

Софийски университет “Св. Климент Охридски”

Факултет по Химия и фармация

Катедра по Инженерна химия и фармацевтично инженерство

---

*Диана Пейчова Чолакова*

*Спонтанни деформации на  
емулсионни капки, претърпяващи  
фазов преход*

## АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация, представена за присъждане на образователна и научна степен  
„Доктор“

Професионално направление:

4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Научен ръководител

чл. кор. проф. дхн Николай Д. Денков

---

София, 2020

Дисертационният труд съдържа 128 страници, 54 фигури, 9 таблици и 21 уравнения.  
Цитирани са 142 литературни източника.

Номерата на разделите, фигурите, таблиците, уравненията и литературните източници в автореферата съвпадат с тези в дисертацията. Списъкът с цитираните литературни източници може да бъде намерен в дисертацията.

## Съдържание на автореферата

<b>Глава I. Увод. Цел на изследването и структура на дисертацията</b>	4
<b>Глава II. Материали и експериментални методи</b>	12
<b>Глава III. Фактори за контрол</b>	16
3.1 Еволюционна последователност	16
3.2 Спонтанни деформации при неалканови капки	17
3.3 Роля на разликата в дължините на веригата на маслото и хидрофобната опашка на ПАВ	17
3.4 Роля на скоростта на охлаждане	18
3.5 Роля на първоначалния размер на капките	18
3.6 Роля на хидрофилната глава на молекулата на ПАВ	19
3.6.1 Нейонни ПАВ с 20 етоксигрупи в хидрофилната глава	19
3.6.2 Роля на броя етоксигрупи за нейонни ПАВ $C_nEO_m$	19
3.7 Класификация на системите алкан – ПАВ	20
3.8 Основни резултати в Глава III	20
<b>Глава IV. Механизъм на деформациите</b>	22
4.1 Вид на информацията, получена от всеки от експерименталните методи	22
4.2 Контролни експерименти	22
4.3 <i>Група Г</i> : системи, при които не се наблюдават деформации при охлаждане	23
4.4 <i>Група Б</i> : системи, при които деформациите започват при $T_d \approx T_m$	25
4.5 <i>Група В</i> : системи, при които деформациите започват при $T_d < T_m$	29
4.6 <i>Група А</i> : системи, при които деформациите започват при $T_d > T_m$	29
4.7 Основни резултати в Глава IV	30
<b>Глава V. Теоретична интерпретация на резултатите</b>	31
5.1 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при тетрагоналните частици	31
5.1.1 Геометричен модел за определяне на 3D формата	31
5.1.2 Модели за определяне на дебелината на ротаторната фаза	31
(а) <i>Модел I</i> – оценка на максималната дебелина	32
(б) <i>Модел II</i> – оценка на минималната дебелина	32
5.1.3 Интерпретация на получените експериментални резултати	33
5.2 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при пръчковидните частици	33
5.2.1 Геометричен модел	33
5.2.2 Интерпретация на получените експериментални резултати	33
5.3 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при система от <i>група А</i>	34
5.4 Дебелина и механична здравина на слоевете от ротаторна фаза	34
5.5 Основни резултати в Глава V	35
<b>Основни приноси в дисертацията</b>	37
<b>Списък на статиите, включени в дисертационния труд</b>	38

# Глава I. Увод

## 1.1 Основни понятия

### 1.1.1 Емулсии

Емулсиите представляват дисперсни системи на две взаимно несмесващи се течности, при които едната течност (*дисперсна фаза*) е разпределена под формата на капки в обема на другата течност (*дисперсна среда*). При смесването на двете течности (*емулгиране*), контактната площ между двете фази и повърхнинната енергия на системата се повишават многократно, което прави емулсиите *термодинамично нестабилни* системи:

$$\Delta U = \gamma \Delta S = \gamma (S_f - S_i) \quad (1)$$

където  $\Delta S = (S_f - S_i)$  е промяната в площта на междуфазовата граница вода-масло;  $S_i$  – контактната площ преди смесване;  $S_f$  – контактна площ след смесване,  $\gamma$  – междуфазовото напрежение на границата вода-масло, а с  $\Delta U$  е означена промяната на вътрешната енергия на системата.

### 1.1.2 Повърхностно-активни вещества

За да се стабилизируют термодинамично нестабилните емулсии във времето (*кинетична стабилност*) се използват повърхностно-активни вещества (ПАВ). Молекулите на ПАВ имат амфифилна природа, т.е. имат както хидрофобна, така и хидрофилна част, поради което се адсорбират на междуфазовата граница вода-масло и намаляват стойността на междуфазовото напрежение.

### 1.1.3 Капилярно налягане

Разликата между наляганията от двете страни на междуфазова граница между две флуидни фази се нарича *капилярното налягане*,  $p_c$ .<sup>2,4</sup> Капилярното налягане възниква вследствие от молекулни сили, действащи на междуфазовата граница.<sup>2,4</sup> За маслена сферична капка, потопена във воден разтвор на ПАВ, капилярното налягане се дефинира като разлика в наляганията вътре в капката и извън нея:

$$p_c = \frac{4\gamma}{d}, \quad (2)$$

където  $\gamma$  е междуфазовото напрежение на граница масло-вода, а  $d$  е диаметърът на капката.<sup>2,4</sup> Тъй като  $p_c \sim d^{-1}$ , колкото по-малка е капката, толкова по-голямо е капилярното ѝ налягане.

## 1.2 Спонтанни деформации на емулсионни капки при охлаждане

Един от основните принципи, определящи процесите в природата, е принципът за минимизиране на енергията – при отсъствие на външни въздействия, системите се стремят към състоянието с минимална енергия. Това е причината за сферичната форма на емулсионните капки в типичните емулсии. При замръзване на такива сферични капки, най-често от тях се получават частици със сферична или близка до сферичната форма.<sup>8</sup>

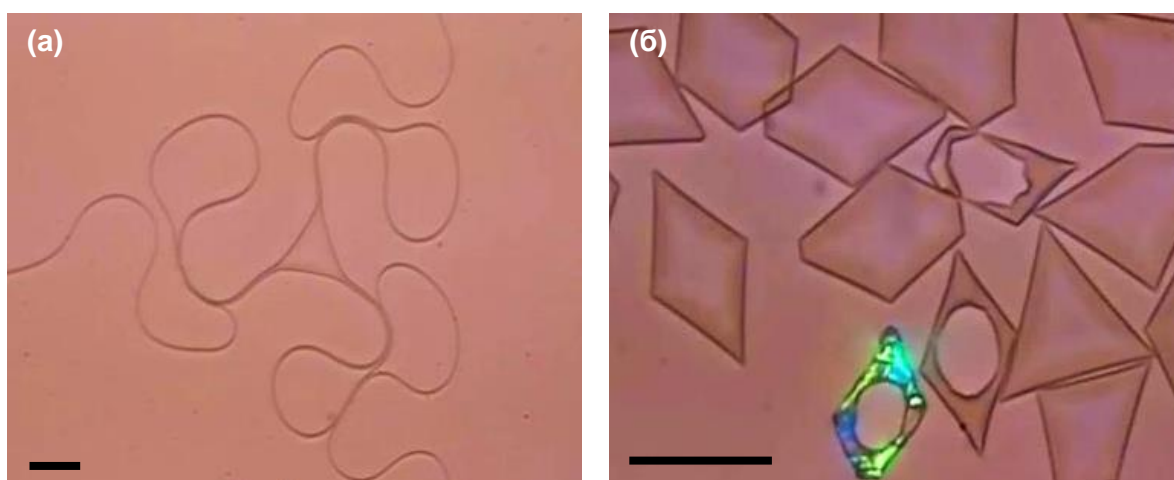
Възможността за получаване на флуидни капки с несферична форма при охлаждане на емулсии бе демонстрирана от нашата група през 2015 г. в изследване, публикувано в списанието *Nature*<sup>10</sup>. В него показахме, че капки от различни линейни наситени алкани с дължина между 14 и 20 въглеродни (C) атома, диспергирани във водни разтвори на различни ПАВ, могат да се трансформират при охлаждане в различни регулярни форми, Фигура 2 от дисертацията.

В първоначалните експерименти установихме, че върху наблюдаваните форми на капките голямо влияние оказват конкретното ПАВ, първоначалният размер на капките, както и скоростта на охлаждане, като тези фактори бяха изследвани единствено качествено – количествени данни не бяха получени. Тези фактори бяха изучени подробно в следващо наше изследване, което е включено като Глава III в настоящата дисертация.

Основавайки се на проведените експерименти, в първоначалното изследване предложихме следния механизъм за обяснение на наблюдавания процес на деформация на капките при охлаждане<sup>10</sup>: Изискването опашката на ПАВ да бъде със сходна дължина на молекулата на алкана означава, че опашките на ПАВ замръзват при температури, сходни с температурата на замръзване на диспергираното масло. Най-вероятно наблюдаваните деформации се индуцират от замръзване на повърхностния адсорбционен слой, образуван на междуфазовата граница въглерод-вода. Направените от нас числени оценки показаха, че адсорбционният монослой не притежава достатъчно голям огъващ момент, за да деформира капките. От друга страна, от литературата е известно<sup>11-14</sup>, че дълговерижните алкани образуват междинни фази, наречени *ротаторни фази*, които се появяват при междинни температури между изотропното течно състояние и напълно подреденото кристално състояние.

Най-простото обяснение на наблюдаваната деформация би било, че замръзналият адсорбционен слой индуцира подреждане на всички алканови молекули в обема на капката в ротаторна фаза. Експерименталните резултати, обаче, отхвърлят тази най-проста хипотеза. Затова заключихме, че структуриран слой от пластична (ротаторна) фаза се

образува само в близост до повърхността на капките. Този слой се състои от подредени мултислоеве от молекулите на алкана, Фигура 4 от дисертацията. Наличието на далечен порядък в трансляционното подреждане на молекулите в ротаторната фаза генерира неизотропни еластични напрежения, които са достатъчно големи, така че да деформират течната капка, надделявайки над ефекта от капилярното налягане. Тъй като подредената фаза е с дебелина по-малка от 1  $\mu\text{m}$ , в поляризирана светлина се наблюдават единствено бледи цветове по периферията на капките, но не и интензивно оцветяване, характерно за замръзналите или изцяло пластифициралите алканови частици.<sup>17</sup> Образованата ротаторна фаза под формата на тънък повърхностен слой стабилизира капки с най-различни сложни несферични форми, Фигура 3.



**Фигура 3.** Примери за флуидни капки, които биха били нестабилни при липса на материал с еластични свойства по повърхността на капките: (а) Триъгълна капка с дълги “пипала”, изпускани от върховете. (б) Ромбоидни капки, при част от които се наблюдава наличието на дупка в центъра (торидална форма). Дължина на марката: 50  $\mu\text{m}$ . Фигурата е адаптирана от литературен източник 10.

Работата в настоящата дисертация надгражда така представеното първоначално изследване в областта на спонтанно деформиращите се капки при охлаждане.<sup>10</sup> Настоящата работа има за цел да задълбочи разбирането на влиянието на отделните фактори върху този процес, като за целта освен качествено поведение на системите изследвахме и количествените характеристики на процеса. Освен това, първоначално предложеният механизъм е изследван в детайли с допълнителни количествени и структурни методи, целящи да докажат появата на ротаторни фази по повърхността на капките преди тяхното замръзване, както и да предоставят количествена информация, позволяваща да се определи дебелината на образуваната пластична фаза по повърхността на различните несферични капки.

### 1.3 Ротаторни фази при алканите

#### 1.3.1 Кристални структури при обемните алкани

Обемните алкани кристализират в няколко различни кристални решетки в зависимост от дължината на веригата им. Четните алкани с дължина на веригата между 14 и 24 С-атома кристализират, образувайки триклинна кристална решетка, тези с дължина на веригата между 26 и 38 С-атома – в моноклинна кристална решетка, а тези с дължина между 40 и 66 С-атома – в орторомбична кристална решетка.<sup>24</sup> Нечетните алкани с дължини между 13 и 41 С-атома се подреждат в орторомбична кристална решетка, а по-късоверижните нечетни алкани кристализират в триклинна решетка.<sup>24</sup>

#### 1.3.2 Видове ротаторни фази

*Ротаторните фази* представляват междинни фази между напълно подредената кристална фаза и изотропната течна фаза.<sup>11-13</sup> Молекулите, образуващи ротаторни фази, имат далечен порядък на подреждане в тримерното пространство спрямо трансляция, но такъв порядък отсъства по отношение на ротационната им степен на свобода.<sup>11-14</sup> Именно поради възможността за въртене на молекулите, тези фази са известни под наименованието „ротаторни фази“.<sup>11-14</sup> В литературата те се срещат и под името „пластични кристали“, както и „добре подредени смектични кристали“.<sup>13,26,27</sup>

Терминът „ротаторна фаза“ се използва основно за алкани, но фази със сходни свойства са детектирани и при други молекули, които имат дълга, наситена въглеводородна верига, например 1-алкени<sup>39</sup>, 1-алкохоли<sup>40</sup>, асиметрични алкани (алкил циклохексани)<sup>41</sup> и др.<sup>42-46</sup>. Освен това, както е изяснено от Small<sup>23</sup>, най-нестабилната полиморфна модификация, образувана при кристализация на триглицеридите, т.нар.  $\alpha$ -фаза, притежава свойства изключително близки до тези на ротаторните фази. Подобни фази са известни и за мастните киселини и фосфолипидите.<sup>23</sup>

