

Софийски Университет “Св. Климент Охридски”  
Факултет по Химия и Фармация  
Катедра по Инженерна Химия и Фармацевтично Инженерство

---

Надя Илиева Политова-Бринкова

**Коалесценция на водни капки в маслена среда:  
фактори за контрол и приложение  
за получаване на нано-структурирани материали**

**Автореферат**

на дисертация, представена за присъждане на образователната и  
научна степен “Доктор”

4.2 Теоретична химия – Макрокинетика

**Научни ръководители**

**Проф. д-р Славка Стоянова Чолакова**

**Проф. дхн Николай Денков Денков**

---

**София, 2018**

Дисертационният труд съдържа 184 страници, 80 фигури и илюстрации и 7 таблици. Цитирани са 259 литературни източника.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 14.05.2018 г. от 16:00 часа в Заседателната зала на Факултета по Химия и Фармация на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“, бул. Джеймс Баучер 1.

Номерацията на частите, фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази от дисертацията.

## Глава 1. Увод.

Стабилността на емулсиите може да се охарактеризира като се изследва (1) стабилността на емулсията като цяло и (2) стабилността на отделни капки или филмите, които се образуват между тях (*Tadros & Vincent, 1983; Das & Kinsella, 1990*). В първата група методи се включват центрофугиране на емулсии, определяне на измененията в размера на капките след различни въздействия върху емулсията, като нагриване и разбъркване, докато при втората група методи се охарактеризира директно стабилността на единична капка или на тънък емулсионен филм. При последните методи, обаче, размерът на капките и филмите, които се изследват, са много по-големи от типичните размери на капките в емулсиите, което прави невъзможно директното пренасяне на резултатите, получени с единични капки или филми, към реалните емулсионни системи (*Charles & Mason, 1960b; Chakarova et al., 1990; Dickinson et al., 1988; Basheva et al., 1999*). Въпреки това, подобни изследвания могат да предоставят информация относно основните механизми и сили на стабилизиране на емулсионните филми в реалните системи, както и за основните тенденции при изтъняването им.

В литературата стабилността на маслени капки във водни разтвори е широко изследвана във връзка със стабилността на емулсии масло-във-вода, които означаваме като М/В емулсии (*Cockbain & McRoberts, 1953; Gillespie & Rideal, 1956; Elton & Picknett, 1957; Nielsen et al., 1958; Charles & Mason, 1960b; Hartland, 1967a; 1967b; Hartland, 1968; Hodgson & Lee, 1969; Burill & Woods, 1973; Dickinson et al. 1988; Basheva et al., 1999*). В хода на тези изследвания е открито, че стабилността на капките зависи много силно от техния размер (*Nielsen et al., 1958; Charles & Mason, 1960b; Burill & Woods, 1973; Dickinson et al. 1988; Basheva et al., 1999*), типа и концентрацията на използвания ПАВ (*Cockbain & McRoberts, 1953; Nielsen et al., 1958; Burill & Woods, 1973; Dickinson et al. 1988*), вискозитета на непрекъснатата фаза (*Burill & Woods, 1973*) и времето за стареене на повърхностния слой за капки, стабилизирани с протеини (*Dickinson et al. 1988*). Показано е, че при ниски концентрации на ПАВ, капките са хидродинамично стабилизирани и тяхната стабилност зависи съществено от техния размер (*Basheva et al., 1999*).

За разлика от емулсиите М/В, които са широко изследвани в литературата във връзка с техните приложения в петролната, хранително-вкусовата, козметичната, фармацевтичната индустрия, както и в други технологични области (*Lissant, 1974; Sjoblom, 2001; Becher, 1965; Bibette et al., 2002; Mason & Bibette, 1996; 1997; Davies, 1985; Vankova et al., 2007a; 2007b; Sanfeld & Steinchen, 2008; Ushikubo & Cunha, 2014*), стабилността на емулсиите вода-в-масло (В/М) е много по-слабо изучена. Течните В/М емулсии са често срещани в химическата, петролната, хранителната и козметичната индустрии, въпреки че липсва задълбочено разбиране на типа на силите, които ги стабилизират. Знае се, че в общия случай някои масло-разтворими ПАВ могат да осигурят стабилност на емулсиите, но изборът на такива ПАВ все още се прави само по метода „проба-грешка“, като, освен това, той е относително ограничен в сравнение с широкия избор на налични ПАВ за получаване на М/В емулсии. В скорошно изследване *Ushikubo & Cunha, 2014* сравняват ефекта на три емулгатора (PGPR, Span 80 и лецитин) върху стабилността на емулсии от типа вода-в-хексадекан и вода-в-соево

масло. Авторите предлагат стеричната стабилизация от опашките на ПАВ-а за главен стабилизиращ механизъм срещу седиментация. По отношение на коалесценцията, авторите посочват като главен фактор виско-еластичността на адсорбционните слоеве, образувани на повърхността на капките. В добавка, хидродинамичните взаимодействия между капките са също важни за стабилизацията им, като те могат да бъдат повишени чрез увеличаване на вискозитета на маслената фаза. До сега не са изследвани тенденциите при стабилността на съответната моделна система – водни капки, притиснати от гравитацията срещу голяма междуфазова граница масло/вода.

За разбиране на процеса на получаване на емулсии от двата типа (М/В и В/М) с определен размер на капките е необходимо да се опишат и моделират процесите на коалесценция и разкъсване на капките в динамични условия, каквито се реализират при емулгиране в хомогенизатор. Много изследвания в литературата са насочени към теоретично описание на процеса на разкъсване на емулсионни капки в динамичен поток и към намиране на теоретични изрази за кинетичната константа на разкъсване,  $k_{BR}$ . Тези модели могат да бъдат групирани в три основни групи. В първия тип модели кинетичната константа на разкъсване,  $k_{BR}$ , се описва като продукт на реципрочната стойност на времето за деформиране на капката и ефективността на разкъсването на капката (Coulaloglu & Tavlarides, 1977; Konno et al., 1980). Във втория тип модели  $k_{BR}$  се описва като продукт на честотата на сблъсъците между капката с турбулентите вихри и ефективността на разкъсването на капката (Prince & Blanch, 1990; Tsouris & Tavlarides, 1994; Luo & Svendsen, 1996). И в двата случая ефективността на разкъсването на капката се изразява като експоненциален член, включващ отношението на повърхностната енергия, необходима за деформиране на капката, и средната кинетична енергия на турбулентните вихри. В третия тип модели  $k_{BR}$  се приема за равна на реципрочната стойност на времето за разкъсване на капката, което от своя страна се определя от баланса на напреженията, действащи върху разкъсващата се капка (Nambiar et al., 1992, 1994; Martinez-Bazan et al., 1999; Eastwood et al., 2000).

Vankova et al., 2007a; 2007b и Tcholakova et al., 2007 са извели изрази за зависимостта на кинетичната константа на разкъсване за маслени капки в турбулентен поток от размера на капките, хидродинамичните условия по време на емулгиране и вискозитета на маслената и водната фази. Тези изрази са използвани след това за интерпретация на експериментални данни, получени с емулсии М/В. Основно допускане на модела на Vankova et al., 2007b е, че процесите на разкъсване и коалесценция на капките са пространствено разделени, т.е. те се случват на различни места в хомогенизатора.

Процесът на коалесценция при емулгиране в турбулентен поток, обаче, е все още слабо изучен. В най-общия случай скоростната константа на коалесценция би могла да се представи като продукт на вероятността за сблъсък между две капки, умножена по ефективността за коалесценция (Coulaloglou & Tavlarides, 1977), но няма известни изрази, които да описват набор от различни експериментални данни, получени при различни условия.

Систематичното изучаване и разбиране, както и постигането на контрол върху процеса на коалесценция на водните капки в емулсии М/В биха позволили успешното им използване в още по-широк диапазон на области, например за синтез на

наночастици с различна форма, размер и структура. Наноразмерните полупроводникови частици, като тези от  $\text{TiO}_2$ , например, са от голямо значение в съвременния индустриален свят. Те се използват в множество технологични области, като например във фотокатализата, както и при производството на сензори, соларни клетки и запаметяващи устройства (*Ahmad et al. 2006; Li et al., 2002; Remillard et al., 2000; Traversa et al. 1995; Kingon et al., 2000*). Освен това, поради стабилността, нетоксичността и биосъвместимостта им, материалите на базата на  $\text{TiO}_2$  се използват още и за импланти и за доставка на лекарства (*Narayanan et al., 2009; Signoretto et al., 2011; Dong et al., 2016*). От основно значение за всички техни приложения са размерът, формата и повърхността на частиците. Така например агрегатите от наночастици с грапава повърхност имат своите предимства, поради специфичната им развита повърхност и, съответно, по-голямата им ефективност при хетерогенна катализа. Получаването на  $\text{TiO}_2$  агрегати във формата на гладки/кухи сфери също има своите предимства при приложенията им в различни области на индустрията. От литературата са известни различни методи за синтез на  $\text{TiO}_2$ , като например зол-гел, мицеларни, микроемулсионни и др. Използването на В/М емулсии като метод за синтез на наночастици има предимствата на сравнително лесен метод за получаване на наноструктурирани материали с различни форми и размери.

