdego z docierających i monitorowanych pęcherzyków, odstęp pomiędzy każdym wygenerowanym pęcherzykiem dostosowano do czasu, w którym adsorpcja danego stabilizatora osiąga stan równowagi (dane z pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego). Dla każdego rodzaju oraz stężenia stabilizatora czas ten był inny. Aby uzyskać szeroki zakres danych statystycznych, w jakościowych pomiarach procesu wyciekania ciekłych filmów pianowych, podczas jednego eksperymentu mierzono czas życia około 200 pęcherzyków.

Do oceny stabilności ciekłych filmów pianowych zastosowano również, tak jak i w przypadku filmów emulsyjnych, analizę ilościową tj. bezpośredni pomiar wyciekania ciekłego filmu utworzonego przez docierający do interfejsu pęcherzyk. Zarówno zestaw pomiarowy jak i cała metodyka pomiaru były tożsame z zestawem eksperymentalnym zastosowanym w układzie emulsyjnym i opisanym w rozdziale 5.1.1.3.2, dlatego też autorka dysertacji nie będzie zagłębiać się w nią powtórnie. Należy tylko wspomnieć, iż oba te układy różniło ułożenie sondy odbiciowej w stosunku do monitorowanej granicy międzyfazowej — w przypadku filmów pianowych sondę nie zanurzano w roztworze a montowano tuż nad powierzchnią roztwór/powietrze. Aby zbadać wpływ architektury warstwy adsorpcyjnej wznoszącego się pęcherzyka na stabilność ciekłych filmów pianowych, pomiary te wykonywano na dwóch kolumnach o różnych długościach — krótkiej (L_1 na Rys. 21., około ~30 mm) oraz długiej (L_2 na Rys. 21, około ~160 mm). Dla uzyskania zadowalającej statystyki pomiary te wykonywano i uśredniano dla około 50 pęcherzyków.

5.2.2.2 Badanie morfologii filmów pianowych

Do opisu morfologii filmów pianowych zastosowano technikę opartą na dynamicznej interferometrii tzw. *Dynamic Fluid-film Interferometry (DFI)* ¹⁵¹. Pomiary DFI zostały przeprowadzone na zestawie eksperymentalnym opisanym w poprzednim rozdziale (te same kolumny, kapilara etc.), z lekkimi modyfikacjami, które schematycznie przedstawiono na Rysunku 22.



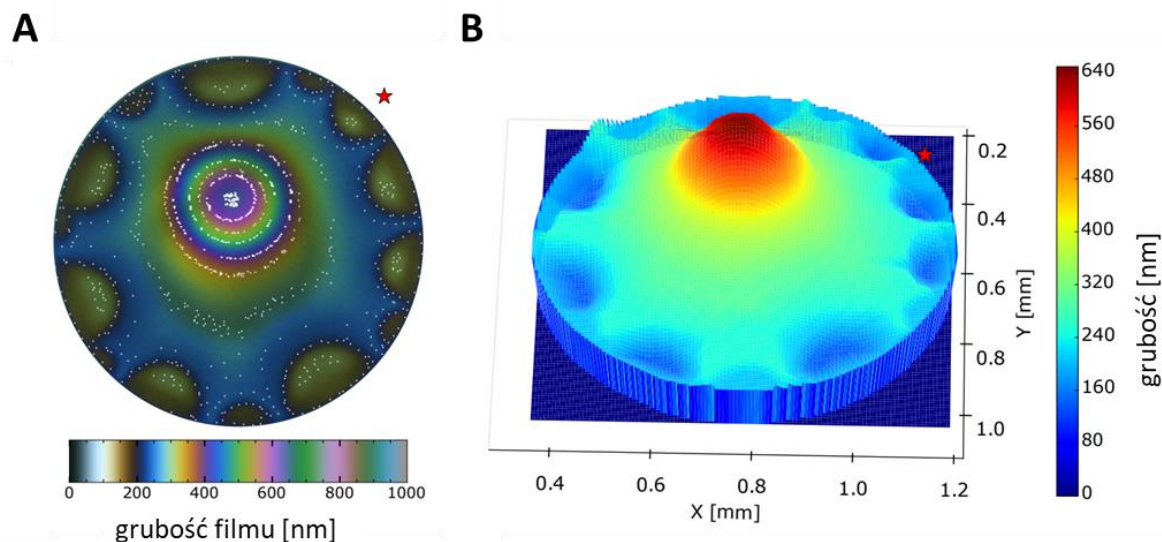
Rysunek 22. Schemat zestawu pomiarowego do badania morfologii filmów pianowych (DFI)

Główną częścią zastosowanej aparatury była zamontowana nad górną powierzchnią kolumny kamera (Imaging Development Systems UI-3060CPC) monitorująca ewolucję w czasie powstałego filmu i nagrywająca tzw. interferogramy czyli mapy grubości filmu. Powierzchnia obserwowanego filmu była oświetlana źródłem światła białego (CCS Inc. Nr katalogowy LAV-80SW2) ulegającym odbiciu, a następnie interferencji na powierzchni powstałego filmu. Nowo powstała, wypadkowa fala przechodziła następnie przez filtr dichroiczny (nr katalogowy Edmund Optics 87245) z pasmami przepustowymi przy 457, 530 i 628 nm. W metodzie tej wykorzystano fakt, iż podczas procesu wyciekania filmu, jego grubość staje się coraz bardziej porównywalna z długością fali światła co skutkuje w obserwowaniu wzorów interferencyjnych przez kamerę. Z kolei dokładną grubość warstwy (filmu) uzyskano poprzez odwzorowanie kolorów w zarejestrowanych interferogramach na grubość fizyczną. Korzystano przy tym z klasycznych zależności intensywności światła od grubości warstwy oraz założono, że warstwa jest jednorodna i niedispersyjna.

Dane interferencyjne, zarejestrowane jako filmy wideo, były następnie konwertowane na grubość filmu za pomocą nowatorskiego oprogramowania Color Analyzer (wersja 2.3.1.1) opracowanego w języku Python i QT w laboratorium Gerarda Fullera^{110,152,153}. Program ten posiada trzy główne funkcje:

- i) tworzenie mapy kolorów dla odpowiedniej konfiguracji sprzętowej oraz „składu” filmu;
- ii) konwersję wzorów interferencyjnych na grubość filmu;
- iii) wizualizację i eksport danych do późniejszej analizy.

Na Rysunku 23 ¹⁵¹ przedstawiono, wyodrębnione z programu Color Analyzer, dwa etapy analizy morfologii filmów — „ręczną” analizę grubości filmu na zarejestrowanej klatce wideo (Rys. 23A) oraz wygenerowaną automatycznie mapę 3D grubości tego filmu (Rys. 23B).



Rysunek 23. Przykładowa klatka wideo pobrana z analizy grubości filmu pianowego w programie Color Analyzer (A) oraz odpowiadająca jej powierzchnia analizowanego filmu w postaci mapy 3D (B)

W pierwszym etapie analizy, w celu wyznaczenia koloru odpowiadającego danej grubości filmu, szczegóły spektralne źródła światła, czułość pikseli kamery oraz elementy optyczne łączono ze współczynnikami załamania światła składników (faz) filmu. Następnie, za pomocą graficznego interfejsu użytkownika, analizowano pojedyncze klatki wideo. Idea tej analizy polegała na ręcznym wybieraniu pikseli każdego wyraźnego konturu koloru i dopasowywaniu go do koloru obecnego w legendzie (mapie) kolorów, który odpowiada określonej grubości. Na Rysunku 23A przedstawiano przykład takiego dopasowania — jest to obszar filmu z jednej klatki wideo. Białymi punktami oznaczono lokalizacje, w których piksele zostały dopasowane do grubości z mapy kolorów przedstawionej w dolnej części tego rysunku. Na przykład, czarne kontury w pobliżu krawędzi filmu odpowiadają ~ 150 nm a najbardziej wewnętrzny fioletowo-niebieski kontur w pobliżu środka filmu odpowiada ~ 650 nm. Ta ręczna procedura dopasowywania powoduje błąd w oszacowanej grubości na około ± 15 nm, choć może on być nieco niższy lub wyższy w zależności od zdolności użytkownika do rozróżniania kolorów.

Aby uzyskać całkowitą grubość filmu, program dokonywał liniowej interpolacji wybranych przez użytkownika punktów, która skutkowałą w utworzeniu filmu w wymiarze 3D na płaskiej powierzchni. Wykorzystując wszystkie ręcznie dopasowane piksele na powierzchni nagranej filmu, liniowa interpolacja tworzyła trójwymiarową mapę grubości filmu ukazaną

na Rysunku 23B. W celu dalszej analizy, dane dla każdej analizowanej klatki, były następnie eksportowane do plików „roboczych”.

5.2.3 Pomiary napięcia powierzchniowego

Pomiary napięcia powierzchniowego (σ) przeprowadzono przy użyciu aparatu PAT-1 (SINTERFACE Technologies, Niemcy) w trybie pęcherzyk w roztworze surfaktantu. Napięcie powierzchniowe obliczano na podstawie ciągłej analizy kształtu pęcherzyka nagrywanego poprzez kamerę CCD. Pomiary prowadzono przy stałej objętości pęcherzyka.

6. Materiały

6.1 Odczynniki

Do prac doświadczalnych użyto następujące odczynniki:

- Dodekan ($\geq 99\%$) firmy Sigma Aldrich;
- Heksadekan ($\geq 99\%$) firmy Sigma Aldrich;
- Laurylosiarczan sodu (SDS) firmy Sigma Aldrich, $CMC = 8 \cdot 10^{-3}$ M;
- Surowicza albumina wołowa (BSA) ($M \sim 66$ kDa; $>98\%$ zawartość białka) firmy Sigma Aldrich;
- Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) firmy Sigma Aldrich; $CMC = 1 \cdot 10^{-3}$ M;
- Bromek alkilotrimetyloamoniowy (C_{18} TAB) firmy Sigma Aldrich; $CMC = 2.5 \cdot 10^{-4}$ M.

Wszystkie wymienione wyżej odczynniki były najwyższej dostępnej czystości i w badaniach używano je bez oczyszczania.

pH roztworu BSA dostosowano przez dodanie niewielkich ilości wysokiej czystości NaOH i HCl (Sigma-Aldrich) o stężeniu 1 M. Chlorek sodu wygrzewano dodatkowo w temperaturze 450°C przez 3 godziny w celu usunięcia wszystkich zanieczyszczeń organicznych. Proces regulacji pH kontrolowano za pomocą pH-metru Elmetron wyposażonego w standardową elektrodę szklaną. Roztwory BSA były świeżo przygotowywane przed każdym eksperymentem. Cztery wartości pH — 3.5 (kwaśne), 4.8 (zbliżone do IEP cząsteczek BSA), 7 (natywne) i 9.5 (zasadowe) — zostały wybrane w celu zbadania wpływu pH na adsorpcję BSA na pęcherzykach i kropelkach oleju oraz jego wpływu na stabilność cieczy w warunkach dynamicznych.

6.2 Przygotowanie szkła laboratoryjnego i aparatury badawczej

Uzyskanie rzetelnych wyników dotyczących wpływu adsorpcji na stabilność ciekłych filmów wymaga zachowania wysokiego stopnia czystości używanego szkła oraz odczynników. W tym celu do mycia wszystkich części aparatury (oraz przygotowania roztworów) używano ultra-czystej wody Millipore (Milli-Q) o napięciu powierzchniowym i przewodności wynoszących odpowiednio 72.4 mN/m oraz $<0.05 \mu\text{S/cm}$. Procedura mycia wyglądała w ten sposób, że przed każdą serią eksperymentalną wszystkie części sprzętu laboratoryjnego były przemywane rozcieńczonym roztworem Mucosol®-Schülke (Sigma Aldrich), a następnie kilkakrotnie przepłukiwane dużą ilością wody Milli-Q. W przypadku czyszczenia wężyków generatora postępowano w podobny sposób — przed każdym eksperymentem, przez wężyki, pod wysokim ciśnieniem, przepuszczano najpierw roztwór Mucosolu a następnie ultra-czystą wodę. Czystość wężyków sprawdzano później poprzez pomiar napięcia międzyfazowego wychodzących z nich oleju i czystej wody — jeśli wartość napięcia na granicy olej/woda była równa wartości dla czystych reagentów, aparaturę uznawano za w pełni wmytą. W taki sam sposób przemywano również igłę umieszczoną w szklanym tubusie. Z kolei szklana kapilara używana do formowania pojedynczych pęcherzyków była czyszczona rozcieńczoną mieszaniną chromianki i wielokrotnie płukana ultra-czystą wodą. Czystość zestawu pomiarowego dla układu gaz/ciecz była sprawdzana poprzez pomiar czasu życia pęcherzyka w ultra-czystej wodzie — jeśli był krótszy od 0.5 s, przyjmowano że układ jest czysty i nadający się do przeprowadzenia eksperymentów.

IV. WYNIKI EKSPERYMENTALNE I DYSKUSJA

7. Charakterystyka pracy generatora pojedynczych kropeł

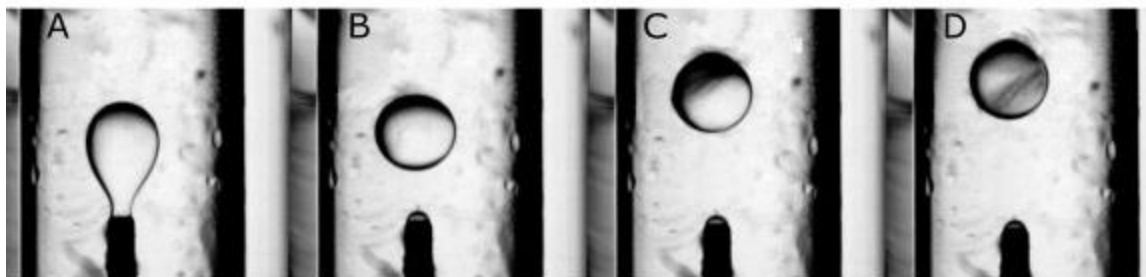
Opracowanie generatora pojedynczych kropeł było kluczowym etapem realizacji badań opisanych w niniejszej pracy doktorskiej. Jak już wspomniano w rozdziale II (*Cel Pracy*), decyzja o własnoręcznym zbudowaniu generatora, a później opracowaniu metodyki jego działania, podjęta została z dwóch głównych powodów: braku tożsamej aparatury o pożądanych właściwościach na rynku jak i wysokiej ceny zlecenia budowy takiego urządzenia firmom zewnętrznym. W związku z powyższym jako główny cel założono opracowanie aparatu, który generowałby krople o rozmiarach jak i częstotliwości generacji ściśle kontrolowanych przez użytkownika. Należy w tym miejscu wspomnieć, iż ta część badań była najbardziej czasochłonnym etapem całej pracy, gdyż polegała na wielokrotnym doborze oraz testowaniu różnych elementów budowy generatora. Na samym początku zbudowany został prototyp, który konsekwentnie modyfikowano o kolejne części wyposażenia. Kluczowym wyznacznikiem zaakceptowania danego elementu była jego odporność chemiczna na przepływające medium — olej lub wodę. Proszę mieć na uwadze, iż w tego rodzaju przeprowadzanych eksperymentach, zachowanie czystości aparatury a dokładniej, nierozpuszczanie jej elementów pod wpływem badanej substancji jest niezbędne do uzyskiwania wiarygodnych wyników. Wszelkie zanieczyszczenia pochodzące z elementów aparatury i adsorbujące się na powierzchni oleju i wody mogłyby później „zakłamywać” wyniki, utrudniając tym samym ich analizę. Dodatkowo, w porównaniu do dobrze przebadanego układu z pęcherzykiem gazowym poruszającym się w roztworze, zastosowany w tych badaniach olej wykazuje dużo większą wrażliwość na nawet śladowe ilości zanieczyszczeń obecnych w układzie. Dlatego też, element wykluczenia możliwości przedostania się jakichkolwiek zanieczyszczeń z aparatury do badanych cieczy stanowił najważniejszy element tej części pracy. Testowano zatem różne rodzaju wężyków nośnych — z polichlorku winylu (PCV), poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) czy polieteroeteroketonu (PEEK) i poprzez pomiary napięcia międzyfazowego (ang. *interfacial tension* — IFT; (γ)) oleju wychodzącego z układu, sprawdzano jego czystość. Zasada klasyfikacji była dość prosta — jeśli napięcie międzyfazowe oleju z wężyków było takie samo jak napięcie oleju wprost z butelki dostarczonej od producenta, wężyki te mogły zostać zaklasyfikowane jako odporne chemicznie na dany olej i dalej stosowane w pomiarach. W taki sposób do dalszych badań wybrano węże zbudowane z polimeru PEEK. W przypadku części aparatury z fazą wodną metodyka pomiarów była taka sama i jako ostateczny wężyk wybrano ten z PTFE. Tożsame

testy przeprowadzane były również dla igieł, na których następowało narastanie kropeł i w tym przypadku jako najbardziej odporne chemicznie wytypowane zostały igły wykonane ze stali. Warto również zaznaczyć, iż takim eksperymentom poddano wszelkie inne elementy mocowania wężyków nośnych do igieł czy do celek oraz zawory, dzięki czemu jako ostateczne wybrano te wykonane odpowiednio z polieteroeteroketonu i poli(tetrafluoroetyleny). Jednocześnie, testowano również różne części elektroniczne oraz mechaniczne, które zapewniłyby ciągłość pracy generatora jak i jego długą żywotność. Dodatkowo, jako że jednym z głównych zadań generatora była generacja kropeł o szerokim zakresie średnic, aparaturę modyfikowano o części, które były w stanie długotrwale pracować w szerokim zakresie wysokich jak i niskich ciśnień (przede wszystkim pompki perystaltyczne). Oczywiście mnogość elementów elektronicznych i mechanicznych składających się na cały generator spowodowała, że liczba modyfikacji i testów była niesamowicie duża zanim prototyp przekształcił się w ostateczną wersję generatora stosowaną w dalszych pomiarach. Nie sposób również nie wspomnieć o pracach nad programem sterującym całym generatorem, który mógłby zarządzać nim wielowymiarowo — niezależnie po obu stronach — wodnej i olejowej. Należało zatem najpierw napisać w języku Python program, a następnie zestroić go z całym układem generatora, tak aby każdy jego element mógł być sterowany bezpośrednio z konsoli użytkownika. Dzięki wielokrotnym testom, prace nad tym programem zakończyły się sukcesem i doktorantka mogła niezależnie dla obu faz (wodnej i olejowej) zadawać generatorowi różne parametry tj. ciśnienia w celkach czy czasy otwarcia obu zaworów co znacznie wpłynęło na automatyzację badań. Na samym końcu warto wspomnieć, że generator testowany był również pod kątem generacji kropeł różnego rodzaju olejów m.in. toluenu, heksadekanu. Jako ostateczny olej (dla spójności stosowany we wszystkich badaniach) wybrano dodekan, który w warunkach przeprowadzania eksperymentów zachowywał stałość właściwości fizycznych.

Po opisie drogi nad zautomatyzowaniem generatora oraz poszukiwaniem najczystszych chemicznie elementów budowy nadszedł czas na scharakteryzowanie podstawowych funkcji tego aparatu. Doktorantka chciałaby w tym miejscu zaznaczyć, iż wyniki przedstawione poniżej zostały uzyskane podczas fazy testów i modyfikacji, a więc nie dla idealnie czystych kropeł. Niemniej jednak, autorka dysertacji postanowiła zamieścić je w swojej pracy, gdyż znakomicie ukazują one charakterystykę pracy generatora jak i dynamikę ruchu kropli oleju w wodzie. Zatem wszystkie niżej opisane badania wykonane zostały za pomocą układu z trzema różnymi rodzajami polimerów tworzącymi zarówno wężyki nośne jak i zawory oraz inne elementy budowy generatora. Aby nie komplikować opisu, autorka celowo nie

wprowadziła podpisów, określających który rodzaj wężyku/zaworu został zastosowany do danych badań, gdyż w zasadzie jest to zbędne, ponieważ olej w każdym z tych przypadków był nośnikiem zanieczyszczeń wymywanych z różnych elementów układu. Potraktujmy zatem tę część dysertacji jako opis danych technicznych i możliwości pomiarowej opracowanego generatora.

Pierwszym etapem każdorazowej serii eksperymentów był dobór odpowiedniego ciśnienia impulsu wody zrywającego wygenerowaną na igle kroplę oleju. Ważnym było, aby ten strumień wody nie powodował zmiany kształtu wygenerowanej kropli jak i nie wpływał znacząco na jej początkową prędkość (brak dodatkowego przyspieszenia). Zatem, zanim dobrano odpowiednie ciśnienie wody testowano je tak długo, aby znaleźć to minimalne, które spowoduje zerwanie kropelki z igły. Proszę mieć na uwadze, iż w pomiarach, gdzie stosowano różne średnice kropeł, ciśnienie wody musiało być na bieżąco korygowane właśnie o tę zmianę w wielkości kropli. Dla czystego układu olej/woda wyznaczenie zależności: ciśnienie w celce olejowej i odpowiadające mu minimalne ciśnienie zrywające wody było niejako krzywą kalibracyjną wspomagającą szybkie dobranie parametrów generatora dla wygenerowania kropli o pożądanym rozmiarze. Na rysunku poniżej przedstawiono sekwencję zdjęć ukazujących moment oderwania się pojedynczej kropelki od końcówki igły.

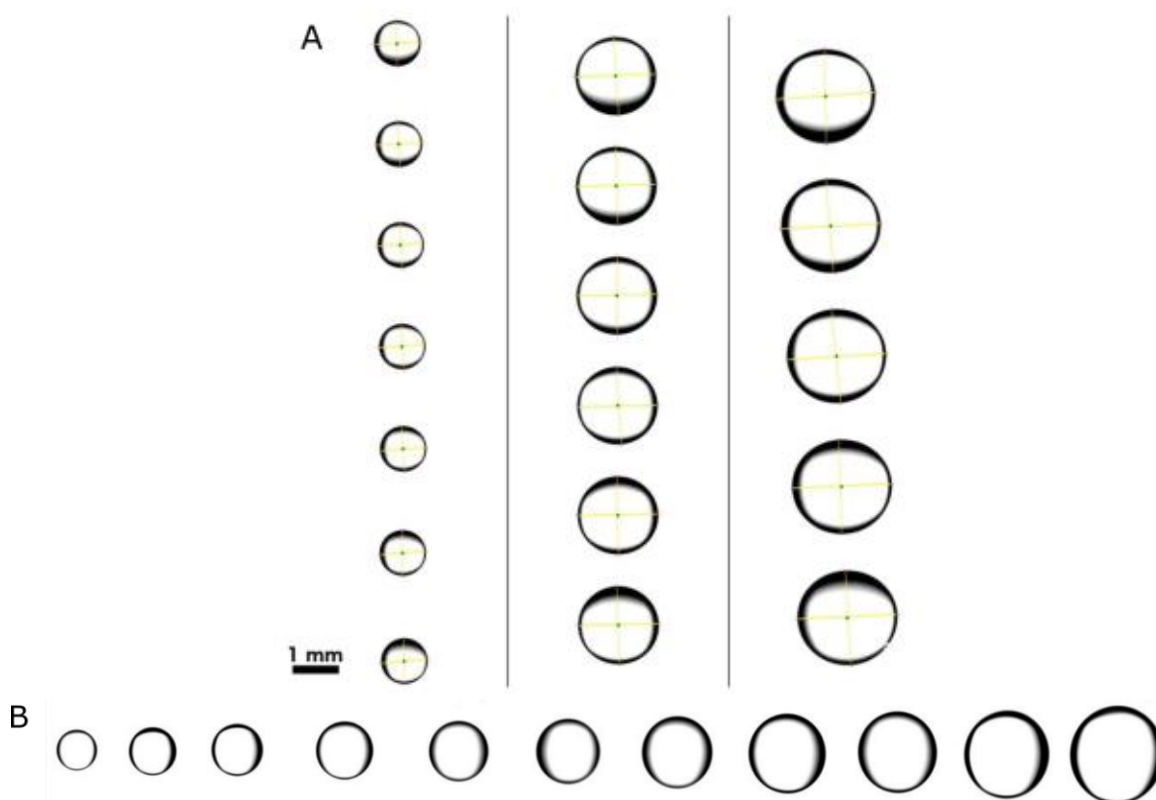


Rysunek 24. Sekwencja zdjęć ilustrująca oderwanie pojedynczej kropli oleju od stalowej końcówki igły pod wpływem ścinającego przepływu impulsu wodnego: kropla podczas zrywania z igły (A), powrót do kulistego kształtu (B–D)

Na pierwszym zdjęciu (Rys. 24A) zauważyć można wydłużony kształt kropli, który jest naturalną konsekwencją ścinającego, równoległego do igły przepływu impulsu wody. Na kolejnych fotografiach z kolei (Rys. 24B–D) pokazano moment unoszenia się kropli w górę, który jest wynikiem działania siły wyporu. Sekwencje tych zdjęć ukazują, iż po początkowym nieznacznym zaburzeniu kształtu kropli (będącym konsekwencją idealnie dobranego impulsu wody) i po przebyciu krótkiej odległości, kropla wraca do swojego naturalnego kulistego kształtu co bezapelacyjnie jest pozytywną cechą opracowanej metody generacji, zwłaszcza w odniesieniu do badań warstw adsorpcyjnych na granicy faz olej/woda. Warto w tym miejscu

zaznaczyć, iż metodykę tę można też łatwo dostosować do badania układów odwrotnych, czyli kropeł wody spadających w oleju, który stanowi wówczas fazę ciągłą, co stanowi odpowiednik emulsji odwróconej (w/o).

Główną zaletą opracowanego generatora była możliwość formowania kropeł o szerokim zakresie średnic, których pomiar odbywał się za pomocą automatycznej analizy rozmiaru, opisanej dokładniej w rozdziale 5.1.1.2. Aby przybliżyć tę metodykę na Rysunku 25 autorka postanowiła ukazać fragmenty „surowych” zdjęć wyodrębnionych podczas pomiarów rozmiaru kropeł.

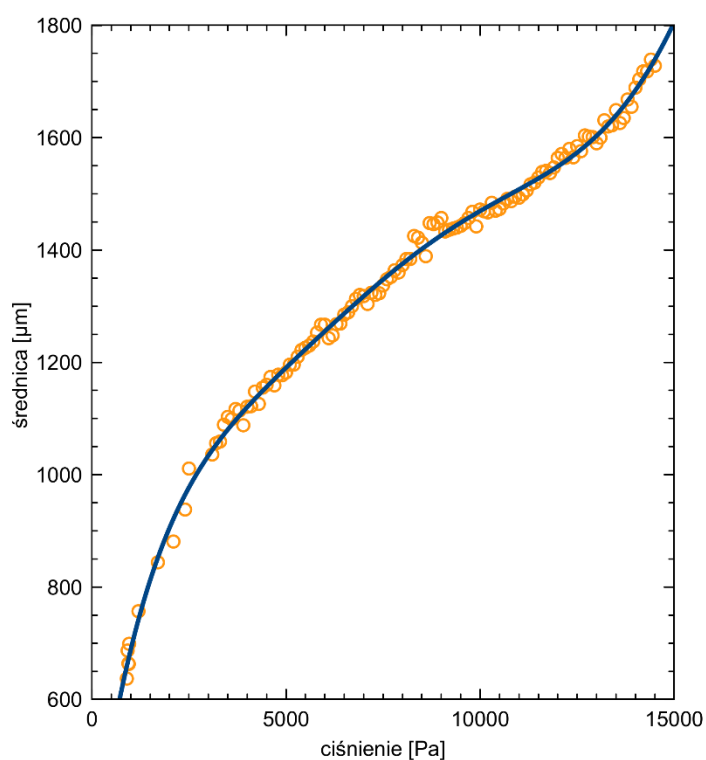


Rysunek 25. Metoda automatycznej analizy średnic kropeł zastosowana w opracowanym oprogramowaniu (A) (odstęp czasowy między kolejnymi pozycjami kropli dla każdej sekwencji jest inny) oraz przykładowy zakres wielkości wygenerowanych kropeł (B)

Na Rysunku 25A każda kolumna przedstawia następujące po sobie pozycje kropeł podczas ruchu w górę. Jest to tak naprawdę wycinek z sekwencji ruchu kropeł zarejestrowanych przez kamerę na jednej wysokości. Jak widać, opracowane oprogramowanie określało położenie geometrycznego środka kropli (zielony punkt), a także wartości średnicy horizontalnej d_h i wertykalnej d_v (żółte linie), które służyły następnie do obliczeń współczynnika deformacji kształtu ($d_h \setminus d_v$) i wartości średnicy. Dodatkowo, zdjęcia na Rysunku 25B ukazują możliwości aparatu w generowaniu kropeł o szerokim zakresie średnic — w praktyce, stosując stalową igłę o średnicy zewnętrznej 0.3 mm możliwym było

wytworzenie kropli o wielkości od 600 μm do 3.5 mm. Ponadto, zmiana wielkości kropli mogła być przeprowadzana płynnie i w sposób ciągły, dzięki czemu możliwym było poznanie szerokiego spektrum fizykochemicznych zależności na granicy faz ciecz/ciecz od właśnie średnicy kropli.

Jako że głównym sposobem kontrolowania rozmiaru generowanych kropli było manewrowanie wartościami ciśnienia w celce olejowej, na Rysunku 26 przedstawiono przykładową charakterystykę ciśnieniową generatora tj. zależność średnicy kropli od nadciśnienia panującego wewnątrz celki olejowej (przy stałej wartości czasu otwarcia zaworu celki). Punkty reprezentują uzyskane dane eksperymentalne natomiast linia ciągła jest dopasowanym do nich równaniem wielomianowym.



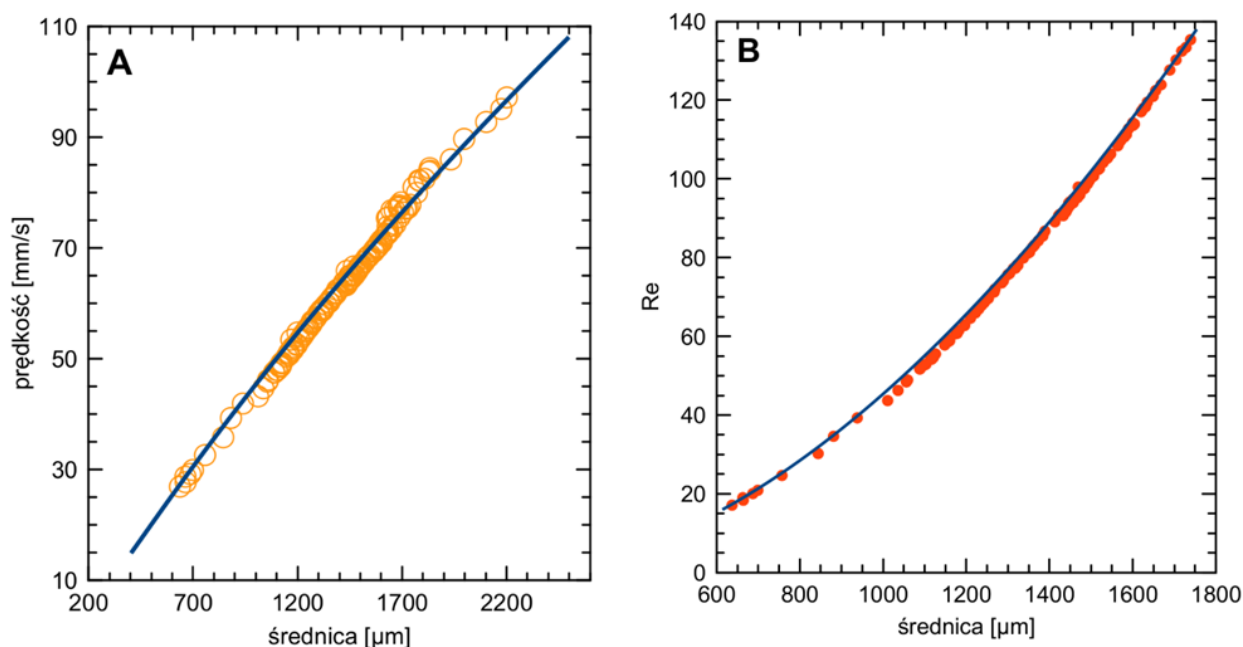
Rysunek 26. Zależność średnicy pojedynczej kropli od ciśnienia w celce olejowej (czas otwarcia serwozaworu 0.3 s)

Jak widać, w celu wytworzenia kropli o pożądanym rozmiarze, wszystkie parametry generatora można było łatwo dostosować korzystając z dopasowanego równania. Aby nie zakłócać przejrzystości wykresu, na Rysunku 26 nie umieszczono słupków błędów dla zmierzonych średnic, ale warto podkreślić, iż w praktyce wartość względnego odchylenia standardowego była mniejsza niż 4% co wskazuje na wysoką powtarzalność opracowanej aparatury.

Należy w tym miejscu wyjaśnić, iż przedstawiona powyżej charakterystyka ciśnieniowa generatora jest właściwa tylko w określonych warunkach eksperymentalnych, tj. dla danych

parametrów fizycznych fazy rozproszonej (rodzaju oleju), wartości napięcia międzyfazowego i ciśnienia hydrostatycznego (wysokości słupa cieczy). Zatem, gdy nastąpi zmiana choć jednego z powyższych parametrów, podobna charakterystyka powinna być wykonana ponownie dla nowych warunków. Takie charakterystyki można jednak łatwo określić i skatalogować zarówno dla różnych substancji jak i różnych geometrii układu eksperymentalnego i wykorzystać jako wytyczne (rodzaj "krzywych kalibracyjnych") podczas eksperymentów przeprowadzanych w tożsamy warunkach. W praktyce chcąc wygenerować kroplę o danej średnicy, ciśnienie, które powinno być zadane aparaturze, było wprost odczytywane z powyższego wykresu. Jest to duża zaleta tej metody, pozwalająca w prosty sposób powtarzać eksperymenty przy użyciu "skalibrowanych" systemów, bez ślepych testów.

Kolejną, bardzo ważną funkcją opracowanej aparatury był również pomiar prędkości wygenerowanych kropeł, który w zasadzie odbywał się automatycznie i równocześnie z pomiarami średnicy. Na Rysunku 27 za pomocą punktów przedstawiono wyznaczone eksperymentalnie prędkości graniczne (terminalne) kropeł dodekanu (Rys. 27A) oraz odpowiadające im liczby Reynoldsa (Rys. 27B) w funkcji średnicy kropeł. Liniami ciągłymi oznaczono zależności teoretyczne obliczone za pomocą niżej opisanych równań 10–14 dla których parametry fizyczne fazy rozproszonej (dodekan) i ciągłej (woda) podano w Tabeli 2.



Rysunek 27. Zależność prędkości końcowej pojedynczej kropli (A) oraz liczby Reynoldsa (B) od średnicy kropli (punkty — wartości wyznaczone eksperymentalnie, linie — przewidywania teoretyczne, zgodnie z równaniami 10–14)

Tabela 2. Parametry fizyczne oleju (dodekanu) i wody

	ρ , kg/m ³	μ , Pa·s
woda	1000	$1 \cdot 10^{-3}$
dodekan	750	—

Terminalna prędkość każdego obiektu, który wznosi się (lub opada) w fazie ciekłej jest osiągana wówczas, gdy siła wyporu (F_b) i siła oporu ośrodka ciągłego (F_d) równoważą się. Siły te można wyrazić następującymi wzorami:

$$F_b = V_b \Delta \rho g \quad (10)$$

$$F_d = 0.5 A C_d \rho_c u^2 \quad (11)$$

gdzie V_b i A to odpowiednio objętość oraz powierzchnia obiektu (ściślej, powierzchnia rzutu obiektu na płaszczyznę), $\Delta \rho$ to różnica pomiędzy gęstością fazy rozproszonej (ρ_d) i fazy ciągłej (ρ_c), g to przyspieszenie ziemskie, C_d jest tzw. współczynnikiem oporu, a u to właśnie prędkość graniczna (terminalna). W omawianym przypadku, ze względu na możliwą adsorpcję zanieczyszczeń pochodzących z układu eksperymentalnego, przewiduje się, iż wznosząca się powierzchnia kropelek oleju powinna być nieruchoma i wówczas może być traktowana jak powierzchnia sztywnej kuli, dla której współczynnik oporu można obliczyć z korelacji empirycznej zaproponowanej przez Schillera — Naumanna⁹³:

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}) \quad (12)$$

gdzie Re jest liczbą Reynoldsa, którą dla kropli o średnicy d unoszącej się w ośrodku ciągłym o lepkości μ_c można wyrazić jako:

$$Re = \frac{d \rho_c u}{\mu_c} \quad (13)$$

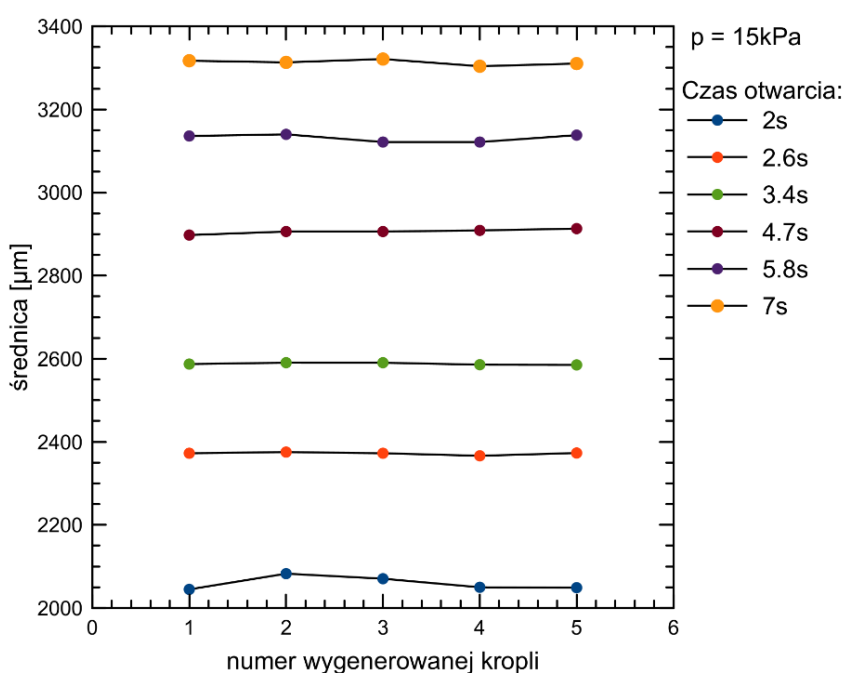
Wartość Re jest miarą stosunku sił bezwładności do sił lepkości podczas ruchu płynu. Ze względu na wartość liczby Reynoldsa wyróżnić można przepływ pełzający ($Re \ll 1$) laminarny ($Re < 1$), przejściowy ($1 < Re < 2000$) oraz turbulentny ($Re > 2000$). Liczba Reynoldsa używana jest do charakterystyki warunków hydrodynamicznych podczas ruchu ciała w cieczy.

Po przekształceniu równań 10–13 i założeniu, że objętość sfery jest równa $\frac{1}{6} \pi d^3$ a powierzchnia $\frac{1}{4} \pi d^2$, teoretyczną graniczną prędkość kropli obliczyć można ze wzoru:

$$u = \left(\frac{4}{3} \frac{|\rho_d - \rho_c|}{\rho_c^2 C_d} g Re \mu_c \right)^{1/3} \quad (14)$$

Przedstawione na Rysunkach 27AB wykresy, uwidaczniają wysoką zgodność wyznaczonych punktów eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi. Stanowi to solidny argument podkreślający wiarygodność opracowanej metody wytwarzania kropeł jak i samego generatora. Taki wynik dodatkowo potwierdza przyjęte założenie, iż podczas testowania generatora powierzchnia kropeł była całkowicie unieruchomiona (*no slip conditions*).

Jak wspomniano wcześniej, rozmiar kropli olejowej mógł być regulowany nie tylko poprzez kontrolę nadciśnienia w celce olejowej, ale również za pomocą modyfikacji czasu otwarcia zaworu celki olejowej, przy stałym ciśnieniu. Na Rysunku 28 przedstawiono wartości średnicy kropli (z pięciu niezależnych pomiarów) wygenerowanych przy stałym ciśnieniu w celce olejowej (15 kPa) i sześciu różnych wartościach czasu otwarcia zaworu olejowego PEEK. Należy zaznaczyć, iż w praktyce, minimalny czas cyklu otwarcia/zamknięcia zaworu wynosił 0.3 s, dzięki czemu możliwym było uzyskanie znacznie mniejszych średnic kropeł niż te przedstawione na wykresie.



Rysunek 28. Zmiany w średnicach kolejno wygenerowanych kropeł dodekanu przy stałym ciśnieniu, ale różnych czasach otwarcia zaworu celki olejowej

Z przedstawionego na Rysunku 28 wykresu uwidacznia się fakt, iż manewrowanie czasem otwarcia zaworu olejowego było metodą tak samo skuteczną w generacji kropeł jak kontrola ciśnienia w celce olejowej. Dodatkowo wyniki te mogą posłużyć jako ocena precyzji opracowanego generatora. Proszę zauważyć, że wartości średnic kropeł wygenerowanych w pięciu niezależnych przebiegach (pięć kolejnych impulsów olejowo-wodnych) są

praktycznie identyczne, co wskazuje na zdolność aparatury do ciągłego wytwarzania monodispersyjnych kropeł o powtarzalnych rozmiarach.