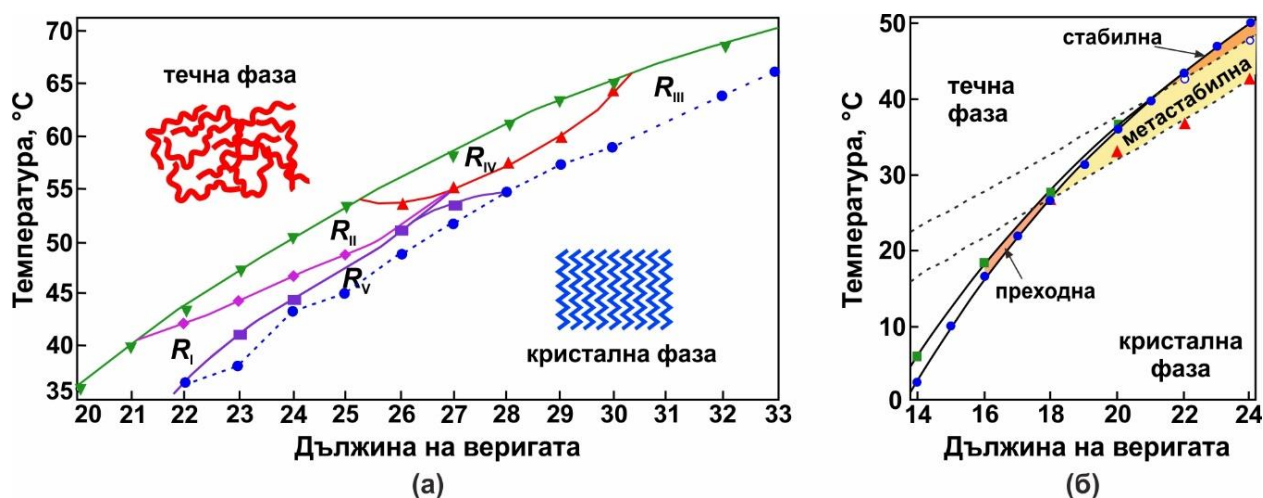
**Таблица 3.** Основни характеристики на ротаторните фази.<sup>13</sup>

Фаза	D	$\Phi_d$	$\theta$	$\Phi_t$	Подреденост на слоевете	Решетка, в която се подреждат молекулите	Брой С атоми
R <sub>I</sub>	голямо	0	0	-	АВАВАВ...	стенно центрирана кубична	$n \leq 25$
R <sub>II</sub>	0	-	0	-	АВСАВС...	ромбоедрична	$22 \leq n \leq 26$
R <sub>III</sub>	малко	$> 0$	$> 0$	$> 0$	ААА...	триклинна	$n \geq 27$
R <sub>IV</sub>	малко	0	$> 0$	0	ААА...	моноклинна	$26 \leq n \leq 30$
R <sub>V</sub>	голямо	0	$> 0$	0	АВАВАВ...	стенно центрирана кубична	$23 \leq n \leq 27$

При кристализацията на обемни алкани се наблюдават **пет различни ротаторни фази**, означавани с  $R_x$ , където индексът „ $x$ “ е римско число между едно и пет.<sup>13,14,47</sup> Ротаторните фази се отличават една от друга както по вида кристална решетка, образувана от молекулите на алкана, така и по ъгъла, под който се наклоняват молекулите спрямо нормалата към слоевете в ламеларната подредба на ротаторната фаза, Таблица 3.

### 1.3.3 Термодинамична стабилност на ротаторните фази

В зависимост от дължината на веригата на алкана, при охлаждане се наблюдава образуването на една или няколко последователни ротаторни фази, Фигура 9.<sup>13,14,30-33,38-52</sup>



**Фигура 9.** Фазови диаграми, показващи ротаторните фази, през които преминават различните алкани при охлаждане.<sup>13,30</sup>

Наблюдаваните ротаторни фази се класифицират като термодинамично стабилни, метастабилни или преходни.<sup>13,30</sup> Стабилни са ротаторните фази, които се наблюдават както при охлаждане, така и при нагряване, като при охлаждане те възникват при температура по-висока от температурата на преход течно-кристал,  $T_{L \rightarrow T}$ . Метастабилни са фазите, които се образуват при температура по-ниска от  $T_{L \rightarrow T}$  и съществуват в тесен температурен интервал, докато преходните ротаторни фази се образуват при температура съществено по-ниска от  $T_{L \rightarrow T}$  и бързо преминават в кристална фаза. При по-късоверижните алкани с четна верига, ротаторните фази имат преходен или метастабилен характер, докато при четните алкани с дължина по-голяма от 22 C-атома, както и при нечетните алкани, ротаторните фази са термодинамично стабилни.<sup>30</sup>



### 1.3.4 Ротаторни фази на повърхности

При по-голяма част от веществата се наблюдава наличието на разтопен слой молекули на междуфазовата граница твърдо-въздух при температури до няколко градуса по-ниски от температурата на топене на обемното вещество  $T_m$ . Разтопеният тънък слой вещество омокря повърхността на твърдата фаза и се намира в равновесие с нея. Това явление, известно в литературата като „топене на повърхността“, се наблюдава при повечето типове вещества – метали, полупроводници, лед, молекулни кристали и други.<sup>53,54</sup>

При алканите и дълговерижните алкохоли е установено обратното явление, при което на повърхността на стопилка от веществото се образува подреден слой от молекули при температури до  $3.1^\circ\text{C}$  по-високи от температурата на топене на обемното масло, Таблица 4 от дисертацията.<sup>57,58</sup>

Изследвания на граница алкан-въздух показват, че подреденият слой е монослой и има хексагонална опаковка с параметри много близки до тези на обемната ротаторна фаза  $R_{II}$ .<sup>58-61</sup> Далечен порядък при подреждането на молекулите в такъв повърхностен слой е наблюдаван на разстояния по-големи от  $1\ \mu\text{m}$ .<sup>60</sup>

Образуването на подреден слой на повърхността на течни фази може да бъде детектирано чрез структурни методи като SAXS или GID, както и чрез измерване на повърхностното напрежение като функция на температурата. При замръзване на повърхността се наблюдава смяна на наклона на зависимостта  $\gamma(T)$ , тъй като ентропията на молекулите в подредения слой става по-малка, отколкото тази на молекулите в обема.

На междуфазова граница алкан-вода, замръзване на повърхностния слой не се наблюдава.<sup>65-68</sup> Такова замръзване може да бъде индуцирано, ако във водата се добави дълговерижно ПАВ, например от класа на катионните алкил бромиди.<sup>66-76</sup> В серия от изследвания е показано, че при повишение на концентрацията на ПАВ, температурата на повърхностно замръзване в адсорбционните слоеве на граница вода-масло нараства.<sup>66</sup> Такова нарастване на температурата на повърхностно замръзване е наблюдавано и при повишаване на дължината на опашката на повърхностно-активното вещество, Фигура 13б от дисертацията.

### 1.3.5 Ротаторни фази в ограничени пространства

Ограничаването на алканите в микрокапсули, микропори или емулсионни капки съществено променя температурата на фазовите преходи, както и стабилността на образуваните ротаторни фази.<sup>77-92</sup>

Например, при обемното охлаждане на хексадекан се наблюдава единствено краткоживуща преходна ротаторна фаза, Фигура 9б<sup>30</sup>, докато при поставянето на хексадекана в порите на стъкло (Vycor glass) се образува термодинамично стабилна ротаторна фаза  $R_1$ , която се детектира както при охлаждане, така и при нагряване.<sup>79</sup> Ротаторна фаза  $R_1$  се образува и при  $C_{14}$ , ограничен в Vycor glass, но в този случай фазата е метастабилна, т.е. наблюдава се единствено при охлаждане. При  $C_{12}$  не е наблюдавано образуването на ротаторни фази.<sup>79</sup>

При ограничаването на алкани в полимерни микрокапсули с обвивка от меламин-формалдехидна смола и течен алкан във вътрешността, също се наблюдава предпочетено образуване на ротаторни фази.<sup>83,84,88,90</sup>

Ротаторна фаза е детектирана и при охлаждането на емулсионни капки от хексадекан, диспергирани в разтвор на нейонното ПАВ Tween 40. Установено е, че в тази система се образува първо подредена фаза в близост до повърхността на капката. При стабилизиране на емулсия с Tween 80 (ПАВ с двойна връзка в хидрофобната опашка) се наблюдава кристализация в целия обем на капката, Фигура 13 от дисертацията.<sup>103</sup>

Образуването на ротаторна фаза съществено повлиява и върху кинетиката на образуване на стабилната за хексадекана триклинна кристална структура. В проби, стабилизиращи с Tween 40 ( $C_{16}\text{SorbEO}_{20}$ ) и Tween 60 ( $C_{18}\text{SorbEO}_{20}$ ), началните етапи на кристализация са много по-бързи, отколкото при проби, стабилизиращи с Tween 20 ( $C_{12}\text{SorbEO}_{20}$ ) и Tween 80 ( $C_{18:1}\text{SorbEO}_{20}$ ). Тази разлика е обяснена с междуфазово хетерогенно зародишообразуване при емулсиите стабилизиращи с Tween 40 и Tween 60.<sup>8,105</sup> Повърхностният подреден адсорбционен слой, образуван в пробите с Tween 40 и Tween 60, служи като “шаблон” за кристализация на съседните акланови молекули молекулите в ротаторна фаза, която от своя страна предшества образуването на кристалната триклинна структура. Тъй като молекулите в ротаторната фаза имат далечен порядък на подреждане по отношение на трансляция, те са много по-близки структурно до кристалната, отколкото до течната фаза. Затова кристализацията протича много по-бързо при образуване на междинна ротаторна фаза, отколкото при отсъствие на такава междинна фаза.<sup>8,103-105</sup>

## **Цел на изследването и структура на дисертацията:**

Настоящата дисертация представлява системно изследване на процеса на спонтанно деформиране на емулсионни капки при охлаждане. Разгледано е влиянието на различни фактори върху изследвания процес, след което са проведени моделни експерименти, които подпомагат изясняването на механизма на този процес.

Конкретните цели на проведеното изследване са:

- (1) Да се охарактеризира ролята на скоростта на охлаждане, първоначалния размер на капките и вида на повърхностно-активните вещества, използвани за стабилизиране на емулсиите, върху изследвания процес.
- (2) Да се изучи в детайли механизмът на възникване на спонтанните деформации на емулсионните капки.
- (3) Да се разработи количествен модел за обработка на експерименталните данни, чрез който да се определи дебелината на образуваната ротаторна фаза в различни експериментални системи.

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава II са представени методите и материалите, използвани при провеждане на експериментите, включени в дисертацията.

В Глава III са представени експерименталните резултати за влиянието на различните фактори, чрез които може да бъде контролиран изследваният процес.

В Глава IV са представени експериментални резултати, изясняващи механизма на поява на спонтанни деформации на емулсионни капки при охлаждане.

В Глава V е представен теоретичен модел, който ни позволи да определим дебелината на ротаторната фаза по повърхността на деформирани капки в реални системи.

Основните резултати от отделните части на изследването са описани в края на всяка глава, а основните приноси в дисертацията са сумирани в края ѝ.

## **Глава II. Материали и експериментални методи**

В настоящата глава са описани експерименталните методи и материалите, използвани при провеждане на експериментите, включени в Глави III и IV от дисертацията.

### **2.1 Материали**

#### **2.1.1 Масла**

Като дисперсна фаза в пригответените емулсии, както и в моделните експерименти, използвахме основно алкан с права, неразклонена верига и 16 въглеродни атома – хексадекан,  $C_{16}$ , с чистота  $\geq 99\%$ , произведен от фирмата Sigma-Aldrich.

За да демонстрираме, че разгледаният процес е общ и може да се наблюдава и с други по дължина алкани, както и с различни класове хидрофобни органични вещества, проведохме допълнителни експерименти с алкани с дължина между 10 и 20 C-атома, Таблица 5 от дисертацията, както и с дълговерижни първични алкохоли, 1-алкени, пентадецилциклохексан и други, Таблица 7 от дисертацията.

#### **2.1.2 Повърхностно-активни вещества**

Всички водни разтвори на ПАВ бяха пригответени с дейонизирана вода, пречистена с модул Elix 3 (Millipore), която има съпротивление  $> 18 M\Omega.cm$ .

За стабилизиране на пригответените емулсии, използвахме различни водоразтворими нейонни повърхностно-активни вещества от два класа: полиоксиетилен алкил етери с обща формула  $C_nEO_m$  и полиоксиетилен сорбитан моноалкилати с обща формула  $C_nSorbEO_m$ , където индексът  $n$  показва броя на въглеродните атоми в правата наситена хидрофобна част на молекулата на ПАВ (*опашка*), а  $m$  – броя на етокси групите ( $-CH_2CH_2O-$ ) в хидрофилната част на молекулата (*глава*). Съкращението “Sorb” показва наличието на сорбитанов пръстен в хидрофилната глава на ПАВ. Броят  $n$  варирахме от 12 до 18, а  $m$  варирахме от 2 до 50.

В част от експериментите използвахме и катионните ПАВ,  $C_{18}TAB$  и  $C_{16}TAB$  (алкил триметил амониев бромид с чистота  $> 99\%$ ), както и три анионни ПАВ от групата на натриевите алкил сулфати с различна дължина на въглеродната верига – между 12 и 18 C-атома. Всички ПАВ бяха използвани директно, както са получени от производителя.

Концентрацията на ПАВ беше 1.5 тегловни % за нейонните ПАВ с изключение на  $C_{16}EO_{10}$  и  $C_{18}EO_{10}$ , при които работната концентрация беше 0.75 тегл. %. Концентрацията на катионния ПАВ  $C_{18}TAB$  беше 0.02 тегловни %, а при останалите йонни ПАВ, работната концентрация бе 1 тегловен %. Всички тези концентрации са значително по-високи от критичната концентрация на мицелообразуване, ККМ, което осигурява достатъчен брой

молекули на ПАВ, които да се адсорбират по време на деформациите на емулсионните капки.

## **2.2 Експериментални методи**

### **2.2.1 Подготовка на емулсиите**

Изследваните емулсии бяха приготвени чрез метода мембранна емулсификация, Фигура 16 от дисертацията.<sup>114-116</sup> При него фазата, която ще се емулгира, се поставя в контейнер, свързан към стъклена порьозна мембрана с точно определен размер на порите. Мембраната е потопена в разтвора на повърхностно-активно вещество, което се използва за стабилизиране на емулсията. Към контейнера се подава определено налягане, в резултат на което, дисперсната фаза преминава през порите и от нея се образуват капки с размер около три пъти по-голям от размера на порите.<sup>116</sup> Използвахме мембрани с различни размери на порите, между 1 и 10  $\mu\text{m}$ , с които се получават капки със среден размер между 3 и 33  $\mu\text{m}$  съответно.