## **Цел и структура на дисертацията**

Основната цел на дисертацията е да се изяснят основните фактори, които влияят върху процеса на коалесценция между капки в емулсии от типа вода-в-масло при емулгиране в турбулентен поток, за да се постигне добър контрол върху процеса. Изследването е насочено към използването на водните капки в емулсии с контролирана стабилност като микрореактори за получаването на наноструктурирани материали.

За постигане на поставената цел са изследвани следните фактори: (1) тип и концентрация на ПАВ; (2) вискозитет на маслената фаза; (3) йонна сила и рН на водната фаза; и (4) размер на водните капки. Проведени са, както моделни експерименти за получаване на информация за тенденциите при коалесценцията между капки при квазистатични условия, така и експерименти по емулгиране за охарактеризиране на процеса в динамични условия. Коалесценцията между капките и разкъсването им са описани посредством теоретични модели. Проведени са и реални експерименти за синтез на наночастици от  $\text{TiO}_2$  във водните капки на емулсии В/М.

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава 2 са описани използваните материали и експерименталните методи, с които е проведено изследването.

Глава 3 представя експерименталните резултати, получени от моделните експерименти за изследване на стабилността на емулсионни филми от типа вода-масло-вода, от които е получена информация за поведението и количествена оценка за стабилността на подобни филми при квазистатични условия. Разгледана е ролята на различни фактори, като вискозитет на маслената фаза и йонна сила на водната фаза, а също е направен теоретичен анализ на получените експериментални данни.

В Глава 4 е представено изследването, проведено за определяне на стабилността спрямо коалесценция на водни капки, поставени на междуфазова граница масло/вода, с обемна водна фаза. Описано е влиянието на фактори, като концентрация на ПАВ, вискозитет на маслената фаза и размер на водните капки. Направено е и сравнение с паралелно проведено изследване на стабилността на обемни емулсии, съдържащи съответните маслени и водни фази.

Глава 5 представлява експериментално изследване и теоретични разглеждания за определяне на константата на разкъсване в емулсии от тип вода-в-масло. Определен е подходящият ПАВ и концентрационният диапазон, при който имаме режим на потисната коалесценция и е разгледан ефектът от типа на маслената фаза, първоначалния размер на водните капки, концентрацията на ПАВ, йонната сила и рН на водната фаза и скоростта на хомогенизиране на емулсията върху еволюцията на разпределението на капките по размери по време на емулгирането. В тази глава от дисертацията е представен и теоретичен модел, с който сме описали кинетиката на разкъсване на водните капки в емулсии вода-в-масло в хода на емулгиране.

В Глава 6 представяме получаването и анализа на експерименталните резултати, както и теоретичните разглеждания, направени за определяне на константата на коалесценция в емулсии от тип вода-в-масло. Показан е ефектът от различни фактори върху коалесценцията на водните капки в хода на емулгирането, като експериментално получените данни са описани теоретично и е получен модел за константата на коалесценция в емулсии вода-в-масло.

Глава 7 описва приложението на двуемулсионния метод за синтез на наночастици от  $\text{TiO}_2$  във водните капки на емулсии В/М. Представен е ефектът от фактори, като концентрация на ПАВ, вискозитет на маслената фаза, концентрация на реагентите за синтез и условия на емулгиране върху формата и размера на получените първични частици от  $\text{TiO}_2$  и техните агрегати.

## **Глава 2. Материали и методи.**

В глава 2 от дисертацията сме представили материалите и основните експериментални методи и процедури, които сме използвали в изследването.

### **2.1. Материали.**

**2.1.1. Масла.** Като маслена фаза използвахме н-хексадекан (95%, продукт на Alfa Aesar, кат. Номер 43283) и Isopar V<sup>TM</sup> (изопарафин, продукт на Exxon Mobil Corporation, продуктово номер: 133639). Както н-хексадекана, така и Isopar V<sup>TM</sup> бяха пречиствани от повърхностно-активни замърсявания чрез преминаване на маслата през стъклена колона, пълна с адсорбент Florisil (Supelco Florisil PR 60/100, продуктово номер: 20280-U) (Gaonkar & Borwankar, 1991).

При някои от експериментите за получаване на наночастици от  $\text{TiO}_2$  като маслена фаза използвахме и минерално масло Heavy oil (продукт на Sigma-Aldrich, кат. номер: 33,076-0).

**2.1.2. Повърхностно-активни вещества.** При експериментите, представени в дисертацията, използвахме основно две нейонни повърхностно-активни вещества: сорбитан монолаурат (Span 20, продукт на ICI, HLB  $\approx$  8.6) и сорбитан моноолеат (Span 80, продукт на Fluka, каталожен номер: 85548, HLB  $\approx$  4.3), които разтваряхме в маслената фаза при разбъркване на магнитна бъркалка на стайна температура. Концентрацията на Span променяхме в широки граници.

В някои от експериментите като емулгатор използвахме polyglycerol polyricinoleate (PGPR, продукт на Palsgaard, HLB  $<$  4.5) или смес на PGPR + Span 80.

При експериментите за синтез на титаниеви наночастици проведохме тестови експерименти с допълнителни нейонни ПАВ от групите Lutensol, Span и Brij.

**2.1.3. Прекурсори за синтез на  $TiO_2$  наночастици.** За провеждане на експериментите за получаване на наночастици от  $TiO_2$ , описани в дисертацията, използвахме  $TiCl_4$  (продукт на Fluka, cat.: 89541, чистота  $\geq$  98.0% (AT), моларност 8.94 M), разтворен в 32 wt. % HCl (продукт на Sigma, кат. номер: 30720, масова плътност 1.159 g/mL, моларност 10.17 M HCl). Като преципитационен агент за реакцията използвахме  $NH_4OH$  (25 % разтвор на амонияк с масова плътност 0.91 g/mL, моларност 13.36 M).

**2.1.4. Други вещества.** При всички експерименти за приготвяне на водните разтвори използвахме пречистена вода през Milli-Q Organex система (Millipore Inc., USA) с проводимост 0.05  $\mu S$  и повърхностно напрежение 72.8 mN/m при 20  $^{\circ}C$ .

При повечето експерименти във водната фаза разтваряхме NaCl ( $\geq$  99.8 %, продукт на Sigma, кат. номер 31434) за постигане на определена йонна сила на разтвора. При експериментите, в които променяхме рН на водната фаза, използвахме буферни разтвори, като за постигане на рН  $\approx$  3 използвахме цитратен буфер със състав 4.5 mM  $Na_3Cit \cdot 2H_2O$  (продукт на Теоком, чистота 99%) + 20.5 mM  $H_3Cit$  (продукт на Теоком, чистота 99.5%). За рН  $\approx$  10 използвахме карбонатен буфер от 27.3 mM  $NaHCO_3$  (продукт на Теоком, чистота 99.2%) + 40.9 mM  $Na_2CO_3$  (продукт на Теоком, чистота 99.9%).

За хидрофобизиране на лабораторните съдове използвахме пари от Хексаметилдисилазан (HMDS,  $\geq$  99 %, продукт на Aldrich, кат. номер 440191).

## 2.2. Експериментални методи и процедури.

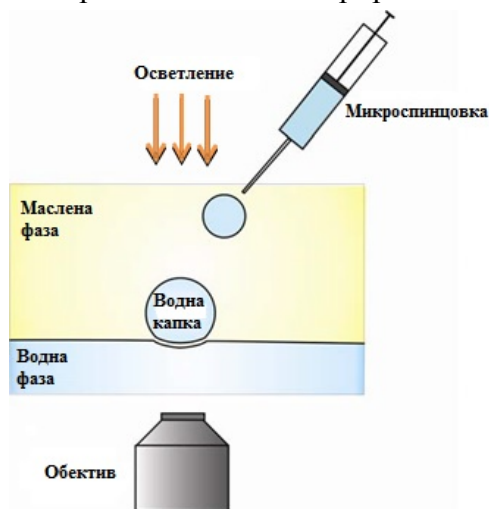
За да определим състава на Span 80, използвахме газова хроматография (GC), като анализа проведохме с апарат TRACE GC (ThermoQuest, Italy), оборудван с автоматичен инжектор AS 2000. Използвахме капилярна колона Quadrex, USA. Анализирахме предварително хидролизирани проби от Span 80, като преди инжектиране всички проби бяха дериватизирани чрез смесване с N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA, derivatization grade, продукт на Supelco,

номер: 33027) за 1 h на 60 °C. Използвайки хексадеканол (цетанол) като вътрешен стандарт, изчислихме концентрациите на мастните киселини, моно-, ди- и триестерите в пробите.

За да измерим междуфазовото напрежение (IFT) на границата вода/масло използвахме Drop Shape Analysis посредством инструмента DSA100R и софтуера DSA1 (Krüss GmbH, Германия). Повърхностните реологични свойства на разтворите при деформация на разширение охарактеризирахме чрез метода на осцилиращата капка (ODM) (Russev et al., 2008).

Образуваните маслени филми бяха наблюдавани в отразена светлина в капилярна клетка на Шелудко-Ексерова (Scheludko & Exerowa, 1959; Sheludko, 1967).