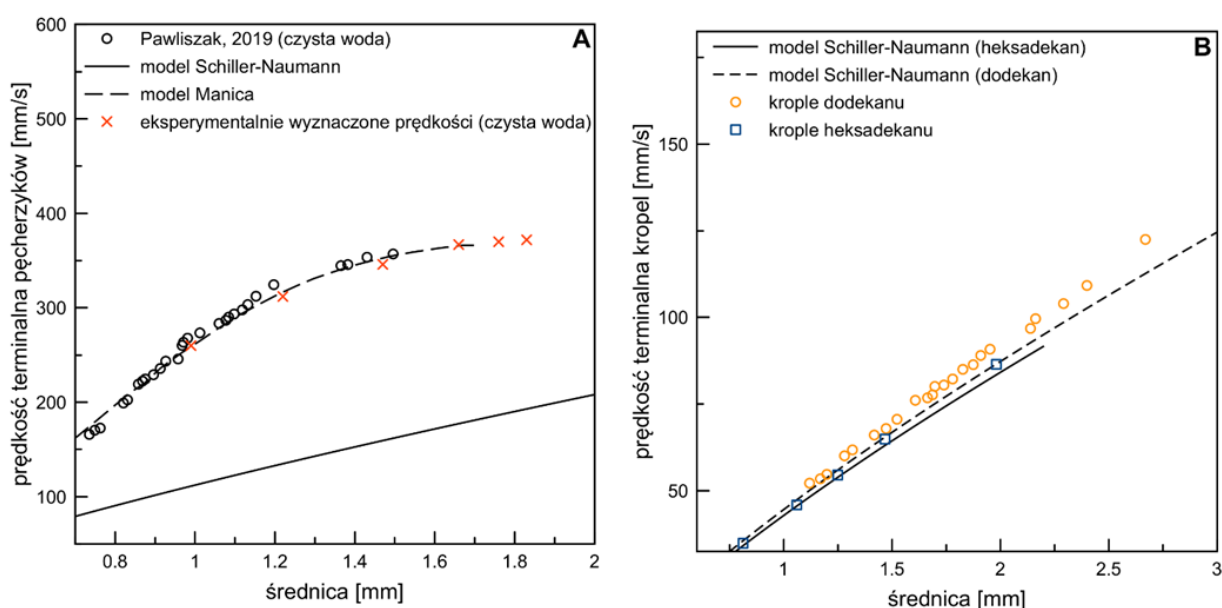
Podsumowując, wielokrotne testy sprawdzające rozmiar i prędkość kropeł oraz czystość generatora doprowadziły do opracowania aparatury charakteryzującej się wysoką precyzją i powtarzalnością w uzyskiwanych wynikach dla takich samych parametrów wejściowych. Ta wysoka powtarzalność wyników miała szczególne znaczenie w następnych badaniach, dla których generator był dedykowany, czyli do jakościowych i ilościowych pomiarów stabilności ciekłych filmów. Zjawisko wyciekania ciekłego filmu to proces wysoce stochastyczny skutkujący w dużym rozrzucie uzyskiwanych wartości czasów życia, zatem zniwelowanie wszelkich możliwych czynników zakłócających wynik, miało tutaj kluczowe znaczenie. Dodatkowo, procedura sprawdzania czystości cieczy wychodzących z aparatów doprowadziła do opracowania układu odpornego chemicznie na wszelkie przepływające media, dzięki czemu całkowicie wykluczono wpływ potencjalnych zanieczyszczeń pochodzących z aparatury. Generator to niejako „serce” całego układu, od którego działania zależała jakość i wiarygodność uzyskiwanych później wyników, dlatego też tak ogromną uwagę zwrócono w kierunku jego drobiazgowego opracowania. Tylko w momencie, gdy generator zaczął pracować bezbłędnie można było przejść do kolejnych etapów badań.

8. Prędkość kropeł

8.1 Prędkość kropeł w wodzie

Pierwszym etapem badań dynamiki ruchu kropeł w kolumnie wypełnionej cieczą, był pomiar prędkości najprostszego układu, czyli kropeł dodekanu unoszących się w wodzie. Dodatkowo, otrzymane wyniki zestawiono z badaniami wykonanymi dla tożsamyh warunków z pęcherzykami gazowymi. Na Rysunku 29 przedstawiono prędkości graniczne dla obu wyżej wymienionych układów, które dodatkowo porównano z modelami teoretycznymi zakładającymi różne ruchliwości granicy międzyfazowej (*slip, no-slip conditions*) — model Manica^{154,155} oraz Schillera-Naumanna⁹³. Oba te modele są stosowalne w szerokim zakresie średnic i liczb Reynoldsa. Pierwszy z nich, opisuje prędkość pęcherzyków (kropeł) w układzie wolnym od zanieczyszczeń, tj. pęcherzyków (kropeł) posiadających w pełni ruchome powierzchnie międzyfazowe. Z kolei, model Schillera-Naumanna, wspomniany już we wcześniejszym rozdziale, przybliży prędkość pęcherzyka (kropki) do prędkości stałej kuli o takiej samej wielkości i gęstości jak pęcherzyk (kropka) z nieruchomą powierzchnią graniczną. Ponadto, dla lepszej interpretacji danych, na wykresy nałożono również eksperymentalne punkty prędkości pęcherzyków w wodzie przedstawione w pracy Pawliszaka

i współautorów¹⁵⁶, która dywaguje nad rzeczywistą czystością ultra-czystych układów. Proszę mieć również na uwadze, że przedstawione na wykresach pomiary, zarówno dla pęcherzyków jak i kropeł olejowych, wykonano na odległościach, w których przyspieszenie, wynikające ze zrywającego kroplę impulsu wody lub naturalnego etapu ruchu pęcherzyka, nie miało już żadnego znaczenia, czyli na odległości, gdzie oba rodzaje obiektów płynnych osiągnęły stałą prędkość (*steady state conditions*). Dodatkowo, w związku z tym, iż w niżej przedstawionych badaniach posługiwano się dość dużym rozmiarem kropeł, wartość średnic od tej pory, inaczej niż dla rozdziału 7, wyrażana będzie w milimetrach.



Rysunek 29. Prędkości terminalne pęcherzyków (A) oraz heksadekanu i dodekanu (B) w funkcji równoważnej średnicy

Jak można zauważyć na Rysunku 29A, w przypadku pęcherzyków poruszających się w czystej wodzie, eksperymentalnie uzyskane prędkości idealnie wpasowują się w przewidywania zawarte w modelu opisanym przez Manica¹⁵⁴ i są zgodne z danymi z pracy Pawliszaka¹⁵⁶. Wskazuje to na fakt, że dla badanego zakresu średnic, hydrodynamiczne warunki brzegowe na powierzchni unoszącego się pęcherzyka były w pełni mobilne.

Zupełnie inna sytuacja ma miejsce w przypadku unoszących się kropeł dodekanu (heksadekan pokazano tylko dla porównania), których opis ruchu silnie zależy od ich średnicy (Rys. 29B). I tak, do średnicy równej około 1.5 mm ruch kropeł bardzo dobrze odwzorowuje model sztywnej kuli — równanie Schillera Naumanna idealnie opisuje uzyskiwane prędkości. Jednakże, powyżej tej progowej wartości średnicy (>1.5 mm), prędkość kropeł zaczyna znacznie odbiegać od przewidywań modelu dla powierzchni nieruchomej. Ta bardzo ważna obserwacja wskazuje, że chociaż w eksperymentach używano ultraczystej wody, to dla średnic poniżej 1.5 mm powierzchnia kropli zachowywała się jak zanieczyszczona — istniała warstwa

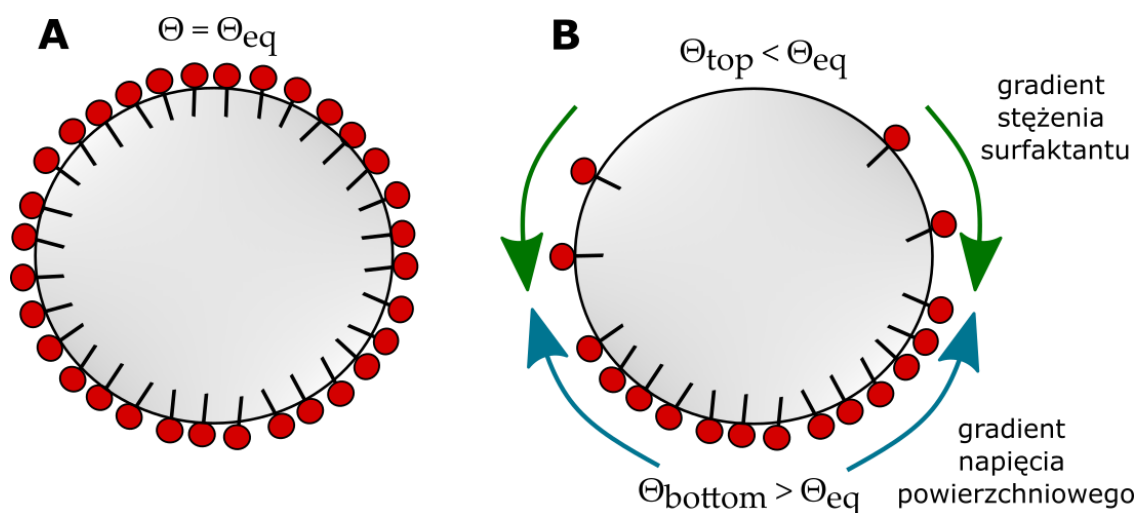
adsorpcyjna zmniejszająca jej płynność. Jest to ważny przykład kwestii "czystości powierzchni" podnoszonej przez Pawliszaka i współpracowników w publikacji ¹⁵⁶, którzy wykazali, iż pomimo istnienia bardzo precyzyjnych sposobów oczyszczania wody, prawdziwie wolny od zanieczyszczeń system w praktyce nie istnieje, a granica wykrywalności śladów zanieczyszczeń w wodzie (bez względu na to jak dokładnie jest oczyszczona) zależy od rozmiaru poruszającego się w niej pęcherzyka. Jest to zależność tak znaczna, że powierzchnia odpowiednio małego pęcherzyka (o średnicy <0.2 mm) ulega całkowitemu unieruchomieniu nawet w oczyszczonej wodzie destylowanej. W powyższej pracy wykazano, iż prędkość pęcherzyków o średnicach <0.5 mm można opisać tylko za pomocą wzoru Stokesa (dla małych liczb $Re < 1$) ¹⁵⁷ lub Schillera-Naumanna ⁹³. Zgodność prędkości pęcherzyka z modelem zakładającym mobilne hydrodynamiczne warunki brzegowe zaobserwowano tylko dla średnic wyższych od 0.8 mm. Sytuacja przedstawiona na Rysunku 29B dla kropelek oleju jest analogiczna, ale w tym przypadku ta średnica progowa, od której kropla zaczyna posiadać przynajmniej częściowo mobilną powierzchnię jest dużo wyższa (>1.5 mm). Zależność ta jest najprawdopodobniej skutkiem obecności potencjalnych zanieczyszczeń zarówno w fazie ciągłej (woda) jak i rozproszonej (olej). Poniżej tej wartości nie jest możliwym zbadanie wpływu jakiegokolwiek substancji powierzchniowo czynnej na parametry ruchu kropli, ponieważ efekty adsorpcji nie byłyby widoczne. Dokładniej, po pełnym unieruchomieniu granicy międzyfazowej dalszy wzrost stężenia substancji powierzchniowo czynnych nie będzie wpływał na jakiegokolwiek modyfikacje parametrów ruchu kropelek (tj. zmianę ruchliwości/płynności powierzchni ciec/ciecz). Był to też główny powód, dla którego w niniejszej pracy w eksperymentach z substancjami powierzchniowo czynnymi badano stosunkowo duże krople ($d_{eq} > 2$ mm).

Z powyższych rozważań uwidacznia się fakt wysokiej czułości kropelek oleju na jakiegokolwiek zanieczyszczenia obecne w układzie. Po raz kolejny podkreśla to ważność zachowania jak najwyższej czystości układu, która, inaczej niż czystość wody, może być bezpośrednio kontrolowana przez osobę wykonującą eksperymenty. Proszę również zwrócić uwagę na, podnoszoną wcześniej, różnicę w wykrywalności zanieczyszczeń przez krople oraz pęcherzyki — powierzchnia kropelek dodekanu pozostaje unieruchomiona aż do średnicy równej około 1.5 mm, która jest około dwa razy wyższa od średnicy granicznej określonej dla pęcherzyków — 0.8 mm. Zatem w porównaniu do granicy międzyfazowej gaz/ciecz, nawet śladowe ilości substancji powierzchniowo czynnych w układzie ciec/ciecz będą bardziej efektywnie unieruchamiać powierzchnię poruszających się kropelek, których wrażliwość na te zanieczyszczenia przesuwają się w kierunku wyższych średnic. Tym samym, utrzymanie

czystości układu z kroplami olejowymi poruszającymi się w wodzie lub roztworze wydaje się być dużo bardziej wymagającym zadaniem aniżeli w przypadku tożsamego układu z pęcherzykami gazowymi.

8.2 Prędkość kropeł w roztworach substancji powierzchniowo czynnych

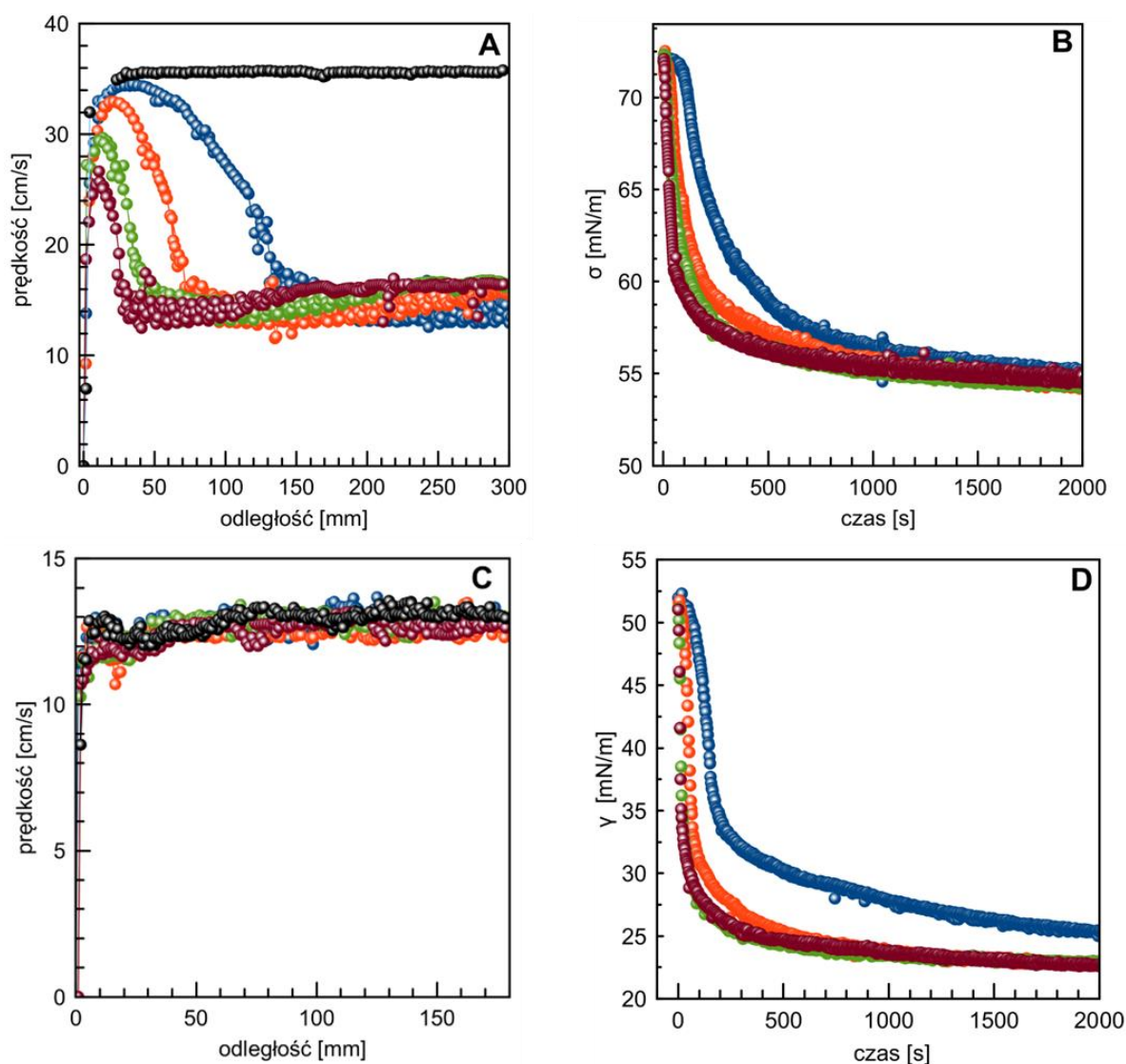
Badanie wpływu substancji powierzchniowo czynnych na ruch kropli zostało przeprowadzone poprzez wyznaczenie tzw. profili prędkości, które określają zmiany lokalnych prędkości kropli w funkcji przebytej przez nią odległości i w zależności od stężenia surfaktantu. Proszę mieć na uwadze, iż w przypadku ruchu pęcherzyków, postuluje się, iż na ich powierzchni istnieje tzw. dynamiczna warstwa adsorpcyjna (ang. *Dynamic Adsorption Layer* — DAL), której etapy powstawania można śledzić właśnie za pomocą wykreślonych profili prędkości pęcherzyka w roztworze¹⁵⁸. Użyte wyżej sformułowanie dynamiczna warstwa adsorpcyjna to określenie nierównomiernego rozmieszczenia surfaktantów na powierzchni pęcherzyka podczas jego ruchu, które schematycznie przedstawiono na Rysunku 30.



Rysunek 30. Schemat powstawania dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni wznoszącego się pęcherzyka: pęcherzyk w początkowym etapie ruchu z równomiernym pokryciem adsorpcyjnym (A) oraz nierównomierny rozkład cząsteczek surfaktantu po przebyciu określonej odległości przez pęcherzyk (B)

Teoretycznie przewiduje się, że na początkowym etapie ruchu w roztworze, pęcherzyk posiada na swojej powierzchni równomierne pokrycie adsorpcyjne ($\Theta = \Theta_{eq}$, Rys. 30A). Kiedy jednak przebędzie on określoną odległość, zaadsorbowane cząsteczki surfaktantów spychane są z górnego bieguna ku dolnemu w wyniku działania oporu hydrodynamicznego. Zjawisko to powoduje, że pokrycie adsorpcyjne na górnym biegunie pęcherzyka (Θ_{top}) jest mniejsze od pokrycia równowagowego (Θ_{eq}), natomiast na dolnym biegunie dochodzi do nagromadzenia cząsteczek surfaktantu, w wyniku czego jego pokrycie (Θ_{bottom}) jest większe od Θ_{eq} (Rys. 30A).

W literaturze przedmiotu brak jest jednak informacji o zachodzeniu tożsamego zjawiska na powierzchni unoszącej się w roztworze kropli. Zatem, aby to sprawdzić wyznaczono zależność prędkości kropel od odległości w roztworach BSA o stężeniach z zakresu $1.5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ M, a uzyskane profile prędkości porównano z tymi wyznaczonymi dla pęcherzyków w roztworach BSA o takich samych stężeniach. Na Rysunku 31 przedstawiono wykresy dla obu układów, a dla bardziej klarownego przedstawienia aktywności powierzchniowej użytych substancji powierzchniowo czynnych zamieszczono również zależności napięcia powierzchniowego (σ) i międzyfazowego (γ) od czasu wyznaczone w ich roztworach.



Rysunek 31. Profile prędkości pęcherzyków (A) i kropel (C) oraz wykresy napięć powierzchniowych (B) i międzyfazowych (D) dla tożsamyh układów; wszystkie eksperymenty przeprowadzono w roztworach BSA o następujących stężeniach: ● — czysta woda; ; ● — $1.5 \cdot 10^{-7}$ M; ● — $2.5 \cdot 10^{-7}$ M; ● — $4 \cdot 10^{-7}$ M; ● — $5 \cdot 10^{-7}$ M. W pomiarach prędkości średnica kropli wynosiła 3 mm, natomiast pęcherzyka 1.49 mm

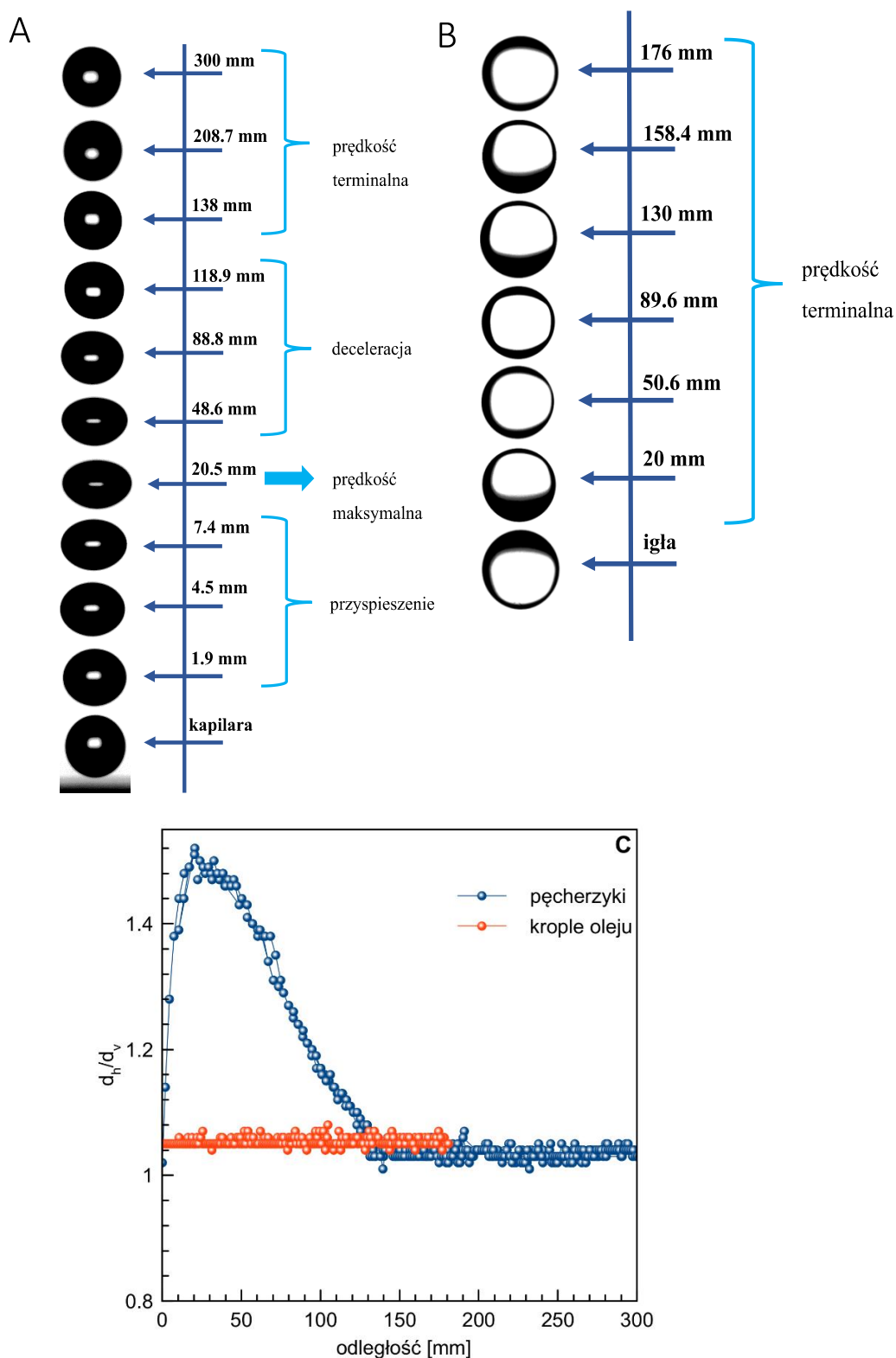
Przedstawione na powyższym rysunku wykresy ukazują znaczną różnicę w przebiegu profili prędkości dla obu układów. W przypadku pęcherzyków, niezależnie od zastosowanego stężenia, wyróżnić można cztery stadia ruchu: i) przyspieszenie; ii) prędkość maksymalną; iii) stopniowe zmniejszanie prędkości (deceleracja) oraz iv) osiągnięcie prędkości stałej. Zgodnie z danymi literaturowymi ¹⁵⁹, etapy te odpowiadają kinetyce tworzenia dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka. Po oderwaniu od kapilary pęcherzyk, który posiada równomierne pokrycie adsorpcyjne, przyspiesza po czym jego prędkość zaczyna się stopniowo zmniejszać, co sugeruje rozpoczęcie procesu reorganizacji cząsteczek surfaktantów na jego powierzchni (i stopniowego unieruchamiania powierzchni, skutkującego wzrostem współczynnika oporu). Dopiero osiągnięcie prędkości granicznej wskazuje na ustalenie się stanu równowagi (*steady state conditions*), który wynika z pełnego uformowania się dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka, czyli osiągnięcia równowagi pomiędzy siłą wyporu a oporu hydrodynamicznego. Z Rysunku 31A wynika, iż to ustalenie stanu stacjonarnego silnie zależy od stężenia i kinetyki adsorpcji surfaktantu. Obserwacja ta ma odzwierciedlenie w zależności, iż wraz ze wzrostem stężenia, pęcherzyk uzyskiwał prędkość graniczną na coraz to krótszych odległościach od kapilary (np. $5 \cdot 10^{-7}$ M — około 25 mm a $1.5 \cdot 10^{-7}$ — 125 mm). Dodatkowo, dla tych wyższych stężeń, zarówno wysokość jak i szerokość piku maksimum prędkości ulegała znacznemu zmniejszeniu. Jednakże dla wszystkich przedstawionych cząsteczek, niezależnie od stężenia, pęcherzyk uzyskiwał taką samą wartość prędkości końcowej — około 15 cm/s, która jest prędkością graniczną, czyli najniższą jaką pęcherzyk o tej wielkości ($d = 1.49$ mm) może uzyskać w roztworze. Zatem pozwala to sądzić, iż niezależnie od zastosowanego stężenia, dynamiczna warstwa adsorpcyjna w każdym przypadku, wykazywała podobną strukturę, powodującą unieruchomienie powierzchni ciecz/gaz. Tematyka ta zostanie jeszcze obszerniej wyjaśniona w rozdziale 10.

Zupełnie inny wygląd profili prędkości występuje natomiast w przypadku ruchu kropeł w roztworach BSA o takich samych stężeniach, jak w układzie gaz/ciecz (Rys. 31C). Mając na uwadze, opisane w rozdziale 8.1, wnioski na temat mobilności powierzchni kropeł w zależności od średnicy, nieprzypadkowo do wyznaczenia prędkości kropeł wybrano ich dość duży rozmiar (~ 3 mm), który pomógłby w określeniu wpływu związków powierzchniowo czynnych na wygląd uzyskanych profili prędkości. Jednakże, niezależnie od stężenia BSA, profile prędkości wykazują taki sam przebieg — po nieznacznym przyspieszeniu, wynikającym zapewne z wpływu impulsu wody, kropla uzyskiwała od razu prędkość graniczną równą około 12.5 cm/s. Zatem, pomimo podobnej zależności aktywności powierzchniowej BSA od stężenia dla obu układów, w przypadku powierzchni ciecz/ciecz unieruchomienie kropli zachodziło wręcz

błyskawicznie po jej wygenerowaniu. Skutkuje to redukcją, opisanych dla pęcherzyków, czterech stadiów ruchu do dwóch — małego przyspieszenia, po którym od razu osiągnięta zostaje prędkość graniczna. Można z tego wnioskować, że ustalenie warunków równowagi dla układu olej/woda zachodzi bardzo szybko — na milimetrowych odległościach od igły i w czasach rzędu milisekund, inaczej jak dla pęcherzyków, gdzie osiągnięcie warunków *steady-state*, dla najniższego stężenia BSA, zajęło kilka sekund. Takie wnioski pozwalają również sądzić, iż stan warstwy adsorpcyjnej na powierzchni unoszącej się kropli jest w zasadzie taki sam jak na powierzchni nieruchomej kropli (przed oderwaniem od końcówki igły do roztworu) i nie zmienia się w trakcie ruchu. Można więc wysunąć tezę, że na powierzchni kropel nie będzie ustalać się, opisana dla pęcherzyków, dynamiczna warstwa adsorpcyjna lub warstwa ta tworzy się praktycznie natychmiast po oderwaniu kropli od igły, co stanowi bardzo ciekawą obserwację wskazującą na znaczne różnice w dynamice kropel i pęcherzyków nie tylko w czystej wodzie, ale również w roztworach substancji powierzchniowo czynnych. Jedynym podobieństwem pomiędzy tymi układami jest fakt, iż po całkowitym unieruchomieniu powierzchni kropli, dalszy wzrost stabilizatora nie obniżał jej prędkości. Dodatkowo, zamieszczona na Rysunku 31C krzywa dla czystej wody, uwidacznia małą różnicę w prędkościach uzyskiwanych przez krople w czystej wodzie oraz w roztworach BSA. Taki wynik potwierdza zależność ukazaną na Rysunku 29 czyli niewielką odległość krzywej dla kropel o powierzchni mobilnej od tej wyznaczonej dla powierzchni unieruchomionych. Zatem wydaje się, iż dla kropel dodekanu to minimalne stężenie (jakiegokolwiek surfaktantu) powodujące pełne unieruchomienie granicy międzyfazowej cieczer/ciecz jest bardzo niskie i posiada ściśle określoną wartość.

Odmienna aranżacja cząsteczek związków powierzchniowo czynnych na powierzchni unoszącego się pęcherzyka oraz kropli uwidacznia się również podczas analizy zmian deformacji ich kształtu wraz z pokonywaną odległością. Sekwencje zdjęć unoszących się kropel oraz pęcherzyków w funkcji odległości od igły (kapilary) wykonane podczas analizy ich prędkości w roztworze BSA o stężeniu $1.5 \cdot 10^{-7}$ M przedstawiono na Rysunku 32. Dla pęcherzyków unoszących się w roztworze przyjmuje się, że, ze względu na działanie oporu ośrodka ciągłego, ich kształt odbiega od idealnie kulistego co wyraża się w zastosowaniu średnicy równoważnej d_{eq} . Średnica ta zakłada, iż poruszający się pęcherzyk jest zdeformowaną elipsoidą, której średnice horyzontalna i wertykalna wynoszą odpowiednio d_h i d_v i wówczas oblicza się ją z następującego wzoru: $d_{eq} = (d_h^2 d_v)^{1/3}$. Natomiast deformacja pęcherzyka zdefiniowana jest jako stosunek tych dwóch średnic d_h/d_v . Na Rysunku

32C przedstawiono zależność tej deformacji wyliczonej zarówno dla pęcherzyka jak i kropli w funkcji przebytej przez nie odległości.



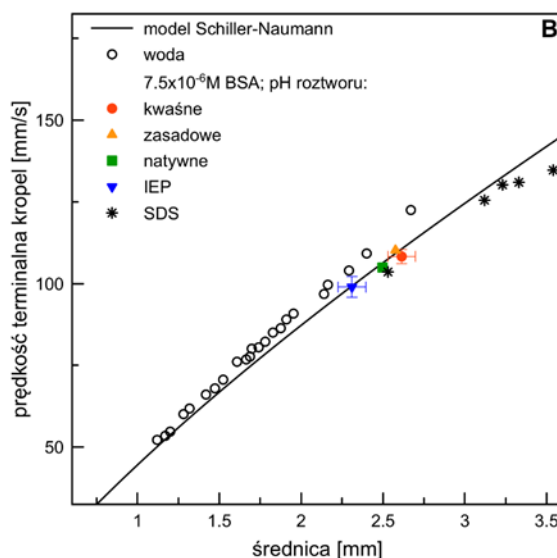
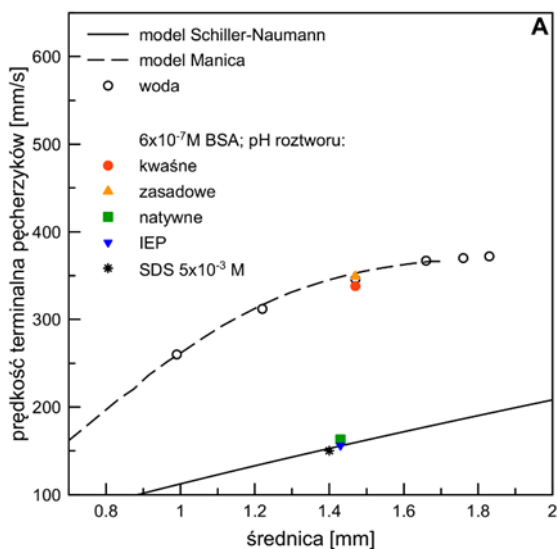
Rysunek 32. Zmiany kształtu pęcherzyka (A) i kropli (B) w roztworze BSA $1.5 \cdot 10^{-7}$ M oraz odpowiadające im deformacje d_h/d_v (C) w funkcji odległości od kapilary (igły). Średnica kropli wynosiła 3 mm, natomiast pęcherzyka 1.49 mm

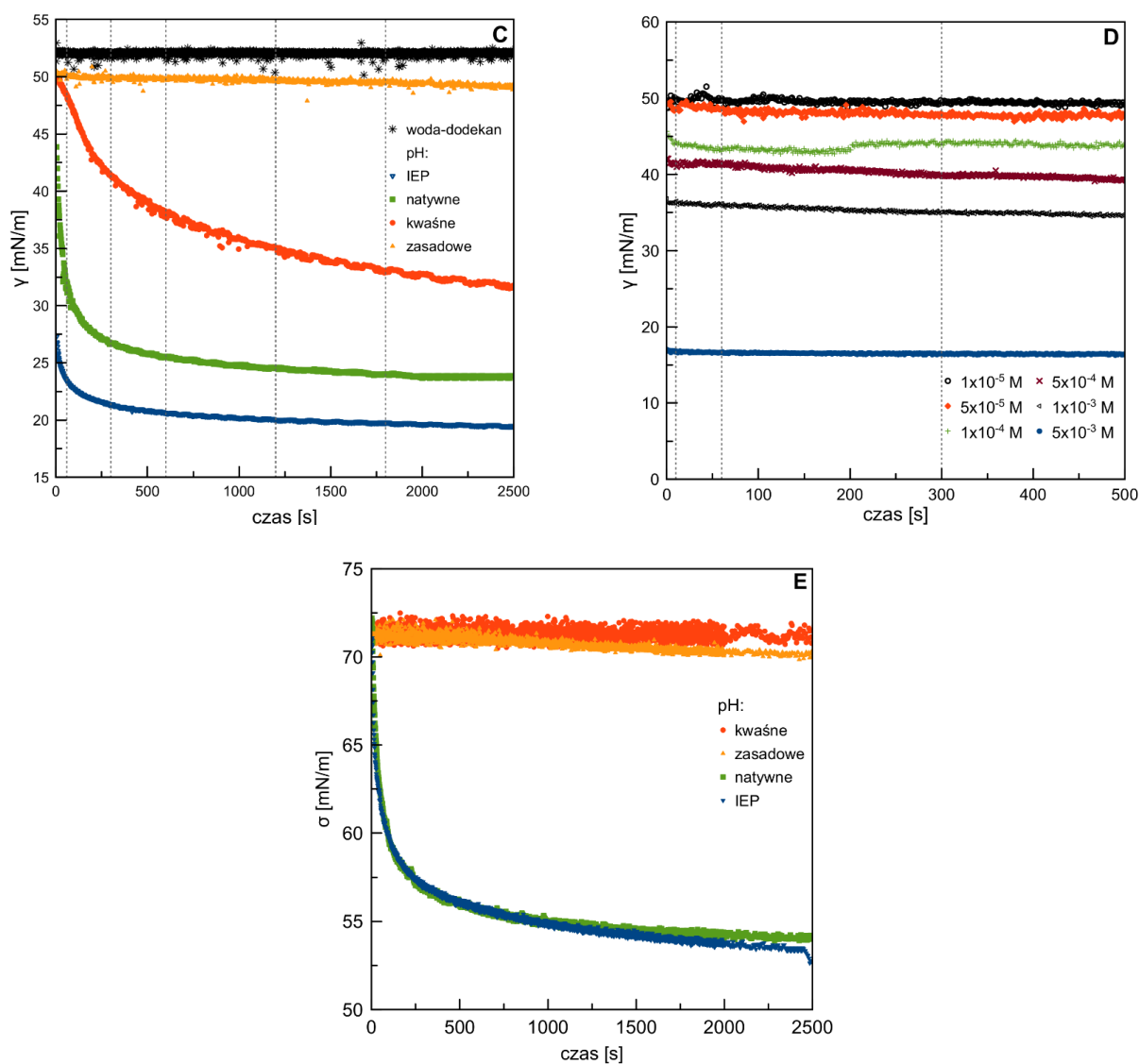
W przypadku pęcherzyków, przyjmuje się, iż deformacje kształtu, dobrze skorelowane ze zmianami prędkości na różnych etapach jego ruchu, mogą być wykorzystane jako wskaźnik momentu formowania się dynamicznej warstwy adsorpcyjnej. Na zamieszczonych fotografiach widać, iż pęcherzyk przed oderwaniem od kapilary posiadał kulisty kształt, który zaczął się deformować tuż po wygenerowaniu do roztworu, co na profilach prędkości odpowiada etapowi przyspieszenia. Te zmiany w kształcie utrzymywały się aż do momentu osiągnięcia przez pęcherzyk deformacji maksymalnej w punkcie równym jego najwyższej prędkości po czym, podczas etapu tożsamego z deceleracją, stopień odkształcenia zaczął się zmniejszać. Wówczas, po osiągnięciu prędkości końcowej ustalił się stały (praktycznie kulisty) kształt pęcherzyka co tożsame jest z całkowitym uformowaniem się DAL na jego powierzchni. Zatem, dla omawianego przypadku, zmiany kształtu ściśle podążają za rozwojem architektury dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyków, których deformacja będzie niezmienna tylko w momencie całkowitego utworzenia struktury DAL. Jak widać, zdjęcia kropeł zamieszczone na Rysunku 32B przedstawiają zupełnie inną zależność ich kształtu od przebytej drogi. Proszę zauważyć, iż kształt kropeł pozostaje taki sam od momentu wygenerowania aż do końca długości kolumny, co jest zgodne z pomiarem prędkości, która również była stała na całej odległości. Obserwacja ta potwierdza fakt szybkiego ustalenia się warunków *steady state* na granicy międzyfazowej kropla/roztwór oraz zupełnie odmiennej kinetyki tworzenia się dynamicznych struktur adsorpcyjnych na powierzchni unoszącej się kropli, które prowadzą do uzyskania hydrodynamicznych warunków typu *no-slip*. Ta bardzo ważna obserwacja pozwala nam sądzić, że surfaktanty, które adsorbują się na świeżo wygenerowanej, na końcu igły, kropli, mogą przemieszczać się (i desorbować) po jej powierzchni podczas ruchu do góry ale proces ten jest tak powolny, że aż nie zauważalny zarówno w pomiarach prędkości jak i deformacji kropeł. Zatem, jest to kolejna poważna przesłanka potwierdzająca założenie, iż adsorpcja surfaktantów lub ogólnie stabilizatorów, na pęcherzyku gazowym różni się znacznie od tej na kropli, co ujawnia się nie tylko w pomiarach statycznych, ale również w wyżej przedstawionych badaniach dynamicznych.

8.3 Wpływ czasu adsorpcji na prędkość kropeł w roztworach białka oraz substancji powierzchniowo czynnych

Gdy poznano już najważniejsze różnice w dynamice ruchu kropeł oraz pęcherzyków w wodzie i roztworach surfaktantów rozpoczęto kolejny etap badań, czyli opis wpływu rodzaju zastosowanego stabilizatora oraz czasu adsorpcji na ruch kropli. W tym celu zastosowano dwa typy substancji powierzchniowo czynnych — białko BSA oraz klasyczny surfaktant — SDS,

a ich aktywność powierzchniową regulowano poprzez odpowiednio zmianę pH oraz stężenia. W przypadku roztworów BSA stężenie utrzymywano na stałym poziomie — $7.5 \cdot 10^{-6}$ M dla pomiarów na granicy ciecz/ciecz oraz $6 \cdot 10^{-7}$ M dla gaz/ciecz, ale zastosowano cztery różne wartości pH, w których aktywność adsorpcyjna białka zmienia się (co opisano w rozdziale 4): kwaśne (~ 3.5), równe punktowi izoelektrycznemu (około 4.8), naturalne (bez zmiany pH ~ 6.7) oraz zasadowe (~ 9.5). Dla roztworów SDS, stężenia użyte w pomiarach prędkości kropeł mieściły się w zakresie $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M (konkretne wartości zostaną przedstawione w dalszej części rozdziału), natomiast w pomiarach prędkości pęcherzyków zastosowano tylko jedno stężenie, tj. $5 \cdot 10^{-3}$ M. W pierwszym etapie badań, dla wyżej wspomnianych roztworów, wyznaczono zależność prędkości terminalnej kropeł oraz pęcherzyków od średnicy, a wyniki przedstawiono na Rysunkach 33A–B. Tak jak i w przypadku czystych cieczy, wyznaczone eksperymentalnie prędkości zostały porównane do teoretycznych modeli przewidujących ruchomą i unieruchomioną granicę międzyfazową. Zamieszczone wartości prędkości to średnia z wszystkich pomiarów dla różnych czasów adsorpcji, których wpływ zostanie omówiony w dalszej części rozdziału. Dodatkowo, na Rysunkach 33C–E przedstawiono również wykresy zależności napięcia powierzchniowego oraz międzyfazowego od czasu dla roztworów BSA o różnym pH. W przypadku roztworów SDS zamieszczono tylko wykres napięć międzyfazowych.





Rysunek 33. Prędkości terminalne pęcherzyków (A) oraz kropel (B) w roztworach BSA o różnym pH oraz SDS o różnych stężeniach; zależność napięcia międzyfazowego od czasu dla roztworów BSA $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (C) i SDS (D) oraz napięcia powierzchniowego dla BSA $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (E)

Z Rysunku 33A wynika, iż w zależności od pH, pęcherzyk unoszący się w roztworze białka, posiadać może dwa skrajne rodzaje mobilności powierzchniowej. W przypadku roztworów BSA o kwaśnym i zasadowym pH prędkość pęcherzyka idealnie wpasowuje się w model Manica, a więc ten dla powierzchni mobilnych, dobrze opisujący prędkość pęcherzyka w czystej wodzie. Pomimo tego, że cząsteczki BSA były obecne w roztworze to nie miały one jednak żadnego wpływu na modyfikację ruchliwości powierzchni pęcherzyków. Z kolei dla pH natywnego BSA jak i pH zbliżonego do punktu izoelektrycznego (pH_{IEP}) zmierzone prędkości pęcherzyków są zgodne z modelem Schillera-Naumanna, co wskazuje na całkowite unieruchomienie powierzchni ciecz/gaz (brak poślizgu) podczas ruchu pęcherzyka. Zachowanie pęcherzyków w tych warunkach było identyczne jak w roztworze SDS

o stosunkowo wysokim stężeniu ($5 \cdot 10^{-3}$ M). Można zatem sądzić, że to zahamowanie płynności granicy ciecz/gaz spowodowane jest tworzeniem się dynamicznej warstwy adsorpcyjnej (DAL) na powierzchni wznoszącego się pęcherzyka. Proszę również zwrócić uwagę, iż opisane powyżej zależności znajdują bardzo dobre potwierdzenie w pomiarach napięć powierzchniowych (Rys. 33E), gdzie najmniejsze obniżenie napięcia (najmniejszy stopień adsorpcji) obserwuje się w pH kwaśnym i zasadowym, natomiast szybka kinetyka adsorpcji jak i znaczny spadek wartości napięcia powierzchniowego są widoczne w pH natywnym oraz bliskim IEP. Zatem dla układu gaz/ciecz, pH roztworu BSA, które bezpośrednio wpływa na aktywność powierzchniową tego białka, jest również głównym czynnikiem zmieniającym mobilność powierzchni międzyfazowej, unoszącego się w tych roztworach, pęcherzyka.