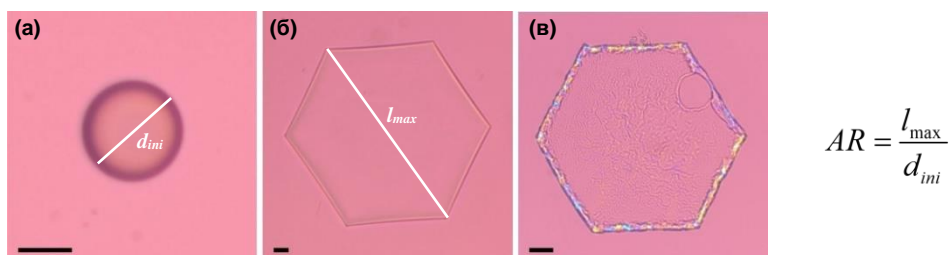
### **2.2.2 Оптични наблюдения при охлаждане**

За да изследваме поведението на емулсиите при охлаждане, проведохме наблюдения с оптичен микроскоп (AxioImager.M2m или AxioPlan, Zeiss, Германия). Основна част от експериментите проведохме с проби, поставени в плоски стъклени капилляри с широчина 1 или 2 mm, височина 100  $\mu\text{m}$  и дължина 50 mm. Капиллярите поставяхме в термостатираща метална клетка, свързана към термостат (Julabo CF30), чрез който контролирахме прецизно температурата на пробата, Фигура 17а,б от дисертацията. За по-точно определяне на температурата – в отвор, съседен на този, в който бе поставена изследваната проба, поставяхме калибрирана термодвойка, измерваща температурата с точност  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ , с помощта на която следяхме температурата по време на експериментите. За сравнение на поведението на пробите при DSC експериментите, проведохме и оптични наблюдения в отворени панички за DSC. Наблюдаваното поведение не се отличаваше от това в капиляра (освен описаните в глава IV разлики за системите от *Група Г*).

Оптичните наблюдения бяха проведени в преминала поляризирана светлина с допълнително поставена  $\lambda$ -пластина, ориентирана на  $45^\circ$  спрямо поляризатора и анализатора на микроскопа. При тази оптическа конфигурация, флуидните обекти, както и дисперсната среда имат типичен пурпурен цвят, докато обектите с двойно лъчепречупване (кристалните алкани в нашите експерименти), имат различни наситени цветове, Фигура 18.<sup>117,118</sup> По време

на наблюденията използвахме далекофокусни обективи с увеличение  $\times 20$ ,  $\times 50$  и  $\times 100$ . При определяне на размера на капките използвахме бяла преминала светлина.

За да оценим количествено степента на деформиране на капките при охлаждане, въведохме величината “деформация”,  $AR$ , дефинирана като съотношение между дължината на най-дългата 2D проекция, наблюдавана в даден момент от експеримента,  $l_{max}$ , към първоначалния размер на недеформираната капка,  $d_{ini}$ , виж Фигура 18.



**Фигура 18.** Снимки, получени от оптичните наблюдения. В началото на експериментите, емулсионните капки имат характерната сферична форма (а). При охлаждане, капките се деформират, образувайки различни флуидни форми (б), които след замръзване се превръщат в твърди частици (в). При описаните условия на наблюдение в поляризирана светлина, флуидните обекти нямат цветове (а,б), докато замръзналите обекти (в), в които отделните кристални домени пречупват различно светлината, имат ярки цветове. За да охарактеризираме количествено деформацията на емулсионните капки, използвахме съотношението между най-дългия размер на деформираната капка и първоначалния размер на капката,  $AR = l_{max} / d_{ini}$ . Дължина на марката: 20  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.3 Определяне на размера на капките

Размерът на капките в приготвените емулсии определяхме чрез модула за анализ на изображения на софтуера Axio Vision (Zeiss, Германия). За всяка от пробите измервахме размера на повече от 10 000 индивидуални капки, след което пресмятахме средния размер обем-повърхност,  $d_{32} = \sum_i N_i d_i^3 / \sum_i N_i d_i^2$ , където  $N_i$  е броят на капките с диаметър  $d_i$ .<sup>4</sup> В изложението под  $d_{ini}$  се разбира именно размерът  $d_{32}$ .

### 2.2.4 Измерване на междуфазовото напрежение

Междуфазовото напрежение на границата хексадекан-воден разтвор на ПАВ,  $\gamma$ , измерихме чрез метода на висящата капка с апарат DSA 100 (Kruss, Германия). При този метод на върха на тънка капиляра се образува милиметрова капка, която е потопена в изследвания разтвор на ПАВ.<sup>121-123</sup> С помощта на видеокамера се заснема формата на капката, която се обработва с уравнението на Лаплас<sup>123</sup>. Експериментите проведохме при различни температурни протоколи, като в изложението са представени данни за междуфазовите измервания при скорост на охлаждане между 0.1°C/min и 0.5°C/min. В

отделен експеримент измерихме точната температура в клетката чрез калибрирана термодвойка използвайки същия температурния протокол.

### ***2.2.5 Термични измервания (DSC)***

Експериментите с диференциална сканираща калориметрия проведохме с апарат Discovery DSC 250 (TA Instruments, САЩ). При тези експерименти, проба от изследваната емулсия, с тегловна част на маслената фаза, варираща между 0.3 и 10 тегловни % и предварително определена маса, се поставя в алуминиева паничка, която се затваря херметически с алуминиево капаче (TZero Pans & Hermetic lids). Пробите се охлаждат и нагряват със скорост  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , като се записват термични данни, както в хода на охлаждането, така и в хода на нагряването. Представените в изложението термограми са скалирани по отношение на масата на маслото, така че енталпията на пиковете да съответства на енталпията на топене на чистото масло. Пунктираните линии в термограмите са единствено, за да подпомогнат читателя в по-лесното разчитане на термограмите.

### ***2.2.6 Рентгеноструктурен анализ при малки ъгли на разсейване (SAXS)***

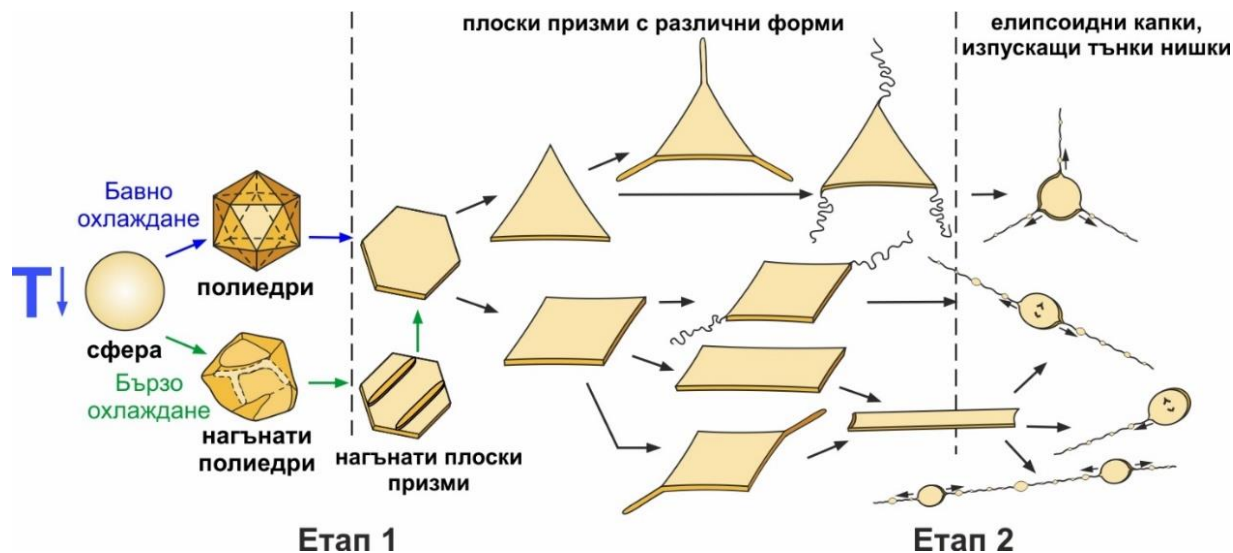
За да получим структурна информация за подредбата на молекулите в изследваните проби, проведохме експерименти с рентгеноструктурен анализ при малки ъгли на разсейване (SAXS) в синхотронните комплекси Elettra, Триест, Италия (SAXS beamline) и Soleil, Париж, Франция (SWING beamline). Използването на синхотронен източник на лъчение е необходимо, тъй като наблюдаваните от нас процеси са динамични и формата на капките се променя в рамките на секунди или минути.

При измервания в синхотрон Elettra използвахме лъчение с енергия 8 keV и дължина на вълната  $\lambda \approx 1.55 \text{ \AA}$ , а при тези в Soleil – 16 keV и  $\lambda \approx 0.78 \text{ \AA}$ . Емулсионните проби поставяхме в цилиндрична боросиликатна капиляра с диаметър 1 или 1.5 mm, дължина 80 mm и дебелина на стената 10  $\mu\text{m}$ , а капилярите поставяхме в термостатираща клетка, подобна на тази, използвана при оптичните наблюдения. Клетката бе монтирана, така че лъчът да преминава през пробата. В синхотрон Elettra проведохме измервания с фиксирана скорост на охлаждане от  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , а при експериментите си в Soleil охлаждахме с  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  до определена температура, след което я задържахме за определен период от време и в последствие охлаждахме или нагрявахме, в зависимост от конкретния експеримент.

## Глава III. Фактори за контрол

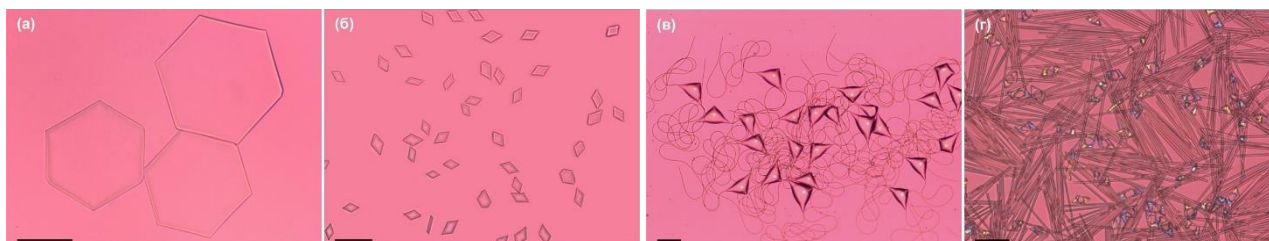
### 3.1 Еволюционна последователност

Общата еволюционна последователност от форми, наблюдавани при охлаждане на емулсионни капки, стабилизирани от подходящи повърхностно-активни вещества е представена на Фигура 21.



**Фигура 21.** Еволюционна схема, илюстрираща основните етапи, през които преминават емулсионните капки в хода на охлаждането.

За дадена система и протокол на провеждане на експеримента, наблюдаваните деформации са добре възпроизводими. В зависимост от скоростта на охлаждане, както и други фактори, дискутирани по-долу, деформираните флуидни частици могат да бъдат замразени във всеки един от описаните етапи от еволюционната последователност, като по този начин те се превръщат в твърди частици, запазвайки несферичната си форма, ако бъдат съхранявани при температури по-ниски от температурата на топене на маслената фаза,  $T < T_m$ . Различни по форма флуидни частици са показани на Фигура 23.



**Фигура 23.** Колекция от флуидни несферични капки, еволюирали до различни форми от еволюционната схема: (а) хексагонални призми,  $C_{16}/C_{16}SorbEO_{20}$ ; (б) тетрагонални призми,  $C_{16}/C_{18}SorbEO_{20}$ ; (в) капки с формата на бактерии,  $C_{15}/C_{16}EO_{20}$  (г) пръчковидни капки и замръзнали тетрагонални частици,  $C_{18}/SorbEO_{20}$ . Дължина на марката: 50  $\mu m$ .



### **3.2 Спонтанни деформации при неалканови капки**

Спонтанни промени във формата на емулсионни капки при охлаждане, бяха наблюдавани и за други хидрофобни органични вещества, за които е известно образуването на междинни подредени фази (ротаторни/пластични) преди замръзването им. Веществата, с които проведохме експерименти са три първични дълговерижни алкохола с дължина на веригата от 10 до 14 въглеродни атома, три триглицерида – трилаурин, тримиристин и трипалмитин, пентадецилциклохексан, както и два 1-алкена със 17 и 20 С-атома в опашката (хептадекен и ейкозен). При тези вещества наблюдавахме същите деформации, както и при алкановите капки, Фигура 24 от дисертацията. Описаните по-долу тенденции за влиянието на различни фактори върху деформацията на частиците са общи както за алканите, така и за останалите хидрофобни фази, чиито капки се деформират при охлаждане.

### **3.3 Роля на разликата в дължините на маслената молекула и на хидрофобната опашка на ПАВ**

В хода на експериментите установихме, че за да възникнат деформации при охлаждане е необходимо алкановата молекула да бъде по-къса, равна или с до 3 въглеродни атома по-дълга от хидрофобната опашка на ПАВ, използван за стабилизиране на емулсията. Например, капки от хексадекен, диспергирани в разтвор на  $C_{12}SorbEO_{20}$ ,  $C_{12}EO_{23}$  или  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  не се променяха при охлаждане и замръзваха директно в кристални частици със сферична или близка до сферичната форма. Трансформации не наблюдавахме и при системите, в които повърхностно-активното вещество, стабилизиращо емулсията, имаше двойна връзка в опашката си, например нейонното повърхностно-активно вещество полиоксиетилен (20) сорбитан моноолеат,  $C_{18:1}SorbEO_{20}$  (Tween80), не индуцираше деформации в хексадеканови капки, въпреки че хидрофобната му опашка е по-дълга от молекулата на алкана. Това се дължи на факта, че чупката в опашката на ПАВ, предизвикана от двойната връзка, възпрепятства правилната подредба на молекулите в адсорбционния слой и съществено понижава температурата на замръзване на слоя.