За да определим времето на живот на водните капки, използвахме петри с диаметър 3 cm, в което наливахме 1 mL от водната фаза (дълбочина  $\approx 1.4$  mm), след което върху нея много бавно наливахме 1.5 mL маслена фаза (дълбочина  $\approx 2.7$  mm), в която предварително бяхме разтворили ПАВ. След това, използвайки игла с диаметър, вариращ между 180  $\mu\text{m}$  и 220  $\mu\text{m}$ , образувахме в маслената фаза водни капки с различен размер. Когато капката падне до междуфазовата граница масло/вода между тях се образува тънък емулсионен филм от тип вода-масло-вода, виж Фигура 2.3. Чрез оптичен микроскоп осъществявахме наблюдение на капката върху междуфазовата граница, като записвахме времето ѝ на живот преди да коалесцира с обемната водна фаза. При тези експерименти добавяхме 150 mM NaCl във водната фаза, а като маслени фази използвахме хексадекан или Isopar V, в които бяхме разтворили Span 20 или Span 80. Концентрацията на ПАВ варирахме между 0.001 и 0.05 wt.%.



**Фигура 2.3.** Схематично представяне на метода за определяне на времето на живот на водни капки, притиснати от гравитацията срещу плоска междуфазова граница масло/вода. Водната и маслената фаза са с дълбочини, съответно, 1.4 mm и 2.7 mm.

Емулгирането осъществявахме на два етапа, като в първия получавахме груба емулсия (премикс), която след това използвахме за получаване на крайните емулсии, използвайки различни апарати за емулгиране.

Премиксите получавахме като добавяхме бавно водната фаза към маслената фаза при непрекъснато разбъркване на ръка или чрез метода на мембранна емулсификация (Yoshizawa et al., 1996), който беше реализиран чрез стандартен лабораторен модул (Microkit), произведен от фирмата Shirasu Porous Glass Technology



(SPG, Miyazaki, Japan), който работи с цилиндрични мембрани, направени от специално порьозно стъкло (shirasu porous glass). В зависимост от желания размер на капките в емулсиите, използвахме две различни мембрани със среден диаметър на порите около 2  $\mu\text{m}$  и 10  $\mu\text{m}$ . За да може водната фаза да премине през мембраната под формата на капки в маслената фаза, прилагаме определено налягане в зависимост от размера на порите на мембраната.

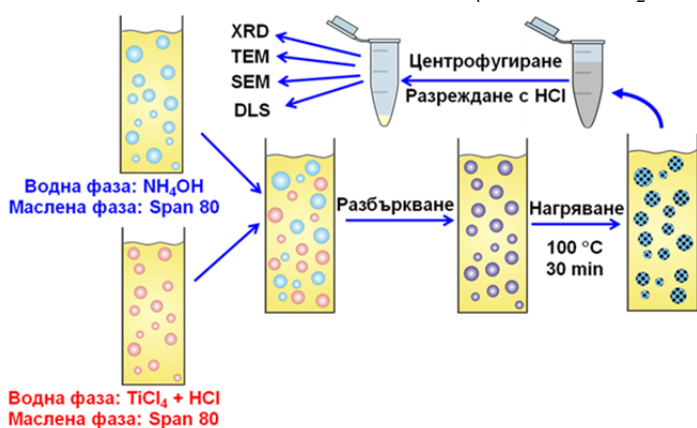
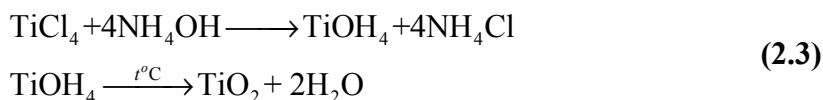
За емулгиране на получените премикси използвахме хомогенизатор с тесен процеп при който емулгирането се осъществява в резултат на интензивно турбулентно разбъркване на сместа вода-масло при преминаването ѝ през тесни процеци (*Tcholakova et al. 2003, 2004; Чолакова 2004; Steiner et al. 2006*). Най-общо хомогенизаторът се състои от емулгиращ елемент, тръби, система за подаване на повишено налягане на входа на апаратурата и датчик за отчитане на това налягане. Интензивността на турбулентното движение е най-висока в зоната на емулгиращия елемент, поради което именно в тази част от уреда се осъществява деформацията и разкъсването на капките (*Чолакова 2004; Tcholakova et al. 2004; Steiner et al. 2006*). В проведените експерименти работихме с емулгиращ елемент с 2 тесни процепа с ширина 395  $\mu\text{m}$ .

При някои експерименти използвахме ротор статор хомогенизатор Ultra Turrax (Janke & Kunkel GmbH & Co, IKA-Labortechnik), който се състои от основно тяло и диспергиращ елемент. Диспергиращият елемент от своя страна се състои от ротор и статор, с тесен процеп от 300  $\mu\text{m}$  между тях.

Размерът на капките в изследваните емулсии определяхме чрез оптична видео-микроскопия в преминала светлина, посредством микроскоп AxioPlan (Zeiss, Germany), снабден с обектив Epiplan  $\times 50$ . Диаметрите на записаните водни капки се измерваха от оператор със софтуер за анализ на изображения. Всяка капка се измерваше индивидуално от оператора, като за всяка проба се измерваха диаметрите на най-малко 1000 капки.

Изследвахме стабилността към коалесценция на емулсии вода-в-масло, като отчитахме времето за отделяне на половината от диспергираната в емулсията вода на дъното на цилиндър.

Получаването на  $\text{TiO}_2$  наночастици протичаше по следните реакции:



**Фигура 2.7.** Схематично представяне на двуемулсионния метод за синтез и подготовка на пробите от  $\text{TiO}_2$  наночастици за анализ.

TiO<sub>2</sub> частици синтезирахме по т.нар. двуемулсионен метод, представен на Фигура 2.7, който включва използването на капките от емулсия В/М като реактори, в които се осъществява реакцията. Методът представлява приготвяне на две начални емулсии, водните капки на които се състоят от реагентите за синтез на частиците, съответно, от смес от TiCl<sub>4</sub> (8.94 M) + 32% HCl (10.17 M) и 25% NH<sub>4</sub>OH (13.36 M). Коалесценцията на капките след смесването на двете единични емулсии води до образуване на Ti(OH)<sub>4</sub>, който се трансформира в TiO<sub>2</sub> след нагряване на емулсията при 100 °C в продължение на 30 минути в маслена баня при непрекъснато бъркане на магнитна бъркалка.

При прилагане на двуемулсионния метод, образуваните частици трябваше да бъдат отделени, както от маслената фаза, така и от страничния продукт (NH<sub>4</sub>Cl) на реакцията. Най-общо отделянето на частиците се извършваше като след отстраняването на маслената фаза на емулсията прилагаме 3-кратно разреждане със солна киселина (с pH = 1) и след това повишаване на pH до ≈ 6 чрез добавяне на NH<sub>4</sub>OH (13.36 M). Следващата стъпка включваше многократно промиване на частиците с H<sub>2</sub>O и центрофугиране при 1000 × g за 30 минути за отстраняване на водната фаза. Промитите частици диспергирахме в HCl с pH ≈ 1.

Използвахме метода на динамично светоразсейване посредством апарат Malvern 4700 (Malvern Ltd.), чрез който измервахме размерите на получените наночастици.

Освен това провеждахме елементарен анализ чрез сканиращ електронен микроскоп SEM/FIB инструмент LYRA I XMU (TESCAN), оборудван с EDX детектор Quantax 200 (BRUKER), спектроскопска резолюция на Mn-Kα и 1 keV 126 eV. Използвахме SE детектор и работихме при 5-30 keV.

За определяне на кристалната структура на получените проби от TiO<sub>2</sub> проведохме рентгено-структурен анализ. Данните от широкоъгълна дифракция бяха получени чрез дифрактометър D500 (Siemens, Германия), използвайки CuKα радиация и вторичен лъчев графитен монохроматор. Спектрите са снети в 2θ обхвата от 20 до 60° на стъпки от по 0.05° и време за преброяване – 2 s/стъпка.

За охарактеризиране на големината и формата на първичните частици в получените проби от TiO<sub>2</sub> използвахме трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ) с висока резолюция (HRTEM) JEOL JEM 2100 и работихме при 200 kV. Увеличенията бяха в диапазон от 40 000 до 400 000 пъти.