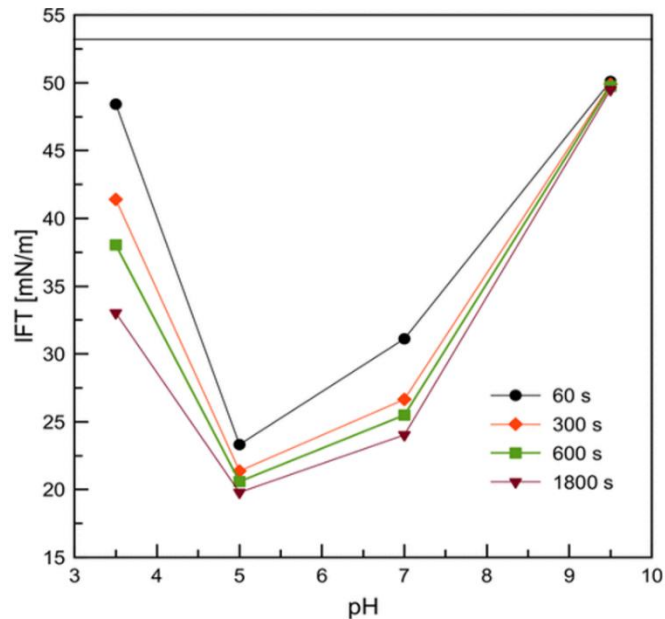
Zupełnie inna sytuacja występuje w układzie z poruszającą się kroplą w tożsamych roztworach BSA oraz SDS. Jak widać na Rysunku 33B niezależnie od pH roztworu, a więc też od aktywności powierzchniowej białka, prędkość kropel idealnie wpasowuje się w model Schillera Naumanna, zatem cząsteczki BSA w każdym przypadku całkowicie unieruchamiały powierzchnię międzyfazową roztwór/dodekan. Takie same warunki brzegowe kropla osiągała również w szerokim zakresie stężeń roztworu SDS — $1 \cdot 10^{-5}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ M, a szczegóły dotyczące stężeń roztworów SDS i uzyskiwanych w nich prędkości oraz średnic kropel podano w Tabeli 3. Proszę mieć na uwadze, iż w każdym stężeniu roztworu parametry generatora tj. ciśnienie w celce olejowej oraz czas otwarcia zaworu były takie same, zatem ukazane w poniższej tabeli zmiany w średnicach wynikają z różnic w napięciach międzyfazowych na granicy wygenerowana kropla/roztwór, a nie z jakiegokolwiek korekcji wskaźników aparatury. Jak można zauważyć im IFT było niższe tym wielkość wygenerowanej kropli również się zmniejszała.

Tabela 3. Prędkość terminalna oraz średnica równoważna kropel wznoszących się w roztworach SDS

c [M]	d_{eq} [mm]	prędkość terminalna [mm/s]
$1 \cdot 10^{-5}$	3.54 ± 0.01	134.7 ± 0.6
$5 \cdot 10^{-5}$	3.33 ± 0.01	131.0 ± 0.7
$1 \cdot 10^{-4}$	3.12 ± 0.01	125.5 ± 0.4
$5 \cdot 10^{-4}$	3.23 ± 0.01	130.2 ± 0.9
$5 \cdot 10^{-3}$	2.53 ± 0.01	103.6 ± 0.4

Odmienność, zależnych od pH, hydrodynamicznych warunków brzegowych na granicy faz roztwór/powietrze i roztwór/dodekan jest najprawdopodobniej konsekwencją znacznie mniejszej różnicy pomiędzy prędkościami kropeł w wodzie, gdzie można założyć mobilne lub przynajmniej częściowo mobilne warunki brzegowe, a prędkościami dla w pełni unieruchomionej granicy faz roztwór/olej (model Schillera-Naumanna). Natomiast, w przypadku prędkości kropeł dodekanu w roztworach SDS, obserwowalne niewielkie odchylenia od modelu Schillera-Naumanna mogą wynikać z zarówno odchylenia od prostoliniowego ruchu, jak i rozpuszczania dodekanolu (niejonowego zanieczyszczenia z hydrolizy SDS) w dodekanie co może powodować zmiany we właściwościach fizykochemicznych oleju. Dodatkowo, z zamieszczonego na Rysunku 33C wykresu zależności napięcia międzyfazowego BSA od czasu uwidacznia się fakt, podobnie jak i dla granicy gaz/ciecz, wysokiej zależności aktywności powierzchniowej tego białka od pH roztworu. W przeciwieństwie jednak do pęcherzyków, ten wpływ pH nie ujawnia się podczas ruchu kropeł w roztworze. Zatem pomimo, iż pokrycie adsorpcyjne w roztworze BSA o zasadowym pH i w punkcie izoelektrycznym będzie odpowiednio mini- i maksymalne to hydrodynamiczne warunki brzegowe na poruszającej się kropli będą w tych roztworach takie same. To kolejna bardzo ważna cecha różniąca układy z kroplami i pęcherzykami od siebie, jak i kolejne spostrzeżenie pozwalające nam sądzić, iż pomiary stanu warstwy adsorpcyjnej na powierzchni kropli statycznej nie powinny być ekstrapolowane do jej opisu na dynamicznej powierzchni kropeł.

Dokładniejszą analizę zależności napięcia międzyfazowego od czasu dla BSA o różnych wartościach pH przedstawiono na Rysunku 34. Na wykresie tym za pomocą punktów wyszczególniono konkretne wartości napięć międzyfazowych osiągnięte po upływie danego czasu. Takie przedstawienie danych będzie w szczególności potrzebne do analizy dalszych badań z zastosowaniem tzw. czasów starzenia (*aging time*) w pomiarach stabilności ciekłych filmów emulsyjnych.

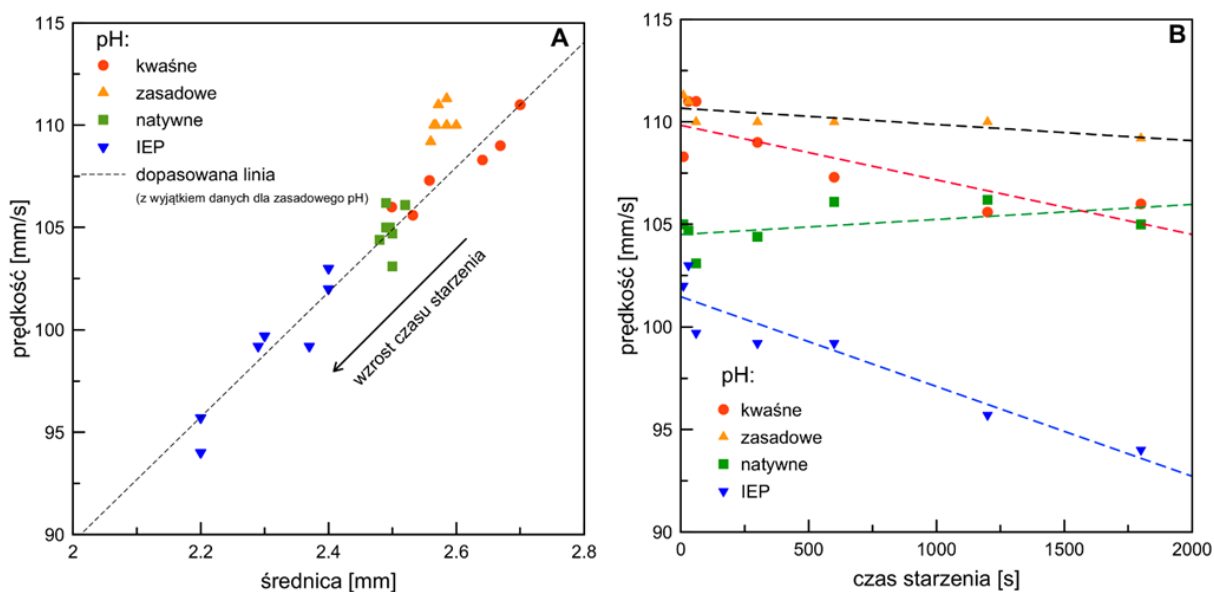


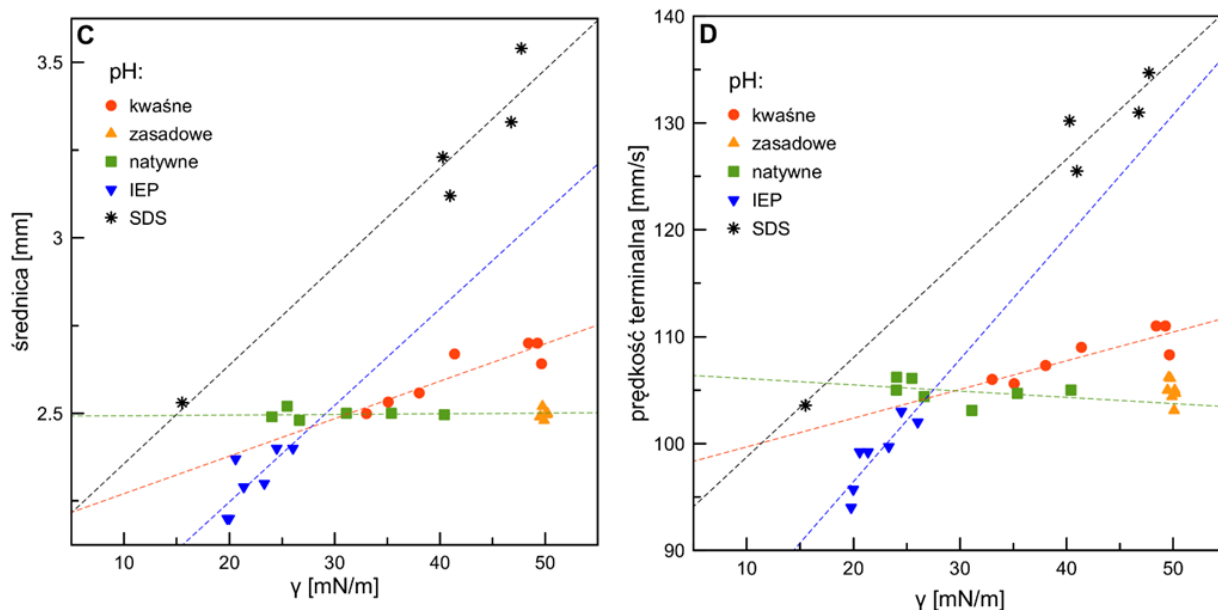
Rysunek 34. Napięcie międzyfazowe roztworów BSA w funkcji pH dla różnych czasów starzenia (czarna górna linia reprezentuje napięcie międzyfazowe na w czystym układzie dodekanu-woda)

Jak można zauważyć na powyższym rysunku, niezależnie od wybranego czasu starzenia, zdolność BSA do obniżania napięcia międzyfazowego na granicy dodekan/roztwór jest zawsze taka sama i jest najwyższa dla punktu izoelektrycznego białka oraz natywnego pH. Obniżenie napięcia międzyfazowego dla kwaśnego pH, jest nieco niższe, ale zauważalne w przeciwieństwie do zasadowego pH gdzie wartość IFT, niezależnie od czasu starzenia, jest zbliżona do tego na granicy czysta woda/dodekan (~52 mN/m). Taki wynik wskazuje na fakt, iż adsorpcja cząsteczek BSA przy tym pH jest całkowicie ograniczona. Warto również podkreślić, iż dla pH kwaśnego zaobserwowano najsilniejszy wpływ czasu starzenia na wartości napięcia międzyfazowego, które znacząco obniżały się wraz z upływem czasu.

Mając na uwadze powyższą zależność aktywności powierzchniowej BSA od czasu i pH postanowiono sprawdzić czy długość czasu dostępnego na adsorpcję BSA na powierzchni kropli będzie miała jakikolwiek wpływ na prędkość kropeł unoszących się w roztworach tego białka o określonym pH. Do niżej opisanych eksperymentów wybrano czasy starzenia równe 10, 30, 60, 300, 600, 1200 i 1800 s a wszystkie parametry badanych układów (stężenie i pH) były w zasadzie kompatybilne z tymi zastosowanymi w pomiarach napięć międzyfazowych (Rys. 33C i 34). Taki zabieg pozwolił na bezpośrednie określenie wpływu napięcia międzyfazowego na dynamikę ruchu kropli. Na Rysunku 35A przedstawiono uzyskane zależności prędkości kropeł od ich średnicy, gdzie punkty reprezentują dane eksperymentalne, podczas gdy przerywane linie stanowią dopasowaną regresję liniową. Na Rysunku 35B linia ta została dopasowana do wszystkich punktów, z wyjątkiem tych o zasadowym pH. Dodatkowo,

aby dokładniej zobrazować wpływ napięcia międzyfazowego roztworów BSA na średnicę oraz graniczną prędkość kropeł na Rysunku 35C przedstawiono, wyznaczone eksperymentalnie, wyżej wspomniane zależności. Zamieszczone na osi x wartości napięć międzyfazowych odpowiadają wartościom czasom starzenia i zostały bezpośrednio odczytane i pobrane z Rysunku 33C. W celu porównaniu adsorpcji białka i klasycznego surfaktantu, na poniższych wykresach umieszczono również dane wyznaczone w roztworze $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS dla czasów adsorpcji z zakresu 10–300 s. Ten mniejszy zakres wytypowanych czasów jest związany z zupełnie inną (szybszą) kinetyką adsorpcji SDS na powierzchni kropli, gdzie równowaga adsorpcyjna zostaje osiągnięta już po kilkunastu sekundach, niezależnie od zastosowanego stężenia (Rys. 33D). Na wykresach napięć międzyfazowych dla tych obu substancji, szarymi przerywanymi liniami zaznaczono czasy, dla których odczytywano wartości IFT (bez 10 i 30 s dla BSA, które ciężko byłoby umieścić ze względu na skalę na osi x).





Rysunek 35. Wpływ czasu starzenia na średnicę (A) i prędkość (B) kropelek unoszących się w roztworach BSA o różnych pH oraz, powyższe średnice (C) i prędkości (D) w funkcji napięcia międzyfazowego, którego wartości korespondują z tymi, uzyskiwanymi w danych czasach adsorpcji. Na wykresach C oraz D zamieszczono również wyniki dla SDS o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ M

Jak pokazano na Rysunkach 35A–B, zmiana czasów starzenia bezpośrednio wpływała również na zmianę w wartościach średnic wygenerowanych kropelek. Proszę mieć na uwadze, iż dla jednakowych parametrów układu (takie samo pH) impuls w celce olejowej był zawsze utrzymywany na stałym poziomie i nie korygowano go ze względu na zachodzące zmiany napięcia międzyfazowego (Rys. 34). Zatem, jeśli w układzie utrzymywano stałe ciśnienie to, to proporcjonalne do upływu czasu zmniejszanie się kropli w pH kwaśnym oraz w punkcie izoelektrycznym było prawdopodobnie wynikiem postępującej adsorpcji białka na powierzchni kropli. Najsilniejszy wpływ rosnącego czasu starzenia na średnicę kropli zaobserwowano właśnie dla kwaśnego pH oraz pH_{IEP} . Dla tych warunków pH uzyskano również najszerszy zakres wartości średnic, a co za tym idzie, prędkości. Oczywiście, przedstawione różnice w średnicach kropelek są stosunkowo niewielkie, jednakże pozwalają sądzić, że zjawisko kurczenia może być związane z tworzeniem białkowych warstw adsorpcyjnych na powierzchni kropli. Teza ta znajduje potwierdzenie na Rysunkach 35C–D, gdzie, w przypadku punktu izoelektrycznego, ten najsilniejszy wpływ czasu starzenia na średnicę i prędkość kropli bardzo dobrze koreluje z charakterystyką adsorpcji BSA i szybkością spadku napięcia międzyfazowego w tym pH. Zależności opisane dla punktu izoelektrycznego są również porównywalne z tymi uzyskiwanymi dla klasycznych środków powierzchniowo czynnych (np. SDS). Co zaskakujące, dla naturalnego (natywnego) roztworu BSA średnica oraz prędkość kropelek nie ulegały prawie w ogóle zmianom wraz z rosnącym czasem adsorpcji. Wynik ten jest

dość nieoczekiwany, w szczególności, jeśli weźmie się pod uwagę szeroki zakres napięcia międzyfazowego osiąganego w omawianych czasach starzenia (Rys. 35C–D) jak i podobną zależność IFT od czasu dla pH natywnego i pH_{IEP} (Rys. 34). Zapewne, obserwacja ta jest wynikiem powstawania na powierzchni kropel białkowych warstw adsorpcyjnych których właściwości znacznie różnią się w zależności od pH roztworu białka. Warto również zaznaczyć, iż taki sam rezultat uzyskano dla zasadowych warunków pH. W tej sytuacji jednak wynik ten jest zgodny z pomiarami napięcia międzyfazowego, którego wartość w całym zakresie czasu była stała i wręcz bliska wartości na granicy dodekanu i czystej wody. Na Rysunkach 35C–D uwidacznia się również bardzo interesujący fakt, iż pomimo tego minimalnego spadku w wartości IFT, prędkość kropel w zasadowym roztworze BSA jest niższa od prędkości uzyskiwanej w czystej wodzie, co pozwala sądzić, iż powierzchnia kropel w tym pH, była jednak w pełni unieruchomiona. Różnica ta jest spowodowana najprawdopodobniej obecnością zanieczyszczeń powierzchniowo czynnych w próbce BSA, które zaczęły wywierać wpływ wtedy, gdy aktywność adsorpcyjna cząsteczek białka była tłumiona przez wysoką wartość pH. Ten wpływ zanieczyszczeń obecnych w próbkach analitycznych odczynników chemicznych, to ważny, ale często pomijany fakt, o którym należy pamiętać, szczególnie w przypadku eksperymentów w warunkach dynamicznych, gdzie nawet śladowe ilości substancji powierzchniowo czynnych mogą mieć ogromne konsekwencje w hydrodynamice poruszającej się kropli.

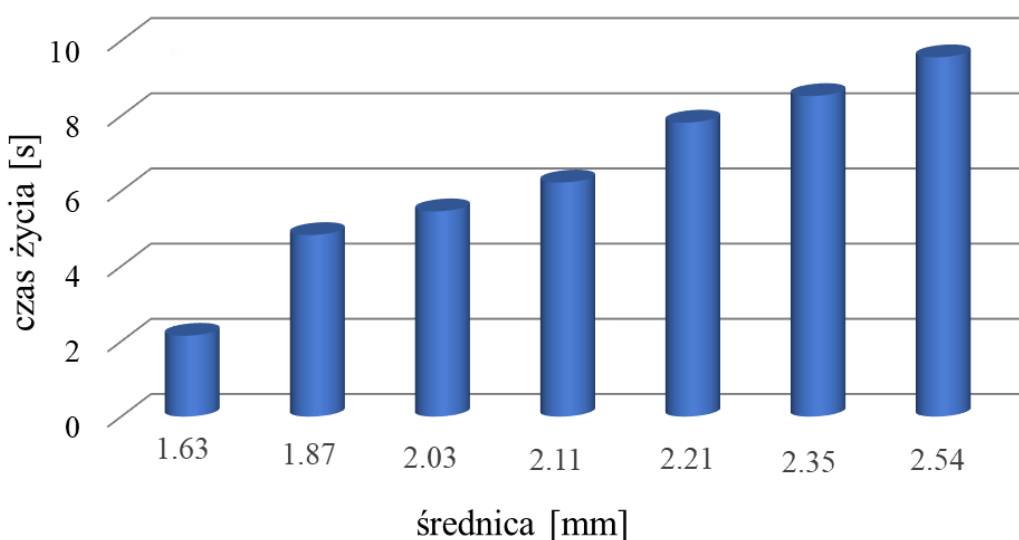
Przedstawione w powyższym rozdziale wyniki, ukazują, iż wzrost czasu adsorpcji BSA na powierzchni kropli wyraźnie wpływa na zmniejszanie średnicy, a w konsekwencji również, na redukcję prędkości kropel. Podczas badań nie pojawiły się żadne anomalie reologiczne (oprócz nieoczekiwanych trendów ujawnionych dla naturalnego pH), które mogłyby wynikać z tworzenia lepko-sprężystej sieci lub struktury dwuwarstwowej na granicy faz roztwór/olej, a cząsteczki BSA zachowywały się podobnie jak klasyczny środek powierzchniowo czynny, z tym wyjątkiem, że ich aktywność powierzchniowa nie jest zależna od stężenia ale od pH. Warto zaznaczyć, iż w literaturze wpływ wydłużonego czasu adsorpcji BSA na powierzchni międzyfazowej został w szczególności opisany w kontekście stabilności i kinetyki wyciekania ciekłych filmów pianowych stabilizowanych takimi warstwami w warunkach statycznych, jednakże jak dotąd nie opisano znaczenia czasu adsorpcji w ruchu kropel oleju. Zatem powyższe wyniki, których uzyskanie było możliwe dzięki opracowaniu metodologii kontrolowanej generacji i uwalniania kropel w roztworze wodnym, wnoszą szereg nowych informacji na temat zależności ruchu kropel od czasu starzenia.

9. Koalescencja kropeł

Po zaznajomieniu się z najważniejszymi prawami rządzącymi ruchem kropli w roztworach substancji powierzchniowo czynnych nadszedł czas na określenie wpływu „historii” tych kropeł na stabilność filmów emulsyjnych. W tym celu zastosowano, opisaną w rozdziale 5.1.1.3, aparaturę do jakościowej i ilościowej charakterystyki filmów utworzonych przez docierającą do górnej powierzchni kolumny kropli. Aby nie wyjaśniać powtórnie metodologii obu pomiarów autorka odsyła czytelnika do wspomnianego wyżej rozdziału, jednakże warto nadmienić, iż stworzenie tej aparatury było również jednym z głównych celów przedłożonej pracy. Tak jak i w przypadku pracy nad generatorem, wielokrotne testy doprowadziły do opracowania sprawnego systemu detekcji pojedynczej kropli oleju na szczycie kolumny i pomiaru prędkości wyciekania ciekłego filmu. Zatem, korzystając z powyższych metod, zbadano wpływ warunków dynamicznych na proces koalescencji kropeł oleju (rozdział 9.1), następnie porównano to zjawisko z tym zachodzącym w układzie gaz/ciecz (rozdział 9.2) i ostatecznie scharakteryzowano kinetykę wyciekania obu typów filmów — pianowych i emulsyjnych (rozdział 9.3).

9.1 Koalescencja kropeł w roztworach surfaktantów i białek

Kalibracją opracowanej metodologii było wyznaczenie czasów życia kropeł dodekanu w zależności od ich średnicy w czystej wodzie na odległości około 150 mm od igły generującej. Zależność tę przedstawiono na Rysunku 36. Należy zaznaczyć, iż punkty przedstawione na poniższym wykresie (jak i na wszystkich w tym rozdziale) są średnią arytmetyczną z około 50 pomiarów (50 kropeł), a ich względne odchylenie standardowe wahało się od 10 do 25%.



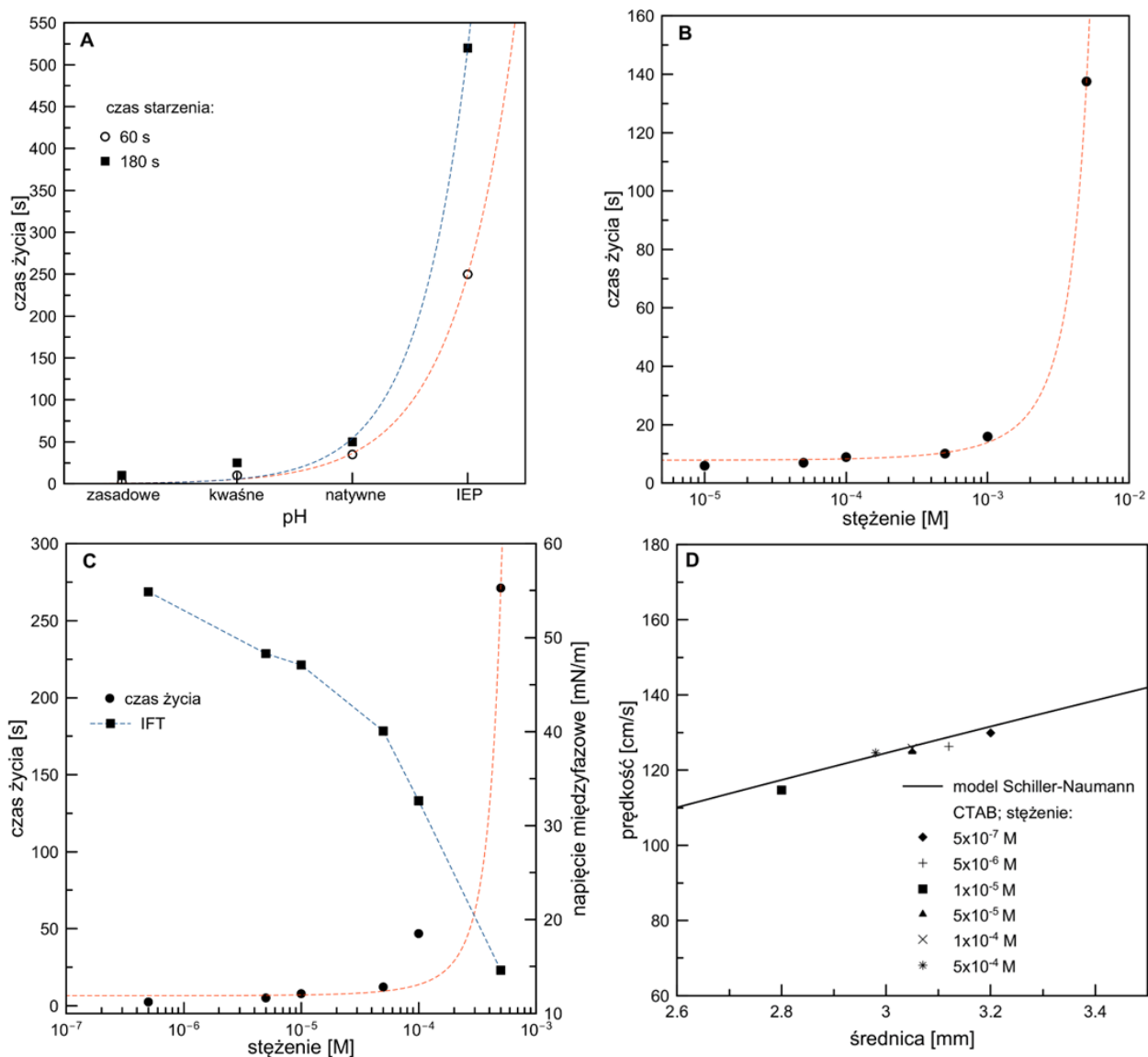
Rysunek 36. Zależność czasów życia kropeł od ich średnicy w czystej wodzie

Jak widać na Rysunku 36, czas życia kropli na powierzchni międzyfazowej rośnie wraz ze wzrostem średnicy tej kropli. Wynik ten jest zgodny z oczekiwaniami teoretycznymi, które zakładają, iż prędkość wyciekania jest odwrotnie proporcjonalna do powierzchni filmu zgodnie z poniższym wzorem:

$$v_f \sim \frac{1}{R_f h} \quad (15)$$

gdzie v_f to prędkość wyciekania ciekłego filmu, R_f to promień filmu, a h jego grubość. Co warte podkreślenia, dla kropeł o średnicy około 1 mm (wyniki niezamieszczone) nie stwierdzono występowania procesu koalescencji — czas życia kropeł po dotarciu do górnej powierzchni międzyfazowej był nieskończenie długi. Być może, jest to związane z wpływem zanieczyszczeń, które zaczynają mieć znaczenie wraz ze zmniejszaniem się średnicy kropeł. Jak widać na Rysunku 29, obecne w układzie zanieczyszczenia oprócz skutecznego unieruchamiania małych kropeł (<1.5 mm) mogą również wpływać na wysoką stabilność tworzonego przez nie filmu.

W celu określenia wpływu ruchu kropli w roztworze na stabilność ciekłych filmów emulsyjnych, do dalszych badań koalescencji wytypowano związki zastosowane w pomiarach prędkości, czyli BSA i SDS. Dzięki temu, uzyskane wyniki mogły być bezpośrednio korelowane z tymi przedstawionymi w rozdziale 8. Tak jak i w przypadku pomiarów prędkości, aktywność powierzchniowa BSA była warunkowana pH (3.5, 4.8, 6.7, 9.5) natomiast SDS stężeniem ($1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M). Na Rysunku 37 przedstawiono wykresy czasów życia kropeł w powyższych roztworach, a dodatkowo, dla porównania, dodano również wyniki pomiarów wykonanych w roztworach CTAB w zakresie stężeń $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ M, które zestawiono z wartościami napięć międzyfazowych osiągniętych w tych roztworach w czasie adsorpcji równym 60 s. Dla wszystkich substancji czas przebywania kropli na igle przed wypuszczeniem do roztworu (czas adsorpcji — *aging time*) był równy 60 s, a tylko dla BSA, w związku z wysokim wpływem *aging time* na prędkość kropeł, zbadano dodatkowo czas 180 s. Dodatkowo, dla roztworu CTAB zamieszczono również prędkości terminalne kropeł na odległości 150 mm od kapilary w stężeniach korespondującymi z tymi zastosowanymi w pomiarach czasów życia.



Rysunek 37. Porównanie czasów życia kropeł w roztworach BSA (A), SDS (B) i CTAB (C) oraz prędkość kropeł w roztworach CTAB (D)

Przedstawione na powyższym rysunku czasy życia można bezpośrednio powiązać z kinetyką wyciekania filmu emulsyjnego utworzonego przez zderzającą się z górną powierzchnią oleju kroplą. Jak widać, dla wszystkich substancji uzyskano ten sam trend — czasy życia wzrastały proporcjonalnie do spadku napięcia międzyfazowego tożsamego z postępującą adsorpcją, która podyktowana była rosnącym stężeniem (CTAB, SDS) lub zmianą pH (BSA). W przypadku surfaktantów syntetycznych, wzrost czasów życia był początkowo niewielki, ale zwiększył się znacząco dla najwyższego stężenia. W roztworach BSA widzimy, że sytuacja jest podobna, ale ten nagły wzrost w wartościach czasów życia dla punktu izoelektrycznego podyktowany był zwiększoną aktywnością adsorpcyjną białka w tym pH (Rys. 29C). Co więcej, dla czasu starzenia wynoszącego 60 s, wartości czasów życia w roztworach $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS, $5 \cdot 10^{-4}$ M CTAB i BSA w pIEP były podobnej wielkości

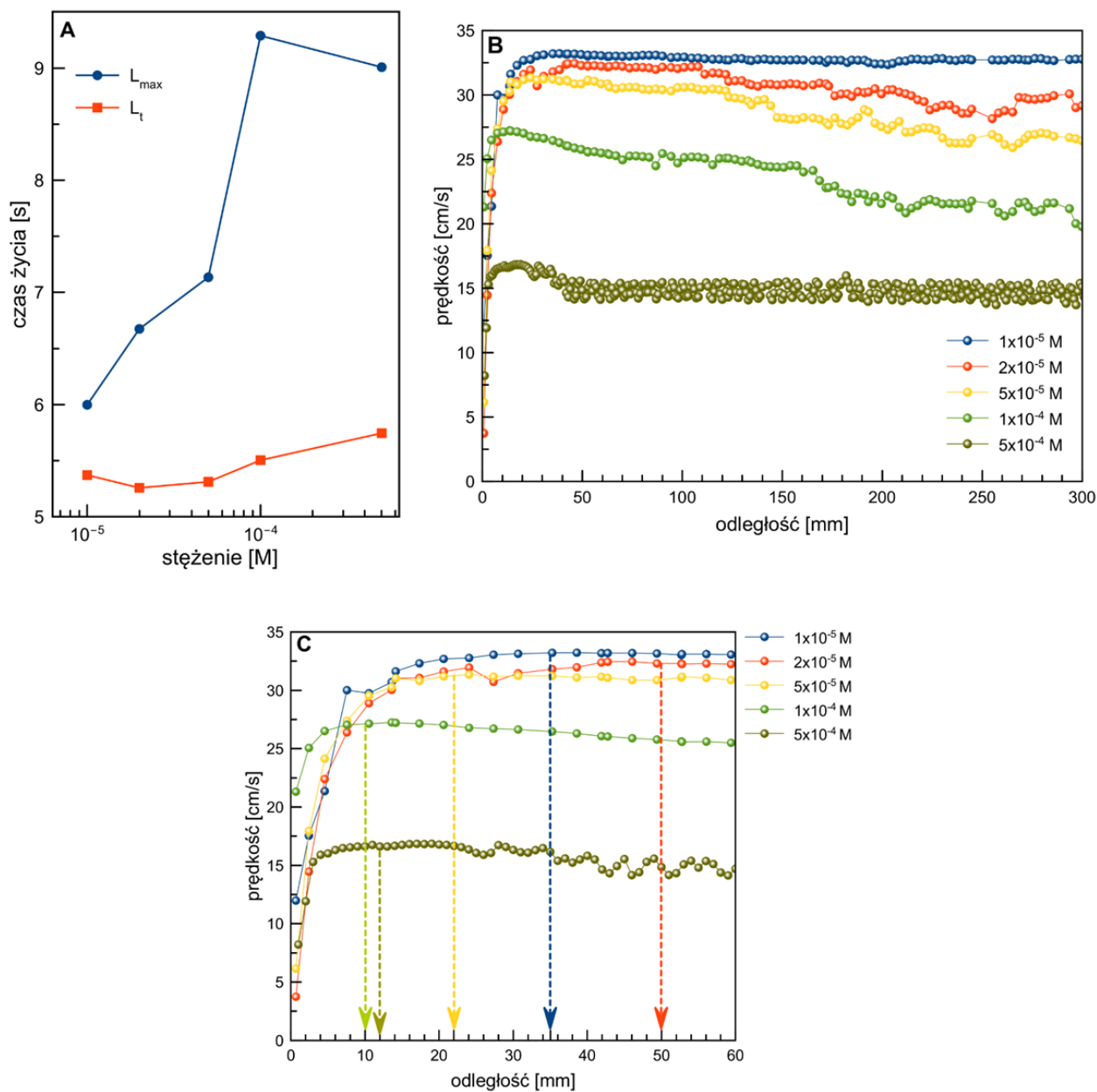
(odpowiednio około 140, 270, 240 s). W przypadku roztworów BSA w pH_{IEP} zmierzone czasy życia po czasie starzenia równym 180 s były ponad dwukrotnie wyższe od tych wyznaczonych w 60 s, co ujawnia znaczące zmiany w kinetyce wyciekania filmu emulsyjnego w zależności od czasu adsorpcji. Warto wspomnieć, iż wydłużenie tego czasu adsorpcji aż do 300 s spowodowało, iż krople w roztworach BSA w pIEP w ogóle nie ulegały procesowi koalescencji (*non-coalescing droplets*) i ich czas życia był nieskończenie długi (wyniki niezamieszczone). Natomiast w przypadku pH zasadowego ten wzrost czasu starzenia nie miał żadnego wpływu na czasy życia, które już w 60 s i 180 s osiągały podobną wartość.

Porównując zależność czasów życia kropeł od stężenia stabilizatora do ich prędkości w tożsamyh roztworach (Rys. 29B) nasuwa się wniosek, iż prędkość kropeł nie jest precyzyjnym wskaźnikiem stanu warstwy adsorpcyjnej na powierzchni poruszającej się kropli. Proszę zauważyć, iż już najmniejsze stężenie SDS czy pH roztworu BSA powodowało całkowite unieruchomienie powierzchni kropli. Natomiast czasy życia, które dostarczają informacji o stabilności filmu emulsyjnego, dobrze korelują z zależnością zmian napięcia międzyfazowego od stężenia. W przypadku CTABu sytuacja jest analogiczna, gdyż prędkości kropeł w roztworach $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ M dobrze wpasowują się w model sztywnej kuli (Rys. 37D). Zatem, dla układu ciecz/ciecz, pomiary prędkości i średnicy wygenerowanej kropli mogą stanowić kryterium prawdopodobieństwa adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na jej powierzchni, ale nie będą osądzać o stabilności utworzonych przez tę kroplę cienkich filmów emulsyjnych. Zupełnie inna sytuacja jawi się w przypadku pęcherzyków gazowych, dla których profile prędkości, będące jednocześnie wyznacznikami stanu warstwy adsorpcyjnej na ich powierzchni, znakomicie korelują z zależnością uzyskiwanych czasów życia od stężenia surfaktantu. Różnica ta skłoniła autorkę do dokonania porównania zjawiska koalescencji w tych dwóch układach co zamieszczono w rozdziale 9.2.

9.2 Porównanie koalescencji kropeł z koalescencją pęcherzyków

Tytułowe porównanie koalescencji kropeł z koalescencją pęcherzyków opierało się na wyznaczeniu czasów ich życia w zależności od pokonanej przez nie odległości. Takie podejście miało swoje podłoże w postulacie formowania się odmiennych struktur warstwy adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka na różnych etapach jego ruchu, co dokładnie opisano w rozdziale 8.2. Zgodnie z literaturą, to zależne od przebytej drogi pokrycie adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka może znacznie wpływać na różnice w kinetyce wyciekania ciekłych filmów, utworzonych na tożsamyh z prędkością maksymalną oraz terminalną odległościach od kapilary^{149,160}. Aby to sprawdzić, zmierzono czasy życia pęcherzyków w roztworach SDS

o stężeniach z zakresu $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ M (Rys. 38A). Badania przeprowadzono na dwóch odległościach od kapilary nazwanymi „blisko” i „daleko”, które korelowały z wyznaczonymi profilami prędkości przedstawionymi na Rysunkach 38B–C. Dla dystansu bliskiego odległości te były tożsame z odległością, na której pęcherzyk osiągał prędkość maksymalną (L_{\max}) zaznaczoną na Rysunku 38C za pomocą strzałek. Proszę zauważyć, że dla każdego stężenia odległość ta była inna, natomiast odległość daleka, tożsama z prędkością terminalną (L_t), była już stała i wynosiła zawsze 150 mm. W przypadku kropeł natomiast, dzięki pomiarom profili prędkości ustalono, iż niezależnie od stężenia i pokonanej odległości prędkość jest stała, bez etapów ruchu opisanych dla pęcherzyków. Taki wynik może być również dowodem stałej, bardzo szybko ustalającej się struktury warstwy adsorpcyjnej na powierzchni kropli na całej długości jej ruchu. W celu weryfikacji tej tezy zbadano, podobną do pęcherzyków, zależność czasów życia od odległości w roztworach CTAB o stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M oraz $5 \cdot 10^{-5}$ M, z tym że zastosowano tutaj trzy różne odległości: 80, 250, 350 mm a wyniki przedstawiono w Tabeli 4. W tym miejscu autorka chciałaby zaznaczyć, iż pomiary te wymagały zastosowania trzech różnych kolumn o różnych długościach, w których, ze względu na różną wysokość słupa cieczy, panowały też odmienne warunki hydrodynamiczne, które skutkowały tym, iż zachowanie stałych parametrów pomiaru w każdej długości, w tym przede wszystkim średnicy kropli, okazało się być dość problematyczną kwestią. Jak już wspomniano wcześniej, na finalną średnicę kropli, generowaną przez opisaną w pracy metodologią, wpływa wiele czynników, w tym między innymi napięcie międzyfazowe, które dla wysokich stężeń może przyjmować bardzo niskie wartości skutkujące formowaniem się małych kropeł o średnicach w zakresie kropeł unieruchomionych dla czystej wody (wykres 33B). Kiedy do tych czynników dochodzi również zmienna wysokość słupa cieczy generowanie kropeł o takiej samej średnicy w tych różnych warunkach staje się skomplikowane, a jak ukazano na Rys. 36 czas życia kropli silnie zależy również od jej wielkości. Wspomniane „utrudnienia” spowodowały, iż dla trzech różnych długości kolumny udało się wykonać pomiary tylko dla dwóch stężeń, w których średnica kropli była stała i wynosiła około 1.8 mm. Niemniej jednak, dla tych dwóch stężeń pozwolono sobie wysunąć wstępne wnioski, które w przyszłości mogą zostać rozwinięte poprzez głębszą optymalizację aparatury.

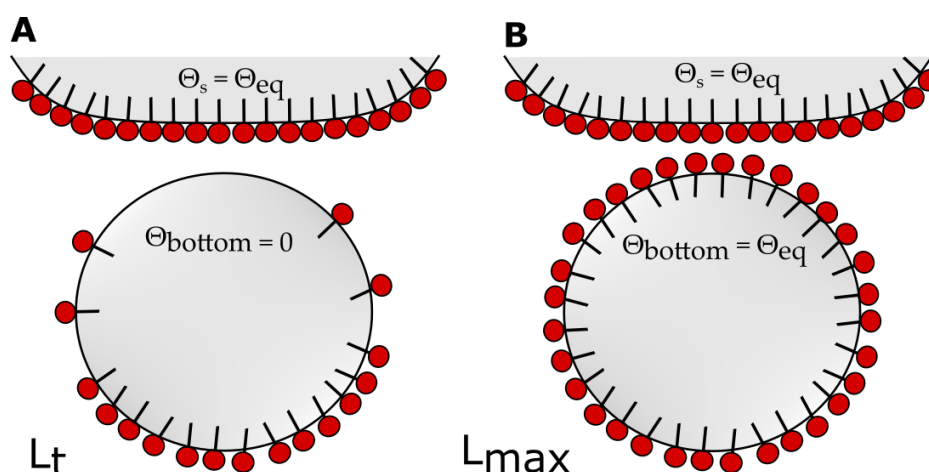


Rysunek 38. Średnie czasy życia pęcherzyków na odległości dalekiej (L_t) i bliskiej (L_{max}) (A) oraz lokalne zmiany prędkości pęcherzyka w funkcji pokonanej przez niego odległości (B) w roztworach SDS. Na Rysunku (C) za pomocą strzałek wskazano odległości, na których pęcherzyk osiągał prędkość maksymalną w danym stężeniu roztworu

Tabela 4. Czasy życia kropeł w roztworach CTABu na różnych odległościach

CI	80 mm	250 mm	350 mm
$1 \cdot 10^{-5}$ M	2.42 ± 1.96 s	3.5 ± 2.1 s	3.78 ± 2.2 s
$5 \cdot 10^{-5}$ M	11.81 ± 10.5 s	12.21 ± 7.5 s	12.95 ± 5.47 s

Na Rysunku 38A uwidacznia się wyraźna różnica w uzyskiwanych wartościach czasów życia w zależności od przebytej przez pęcherzyk odległości. Czasy życia osiągnięte na dystansie, dla którego pęcherzyk posiadał prędkość terminalną są znacznie krótsze od tych tożsamyh z prędkością maksymalną. Jest to dość zaskakująca zależność, biorąc zwłaszcza pod uwagę fakt, iż dla odległości L_t , pęcherzyk przebywał dłuższy czas w roztworze surfaktantów przed uformowaniem filmu, co mogłoby spowodować znaczny wzrost pokrycia adsorpcyjnego na jego powierzchni. Przewiduje się jednak, że taki wynik może być konsekwencją kształtowania się różnych struktur warstwy adsorpcyjnej na tych dwóch odległościach. W przypadku dłuższej odległości, gdzie architektura DAL była już w pełni ukształtowana, górny biegun pęcherzyka mógł być praktycznie całkowicie pozbawiony cząsteczek substancji powierzchniowo czynnych, co schematycznie przedstawiono na Rysunku 39A. To spowodowało, że po utworzeniu ciekłego filmu jego dolna powierzchnia międzyfazowa była wolna od cząsteczek SDS (film niesymetryczny), a hydrodynamiczne warunki brzegowe zostały przesunięte w kierunku zwiększonej mobilności powierzchni międzyfazowej. W konsekwencji drenaż cieczy z takiej powierzchni był znacznie szybszy od tego w L_{max} , gdzie w wyniku niewielkiej odległości pokonanej przez wznoszący się pęcherzyk dynamiczna warstwa adsorpcyjna nie zdążyła się jeszcze ustalić i pokrycie adsorpcyjne było jednolite (Rys. 39B). To spowodowało, iż utworzony film pianowy był symetryczny, a jego wyciekanie było znacznie wolniejsze.