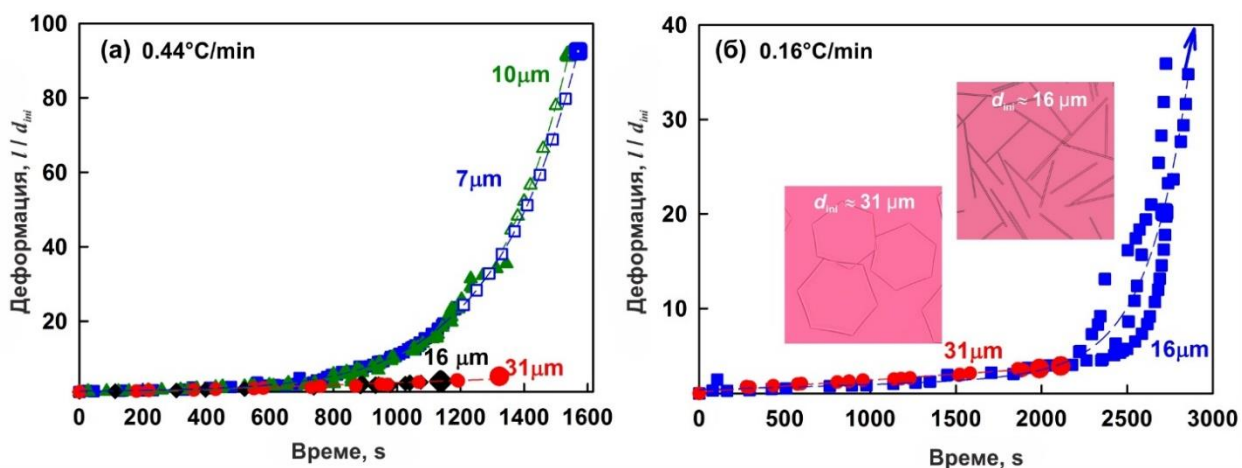
При експериментите със системи, в които капките се деформираха, наблюдавахме, че колкото по-дълга бе опашката на ПАВ спрямо дължината на молекулите на диспергираното масло, толкова по-големи бяха деформациите на капките преди тяхното замръзване.

### 3.4 Роля на скоростта на охлаждане

При експериментите ни с едни и същи капки, но при различни скорости на охлаждане наблюдавахме, че капките достигаха по-крайни форми от еволюционната последователност (и съответно по-големи стойности на деформацията,  $AR$ ) при по-ниска скорост на охлаждане. Тази зависимост е илюстрирана на графиките, представени на Фигура 28 от дисертацията. За дадена система (ПАВ, алкан, размер на капките), скоростта на охлаждане променяше единствено времето за достигане на температурата на замръзване на частиците, докато температурата, при която започваха деформациите оставаше практически същата.

### 3.5 Роля на първоначалния размер на капките

Описаната последователност от форми на капките бе наблюдавана с всички изследвани капки с размери между 1 и 100  $\mu\text{m}$ , при провеждане на експериментите с достатъчно ниска скорост на охлаждане ( $< 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). От експериментите установихме, че по-малките капки се деформират по-лесно. Например, 16 и 31  $\mu\text{m}$  капки от  $\text{C}_{16}$ , диспергирани в разтвор на  $\text{C}_{18}\text{SorbEO}_{20}$ , достигаха до етапа на хексагонални призми при скорост на охлаждане от  $0.44^\circ\text{C}/\text{min}$ , докато по-малките капки се издължаваха и достигаха крайните етапи от еволюционната схема, Фигура 29а. За да преминат в следващия етап от еволюцията, бе необходимо да охладим 16  $\mu\text{m}$  капки със скорост  $0.16^\circ\text{C}/\text{min}$ , докато за 31  $\mu\text{m}$  капки бяха необходими скорости на охлаждане с още един порядък по-ниски.



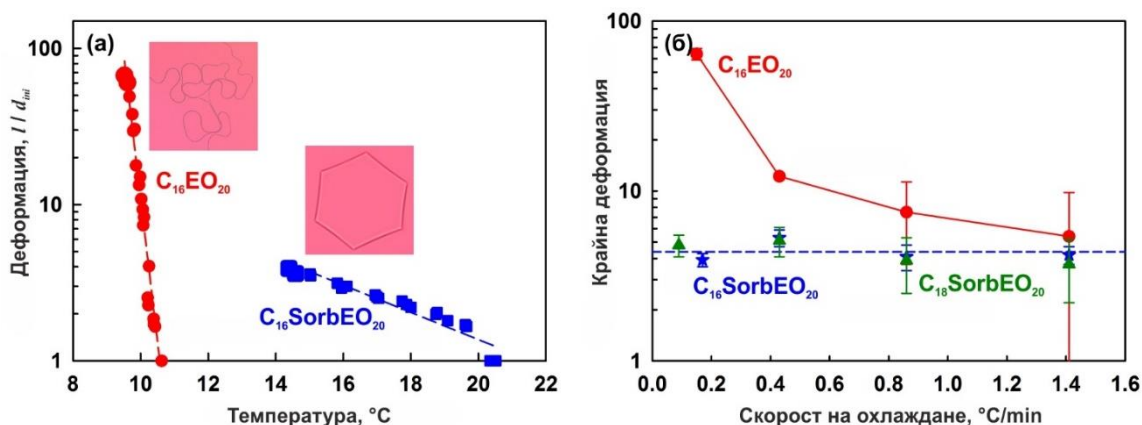
**Фигура 29.** (а) Зависимост на деформацията от времето за хексадеканови капки с различен първоначален размер при скорост на охлаждане  $0.44^\circ\text{C}/\text{min}$ . Капките са диспергирани в разтвор на  $\text{C}_{18}\text{SorbEO}_{20}$ . (б) Зависимост на деформацията от времето за същите капки, но при скорост на охлаждане  $0.16^\circ\text{C}/\text{min}$ . Микроскопските изображения показват характерните форми, образувани от двата вида капки – тези с размер  $d_{ini} \approx 31 \mu\text{m}$  се деформират до хексагонални призми, а тези с размер  $d_{ini} \approx 16 \mu\text{m}$  до пръчковидни капки, които впоследствие претърпяват капилярна нестабилност.

### 3.6 Роля на хидрофилната глава на молекулата на ПАВ

#### 3.6.1 Нейонни ПАВ с 20 етокси групи в хидрофилната глава

За да изясним ролята на типа ПАВ за наблюдаваните деформации на капките, сравнихме поведението на хексадеканови капки, стабилизирани от две различни повърхностно-активни вещества с еднаква по дължина опашка и еднакъв брой етокси групи в главата, но разположени по различен начин. При  $C_{16}EO_{20}$  етиленоксидните групи са свързани последователно, докато при  $C_{16}SorbEO_{20}$  етиленоксидните групи са свързани в няколко групи на различни места към сорбитановия пръстен.

Деформацията като функция на температурата за тези системи е представена на Фигура 30а. Както се вижда, ПАВ значително повлияват кинетиката на деформациите, температурата, при която те започват, а също и диапазона, в който те се наблюдават. При  $C_{16}EO_{20}$  деформациите започват при  $T_d \approx 10.5^\circ\text{C}$ , наблюдават се в много по-тесен температурен интервал от  $\approx 2-3^\circ\text{C}$ , но въпреки това достигнатата деформация е много по-голяма,  $AR = 90 \pm 10$ , отколкото при емулсията стабилизирана с  $C_{16}SorbEO_{20}$ ,  $AR = 5 \pm 1$ .



**Фигура 30.** Деформация (а) и деформация в момента непосредствено преди замръзването (б) за  $C_{16}$  капки с размер  $31 \pm 3 \mu\text{m}$ , стабилизирани с различни ПАВ. Експериментите в (а) са проведени със скорост на охлаждане  $0.16^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 3.6.2 Роля на броя етокси групи за нейонните ПАВ $C_nEO_m$

Сравнението с различни ПАВ от клас  $C_nEO_m$  показва, че основната причина за разликите, коментирани в раздел 3.6.1, не е наличието на сорбитанов пръстен в някои от ПАВ, а възможността за по-плътно опаковане на молекулите на ПАВ в адсорбционния слой. Разликите, наблюдавани при стабилизиране с различни повърхностно-активни вещества, могат да се обобщят по следния начин: Последователността от трансформации, които се наблюдават при охлаждане е обща за всички емулсии и не зависи от използваното ПАВ. Конкретното ПАВ променя температурата, при която започват деформациите, а също така и колко лесен е преходът от една в друга форма от еволюционната схема.

### 3.7 Класификация на системите алкан – ПАВ

Резултатите от всички проведени експерименти обобщихме като класифицирахме ПАВ в четири отделни групи (от *A* до *G*) по отношение на ефекта им върху деформациите, наблюдавани при хексадекановите капки ( $d_{ini} \approx 30 \mu\text{m}$ ), стабилизирани със съответните ПАВ, виж Таблица 9.

### 3.8 Основни резултати в Глава III

От проведените системни експерименти, могат да се направят следните заключения:

- (1) Спонтанните деформации на емулсионни капки при охлаждане се наблюдават не само при алкани, но и при други неполярни вещества, които образуват междинни ротаторни (пластични) фази при охлаждане, като например, първични алкохоли, 1-алкени, алкилциклохексан, триглицериди и други.
- (2) За всички тези вещества е установена обща еволюционна последователност на преминаване от една форма в следващата, като в зависимост от конкретната система алкан+ПАВ, една или друга форма на капките е предпочетена.
- (3) Температурата, при която започват деформациите, се определя от конкретната система, като наблюдавахме три типа системи. При първите, деформациите започват при температури,  $T_d$ , с до 2-3°C по-високи, отколкото температурата на топене на обемната маслена фаза,  $T_m$ . При втория тип системи деформациите започват при  $T_d \approx T_m$ . При третия тип системи деформациите започват след съществено преохлаждане на емулсиите – с до 6-8°C под  $T_m$ .
- (4) Еволюцията във формата е по-изразена при по-малките капки, които се охлаждат с по-ниска скорост и са стабилизирани с ПАВ с по-дълга хидрофобна опашка. При такива условия, охладените капки достигат по-големи стойности на деформацията преди да замръзнат.
- (5) Повърхностно-активните вещества оказват влияние върху процеса на спонтанно деформиране на капките по три основни начина: (а) променят температурата, при която започва деформацията на капките,  $T_d$ ; (б) променят крайната форма, в която замръзват капките и (в) определят възможността за образуване на пръчковидни капки и тънки нишки, образувани се при острите ъгли на призматичните и на елипсоидните по форма капки.

**Таблица 9.** Класификация на повърхностно-активните вещества по отношение на ефекта им върху процеса на спонтанно деформиране на емулсионни капки при охлаждане. Класификацията е направена за капки от хексадекан с първоначален размер 32  $\mu\text{m}$ . За по-подробни обяснения виж текста на дисертационния труд.

	ПАВ	Основни структурни характеристики на молекулите ПАВ	Температура на деформация, $T_d$ , и замръзване, $T_f$	Предпочетени форми	Здравина на повърхностния слой (дебелина)
Група А	$C_{16}EO_{10}$ $C_{18}EO_{10}$ $C_{18}EO_{20}$ $C_{18}SO_4Na$	Дълга хидрофобна опашка и/или малка хидрофилна глава  Дълговерижан анионен ПАВ	$T_d > T_m$ $T_d \approx 19.5 \div 23^\circ\text{C}$ $T_f \approx 10 \div 15^\circ\text{C}$	Нишки с диаметър $\approx 1.5 \mu\text{m}$ и $\leq 0.5 \mu\text{m}$  Различни плоски призми и елипсоидни капки, изпускащи тънки нишки	Тънки гъвкави слоеве
Група Б	$C_{16}SorbEO_{20}$ $C_{18}SorbEO_{20}$ $C_{16}EO_2$	Сорбитанов пръстен  Къса ЕО верига	$T_d \approx T_m$ $T_d \approx 17 \div 19^\circ\text{C}$ $T_f \approx 12 \div 13^\circ\text{C}$	Хексагонални призми  Пръчки с диаметър $\approx 5 \mu\text{m}$  Плоските призми не пускат “пипала” от върховете си	Много здрави (дебели) слоеве
Група В	$C_{16}EO_{20}$ $C_{16-18}EO_{25}$  СТАВ	По-голяма ЕО глава и/или по-къса опашка ( $C_{16}$ )  Дълговерижан катионен ПАВ	$T_d < T_m$ $T_d \approx 10 \div 11^\circ\text{C}$ $T_f \approx 8 \div 9^\circ\text{C}$ (нейонни) $T_d \approx 14.5^\circ\text{C}$ , $T_f \approx 12.5^\circ\text{C}$	Наблюдават се всички форми от еволюционната схема; преход на “пипалата” с диаметър $\approx 5 \mu\text{m}$ в тънки нишки с диаметър $< 1 \mu\text{m}$	Междинна дебелина (меки пръчки)
Група Г	ПАВ с $C_{12}$ опашка $C_{20-40}EO_{40}$ $C_{16}EO_{50}$  $C_{18d}SorbEO_{20}$	Къса опашка  Прекалено големи глави  Двойна връзка в опашката	$T_d$ – не се наблюдава $T_f \approx 5 \div 8^\circ\text{C}$ при ПАВ с къса опашка $T_f \approx 9 \div 13^\circ\text{C}$ при ПАВ с голяма глава	Сферични	-

## Глава IV. Механизъм на деформациите

Деформирането на първоначално сферичните капки е съпроводено със съществено повишение на повърхностната площ на капките, а оттам и с нарастване на повърхностната енергия. Въпреки това, деформациите на капките при охлаждане са спонтанни, което изисква да се изясни механизмът на деформациите.

### ***4.1 Вид на информацията, получена от всеки от експерименталните методи***

За да проверим хипотезата, че деформациите са възможни, защото емулсионните капки имат ултра ниско междуфазово напрежение и съответно увеличението на площта им не е съпроводено с нарастване на повърхностната енергия, измерихме междуфазовото напрежение при различни температури за всички основни изследвани системи. Измервания с диференциална сканираща калориметрия (DSC) ни позволиха да определим енталпията, която се отделя при деформирането на капките преди тяхното замръзване, а експериментите с рентгеноструктурен анализ при малки ъгли на разсейване (SAXS) ни дадоха директна структурна информация за подреждането на алкановите молекули в капките. Резултатите от всички измервания са съпоставени с процесите, наблюдаващи се при охлаждане на пробите под оптичен микроскоп.

### ***4.2 Контролни експерименти***

За да проверим чистотата на използваните хексадекан и вода, измерихме междуфазовото напрежение на граница пречистен хексадекан – дейонизирана вода, като измерената стойност бе  $52 \pm 0.5$  mN/m и остана постоянна за период от 15 минути, което показва, че и двете основни фази са с висока чистота.