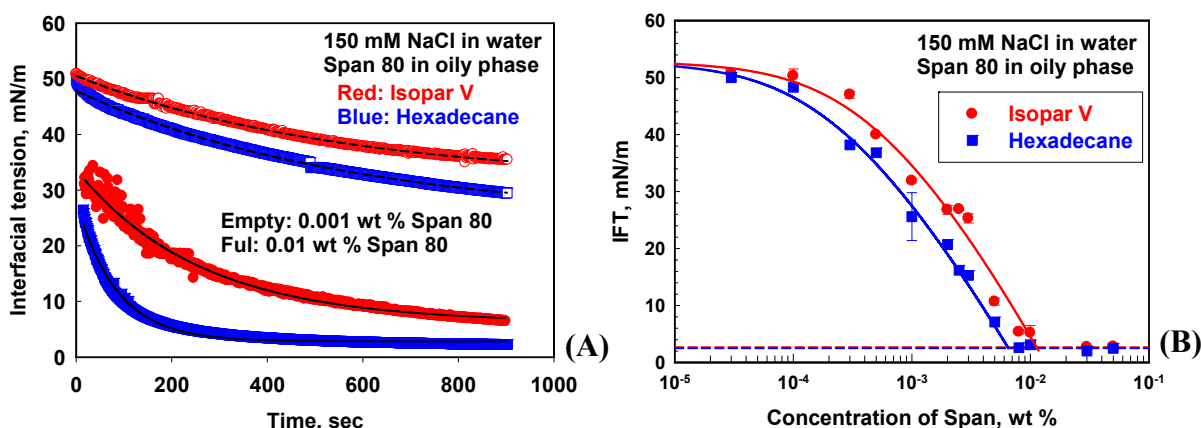
### **Глава 3. Фактори, влияещи върху стабилността на емулсионни филми от тип вода-масло-вода.**

#### **3.1. Увод и цел на изследването.**

Основната цел на настоящото изследване е да се изяснят факторите, които влияят върху стабилността и скоростта на изтъняване на маслени филми в присъствие на маслоразтворимо ПАВ. Като маслени фази сме използвали хексадекан и Isopar V в присъствието на маслоразтворимото ПАВ Span 80 при различни концентрации на NaCl във водната фаза. Изследвано е влиянието на следните фактори върху поведението на маслените емулсионни филми: (1) концентрация на ПАВ; (2) вискозитет на маслената фаза; (3) йонна сила на водната фаза.

## 3.2. Охарактеризиране на повърхностните свойства на използваните разтвори.

3.2.1. *Изотерми на междуфазовото напрежение.* За да охарактеризираме повърхностните свойства на разтворите, измерихме междуфазовите напрежения на границата масло/вода като функция от времето,  $\sigma(t)$ , за Span 80, разтворен в пречистен хексадекан или Isopar V, виж Фигура 3.1А. Получените данни описахме с експоненциална функция, което показва, че адсорбцията е бариерно-контролирана (Kralchevsky et al., 2008).



**Фигура 3.1.** (А) Междуфазово напрежение като функция на времето за разтвори на 0.001 wt. % (празни символи) и 0.01 wt. % (пълни символи) Span 80 в Isopar V (червени символи) и хексадекан (сини символи), заедно с най-добрите напасвания по у-ние (3.1). (В) Равновесно междуфазово напрежение като функция на концентрацията на Span 80 в Isopar V (червени символи) и хексадекан (сини символи). Кривите в (В) са напасванията с адсорбционната изотерма на Volmer, виж у-ние (1.4) в раздел 1.1.1 от глава 1 на дисертацията. Водната фаза съдържа 150 mM NaCl.

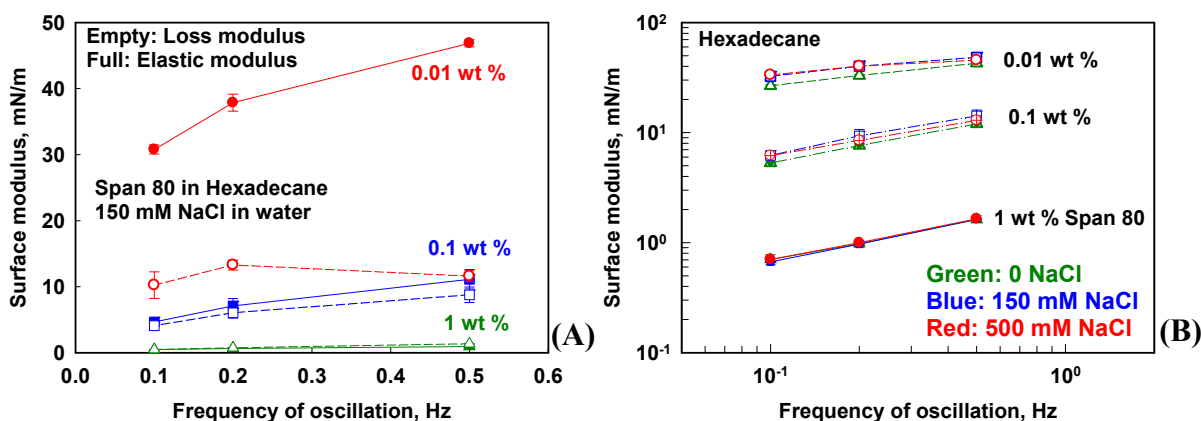
Определихме, че при концентрации на Span  $C_S < 0.01$  wt. % характерните времена за адсорбция на Span от разтвори в Isopar и хексадекан са почти еднакви по стойност, докато при  $C_S \geq 0.01$  wt. %,  $\tau_R$  е около 2 пъти по-кратко за разтворите на Span в хексадекан в сравнение със съответните разтвори в Isopar (Фигура 3.1А). Най-вероятно по-бавната адсорбция от разтворите в Isopar се дължи на по-бавна скорост на демиелизация на мицелите на Span в Isopar (в сравнение със съответните разтвори в хексадекан). Друго възможно обяснение е, че трансферът на молекулите на ПАВ от маслената към водната фаза зависи от вискозитета на маслото и, поради това измерваме по-дълги релаксационни времена за по-вискозното масло.

Определихме равновесното междуфазово напрежение при дадена концентрация на ПАВ,  $\sigma_{EQ}(C_S)$  и построихме изотермите представени на Фигура 3.1В. Стойността на СМС за Span 80 е около  $\approx 0.01$  wt. % в Isopar V, докато в хексадекан е  $\approx 0.007$  wt. %. Междуфазовото напрежение при СМС е  $\sigma_{СМС} \approx 2.5$  mN/m за хексадекан/вода и  $\sigma_{СМС} \approx 2.7$  mN/m за Isopar V/вода. Тези много подобни стойности показват, че присъствието на разклонени алканови молекули в Isopar не повлияват съществено структурата и свойствата на адсорбционните слоеве от Span 80.

За да определим характеристичните параметри на адсорбионните слоеве на границите хексадекан/вода и Isopar/вода, напаснахме експерименталните данни  $\sigma_{EQ}(C_s)$  с изотермата на Volmer, която предполага нелокализирана адсорбция с пренебрежимо взаимодействие между адсорбираните молекули (*Kralchevsky et al., 2008; Adamson & Gast, 1997*), виж у-ния 1.4a и 1.4b в раздел 1.1.1 от глава 1 на дисертацията. Получените стойности за площ на молекула при СМС,  $A_{СМС}$ , са в добро съгласие със стойностите, известни от литературата, като няма съществена разлика в  $A_{СМС}$  за адсорбионните слоеве образувани на междуфазовите граници хексадекан/вода и Isopar/вода. Енергията на адсорбция е по-малка за границата Isopar/вода в сравнение с тази за хексадекан/вода, което е в добро съгласие с наблюдаваното по-високо СМС за Isopar. Относително високите определени енергии на адсорбция,  $12.5 - 14 k_B T$ , може да се обяснят с образуване на силни енергетически изгодни водородни връзки между сорбитановия пръстен на адсорбираните молекули от Span и водните молекули на повърхността. Измерените енергии на адсорбция също са в добро съгласие с литературните данни, като за граница додекан/вода са докладвани стойности от  $15.5 k_B T$  (*Peltonen et al., 2001*).

**3.2.2. Повърхностни реологични свойства на изследваните разтвори.** За допълнително охарактеризиране на адсорбионните слоеве, образувани на междуфазовата граница хексадекан/вода, измерихме повърхностните дилатационни модули на системите при три различни концентрации на Span 80, които са по-високи от СМС. Получените резултати са представени на Фигура 3.3. Установихме, че увеличаването на концентрацията на Span води до намаляване на повърхностния модул.

Не беше установено никакво съществено влияние върху реологичните свойства на адсорбионните слоеве при добавяне на NaCl, виж Фигура 3.3B.



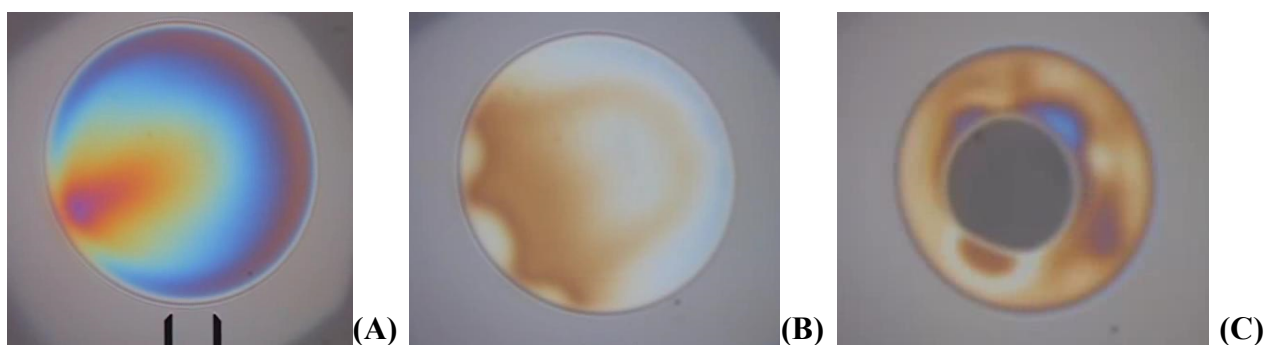
**Фигура 3.3.** Повърхностните модули като функция на честотата на осцилация за адсорбионни слоеве, образувани на междуфазовата граница хексадекан/вода от маслени разтвори на 0.01 wt. % (червени символи), 0.1 wt. % (сини символи) и 1 wt.% (зелени символи) Span 80 при (A) 150 mM NaCl и (B) три различни концентрации на NaCl във водната фаза.