Rysunek 39. Model pojedynczego filmu pianowego utworzonego na swobodnej powierzchni roztworu: film niesymetryczny (A) oraz symetryczny (B)

Otrzymane zależności bardzo dobrze korelują z danymi literaturowymi rozważającymi stabilność symetrycznych i niesymetrycznych filmów pianowych^{149,161–163}. W szczególności na uwagę zasługuje ostatnia publikacja Zawady i współpracowników¹⁶⁰, w której eksperymentalnie wyznaczone dane wyciekania ciekłych filmów zostały dodatkowo poparte symulacjami numerycznymi. W pracy tej autorzy udowodnili, iż prędkość z jaką pęcherzyk

uderza w powierzchnię międzyfazową ciecz/gaz ma kluczowe znaczenie w stabilności nowoutworzonego ciekłego filmu pianowego. Dla niskich stężeń oktanolu ($5 \cdot 10^{-5}$ i $1 \cdot 10^{-4}$ M), znaczna różnica pomiędzy wartościami prędkości maksymalnej i terminalnej (odpowiednio 12 i 6.5 cm/s) bardzo dobrze korelowała z kinetyką wyciekania ciekłych filmów na tych odległościach, z zaznaczeniem iż film na odległości L_{\max} wyciekał dużo wolniej w porównaniu do tego na dystansie L_t . Autorzy powiązali tę zależność z różną, zależną od prędkości, energią kinetyczną pęcherzyka, której wartość warunkuje występowanie zjawiska odbijania się pęcherzyka od powierzchni, zanim utworzy on film. Korzystając z bezpośrednich symulacji numerycznych ujawniono również, iż to odbijanie się od powierzchni, szczególnie widoczne dla wysokiej prędkości przy L_{\max} , może powodować inwersję przepływu cieczy przesuującą cząsteczki surfaktantów w kierunku górnej części pęcherzyka, co w konsekwencji prowadzi do jednolitego pokrycia całej jego powierzchni surfaktantami (Rys. 39A). Ten przepływ surfaktantów powoduje zmniejszoną ruchliwość międzyfazową utworzonego filmu, skutkiem czego wycieka on dużo wolniej. Z drugiej strony, kiedy prędkość uderzenia i związana z nią energia kinetyczna są niższe (prędkość terminalna), odbicia nie występują, a górna powierzchnia pęcherzyka, gdzie powstaje film pianowy, jest wolna od cząsteczek związku powierzchniowo czynnego. Prowadzi to do redukcji zjawiska ścinania na powierzchniach międzyfazowych i szybkim wyciekaniu filmu. Zatem, wydaje się, że wpływ odbijania się pęcherzyka od powierzchni mógł również uwidocznić się w pomiarach przedstawionych na Rysunku 38A–B gdzie dla dwóch stężeń SDS — $5 \cdot 10^{-5}$ i $1 \cdot 10^{-4}$ M wykazano najwyższe różnice w prędkościach maksymalnych i terminalnych oraz w uzyskiwanych czasach życia na krótkiej i dalekiej odległości. Reasumując, z powyższych rozważań nasuwa się wniosek wysokiego wpływu „historii” pęcherzyków na ich czas życia. Proszę zauważyć, iż amplituda odbić zależy bezpośrednio od prędkości pęcherzyka, która z kolei wynika ze struktury warstwy adsorpcyjnej, utworzonej na powierzchni pęcherzyka w momencie jego formowania na kapilarze jak również w trakcie „lotu”.

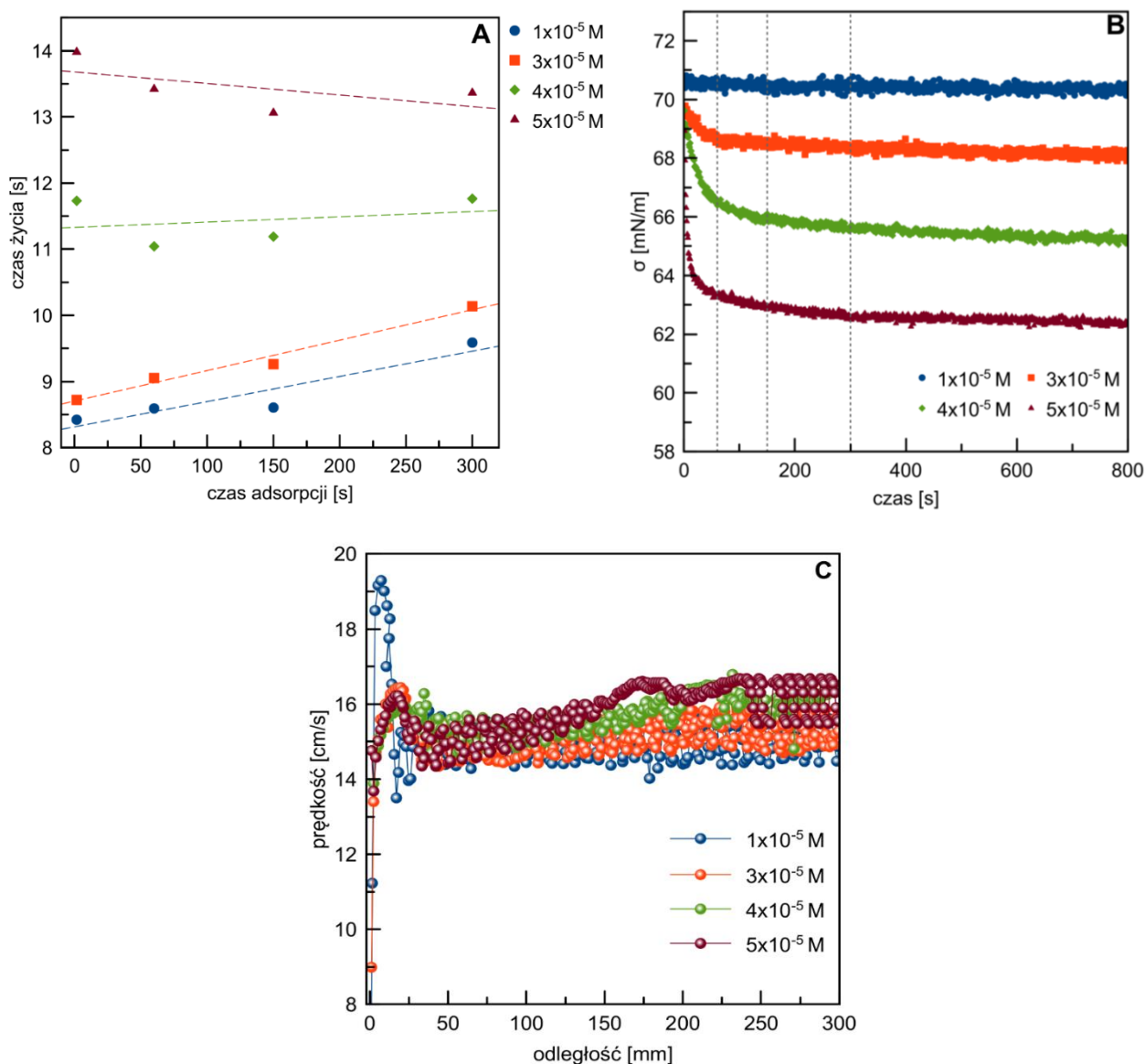
Zupełnie inna sytuacja jawi się w przypadku filmów emulsyjnych, gdzie dla danego stężenia surfaktantu, niezależnie od odległości od igły, czasy życia kropeł były dość podobne (Tab. 4), z nieznacznym wzrostem przy przejściu z odległości 80 do 250 mm. W obliczu rozważań przedstawionych w cytowanej wyżej pracy¹⁶⁰ przewiduje się, iż najważniejszy wpływ na taki wynik może mieć stała prędkość kropeł na każdej z wytyczonych odległości (Rys. 31C), która wynika z kolei z braku różnic w strukturze warstwy adsorpcyjnej surfaktantów na powierzchniach unoszących się kropeł. Zatem, ta podkreślana w przypadku układu gaz/ciecz „historia” pęcherzyków wydaje się mieć marginalne znaczenie w przypadku

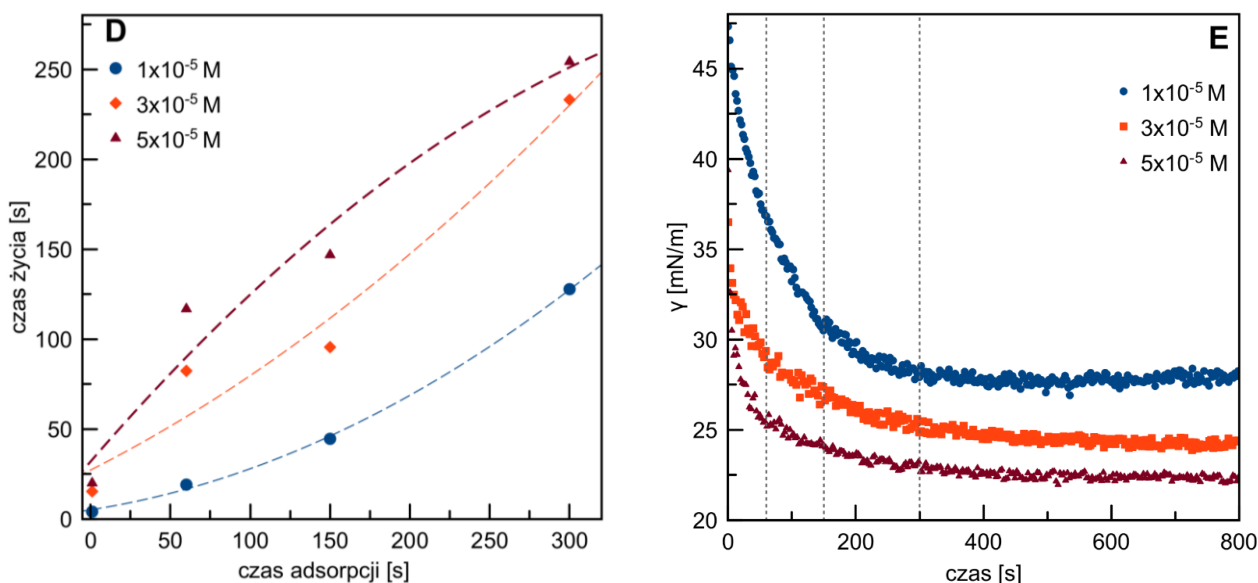
kropel, gdzie, niezależnie od tego jaką odległość przebyły, utworzony film stabilizowany był zawsze w tym samym stopniu. Ukazane w Tabeli 4 pomiary stanowią również kolejną przesłankę ku zupełnie odmiennej kinetyce tworzenia się dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni unoszącej się kropli. Dyfuzja powierzchniowa, a w szczególności desorpcja surfaktantów z powierzchni kropli może być zatem dużo wolniejsza w porównaniu do pęcherzyków. W tej sytuacji unieruchomienie powierzchni kropei będzie wynikało z gradientu stężenia powierzchniowego, ale gradient ten spowoduje znacznie szybsze unieruchomienie powierzchni ciecz/ciecz już przy bardzo niewielkich stężeniach surfaktantu. Autorka chciałaby jednakże podkreślić, iż w celu jasnego określenia struktur warstw adsorpcyjnych na różnych odległościach kropei od igły, potrzebne są dodatkowe pomiary opisujące np. morfologię filmów uformowanych na różnych dystansach. Niestety, w momencie wykonywania badań do niniejszej pracy doktorantka nie dysponowała odpowiednią aparaturą do przeprowadzenia takich pomiarów, przynajmniej dla układu ciecz/ciecz.

Różnica w strukturze warstwy adsorpcyjnej na poruszających się kroplach i pęcherzykach uwidacznia się również we wpływie stężenia SDS na osiągnięte czasy życia na odległościach równych prędkości terminalnej w obu układach (odpowiednio Rys. 37, Rys. 38A). Proszę zauważyć, że czasy życia pęcherzyków na odległości dalekiej był prawie zawsze takie same, niezależnie od stężenia roztworu. W przypadku kropei natomiast, stabilność filmów emulsyjnych wzrastała proporcjonalnie wraz ze wzrostem stężenia SDS. Wydaje się zatem, że formowanie dynamicznej warstwy adsorpcyjnej z górną wolną od surfaktantów powierzchnią pęcherzyka powoduje, iż stabilność filmów pianowych jest bardzo zbliżona, niezależnie od stężenia roztworu. Dla układu ciecz/ciecz natomiast wzrost stężenia surfaktantów w roztworze bezpośrednio wpływa na ich wzmożoną adsorpcję na powierzchni kropei, a procesy ich desorpcji i dyfuzji powierzchniowej zachodzą w znacznie wolniej. Zatem zwiększenie stężenia surfaktantu w roztworze powoduje jednoczesne zwiększenie pokrycia adsorpcyjnego kropei na całej jej powierzchni — nie występuje, lub znacznie ograniczony jest tutaj efekt tworzenia tzw. *stagnant cap* — gdzie tylko dolny biegun kropei byłby pokryty surfaktantami.

W celu pełnego wyjaśnienia wpływu historii kropei i pęcherzyków na stabilność tworzonych przez nie filmów, wykonano również badania, w których pęcherzyk (lub kropla) przebywała określony czas (czas adsorpcji) na igle (lub kapilarze) przed wygenerowaniem do roztworu. We wszystkich układach ten czas adsorpcji wynosił odpowiednio 60, 150 lub 300 s. Dodatkowo, czasy życia zmierzono również bez zadanego czasu adsorpcji, wówczas po wygenerowaniu, pęcherzyk (lub kropla) wypuszczany do roztworu od razu po utworzeniu. Dla pęcherzyków o średnicy około 1.49 mm czas narastania na kapilarze wynosił około 1.6 s. Dla

kropel czas ten był nieco dłuższy i oscylował w granicach 2–3 s. W przypadku układu gaz/ciecz, badania dla wyższych czasów adsorpcji zostały wykonane przy użyciu pułapki adsorpcyjnej, której działanie opisano w rozdziale 5.2.2.1, natomiast w układzie z kroplami, w generatorze dostosowywano ciśnienie, które pozwalało kropli przebywać określony czas na igle, nie odrywając się niekontrolowanie, co również opisano w rozdziale 5.1.1.1. Badania wykonano w roztworach $C_{18}TAB$ o stężeniach $1 \cdot 10^{-5} M$, $3 \cdot 10^{-5} M$, $4 \cdot 10^{-5} M$ (dla kropli bez tego stężenia) oraz $5 \cdot 10^{-5} M$. Otrzymane wyniki, jak również odpowiednie zależności napięć powierzchniowych i międzyfazowych od czasu dla tych roztworów, przedstawiono na Rysunku 40. Warto podkreślić, iż pomiary wykonano na odległości L_t , która w każdym przypadku wynosiła około 150 mm od kapilary (igły). Dla układu gaz/ciecz zamieszczono dodatkowo prędkość pęcherzyków w wyżej wymienionych roztworach.





Rysunek 40. Wpływ czasu adsorpcji na średnie czasy życia pęcherzyków (A) i kropeł (D) w roztworach C₁₈TAB oraz korespondujące im zmiany napięć powierzchniowych (B) i międzyfazowych (E) w tych roztworach. Szarymi przerywanymi liniami na wykresach (B) i (E) zaznaczono czasy adsorpcji zadane w pomiarach stabilności filmów pianowych (bez 1.6 s). Na Rysunku (C) przedstawiono prędkość pęcherzyka w tożsamyh roztworach C₁₈TAB w funkcji przebytej odległości

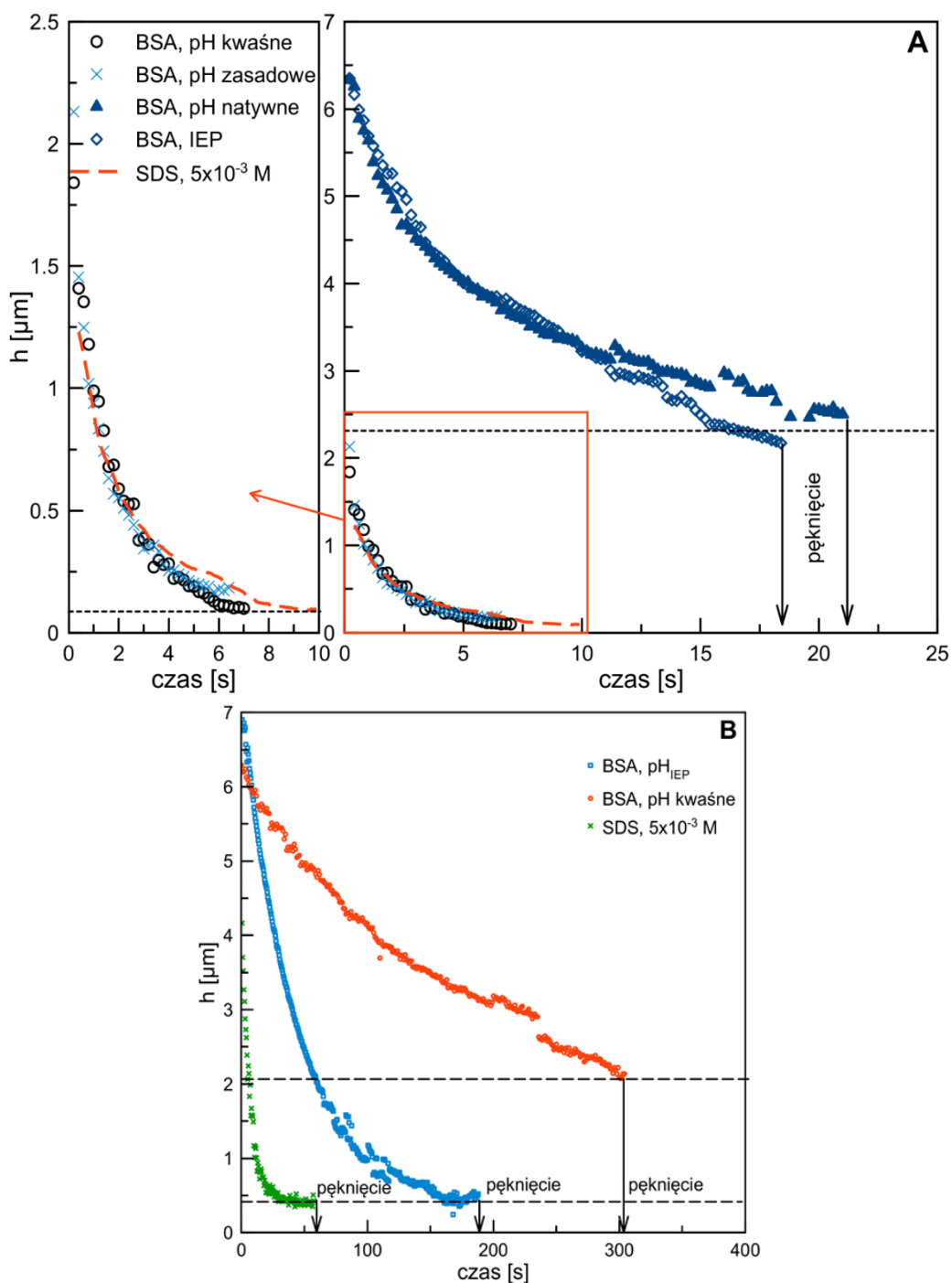
Rysunek 40 ukazuje znaczne różnice w stabilnościach filmów pianowych i emulsyjnych w zależności od zadanego czasu adsorpcji. Rozpoczynając analizę od koalescencji pęcherzyków w roztworach C₁₈TAB, należy zwrócić uwagę na fakt, iż pomimo tego, że w miarę upływu czasu napięcie powierzchniowe malało (Rys. 40B), a co za tym idzie, zwiększało się pokrycie adsorpcyjne pęcherzyka, to jednak jego czasy życia pozostały niezmiennie (lub zmieniały się w granicach błędów). Zatem, dla wszystkich stężeń, pęcherzyki o czasie adsorpcji 1.6 s stabilizowały film pianowy w takim samym stopniu jak te uwalniane z pułapki adsorpcyjnej. Może to oznaczać, iż niezależnie od czasu adsorpcji, hydrodynamiczne warunki brzegowe na powierzchni pęcherzyka tworzącej film są identyczne. Znajduje to bardzo dobre odzwierciedlenie w profilach prędkości (Rys. 40C) gdzie, na odległości 150 mm pęcherzyk w każdym stężeniu osiągał taką samą prędkość terminalną— 15 cm/s. Zatem, w przypadku omawianego zakresu stężeń, dalsze zwiększanie pokrycia adsorpcyjnego nie będzie już powodowało obniżenia prędkości, a pęcherzyk zawsze będzie się unosić z taką samą strukturą dynamicznej warstwy adsorpcyjnej z górnym biegunem wolnym od surfaktantów. Patrząc na te same zależności, ale przedstawione już dla kropeł w roztworach C₁₈TAB znajdujemy, znowu, znaczne różnice pomiędzy tymi dwoma układami. Na Rysunku 40C widać, iż wzrost pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni kropli bezpośrednio wpływa na wzrost czasów życia kropeł stabilizowanych tymi filmami. Proszę zauważyć, iż dla najwyższego przebadanego stężenia — 5·10⁻⁵ M osiągnane czasy życia rosły wraz ze wzrostem czasu

adsorpcji od około 20 aż do 225 s dla czasu adsorpcji równego 300 s. Zatem, pomimo iż prędkości kropeł w tych roztworach, w każdym stężeniu i czasie adsorpcji, pokrywają się z krzywą Schillera Naumanna (wyniki niezamieszczone), to stabilność tworzonych przez te krople filmów emulsyjnych różni się znacznie.

Jakościowe pomiary koalescencji jednoznacznie podkreśliły znaczne różnice w znaczeniu wpływu „historii” kropeł i pęcherzyków na stabilność utworzonych przez nie filmów. Jednakże, aby w pełni scharakteryzować oba rodzaje filmów autorka postanowiła również ilościowo określić kinetykę ich wyciekania co przedstawiono w następnym rozdziale 9.3.

9.3 Kinetyka wyciekania ciekłych filmów emulsyjnych i pianowych

Do ilościowego opisu zmian grubości filmów pianowych i emulsyjnych utworzonych w warunkach dynamicznych zastosowano metodą interferometryczną, dokładniej opisaną w rozdziale 5.1.1.3.2. Wyznaczone krzywe wyciekania dla obu układów zamieszczono na Rysunku 41. W przypadku pęcherzyków, do badań wytypowano SDS i BSA o stężeniach i pH ściśle korelujących z tymi zastosowanymi w pomiarach prędkości (Rys. 29A). W układzie ciecz/ciecz natomiast, pomiary były nieco bardziej skomplikowane ze względu na niską różnicę gęstości pomiędzy olejem a roztworem wodnym, która skutkowała w zmniejszonej zdolności sondy do detekcji nowotworzonego filmu przez pojawiającą się na powierzchni kroplę (bardzo niewielka intensywność rejestrowanego sygnału). W związku z powyższym, pomiary interferometryczne dla krótkożyjących kropeł (np. w niskim stężeniu surfaktantu) nie były możliwe, a do dalszych badań wybrano tylko te, których czas życia był na tyle długi, że wystarczał na odpowiednie sfokusowanie sondy na obrys kształtu kropli pojawiającej się na powierzchni i tworzącej film. Tylko wtedy możliwym było otrzymanie pełnego spektrum widm w całym zakresie czasu życia kropli. Na Rysunku 41B przedstawiono zatem kinetykę wyciekania filmów emulsyjnych w roztworach BSA o stężeniu $7.5 \cdot 10^{-6}$ M w punkcie izoelektrycznym i kwaśnym pH oraz w roztworze $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS. Roztwory te więc ściśle korespondowały z tymi zastosowanymi w pomiarach prędkości kropeł (Rys. 29B). Warto podkreślić, iż pomiary w obu układach zostały wykonane na odległości równej około 140 mm, która dla pęcherzyków we wszystkich roztworach oznaczała osiągnięcie prędkości terminalnej.



Rysunek 41. Krzywe wyciekania (zmiany grubości w czasie) filmów pianowych (A) i emulsyjnych (B)

Z porównania wykresów umieszczonych na Rysunku 41A z wynikami prędkości (Rys. 29A) wynika, że pomimo, iż pęcherzyk w roztworze $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS oraz w roztworze BSA w stanie natywnym i w punkcie izoelektrycznym posiadał identyczne hydrodynamiczne warunki brzegowe to jednak skuteczność tych roztworów w stabilizacji filmów pianowych znacznie się różni. Nieoczekiwanie, krzywa wyciekania dla SDS jest porównywalna z tymi wyznaczonymi dla BSA w kwaśnym i zasadowym pH, dla których powierzchnię poruszającego

się pęcherzyka w pomiarach prędkości oceniono jako całkowicie mobilną (*slip conditions*). Ta ciekawa zależność wyraźnie wskazuje, iż uformowana w roztworze SDS, struktura dynamicznej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni unoszącego się pęcherzyka była wystarczająca do pełnego unieruchomienia powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz (gdy liczba Reynoldsa była rzędu 200), ale niewystarczająca do silnej stabilizacji utworzonego filmu pianowego. Jest to konsekwencją, opisanego już w rozdziale 9.2, charakterystycznego rozmieszczenia surfaktantów na powierzchni pęcherzyka o prędkości terminalnej.

Ścisła korelacja krzywej wyciekania filmu pianowego wyznaczonej dla SDS z tymi uzyskanymi w zasadowych i kwaśnych roztworach BSA wskazuje na podobny mechanizm wyciekania tych filmów, z tym że w przypadku białka przewiduje się, iż to zanieczyszczenia obecne w próbce mogły być głównymi stabilizatorami filmu. W momencie, gdy wysokie (lub niskie) pH tłumilo aktywność adsorpcyjną BSA, wówczas te śladowe zanieczyszczenia mogły skutecznie adsorbować się na powierzchni pęcherzyka i nawet w nieznacznym stopniu stabilizować film. W przypadku roztworów BSA o pH natywnym i pH_{IEP} , znacznie wolniejsze wyciekanie dowodzi, że dynamiczna warstwa adsorpcyjna utworzona na powierzchni pęcherzyków może mieć zupełnie inną strukturę niż ta oczekiwana dla typowych surfaktantów. Zjawiska reologiczne nie mające żadnego wpływu na modyfikację prędkości pęcherzyków mogą mieć jednak kluczowe znaczenie w kinetyce wyciekania filmów pianowych. Zatem, pomimo, iż w niniejszej pracy wielokrotnie podkreślano potencjał profili prędkości w określaniu stanu warstwy adsorpcyjnej na pęcherzyku na danej odległości, to jednak w przypadku roztworów BSA o natywnym pH i IEP takie podejście mogłoby być zgubne. Proszę zauważyć, że zarówno początkowa grubość, jak i krytyczna grubość pęknięcia filmu znacznie różnią się wartością od tych uzyskanych w roztworze $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS, w którym pęcherzyk posiadał taką samą prędkość terminalną jak w BSA, czyli około 15 cm/s. Ilościowe badania ujawniły więc poważne różnice w kinetyce wyciekania ciekłych filmów pianowych w roztworach klasycznych surfaktantów oraz białek. Aby dogłębnie zbadać genezę tych różnic, doktorantka podjęła się wykonania dodatkowych, porównawczych badań, których rezultaty zostały opisane w rozdziale 10.

W przypadku wyciekania filmów emulsyjnych, których krzywe przedstawiono na Rysunku 41B, można zauważyć, iż proces ten w najwolniejszym stopniu zachodził w kwaśnym pH. W tym pH film pękał również przy dość dużej grubości, równej około 2 μm . W roztworze BSA w punkcie izoelektrycznym natomiast, początkowa grubość filmu była podobna do tej osiąganą w kwaśnym pH, ale film wyciekał szybciej i pękał przy grubości 430 nm, podobnie jak w roztworze $5 \cdot 10^{-3}$ M SDS. Wartość ta jest większa niż krytyczna grubość pęknięcia

określona dla filmów pianowych w roztworze SDS oraz w kwaśnych i zasadowych roztworach BSA ($h \sim 100$ nm), ale znajduje potwierdzenie w literaturze. Lin wraz z współpracownikami¹¹⁰ posługując się dość podobnym zestawem eksperymentalnym wykazał, iż, w roztworach BSA średnia, równowagowa grubość filmu pianowego (przed pęknięciem) wynosi około 500–600 nm. W związku z tym, iż jest to grubość średnia, a film w swojej strukturze posiada liczne wgłębienia oraz wypustki, określono również minimalne i maksymalne grubości, które wyniosły odpowiednio około 400 i 900 nm. Zgodnie z literaturą^{49,58,66,110,152,164,165} ta wysoka niejednorodność w grubości filmu stabilizowanego białkami może mieć kluczowe znaczenie w jego wyciekaniu. Dodatkowo, w warunkach dynamicznych spodziewane są nawet większe fluktuacje grubości niż w warunkach statycznych, czyli w środowisku ściśle izolowanym i kontrolowanym. Proszę pamiętać, iż technika pomiaru zastosowana w niniejszej dysertacji opierała się na pomiarze średniej grubości filmu, bez wyodrębnienia poszczególnych zmian w grubościach lokalnych. Zatem, te wysokie grubości pęknięcia filmu emulsyjnego wyznaczone w szczególności dla kwaśnego pH mogą być wynikiem jego wysokiej heterogeniczności. Uzyskane na Rysunku 41B różnice w krytycznych grubościach pęknięcia filmu stabilizowanego przez BSA w pH kwaśnym oraz pH_{IEP} znajdują również potwierdzenie w nielicznych, statycznych badaniach filmów emulsyjnych, gdzie stabilne filmy uzyskiwano przy naładowanych cząsteczkach białek, podczas gdy dodatek niewielkiej ilości soli nieorganicznej prowadził do tworzenia filmów Newtona. W pracy Marinovej⁶⁵, dla świeżej powierzchni filmu stabilizowanego roztworem BSA o $pH = 6.2$ z dodatkiem elektrolitu, w obrazie interferometrycznym nie zauważono agregatów, a film wyciekał aż do utworzenia czarnego newtonowskiego filmu o ostatecznej grubości około 9 ± 3 nm, co biorąc pod uwagę wymiary i kształt cząsteczki, jest zgodne z grubością dwóch monowarstw białek leżących naprzeciw siebie.

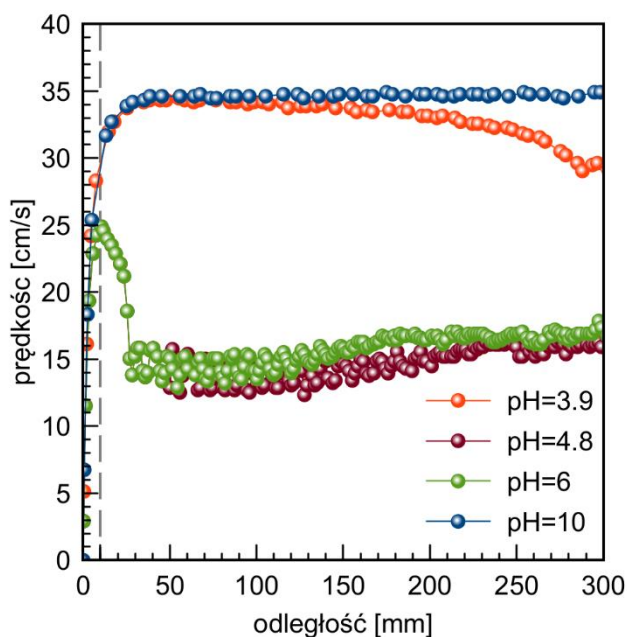
10. Stabilność filmów pianowych w roztworach surfaktantów oraz białek — analiza porównawcza

Postawioną w uprzednim rozdziale hipotezę przewidującą, iż w roztworze białka struktura warstwy adsorpcyjnej na poruszającym się pęcherzyku może znacznie różnić się od tej wytworzonej w roztworze klasycznego surfaktantu, postanowiono zweryfikować poprzez wykonanie pomiarów czasów życia pęcherzyka w roztworach BSA o zmiennym pH i stężeniu (rozdział 10.1). Dodatkowo, za pomocą pomiarów DFI, zbadano również morfologię oraz dynamikę wyciekania ciekłych filmów pianowych wytworzonych w roztworach obu wyżej wymienionych stabilizatorów, co pozwoliło na zarówno jakościowe jak i ilościowe wyjaśnienie

różnic pomiędzy nimi (rozdział 10.2). Otrzymane w ten sposób wyniki umożliwiły pełne porównanie wpływu „historii” pęcherzyka na stabilność filmów pianowych wytworzonych w warunkach dynamicznych w roztworach klasycznych surfaktantów oraz białek.

10.1 Stabilność filmów pianowych w roztworach BSA o różnym pH i stężeniu

Chcąc wyjaśnić genezę odmiennej kinetyki wyciekania ciekłych filmów pianowych w roztworach BSA o różnym pH, należy najpierw zanalizować profile prędkości pęcherzyków w tych roztworach. Jak już wielokrotnie podkreślano, ruch pęcherzyków w cieczy zależy przede wszystkim od adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na ich powierzchni, a jako że białka też silnie adsorbują się na powierzchni gaz/ciecz, to pomiar prędkości pęcherzyka w ich roztworze może posłużyć do analizy stanu białkowej warstwy adsorpcyjnej uformowanej w warunkach dynamicznych. W tym celu posłużono się wynikami pomiarów opublikowanymi w pracy Zawały i współautorów¹⁶⁶, gdzie zastosowane stężenie BSA ($6 \cdot 10^{-7}$ M) jak i wartości pH roztworów idealnie korelowały z tymi użytymi w ilościowych badaniach stabilności filmów pianowych opisanych w rozdziale 9.3. Odrysowany z tej pracy wykres profili prędkości zamieszczono na Rysunku 42.



Rysunek 42. Wpływ pH na prędkość pęcherzyków w roztworze BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M (wykres odrysowany z publikacji Zawały¹⁶⁶)

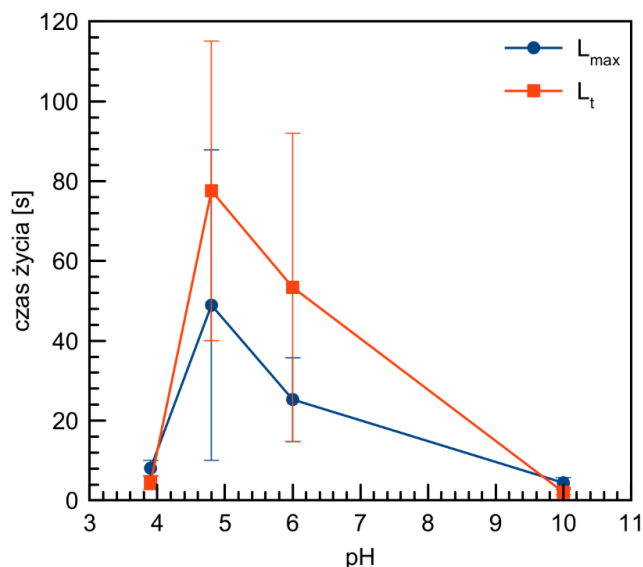
Przedstawiony na Rysunku 42 wykres, uwidacznia dwa różne rodzaje (kształty) profili prędkości: pierwszy występujący przy pH kwaśnym (pH = 3.9) oraz zasadowym (pH = 10) gdzie po początkowym przyspieszeniu pęcherzyk o średnicy 1.49 mm osiągał stałą prędkość, która równa jest prędkości w czystej wodzie — 35 cm/s. Co ciekawe, w przypadku pH

kwaśnego, na dystansie 167 mm, prędkość pęcherzyka zaczynała spadać. Z drugiej strony, w pH natywnym ($\text{pH} = 6$) oraz punkcie izoelektrycznym ($\text{pH} = 4.8$) wyróżnić można cztery etapy ruchu pęcherzyka: i) przyspieszenie, ii) maksimum prędkości ($v = 25 \text{ cm/s}$), po którym następuje iii) monotoniczny spadek aż do iv) osiągnięcia prędkości końcowej — 15 cm/s . W końcowym etapie ruchu, dla tych obu wartości pH, obserwuje się nieznaczny wzrost w prędkości pęcherzyków.

Odwołując się do zależności napięć powierzchniowych od czasu wyznaczonych w roztworach BSA zastosowanych w wyżej opisanych pomiarach prędkości (Rysunek 29E) wywnioskować można, iż w przypadku pH kwaśnego oraz zasadowego ten znikomy wpływ białka na prędkość pęcherzyków będzie związany z jego nieznaczną adsorpcją. Zapewne jest to wywołane zależnymi od pH zmianami konformacyjnymi cząsteczki białka (a dokładniej jej rozwinięciem i wydłużeniem) jak i pojawieniem się odpychających oddziaływań pomiędzy już zaadsorbowanymi cząsteczkami. W przypadku IEP oraz pH natywnego, w których adsorpcja na statycznym pęcherzyku zachodziła szybko, obniżenie prędkości do granicznej wartości 15 cm/s może zostać przypisane powstaniu gradientu napięcia powierzchniowego na powierzchni pęcherzyka, które doprowadziło do jego unieruchomienia i właśnie redukcji prędkości do tej minimalnej wartości. Warto nadmienić, że dla tych wartości pH, utworzenie pełnej struktury dynamicznej warstwy adsorpcyjnej wymagało trochę czasu — prędkość terminalna została osiągnięta dopiero na odległości 30 mm.

Analizując kształt profili prędkości otrzymanych w pH natywnym oraz IEP dostrzec można ich podobieństwo do tych uzyskanych w roztworach klasycznych surfaktantów o pośrednich stężeniach ^{149,150,158,163,167,168}, na których również wyróżnić można cztery etapy ruchu pęcherzyka. Zatem, rozpatrując tylko profile prędkości, sądzić można, iż adsorpcja BSA wpływa na prędkość pęcherzyków w sposób podobny do surfaktantów, czyli poprzez efekt Marangoniego, który wywołany akumulacją cząsteczek w dolnej części pęcherzyka skutecznie obniża jego prędkość. Jednakże, mając na uwadze dużo wyższą grubość początkową filmów pianowych wyznaczonych w roztworach BSA o tych pH (Rys. 41A), należy sądzić iż, na terminalnej odległości, powierzchniowa struktura warstwy adsorpcyjnej w roztworach białek być może wcale nie wpisuje się teorię *rear stagnant cap* zakładającą zupełny brak surfaktantów na górnym biegunie poruszającego się pęcherzyka. Aby to dogłębniej sprawdzić, postanowiono wyznaczyć czasy życia pęcherzyków w roztworach BSA o czterech pH (3.9, 4.8, 6, 10) na dwóch odległościach — bliskiej, stałej dla wszystkich pH i oznaczonej na Rysunku 42 za pomocą przerywanych linii ($L_{\text{max}} \sim 10 \text{ mm}$), oraz dalekiej, która również była niezmienna i wynosiła 150 mm (L_t). Takie podejście miało swoje źródło w eksperymentach

z surfaktantami, gdzie osiągnięto wysoką skuteczność metodyki przewidywania stanu warstwy adsorpcyjnej na poruszającym się pęcherzyku na podstawie różnic w uzyskiwanych czasach życia na odległościach tożsamyh z prędkością maksymalną i terminalną (rozdział 9.2). Wyniki czasów życia pęcherzyków w roztworach BSA przedstawiono na Rysunku 43.