Контролните експерименти с DSC включваха измерване на термичния сигнал, получен при охлаждане на водни разтвори на ПАВ, както и на емулсия с додекан, при температури, при които не се очаква кристализация на капките. В нито един от тези експерименти не детектирахме измерваем пик, което означава, че пиковете в термограмите на изследваните емулсии се дължат изцяло на промени в маслената фаза в емулсионните капките.

Като контролни SAXS експерименти, измерихме сигнала, получен от разтвори на ПАВ при охлаждане. И при тези експерименти не детектирахме измеряеми пикове, т.е. сигналът, който наблюдаваме в дифрактограмите от емулсии се дължи изцяло на промени в капките.

В следващите **части 4.3 до 4.6** са представени експериментални резултати за всяка от групите алкан+ПАВ, съгласно класификацията, направена в Таблица 9.

### 4.3 Група Г: системи, при които не се наблюдават деформации при охлаждане

При системите от Група Г деформации не се наблюдават, тъй като хидрофобната верига на ПАВ е недостатъчно дълга или хидрофилната част на молекулата е прекалено обемиста. При тези системи не се очаква образуване на ротаторна фаза преди окончателното замръзване на капките.

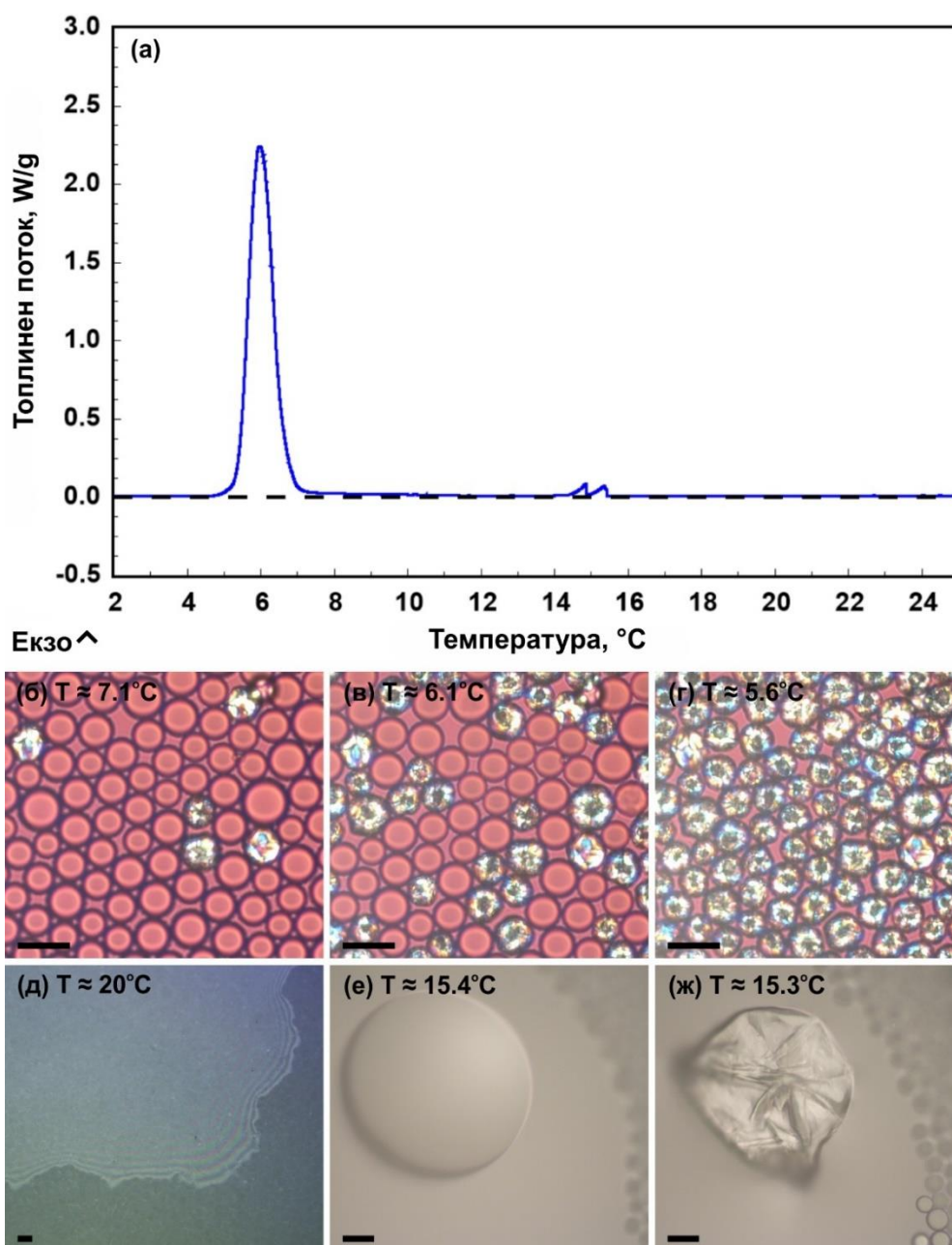
Измерване на междуфазовото напрежение като функция на температурата бе проведено за системата C<sub>16</sub>/C<sub>16-18</sub>EO<sub>50</sub> от тази група. Измереното междуфазово напрежение е относително високо, от порядъка на 16 – 17.5 mN/m, а кривата следва типичното поведение за система, при която не се наблюдава повърхностно замръзване – стойността на IFT се повишава леко с понижаване на температурата, Фигура 36.

За няколко системи, попадащи в същата група Г, проведохме оптични и DSC експерименти. Резултатите за системата C<sub>16</sub>/C<sub>16-18</sub>EO<sub>50</sub> за капки с първоначален размер  $\approx 10 \mu\text{m}$  са представени на Фигура 37. В термограмите, получени с тази система се наблюдава един основен пик с Гаусова форма и максимум при  $T \approx 6^\circ\text{C}$  и един или няколко малки пикове при температура около  $15^\circ\text{C}$ .

От проведените оптични наблюдения установихме, че пикът с максимум при  $6^\circ\text{C}$  се дължи на кристализацията на емулсионните капки, а по-малките пикове при  $15^\circ\text{C}$  – на кристализацията на единични по-големи капки, както и на маслени лещи, образувани на свободната повърхност на пробата (т.е. на границата емулсия-въздух). Важно е да отбележим, че в никоя от останалите изследвани системи от Групи А-В не наблюдавахме подобни големи капки или лещи, тъй като при тези системи повърхностно-активните вещества образуват плътен адсорбционен слой и възпрепятстват коалесценцията на капките.

При SAXS експериментите с проба от Група Г, Фигура 39 от дисертацията, установихме образуване на пик на кристалната фаза, който се появяваше при  $T$  около  $9^\circ\text{C}$  при вектор на разсейване,  $q \approx 3.05 \text{ nm}^{-1}$  и повишаваше своя интензитет при понижаване на температурата. Максимален интензитет на пика беше достигнат при температура около  $6^\circ\text{C}$ . Тези стойности на вектора на разсейването съответстват на образуване на ламеларна фаза с период  $h \approx 2.06 \text{ nm}$ , каквато е типичната дебелина на слоевете в триклинната кристална структура на хексадекана.<sup>103</sup>

При вектор на разсейване  $q \approx 2.8 \text{ nm}^{-1}$ , съответстващ на ротаторна фаза в хексадекан, не наблюдавахме измерим пик. От тези резултати можем да заключим, че капките в системата C<sub>16</sub>/C<sub>12</sub>SorbEO<sub>20</sub> кристализират директно в триклинна кристална решетка, без да преминават през междинна ротаторна фаза.



**Фигура 37.** Термограма и микроскопски снимки от експеримент с  $C_{16}$  капки,  $d_{ini} \approx 10 \mu m$ , стабилизирани с ПАВ  $C_{16-18}EO_{50}$ . (а) Термограма, получена при скорост на охлаждане  $0.5^\circ C/min$ . (б-г) Микроскопски изображения в преминала, поляризирана светлина, показващи замръзването на капките при охлаждане. Експериментът е проведен в стъклена капиляра. (б) Първите капки в пробата замръзват при температура  $\approx 9.3^\circ C$ , но както се вижда от снимките – много малък процент от капките са замръзнали при охлаждане до температура  $7.1^\circ C$ . (в) Основната част от капките замръзват в температурния интервал от  $6.5^\circ C$  до  $5.6^\circ C$ . (д-ж) Експеримент със същата проба, проведен в отворена паничка за DSC измервания. Пробата е наблюдавана в бяла, отразена светлина. Малките пикове в термограмата, наблюдавани при температура около  $15^\circ C$  се дължат на замръзване на маслени лещи и единични големи капки, образували се в резултат от коалесценция на по-малките начални капки. (д) Маслена леща, наблюдавана на повърхността на пробата. (е) Флуидна капка с размер  $\approx 100 \mu m$ . (ж) Капката замръзва при температура от  $15.3^\circ C$ . И двата оптични експеримента са проведени при скорост на охлаждане от  $0.5^\circ C/min$ . Дължина на марката:  $20 \mu m$ .



#### 4.4 Група Б: системи, при които деформациите започват при $T_d \approx T_m$

В Група Б попадат системите  $C_{16}/C_{16}\text{SorbEO}_{20}$  и  $C_{16}/C_{18}\text{SorbEO}_{20}$ , Таблица 9, които избрахме като представителни за провеждане на настоящите експерименти.

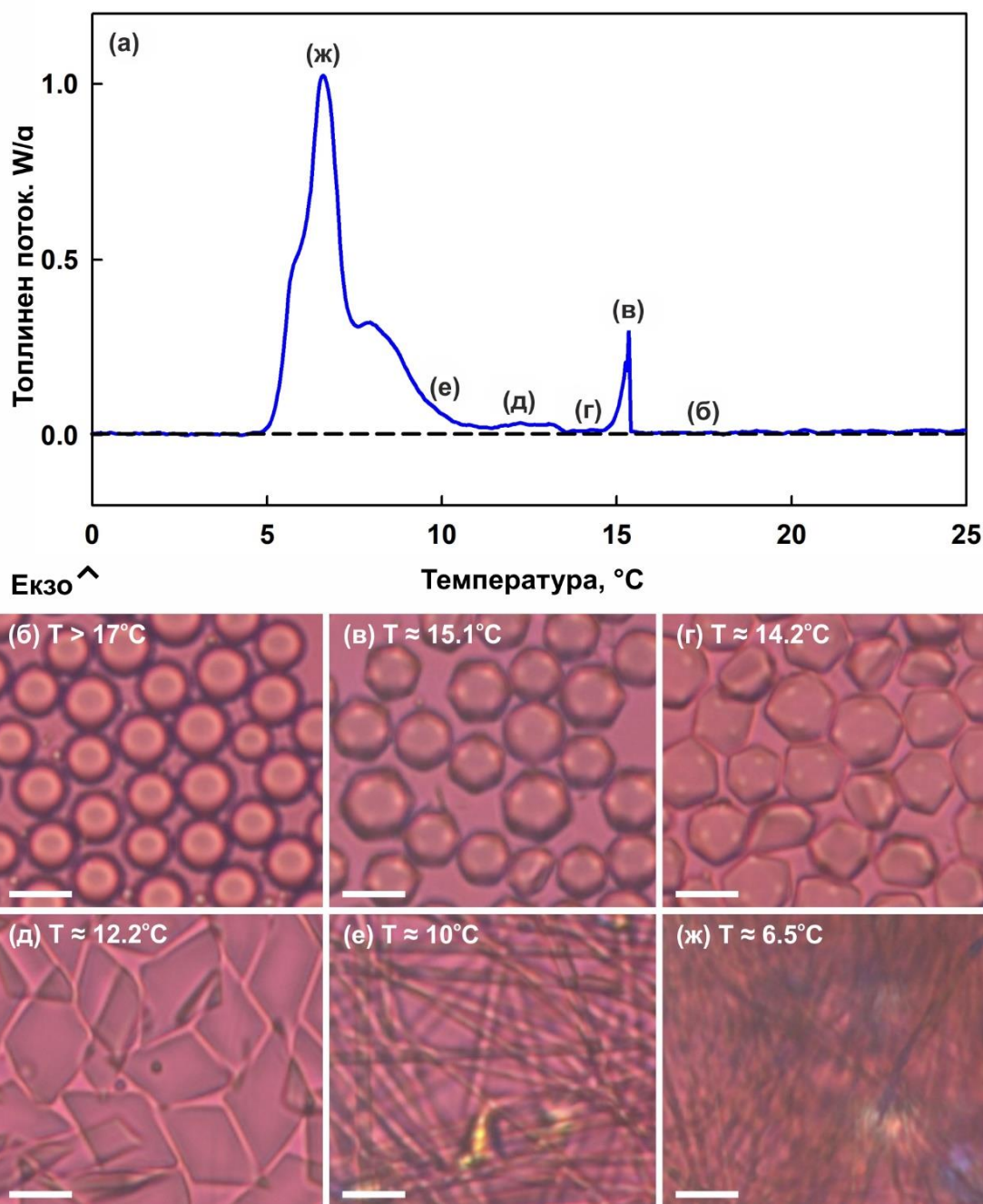
При измерване на междуфазовото напрежение за тези системи, установихме, че то е около 5.5-7.5 mN/m при температурите, при които започват деформациите.

При термичните измервания с тези системи, детектирахме пикове при температури, при които деформациите на капките са започнали, но кристализация все още не е настъпила. Примерна термограма от проведените измервания е представена на Фигура 41.

За тази конкретна система (ПАВ и хексадеканови капки с определен размер) не наблюдавахме никаква кристализация на капките до температура около 12°C – нито при експериментите в капиляра, нито в тези с отворена DSC паничка. Това означава, че пиковете в термограмите при  $T > 12^\circ\text{C}$  се дължат единствено на промени в подредбата на молекулите на алкана преди тяхната пълна кристализация. Пиковете при по-ниска температура се дължат както на продължаващите деформации на капките, така и на крайното им замръзване.