### 3.3. Време на живот на филми от разтвори на хексадекан, образувани между водни повърхности на 150 mM NaCl.

**3.3.1. Поведение на тънките емулсионни филми в зависимост от концентрацията на ПАВ.** В тази част резюмираме резултатите, получени за стабилността на филми от хексадекан с диаметър около  $350 \pm 50 \mu\text{m}$ , образувани между водни разтвори на 150 mM NaCl. При всяка концентрация на Span 80 наблюдавахме по най-малко 10 филма, тъй като късането на филмите е стохастичен процес.

Първоначално образуваните филми имаха нехомогенна дебелина. Отначало в центъра на филма се образува по-удебелена област, димпъл (dimple). По-голямата част от течността в димпъла бързо изтича от филма в рамките на 2-5 s след образуването му, докато част от удебелената част остава захваната във филма, както е показано на Фигура 3.4А. След това се наблюдава постепенно изтъняване и след определен период от време, което зависи съществено от концентрацията на Span 80, в най-тънката част на филма се образува черно петно с дебелина  $< 10 \text{ nm}$ , виж Фигура 3.4С. В зависимост от концентрацията на Span, това черно петно може да разшири диаметъра си без филмът да се къса или филмът може да се къса по време на разширяването на петното (каквото е случаят с филма, показан на Фигура 3.4).

При най-ниската концентрация на Span 80, 0.01 wt. %, времето на живот на филма се определя изцяло от времето на изтичане на филма от неговата начална дебелина до критичната дебелина на филма,  $h_{\text{CR}} \approx 45 \pm 5 \text{ nm}$ , при която, поради ван-дер-Ваалсово привличане между повърхностите на филма, в него се образува черно петно. При тази ниска концентрация на ПАВ, филмите се късат почти веднага след формирането на черно петно. Увеличаването на концентрацията на Span в хексадекан води до съществено увеличение, както на времето на изтичане (до образуването на черното петно), така и на времето, необходимо за късането на филма след образуване на черното петно. При концентрации над 0.3 wt. % черното петно се разширява докато заеме цялата повърхност на филма (Фигура 3.5D). Тези филми се късат много по-късно и някои от тях остават стабилни за повече от 30 min.

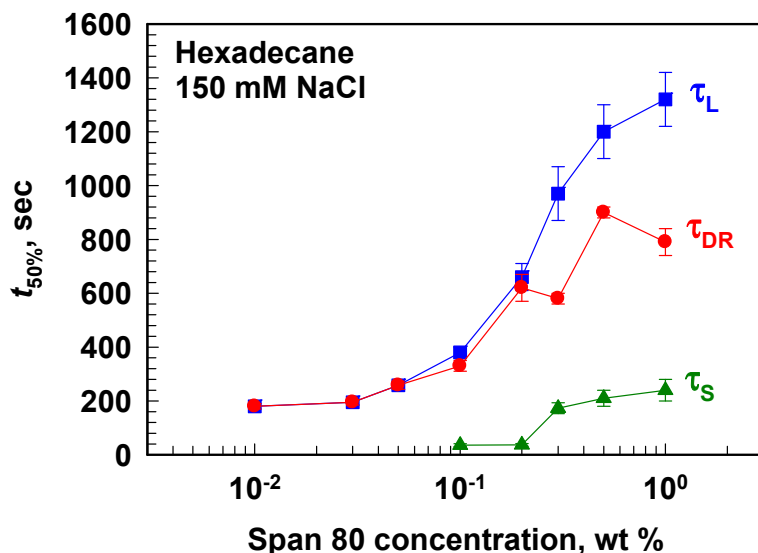


**Фигура 3.4.** Микроскопски снимки на типично изтъняване на филм от хексадекан, стабилизирани с 0.1 wt. % Span 80 в различните етапи на процеса: (А) 30 s след образуването на филма, (В) 2 min по-късно и (С) точно преди късането на филма. Марката на снимката е  $50 \mu\text{m}$ .

**3.3.2. Количествено охарактеризиране на стабилността на тънките емулсионни филми. Характеристични времена.** За количествено охарактеризиране на стабилността на филмите определихме вероятността за късане на филмите като функция от времето им на живот за различните концентрации на Span 80, която нараства значително с времето и става 100 % в рамките на 200-1000 s за  $C_S \leq 0.2$  wt. %. Въпреки, че работните концентрации са около и над СМС, повечето от филмите са нестабилни, дори при най-високата изследвана концентрация на ПАВ,  $C_S = 1$  wt. %, като се наблюдава съществено увеличаване на стабилността на филмите с увеличаване на концентрацията на ПАВ.

Граничната концентрация на ПАВ, при която образуваното черно петно може да се разшири и да обхване цялата повърхност на филма, е 0.3 wt. % (т.е. 30 пъти над СМС). При по-ниски концентрации на Span филмите се късат веднага след формиране или по време на разширяването на черното петно, докато при по-високите концентрации на Span около 50 % от тънките черни филми живеят най-малко 3-5 min след образуване на черно петно.

За по-нататъшно охарактеризиране на ефекта от концентрацията на Span 80 върху стабилността на филмите определихме три характеристични времена: средното време на живот на филма,  $\tau_L$ , което дефинираме като времето, при което 50 % от всички изследвани филми се късат; средното време на изтичане на филма,  $\tau_{DR}$ , което дефинираме като необходимото време за образуване на черно петно в 50 % от наблюдаваните филми; и средното време на живот на черното петно,  $\tau_S$ , което дефинираме като времето, за което 50 % от филмите се късат след образуване на черно петно в тях. Трябва да отбележим, че по дефиниция  $\tau_L = (\tau_{DR} + \tau_S)$  за един филм.



**Фигура 3.7.** Времето, за което 50 % от филмите се късат след образуването им,  $\tau_L$ , времето за късане на 50 % от филмите след образуване на черно петно в тях,  $\tau_S$ , и времето за изтичане на филмите до дебелина, при която има образуване на черно петно,  $\tau_{DR}$ , като функция на концентрацията на Span 80 в хексадекан. Водната фаза съдържа 150 mM NaCl.

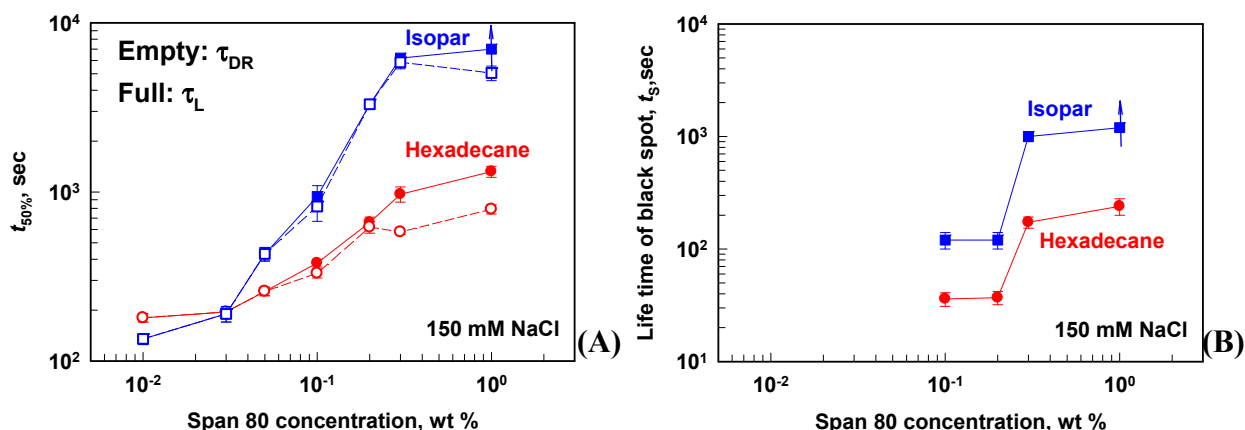
Експерименталните резултати за тези три характеристични времена са сравнени на Фигура 3.7 като функция на концентрацията на Span 80. От получените данни може да заключим, че в зависимост от концентрацията на Span може да разграничим три региона. При  $C_S \leq 0.05$  wt. % времето на живот на филмите се контролира изцяло от тяхното време на изтичане,  $\tau_L \approx \tau_{DR}$ . Появата на черно петно в тези филми води до



късането им в рамките на 1 s след образуването на черното петно. В междинния концентрационен диапазон,  $0.1 \text{ wt. \%} \leq C_S \leq 0.2 \text{ wt. \%}$ , времето на живот на филмите нараства основно поради увеличаване на времето на изтичане, докато времето на живот на черните петна е все още кратко, като те оцеляват около  $\approx 30 \text{ s}$ . По-нататъшно увеличаване на концентрацията на ПАВ над  $0.3 \text{ wt. \%}$  не променя съществено  $\tau_{DR}$ , но, както  $\tau_L$ , така и  $\tau_S$  се увеличават значително – около 50 % от тънките филми остават стабилни за повече от 1400 s при най-високата концентрация на ПАВ, поради увеличаването на времето на живот на черните филми.