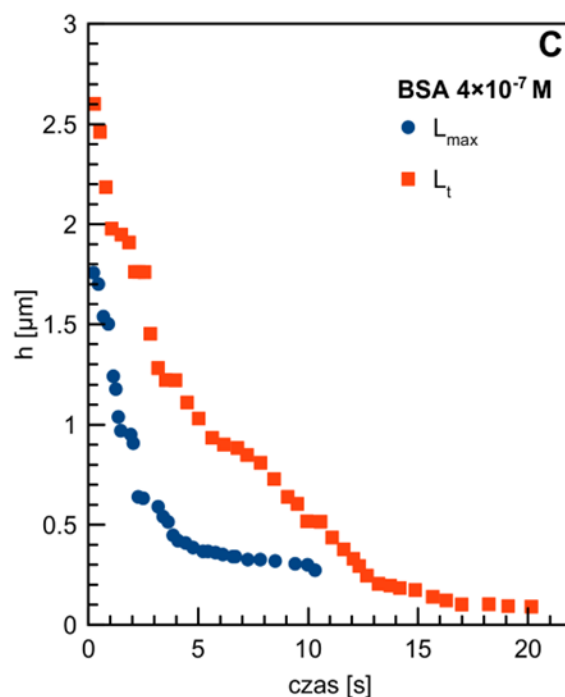
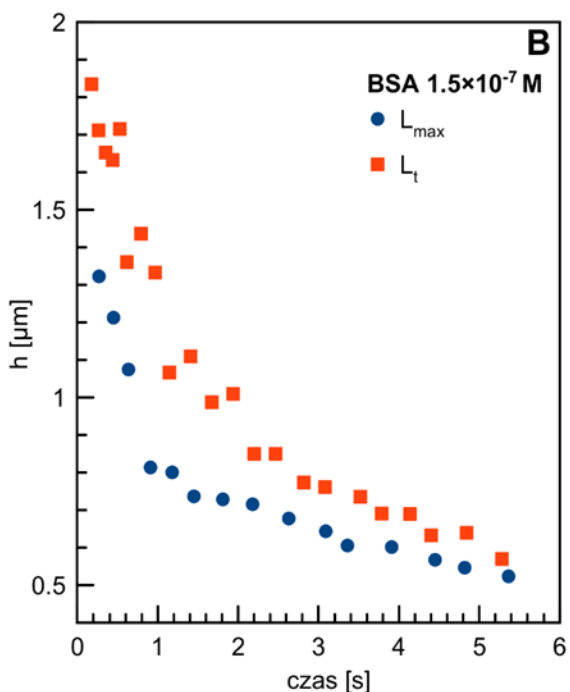
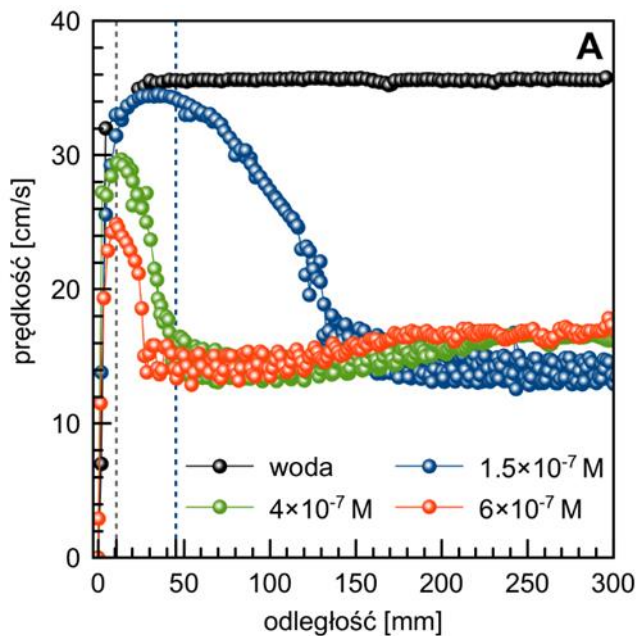
Rysunek 43. Wpływ przebytej odległości na czas życia pęcherzyków w roztworach BSA o różnym pH

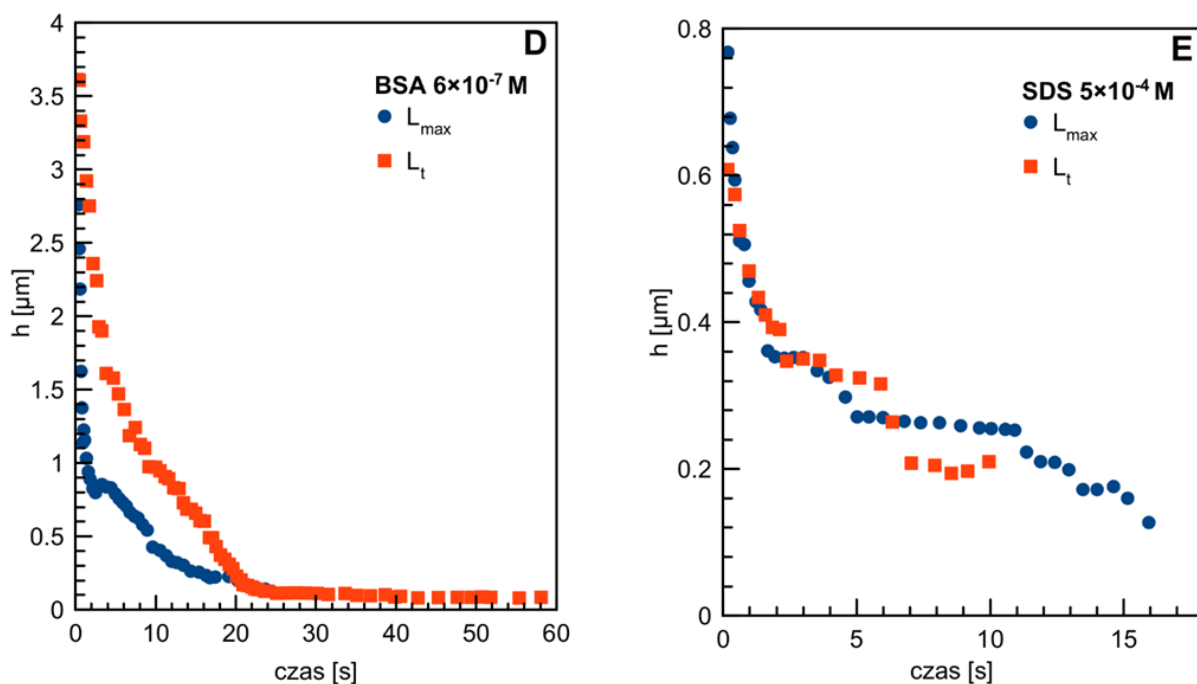
Zamieszczony na powyższym rysunku wykres ujawnia bardzo ciekawe zjawisko — w roztworach BSA. stabilność filmów pianowych wzrasta wraz z przebytą przez pęcherzyk odległością. Proszę pamiętać, iż zmiana pH, podobnie jak zmiana stężenia w przypadku klasycznych surfaktantów, odgrywa tutaj rolę regulatora zdolności adsorpcyjnej białka (Rys. 29E). Niemniej jednak, nawet dla słabo adsorbującego się białka w pH zasadowym i kwaśnym, czasy życia (o dość niskiej wartości) też ulegały wydłużeniu wraz ze wzrostem dystansu pokonanego przez pęcherzyk. Są to jednak zmiany tak małe, właściwie w granicach błędów pomiarowych, że nie będą one brane pod uwagę w dalszej analizie. Trend ten najwyraźniej uwidocznił się natomiast w przypadku pH natywnego oraz punktu izoelektrycznego, gdzie czasy życia na dalekiej odległości (równe odpowiednio 53.4 s i 77.6 s) zanotowały aż dwukrotny wzrost w porównaniu do odległości bliskiej (25.3 s i 48.9 s). Jest to zatem zupełnie odwrotna sytuacja aniżeli ta opisana dla roztworów SDS (Rys. 38A) jak i innych klasycznych surfaktantów^{149,160–163,169}, dla których czasy życia maleją wraz z pokonywaną przez pęcherzyk odległością. To także analogiczny trend, który wcześniej zaobserwowano w przypadku kropelek olejowych. Gdzie zatem upatrywać przyczyny tak odmiennego wpływu podobnej historii pęcherzyków (dokładniej, podobnego przebiegu zmian lokalnych prędkości) na kinetykę wyciekania ciekłych filmów stabilizowanych przez te oba rodzaje cząsteczek?

Podjmując próbę wyjaśnienia tego zjawiska, należy najpierw odwołać się do kinetyki adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na powierzchni pęcherzyka, zarówno na etapie jego generacji jak i podczas ruchu w roztworze. Kinetyką adsorpcji określa się szereg zjawisk dynamicznych zachodzących na powierzchni międzyfazowej takich jak procesy adsorpcyjne i desorpcyjne surfaktantów, których szybkość zależy od stanu warstwy adsorpcyjnej. W stanie równowagi szybkość adsorpcji i desorpcji jest równa ($\Gamma = \Gamma_{eq}$). Jeśli jednak stężenie powierzchniowe będzie mniejsze od równowagowego ($\Gamma < \Gamma_{eq}$) to wówczas przeważać będzie strumień adsorpcji natomiast w sytuacji odwrotnej ($\Gamma > \Gamma_{eq}$), desorpcja będzie procesem dominującym. W przypadku poruszającego się pęcherzyka natomiast, w momencie osiągnięcia stanu stacjonarnego, uznaje się, iż szybkość obu tych procesów jest w równowadze, a całkowita ilość adsorbującej się substancji jest wówczas równa ilości substancji desorbującej się z innej części pęcherzyka. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż ruch pęcherzyka w cieczy wpływa znacząco na kinetykę adsorpcji i desorpcji cząsteczek surfaktantu oraz na ich rozkład na powierzchni poruszającego się pęcherzyka. Jak już to było wielokrotnie wspomnianie, w stanie równowagi dynamicznej, pokrycie adsorpcyjne w górnej części (Θ_t) wznoszącego się pęcherzyka jest znacznie mniejsze niż pokrycie równowagowe (Θ_{eq}), podczas gdy w jego dolnej części (Θ_b) jest już ono znacznie większe od równowagowego ($\Theta_t < \Theta_{eq} < \Theta_b$) (Rys. 30, Rys. 39). Co warto podkreślić, równowaga adsorpcyjna może ustalić się na powierzchni pęcherzyka już na etapie jego generowania, ale ruch w cieczy zaburza ten stan i doprowadza do nierównomiernego rozłożenia surfaktantów na powierzchni.

Mając na uwadze powyższe rozważania wydedukować można, iż w przypadku białek kluczowym czynnikiem wpływającym na wydłużenie czasów życia wraz ze wzrostem pokonywanej przez pęcherzyk odległości może być inny, w porównaniu do surfaktantów, stosunek szybkości procesów adsorpcji i desorpcji, który daleki będzie od stanu równowagi. A dokładniej, jeśli stabilność filmów pianowych rośnie wraz ze wzrostem czasu, który pęcherzyk spędza w roztworze, to proces adsorpcji musi przeważać nad procesem desorpcji cząsteczek białka z powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz. Aby jednak dokładniej zweryfikować postawioną hipotezę, postanowiono dodatkowo zbadać kinetykę wyciekania ciekłych filmów pianowych w roztworach BSA o trzech różnych stężeniach $1.5 \cdot 10^{-7}$ M, $4 \cdot 10^{-7}$ M oraz $6 \cdot 10^{-7}$ M i na dwóch odległościach — bliskiej i dalekiej. W celu lepszego podglądu danych, na Rysunku 44A obok wykresów zmian grubości filmów w czasie (Rys. 44B–D), załączono również profile prędkości pęcherzyków w roztworach BSA o powyższych stężeniach, na których liniami przerywanymi zaznaczono odległość korespondującą z odległością bliską, która była stosowana w pomiarach ilościowych wyciekania ciekłych

filmów. W przypadku stężeń $4 \cdot 10^{-7}$ M i $6 \cdot 10^{-7}$ M odległość ta była taka sama i wynosiła 10 mm, natomiast dla stężenia $1.5 \cdot 10^{-7}$ M L_{\max} było równe 45 mm. Odległość daleka (L_t) z kolei, była dla wszystkich stężeń stała i wynosiła 150 mm. Dodatkowo, w celach porównawczych na Rysunku 44E zamieszczono również wykres kinetyki wyciekania ciekłych filmów, ale w roztworze SDS $5 \cdot 10^{-4}$ M.





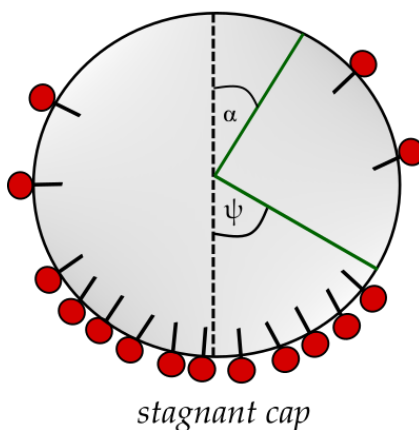
Rysunek 44. Zależność prędkości pęcherzyka od przebytej odległości w roztworach BSA o różnym stężeniu (A), wpływ odległości na kinetykę wyciekania ciekłych filmów w roztworach BSA o stężeniu $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (B), $4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (C), $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (D) oraz $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ SDS (E)

Przedstawione na Rysunku 44A profile prędkości ukazują, iż wraz ze wzrostem stężenia białka, zmniejsza się szerokość pików maksimum, a pęcherzyk osiąga prędkość terminalną na coraz to krótszych dystansach. Taka zależność związana jest ze wzrostem pokrycia adsorpcyjnego w wyższych stężeniach białka, którego cząsteczki silniej adsorbują się na powierzchni pęcherzyka i tym samym szybciej ją unieruchamiają. Co ciekawe, również i podczas tych pomiarów dla stężeń $4 \cdot 10^{-7}$ oraz $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ na odległości około 150 mm zauważalny jest powolny wzrost w prędkości pęcherzyka. Można spekulować, iż zjawisko to może być związane z desorpcją cząsteczek białek z powierzchni, która ze względu na swoją znikomą szybkość w porównaniu do adsorpcji, zaczyna mieć znaczenie dopiero po „dłuższym” czasie przebywania pęcherzyka w roztworze. W przypadku wszystkich przedstawionych stężeń natomiast, prędkość pęcherzyka osiągała minimalną dla tego rozmiaru wartość — 15 cm/s co jest wartością tożsamą do prędkości uzyskiwanej przez pęcherzyk w roztworze SDS $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Niemniej jednak, przedstawione na Rysunkach 44B–D krzywe wyciekania filmów pianowych w wyżej wspomnianych roztworach BSA, potwierdzają, iż filmy pianowe stabilizowane przez białka, wykazują zupełnie przeciwną, w porównaniu do surfaktantów, zależność wzrostu ich stabilności od dystansu przebytego przez pęcherzyk. Proszę zauważyć, iż początkowa grubość filmów w roztworach BSA na odległości dalekiej jest dużo większa od tej wyznaczonej w roztworze SDS — dla stężenia białka $6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ jest to nawet prawie czterokrotna różnica. W

stężeniach BSA równych $4 \cdot 10^{-7}$ M oraz $6 \cdot 10^{-7}$ M film na odległości dalekiej wyciekał dużo wolniej. W stężeniu $1.5 \cdot 10^{-7}$ M natomiast, ten równy czas życia pęcherzyków na obu odległościach jak i podobna grubość początkowa i kinetyka wyciekania, mogą być związane z podobnym stanem warstwy adsorpcyjnej na tych dwóch dystansach. Wykresy na Rysunkach 44C i D jednoznacznie wskazują, iż dla wyższych stężeń BSA, pomimo podobnego efektu unieruchomienia pęcherzyka, stan warstwy adsorpcyjnej na odległości równej prędkości terminalnej powinien znacznie różnić się od tej wyznaczonej dla SDS. Zatem, wyniki te mogą być dodatkowym dowodem na słuszność hipotezy głoszącej, że adsorpcja białek na powierzchni pęcherzyka jest procesem dominującym nad desorpcją.

W literaturze, tylko nieliczni autorzy próbowali jednoznacznie scharakteryzować odwracalność procesu adsorpcji białek, na zarówno statycznej jak i poruszającej się w roztworze, powierzchni pęcherzyka. Dla przykładu, Miller¹⁷⁰ badając zjawisko desorpcji cząsteczek białka z pęcherzyka za pomocą pomiarów napięć powierzchniowych w czasie, wykazał, iż proces ten, zarówno dla wysokich jak i niskich stężeń białka, jest około 10^4 – 10^8 razy wolniejszy niż w przypadku klasycznych surfaktantów. W powyższej pracy pojawia się nawet stwierdzenie o nieodwracalności procesu adsorpcji białek, którego prawdziwość postanowili sprawdzić Ybert i di Meglio¹⁷¹ poprzez teoretyczne obliczenia transportu dyfuzyjnego i konwekcyjnego cząsteczek białka do powierzchni wznoszącego się pęcherzyka. Autorzy, zakładając, iż podczas ruchu pęcherzyka następuje tylko adsorpcja cząsteczek BSA, bez ich desorpcji z powierzchni wyznaczyli, jak zmienia się pokrycie adsorpcyjne pęcherzyka wraz ze zmieniającą się odległością od kapilary, a uzyskane teoretyczne wyniki porównali z tymi wyznaczonymi eksperymentalnie. Za pomocą metod obliczeniowych, otrzymali oni liniowy wzrost stężenia powierzchniowego białka wraz z pokonywaną odległością, co znalazło bardzo dobre potwierdzenie w eksperymencie. Tylko na dłuższym dystansie, ze względu na znaczne unieruchomienie powierzchni, które skutkowało w redukcji transportu cząsteczek z roztworu do powierzchni pęcherzyka, model przewidywał zaadsorbowaną ilość cząsteczek BSA. Dodatkowo, autorzy wyznaczyli również minimalne pokrycie adsorpcyjne poruszającego się pęcherzyka w roztworze BSA, które potrzebne jest do jego całkowitej immobilizacji. Co ciekawe, jego wartość — 0.5 mg/m^2 znacznie odbiega od równowagowego stężenia powierzchniowego BSA na statycznym pęcherzyku wynoszącym 2.5 mg/m^2 . Zatem, w roztworach białek, osiągnięcie przez pęcherzyk minimalnej, stałej prędkości — 15 cm/s może oznaczać całkowite unieruchomienie powierzchni międzyfazowej, ale nie musi wyrokować o stanie równowagi adsorpcyjnej na powierzchni pęcherzyka, czyli zrównaniu się strumieni adsorpcji i desorpcji cząsteczek. Wpływ szybkości procesu desorpcji na

rozmieszczenie cząsteczek surfaktantów na poruszającym się pęcherzyku zbadał w swojej pracy również Wang ze współpracownikami¹⁷². Za pomocą symulacji numerycznych rozważali oni wpływ liczby Langmuira na właściwości hydrodynamiczne pęcherzyków, dla liczb Reynoldsa mieszczących się w przedziale 100–200. Liczba Langmuira określa stosunek iloczynu stałej szybkości adsorpcji k_a i stężenia objętościowego C_0 do stałej szybkości desorpcji k_d . Dzięki obszernym obliczeniom wykazali oni, iż zwiększenie szybkości adsorpcji oraz stężenia surfaktantu w roztworze lub zmniejszenie szybkości jego desorpcji może znacznie wpłynąć na wzrost powierzchni zajmowanej przez surfaktanty zaadsorbowane w dolnej części pęcherzyka, czyli zwiększyć ich stężenie powierzchniowe. To powoduje, iż tzw. *stagnant cap angle* (Ψ), schematycznie ukazany na Rysunku 45, ulega powolnemu zwiększaniu dla surfaktantów zajmujących dolną powierzchnię pęcherzyka. Dokładniej, granica pomiędzy górną, wolną od surfaktantów powierzchnią a dolną w pełni pokrytą związkami powierzchniowo czynnymi zaczyna zanikać na rzecz zwiększania się obszaru pęcherzyka pokrytego przez surfaktanty.



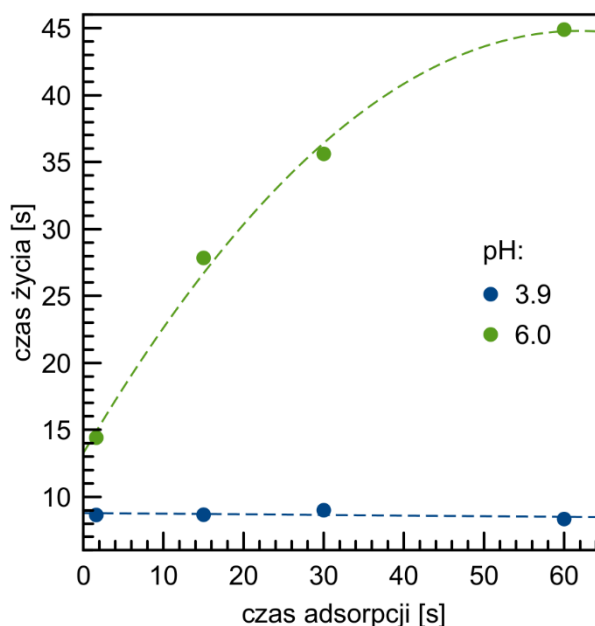
Rysunek 45. Dynamiczna warstwa adsorpcyjna zgodnie gdzie z teorią Rear Stagnant Cap (RSC) Ψ to kąt biegunowy, wskazujący nieruchomą część powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz

A zatem, to zmniejszanie szybkości desorpcji surfaktantów z powierzchni pęcherzyka ma kluczowe znaczenie w strukturze formowanej warstwy adsorpcyjnej. Autorzy wyżej cytowanej pracy jednoznacznie wskazują, iż wolniejsza od adsorpcji, desorpcja surfaktantów nie tylko zwiększa ich stężenie powierzchniowe, ale również wprowadza chaos w parametrach hydrodynamicznych pęcherzyka tj. prędkości oraz naprężeniach ścinających na styku dwóch faz, których rozkład na powierzchni, ze względu na zatracanie się granic pomiędzy pokryciem adsorpcyjnym na górnej i dolnej powierzchni, przestaje być symetryczny.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania literaturowe należy sądzić, iż wydłużenie czasów życia pęcherzyków wraz z pokonywaną odległością w roztworach BSA o pH

natywnym oraz w punkcie izoelektrycznym, jest zapewne skutkiem znacznego zahamowania procesu desorpcji cząsteczek białka z powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz. Porównując poszczególne etapy ruchu pęcherzyka w roztworze BSA z tymi występującymi podczas ruchu w surfaktantach, można wysunąć tezę, iż na powierzchni poruszającego się pęcherzyka w obu tych układach istnieją gradienty napięć powierzchniowych prowadzące do powstania dynamicznej warstwy adsorpcyjnej (obecność prędkości maksymalnej) jednak jej stan i architektura ma w każdym z tych przypadków zupełnie inny charakter. Podobna zależność ujawnia się przy porównaniu wartości prędkości terminalnej w roztworach obu tych stabilizatorów, która to zawsze osiągała ten sam poziom i wynosiła 15 cm/s, co może również świadczyć o identycznym stopniu unieruchomienia powierzchni międzyfazowej przez surfaktant oraz białko. Jednakże dopiero pomiary grubości filmów pianowych oraz czasów życia pęcherzyków, stanowiące wysoce czułą sondę ruchliwości powierzchni międzyfazowej, przesądziły o istnieniu innej architektury warstwy adsorpcyjnej na odległości terminalnej w obu tych przypadkach. Stwierdzenie to znajduje potwierdzenie na Rysunkach 44C–D gdzie obserwuje się znaczny wzrost różnicy czasów życia pęcherzyków na odległości dalekiej i bliskiej wraz ze wzrostem stężenia BSA.

W celu dogłębnego zbadania wpływu czasu adsorpcji na stan warstwy adsorpcyjnej na powierzchni poruszającego się w roztworach BSA pęcherzyka, wykonano dodatkowe pomiary czasów życia z zastosowaniem pułapki adsorpcyjnej. W związku z tym, iż w punkcie izoelektrycznym cząsteczki białka posiadają równoważną ilość dodatnich i ujemnych ładunków na swojej powierzchni, pomiary z ujemnie naładowaną szklaną powierzchnią pułapki okazały się być niemożliwe ze względu na przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy powierzchnią pułapki a cząsteczkami BSA, które pojawiło się również wtedy, gdy powierzchnię pułapki pokryto dodatnio naładowanym PDADMAC. W konsekwencji, pęcherzyk w roztworze BSA w punkcie izoelektrycznym, nie odrywał się od powierzchni pułapki do objętości roztworu. Okazało się, że takie pomiary możliwe są tylko w kwaśnym oraz natywnym pH roztworu bez pokrywania powierzchni pułapki PDADMAC (ze względu na ujemny efektywny ładunek cząsteczki BSA). Wyniki pomiarów, które wykonano na odległości dalekiej od kapilary zamieszczono na Rysunku 46.

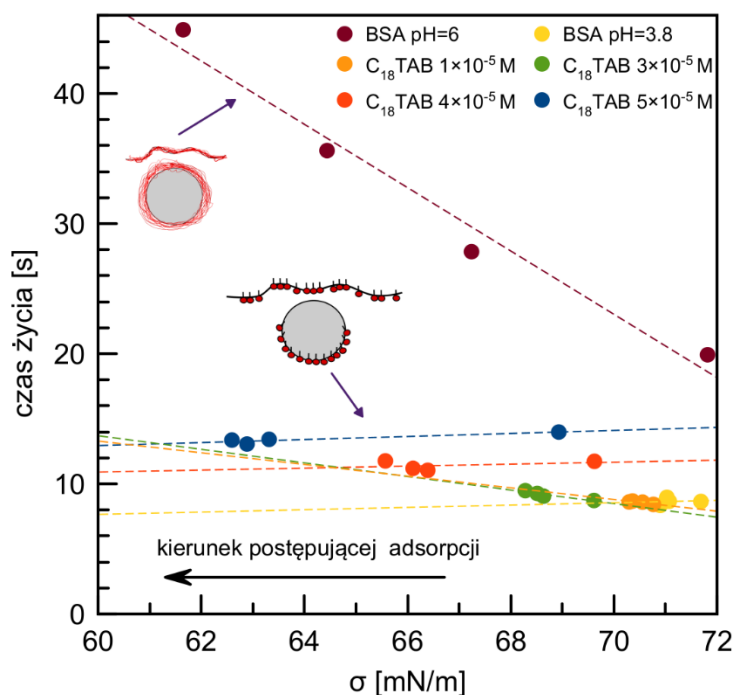


Rysunek 46. Wpływ czasu adsorpcji na czas życia pęcherzyków w roztworach BSA o pH kwaśnym i natywnym

Zaprezentowany na Rysunku 46 wykres ukazuje, iż wpływ czasu adsorpcji na stabilność filmów pianowych w roztworach BSA silnie zależy od pH tego roztworu. Jak widać powyżej, w badanym zakresie czasów adsorpcji (1.6–60 s) wzrost czasów życia zaobserwowano tylko dla roztworu o natywnym pH, podczas gdy dla pH kwaśnego czas życia pęcherzyków pozostał niezmienny. Mogłoby się wydawać, że wybrany zakres czasów adsorpcji był za mały, aby móc ujawnić jakiegokolwiek różnice w zaadsorbowanej na powierzchni warstwie białkowej, jednakże obliczenia przedstawione w pracy Zawady¹⁶⁶ wskazują na znaczny wzrost pokrycia powierzchniowego natywnymi cząsteczkami białka w tak krótkim okresie czasu. We wspomnianej pracy, za pomocą modelu adsorpcji kontrolowanej dyfuzją, wyznaczono, iż dla stężenia $6 \cdot 10^{-7}$ M pokrycie adsorpcyjne dla czasu starzenia 25 s wzrasta, aż pięciokrotnie w porównaniu do czasu 1.6 s. Potwierdza to Rysunek 33E, gdzie początkowy szybki spadek napięcia powierzchniowego w natywnym pH wskazuje, iż zwiększona adsorpcja białka następuje natychmiast po wygenerowaniu pęcherzyka. Co ciekawe jednak, autorzy wyżej cytowanej pracy, wskazują, iż obliczone pokrycia adsorpcyjne dla obu czasów adsorpcji osiągają bardzo niskie wartości — mniejsze niż 0.05%. Warto w tym miejscu nadmienić, iż w momencie powstawania tej dysertacji, autorka wraz z współpracownikami była w trakcie opracowywania teoretycznego modelu adsorpcji BSA na powierzchni pęcherzyka. Dzięki rozwinięciu tego modelu, możliwym będzie w przyszłości dokładne określenie pokrycia adsorpcyjnego wznoszącego się pęcherzyka w funkcji czasu w roztworze BSA. W przypadku kwaśnego pH natomiast, brak odpowiedzi na wzrost czasu adsorpcji jest najprawdopodobniej

skutkiem jego znikomej adsorpcji w tym pH co uwidacznia się zarówno w wykresach napięć powierzchniowych jak i kształcie profili prędkości.

Aby porównać wpływ czasu adsorpcji na stabilność filmów pianowych w roztworach surfaktantów i białek, na Rysunku 47 zestawiono czasy życia pęcherzyków w funkcji zmiany napięcia powierzchniowego wyznaczone w roztworach $C_{18}TAB$ i BSA na odległości dalekiej. Należy podkreślić, iż zmiany napięcia powierzchniowego ściśle korelują z czasem, który pęcherzyk przebywał w pułapce. W przypadku roztworów $C_{18}TAB$ czas adsorpcji wynosił 1.6, 60, 150 oraz 300 s a w roztworach BSA 1.6, 15, 30 i 60 s.



Rysunek 47. Wpływ czasu adsorpcji na czas życia pęcherzyków na odległości dalekiej w roztworach BSA o pH kwaśnym i zasadowym oraz $C_{18}TAB$ o stężeniach z zakresu $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ M. Na wykresie dołączono również schemat przewidywanej architektury warstwy adsorpcyjnej istniejącej na pęcherzyku w roztworach białek oraz klasycznych surfaktantów

Wykres na powyższym rysunku ujawnia, po raz kolejny, całkowicie odmienny wpływ czasów adsorpcji na czas życia pęcherzyków w roztworach białek i klasycznych surfaktantów — dla białka czas życia rośnie wraz ze wzrastającym pokryciem adsorpcyjnym, podczas gdy dla tradycyjnego surfaktantu, pozostaje praktycznie stały w jednakowym stężeniu. Jest to zatem znakomite potwierdzenie tworzenia różnej architektury warstw adsorpcyjnych na powierzchni pęcherzyka przez cząsteczki tych stabilizatorów (którą schematycznie zilustrowano na Rys. 24). Jak już wielokrotnie podkreślano, w przypadku natywnego BSA cała powierzchnia pęcherzyka powinna być pokryta białkową warstwą co skutkuje w większej grubości początkowej filmu oraz wyższych czasach życia pęcherzyków w porównaniu do klasycznego

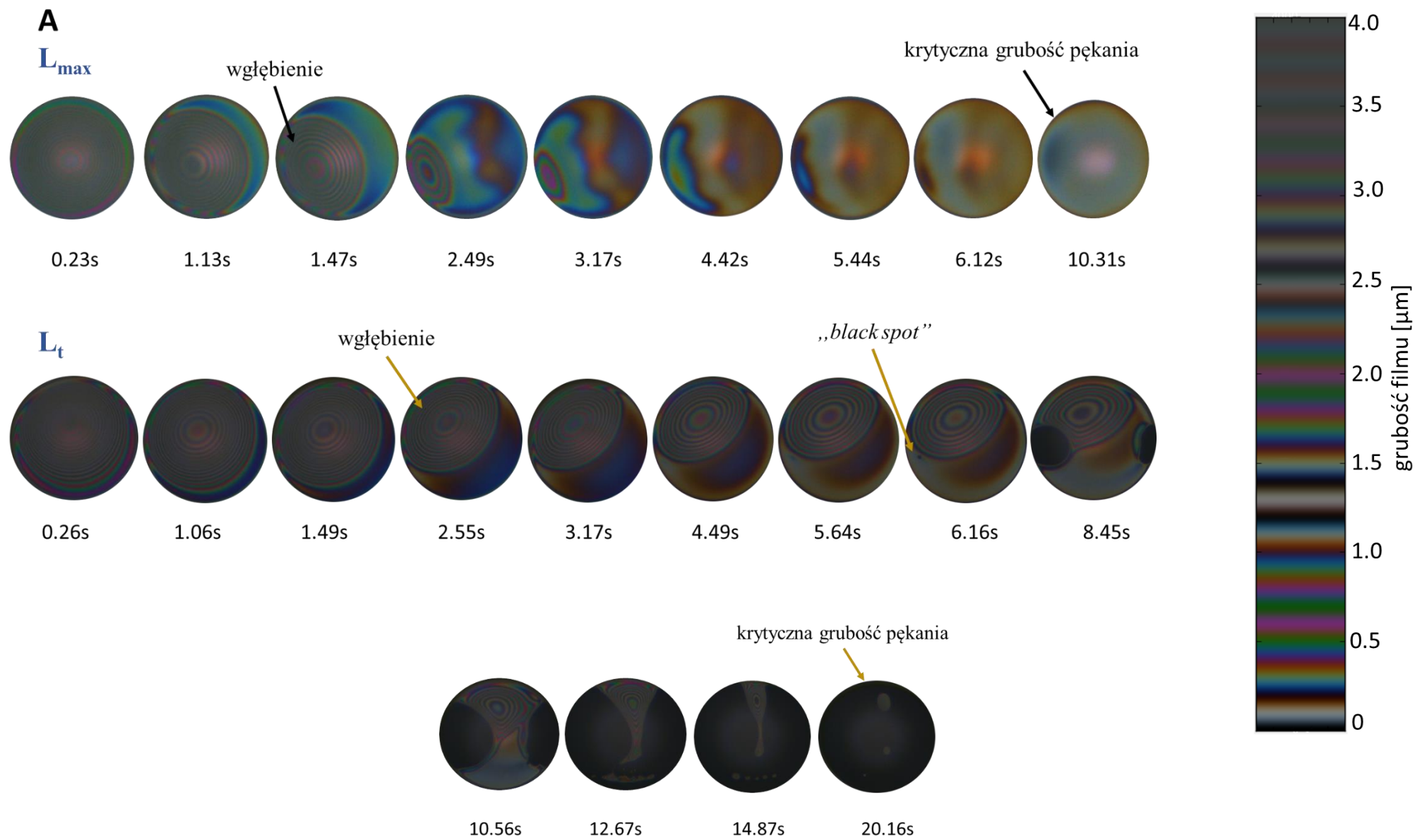
środka powierzchniowo czynnego. Natomiast w roztworach C₁₈TAB, podobnie jak w roztworze BSA o kwaśnym pH, przedstawione badania są potwierdzeniem, iż górny biegun pęcherzyków, niezależnie od wydłużonego czasu adsorpcji, będzie zawsze pozbawiony cząsteczek surfaktantów, które pod wpływem ruchu pęcherzyka w roztworze ulegną zepchnięciu do jego dolnej części. Obserwacje te znajdują potwierdzenie w literaturze — w pracy Yberta ¹⁷³ za pomocą metodologii pomiaru prędkości podobnej do tej zastosowanej w niniejszej dysertacji, zbadano jak prędkość pęcherzyka w czystej wodzie będzie zmieniać się jeśli uprzednio przebywał on określony czas w celce wypełnionej roztworem BSA lub SDS. Zaskakująco, pomimo długiego czasu dostępnego na adsorpcję, pęcherzyk w roztworze SDS, po przebyciu kilku centymetrów zaczął przyspieszać co autorzy przypisali pojawieniu się znacznego procesu desorpcji surfaktantu z powierzchni. W przypadku BSA natomiast, mimo iż pęcherzyk poruszał się w czystej wodzie, to posiadał on stałą prędkość, której wartość mieściła się pomiędzy tą tożsamą dla powierzchni mobilnej a tą adekwatną dla powierzchni całkowicie unieruchomionej. Eksperyment ten potwierdził więc, iż zaadsorbowane w celce adsorpcyjnej białko, nie uległo desorpcji podczas ruchu w wodzie, co dodatkowo dowodzi, iż proces adsorpcji BSA na poruszającym się pęcherzyku jest dużo szybszy niż desorpcja, a w powyższych warunkach pomiaru (długość kolumny) adsorpcja tego białka może być nawet określana mianem procesu nieodwracalnego.

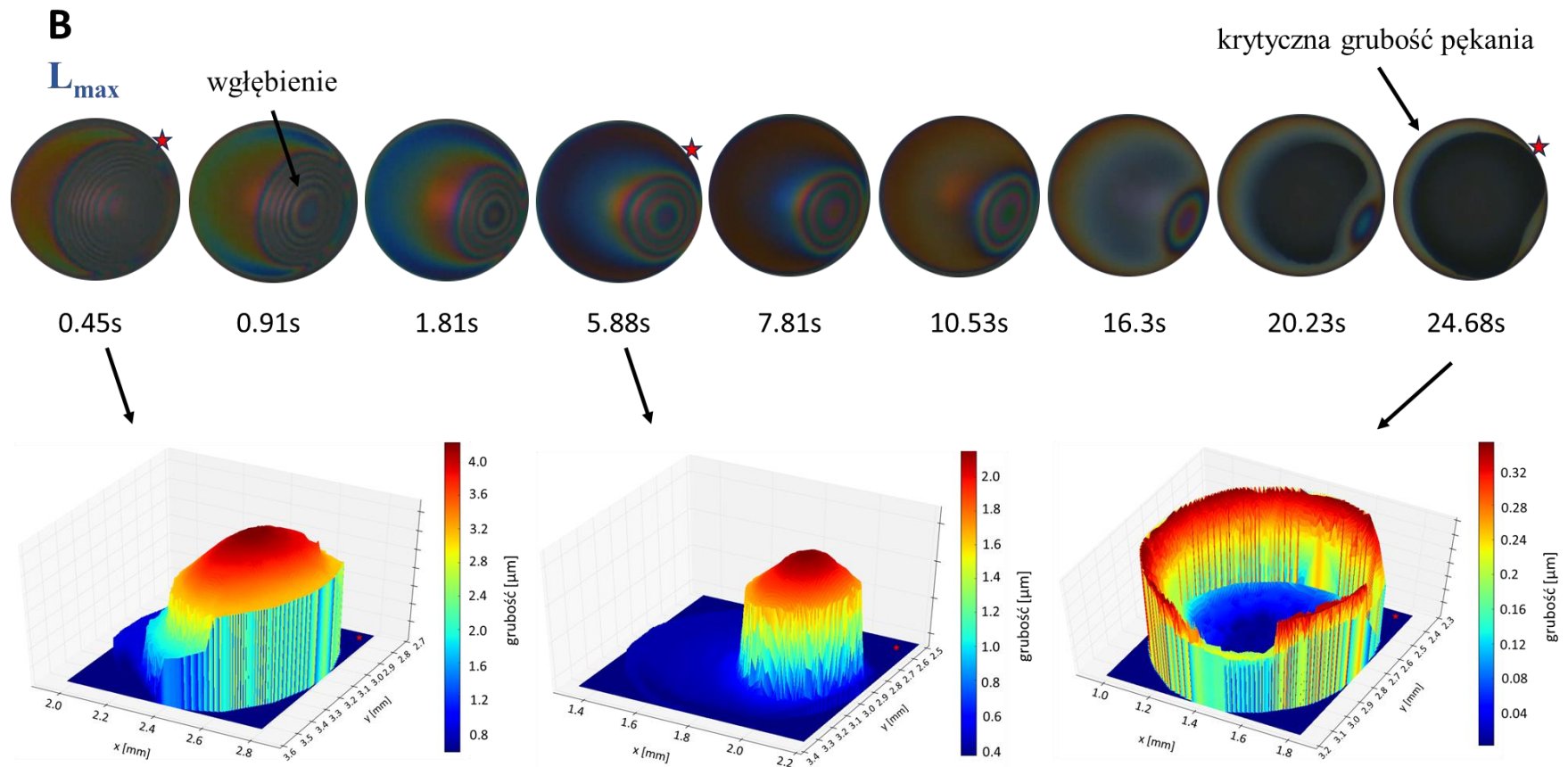
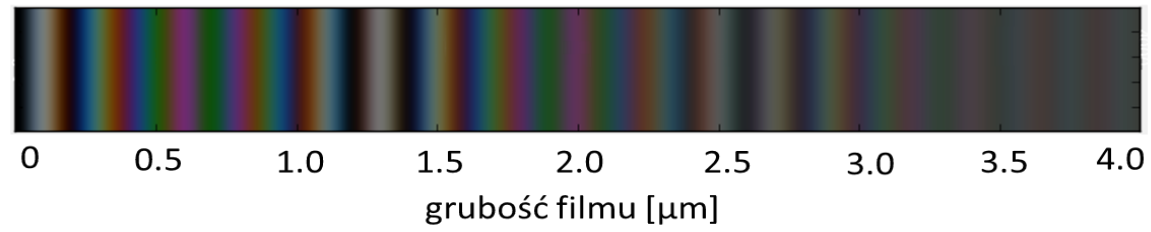
10.2 Morfologia filmów pianowych w roztworach BSA i SDS

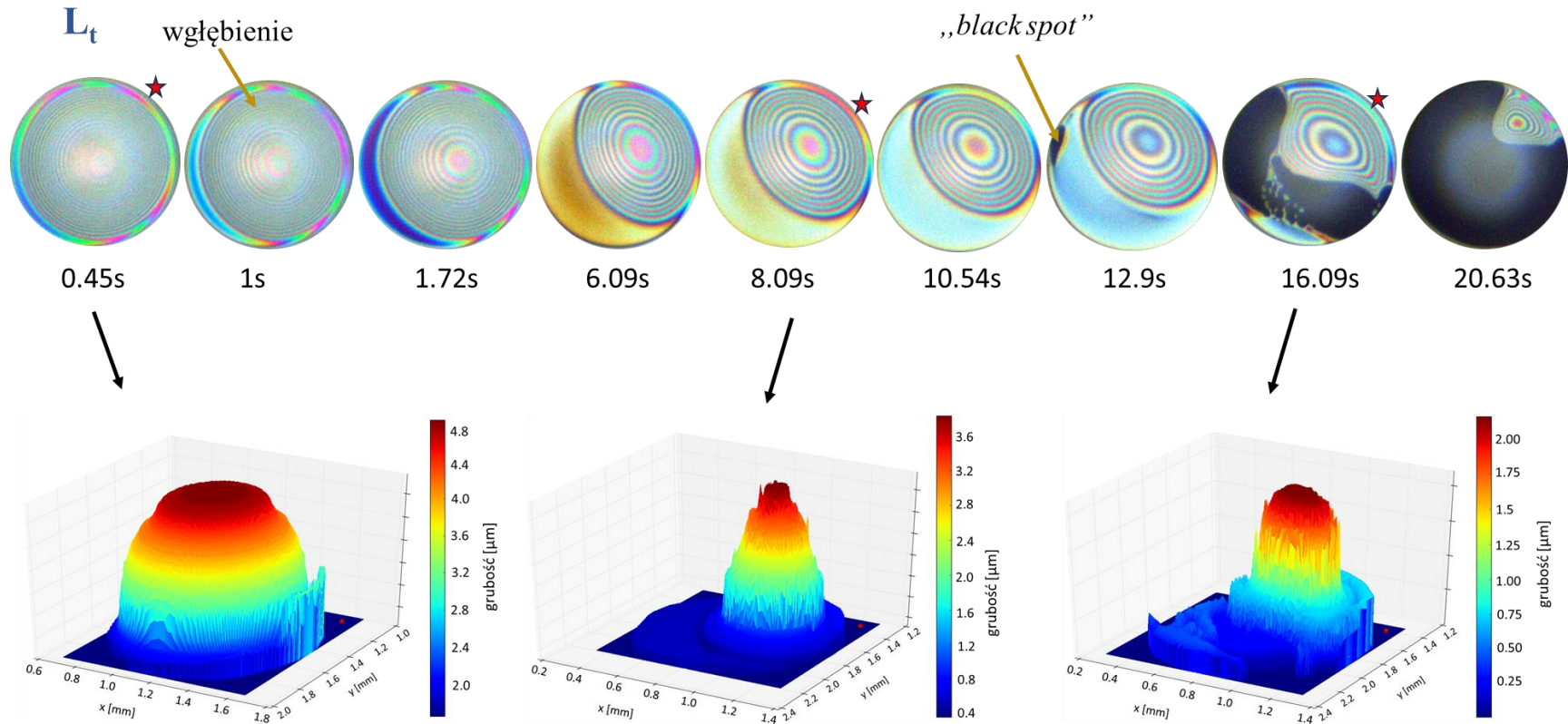
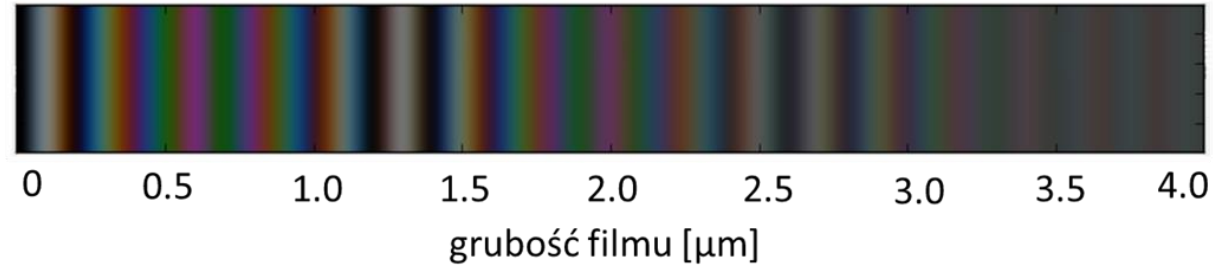
Do charakterystyki morfologii filmów pianowych wytworzonych w roztworach BSA na dwóch różnych odległościach (bliskiej L_{max} — 10 mm i dalekiej L_t — 150 mm) zastosowano interferometrię dynamiczną — *Dynamic Fluid-Film Interferometry* (DFI), której zasadę działania opisano w rozdziale 5.2.2.2. Sekwencje eksperymentalnie uzyskanych zdjęć filmów pianowych w roztworach BSA o stężeniu $4 \cdot 10^{-7}$ M i $6 \cdot 10^{-7}$ M, na różnych etapach ich wyciekania przedstawiono na Rysunku 48(A i B). Te zdjęcia zmian w morfologii filmów wraz z upływem czasu ściśle korelują z krzywymi wyciekania tych filmów ukazanymi na Rysunku 44. Warto zaznaczyć, iż do analizy zdjęć metodą DFI wybrano film tego pęcherzyka, którego czas życia był najbliższy średniej (dla jednego stężenia i odległości rejestrowano około 30 filmów) a mając na względzie wolną kinetykę adsorpcji BSA (Rys. 31B), interwał pomiędzy następującymi po sobie pęcherzykami wynosił około 300 s. Taki zabieg miał zapewnić odnowienie równowagowego pokrycia adsorpcyjnego na powierzchni roztworu (górnej powierzchni ciekłego filmu), który został zakłócony przez uprzednio pękający pęcherzyk. Oczywiście, w przypadku białek ustalenie się równowagowego pokrycia adsorpcyjnego może

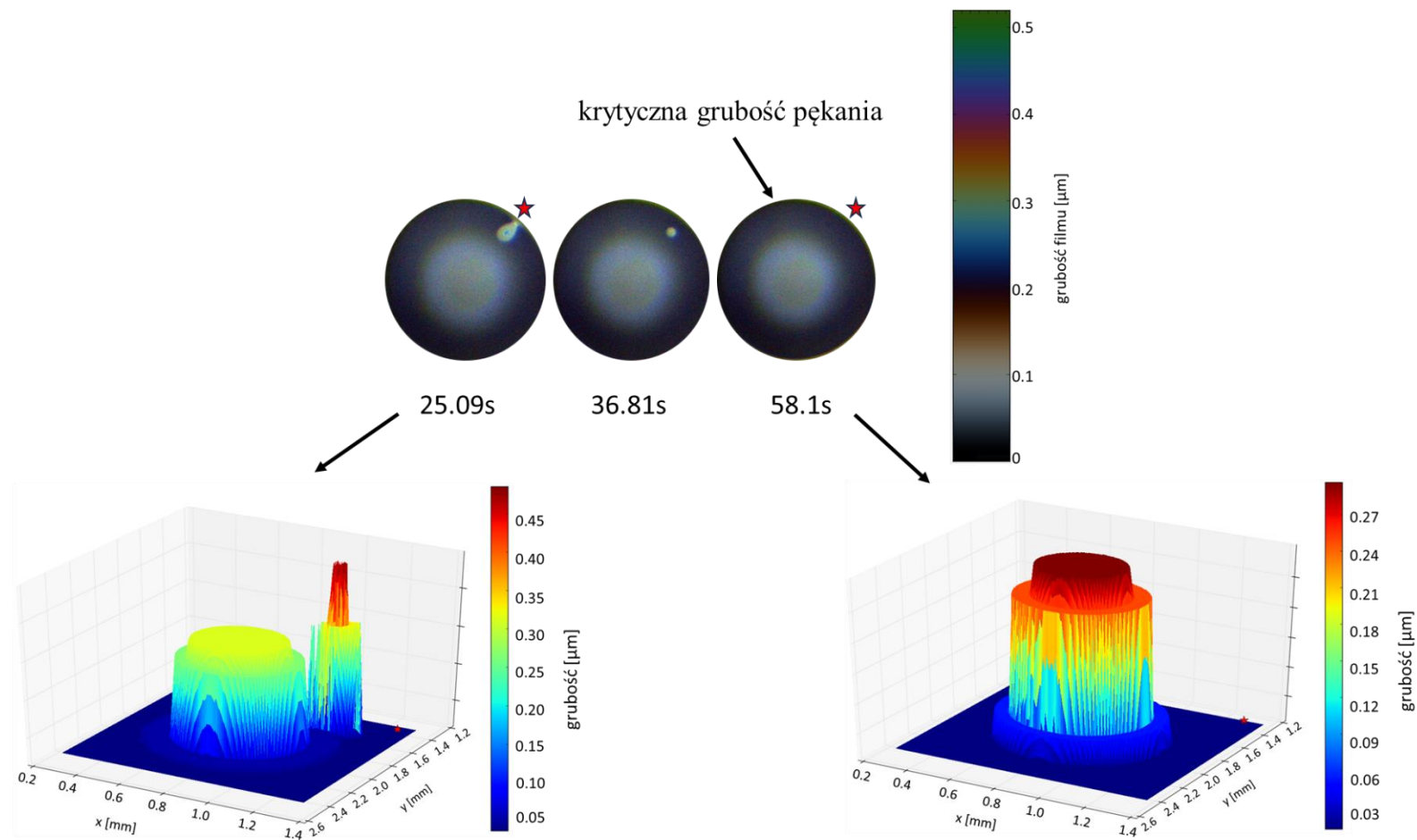
trwać nawet kilka dni^{174,175}, jednakże w celu zachowania spójności pomiarów czas ten został dostosowany do czasu, w którym na wykresie napięć powierzchniowych następuje pierwsze wypłaszczenie krzywej.