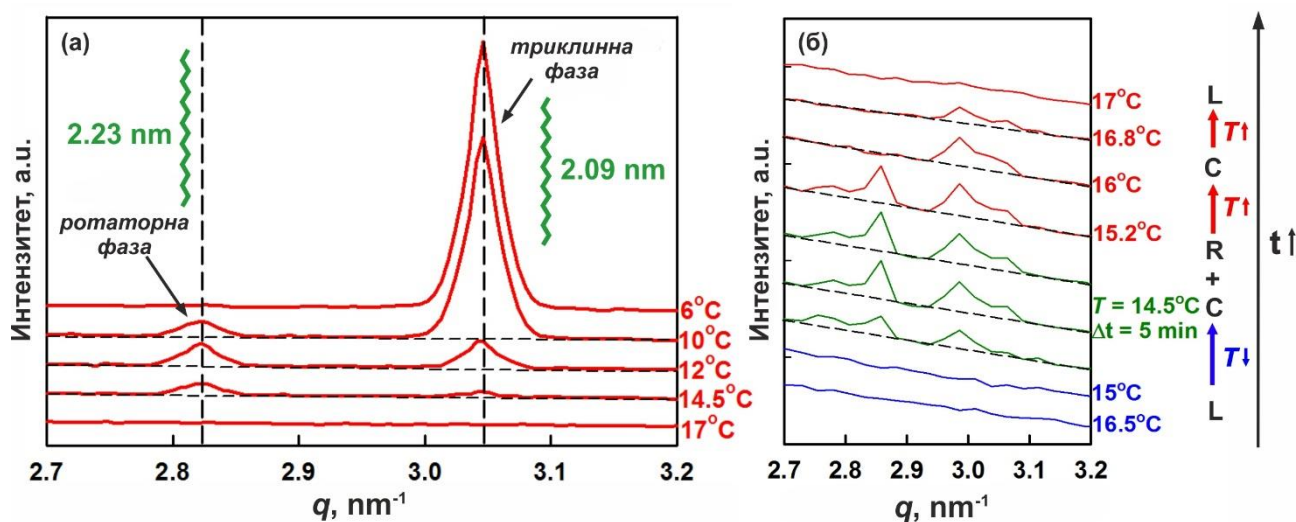
От четири независими измервания определихме, че процентът енталпия, отделен между началото на деформациите и 12.2°C е  $3.8 \pm 0.6 \%$  от общата енталпия, измерена в целия DSC експеримент. Това означава, че 3.8% от общата енталпия се освобождава при прехода от изотропно течно състояние в състояние с известна подредба на молекулите, докато капките се деформират. Този количествен резултат ни позволи да определим дебелината на повърхностната ротаторна фаза за този вид капки, както е описано в глава V от настоящата дисертация. В зависимост от използваното допускане, крайният резултат от тези оценки бе, че дебелината на ротаторната фаза за тетрагоналните частици е около  $55 \pm 15$  nm, което съответства на  $24 \pm 6$  паралелни слоя от подредени молекули по повърхността на частиците.

В следваща серия от експерименти, изследвахме поведението на емулсии, подготвени със същата комбинация от алкан и ПАВ,  $C_{16}/C_{16}\text{SorbEO}_{20}$ , но с по-малки капки,  $d_{ini} \approx 3$   $\mu\text{m}$ . При тази система също детектирахме пикове, при температури по-високи от температурата на замръзване на капките. В тази система, енталпията, отделена от началото на деформациите до температура 13.8°C, при която основна част от частиците имат пръчковидна форма с дължина  $\approx 15.2 \pm 2.3$   $\mu\text{m}$ , е около  $2.7 \pm 0.8 \%$  от общата енталпия, отделена в експериментите (средна стойност от 10 независими експеримента).



**Фигура 41.** Термограма и микроскопски снимки от експеримент с  $C_{16}$  капки,  $d_{ini} \approx 9.5 \mu\text{m}$ , стабилизирани с ПАВ  $C_{16}\text{SorBEO}_{20}$ . (а) Термограма, получена при скорост на охлаждане  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . (б-ж) Микроскопски изображения, показващи различните етапи от еволюция на капките при понижаване на температурата, скорост на охлаждане  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . (б) Всички капки са със сферична форма при  $T > 17^\circ\text{C}$ . (в) Капките започват да се деформират при температура  $\approx 15.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . При тази температура започва и отклонение в термичния сигнал на DSC кривата, в тази конкретна проба отклонението се наблюдава при  $15.4^\circ\text{C}$ . (г) При  $T \approx 14.2^\circ\text{C}$  капките са еволюирали до полигонална форма. (д) При понижаване на температурата еволюцията на капките продължава и при  $T \approx 12.2^\circ\text{C}$  всички капки са еволюирали до плоски тетрагонални призми. (е) Замръзване на единични тетрагонални частици се наблюдава при температури от  $11$  до  $12^\circ\text{C}$ , а основна част от капките еволюират в издължени пръчковидни форми. (ж) Замръзването на нишковидните частици се наблюдава при температура около  $6.5^\circ\text{C}$ . Дължина на марката:  $10 \mu\text{m}$ .

За да получим директна структурна информация за подредбата на молекулите в капките, проведохме SAXS измервания за системата  $C_{16}/C_{16}SorBEO_{20}$  и капки с размер  $d_{ini} \approx 13 \mu m$ . Резултатите от тези измервания показаха, че при температурите, при които наблюдаваме пик в DSC кривите, поради деформации на капките, се наблюдават и пикове в дифрактограмите. Първоначално очаквахме при тези температури да отчетем единствено пик за ротаторна фаза, но проведените експерименти показаха, че заедно с пика за ротаторната фаза ( $q \approx 2.82 \text{ nm}^{-1}$ ) се появява почти едновременно пик за кристалната фаза ( $q \approx 3.05 \text{ nm}^{-1}$ ). Двата пика повишават своя интензитет, като при  $T \approx 12^\circ\text{C}$  те имат приблизително равни площи. При допълнително понижаване на температурата, пикът на ротаторната фаза започва да намалява, а този на кристалната фаза съществено нараства. В крайния етап от експеримента, след замръзване на всички частици, се наблюдава единствено пик за кристална фаза, докато този на ротаторната фаза изчезва напълно.



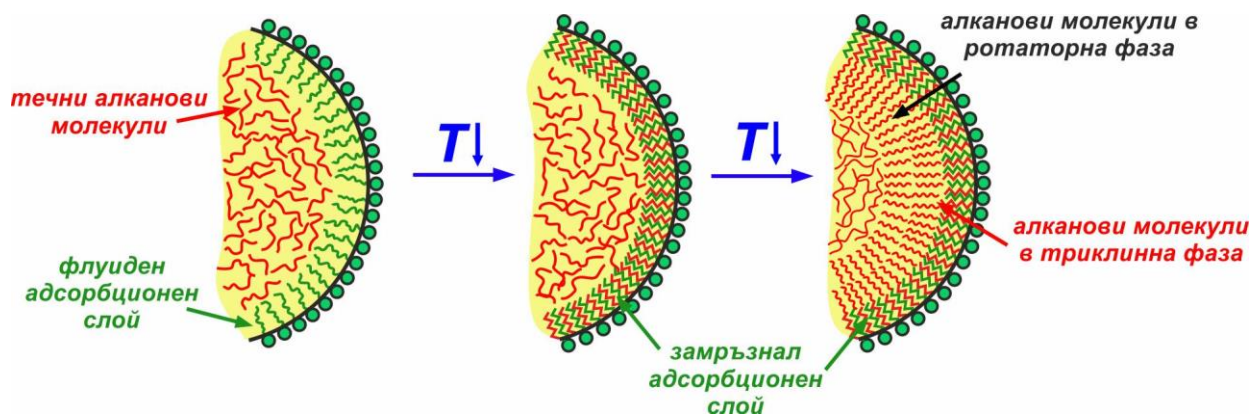
**Фигура 43.** Данни от SAXS експериментите, проведени със системата  $C_{16}/C_{16}SorBEO_{20}$ . Размерът на капките, използвани при експеримента е  $d_{ini} \approx 13 \mu m$ . (а) Сигнал, получен при експеримент, проведен с постоянна скорост на охлаждане от  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Първите пикове се появяват при  $T \approx 14.5^\circ\text{C}$ . Позициите на тези пикове показват, че в пробата съществуват два вида фази – с период  $2.23 \text{ nm}$  и  $2.09 \text{ nm}$ , съответно. Пикът за ротаторната фаза не се наблюдава след крайното замръзване на частиците (при  $T \approx 6^\circ\text{C}$ ). (б) Сигнал, получен при експеримент, проведен с константно охлаждане до  $T \approx 14.5^\circ\text{C}$ . При достигане на тази температура, тя е задържана постоянна за 5 минути, след което пробата е нагрята. Пиковете изчезват напълно при  $17^\circ\text{C} < T_m = 18^\circ\text{C}$ . Виж текста за допълнителни пояснения.

За да се уверим, че получените дифрактограми действително показват съществуване на ротаторна и кристална фаза в определен температурен интервал, а не се дължат на замръзване на част от капките (от които да идва сигналът за кристалната фаза) и деформиране на друга част от капките (от които да идва сигналът за ротаторната фаза),

проведохме допълнителен експеримент. При него понижихме температурата в пробата с постоянна скорост на охлаждане до 14.5°C, след което задържахме температурата постоянна за период от 5 минути, зелени криви на Фигура 43б. След това постепенно повишихме температурата в пробата, задържайки я по няколко минути на 16°C (6.5 min); 16.5°C (7.5 min), 16.8°C (4 min) и 17°C (4 min). При това повишение на температурата наблюдавахме, че първоначално пикът на ротаторната фаза изчезна при температура от  $\approx 16^\circ\text{C}$ , а при допълнително повишение на температурата, и пикът за кристалната фаза започна съществено да понижава интензитета си, като при температура от 17°C изчезна напълно.

Този резултат недвусмислено показва, че пикът за кристалната фаза не се дължи на замръзване на част от частиците (иначе щеше да изчезне при  $T_m = 18^\circ\text{C}$ ), а на едновременно съществуване на тънки слоеве от ротаторна и кристална фаза.

Получените данни биха могли да се обяснят по следния начин (Фигура 44): първоначално, при висока температура, както молекулите на алкана в капките, така и хидрофобните опашки на повърхностно-активното вещество в адсорбционния слой са в течно състояние. При понижение на температурата, адсорбционният слой замръзва и така индуцира подреждане на съседните алканови молекули в близост до повърхността на капката. В близост до замръзалия адсорбционен слой се образува тънък слой с характеристиките на кристализирани алканови молекули. По-вътрешните слоеве, обаче, нямат толкова добро подреждане, тъй като подредбата частично се нарушава поради кривината на повърхността на капката. Тази кривина води до намаляване на броя алканови молекули във всеки по-вътрешен слой и до възникване на дефекти в подредбата на тези молекули. Поради тази причина, от даден слой нататък, алкановите молекули се подреждат в ротаторна фаза.



**Фигура 44.** Схематично представяне на механизма на деформациите. Виж текста за повече пояснения.

#### 4.5 Група В: системи, при които деформациите започват при $T_d < T_m$

Термичните измервания със системата  $C_{16}/C_{16}EO_{20}$  с първоначален размер на капките от 2.6  $\mu\text{m}$ , показаха наличие на пик, при температури, при които се наблюдават деформации на капките. При тази система, обаче, част от капките замръзват още в началния етап от еволюцията си ( $\approx 8 \pm 2\%$ ) при температура около  $10^\circ\text{C}$ , докато останалите се деформират до издължени пръчковидни частици. Това поведение усложнява тълкуването на резултатите от DSC експериментите.

В термограмите наблюдавахме два основни пика – един широк пик в температурния интервал между  $10.5$  и  $6.5^\circ\text{C}$ , и втори пик с Гаусова форма в интервала от  $6.5$  до  $4^\circ\text{C}$ . От пет независими експеримента изчислихме, че енталпията на първия пик е  $16.5 \pm 1.2\%$  от общата енталпия, докато вторият пик има площ съответстваща на  $\approx 83.5\%$  от общата енталпия.

Получената енталпия за първия пик съответства на около 2 пъти по-голяма енталпия от тази на частиците, които замръзват при  $T \approx 10^\circ\text{C}$ . Това сравнение показва, че този пик не може да се дължи единствено на замръзването на част от капките в пробата. Освен това, първоначалното замръзване на капките се осъществява единствено при висока  $T$ , докато пикът се наблюдава в много по-широк температурен интервал. По тази причина заключихме, че около половината от измерената енталпия при охлаждане до  $6.5^\circ\text{C}$  се дължи на замръзване на част от частиците в пробата, а останалата половина – на подреждане на молекулите в пластична фаза във флуидните деформирани капки. От така определената енталпия, при допускане, че ротаторната фаза се образува само по повърхността на наблюдаваните цилиндрични частици, оценихме, че дебелината на ротаторната фаза е около  $8 \pm 2\text{ nm}$ , т.е.  $3 \pm 1$  слоя от подредени молекули (виж раздел 5.2).

#### 4.6 Група А: системи, при които деформациите започват при $T_d > T_m$

При измерване на междуфазовото напрежение за системите от Група А, установихме процес на повърхностно замръзване. Температурата на това замръзване не съответстваше на температурата, при която наблюдавахме деформациите. Най-вероятното обяснение за тази разлика в температурите е, че между милиметровите капки и микрометричните капки има значителна разлика в кривината на повърхността и съответно, адсорбционният слой може да замръзва при различни температури. При температурата, при която се наблюдават деформации в капките, измереното междуфазово напрежение е около 4 до 6  $\text{mN/m}$ .

Термичните ни измервания със системата  $C_{16}/C_{16}EO_{10}$  с размер на капките  $d_{\text{ini}} \approx 33\ \mu\text{m}$ , показаха малък, но добре възпроизводим пик при  $T \approx 21 - 21.5^\circ\text{C}$ , каквато е и температурата, при която започват деформациите. Поради характера на деформациите (многократно

нагъване на повърхността, диспергиране до по-малки капки и т.н.), в термограмата не се очертаваха други ясно изразени пикове преди замръзване на капките. Тези деформации, обаче, се регистрираха в термограмите като сигнал по-висок от базовата линия.