### 3.4. Роля на вискозитета на маслената фаза за стабилността на филми вода-масло-вода.

Подобна серия от експерименти беше проведена с разтвори на Span 80 в Isopar V. Установихме, че стабилността на филмите, образувани от разтвори на Span 80 в хексадекан и Isopar V, е почти еднаква при  $C_S \approx \text{СМС}$ , докато и двете характеристични времена  $\tau_{DR}$  и  $\tau_L$  нарастват много по-бързо при  $C_S \geq 3$  пъти СМС, когато като маслена фаза се използва Isopar. От друга страна, формата на кривите за  $\tau_{DR}$ ,  $\tau_S$  и  $\tau_L$  са качествено много подобни (по форма) за хексадекан и Isopar.



**Фигура 3.8.** (А) Време на изтичане и време на живот на филмите и (В) време на живот на четното петно като функция на концентрацията на Span 80 в хексадекан и Isopar. Водната фаза съдържа 150 mM NaCl.

### 3.5. Роля на йонната сила на водната фаза за поведението на филми вода-хексадекан-вода.

За да изследваме ефекта от концентрацията на електролит във водната фаза, проведохме експерименти с филми от хексадекан, съдържащ 0.01, 0.1 или 1 wt. % Span 80 между водна фаза в присъствие на 0, 150 или 500 mM NaCl. От тази серия от експерименти установихме, че присъствието на NaCl във водната фаза повлиява слабо стабилността на филмите при концентрация на ПАВ от 0.01 wt. % Span 80, а времето на изтичане преминава през минимум при 150 mM NaCl за филмите, образувани от разтвори на ПАВ с концентрация 0.1 wt. % Span 80 в хексадекан. При експериментите с 1 wt. % Span 80 беше наблюдавано неочаквано поведение на филмите от хексадекан,

образувани между разтвори на 500 mM NaCl. Повече от 80 % от образуваните филми оставаха по-дебели от 100 nm до 1 h след тяхното формиране. В по-малко от 20 % от филмите наблюдавахме образуване на черно петно, което оставаше стабилно за повече от 15 min. Това показва, че филмите, образувани от 1 wt. % Span 80 в разтвор на 500 mM NaCl са много стабилни. Трябва да отбележим, че стабилността на филмите, образувани в разтвор на 150 mM NaCl е много по-ниска. Само 50 % от тях оставаха стабилни след формиране на черно петно, а  $\tau_{DR}$  е само  $\approx 12$  min.

### 3.6. Теоретични разглеждания и анализ на получените експериментални данни за времето на изтичане на изследваните тънки емулсионни филми от тип В/М/В.

Сравнявайки тенденциите при наблюденията на тънките течни филми с резултатите за повърхностния модул на адсорбционните слоеве, представени по-горе в текста, установихме, че стабилността на маслените филми не се определя от реологичните свойства на адсорбционните слоеве. Всъщност, по-високата концентрация на ПАВ води до по-ниски повърхостни модули, докато стабилността на филмите се увеличава с увеличаване на концентрацията на ПАВ. Поради това се наблюдава анти-корелация между времето на живот на филмите и повърхностните модули, което се дължи на факта, че адсорбцията е много по-бърза при високите концентрации на ПАВ и оттам повърхностният модул намалява, докато стабилността на маслените филми се увеличава (същата тенденция е в сила и за стабилността на реалните емулсии, стабилизирани със Span 80).

Оценихме  $\tau_{DR}$  в първия концентрационен диапазон,  $C_S \leq 0.03$  wt. %, използвайки теоретични модели, известни от литературата. Тъй като изследваните филми са с неравномерна дебелина, използвахме уравнението, предложено от *Manev, Tsekov & Radoev, 1997* (MTR), което отчита нехомогенната дебелина в скоростта на изтъняване на филма:

$$V_{MTR} = -\frac{dh}{dt} = \frac{8}{3\eta} \sqrt[5]{\frac{4h^{12}P_C^8}{\alpha_1^{12}\sigma^3R_F^4}} \quad (3.2)$$

Тук  $V_{MTR}$  е скоростта на изтъняване на филма,  $h$  е средната моментна дебелина на филма,  $t$  е времето,  $\eta$  е вискозитетът на течността във филма,  $\sigma$  е междуфазовото напрежение,  $R_F$  е радиусът на филма,  $\alpha_1 = 3.8317$  е първият корен на Беселовата функция от първи род и първи ред, а  $P_C$  е капилярното налягане.

Достигнахме до следния явен израз за времето на изтичане от начална дебелина  $h_0$  до критичната дебелина на филма  $h_{CR}$ :

$$\tau_{MCR} = \frac{15\eta}{224\sigma} \sqrt[5]{\alpha_1^{12}R_C^8R_F^4} \left( \frac{1}{h_{CR}^{7/5}} - \frac{1}{h_0^{7/5}} \right) \quad (3.4)$$

Горното уравнение предполага, че при фиксирано междуфазово напрежение, времето на изтичане трябва да бъде пропорционално на вискозитета на маслото, 3 mPa.s за хексадекана и 11 mPa.s за Isopar V. При  $C_S \leq 0.03$  wt.%, обаче, ние измерваме



експериментално по-дълго време на изтичане за по-вискозния Isopar V. От друга страна, в този концентрационен диапазон, адсорбцията на ПАВ е много по-бавна за Isopar V в сравнение с тази от разтвор на хексадекан, виж Фигура 3.1А. Освен това, тъй като намалението на повърхностното напрежение е сравнимо с времето на изтичане на маслените филми, виж Фигура 3.1А, трябва да отчетем неравновесното повърхностно напрежение (което е по-високо от равновесното) по време на процеса на изтъняване на филма. Вместо константно междуфазово напрежение, ние заместваем  $\gamma$ -ние (3.1) от раздел 3.2.1 на глава 3 от дисертацията в  $\gamma$ -ние (3.4) и така получаваме следното трансцедентно уравнение за времето на изтичане на филмите с нехомогенна дебелина и с намаляващо междуфазово напрежение по време на процеса на изтичане на филма:

$$\tau_{\text{MCR}} \sigma_{\text{EQ}} + \Delta\sigma_1 \tau_{\text{R}} (1 - \exp(-\tau_{\text{MCR}}/\tau_{\text{R}})) = \frac{15\eta}{224} \sqrt[5]{\alpha_1^{12} R_C^8 R_F^4} \left( \frac{1}{h_{\text{CR}}^{7/5}} - \frac{1}{h_0^{7/5}} \right) \quad (3.5)$$

Тук  $\sigma_{\text{EQ}}$ ,  $\Delta\sigma_1$  и  $\tau_{\text{R}}$  са параметри, определени при измерванията на повърхностно напрежение. Използвайки  $\gamma$ -ние (3.5), оценяваме, че времето на изтичане на филми от хексадекан при 0 mM NaCl трябва да бъде  $\approx 280$  s, докато при 500 mM NaCl трябва да бъде  $\approx 150$  s, което е в добро съгласие с експериментално определените стойности от 210 s за 0 mM NaCl и 156 s за 500 mM NaCl. Изчислената стойност за времето на изтичане за филми от Isopar V при 0.01 wt. % Span 80 е  $\approx 180$  s, което отново е много близко до експериментално определената стойност от  $\approx 160$  s.

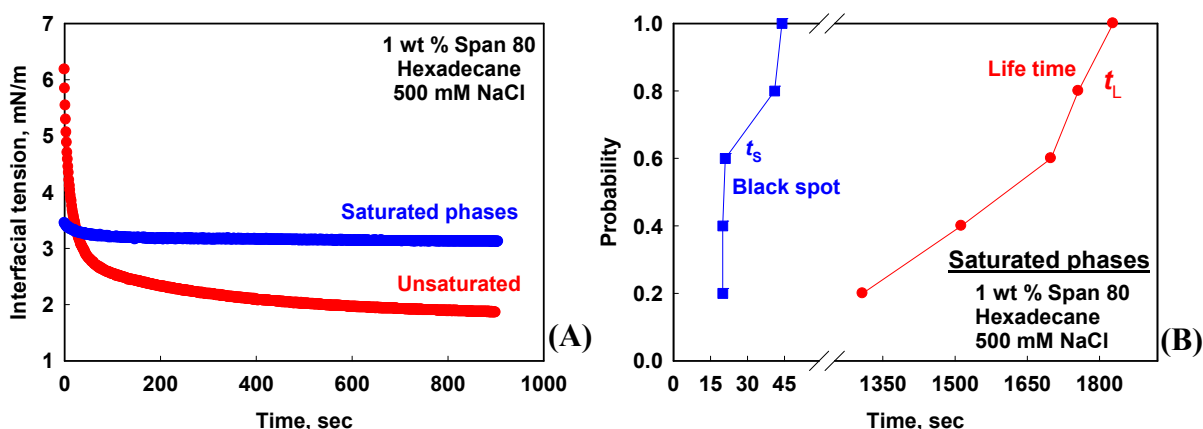
От тези оценки, можем да заключим, че при ниски концентрации на ПАВ (до 3 пъти над СМС), времето на живот на маслените филми съвпада с времето на изтичане на филмите до критичната дебелина  $h_{\text{CR}}$ . Изтичането на филмите е много по-бързо в сравнение в предсказаното от уравнението на Reynolds, защото филмите имат нехомогенна дебелина (Manev et al., 1997) и междуфазовото напрежение на повърхностите на филма е по-високо от равновесното. В следствие на това, движещата сила в началния етап от изтъняването на филмите е по-голяма и изтичането е по-бързо.