W celu dokładniejszego porównania wpływu przebytej odległości na rozkład grubości filmu zestawiono ze sobą zdjęcia zarejestrowane w porównywalnych czasach wyciekania. W związku z tym, iż w przypadku białek pęcherzyki, zwłaszcza na odległości dalekiej, osiągały długie czasy życia, spośród wielu zarejestrowanych i zanalizowanych klatek filmu do poniższej analizy wybrano tylko te, które w najwyższym stopniu ukazują różnicę w budowie filmu. Warto również zaznaczyć, iż w analizie wszystkich poniższych filmów zastosowano korektę czasu pierwszego zderzenia pęcherzyka z powierzchnią roztworu. Mianowicie, zanim nadlatujący pęcherzyk utworzył ciekły film z górną powierzchnią roztworu, ulegał on wielokrotnym odbiciom od tej powierzchni, które poskutkowały brakiem wyraźnych linii interferencyjnych, koniecznych do wiarygodnej analizy obrazu. Jako czas $t = 0$ s przyjęto moment pierwszego uderzenia pęcherzyka w powierzchnię roztworu. Na obrazach DFI ostre i możliwe do rozróżnienia pasma linii interferencyjnych obserwowano jednak po ok. 250–500 ms. Dodatkowo, dla każdego roztworu, w prawym rogu lub w górnej części Rysunków 48 przedstawiono skalę kolorów, która ilustruje rozkład grubości filmu w mikronach. W przypadku zdjęć wykonanych w roztworze BSA o stężeniu $6 \cdot 10^{-7}$ M na odległości dalekiej (L_t), w celu precyzyjnej analizy uzyskanych obrazów, zdjęcia zostały wcześniej poddane edycji w programie ImageJ, co poprawiło jakość i widoczność poszczególnych kolorów.









Rysunek 48. Sekwencja eksperymentalnie uzyskanych obrazów DFI filmu pianowego utworzonego w roztworach BSA o stężeniu (A) $4 \cdot 10^{-7}$ M i (B) $6 \cdot 10^{-7}$ M na dwóch różnych odległościach – tożsamej z prędkością maksymalną – L_{max} i terminalną – L_t . Dla roztworu o stężeniu $6 \cdot 10^{-7}$ M, dla wybranych czasów, poniżej rzeczywistych zdjęć filmów przedstawiono dodatkowo odpowiadające im mapy kolorów ilustrujące przestrzenny rozkład grubości pojedynczego filmu pianowego. Gwiazdy na wybranych obrazach na Rysunku B stanowią punkt odniesienia dla porównania rzeczywistego zdjęcia wzoru interferencyjnego z jego powierzchnią 3D

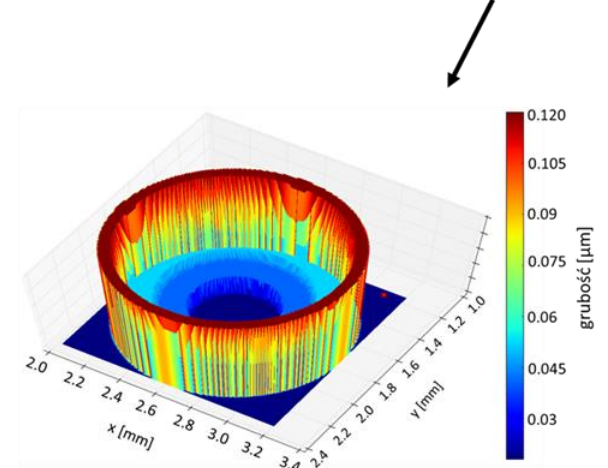
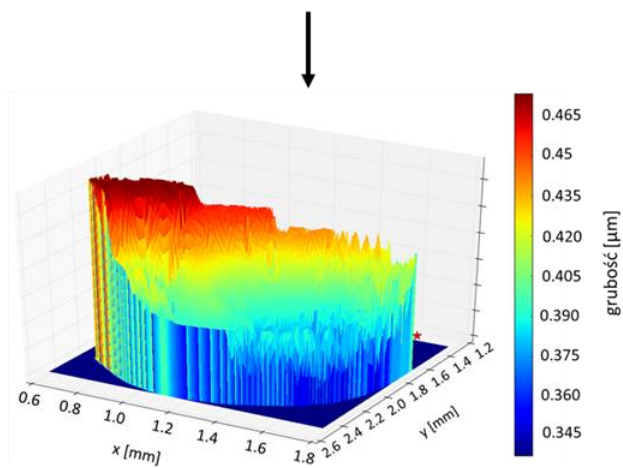
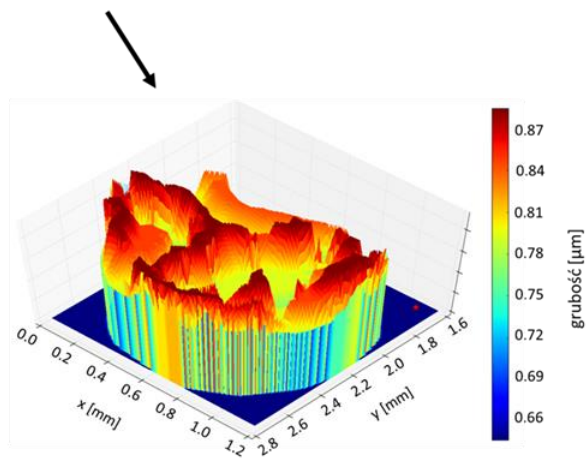
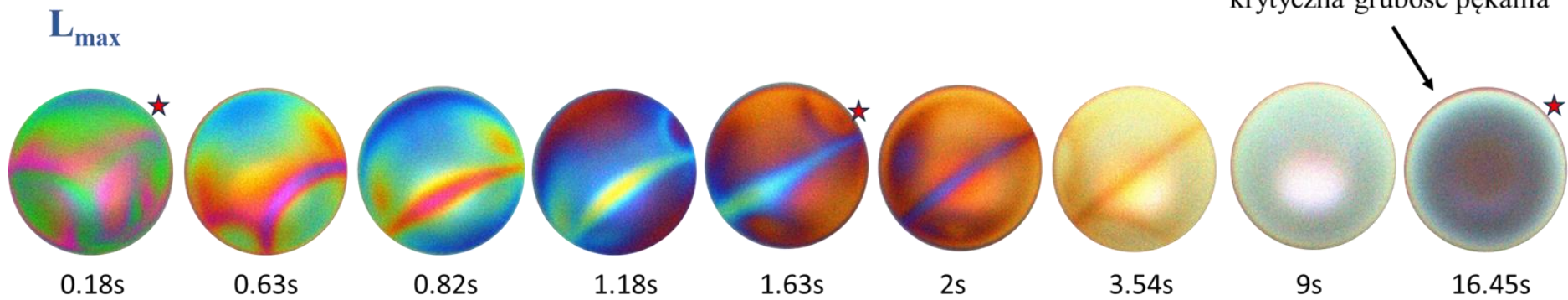
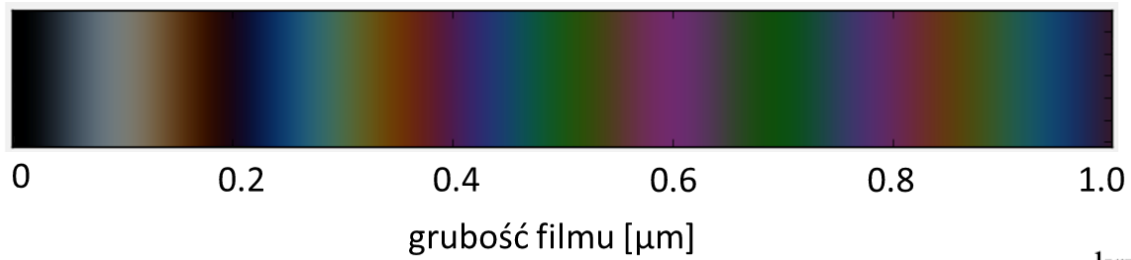
Zdjęcia A i B na Rysunku 48 ujawniają, iż białkowe filmy pianowe powstałe na takich samych odległościach wyciekają w podobny sposób tzn. przebieg zmian ich morfologii z czasem osiąga porównywalne punkty charakterystyczne, niezależnie od stężenia BSA. W przypadku odległości $L_{\max} = 10$ mm, na powierzchni filmu wręcz natychmiastowo powstało wgłębienie (ang. *dimpling*)⁶⁶, którego struktura (dużo większa grubość na peryferiach filmu) limitowała całkowitą szybkość wyciekania. Istnienie miejsca w filmie o dużo większej grubości aniżeli pozostała jego część powoduje, iż struktura tego filmu jest wysoce niehomogeniczna.

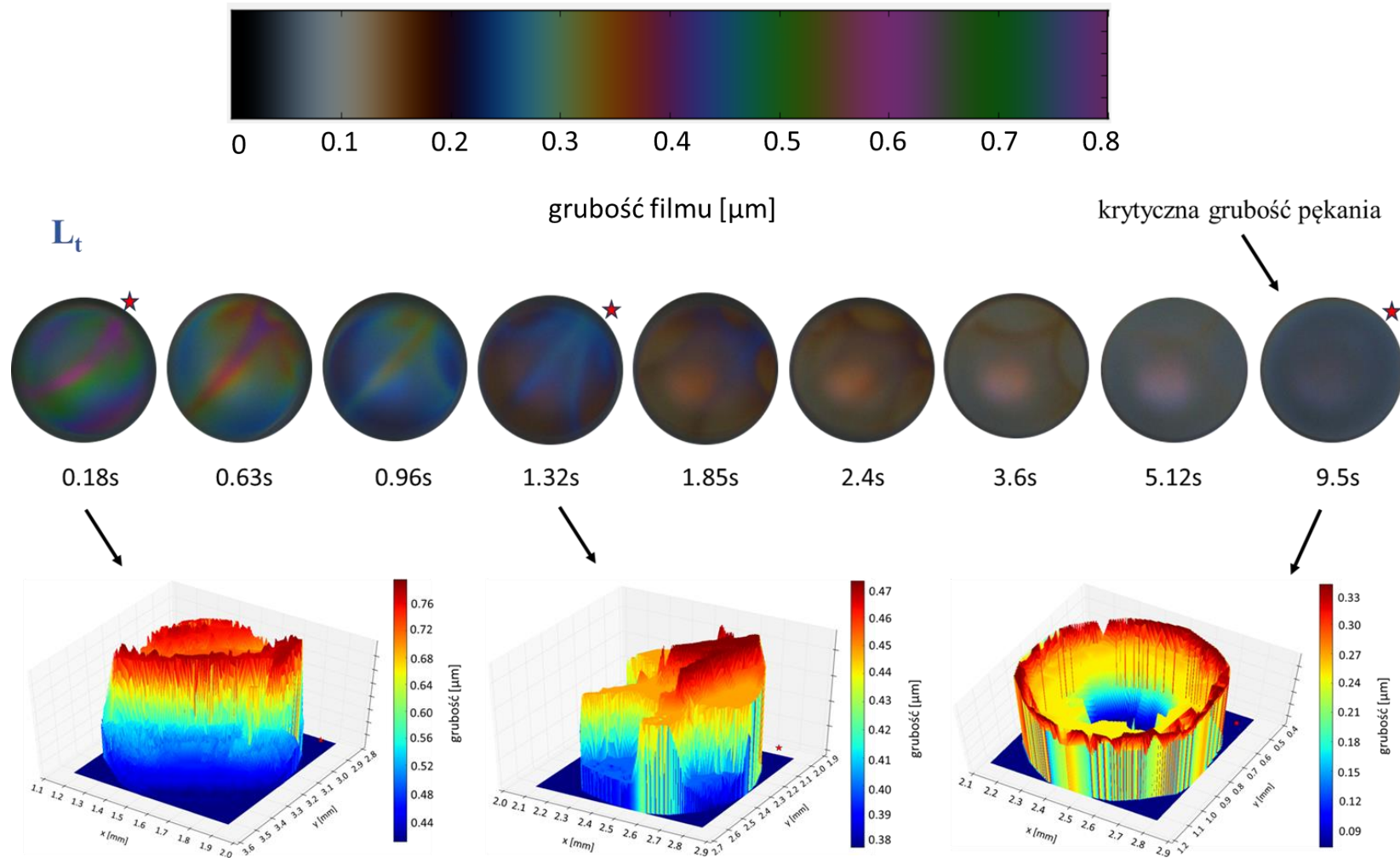
Efekt powstającego wgłębienia na kinetykę wyciekania filmu, jest bardzo dobrze widoczny w roztworze BSA o stężeniu $6 \cdot 10^{-7}$ M. Proszę zauważyć, iż wgłębienie to istniało na powierzchni filmu przez dłuższy czas (około 20 s), a jego położenie zmieniało się w czasie — na początku znajdowało się w centralnej części filmu, a następnie przesuwało się na jego obrzeża. Aby lepiej zobrazować tę heterogeniczność filmu, na Rysunku 48, dla stężenia $6 \cdot 10^{-7}$ M dla obu odległości i wybranych czasów życia, poniżej zdjęć filmu zamieszczono dodatkowo przestrzenne rozkłady grubości filmu wyodrębnione z analizy obrazu. Jak widać, pod koniec wyciekania (ok. 21 s) na większej powierzchni filmu pojawił się obszar o bardzo niskiej grubości < 50 nm, który może być porównywalny do grubości czarnych filmów tzw. *common black film*. Obszar ten bardzo szybko zaczynał zajmować coraz to większą powierzchnię filmu, a opisywane wyżej wgłębienie również systematycznie zmniejszało swoją grubość. Jednakże, co ciekawe, krytyczna grubość pęknięcia wyznaczona w różnych punktach na powierzchni filmu charakteryzuje się bardzo dużym zróżnicowaniem — minimalna wartość, w centrum filmu wynosi < 50 nm, natomiast najwyższa grubość na obręczy filmu $0.373 \mu\text{m}$. Pęknięcie filmu w obecności grubszych warstw na peryferiach filmu, bardzo charakterystyczne dla roztworów białek i polimerów, zostało również zauważone w pomiarach statycznych wyciekania filmów pianowych¹⁷⁶. W stężeniu $4 \cdot 10^{-7}$ M natomiast, uwidacznia się podobna zależność, jednak w tym przypadku film nie wyciekał w momencie, kiedy czarny film zajął większość powierzchni, ale dużo wcześniej, kiedy dopiero zaczynał się tworzyć. Film pękał wówczas przy dużo większej średniej grubości aniżeli tej wyznaczonej w stężeniu $6 \cdot 10^{-7}$ M — odpowiednio $0.273 \mu\text{m}$ i $0.119 \mu\text{m}$.

Wpływ pokonanej przez pęcherzyk odległości na stan białkowej warstwy adsorpcyjnej ujawnia się również w wykonanych na odległości dalekiej, $L_t = 150$ mm, zdjęciach filmów w różnym czasie jego wyciekania. Tak jak i dla odległości bliskiej, zmiany morfologii filmów są dość podobne w obu przebadanych stężeniach BSA. Na początku, analogicznie do L_{\max} , powstało wgłębienie, które jednak dla L_t zajmowało dużo większą powierzchnię filmu

i wyciekało dużo wolniej. Dla przykładu film wytworzony stężeniu $4 \cdot 10^{-7}$ M w 6 s na odległości dalekiej posiadał wgłębienie, które w swej najgłębszej części miało grubość około $2.842 \mu\text{m}$, natomiast dla tego samego czasu, ale na odległości bliskiej, to najgrubsze miejsce było równe $0.393 \mu\text{m}$. Jednakże dalszy proces wyciekania na dystansie L_1 przebiegał w zupełnie inny sposób. Mianowicie, po pewnym czasie ($4 \cdot 10^{-7}$ M — 6.7 s a $6 \cdot 10^{-7}$ M — 12.9 s), w różnych miejscach na powierzchni filmu pojawiły się czarne punkty, które spowodowały zupełnie przypadkowe wyciekanie filmu. Filmy te charakteryzowały się zatem wysoką heterogenicznością a na ich obszarze występowały zarówno bardzo cienkie obszary jak i grube wgłębienia. W nomenklaturze literaturowej taki film, ze względu na swoją niejednorodną topografię i możliwość podzielenia go na wiele domen o różnych grubościach, nosi miano filmu typu *pizza (pizza films)* ¹⁷⁷. Dla przykładu, film w roztworze $6 \cdot 10^{-7}$ M po czasie 15 s, posiadał w swej strukturze zarówno cienkie plamy o minimalnej grubości <50 nm jak i głębokie na $2.387 \mu\text{m}$ obszary. To powoduje, iż wyciekanie takiego filmu było wysoce asymetryczne i następowało z różnych stron — w jednym miejscu film osiągnął już swoją równowagową grubość, która nie zmieniała się w czasie, natomiast w innym obszarze film nadal powoli wyciekał. Jak widać na Rysunku 48, wraz z upływem czasu te powstające w różnych miejscach czarne plamy zaczynały się w końcu łączyć zajmując tym samym coraz większą powierzchnię filmu. Jednakże, ze względu na różną szybkość wyciekania, na powierzchni takiego cienkiego filmu zostały uwiecznione miejsca o większej głębokości — w roztworze BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M w zakresie czasu około 27–45 s, na peryferiach filmu istniał mały punkt, który powoli wyciekał i zmniejszał swoją grubość. Po jego pęknięciu, jednolity film o średniej grubości $0.08 \mu\text{m}$ istniał jeszcze przez około 10 s bez żadnych zmian w grubości. W przypadku stężenia $4 \cdot 10^{-7}$ M natomiast, pęknięcie filmu nastąpiło przy wysoce heterogenicznej strukturze, to jest obecności trzech głębszych punktów, o najwyższej głębokości równej $0.507 \mu\text{m}$.

W celach porównawczych tożsame pomiary wykonano również w roztworze SDS o stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ M na odległości bliskiej równej — 10 mm i dalekiej — 150 mm. Mając na uwadze fakt, iż pokrycie adsorpcyjne w tym roztworze osiąga równowagę wręcz w pierwszych sekundach po wygenerowaniu pęcherzyka, interwał pomiędzy pęcherzykami został ustalony na 60 s. Zarejestrowane metodą DFI zdjęcia wraz z przykładowymi mapami topografii powierzchni filmu zamieszczono na Rysunku 49. W przypadku pomiarów wykonanych na odległości bliskiej (L_{max}), zdjęcia zostały wcześniej poddane edycji w programie ImageJ, co poprawiło jakość i widoczność poszczególnych kolorów umożliwiając tym samym bardziej precyzyjną analizę.





Rysunek 49. Sekwencja eksperymentalnie uzyskanych obrazów DFI filmu pianowego utworzonego w roztworze SDS o stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ M na dwóch różnych odległościach – tożsamej z prędkością maksymalną – L_{max} i terminalną – L_t . Dodatkowo, dla wybranych czasów, pod zdjęciami rzeczywistych filmów przedstawiono dodatkowo odpowiadające im mapy kolorów ilustrujące przestrzenny rozkład grubości pojedynczego filmu pianowego. Umieszczone na tych zdjęciach czerwone gwiazdki stanowią punkt odniesienia dla porównania rzeczywistego zdjęcia wzoru interferencyjnego z jego powierzchnią 3D

Przedstawione na Rysunku 49 zdjęcia ukazują, iż niezależnie od odległości, ciekłe filmy pianowe wytworzone w roztworach SDS charakteryzują się wysoką dynamiką wyciekania, która objawia się w szybkiej zmianie ich grubości na całym obszarze filmu wraz z upływem czasu. Na początkowym etapie wyciekania, można zaobserwować, iż zarówno dla L_{\max} jak i L_t , film posiadał niehomogeniczną strukturę, jednakże ta heterogeniczność nie była z pewnością tak wysoka jak w przypadku filmów białkowych. Dla przykładu, na odległości bliskiej, w początkowym etapie wyciekania (0.2 s) film posiadał na swojej powierzchni obszary o minimalnej grubości równej 0.647 μm oraz maksymalnej — 0.884 μm . Zatem te różnice są wręcz znikome w porównaniu do obserwowanych w białkach wgłębieniach o wysokiej grubości. Powoduje to, iż również wyciekanie filmu w roztworze surfaktantu zachodzi w zupełnie inny, bardziej symetryczny sposób. Proszę zauważyć, iż na dystansie L_{\max} po upływie około 4 s film, charakteryzował się już wysoką homogenicznością i zmieniał swą grubość równomiernie w całej średnicy aż w końcu pękł przy średniej grubości równej 0.058 μm . Pod koniec wyciekania, w centrum filmu pojawił się czarny, cieńszy obszar, który stopniowo powiększał się, jednakże w momencie pęknięcia nie zajął on całej powierzchni filmu, gdyż na peryferiach obserwowane są obszary o nieco wyższej grubości. W przypadku odległości 150 mm, dynamika zmiany grubości filmu była jeszcze większa a film już po około 3 s osiągnął dość homogeniczną morfologię powierzchni, która równomiernie zmniejszała swoją grubość aż do pęknięcia przy średniej grubości 0.357 μm . Zatem, w roztworze surfaktantu syntetycznego, na odległości bliskiej i dalekiej, obserwuje się znaczną różnicę w dynamice zmian w grubości filmu, który w obu przypadkach, na początkowym etapie wyciekania, charakteryzuje się niskim stopniem heterogeniczności. Ta odmienna szybkość zmian grubości filmu powoduje w konsekwencji różną kinetykę wyciekania ciekłych filmów na tych obu dystansach.

Porównanie morfologii filmów wytworzonych na różnych odległościach w roztworach BSA i SDS ujawnia, iż powierzchnia filmu w przypadku białek jest dużo bardziej heterogeniczna aniżeli w roztworach surfaktantów, co więcej heterogeniczność ta zwiększa się wraz ze wzrostem pokonanego przez pęcherzyk dystansu od kapilary. W roztworach białek film zawsze w początkowym etapie życia, posiadał wgłębienie o dużej grubości średniej, którego z kolei nie wykryto w roztworze SDS o stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ M jak i na powierzchni filmów wytworzonych w roztworach innych surfaktantów opisanych w literaturze^{49,151,153,160}. Oczywiście w roztworze SDS na obu odległościach wykryto lekkie różnice w grubości filmu w różnych jego miejscach, jednakże nie były to aż tak skrajne różnice jak w przypadku BSA. Aby lepiej zobrazować różnice w grubościach minimalnych, maksymalnych oraz grubościach

średnich filmów wytworzonych w roztworach obu tych typów stabilizatorów, w Tabeli 5, dla wybranych czasów życia, zebrano powyższe dane, które wyodrębniono wprost z map topograficznych filmów podczas analizy obrazów. Proszę mieć na uwadze, iż dolny limit detekcji grubości filmu metodą DFI wynosi ok. $0.05\ \mu\text{m}$ — dokładniej przy tej wartości film jest czarny i ludzkie oko nie jest już w stanie rozgraniczyć różnych odcieni tego koloru. W związku z powyższym, w Tabeli 5 filmy, które osiągały tą graniczną grubość oznaczono jako $<0.05\ \mu\text{m}$ co wynikało z niepewności dokładnej wartości tej grubości minimalnej (która mogła być niższa od $0.05\ \mu\text{m}$).

Tabela 5. Grubość filmów pianowych (minimalna h_{min} , maksymalna h_{max} , i średnia h_{mean}) wyznaczona w różnych czasach w roztworach BSA $4 \cdot 10^{-7}$ M i $6 \cdot 10^{-7}$ M i SDS $5 \cdot 10^{-4}$ M na dwóch różnych odległościach – tożsamej z prędkością maksymalną – L_{max} i terminalną L_t

h [μm]	L_{max}									L_t								
	BSA $4 \cdot 10^{-7}$ M			BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M			SDS $5 \cdot 10^{-4}$ M			BSA $4 \cdot 10^{-7}$ M			BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M			SDS $5 \cdot 10^{-4}$ M		
t [s]	h_{min}	h_{max}	h_{mean}	h_{min}	h_{max}	h_{mean}	h_{min}	h_{max}	h_{mean}	h_{min}	h_{max}	h_{mean}	h_{min}	h_{max}	h_{mean}	h_{min}	h_{max}	h_{mean}
0.25	0.609	3.917	1.758	0.852	4.234	2.759	0.601	0.853	0.705	0.681	4.596	2.601	1.797	4.835	3.613	0.406	0.781	0.608
0.5	0.435	3.54	1.701	0.452	4.054	2.186	0.446	0.629	0.526	0.613	4.527	2.461	1.725	4.789	3.33	0.453	0.608	0.525
1.0	0.462	3.508	1.241	0.42	3.148	1.225	0.395	0.545	0.461	0.704	4.25	1.978	1.647	4.703	3.189	0.407	0.541	0.47
2.5	0.371	2.364	0.632	0.417	2.476	0.826	0.277	0.383	0.356	0.676	3.829	1.761	0.526	4.481	2.243	0.336	0.425	0.347
5.5	0.289	0.512	0.367	0.363	2.28	0.789	0.066	0.378	0.311	0.507	3.101	1.03	0.433	3.919	1.471	0.253	0.382	0.324
8.5	0.08	0.364	0.326	0.138	2.036	0.579	0.065	0.371	0.283	<0.05	2.373	0.728	0.357	3.64	1.101	0.057	0.386	0.205
10.0	<0.05	0.354	0.273	0.098	1.694	0.405	0.063	0.382	0.242	<0.05	1.836	0.515	0.362	3.376	0.948	<0.05	0.357	0.21
15.0				0.059	0.756	0.256	<0.05	0.127	0.058	<0.05	0.992	0.14	<0.05	2.387	0.658			
20.0				<0.05	0.444	0.198				<0.05	0.507	0.091	<0.05	1.879	0.229			
25.0				<0.05	0.374	0.119							<0.05	0.485	0.113			
30													<0.05	0.424	0.112			
50.0													<0.05	0.294	0.087			

Dane przedstawione w Tabeli 5 jeszcze wyraźniej ukazują różnice w morfologii filmów wytworzonych w roztworach białek i surfaktantów na odpowiadających sobie odległościach. Przede wszystkim, na uwagę zasługuje odmienny stopień zróżnicowania w wartościach grubości maksymalnej i minimalnej filmu w obu tych roztworach. W porównaniu do roztworów BSA, gdzie, w początkowym etapie wyciekania, grubość filmów w najgłębszych miejscach była nawet czterokrotnie większa od grubości minimalnej (np. L_{\max} ; $6 \cdot 10^{-7}$ M; $t = 0.25$ s), filmy w roztworach SDS można określić jako wysoce homogeniczne. Proszę zauważyć, iż w przypadku obu stężeń BSA, zarówno powierzchnia powstającego wgłębienia jak i jego średnia grubość wzrastały wraz ze wzrostem odległości pokonanej przez pęcherzyk. Co więcej, dla odległości dalekiej szybkość zmniejszania się tego wgłębienia była mniejsza aniżeli w przypadku odległości bliskiej. Dla przykładu, dla L_t i stężenia $6 \cdot 10^{-7}$ M, po czasie 15 s grubość maksymalna filmu ($h_{\max} \sim 2.387 \mu\text{m}$) zmalała tylko około dwukrotnie w porównaniu do grubości początkowej wgłębienia ($h_{\max} \sim 4.835 \mu\text{m}$), podczas gdy dla odległości L_{\max} ten spadek był aż czterokrotny ($h_{0\max} \sim 4.234 \mu\text{m}$ i $h_{15s} \sim 0.756 \mu\text{m}$). Zatem, opisany powyżej wzrost wgłębienia może być niejako powiązany ze wzrostem pokrycia adsorpcyjnego pęcherzyka wraz z pokonywaną przez niego odległością w roztworze BSA. W obszarze tym o grubości dużo wyższej niż średnia grubość filmu może występować wzmożona adsorpcja cząsteczek białka, która w konsekwencji doprowadza do wytworzenia powierzchniowych agregatów BSA^{58,177–180}. Taka struktura filmu może również wynikać z blokady miejsc dostępnych na adsorpcję na powierzchni pęcherzyka wraz z rosnącą odległością. Jeśli założymy, iż wraz z pokonywanym dystansem struktura klasycznej dynamicznej warstwy adsorpcyjnej zaczyna zmieniać się w kierunku jednorodnego pokrycia powierzchni pęcherzyka cząsteczkami białka, to w końcu na jego powierzchni zabraknie miejsca na wszystkie adsorbujące się cząsteczki, które zaczęły wówczas adsorbować w jednym faworyzowanym miejscu, które później utworzy wgłębienie w filmie. Znajduje to potwierdzenie we wzroście początkowej grubości minimalnej i maksymalnej filmu w roztworze BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M na odległości dalekiej (odpowiednio $h_{0\min} \sim 1.797 \mu\text{m}$ i $h_{0\max} \sim 4.835 \mu\text{m}$) w porównaniu do odległości bliskiej ($h_{0\min} \sim 0.852 \mu\text{m}$ i $h_{0\max} \sim 4.234 \mu\text{m}$). Taki wzrost jest z kolei niewidoczny w roztworze SDS, gdzie oba te parametry zmniejszały się wraz ze wzrostem pokonanego przez pęcherzyk dystansu. Jest to zatem kolejny istotny dowód wskazujący, iż pokrycie adsorpcyjne na górnym biegunie pęcherzyka w roztworach surfaktantów i białek będzie charakteryzowało się skrajnymi wartościami. Dodatkowo, porównując dynamikę wyciekania ciekłych filmów w roztworach białka i surfaktantu zaobserwować można znaczne różnice — w przypadku BSA zmiany grubości zachodziły wolno, podczas gdy w SDS film wyciekał bardzo szybko do krytycznej grubości

pękania. Bardzo ciekawe wnioski wysuwają się również z konfrontacji kinetyki wyciekania filmu na odległości bliskiej w roztworze surfaktantu z jego wyciekaniem na odległości dalekiej w BSA $6 \cdot 10^{-7}$ M. Proszę zauważyć, iż w obu przypadkach równowagowa grubość wyciekania była dość podobna — filmy te przez długi czas istniały przy grubości filmu tożsamej z czarnymi filmami. Zatem, prawdopodobnym jest, iż w obu przypadkach film stabilizowany był przez monowarstwę, odpowiednio surfaktantów lub białek. Zgodnie z przewidywaniami, na odległości bliskiej, powierzchnia pęcherzyka powinna być pokryta równomiernie surfaktantami, które być może stabilizują je nawet dla niskich grubości filmu. Sytuacja analogiczna może więc występować w przypadku białek, gdzie po wycieknięciu wszystkich wgłębień na powierzchni filmu, stabilizacja tego filmu będzie zachodzić tylko poprzez mono- lub bi-warstwę cząsteczek białek. Ta zaskakująca obserwacja może być silnym argumentem przemawiającym za tym, iż w roztworach BSA pokrycie adsorpcyjne na powierzchni pęcherzyka na odległości dalekiej jest dużo bardziej równomierne aniżeli na odległości bliskiej.

Warto na koniec zaznaczyć, iż ta wykazana wyżej wysoka heterogeniczność filmów pianowych stabilizowanych białkami znajduje również potwierdzenie w literaturze w statycznych badaniach z zastosowaniem celki Scheludko-Exerowa. W badaniach Pereiry¹⁷⁸ dzięki zastosowaniu trzech różnych czasów starzenia (świeża powierzchnia, 40 minut oraz kilka godzin) wykazano, iż stopień heterogeniczności filmu zwiększa się wraz z wydłużeniem *aging time*. Ta bardzo ważna zależność, uzyskiwana również w innych pracach^{181,182}, potwierdziła, iż nawet „świeże” powierzchnie międzyfazowe będą wytwarzać filmy o różnej grubości w całej ich średnicy, których wyciekanie rozpoczyna się na jego peryferiach. W przypadku wydłużonego czasu starzenia początkowe wyciekanie ma podobny przebieg i też rozpoczyna się od małych powierzchni na brzegach filmu, jednakże nie obejmuje ono centrum filmu charakteryzujące się dużą grubością niezmieniającą się w czasie. Gerasimova¹⁸¹ w swojej pracy zwraca uwagę, iż ta duża różnica pomiędzy grubością na obrzeżach i w centrum filmu wskazuje, że wartość grubości krytycznej filmu nie może być uzyskana jako średnia z grubości zmierzonych w wielu różnych miejscach filmu, jak to zwykle robi się w przypadku filmów stabilizowanych przez niskocząsteczkowe środki powierzchniowo czynne. W związku z tym należy podać nową definicję grubości krytycznej dla niejednorodnych filmów, takich właśnie jak filmy białkowe. Co więcej w tych samych badaniach, filmy poddane kilkugodzinnym czasom starzenia nie wyciekały do płaskiej warstwy o jednolitej grubości jak również nie reagowały na zmiany przyłożonego ciśnienia kapilarnego nawet przy wysokich jego wartościach, co jest konieczne do przesłedzenia izotermy równowagi ciśnienia rozdzielającego¹⁷⁸. Tę wysoką stabilność filmów utworzonych z warstw BSA przebywających

dłuższy czas na powierzchni międzyfazowej autorzy przypisują wielowarstwowej adsorpcji oraz tworzeniu mostków i połączeń międzycząsteczkowych umożliwiających wytworzenie elastycznej, utrudniającej wyciekanie warstwy agregatów białka na powierzchni⁵⁸. W konsekwencji powstały film jest bardzo niejednorodny w grubości, a jego właściwości przypominają właściwości ciała stałego¹⁸². Stabilność tego rodzaju filmu nie jest już podyktowana tylko równowagowymi siłami działającymi w cienkiej warstwie, ale przede wszystkim wytrzymałością mechaniczną agregatów powierzchniowych.

Warto na koniec nadmienić, iż dzięki zastosowanym technikom opisano zupełnie nowe zjawiska i zależności rządzące właściwościami filmów pianowych stabilizowanych białkami w warunkach dynamicznych. Dotychczasowe pomiary odbywały się w ściśle izolowanych, statycznych warunkach^{58,133,183–187}, a jak wykazano w niniejszej dysertacji „historia” pęcherzyków tj. prędkość i odległość pokonana przez pęcherzyk przed utworzeniem filmu ma kluczowe znaczenie w jego stabilności. Dodatkowo, przeprowadzane obecnie badania nad opracowaniem modelu adsorpcji BSA na powierzchni pęcherzyka przyczynią się w przyszłości do dostarczenia nowych narzędzi umożliwiających ilościową ocenę stopnia pokrycia adsorpcyjnego pęcherzyka, uwzględniając stężenie roztworu białka oraz czas adsorpcji białka, który może być skorelowany ze zmianą pokonywanej przez pęcherzyk odległości.

11. Stabilność rzeczywistych układów zdyspergowanych

Finalnym etapem badań niniejszej dysertacji, było określenie potencjału opracowanej metodologii pomiaru stabilności pojedynczych filmów emulsyjnych jako nowego narzędzia przewidywania stabilności rzeczywistych emulsji. W tym celu przyjęto, iż poszczególne etapy mające miejsce pomiędzy wytworzeniem pojedynczej kropli a utworzeniem przez nią pojedynczego filmu emulsyjnego przybliżają opis zjawisk zachodzących podczas wytwarzania emulsji — czyli od rozpoczęcia homogenizacji aż do utworzenia emulsji. Zatem model pojedynczej kropli wytworzonej w warunkach dynamicznych i tworzącej film z olejem rozlanym na górnej powierzchni kolumny można traktować jako przybliżenie podstawowego etapu powstawania emulsji — dwóch kropeł zderzających się ze sobą pod wpływem przyłożonej z zewnątrz energii. Należy jednak mieć na uwadze, iż przybliżenie to stanowi jedynie pewne uproszczenie i nie odzwierciedla w pełni złożoności systemu emulsyjnego. Przykładem niech będzie różnica w pokryciu adsorpcyjnym pojedynczej kropli wnoszącej się „samotnie” w roztworze a pokryciem kropli w emulsji, która otoczona jest równocześnie dużą ilością innych kropeł wpływających wzajemnie na rozkład związków powierzchniowo czynnych na ich powierzchniach.