Подходът за оценка на дебелината на ротаторната фаза при тези неправилни по форма капки е описан в раздел 5.3. Крайният резултат показва, че в зависимост от използваното допускане за описание на слоя, неговата дебелина в тази система е оценена от 5-6 nm (два-три слоя от подредени молекули, разположени хомогенно по цялата повърхност на частиците) до 30-180 nm, ако предположим, че по повърхността на капките се оформят “ребра”, които са пълни с ротаторна фаза и поддържат несферичната форма на капките.

#### **4.7 Основни резултати в Глава IV**

От проведените експерименти за установяване на механизма на деформация на капките при охлаждане, можем да направим следните основни заключения:

- (1) Междуфазовото напрежение за отделните системи варира между 4 и 8 mN/m за температурите, при които започва деформацията на капките. Това означава, че промените във формите на капките, при които междуфазовата повърхност се увеличава многократно, не могат да бъдат обяснени с ултра ниско междуфазово напрежение.
- (2) От термичните изследвания установихме, че при всички системи, при които се наблюдават деформации на капките преди замръзване, се детектира отделяне на топлина при температури близки до тези, при които започват деформациите. Появата на тези пикове би могла да бъде обяснена единствено с образуването на междинни ротаторни фази по повърхността на капките.
- (3) Проведените SAXS експерименти показаха образуването на междинна повърхностна фаза за системата C<sub>16</sub>/C<sub>16</sub>SorbEO<sub>20</sub>. Тази фаза има структурни характеристики, които съчетават образуването на ротаторна и на кристална повърхностна фази. Този резултат е обяснен с прецизиран механизъм, според който замръзналите опашки на повърхностно-активното вещество подреждат съседните молекули на алкана във фаза със структурни характеристики, близки до тези на кристална фаза. Кривината на повърхността и на прилежащата ѝ повърхностна фаза води до нарушено подреждане на молекулите и до натрупване на дефекти в по-вътрешните молекулни слоеве – в резултат, подреждането в тези по-вътрешни слоеве придобива характеристиките на по-слабо подредена ротаторна фаза.

## Глава V. Теоретичена интерпретация на резултатите

Настоящата глава описва моделите, разработени във връзка с интерпретацията на експерименталните данни, получени с диференциална сканираща калориметрия и от рентгеноструктурния анализ.

### 5.1 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при тетрагоналните частици

#### 5.1.1 Геометричен модел за определяне на 3D формата

За да се определи дебелината на ротаторната фаза по повърхността на тетрагоналните частици е необходимо да знаем тяхната повърхностна площ, както и разпределението на веществото в частиците. На база проведените наблюдения, моделирахме триизмерната форма на частиците като плоска призма с определена дебелина  $h_m$ , която е обградена от цилиндрична рамка с радиус  $r$ , Фигура 51б.

Полученият теоретичен израз, описващ обема на тетрагоналните частици, като функция на дължините на страните им  $a$  и  $b$  и големината на острия ъгъл между тях,  $\alpha$  (които измерваме директно от експеримента), както и параметрите  $h_m$  и  $r$ , които не знаем с голяма точност от експеримента, е:

$$V_{particle} = V_{ini} = \frac{1}{6} \pi d_{ini}^3 = \pi r^2 \left( 2a + 2b - \frac{8r}{\sin \alpha} \right) + h_m \sin \alpha \left( a - \frac{4r}{\sin \alpha} \right) \left( b - \frac{4r}{\sin \alpha} \right) + \left( \frac{h_m}{2} \left( 2r - \sqrt{r^2 - \frac{h_m^2}{4}} \right) - r^2 \arcsin \frac{h_m}{2r} \right) \left( 2a + 2b - \frac{16r}{\sin \alpha} \right) \quad (11)$$

#### 5.1.2 Модели за определяне на дебелината на ротаторната фаза

За да определим дебелината на ротаторната фаза, приложихме два различни модела, Фигура 51. В първия модел използвахме допускането, че ротаторната фаза се образува само по местата с голяма кривина, докато във втория модел допуснахме, че пластичната фаза се образува по цялата повърхност на капките и има хомогенна дебелина, Фигура 51. Експериментално получените резултати показват, че допускането в *Модел I* отразява по-адекватно наблюдаваното поведение на капките. По същество, Модел I позволява да оценим максималната дебелина, а Модел II – минималната дебелина на слоя ротаторна фаза.

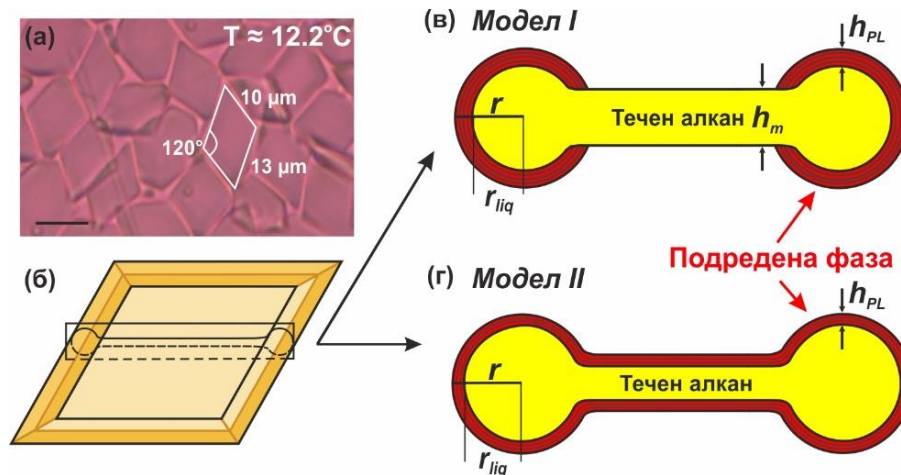
За да оценим дебелината на тази фаза е необходимо да изведем и формули, които свързват геометричните характеристики, които получаваме от експеримента ( $a$ ,  $b$  и  $\alpha$ ) с обема на образуваната ротаторна фаза, определен от термичните измервания.



**(а) Модел I – оценка на максималната дебелина**

Крайният израз за обема на ротаторната фаза, изчислен съгласно допускането на *Модел I* е:

$$V_{rot\ ph}^I = \left(2a + 2b - \frac{8r}{\sin \alpha}\right) \left(2\pi r h_{PL} - \pi h_{PL}^2\right) - \left(2a + 2b - \frac{16r}{\sin \alpha}\right) \times \left(\frac{h_m}{2} \left(\sqrt{r^2 - \frac{h_m^2}{4}} - \sqrt{(r - h_{PL})^2 - \frac{h_m^2}{4}}\right) + r^2 \arcsin \frac{h_m}{2r} - (r - h_{PL})^2 \arcsin \frac{h_m}{2(r - h_{PL})}\right) \quad (14)$$



**Фигура 51. Модели за определяне на дебелината на ротаторната фаза.** (а) Микроскопска снимка на тетрагоналните капки, образувани в системата  $C_{16}/C_{16}SorbEO_{20}$  при температура  $12.2^\circ C$  (виж раздел 4.4 за подробно описание на експеримента). Дължина на марката:  $10\ \mu m$ . (б) Схематично представяне на тетрагоналната капка – по периферията на капката има цилиндрична рамка, а в средата на капката – плоско-паралелна тетрагонална призма. (в-г) Напречен срез на тетрагоналната капка. (в) Схематично представяне на *Модел I*, при който допускаме, че ротаторната фаза се образува само по местата с голяма кривина. (г) Схематично представяне на *Модел II*, при който допускаме, че ротаторната фаза се образува по цялата повърхност на капката и има равномерна дебелина.

**(б) Модел II – оценка на минималната дебелина**

Изразът, получен за обема на ротаторната фаза, съгласно *Модел II* е:

$$V_{rot\ ph}^{II} = V_{rot\ ph}^I + 2h \sin \alpha \left(a - \frac{4r}{\sin \alpha}\right) \left(b - \frac{4r}{\sin \alpha}\right) + 2h_{PL} \left(r - \sqrt{r^2 - \frac{h_m^2}{4}}\right) \left(2a + 2b - \frac{16r}{\sin \alpha}\right) \quad (17)$$

Уравнение (17) (за *Модел II*) или у-е 14 (за *Модел I*) използвахме като допускахме определена стойност за съотношението  $h_m/r$  и определяхме дебелината на ротаторната фаза,  $h_{PL}$ , която ги удовлетворява едновременно с уравнение (11). По този начин определихме диапазона от възможни дебелини на ротаторната фаза за двата модела.



### 5.1.3 Интерпретация на получените експериментални резултати

Използвайки средните геометрични размери на тетрагоналните частици, образувани в системата C<sub>16</sub>/C<sub>16</sub>SorbEO<sub>20</sub> при 12.2°C, както и измерената енталпия, отделена при охлаждане на пробата от висока  $T$  до 12.2°C, получихме че дебелината на ротаторната фаза съгласно *Модел I* е в диапазона между  $49 \pm 5$  nm при  $h_m = 0.2r$  и  $70 \pm 5$  nm за  $h_m = 1.9r$ . Тоест, най-вероятната стойност за дебелината на ротаторната фаза е около  $55 \pm 15$  nm, което съответства на подреден мултислой от около  $\approx 24 \pm 6$  паралелни слоя от молекули, т.е. между 18 и 30 слоя алканови молекули.

Прилагайки *Модел II* (хомогенна фаза по цялата повърхност на частиците), получихме, че  $h_{PL}$  варира от  $40 \pm 7$  nm при  $h_m = 0.2r$  до  $51 \pm 6$  nm за  $h_m = 1.9r$ , т.е. най-вероятната стойност за  $h_{PL}$ , съгласно този модел, е  $45 \pm 13$  nm. Тази дебелина съответства на  $20 \pm 6$  слоя от подредени молекули.

## 5.2 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при пръчковидните частици

### 5.2.1 Геометричен модел

Пръчковидните частици имат формата на цилиндър, затова допуснахме, че ротаторната фаза се образува с хомогенна дебелина по повърхността на цилиндъра, а във вътрешността на цилиндъра алканът остава в течна фаза,  $r_{liq}$ , Фигура 53 от дисертацията. Това допускане е подкрепено от факта, че пръчковидните частици съществено увеличават дължината си по време на охлаждането, като същевременно запазват еластичните си свойства.

Обемът на вътрешния цилиндър с течна фаза е  $V_{liq} = \pi r_{liq}^2 L$ , а обемът на ротаторната фаза  $V_{PL} = \pi L (r^2 - r_{liq}^2)$ , където  $r$  е радиусът на цилиндъра,  $r_{liq}$  е радиусът на вътрешния цилиндър, а  $L$  е дължината на цилиндъра.

### 5.2.2 Интерпретация на получените експериментални резултати

Използвайки описания по-горе модел, определихме дебелината на ротаторната фаза, образуваща се в две различни системи, в които наблюдавахме пръчковидни капки. От анализа получихме, че в системата C<sub>16</sub>/C<sub>16</sub>SorbEO<sub>20</sub> ( $d_{ini} \approx 3$   $\mu$ m, Фигура 42 от дисертацията) дебелината на ротаторната фаза е около  $9.4 \pm 3$  nm, което съответства на мултислой с дебелина  $4 \pm 1$  молекули, а в системата C<sub>16</sub>/C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> ( $d_{ini} \approx 2.6$   $\mu$ m, Фигура 46 от дисертацията), дебелината е около  $8 \pm 2$  nm, т.е.  $3 \pm 1$  слоя от подредени молекули.

### 5.3 Определяне на дебелината на ротаторната фаза при система от група А

При допускане, че ротаторната фаза се образува по цялата повърхност на частиците с хомогенна дебелина, за системата  $C_{16}/C_{16}EO_{10}$ , получихме, че дебелината ѝ е  $6.25 \text{ nm} \geq h_{PL} \geq 5.00 \text{ nm}$  (2-3 слоя от молекули). При допускане, че подредената фаза се образува само по ръбчетата на деформиранияте капки, получихме дебелини между 30 и 180 nm в зависимост от избраната геометрия за подредената фаза. Тези резултати показват, че и в този случай имаме образуване на мултислоеви от подредена фаза.

### 5.4 Дебелина и механична здравина на слоевете от ротаторна фаза

В експериментите ни винаги наблюдавахме характерен радиус на кривина  $\approx 1 \mu\text{m}$ , по ръбовете на деформиранияте капки. За да е възможно възникването на такива форми, трябва да бъде преодоляно ненулевото междуфазово напрежение  $\gamma$ , което се стреми да запази минимална контактната повърхност между алкановата капка и околната среда. Повишаването на повърхнинната енергия при деформациите се балансира от енергията на огъване,  $E_B$ . За да са възможни наблюдаваните промени е необходимо енергията на огъване да бъде по-голяма или поне сравнима с повърхнинната енергия:

$$K_B \geq \gamma r^2, \quad (19)$$

където  $K_B$  е еластичната константа на огъване на мултислоя, образуван по повърхността на капките. Неравенство 19 се получава и при балансиране на огъващия момент на мултислоя от подредени молекули с капилярното налягане на изкривената повърхност вода-масло.

Знаейки границите, в които варират  $\gamma$  и  $r$  за нашите системи, можем да оценим, че  $K_B$  е минимум от порядъка на  $10^{-16} \div 10^{-14} \text{ J}$ . Тези стойности са на няколко порядъка по-високи от известните литературни данни<sup>19,20</sup> за стойността на  $K_B$  при липидни бислоеве и адсорбционни монослоеви, дори и за твърди слоеви,  $K_B \approx 10^{-18} \text{ J}$  до  $10^{-17} \text{ J}$ .

За да оценим дебелината на пластичната фаза е необходимо да допуснем определена зависимост между  $K_B$  и  $h_{PL}$ . От литературата са известни два основни модела, които бихме могли да приложим – моделът на Evans и Skalak<sup>19,140</sup> и моделът на Kirchoff-Love<sup>141</sup>.

Моделът, разработен от Evans и Skalak, допуска че няма съществено триене при прехлъзване между отделните ламеларни слоеви в мултислоя. В този случай, връзката между константата на огъване и дебелината на пластичната фаза е  $K_B \sim h_{PL}^2$ . Използвайки този модел получихме, че дебелината на ротаторната фаза е от порядъка на 15 до 300 nm, в зависимост от радиуса на кривина и междуфазовото напрежение за дадената система.<sup>10,18</sup>

Тези стойности, обаче, са относително по-високи, отколкото оценката на дебелината, получена от интерпретацията на DSC резултатите.