Нарастването на  $\tau_{\text{DR}}$  с увеличаване на концентрацията на ПАВ в междинния концентрационен диапазон е свързана с по-бързата адсорбция на ПАВ, водеща до по-бързото намаление на междуфазовото напрежение, което от своя страна води до по-бавно изтъняване на филмите. Времето на изтичане при високите концентрации на Span 80 в хексадекан е между 600 и 800 s, което отново е в добро съгласие със стойността, оценена чрез  $\gamma$ -ние (3.5) за съответните концентрации на ПАВ. Също така в добро съгласие са и резултатите, определени за  $\tau_{\text{DR}}$  за филмите от хексадекан, съдържащи 0.1 wt. % Span 80 с 0 mM NaCl и 500 mM NaCl, за които  $\gamma$ -ние (3.5) предсказва, съответно, 400 s и 720 s, а експериментално определените стойности попадат в същата област, виж Фигура 3.9В в раздел 3.5 от глава 3 на дисертацията.

### 3.7. Неравновесни процеси на масопенос, протичащи при изтъняването на изследваните филми.

С подхода, представен в предходния раздел от настоящата глава, обаче, не можем да обясним резултатите, получени при 1 wt. % Span 80 и 500 mM NaCl. За тази

система, според у-ние (3.5), изчисленото време на изтичане трябва да бъде  $\approx 860$  s, докато от проведените експерименти установяваме, че тези филми остават много дебели за повече от 3600 s. Това неочаквано наблюдение би могло да се обясни единствено като дължащо се на образуване на неравновесни маслени филми, поради масопренос между водната и маслената фаза. За да проверим дали има такъв масопренос в изследваните от нас системи, проведохме допълнителни експерименти с маслена и водна фази, които бяха оставени в контакт за 1 нощ. Получените резултати от измерването на междуфазово напрежение и от наблюденията на поведението на образуваните маслени филми са илюстрирани на Фигура 3.11. Вижда се, че кинетиката на междуфазовото напрежение е много по-бърза след насищане на фазите в сравнение с тази на ненаситените. Филмите, образувани от наситените фази (1 wt. % Span 80 в хексадекан и 500 mM NaCl във водната фаза), изтичат до  $h_{CR}$  много по-бързо в сравнение с ненаситените фази (при които няма образуване на черно петно за повече от 1 h). За предварително уравновесените фази, след формиране на черно петно във филма, беше наблюдавано много бързо късане в рамките на 30-45 s.



**Фигура 3.11.** (А) Междуфазово напрежение на разтвор на 1 wt. % Span 80 в хексадекан и водна фаза, съдържаща 500 mM NaCl, измерено като функция на времето за наситени и ненаситени фази; (В) Време за живот на маслен филм и време за живот на филма след появата на черно петно в него за филми, образувани от наситени фази.

За да проверим какви биха могли да бъдат химичните вещества, които предизвикват появата на този механизъм в нашите системи, проведохме GC анализ на използвания Span 80, при което установихме, че изследваният Span 80 е с доста сложен състав и съдържа сорбитанови моноестери, диестери и триестери, както и някои свободни мастни киселини, сорбитан и изосорбиди. Някои от тези компоненти са водоразтворими и биха могли да се адсорбират на повърхностите на филма и да преминат във водната фаза, която обгражда масления филм, като по този начин могат да предизвикат ефект на Marangoni и свързаната с това поява на неравновесни емулсионни филми, наблюдавани експериментално. Другата възможност, която можем да допуснем е трансфер на водни молекули в маслената фаза, където водата може да бъде солубилизирана в мицели на ПАВ, образувайки обратни мицели. Такъв процес със сигурност би променил химичния потенциал на компонентите на повърхностно-

активното вещество в разтвора на Span, като по този начин би повлиял върху кинетиката на адсорбция и равновесното повърхностно напрежение, както беше наблюдавано експериментално. Без допълнително систематично изследване, би било трудно да се изясни кои точно компоненти предизвикват наблюдаваното неравновесно явление, включвайки важния ефект от необходимия за наблюдаването му NaCl във висока концентрация (500 mM).

В края на тази дискусия трябва да отбележим, че стабилни равновесни филми с дебелина  $h < 10$  nm са получени единствено при много висока концентрация на ПАВ,  $C_S > 30 \times C_{MC}$ . Тези ултратънки филми би трябвало да са стабилизирани от стерично отблъскване между опашките на адсорбираните молекули на ПАВ върху двете противоположни повърхности на филма.

### **3.8. Основни резултати и заключения.**

(1) Експериментално е установено, че времето на живот на маслени филми с диаметър около 300  $\mu\text{m}$ , образувани между две водни фази, зависи по нетривиален начин от концентрацията на Span 80 в маслената фаза.

(2) Показано е, че при  $C_S \leq 10 \times C_{MC}$ , времето на живот на филмите е равно на времето за изтъняване на филмите до достигане на критичната им дебелина.

(3) При  $C_S \approx 30 \times C_{MC}$  времето за изтъняване на филмите нараства съществено, поради по-бързата адсорбция на ПАВ на повърхността масло/вода и пониженото междуфазово напрежение (понижено капилярно налягане), като късането на филма се осъществява веднага след образуване на черно петно във филма.

(4) Стабилни черни филми се получават при  $C_S > 100 \times C_{MC}$ .

## **Глава 4. Стабилност спрямо коалесценция на капки вода-в-масло: Ефект от размера на капките и концентрацията на ПАВ.**

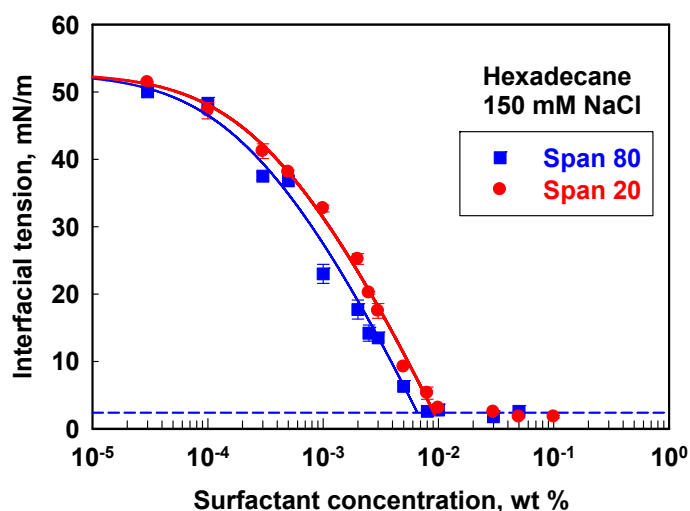
### **4.1. Обект и цел на изследването.**

Обектът на изследване в настоящата глава от дисертацията е стабилността на водни капки, притиснати вследствие на гравитацията към междуфазова граница масло/вода. Специфичните цели на това изследване са: (1) да се определят основните фактори, влияещи върху стабилността на микрометрични водни капки, притиснати вследствие на гравитацията към голяма междуфазова граница масло/вода; (2) да се определи до каква степен факторите, които влияят върху стабилността на единичните капки, оказват влияние и върху стабилността на съответните обемни емулсии, получени с ротор-статор хомогенизатор.

Изследвано е влиянието на следните фактори: (i) размер на капките между 1  $\mu\text{m}$  и 1 mm; (ii) концентрация на ПАВ между  $10^{-3}$  wt.% и 0.05 wt.%; (iii) вискозитет на маслената фаза, 3 и 11 mPa.s; (iv) дължина на веригата на хидрофобните опашки на използваните повърхностно-активни вещества, C12 и C16.

### 4.3. Охарактеризиране на повърхностните свойства на използваните разтвори.

Получената изотерма на междуфазовото напрежение за Span 20 е сравнена на Фигура 4.2 с изотермата за Span 80, показана в предходната глава 3 от дисертацията. Използваме уравнението на Volmer (виж у-ния 1.4a и 1.4b в раздел 1.1.1 от глава 1 на дисертацията), за да опишем изотермите на междуфазовото напрежение, защото то е термодинамично вярно за нейонни повърхностно-активни вещества, адсорбиращи се на флуидна граница (*Kralchevsky et al., 2008*) и носи информация за две от най-важните характеристики на молекулите на ПАВ: площ на молекула при СМС,  $A_{\text{СМС}}$ , и енергията на адсорбция на ПАВ,  $\Delta\mu/k_B T$ . От най-добрите описания на експерименталните резултати за двете ПАВ, показани като непрекъснати криви на Фигура 4.2, определихме основните характеристики на адсорбцията на Span 20 и Span 80. Стойностите показват, че характеристиките на адсорбционния слой от Span 20 са много близки до тези на Span 80 с едно важно изключение. Площта на молекула в адсорбционния слой от Span 20 ( $0.36 \text{ nm}^2$ ) е по-голяма с  $\approx 20 \%$  от съответната площ при Span 80 ( $0.29 \text{ nm}^2$ ). Тази разлика е индикация за по-рехавото опаковане на молекулите на Span 20 в адсорбционния слой.