Interakcja szeregu procesów zachodzących układzie emulsyjnym (m.in. kremowanie, flokulacja) oraz wpływających na jego ogólną stabilność (np. lepkość) powoduje, iż takie porównanie 1:1 właściwości izolowanych, pojedynczych cienkich filmów emulsyjnych i tych powstałych w emulsji jest niezwykle trudne i w zasadzie nie występuje w literaturze. Eksperymentalnie wykazano, iż skuteczność białek w stabilizacji emulsji zależy od wielu różnych czynników takich jak stężenia białka, pH, siły jonowej, obróbki termicznej, mechanicznego mieszania itp.¹⁸⁸. Bardzo ciekawą zależność stabilności emulsji od pH roztworu uzyskano w pracy¹⁸⁸ gdzie pomimo, iż w pomiarach napięcia międzyfazowego najwyższą adsorpcję BSA zaobserwowano w jego punkcie izoelektrycznym to wielkość kropelek oleju w emulsji była największa w tym pH. Zmniejszenie średnicy kropelek i zwiększenie stabilności emulsji zachodziło wówczas tylko w warunkach wysokiej siły jonowej. Dla kontrastu, wraz z rosnącym stężeniem BSA, ale przy niskiej sile jonowej, emulsje ulegały szybkiej flokulacji. Fakt ten wytłumaczono możliwym tworzeniem mostków oraz połączeń pomiędzy kroplami, które przez ich wysoką „kruchłość”, mogły być łatwo rozbijane doprowadzając tym samym do koalescencji kropelek. Równie ważny wpływ na zahamowanie procesu koalescencji pomiędzy kroplami wewnątrz emulsji ma tworzenie przez BSA lepko-sprężystych warstw na powierzchni kropelek oleju, które skutecznie zapobiegają wyciekaniu ciekłych filmów.

Zatem ilość czynników wpływających na wielkość pokrycia adsorpcyjnego kropelek, a dalej na stabilność filmów emulsyjnych w rzeczywistej emulsji będzie nieporównywalnie większa niż gdy mamy do czynienia tylko z pojedynczą kroplą. Niemniej jednak niezaprzeczalną zaletą modelu pojedynczej kropli jest jego prostota oraz możliwość badania stabilności filmów emulsyjnych w warunkach dynamicznych, zbliżonych bardziej do warunków istniejących w rzeczywistych układach emulsyjnych niż dotychczas stosowane statyczne metody^{189–193}, w których badana kropla często posiadała równowagowe pokrycie adsorpcyjne. Dodatkową zaletą opracowanej metodologii jest wizualizacja poszczególnych etapów tworzenia filmu emulsyjnego tj. generacja kropli, jej ruch w roztworze, tworzenie filmu a następnie jego wyciekanie do krytycznej grubości pęknięcia i pęknięcie. Pozwala to na analizę i szczegółowy opis czynników wpływających na stabilność filmów emulsyjnych w warunkach dynamicznych oraz na ich porównanie z prawami rządzącymi stabilnością rzeczywistego układu emulsyjnego.

Niniejszy rozdział podzielony został na dwie sekcje — w pierwszej (rozdział 11.1.1) opisano badania własne nad stabilnością zsyntezowanych emulsji natomiast w drugiej (rozdział 11.1.2) dokonano krótkiej analizy porównawczej, przedstawionych w rozdziale 10,

właściwości białkowych filmów pianowych ze stabilnością tożsamych pian opisanych w literaturze. Autorka chciałaby jednak podkreślić, iż rozdział ten ma niejako charakter zamykający cały opis opracowanego zestawu eksperymentalnego i jego celem nie było dogłębne analizowanie właściwości emulsji (i pian), a tylko proste porównanie ich stabilności ze stabilnością przebadanych filmów emulsyjnych (i pianowych) otrzymanych w podobnych warunkach (ten sam stabilizator). Taki zabieg miał na celu zweryfikować rzetelność i wiarygodność wyników uzyskanych dzięki opracowanej metodologii, jak i określić jaki wpływ na stabilność filmów emulsyjnych będzie miało zwiększenie liczby kropeł.

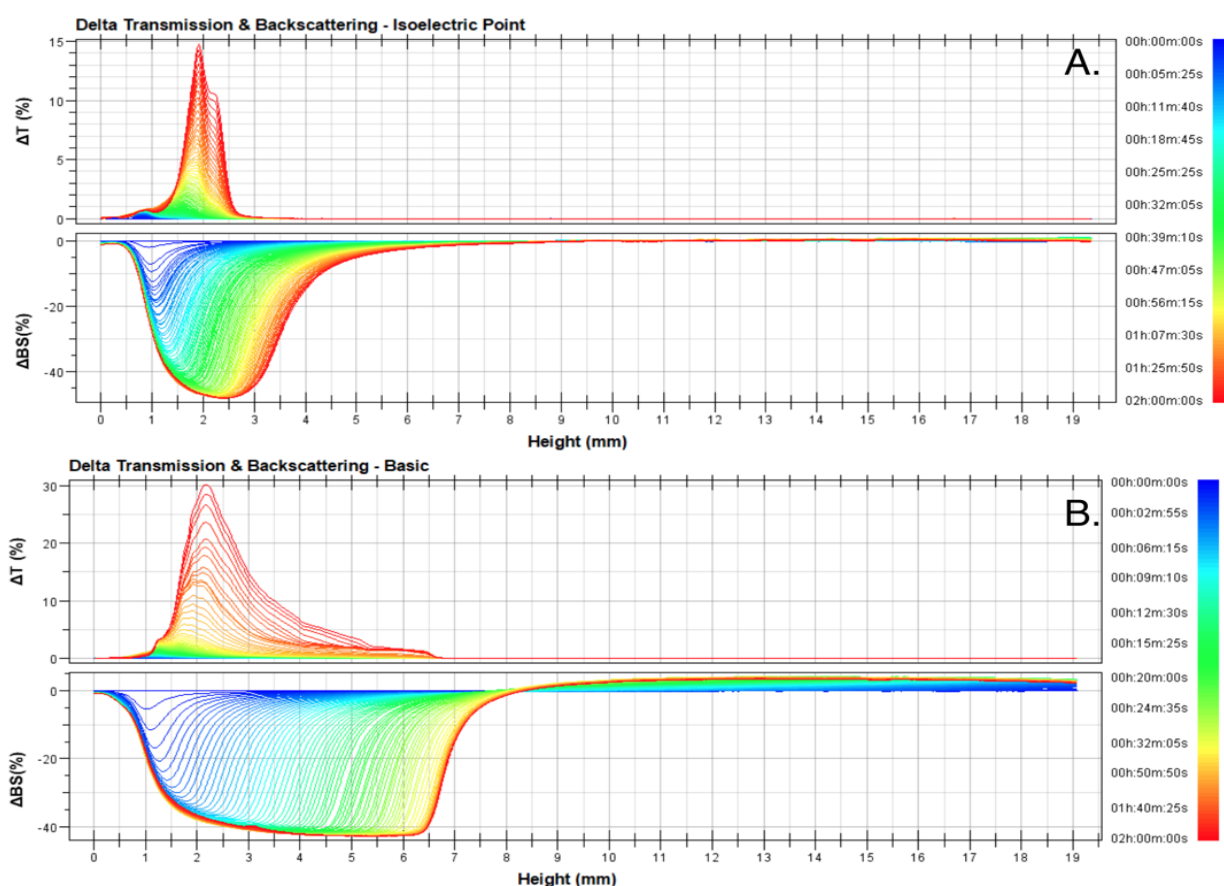
11.1 Stabilność emulsji w warunkach rzeczywistych

W celu precyzyjnej weryfikacji metodologii pomiaru stabilności ciekłych filmów emulsyjnych, do syntezy emulsji użyto identyczny układ jak w przypadku badań koalescencji kropeł w warunkach dynamicznych (rozdział 9). Innymi słowy zastosowano ten sam rodzaj oleju (dodekan) oraz stabilizatora — roztwór BSA o pH 3.5, 4.8, 6.7, 9.5. Szczegółowe informacje na temat syntezy emulsji zostały zamieszczone w rozdziale 5.1.3. A w tej części dysertacji zostaną omówione tylko wyniki badań nad stabilnością tych układów przeprowadzone przy użyciu aparatury TurbiScan Lab (rozdział 11.1.1) oraz mikroskopu optycznego (rozdział 11.1.2). Głównym celem opisanych poniżej badań było odpowiedzenie na pytanie czy stabilność emulsji wykazuje podobną zależność od pH roztworu BSA jak pojedyncze filmy emulsyjne istniejące w warunkach dynamicznych. Zatem wprowadzenie zewnętrznego kontrolera adsorpcji stabilizatora pod postacią pH było niejako łącznikiem w określeniu podobieństwa stabilności obu tych układów.

11.1.1 Pomiary stabilności emulsji za pomocą aparatury TurbiScan Lab

Jak już wspomniano wcześniej, stabilność fizyczną emulsji otrzymanych przy użyciu BSA jako stabilizatora przeprowadzono za pomocą aparatu TurbiScan Lab. W celu uzyskania informacji na temat właściwości układu w początkowej fazie jego istnienia, próbki emulsji badane były bezpośrednio po procesie homogenizacji, kiedy to wewnętrzne dynamiczne warunki ulegały powolnemu wyciszeniu w kierunku osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Podczas analizy we wszystkich próbkach zaobserwowano zjawisko kremowania, którego intensywność zależała od zastosowanego pH. Jako, że to właśnie kremowanie okazało się być głównym procesem destabilizacji zdecydowano się wykorzystać jego prędkość jako wyznacznik zmian w stabilności emulsji w zróżnicowanych warunkach pH. Za pomocą TurbiScanu, poprzez pomiary spadku (ujemne piki ΔBS) i wzrostu (dodatnie piki ΔBS) intensywności światła wstecznie rozpraszanego, wyznaczono szybkość przemieszczania się

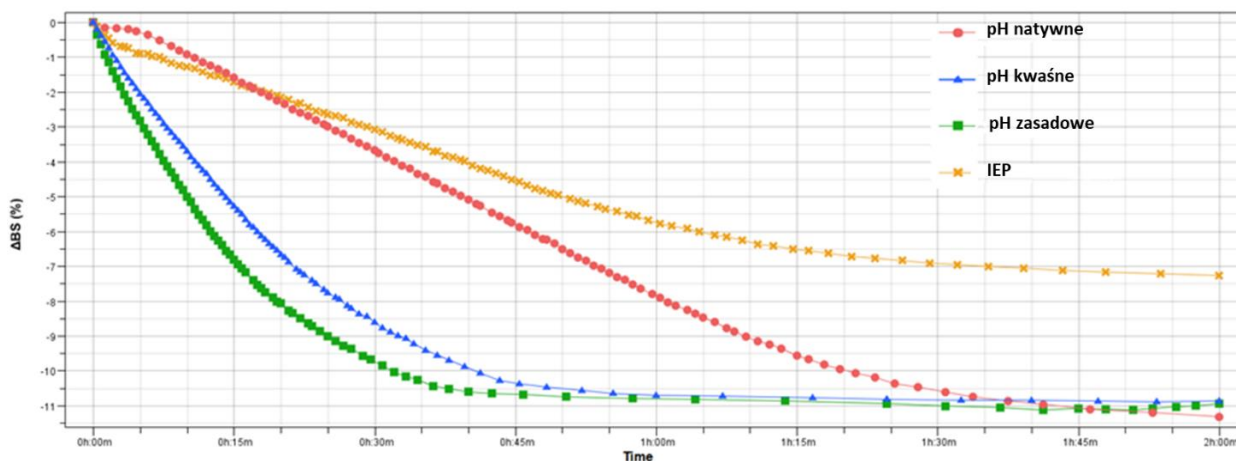
fazy olejowej (kropel) od dołu do góry próbki. Te zmiany w rozpraszaniu światła spowodowane były postępującym, odpowiednio, obniżeniem stężenia na dole próbki i jego zwiększeniem w górnej warstwie (tworzenie warstwy kremu). Podczas pomiaru intensywności światła rozproszonego aparat dokonywał jednocześnie pomiaru transmisji strumienia światła przez próbki, który określa zmiany zmętnienia w czasie (ΔT). Na Rysunku 50 przedstawiano połączone profile transmisji i światła wstecznie rozpraszanego próbek emulsji przygotowanych przy użyciu roztworów BSA o pH równym punktowi izoelektrycznemu oraz pH zasadowym — 9.5, tzn. w tych warunkach, gdzie zgodnie z badaniami na pojedynczych kroplach stabilność filmu była odpowiednio najwyższa i najniższa (Rys. 37A). Oś pozioma na Rysunku 50 odpowiada wysokości próbki mierzonej od dołu do góry.



Rysunek 50. Zmiany w profilach transmisji i światła wstecznie rozpraszanego wyznaczone w ciągu 2 godzin dla emulsji stabilizowanej przez BSA w punkcie izoelektrycznym (A) i BSA w pH zasadowym (B)

Zbiór profili przedstawionych na Rysunku 50 obejmuje dwugodzinny okres pomiarów, gdzie kolor niebieski reprezentuje najwcześniejszy pomiar, a czerwony pomiar ostatni (skala kolorów po prawej stronie rysunku). W obu próbkach, wraz z przebiegiem eksperymentu, obserwuje się zmniejszanie sygnałów światła wstecznie rozpraszanego świadczące o zachodzącym procesie kremowania, jednak prędkość tych spadków jest znacząco różna.

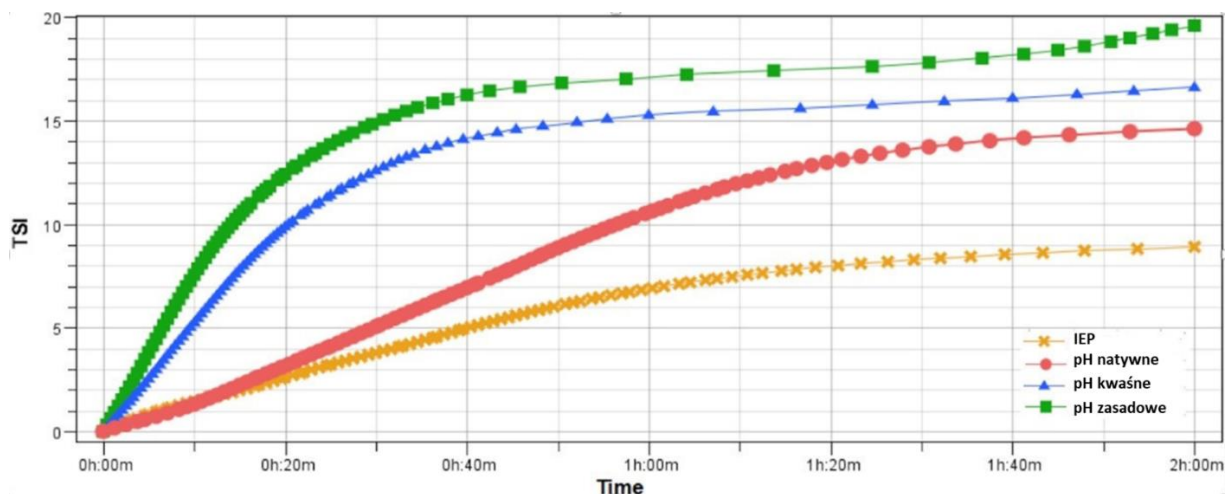
W warunkach zasadowych kremowanie przebiegało szybko prowadząc do wydzielania dużej ilości tzw. serum. Taka obserwacja wyraźnie wskazuje na fizyczną niestabilność kropelek dodekanu w alkalicznym środowisku emulsji. Na Rysunku 50A dla próbki stabilizowanej BSA przy pH_{IEP} , zauważalne jest również rozdzielenie faz na obszar kremu i serum, ale proces ten nie zachodził aż w tak wysokim stopniu jak w przypadku $pH = 9.5$. Otrzymane wyniki sugerują więc niższą skuteczność zasadowego roztworu BSA w zapobieganiu procesom destabilizacji emulsji w porównaniu do punktu izoelektrycznego. Różnice w profilach światła wstecznie rozpraszanego bardzo dobrze korelują z profilami transmisji światła; dodatnie sygnały transmisyjne odpowiadają ujemnym szczytom BS. Zatem również wzrost odpowiednich profili transmisji potwierdza, że proces kremowania przebiega szybciej w środowisku zasadowym emulsji. Dodatkowo, w celu ilościowej oceny stabilności emulsji w różnych zakresach pH, na Rysunku 51 przedstawiono zmianę średniej wartości ΔBS w czasie dla każdej próbki.



Rysunek 51. Zmiany w czasie średniej wartości wstecznego rozpraszania (ΔBS) dla próbek emulsji stabilizowanych przez roztwór BSA w różnym pH. Dane przedstawiono jako funkcję wysokości całej próbki

Z powyższego rysunku jasno wynika, że tempo procesów destabilizacji emulsji jest znacząco zróżnicowane w zależności od wartości pH. Gwałtowny spadek sygnałów światła wstecznie rozporoszonego dla emulsji powstałych w warunkach kwasowych i zasadowych odzwierciedla najszybszy proces kremowania. W porównaniu do pH_{IEP} i natywnego pH, sugeruje to również szybszy drenaż filmów emulsyjnych prowadzący do flokulacji kropelek, która jest pierwszym etapem procesu kremowania. Oczywiście emulsje w pH_{IEP} i natywnym pH nie były całkowicie stabilne — przykładowo, dla naturalnego pH osiągnięto podobny ostateczny stopień kremowania jak w przypadku kwaśnego i zasadowego pH, ale proces ten przebiegał znacznie wolniej. Bez wątpliwej jednak, wyniki zaprezentowane na Rysunku 51 wskazują, że zdolność BSA do stabilizacji emulsji jest największa dla pH_{IEP} , co doskonale

koreluje z wynikami badań nad pojedynczymi kropelkami. Na sam koniec, aby ostatecznie zobrazować różnice w stabilności emulsji w różnym pH roztworu BSA na Rysunku 52 przedstawiano ewolucję w czasie tzw. wskaźnika stabilności TurbiScanu (TSI).



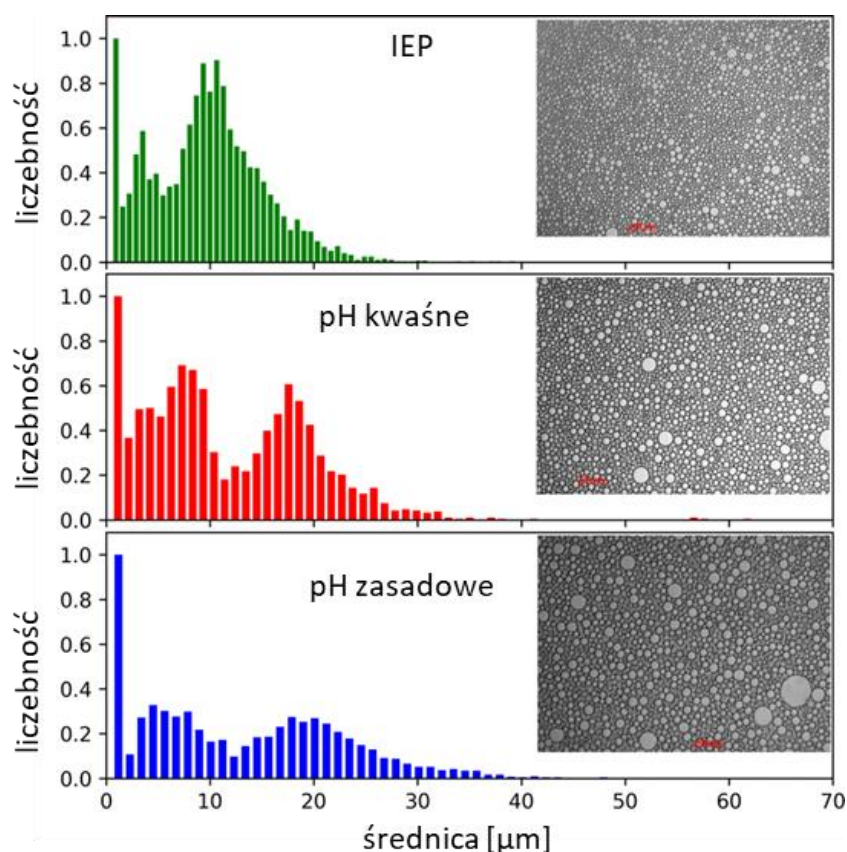
Rysunek 52. Zmiany wartości TSI (globalna kinetyka destabilizacji) w ciągu 2 godzin pomiaru dla emulsji stabilizowanych przez roztwór BSA w różnym pH

TSI to przydatny parametr, który służy do porównywania stabilności różnych preparatów, dostarczając tym samym informacji o wszystkich procesach destabilizacji zachodzących w całej próbce. Sposób jego obliczania przedstawiono w rozdziale 5.1.3.2. Zmiana TSI w czasie odzwierciedla kinetykę destabilizacji próbki — ogólnie im wyższa wartość TSI, tym gorsza stabilność układu emulsyjnego. Jak widać na Rysunku 52, taka sytuacja ma miejsce w przypadku emulsji stabilizowanej przez zasadowy roztwór BSA, gdzie szybki wzrost wskaźnika TSI następował od razu po syntezie. Dla kontrastu, powolna zmiana TSI w pH_{IEP} wskazuje, że w tych warunkach wszystkie procesy destabilizacyjne przebiegały najwolniej. Wydaje się więc, że utworzone filmy emulsyjne w punkcie izoelektrycznym białka były stabilne, nie tylko bezpośrednio po syntezie emulsji, ale również pozostały w tej samej formie podczas dłuższego okresu przechowywania. Wyniki przedstawione powyżej potwierdzają zatem wszystkie dotychczasowe obserwacje dotyczące stabilności emulsji jak i są zgodne z ustaleniami dotyczącymi wpływu pH na stabilność filmów emulsyjnych które ujawniono w badaniach nad pojedynczą kroplą oleju.

11.1.2 Obserwacja mikroskopowa emulsji

Wizualne obserwacje emulsji odgrywają kluczową rolę w zrozumieniu morfologii, struktury i polidispersyjności uzyskanych układów. Na Rysunku 53 przedstawiano, otrzymane za pomocą mikroskopu optycznego, obrazy emulsji, które zsyntezowano przy różnym pH roztworu BSA (kwaśnym, zasadowym i w IEP). W każdym przypadku próbka emulsji została

pobrana ze środka fiolki jeden dzień po syntezie, kiedy to układ był bliski lub już osiągnął stan równowagi. Jednak mimo upływu tego czasu, na poniższych obrazach zauważyć można istotne różnice w morfologii układów. W celu łatwiejszej interpretacji zdjęć, w lewym rogu Rysunku 53 przedstawiono dodatkowo rozkłady średnic kropeł (d), które zostały określone przy użyciu programu ImageJ. Szczegółowe informacje na temat metodyki tych obliczeń opisano w rozdziale 5.1.3.3.



Rysunek 53. Obrazy morfologii układów emulsyjnych stabilizowanych przez BSA w różnym pH

Analizując rozkłady średnic kropeł zamieszczonych na Rysunku 53 wywnioskować można, iż najniższy stopień polidispersyjności występował w próbce przygotowanej w pH_{IEP} . W przypadku kwaśnego i zasadowego pH rozkład ten jest wyraźnie przesunięty w kierunku wyższych wartości średnic. Przedstawione wyniki bardzo dobrze korelują więc z testami stabilności emulsji wykonanymi za pomocą TurbiScanu, jak również z wynikami eksperymentów z pojedynczymi kroplami. Co więcej, zdjęcia mikroskopowe ujawniają, że kremowanie było głównym, ale nie jedynym procesem destabilizacji — to koalescencja była drugim znaczącym zjawiskiem. Proszę zauważyć, iż w przypadku pH zasadowego krople posiadały najbardziej zróżnicowany rozmiar, który odzwierciedlany jest przez szeroki i wypłaszczony pik średnic kropeł. Potwierdza to, iż ocena stabilności emulsji za pomocą

pomiaru czasu koalescencji pojedynczych kropeł, wydaje się być wiarygodna i może służyć jako pewnego rodzaju wyznacznik stabilności rzeczywistych emulsji.

11.2 Stabilność pian w roztworach BSA o różnym pH

Mając na uwadze fakt, iż część niniejszej dysertacji poświęcona była również badaniom stabilności filmów pianowych w warunkach dynamicznych, autorka, opierając się na danych literaturowych, postanowiła przeanalizować czy i w tym przypadku następuje jakakolwiek korelacja pomiędzy właściwościami filmów pianowych (Rys. 43), a właściwościami rzeczywistych pian stabilizowanych przez BSA w różnym pH. Badania wpływu pH na stabilność pian utworzonych w roztworach BSA zostały obszernie opisane w pracy Zawały¹⁶⁶, gdzie wykazano, iż niezależnie od stężenia roztworu BSA, wysokość piany była zawsze największa dla wartości pH zbliżonych do IEP oraz pH natywnego a piany praktycznie nie obserwowano w kwaśnych i zasadowych pH. Wykreślony w tej pracy wykres zależności wysokości piany od pH roztworu jest w zasadzie odwzorowaniem wykresu stabilności filmów pianowych w roztworach BSA o różnym pH przedstawionym na Rysunku 43. Niezależnie od pokonanej przez pęcherzyk odległości, właściwości filmów pianowych bardzo dobrze korelują ze stabilnością rzeczywistych pian wytworzonych w tożsamy warunkach. Zatem, tak jak i w przypadku emulsji, całkowity czas życia piany zależy od szybkości wyciekania pojedynczych filmów pianowych w warunkach dynamicznych. Podobną, najwyższą stabilność piany oraz najmniejszy rozmiar tworzących ją pęcherzyków zauważono w punkcie izoelektrycznym BSA również w innych pracach^{136,180,194,195} gdzie zależność tę tłumaczono występowaniem minimalnego odpychania elektrostatycznego pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami białka a tymi zbliżającymi się do interfejsu. Wpływa to na szybką dyfuzję białek do powierzchni pęcherzyka, które zaczynają na niej tworzyć zaadsorbowaną, lepko-sprężystą warstwę aglomeratów stabilizowaną przez słabe siły przyciągające. Proces ten prowadzi do powstania stabilnych filmów pianowych, a w efekcie stabilnych pian. Oczywiście, korelacja pomiędzy stabilnością pojedynczego filmu a rzeczywistym układem nie jest nową obserwacją i została zanotowana już w wielu wcześniejszych pracach z zastosowaniem, najczęściej, celki Scheludko Exerowa^{46,166,187,196}. Autorka uważa jednak, że przedstawiony w niniejszej dysertacji protokół pomiaru może być z powodzeniem stosowany w ocenie stabilności rzeczywistych układów pianowych (i emulsyjnych), zwłaszcza na początkowym etapie ich powstawania i istnienia, kiedy warunki wewnątrz są silnie dynamiczne, a ważne czynniki hydrodynamiczne (takie jak tworzenie dynamicznej warstwy adsorpcyjnej) mają kluczowe znaczenie dla prawdopodobieństwa utworzenia układu zdyspergowanego. Oczywiście

własności pian nie zależą tylko od właściwości adsorpcyjnych związków powierzchniowo czynnych, ale też od warunków wytwarzania czy właściwości mechanicznych filmów pianowych tj. lepkości, plastyczności i elastyczności powierzchniowej. Mimo to, powyższe badania wykazały, iż opracowana metodologia bardzo dobrze odwzorowuje skłonność danego układu do zwiększonej koalescencji pęcherzyków, co może być istotnym elementem w całościowej analizie stabilności rzeczywistych pian.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niniejsza praca doktorska obejmuje badania z zakresu chemii układów zdyspergowanych, skoncentrowane na poszukiwaniu możliwości rozwoju nowej metodologii do pomiarów stabilności ciekłych filmów emulsyjnych w warunkach dynamicznych. Opracowany zespół metod pozwolił na określenie czy „historia” kropli tj. droga, którą przebyła przed zderzeniem z inną kroplą, ma kluczowe znaczenie w stabilności filmów emulsyjnych, a dalej — stabilności całej emulsji. Szczególną uwagę zwrócono na analizę porównawczą dynamiki ruchu kropeł poruszających się w zewnętrznym ośrodku płynnym z dynamiką ruchu tożsamy, pojedynczych pęcherzyków wznoszących się w cieczy.

Kluczowym etapem pracy było zbudowanie od podstaw, relatywnie niedrogiemu, generatora pojedynczych kropeł będącego nadrzędnym elementem całego zestawu pomiarowego. Po wielu próbach i testach różnych prototypów tego urządzenia, z sukcesem opracowano generator, który charakteryzował się wysoką precyzją i powtarzalnością uzyskiwanych wyników. Dodatkowo, wszelkie jego elementy (wężyki, celki itp.) wykazywały wysoką odporność chemiczną na przepływające w nich medium, dzięki czemu nie stanowiły one źródła potencjalnych zanieczyszczeń pochodzących z aparatury i nie wpływały na parametry ruchu kropeł w roztworze. Co bardzo ważne, wyniki przeprowadzanych eksperymentów (zależność prędkości kropeł od średnicy) były zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, co stanowi potwierdzenie wiarygodności opracowanej metody wytwarzania kropeł jak i samego generatora.

Najważniejszą konkluzją płynącą z pomiarów prędkości kropeł olejowych w czystej wodzie jest ich wysoka czułość na jakiegokolwiek zanieczyszczenia obecne w układzie. Wykazano, iż średnica progowa, od której kropla zaczyna posiadać przynajmniej częściowo mobilną powierzchnię jest około dwa razy wyższa od tej wyznaczonej dla pęcherzyków (>1.5 mm, a dla pęcherzyków $d_{eq} > 0.8$ mm), co jest najprawdopodobniej skutkiem obecności potencjalnych zanieczyszczeń zarówno w fazie ciągłej (woda) jak i rozproszonej (olej). Stwierdzono zatem, iż utrzymanie czystości układu z kroplami olejowymi poruszającymi się w wodzie lub roztworze wydaje się być dużo bardziej wymagającym zadaniem aniżeli w przypadku tożsamego układu z pęcherzykami gazowymi.

Podczas badań prędkości kropeł w roztworach surfaktantów kluczowym było wyjaśnienie kwestii, czy na powierzchni unoszącej się kropli formuje się, podobnie jak na powierzchni wznoszącego się pęcherzyka, dynamiczna warstwa adsorpcyjna. Stwierdzono, iż stan warstwy adsorpcyjnej na powierzchni kropli jest w zasadzie taki sam jak na powierzchni

nieruchomej kropli i nie zmienia się w trakcie ruchu. Wynik ten znalazł również potwierdzenie w analizie zmian deformacji kształtu kropeł oleju wraz z pokonywaną odległością. Zaobserwowano, iż kształt kropeł pozostaje taki sam od momentu wygenerowania, aż do końca długości kolumny, co tylko potwierdziło fakt szybkiego ustalenia się warunków *steady state* na granicy międzyfazowej kropla/roztwór oraz zupełnie odmienną od pęcherzyków kinetykę tworzenia się dynamicznych struktur adsorpcyjnych na powierzchni unoszącej się kropli. Wydedukowano zatem, iż surfaktanty, które adsorbują się na świeżo wygenerowanej kropli, mogą przemieszczać się (i desorbować) po jej powierzchni podczas ruchu do góry, ale proces ten jest powolny i niemożliwy do detekcji używaną metodą. Mając na uwadze powyższe, wysunięto tezę, że warstwa adsorpcyjna na powierzchni kropeł tworzy się w zupełnie inny sposób oraz może posiadać inną strukturę w porównaniu do tej istniejącej na powierzchni poruszających się w roztworze pęcherzyków.

Wykorzystując zależną od pH zdolność adsorpcyjną BSA wykazano, iż pomimo tego, że pokrycie adsorpcyjne w roztworze o zasadowym pH i w punkcie izoelektrycznym było odpowiednio mini- i maksymalne to hydrodynamiczne warunki brzegowe na poruszającej się kropli są w tych roztworach takie same. Taki wynik oponuje wobec zależności wyznaczonej w układzie gaz/ciecz, gdzie pH roztworu BSA, bezpośrednio wpływające na aktywność powierzchniową tego białka w pomiarach napięć powierzchniowych, było głównym czynnikiem zmieniającym mobilność powierzchni międzyfazowej pęcherzyka. Dodatkowo, dzięki opracowaniu nowatorskiej metodologii kontrolowanej generacji i uwalniania kropeł w roztworze wodnym, uzyskano pierwsze w literaturze wyniki nad wpływem tzw. *aging time* na prędkość kropeł w roztworze. Wykazano, iż wzrost czasu adsorpcji BSA na powierzchni kropli wyraźnie wpływa na zmniejszanie średnicy, a w konsekwencji również na redukcję prędkości kropeł.

Dokonanie pełnej charakterystyki dynamiki ruchu kropeł w czystej wodzie oraz roztworze pozwoliło na płynne przejście do kluczowego etapu badań niniejszej dysertacji, czyli określeniu w jakim stopniu „historia” kropeł wpływa na stabilność uformowanych przez nie filmów emulsyjnych w roztworach białek i klasycznych surfaktantów. Wykazano, iż, w porównaniu do układu gaz/ciecz, gdzie stabilność filmów pianowych silnie zależy od pokonanej przez pęcherzyk odległości i jego prędkości, parametry te w układzie ciecz/ciecz mają marginalne znaczenia. Pomiarów czasów życia kropeł wykazały, iż stabilność filmów emulsyjnych wzrasta proporcjonalnie wraz ze wzrostem stężenia oraz czasu adsorpcji, co stoi w opozycji do układu z pęcherzykiem. Dodatkowo wykonane ilościowe pomiary kinetyki wyciekania ciekłych filmów emulsyjnych wykazały, iż w roztworach BSA krytyczne grubości

pękania osiągają, w porównaniu do tych wyznaczonych w metodach statycznych, dość wysokie wartości, które dla białka w punkcie izoelektrycznym i kwaśnym pH wyniosły odpowiednio 430 nm oraz 2 μ m. Fakt ten uzasadniono właściwościami warunków dynamicznych, w których spodziewane są nawet większe fluktuacje grubości niż w warunkach statycznych. Tożsame pomiary wykonane w układzie pianowym ujawniły wiele różnic pomiędzy kinetyką ich wyciekania, które wskazują, iż w przypadku układu gaz/ciecz profile prędkości stanowią znakomite źródło przewidywania stanu warstwy adsorpcyjnej na poruszającym się pęcherzyku, ale dla układu ciecz/ciecz taka korelacja już nie występuje. Niemniej jednak, zaskakujące odstępstwo od tej reguły ujawniono w pomiarach kinetyki wyciekania ciekłych filmów pianowych w natywnym pH oraz w punkcie izoelektrycznym BSA, gdzie zarówno grubość początkowa jak i szybkość drenażu znacznie różniła się od tych wyznaczonych w roztworze SDS, w którym pęcherzyk poruszał się z taką samą prędkością. W celu wyjaśnienia genezy tych różnic postanowiono wykonać dodatkowe badania, które dogłębnie scharakteryzowałyby kinetykę wyciekania ciekłych filmów pianowych w roztworach surfaktantów oraz białek.

Dzięki połączeniu czułych na ruchliwość międzyfazową metod analitycznych tj. pomiarów czasów życia i kinetyki wyciekania ciekłych filmów pianowych z charakterystyką ich morfologii, wyznaczono znaczne różnice w strukturze warstw adsorpcyjnych tworzonych na powierzchni pęcherzyka w roztworach surfaktantów oraz białek. Wykazano, iż krytycznym czynnikiem wpływającym na taki stan struktury adsorpcyjnej jest stosunek szybkości adsorpcji do desorpcji cząsteczek stabilizatora z powierzchni pęcherzyka, który w przypadku białka adsorbującego się na powierzchni pęcherzyka nie jest wartością równowagową, a dokładniej szybkość desorpcji jest znikoma w stosunku do adsorpcji. Znalazło to znakomite potwierdzenie w pomiarach DFI gdzie w roztworach BSA zauważono zwiększenie maksymalnej i minimalnej grubości filmu, jak i powiększanie powierzchni wgłębienia wraz ze zwiększaniem się dystansu pokonywanego przez pęcherzyk. Stwierdzono, iż stanowi to pewnego rodzaju dowód na wzrost pokrycia adsorpcyjnego górnej powierzchni pęcherzyka na odległości dalekiej. Zupełnie odwrotne zależności zaobserwowano z kolei w roztworze SDS, gdzie grubość filmu na odległości dalekiej była niższa od tej na odległości bliskiej. Zatem, pomimo iż pomiary prędkości ujawniły podobną dynamikę ruchu pęcherzyka w roztworze BSA i SDS, to jednak dopiero badania jakościowe i ilościowe filmów pianowych udowodniły całkowicie różną strukturę warstwy adsorpcyjnej utworzonej na powierzchni pęcherzyka w tych roztworach.

W finalnym etapie badań, wykorzystując specyficzne właściwości adsorpcyjne BSA w różnych warunkach pH, wykazano wysoką korelację kinetyki koalescencji pojedynczej kropli w warunkach dynamicznych ze stabilnością rzeczywistych układów emulsyjnych. Taki

wynik wskazuje, iż opracowana metodologia pomiaru pojedynczej kropli bardzo dobrze imituje warunki dynamiczne obecne podczas syntezy emulsji i dzięki temu może być przydatna do oceny właściwości rzeczywistych układów zdyspergowanych. Równocześnie stanowi to potwierdzenie, iż właściwości pojedynczego filmu ciekłego mają kluczowe znaczenie w stabilności układu emulsyjnego jako całości, a wyniki uzyskane przy rozpatrywaniu tylko pojedynczej kropli są również „aktualne” w układzie, gdzie tych kropeł jest więcej. Opracowana metodologia może służyć nie tylko jako kryterium oceny właściwości stabilizujących danego emulgatora, ale również do identyfikowania optymalnych warunków fizykochemicznych przygotowywania emulsji w przypadku bardziej złożonych i nowatorskich formułacji chemicznych.

12. Referencje

- (1) Krzysztof Pigoń, Z. R. *Chemia Fizyczna*, Wydanie IV.; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2007.
- (2) Nakabayashi, T.; Takakusagi, Y.; Iwabata, K.; Sakaguchi, K. Foam Fractionation of Protein: Correlation of Protein Adsorption onto Bubbles with a PH-Induced Conformational Transition. *Anal. Biochem.* **2011**, *419* (2), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2011.08.019>.
- (3) Bhattacharjee, S.; Kumar, R.; Gandhi, K. S. Prediction of Separation Factor in Foam Separation of Proteins. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52* (24), 4625–4636. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00304-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00304-7).
- (4) Maruyama, H.; Seki, H.; Suzuki, A.; Inoue, N. Batch Foam Separation of a Soluble Protein. *Water Res.* **2007**, *41* (3), 710–718. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.017>.
- (5) Liu, D.; Lei, S.; Hu, Y.; Li, Z.; Xi, H.; Lin, X. Environmentally Friendly Tea Saponin Foam Detergents Costabilized by GO-OH/SiO₂ Nanoparticles for Removing Radioactive Surface Contaminants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2024**, *680* (October 2023), 132667. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132667>.
- (6) Chyi, A.; We, E.; Zamyadi, A.; Stickland, A. D.; Clarke, B. O.; Freguia, S. A Review of Foam Fractionation for the Removal of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Aqueous Matrices. **2024**, *465* (December 2023).
- (7) Lou, M.; Jia, H.; Lin, Z.; Zeng, D.; Huo, J. Study on Fire Extinguishing Performance of Different Foam Extinguishing Agents in Diesel Pool Fire. *Results Eng.* **2023**, *17* (January), 100874. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100874>.
- (8) Sheng, F.; Zhang, J.; Yang, S.; Sun, G.; Li, C.; Yang, F.; Yao, B.; Jiang, X.; Zhou, Y. Foaming Characteristics of Crude Oil-CO₂ Mixture by Depressurization: Influence of Crude Oil Viscosity and Wax Precipitation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2023**, *660* (December 2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130887>.
- (9) Nuorivaara, T.; Serna-Guerrero, R. Amphiphilic Cellulose and Surfactant Mixtures as Green Frothers in Mineral Flotation. 1. Characterization of Interfacial and Foam Stabilization Properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *604* (May), 125297. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125297>.
- (10) Pawliszak, P.; Zawala, J.; Ulaganathan, V.; Ferri, J. K.; Beattie, D. A.; Krasowska, M. Interfacial Characterisation for Flotation: 2. Air-Water Interface. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *37*, 115–127. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.07.002>.
- (11) Meng, W.; Sun, H.; Mu, T.; Garcia-Vaquero, M. Chitosan-Based Pickering Emulsion: A Comprehensive Review on Their Stabilizers, Bioavailability, Applications and Regulations. *Carbohydr. Polym.* **2023**, *304* (December 2022), 120491. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120491>.
- (12) Boonlao, N.; Ruktanonchai, U. R.; Anal, A. K. Enhancing Bioaccessibility and Bioavailability of Carotenoids Using Emulsion-Based Delivery Systems. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2022**, *209* (P2), 112211. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112211>.
- (13) Venkataramani, D.; Tsulaia, A.; Amin, S. Fundamentals and Applications of Particle Stabilized Emulsions in Cosmetic Formulations. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *283*, 102234. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102234>.

- (14) Baptista, S.; Pereira, J. R.; Guerreiro, B. M.; Baptista, F.; Silva, J. C.; Freitas, F. Cosmetic Emulsion Based on the Fucose-Rich Polysaccharide FucoPol: Bioactive Properties and Sensorial Evaluation. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2023**, *225* (March). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113252>.
- (15) Cai, Z.; Wei, Y.; Shi, A.; Zhong, J.; Rao, P.; Wang, Q.; Zhang, H. Correlation between Interfacial Layer Properties and Physical Stability of Food Emulsions: Current Trends, Challenges, Strategies, and Further Perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *313* (February), 102863. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102863>.
- (16) Øye, G.; Simon, S.; Rustad, T.; Paso, K. Trends in Food Emulsion Technology: Pickering, Nano-, and Double Emulsions. *Curr. Opin. Food Sci.* **2023**, *50*, 101003. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101003>.
- (17) Sultan Rana, A.; Nazeer, M.; Abd El-Gawad, H. H.; Inam, M.; Ibrahim, M. M.; El-Bahy, Z. M.; Faizan Nazar, M. Microemulsions as Potential Pesticidal Carriers: A Review. *J. Mol. Liq.* **2023**, *390* (PA), 122969. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122969>.
- (18) Li, K.; Ovsepian, M.; Xie, W.; Varfolomeev, M. A.; Luo, Q.; Yuan, C. Emulsions for Enhanced Oil Recovery: Progress and Prospect. *J. Mol. Liq.* **2024**, *393* (November 2023), 123658. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123658>.
- (19) Fang, L.; Zhou, J.; Yang, Z.; Yuan, Q.; Que, Y. Interaction between Cement and Asphalt Emulsion and Its Influences on Asphalt Emulsion Demulsification, Cement Hydration and Rheology. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *329* (March), 127220. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127220>.
- (20) Israelachvili, J. The Science and Applications of Emulsions - an Overview. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *91* (C), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02743-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02743-9).
- (21) Gupta, A.; Eral, H. B.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. Nanoemulsions: Formation, Properties and Applications. *Soft Matter* **2016**, *12* (11), 2826–2841. <https://doi.org/10.1039/c5sm02958a>.
- (22) Calderó, G.; García-Celma, M. J.; Solans, C. Formation of Polymeric Nano-Emulsions by a Low-Energy Method and Their Use for Nanoparticle Preparation. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353* (2), 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.073>.
- (23) Singh, I. R.; Pulikkal, A. K. Preparation, Stability and Biological Activity of Essential Oil-Based Nano Emulsions: A Comprehensive Review. *OpenNano* **2022**, *8* (August). <https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100066>.
- (24) Konovalova, V.; Kolesnyk, I.; Savchenko, M.; Marynin, A. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Preparation of Chitosan Water-in-Oil Emulsions by Stirred Cell Membrane Emulsification. **2023**, *661* (December 2022).
- (25) Schroën, K.; Deng, B.; Berton-carabin, C.; Marze, S.; Corstens, M.; Hinderink, E. Microfluidics-Based Observations to Monitor Dynamic Processes Occurring in Food Emulsions and Foams. **2023**, 1–8.
- (26) Ho, T. M.; Razzaghi, A.; Ramachandran, A.; Mikkonen, K. S. Emulsion Characterization via Microfluidic Devices: A Review on Interfacial Tension and Stability to Coalescence. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *299* (October 2021). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102541>.
- (27) Yadykova, A. Y.; Ilyin, S. O. Nanocellulose-Stabilized Bitumen Emulsions as a Base for Preparation of Nanocomposite Asphalt Binders. *Carbohydr. Polym.* **2023**, *313* (April).