В модела на Kirchoff-Love, определящ енергията на огъване за тънки еластични обвивки, състоящи се от напълно подредени изотропни слоеве, константата на огъване е пропорционална на третата степен на дебелината на подредената фаза,  $K_B \sim h_{PL}^3$ .<sup>141</sup> От тази зависимост, получихме, че:

$$h_{PL} \geq h_{mono} \left( \gamma r^2 / K_{B,mono} \right)^{1/3}. \quad (21)$$

Използвайки стойност за  $K_{B,mono} \approx 10^{-17}$  J,  $h_{mono} \approx 2$  nm и  $r \approx 1$   $\mu$ m, за  $\gamma \approx 5$  mN/m получаваме дебелина на ротаторната фаза  $h_{PL} \approx 16$  nm, а при  $\gamma \approx 0.5$  mN/m,  $h_{PL} \approx 7$  nm. Пресметнатите дебелини се увеличават два пъти, ако вместо  $10^{-17}$  J, за  $K_{B,mono}$  използваме стойност  $10^{-18}$  J. Тези стойности попадат в диапазона на дебелините, определени експериментално чрез DSC измервания.

### 5.5 Основни резултати в Глава V

От направените теоретични разглеждания можем да направим следните заключения:

- (1) Наблюдаваните деформации във формата на емулсионни капки при охлаждане се дължат на образуване на мултислоеве от ротаторна фаза, разположени по повърхността на капките.
- (2) Дебелината на ротаторната фаза зависи силно от конкретната система алкан+ПАВ и от размера на емулсионните капки.
- (3) За ПАВ от *Група Б*, при които температурата на деформация  $T_d \approx T_m$ , дебелината на образуваната ротаторна фаза зависи силно от първоначалния размер на капките и от съответните несферични форми, които се образуват. Дебелината на пластичната фаза е  $h_{PL} \approx 55 \pm 15$  nm за капки с размер  $d_{ini} \approx 9.5$   $\mu$ m, деформирани до тетрагонални призми, което съответства на  $24 \pm 6$  слоя подредени молекули. За издължените пръчковидни капки, получени от капки с диаметър 3  $\mu$ m в същата система алкан+ПАВ, дебелината на ротаторната фаза е оценена на  $\approx 10$  nm, т.е. около  $4 \pm 1$  слоя.
- (4) За ПАВ от *Група А*,  $T_d > T_m$ , в зависимост от направеното допускане за формата на повърхностния слой, пресметнатата дебелина може да бъде навсякъде в интервала между 5 и 180 nm, т.е. между 2 и 80 слоя от подредени молекули. Необходими са допълнителни експерименти за по-точно определяне на дебелината на пластичните слоеве за този тип системи.

(5) Получените резултати ни позволиха да заключим, че отделните слоеве от мултислоя пластична фаза са захванати и проявяват голямо съпротивление при прехлъзване един спрямо друг. Тяхната дебелина се описва по-добре от теорията за тънки еластични обвивки на Kirchoff-Love, съгласно която константата на огъване,  $K_B$ , е пропорционална на третата степен на дебелината на подредената фаза, в сравнение с модела на Evans-Skalak.

## Основни приноси в дисертацията

1. Изяснени са факторите, чрез които може да се контролира процесът на спонтанна деформация при охлаждане на диспергирани емулсионни капки от алкани и други неполярни вещества. Показано е, че капките се деформират повече и достигат крайните етапи в универсална еволюционна последователност, ако са (а) по-малки по размер, (б) стабилизирани с повърхностно-активни вещества с наситена опашка с дължина близка или по-голяма от тази на молекулите в капките и/или (в) емулсиите се охлаждат с по-ниска скорост. Тези тенденции са общи и са наблюдавани в емулсии от типа масло-във-вода със серия от няколко *n*-алкана, 1-алкени, *n*-алкохоли, асиметрични алкани и други вещества, съставени от молекули, съдържащи права наситена верига. За всички неполярни вещества, при които е наблюдаван процес на спонтанна деформация на капките, е известно, че обемната им кристализация се предхожда от появата на междинни ротаторни (пластични) фази.
2. Изяснен е механизмът на възникване на деформации на капките при охлаждане. Той включва замръзване на адсорбционния слой от ПАВ по повърхността на капките, което индуцира подреждане на прилежащи слоеве от неполярни молекули. Чрез директни експерименти с диференциална сканираща калориметрия и разсейване на рентгенови лъчи е определен дялът на подредените молекули в капките и вида на подредената структура, съответстваща на пластична ротаторна фаза.
3. Разработен е теоретичен модел, с помощта на който са интерпретирани експерименталните данни и е оценена дебелината на образувания повърхностен слой от ротаторна фаза. Показано е, че за някои от системите тя достига дебелина от  $55 \pm 15$  nm, т.е.  $24 \pm 6$  слоя от подредени молекули. За други системи дебелината на подредения слой е от порядъка на няколко молекулни дължини.
4. Определено е, че структурата на ротаторните фази в капките наподобява тази на твърдите тела, при които има захващане на слоевете един спрямо друг, водещо до значително съпротивление при деформация на прехлъзване. В резултат, константата на огъване за тези фази е пропорционална на третата степен от дебелината им, т.е. техните свойства се описват по-добре от теоретичния модел за тънки еластични обвивки, разработен от Kirchoff-Love, в сравнение с модела на Evans-Skalak.

### **Статии, включени в дисертационния труд:**

1. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, S. Smoukov, Control of drop shape transformations in cooled emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2016**, 235, 90-107.
2. N. Denkov, D. Cholakova, S. Tcholakova, S. Smoukov, On the mechanism of drop „self-shaping“ phenomenon in cooled emulsions, *Langmuir*, **2016**, 32, 7985-7991.
3. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, Z. Valkova, S. Smoukov, Multilayer formation in self-shaping emulsion droplets, *Langmuir*, **2019**, 35, 5484-5495.

### **Цитати на статиите, включени в дисертационния труд:**

По статиите, включени в дисертацията, са забелязани 17 цитата:

#### **Статия (1) – 8 цитата:**

- Hensel et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**; doi: 10.1073/pnas.1700099114
- Guttman et al., *Langmuir* **2017**, 33 pp. 1305-1314; doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02926
- Fedoseev et al., *Eurasian Phys. Tech. J.* **2017**, 14 pp. 18-24.
- Sejkova et al., *Artificial Life* **2018**, 24; doi: 10.1162/ARTL\_a\_00255
- Каптай, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, 256 pp.163-192 ; doi: 10.1016/j.cis.2018.04.007
- Fedoseev & Shisulin, *Physics of the solid state* **2018**, 60 pp. 1398-1404. doi: 10.1134/S1063783418070120
- Carpenter et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2019**; doi: 10.1073/pnas.1900802116
- Liber et al., *Langmuir* **2019**, 35 pp 13053-13061; doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01833

#### **Статия (2) – 7 цитата:**

- Zheng et al., *ACS Nano* **2017**, 11 pp. 721-729; doi: 10.1021/acsnano.6b07126
- Guttman et al., *Langmuir* **2017**, 33 pp. 1305-1314; doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02926
- Tokiwa et al., *Langmuir* **2018**, 34 pp 6205–6209; doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01088
- Zhu et al., *Materials* **2018**, 11, 1130; doi: 10.3390/ma11071130
- Matsubara & Aratono, *Langmuir* **2019**, 35, 1989-2001; doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01203
- Marin et al., *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 538, 541-545; doi: 10.1016/j.jcis.2018.11.111
- Guttman et al., *Nano Letters* **2019**, 19, 3161-3168; doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00594

#### **Статия (3) – 2 цитата:**

- Liber et al., *Langmuir* **2019**, 35 pp 13053-13061; doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01833
- Yan et al., *Angewandte Chemie Int. Ed.* **2020**; doi: 10.1002/anie.201916149

**Материали по дисертацията са докладвани на:**

1. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, S. Smoukov, “Self-shaping” drops, *Solutions in the Spring* 3-6.04.2016, Homerton College, Cambridge, UK – **постер**. Постерът е отличен с **награда за най-добър научен постер**, представен на конференцията.
2. Д. Чолакова, Н. Денков, С. Чолакова, И. Лесов, С. Смуков, “Контрол върху формата на капки, претърпяващи фазов преход”, *XV Национална конференция по химия за студенти и докторанти* 18-20.05.2016, София, България – **устен доклад**.
3. N. Denkov, S. Tcholakova, D. Cholakova, I. Lesov, Zh. Valkova S. K. Smoukov, “Self-shaping droplets: from spheres to platelets with “flagella””, *Flowing Matter*, 23-27.01.2017 г., Порто, Португалия – **устен доклад**.
4. Д. Чолакова, Ж. Вълкова, С. Чолакова, Н. Денков, С. Смуков, “Енталпийни ефекти при деформирането на емулсионни капки”, *XVII Национална конференция по химия за студенти и докторанти* 16-18.05.2018, София, България – **устен доклад**.
5. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, Z. Valkova, S. Smoukov, „Self-shaping of single and multicomponent droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling“ – *Conference of International Association of Colloid and Interface Scientists* 21-25.05.2018, Ротердам, Холандия – **устен доклад**.
6. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, Z. Valkova, I. Lesov, S. K. Smoukov, “Self-shaping and self-emulsification of emulsion drops upon cooling and heating” - *STEM Exchange: Research and Career Symposium*, организиран от компанията PepsiCo съвместно с New York Academy of Sciences 28.08.2018 г., Ню Йорк, САЩ – **постер**.
7. D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, Z. Valkova, I. Lesov, S. Smoukov „Self-shaping of single and multicomponent emulsion drops“ – конференция *Chemistry today for tomorrow* 01.02.2019 г., София, България – **устен доклад**.
8. D. Cholakova, Z. Valkova, S. Tcholakova, N. Denkov, B. P. Binks, “Self-shaping of emulsion droplets in presence of adsorbed latex particles upon cooling” *17th European Student Colloid Conference* 18-22.06.2019 г., Варна, България – **устен доклад**.
9. N. Denkov, D. Cholakova, S. Tcholakova, S. Smoukov, “Self-shaping droplets: from spheres to platelets with flagella”, *8<sup>th</sup> Conference Bubble & Drop*, 24-28.06.2019 г., София, България – **keynote доклад**.
10. N. Denkov, D. Cholakova, S. Tcholakova, I. Lesov, S. Smoukov, “Self-shaping of oily drops: control, mechanism, importance”, *17<sup>th</sup> European Student Colloid Conference*, 18-22.06.2019 г., Варна, България – **пленарен доклад**.

11. Zh. Valkova, D. Cholakova, S. Tcholakova, N. Denkov, S. K. Smoukov, “Multilayer formation in self-shaping emulsion droplets”, *Advanced Materials Workshop* 21–25.07.2019 г., Св. Св. Константин и Елена, България – **устен доклад**.
12. D. Cholakova, Z. Valkova, N. Denkov, S. Tcholakova, S. K. Smoukov, “Symmetry break in emulsion droplets of mixed alkanes upon cooling” *33<sup>rd</sup> European Colloids and Interfaces Society Conference* 9-13.09.2019 г., Льовен, Белгия – **устен доклад**. Докладът е отличен с **награда на фондация Enzo Ferroni за най-добър доклад**, представен от млад учен на конференцията.
13. D. Glushkova, D. Cholakova, S. Tcholakova, Z. Valkova, N. Denkov, S. K. Smoukov, “Multilayer formation in self-shaping drops: DSC & X-ray characterization” *33<sup>rd</sup> European Colloids and Interfaces Society Conference* 9-13.09.2019 г., Льовен, Белгия – **постер**.
14. N. Denkov, D. Cholakova, S. Tcholakova, S. Smoukov, “Self-shaping and self-fragmentation of droplets in cooled emulsions: a new approach for fabrication of micro- and nanoparticles of various shapes”, *10<sup>ma</sup> Юбилейна Национална конференция по химия*, 26-28.09.2019 г., София, България – **пленарен доклад**.



**Други публикации на Д. Чолакова, свързани с тематиката на дисертационния труд:**

1. N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, D. Cholakova, S. Smoukov, Self-shaping of oil droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling, *Nature*, **2015**, 528, 392-395.
2. P. Haas, R. Goldstein, S. Smoukov, D. Cholakova, N. Denkov, A theory of shape-shifting droplets, *Phys. Rev. Lett.*, **2017**, 118, 088001-1 – 088001-5.
3. S. Tcholakova, Zh. Valkova, D. Cholakova, Z. Vinarov, I. Lesov, N. Denkov, S. K. Smoukov, Efficient self-emulsification via cooling-heating cycles, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 15012.
4. Z. Valkova, D. Cholakova, S. Tcholakova, N. Denkov, S. Smoukov, Mechanisms and control of self-emulsification upon freezing and melting of dispersed alkane drops, *Langmuir*, **2017**, 33, 12155-12170.
5. D. Cholakova, Z. Valkova, S. Tcholakova, N. Denkov, S. Smoukov, Self-shaping of multicomponent drops, *Langmuir*, **2017**, 33, 5696–5706.
6. D. Cholakova, N. Denkov, Rotator phases in alkane systems: in bulk, surface layers and micro/nano confinements, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 269, 7-42.
7. P. Haas, D. Cholakova, N. Denkov, R. Goldstein, S. Smoukov, Shape-shifting polyhedral droplets, *Phys. Rev. Research*, **2019**, 1, 023017.
8. N. Denkov, S. Tcholakova, D. Cholakova, Surface phase transitions in foams and emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 44, 32-42.
9. D. Cholakova, Z. Valkova, S. Tcholakova, N. Denkov, B. P. Binks, Spontaneous particle desorption and “Gorgon” drop formation from particle-armored oil drops upon cooling, *Soft Matter*, **2020**, 16, 2480-2496.

**Цитирания на горните статии – общо 56 цитата**

1. Статия Denkov et al. *Nature*, **2015** – 40 цитата
2. Статия Haas et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2017** – 3 цитата
3. Статия Tcholakova et al. *Nat. Commun.*, **2017** – 6 цитата
4. Статия Valkova et al. *Langmuir*, **2017** – 1 цитат
5. Статия Cholakova et al., *Langmuir*, **2017** – 3 цитата
6. Статия Cholakova & Denkov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019** – 3 цитата