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120896>.

- (28) Stock, S.; von Klitzing, R. Microgels at Droplet Interfaces of Water-in-Oil Emulsions—Challenges and Progress. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2022**, *58*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101561>.
- (29) McClements, D. J. Advances in Fabrication of Emulsions with Enhanced Functionality Using Structural Design Principles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17* (5), 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.06.002>.
- (30) Miyasaka, K.; Imai, Y.; Tajima, K. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Preparation of Oil-in-Water and Water-in-Oil Emulsions with the Same Composition Using Hydrophilic Nanoparticles by Three-Phase Emulsification. **2023**, *670* (April).
- (31) Silva, E. K.; Rosa, M. T. M.; Meireles, M. A. A. Ultrasound-Assisted Formation of Emulsions Stabilized by Biopolymers. *Curr. Opin. Food Sci.* **2015**, *5*, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.08.007>.
- (32) Taha, A.; Ahmed, E.; Ismaiel, A.; Ashokkumar, M.; Xu, X.; Pan, S.; Hu, H. Ultrasonic Emulsification: An Overview on the Preparation of Different Emulsifiers-Stabilized Emulsions. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *105*, 363–377. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.024>.
- (33) Shchukina, E. M.; Shchukin, D. G. Layer-by-Layer Coated Emulsion Microparticles as Storage and Delivery Tool. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17* (5), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.06.003>.
- (34) Ravera, F.; Dziza, K.; Santini, E.; Cristofolini, L.; Liggieri, L. Emulsification and Emulsion Stability: The Role of the Interfacial Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2021**, 288. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>.
- (35) Llamas, S.; Santini, E.; Liggieri, L.; Salerni, F.; Orsi, D.; Cristofolini, L.; Ravera, F. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at Water-Dodecane Interface in Relation to the Oil in Water Emulsion Properties. *Langmuir* **2018**, *34* (21), 5978–5989. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00358>.
- (36) Abbott, S. Surfactant Science: Principles and Practice. *Surfactant Sci. Princ. Pract.* **2015**, 1–249.
- (37) Becher, P. Encyclopedia of Emulsion Technology. *Pharm. Unserer Zeit* **1983**, *13* (2), 59–60.
- (38) Niu, H.; Wang, W.; Dou, Z.; Chen, X.; Chen, X.; Chen, H.; Fu, X. Multiscale Combined Techniques for Evaluating Emulsion Stability: A Critical Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *311* (October 2022). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102813>.
- (39) Low, L. E.; Siva, S. P.; Ho, Y. K.; Chan, E. S.; Tey, B. T. Recent Advances of Characterization Techniques for the Formation, Physical Properties and Stability of Pickering Emulsion. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, 277. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102117>.
- (40) Håkansson, A. Experimental Methods for Measuring Coalescence during Emulsification - A Critical Review. *J. Food Eng.* **2016**, *178*, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.006>.
- (41) McClements, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2007**, *47* (7), 611–649.

<https://doi.org/10.1080/10408390701289292>.

- (42) Muijlwijk, K.; Colijn, I.; Harsono, H.; Krebs, T.; Berton-Carabin, C.; Schroën, K. Coalescence of Protein-Stabilised Emulsions Studied with Microfluidics. *Food Hydrocoll.* **2017**, *70*, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.031>.
- (43) Zawala, J.; Malysa, K.; Kowalczyk, P. B. On Importance of External Conditions and Properties of the Interacting Phases in Formation and Stability of Symmetrical and Unsymmetrical Liquid Films. *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V. February 1, 2020, p 102085. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102085>.
- (44) Ois Blanchette, F.; Bigioni, T. P. Partial Coalescence of Drops at Liquid Interfaces. <https://doi.org/10.1038/nphys268>.
- (45) Langevin, D. On the Rupture of Thin Films Made from Aqueous Surfactant Solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *275*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102075>.
- (46) Gochev, G.; Platikanov, D.; Miller, R. Chronicles of Foam Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *233*, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.009>.
- (47) Dimitrova, T. D.; Leal-Calderon, F.; Gurkov, T. D.; Campbell, B. Disjoining Pressure vs Thickness Isotherms of Thin Emulsion Films Stabilized by Proteins. *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8069–8077. <https://doi.org/10.1021/la0111147>.
- (48) Langevin, D. Coalescence in Foams and Emulsions: Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, *44*, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.001>.
- (49) Chandran Suja, V.; Rodríguez-Hakim, M.; Tajuelo, J.; Fuller, G. G. Single Bubble and Drop Techniques for Characterizing Foams and Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *286*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102295>.
- (50) Exerowa, D.; Gotchev, G.; Kolarov, T.; Kristov, K.; Leveck, B.; Tadros, T. Comparison of Oil-in-Water Emulsion Films Produced Using ABA or AB_n Copolymers. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *335* (1–3), 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.025>.
- (51) Sanfeld, A.; Steinchen, A. Emulsions Stability, from Dilute to Dense Emulsions - Role of Drops Deformation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *140* (1), 1–65. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.005>.
- (52) Grasso, D.; Subramaniam, K.; Butkus, M.; Strevett, K.; Bergendahl, J. A Review of Non-DLVO Interactions in Environmental Colloidal Systems. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2002**, *1* (1), 17–38. <https://doi.org/10.1023/A:1015146710500>.
- (53) Vrij, A. Free Liquid Films. *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *42*, 23–33.
- (54) Vakarelski, I. U.; Manica, R.; Li, E. Q.; Basheva, E. S.; Chan, D. Y. C.; Thoroddsen, S. T. Coalescence Dynamics of Mobile and Immobile Fluid Interfaces. *Langmuir* **2018**, *34* (5), 2096–2108. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04106>.
- (55) Chandran Suja, V.; Kar, A.; Cates, W.; Remmert, S. M.; Fuller, G. G. Foam Stability in Filtered Lubricants Containing Antifoams. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *567*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.103>.
- (56) Marquez, R.; Forgiarini, A. M.; Langevin, D.; Salager, J. L. Instability of Emulsions Made with Surfactant-Oil-Water Systems at Optimum Formulation with Ultralow Interfacial Tension. *Langmuir* **2018**, *34* (31), 9252–9263. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01376>.

- (57) Narayan, S.; Metaxas, A. E.; Bachnak, R.; Neumiller, T.; Dutcher, C. S. Zooming in on the Role of Surfactants in Droplet Coalescence at the Macroscale and Microscale. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *50*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.010>.
- (58) Cascão Pereira, L. G.; Johansson, C.; Blanch, H. W.; Radke, C. J. A Bike-Wheel Microcell for Measurement of Thin-Film Forces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *186* (1–2), 103–111. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00488-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00488-5).
- (59) Ruckenstein, E.; Sharma, A. Stability, Critical Thickness, and the Time of Rupture of Thinning Foam and Emulsion Films. *Wetting Theory* **2018**, No. 10, 728–745. <https://doi.org/10.1201/9780429401848-48>.
- (60) Derjaguin, B. V.; Titijevskaya, A. S. Static and Kinetic Stability of Free Films and Froths. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *43* (1–4), 74–82. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90015-N](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90015-N).
- (61) Scheludko, A.; Platikanov, D.; Manev, E. Disjoining Pressure in Thin Liquid Films and the Electro-Magnetic Retardation Effect of the Molecule Dispersion Interactions. *Discuss. Faraday Soc.* **1965**, *40*, 253–265. <https://doi.org/10.1039/DF9654000253>.
- (62) Karakashev, S. I.; Manev, E. D.; Tsekov, R.; Nguyen, A. V. Effect of Ionic Surfactants on Drainage and Equilibrium Thickness of Emulsion Films. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318* (2), 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.053>.
- (63) KAROL J. MYSEL, M. N.; JONES. Direct Measurement of the Variation of Double-Layer Repulsion with Distance. *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *42* (11). <https://doi.org/10.1080/03772063.1976.11451052>.
- (64) Mileva, E.; Exerowa, D. Foam Films as Instrumentation in the Study of Amphiphile Self-Assembly. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100–102* (SUPPL.), 547–562. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00070-2).
- (65) Marinova, K. G.; Gurkov, T. D.; Velev, O. D.; Ivanov, I. B.; Campbell, B.; Borwankar, R. P. The Role of Additives for the Behaviour of Thin Emulsion Films Stabilized by Proteins. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *155*, 167. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03847-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03847-2).
- (66) Yampolskaya, G.; Platikanov, D. Proteins at Fluid Interfaces: Adsorption Layers and Thin Liquid Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130* (2006), 159–183. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.018>.
- (67) Neumann, B.; Vincent, B.; Krustev, R.; Müller, H. J. Stability of Various Silicone Oil/Water Emulsion Films as a Function of Surfactant and Salt Concentration. *Langmuir* **2004**, *20* (11), 4336–4344. <https://doi.org/10.1021/la035517d>.
- (68) Binks, B. P.; Cho, W. G.; Fletcher, P. D. I. Disjoining Pressure Isotherms for Oil-Water-Oil Emulsion Films. *Langmuir* **1997**, *13* (26), 7180–7185. <https://doi.org/10.1021/la970827f>.
- (69) Panchev, N.; Khristov, K.; Czarnecki, J.; Exerowa, D.; Bhattacharjee, S.; Masliyah, J. A New Method for Water-in-Oil Emulsion Film Studies. **2008**, *315*, 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.07.013>.
- (70) Khristov, K.; Czarnecki, J. Emulsion Films Stabilized by Natural and Polymeric Surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2010**, *15* (5), 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.05.012>.
- (71) Khristov, K.; Taylor, S. D.; Czarnecki, J.; Masliyah, J. *Thin Liquid Film Technique-*

Application to Water-Oil-Water Bitumen Emulsion Films; 2000; Vol. 174.

- (72) Czarnecki, J.; Khristov, K.; Masliyah, J.; Panchev, N.; Taylor, S. D.; Tchoukov, P. Application of Scheludko–Exerowa Thin Liquid Film Technique to Studies of Petroleum W/O Emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *519*, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.040>.
- (73) Gotchev, G.; Kolarov, T.; Khristov, K.; Exerowa, D. Electrostatic and Steric Interactions in Oil-in-Water Emulsion Films from Pluronic Surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *168* (1–2), 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.001>.
- (74) He, Z.; Wang, J.; Fike, B. J.; Li, X.; Li, C.; Mendis, B. L.; Li, P. A Portable Droplet Generation System for Ultra-Wide Dynamic Range Digital PCR Based on a Vibrating Sharp-Tip Capillary. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, *191* (April), 113458. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113458>.
- (75) Suea-Ngam, A.; Howes, P. D.; Srisa-Art, M.; Demello, A. J. Droplet Microfluidics: From Proof-of-Concept to Real-World Utility? *Chem. Commun.* **2019**, *55* (67), 9895–9903. <https://doi.org/10.1039/c9cc04750f>.
- (76) Gao, W.; Chen, Y. Microencapsulation of Solid Cores to Prepare Double Emulsion Droplets by Microfluidics. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2019**, *135*, 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.136>.
- (77) Mao, Z.; Yoshida, K.; Kim, J. wan. Developing O/O (Oil-in-Oil) Droplet Generators on a Chip by Using ECF (Electro-Conjugate Fluid) Micropumps. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *296* (June), 126669. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126669>.
- (78) Brenker, J. C.; Collins, D. J.; Van Phan, H.; Alan, T.; Neild, A. On-Chip Droplet Production Regimes Using Surface Acoustic Waves. *Lab Chip* **2016**, *16* (9), 1675–1683. <https://doi.org/10.1039/c5lc01341k>.
- (79) Ding, Y.; Howes, P. D.; Demello, A. J. Recent Advances in Droplet Microfluidics. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (1), 132–149. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05047>.
- (80) Kalantarifard, A.; Alizadeh-Haghighi, E.; Saateh, A.; Elbuken, C. Theoretical and Experimental Limits of Monodisperse Droplet Generation. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *229*, 116093. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116093>.
- (81) Wang, T.; Andersen, S. I.; Shapiro, A. Coalescence of Oil Droplets in Microchannels under Brine Flow. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *598* (January), 124864. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124864>.
- (82) Wacker, J.; Parashar, V. K.; Gijs, M. A. M. Influence of Oil Type and Viscosity on Droplet Size in a Flow Focusing Microfluidic Device. *Procedia Chem.* **2009**, *1* (1), 1083–1086. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.270>.
- (83) Liu, Z.; Liu, X.; Jiang, S.; Zhu, C.; Ma, Y.; Fu, T. Effects on Droplet Generation in Step-Emulsification Microfluidic Devices. *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *246*, 116959. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116959>.
- (84) Tiwari, S. K.; Bhat, S.; Mahato, K. K. Design and Fabrication of Low-Cost Microfluidic Channel for Biomedical Application. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65995-x>.
- (85) Wegener, M.; Grünig, J.; Stüber, J.; Paschedag, A. R.; Kraume, M. Transient Rise Velocity and Mass Transfer of a Single Drop with Interfacial Instabilities - Experimental Investigations. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (11), 2967–2978.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.003>.

- (86) Zacccone, A.; Gäbler, A.; Maaß, S.; Marchisio, D.; Kraume, M. Drop Breakage in Liquid-Liquid Stirred Dispersions: Modelling of Single Drop Breakage. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (22), 6297–6307. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.07.026>.
- (87) Bäumlner, K.; Wegener, M.; Paschedag, A. R.; Bänsch, E. Drop Rise Velocities and Fluid Dynamic Behavior in Standard Test Systems for Liquid/Liquid Extraction-Experimental and Numerical Investigations. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (3), 426–439. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.009>.
- (88) Kamp, J.; Kraume, M. From Single Drop Coalescence to Droplet Swarms – Scale-up Considering the Influence of Collision Velocity and Drop Size on Coalescence Probability. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *156*, 162–177. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.08.028>.
- (89) Maaß, S.; Rehm, T.; Kraume, M. Prediction of Drop Sizes for Liquid-Liquid Systems in Stirred Slim Reactors-Part II: Multi Stage Impellers. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (2), 827–838. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.01.084>.
- (90) Wegener, M.; Fevre, M.; Paschedag, A. R.; Kraume, M. Impact of Marangoni Instabilities on the Fluid Dynamic Behaviour of Organic Droplets. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2009**, *52* (11–12), 2543–2551. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.11.022>.
- (91) Paul, N.; Schulz, J. M.; Kraume, M. Fluid Dynamics of Droplets as a Useful Tool to Determine Coverage and Adsorption Kinetics of Surfactants. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (11), 1979–1984. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500137>.
- (92) Wegener, M.; Paschedag, A. R.; Kraume, M. Mass Transfer Enhancement through Marangoni Instabilities during Single Drop Formation. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2009**, *52* (11–12), 2673–2677. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.005>.
- (93) Wegener, M.; Paul, N.; Kraume, M. Fluid Dynamics and Mass Transfer at Single Droplets in Liquid/Liquid Systems. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2014**, *71*, 475–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.024>.
- (94) Engberg, R. F.; Wegener, M.; Kenig, E. Y. A Numerical Investigation of the Impact of Marangoni Convection on Oscillating Rising Droplets in Liquid/Liquid Systems. *Int. Solvent Extr. Conf.* **2014**, *117* (September), 114–124.
- (95) Kamp, J.; Kraume, M. Influence of Drop Size and Superimposed Mass Transfer on Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions - Test Cell Design for Single Drop Investigations. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92* (4), 635–643. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.023>.
- (96) Wegener, M.; Paschedag, A. R. The Effect of Soluble Anionic Surfactants on Rise Velocity and Mass Transfer at Single Droplets in Systems with Marangoni Instabilities. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2012**, *55* (5–6), 1561–1573. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.11.011>.
- (97) Villwock, J. Systematische Analyse Des Koaleszenzverhaltens von Zweiphasigen Flüssigsystemen Bei Ionenzugabe Der Technischen Universität Berlin Doktor Der Ingenieurwissenschaften Genehmigte Dissertation. **2019**, No. July.
- (98) Paul, N.; Kraume, M. Influence of Non-Ionic Surfactants on Liquid-Liquid Mass Transfer of Single Droplets Czynnich Na Masowe Przenoszenie.

- (99) Solsvik, J.; Maaß, S.; Jakobsen, H. A. Definition of the Single Drop Breakup Event. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (10), 2872–2882. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00591>.
- (100) Li, H.; Meng, L.; Shen, T.; Zhang, J.; Bao, M.; Sun, P. The Formation Process and Responsive Impacts of Single Oil Droplet in Submerged Process. *Mar. Pollut. Bull.* **2017**, *124* (1), 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.083>.
- (101) Jang, G. M.; Kim, N. Il. Characteristics of a Free-Falling Single-Droplet of Water-in-Oil Emulsion Broken up by a Pulse Laser. *Fuel* **2020**, *264* (December 2019), 116863. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116863>.
- (102) Harris, D. M.; Liu, T.; Bush, J. W. M. A Low-Cost, Precise Piezoelectric Droplet-on-Demand Generator. *Exp. Fluids* **2015**, *56* (4), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00348-015-1950-6>.
- (103) Breisig, H.; Hoppe, J.; Melin, T.; Wessling, M. On the Droplet Formation in Hollow-Fiber Emulsification. *J. Memb. Sci.* **2014**, *467*, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.022>.
- (104) Favakeh, A.; Bijarchi, M. A.; Shafii, M. B. Ferrofluid Droplet Formation from a Nozzle Using Alternating Magnetic Field with Different Magnetic Coil Positions. *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *498* (November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166134>.
- (105) Kojima, T.; Kitahata, H.; Asakura, K.; Banno, T. Photoinduced Collective Motion of Oil Droplets and Concurrent Pattern Formation in Surfactant Solution. *Cell Reports Phys. Sci.* **2023**, *4* (1), 101222. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101222>.
- (106) Sumino, Y.; Kitahata, H.; Seto, H.; Nakata, S.; Yoshikawa, K. Spontaneous Deformation of an Oil Droplet Induced by the Cooperative Transport of Cationic and Anionic Surfactants through the Interface. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (48), 15709–15714. <https://doi.org/10.1021/jp9037733>.
- (107) Wegener, M.; Kraume, M.; Paschedag, A. R. Terminal and Transient Drop Rise Velocity of Single Toluene Droplets in Water. *AIChE J.* **2010**, *56* (1), 2–10. <https://doi.org/10.1002/aic.11969>.
- (108) Paschedag, A. R.; Piarah, W. H.; Kraume, M. Sensitivity Study for the Mass Transfer at a Single Droplet. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2005**, *48* (16), 3402–3410. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.042>.
- (109) Wegener, M.; Eppinger, T.; Bäumlner, K.; Kraume, M.; Paschedag, A. R.; Bänsch, E. Transient Rise Velocity and Mass Transfer of a Single Drop with Interfacial Instabilities-Numerical Investigations. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64* (23), 4835–4845. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.07.023>.
- (110) Lin, G.; Frostad, J. M.; Fuller, G. G. Influence of Interfacial Elasticity on Liquid Entrainment in Thin Foam Films. *Phys. Rev. Fluids* **2018**, *3* (11), 114001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.114001>.
- (111) Bochner De Araujo, S.; Merola, M.; Vlassopoulos, D.; Fuller, G. G. Droplet Coalescence and Spontaneous Emulsification in the Presence of Asphaltene Adsorption. *Langmuir* **2017**, *33* (40), 10501–10510. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02638>.
- (112) Villwock, J.; Kamp, J.; Kraume, M. Systematic Analysis of Coalescence in Liquid/Liquid Dispersions. *Conf. Proc. 20th Int. Conf. Process Eng. Chem. Plant Des.* **2014**, No. October, 119–126. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4197.0088/1>.

- (113) Villwock, J.; Gebauer, F.; Kamp, J.; Bart, H. J.; Kraume, M. Systematic Analysis of Single Droplet Coalescence. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37* (7), 1103–1111. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400180>.
- (114) Gäbler, A.; Wegener, M.; Paschedag, A. R.; Kraume, M. The Effect of PH on Experimental and Simulation Results of Transient Drop Size Distributions in Stirred Liquid-Liquid Dispersions. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61* (9), 3018–3024. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.072>.
- (115) Kamp, J.; Kraume, M. Coalescence Efficiency Model Including Electrostatic Interactions in Liquid/Liquid Dispersions. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *126*, 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.045>.
- (116) Gebauer, F.; Villwock, J.; Kraume, M.; Bart, H. J. Detailed Analysis of Single Drop Coalescence—Influence of Ions on Film Drainage and Coalescence Time. *Chem. Eng. Res. Des.* **2016**, *115*, 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.09.037>.
- (117) Kamp, J.; Hänsch, R.; Kendzierski, G.; Kraume, M.; Hellwich, O. Automated Image Analysis for Trajectory Determination of Single Drop Collisions. *Comput. Chem. Eng.* **2016**, *89*, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.03.033>.
- (118) Ivanov, I. B.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A. Flocculation and Coalescence of Micron-Size Emulsion Droplets. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *152* (1–2), 161–182. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00620-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00620-7).
- (119) Leal, L. G. Flow Induced Coalescence of Drops in a Viscous Fluid. *Phys. Fluids* **2004**, *16* (6), 1833–1851. <https://doi.org/10.1063/1.1701892>.
- (120) Yang, H.; Park, C. C.; Hu, Y. T.; Leal, L. G. The Coalescence of Two Equal-Sized Drops in a Two-Dimensional Linear Flow. *Phys. Fluids* **2001**, *13* (5), 1087–1106. <https://doi.org/10.1063/1.1358873>.
- (121) Davis, R. H.; Schonberg, J. A.; Rallison, J. M. The Lubrication Force between Two Viscous Drops. *Phys. Fluids A* **1989**, *1* (1), 77–81. <https://doi.org/10.1063/1.857525>.
- (122) Ramachandran, A.; Leal, L. G. Effect of Interfacial Slip on the Thin Film Drainage Time for Two Equal-Sized, Surfactant-Free Drops Undergoing a Head-on Collision: A Scaling Analysis. *Phys. Rev. Fluids* **2016**, *1* (6), 1–17. <https://doi.org/10.1103/physrevfluids.1.064204>.
- (123) Jaeger, P. T.; Janssen, J. J. M.; Groeneweg, F.; Agterof, W. G. M. Coalescence in Emulsions Containing Inviscid Drops with High Interfacial Mobility. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *85* (2–3), 255–264. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02848-6](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02848-6).
- (124) Jimoh, A. A.; Lin, J. Biosurfactant: A New Frontier for Greener Technology and Environmental Sustainability. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *184* (August), 109607. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109607>.
- (125) Gaur, V. K.; Sharma, P.; Sirohi, R.; Varjani, S.; Taherzadeh, M. J.; Chang, J. S.; Yong Ng, H.; Wong, J. W. C.; Kim, S. H. Production of Biosurfactants from Agro-Industrial Waste and Waste Cooking Oil in a Circular Bioeconomy: An Overview. *Bioresour. Technol.* **2022**, *343* (September 2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126059>.
- (126) Sarubbo, L. A.; Silva, M. da G. C.; Durval, I. J. B.; Bezerra, K. G. O.; Ribeiro, B. G.; Silva, I. A.; Twigg, M. S.; Banat, I. M. Biosurfactants: Production, Properties, Applications, Trends, and General Perspectives. *Biochem. Eng. J.* **2022**, *181* (February). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108377>.

- (127) Vieira, I. M. M.; Santos, B. L. P.; Ruzene, D. S.; Silva, D. P. An Overview of Current Research and Developments in Biosurfactants. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *100* (xxxx), 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.017>.
- (128) Jahan, R.; Bodratti, A. M.; Tsianou, M.; Alexandridis, P. Biosurfactants, Natural Alternatives to Synthetic Surfactants: Physicochemical Properties and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *275*, 102061. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102061>.
- (129) Manga, E. B.; Celik, P. A.; Cabuk, A.; Banat, I. M. Biosurfactants: Opportunities for the Development of a Sustainable Future. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2021**, *56* (Figure 1), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101514>.
- (130) Drakontis, C. E.; Amin, S. Biosurfactants: Formulations, Properties, and Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *48*, 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.013>.
- (131) Jeyachandran, Y. L.; Mielczarski, E.; Rai, B.; Mielczarski, J. A. Quantitative and Qualitative Evaluation of Adsorption/Desorption of Bovine Serum Albumin on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (19), 11614–11620. <https://doi.org/10.1021/la901453a>.
- (132) McClellan, S. J.; Franses, E. I. Effect of Concentration and Denaturation on Adsorption and Surface Tension of Bovine Serum Albumin. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2003**, *28* (1), 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(02\)00131-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(02)00131-5).
- (133) Cascão Pereira, L. G.; Théodoly, O.; Blanch, H. W.; Radke, C. J. Dilatational Rheology of BSA Conformers at the Air/Water Interface. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 2349–2356. <https://doi.org/10.1021/la020720e>.
- (134) Cao, C.; Lei, J.; Huang, T.; Du, F. P. Impact of Ionic Liquid-Type Imidazolium Surfactant Addition on Dynamic Properties of BSA Adsorption Layers at Different PH. *Soft Matter* **2014**, *10* (44), 8896–8904. <https://doi.org/10.1039/c4sm01666a>.
- (135) Burgess, D. J.; Sahin, N. O. Interfacial Rheological and Tension Properties of Protein Films. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *189* (1), 74–82. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4803>.
- (136) Li, R.; Wu, Z.; Wangb, Y.; Ding, L.; Wang, Y. Role of PH-Induced Structural Change in Protein Aggregation in Foam Fractionation of Bovine Serum Albumin. *Biotechnol. Reports* **2016**, *9*, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.01.002>.
- (137) Salis, A.; Boström, M.; Medda, L.; Cugia, F.; Barse, B.; Parsons, D. F.; Ninham, B. W.; Monduzzi, M. Measurements and Theoretical Interpretation of Points of Zero Charge/Potential of BSA Protein. *Langmuir* **2011**, *27* (18), 11597–11604. <https://doi.org/10.1021/la2024605>.
- (138) Campana, M.; Hosking, S. L.; Petkov, J. T.; Tucker, I. M.; Webster, J. R. P. P.; Zorbakhsh, A.; Lu, J. R.; Zorbakhsh, A.; Lu, J. R. Adsorption of Bovine Serum Albumin (BSA) at the Oil/Water Interface: A Neutron Reflection Study. *Langmuir* **2015**, *31* (20), 5614–5622. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00646>.
- (139) Theodoratou, A.; Lee, L. T.; Oberdisse, J.; Aubert-Pouëssel, A. Equilibrium Protein Adsorption on Nanometric Vegetable Oil Hybrid Film/Water Interface Using Neutron Reflectometry. *Langmuir* **2019**, *35* (20), 6620–6629. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00186>.
- (140) Lech, F. J.; Wierenga, P. A.; Gruppen, H.; Meinders, M. B. J. Stability Properties of

- Surfactant-Free Thin Films at Different Ionic Strengths: Measurements and Modeling. *Langmuir* **2015**, *31* (9), 2777–2782. <https://doi.org/10.1021/la504933e>.
- (141) Sengupta, T.; Damodaran, S. Role of Dispersion Interactions in the Adsorption of Proteins at Oil-Water and Air-Water Interfaces. *Langmuir* **1998**, *14* (22), 6457–6469. <https://doi.org/10.1021/la980275g>.
- (142) Rampon, V.; Lethuaut, L.; Mouhous-Riou, N.; Genot, C. Interface Characterization and Aging of Bovine Serum Albumin Stabilized Oil-in-Water Emulsions as Revealed by Front-Surface Fluorescence. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49* (8), 4046–4051. <https://doi.org/10.1021/jf001170y>.
- (143) Dimitrova, T. D.; Leal-Calderon, F.; Gurkov, T. D.; Campbell, B. Surface Forces in Model Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Proteins. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108–109*, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.003>.
- (144) Day, L.; Zhai, J.; Xu, M.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Wooster, T. J. Conformational Changes of Globular Proteins Adsorbed at Oil-in-Water Emulsion Interfaces Examined by Synchrotron Radiation Circular Dichroism. *Food Hydrocoll.* **2014**, *34*, 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.12.015>.
- (145) Gawel, D.; Zawala, J. Automatic Single Droplet Generator with Control over Droplet Size and Detachment Frequency. *Colloids and Interfaces* **2019**, *3* (3), 57. <https://doi.org/10.3390/colloids3030057>.
- (146) Gawel, D.; Zawala, J. Stability of Liquid Films Formed by a Single Bubble and Droplet at Liquid/Gas and Liquid/Liquid Interfaces in Bovine Serum Albumin Solutions. *ACS Omega* **2021**, *6* (28), 18289–18299. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C02188>.
- (147) Delacotte, J.; Montel, L.; Restagno, F.; Scheid, B.; Dollet, B.; Stone, H. A.; Langevin, D.; Rio, E. Plate Coating: Influence of Concentrated Surfactants on the Film Thickness. *Langmuir* **2012**, *28* (8), 3821–3830. <https://doi.org/10.1021/la204386b>.
- (148) Zawala, J.; Niecikowska, A. "Bubble-on-Demand" generator with Precise Adsorption Time Control. *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88* (9). <https://doi.org/10.1063/1.5001846>.
- (149) Borkowski, M.; Kosior, D.; Zawala, J. Effect of Initial Adsorption Coverage and Dynamic Adsorption Layer Formation at Bubble Surface in Stability of Single Foam Films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *589*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124446>.
- (150) Kosior, D.; Zawala, J. Initial Degree of Detaching Bubble Adsorption Coverage and the Kinetics of Dynamic Adsorption Layer Formation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (4), 2403–2412. <https://doi.org/10.1039/c7cp06099h>.
- (151) Frostad, J. M.; Tamaro, D.; Santollani, L.; Bochner de Araujo, S.; Fuller, G. G. Dynamic Fluid-Film Interferometry as a Predictor of Bulk Foam Properties. *Soft Matter* **2016**, *12* (46), 9266–9279. <https://doi.org/10.1039/C6SM01361A>.
- (152) Saad Bhamla, M.; Chai, C.; Álvarez-Valenzuela, M. A.; Tajuelo, J.; Fuller, G. G. Interfacial Mechanisms for Stability of Surfactant-Laden Films. *PLoS One* **2017**, *12* (5), 1–14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0175753>.
- (153) Chandran Suja, V.; Sentmanat, J.; Hofmann, G.; Fuller, G. G.; Scales, C.; Fuller, G. G. Hyperspectral Imaging for Dynamic Thin Film Interferometry. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68433-0>.
- (154) Manica, R.; Klaseboer, E.; Chan, D. Y. C. The Impact and Bounce of Air Bubbles at a

- Flat Fluid Interface. *Soft Matter* **2016**, *12* (13), 3271–3282. <https://doi.org/10.1039/c5sm03151f>.
- (155) Manica, R.; Klaseboer, E.; Chan, D. Y. C. The Hydrodynamics of Bubble Rise and Impact with Solid Surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *235*, 214–232. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.010>.
- (156) Pawliszak, P.; Ulaganathan, V.; Bradshaw-Hajek, B. H.; Manica, R.; Beattie, D. A.; Krasowska, M. Mobile or Immobile? Rise Velocity of Air Bubbles in High-Purity Water. *J. Phys. Chem. C* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03526>.
- (157) Stokes, G. G. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Math. Phys. Pap.* **2010**, *3*, 1–10. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511702266.002>.
- (158) Krzan, M.; Zawala, J.; Malysa, K. Development of Steady State Adsorption Distribution over Interface of a Bubble Rising in Solutions of N-Alkanols (C5, C8) and n-Alkyltrimethylammonium Bromides (C8, C12, C16). *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *298* (1–2), 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.056>.
- (159) Malysa, K.; Zawala, J.; Krzan, M.; Krasowska, M. Bubbles Rising in Solutions; Local and Terminal Velocities, Shape Variations and Collisions with Free Surface. In *Bubble and Drop Interfaces*; CRC Press, 2011; pp 243–292. <https://doi.org/10.1163/ej.9789004174955.i-558.91>.
- (160) Zawala, J.; Miguet, J.; Rastogi, P.; Atasi, O.; Borkowski, M.; Scheid, B.; Fuller, G. G. Coalescence of Surface Bubbles: The Crucial Role of Motion-Induced Dynamic Adsorption Layer. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, *317* (April). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102916>.
- (161) Jachimska, B.; Warszynski, P.; Malysa, K. Influence of Adsorption Kinetics and Bubble Motion on Stability of the Foam Films Formed at N-Octanol, n-Hexanol and n-Butanol Solution Surface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *192* (1–3), 177–193. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00723-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00723-3).
- (162) Warszyński, P.; Jachimska, B.; Małysa, K. Experimental Evidence of the Existence of Non-Equilibrium Coverages over the Surface of the Floating Bubble. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *108* (2–3), 321–325. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03400-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03400-5).
- (163) Jachimska, B.; Warszyński, P.; Małysa, K. Effects of Motion in N-Hexanol Solution on the Lifetime of Bubbles at the Solution Surface. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2000**, *116*, 120–128. https://doi.org/10.1007/3-540-44941-8_19.
- (164) Bhamla, M. S.; Giacomini, C. E.; Balemans, C.; Fuller, G. G. Influence of Interfacial Rheology on Drainage from Curved Surfaces. *Soft Matter* **2014**, *10* (36), 6917–6925. <https://doi.org/10.1039/c3sm52934g>.
- (165) Dimitrova, T. D.; Leal-Calderon, F. Rheological Properties of Highly Concentrated Protein-Stabilized Emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108–109*, 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.002>.
- (166) Zawala, J.; Todorov, R.; Olszewska, A.; Exerowa, D.; Malysa, K. Influence of PH of the BSA Solutions on Velocity of the Rising Bubbles and Stability of the Thin Liquid Films and Foams. *Adsorption* **2010**, *16* (4–5), 423–435. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9232-3>.
- (167) Krzan, M.; Malysa, K. Profiles of Local Velocities of Bubbles in N-Butanol, n-Hexanol and n-Nonanol Solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *207* (1–3),

- 279–291. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00163-2).
- (168) Malysa, K.; Krasowska, M.; Krzan, M. Influence of Surface Active Substances on Bubble Motion and Collision with Various Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *114–115*, 205–225. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.004>.
- (169) Jachimska, B.; Warszyński, P.; Małysa, K. Effect of Motion on Lifetime of Bubbles at N-Butanol Solution Surface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *143* (2–3), 429–440. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00382-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00382-3).
- (170) Miller, R.; Grigoriev, D. O.; Krägel, J.; Makievski, A. V.; Maldonado-Valderrama, J.; Leser, M.; Michel, M.; Fainerman, V. B. Experimental Studies on the Desorption of Adsorbed Proteins from Liquid Interfaces. *Food Hydrocoll.* **2005**, *19* (3), 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.10.012>.
- (171) Ybert, C.; Di Meglio, J. M. Ascending Air Bubbles in Solutions of Surface-Active Molecules: Influence of Desorption Kinetics. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3* (2), 143–148. <https://doi.org/10.1007/s101890070027>.
- (172) Wang, J.; Pang, M.; Lv, F. Effect of Adsorption Dynamics on Hydrodynamic Characteristics of a Bubble Contaminated by Surfactants at Medium Reynolds Numbers. *Microgravity Sci. Technol.* **2022**, *34* (3). <https://doi.org/10.1007/s12217-022-09959-y>.
- (173) Ybert, C.; Di Meglio, J. M. Ascending Air Bubbles in Protein Solutions. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *4* (3), 313–319. <https://doi.org/10.1007/s100510050385>.
- (174) Thi-Yen Le, T.; Hussain, S.; Tsay, R. Y.; Lin, S. Y. On the Adsorption Kinetics of Bovine Serum Albumin at the Air–Water Interface. *J. Mol. Liq.* **2022**, *353*, 118813. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118813>.
- (175) Makievski, A. V.; Loglio, G.; Krägel, J.; Miller, R.; Fainerman, V. B.; Neumann, A. W. Adsorption of Protein Layers at the Water/Air Interface As Studied by Axisymmetric Drop and Bubble Shape Analysis. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (44), 9557–9561. <https://doi.org/10.1021/jp990775y>.
- (176) Németh, Z.; Sedev, R.; Ivanova, R.; Kolarov, T.; Exerowa, D. Thinning of Microscopic Foam Films Formed from a Mixture of Bovine Serum Albumin and Pluronic L62. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *149* (1–3), 179–184. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00313-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00313-6).
- (177) Gräff, K.; Stock, S.; Mirau, L.; Bürger, S.; Braun, L.; Völp, A.; Willenbacher, N.; von Klitzing, R. Untangling Effects of Proteins as Stabilizers for Foam Films. *Front. Soft Matter* **2022**, *2* (November), 1–18. <https://doi.org/10.3389/frsfm.2022.1035377>.
- (178) Pereira, L. G. C.; Johansson, C.; Radke, C. J.; Blanch, H. W. Surface Forces and Drainage Kinetics of Protein-Stabilized Aqueous Films. *Langmuir* **2003**, *19* (18), 7503–7513. <https://doi.org/10.1021/la034346+>.
- (179) Rullier, B.; Axelos, M. A. V.; Langevin, D.; Novales, B. β -Lactoglobulin Aggregates in Foam Films: Correlation between Foam Films and Foaming Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336* (2), 750–755. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.034>.
- (180) Richert, M. E.; García Rey, N.; Braunschweig, B. Charge-Controlled Surface Properties of Native and Fluorophore-Labeled Bovine Serum Albumin at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (45), 10377–10383. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06481>.
- (181) Gerasimova, A. T.; Angarska, J. K.; Tachev, K. D.; Yampolskaya, G. P. Drainage and

- Critical Thickness of Foam Films from Mixed Solutions of Bovine Serum Albumin and N-Dodecyl- β -D-Maltoside. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 438, 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.015>.
- (182) Gerasimova, A. T.; Angarska, J. K.; Tachev, K. D. Evolutions and Equilibrium Parameters of Foam Films from Individual Solutions of Bovine Serum Albumin, n-Dodecyl- β -D-Maltoside and from Their Mixed Solutions. *Acta Sci. Nat.* **2017**, 4 (1), 19–28. <https://doi.org/10.1515/asn-2017-0004>.
- (183) Wierenga, P. A.; Basheva, E. S.; Delahaije, R. J. B. M. Variations in Foam Collapse and Thin Film Stability with Constant Interfacial and Bulk Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2023**, 312 (January), 102845. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102845>.
- (184) Rullier, B.; Axelos, M. A. V.; Langevin, D.; Novales, B. β -Lactoglobulin Aggregates in Foam Films: Effect of the Concentration and Size of the Protein Aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 343 (1), 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.015>.
- (185) Alahverdjiya, V. S.; Khristov, K.; Exerowa, D.; Miller, R. Correlation between Adsorption Isotherms, Thin Liquid Films and Foam Properties of Protein/Surfactant Mixtures: Lysozyme/C10DMPO and Lysozyme/SDS. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 323 (1–3), 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.026>.
- (186) Saint-Jalmes, A.; Peugeot, M. L.; Ferraz, H.; Langevin, D. Differences between Protein and Surfactant Foams: Microscopic Properties, Stability and Coarsening. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 263 (1-3 SPEC. ISS.), 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.002>.
- (187) Gochev, G. G.; Ulaganathan, V.; Retzlaff, I.; Gehin-Delval, C.; Gunes, D. Z.; Leser, M.; Kulozik, U.; Miller, R.; Braunschweig, B. β -Lactoglobulin Adsorption Layers at the Water/Air Surface: 4. Impact on the Stability of Foam Films and Foams. *Minerals* **2020**, 10 (7), 1–19. <https://doi.org/10.3390/min10070636>.
- (188) Rangsansarid, J.; Fukada, K. Factors Affecting the Stability of O/W Emulsion in BSA Solution: Stabilization by Electrically Neutral Protein at High Ionic Strength. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316 (2), 779–786. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.040>.
- (189) Mostowfi, F.; Czarnecki, J.; Masliyah, J.; Bhattacharjee, S. A Microfluidic Electrochemical Detection Technique for Assessing Stability of Thin Films and Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317 (2), 593–603. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.068>.
- (190) Nikolov, A.; Wasan, D. Methods to Monitor Water-in-Oil Film Thinning and Stability: An Application to Bitumen Demulsification. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, 598, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.166>.
- (191) Tchoukov, P.; Czarnecki, J.; Dabros, T. Study of Water-in-Oil Thin Liquid Films: Implications for the Stability of Petroleum Emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 372 (1–3), 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.09.007>.
- (192) Politova, N.; Tcholakova, S.; Denkov, N. D. Factors Affecting the Stability of Water-Oil-Water Emulsion Films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, 522, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.055>.
- (193) Ivanov, I. B.; Slavchov, R. I.; Basheva, E. S.; Sidzhakova, D.; Karakashev, S. I. Hofmeister Effect on Micellization, Thin Films and Emulsion Stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 168 (1–2), 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.002>.

- (194) Engelhardt, K.; Rumpel, A.; Walter, J.; Dombrowski, J.; Kulozik, U.; Braunschweig, B.; Peukert, W. Protein Adsorption at the Electrified Air-Water Interface: Implications on Foam Stability. *Langmuir* **2012**, *28* (20), 7780–7787. <https://doi.org/10.1021/la301368v>.
- (195) Yu, M. A.; Damodaran, S. Kinetics of Protein Foam Destabilization: Evaluation of a Method Using Bovine Serum Albumin. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39* (9), 1555–1562. <https://doi.org/10.1021/jf00009a004>.
- (196) Denkov, N.; Tcholakova, S.; Politova-Brinkova, N. Physicochemical Control of Foam Properties. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *50*, 101376. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.001>.