**Фигура 4.2.** Междуфазово напрежение на граница хексадекан/вода като функция на концентрацията на Span 20 и Span 80. Непрекъснатите криви са най-добрите напасвания на експерименталните данни с уравнението на Volmer.

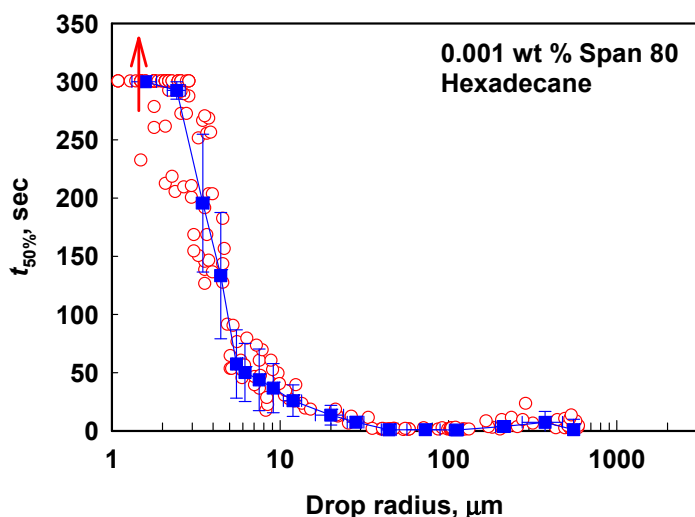
### 4.4. Определяне на стабилността на водни капки в контакт с междуфазова граница.

На Фигура 4.3 с празни червени символи са показани експериментални резултати, получени за времето на живот на водни капки, поставени в разтвор на 0.001 wt. % Span 80 като функция на техния диаметър. Получените данни за капките с малки размери са по-разсеяни, което би могло да се обясни с ефекта на Брауновото движение на капките, както теоретично е показано от *Rojas et al., 2010*.

За по-добро представяне на експерименталните данни, разделихме получените резултати за различните капки в интервали по размера на капките. За всеки интервал определихме средния размер на капките и стандартното отклонение. За да представим времето на живот на капките, попадащи в даден интервал, пресметнахме стойностите

$t_{50\%}$  и  $t_{75\%}$ , които дефинирахме като времената, след които, съответно, 50 % и 75 % от капките коалесцират с обемната фаза. За графично представяне на експерименталните данни показваме  $t_{50\%}$  като средна стойност, а разликата между  $t_{75\%}$  и  $t_{50\%}$  използваме за да характеризираме отклонението от тази стойност.

На Фигура 4.3 е направено сравнение между оригиналните експериментални данни (празните кръгчета) и статистическите стойности, определени както беше обяснено в горния параграф (пълните квадратчета). Вижда се, че имаме много добро представяне на оригиналните експериментални данни посредством осреднените стойности.



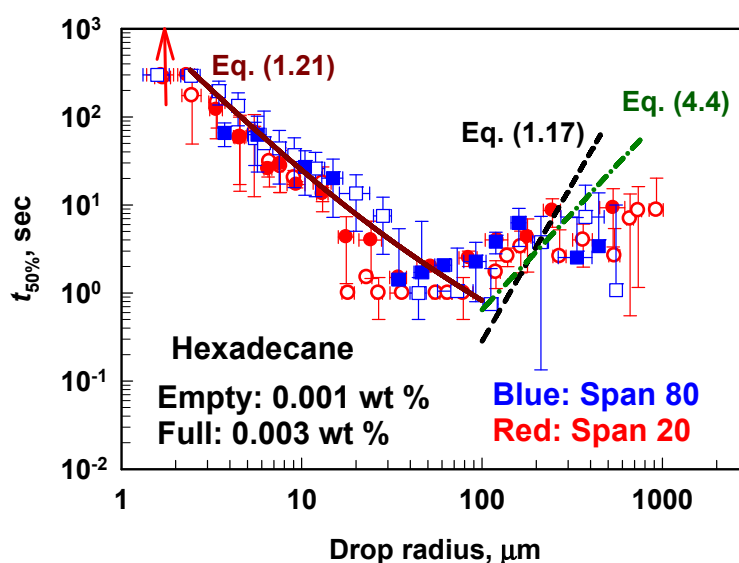
**Фигура 4.3.** Оригинални експериментални данни (празни червени кръгчета) и осреднените стойности на  $t_{50\%}$  (пълни сини квадратчета) за времето на живот на водни капки, диспергирани в разтвор на 0.001 wt. % Span 80 в хексадекан и притиснати от гравитацията срещу голяма междуфазова граница масло/вода (виж текста за дефиницията на барчетата на грешката).

**4.4.1. Хидродинамично стабилизиране на капките.** Експерименталните данни за времето на живот на водни капки, поставени в хексадекан, който съдържа 0.001 wt. % или 0.003 wt. % Span 20 или Span 80, са представени на Фигура 4.4 като функция на диаметъра на капките. Вижда се, че времето на живот на тези капки не зависи от концентрацията на ПАВ в този нисък концентрационен диапазон, както и от типа на използвания ПАВ (Span 20 или Span 80). Всички данни попадат около една универсална крива, която се състои от три области: (1) Област 1, в която попадат капки с радиус  $R_D < 20 \mu\text{m}$ . В тази област времето на живот намалява много бързо с увеличаването на радиуса на капките. (2) Област 2, в която попадат капки с радиус между  $20 \mu\text{m}$  и  $100 \mu\text{m}$ . Тези капки коалесцират с обемната фаза в рамките на 1-2 s и тяхното време на живот не зависи съществено от размера на капките при ниската концентрация на ПАВ от 0.001 wt. %, докато при концентрация от 0.003 wt. % времето им на живот слабо нараства с увеличаване на радиуса на капките, виж пълните символи на Фигура 4.4. (3) Област 3, в която попадат капки с радиус над  $100 \mu\text{m}$ , където времето на живот на капките нараства слабо с увеличаване на размера им и достига плато  $\approx 10$  s за най-големите капки.

Подобна зависимост за времето на живот на капки като функция на техния размер е описана в литературата за маслени капки, поставени във воден разтвор на BSA (Basheva et al., 1999). Както при нашите експерименти, авторите наблюдават, че

времето на живот на такива капки като функция от диаметъра им преминава през минимум (*Basheva et al., 1999*).

Вижда се много добро съвпадение между експерименталните данни и теоретично предсказаните такива за капки с радиус, по-малък от около 20  $\mu\text{m}$ . По този начин ние потвърждаваме, че тези малки капки коалесцират без образуване на плоско-паралелен филм, както и, че няма сили на отблъскване между капката и обемната фаза при такива много ниски концентрации на ПАВ. Това е възможно поради факта, че адсорбцията на ПАВ е доста ниска в този концентрационен диапазон, както се вижда от експерименталните данни, виж Фигура 4.1 от раздел 4.3 на глава 4 от дисертацията. Затова адсорбционният слой на повърхността на приближаващата капка е може би все още незапълнен, поради ограниченото време за адсорбция на ПАВ след образуване на капката.



**Фигура 4.4.** Времето на живот като функция на радиуса на водни капки, притиснати от гравитацията срещу междуфазова граница хексадекан/вода в присъствие на 0.001 wt.% (сини квадратчета) или 0.003 wt.% (червени кръгчета) Span 20 (празни символи) или Span 80 (пълни символи). Водната фаза съдържа 150 mM NaCl. Непрекъснатата линия съответства на изчислените стойности по у-ние (1.21) от раздел 1.3 в глава 1, докато черната прекъсната линия съответства на стойностите, изчислени според втория член в у-ние (1.17) от раздел 1.3 в глава 1. Зелената прекъсната линия съответства на изчислените стойности по у-ние (4.4), което отчита изтичането на филм с неравномерна дебелина.

За допълнителна проверка на последното предположение пресметнахме времето на живот на по-големите капки чрез у-ние (1.17) от раздел 1.3 в глава 1. Съответните теоретични предсказания са сравнени с експерименталните данни и, както може да се види от Фигура 4.4, у-ние (1.17) предсказва времена на живот, които не съвпадат добре с експерименталните резултати за капки с диаметър над 100  $\mu\text{m}$ .

Едно възможно обяснение на последното несъответствие е, че образуваните филми между капките и обемната фаза са с неравномерна дебелина. Както е показано в

предходната глава от дисертацията, неравномерната дебелина на филма води до по-бързо изтичане на масления слой, което съкращава времето на живот на изследваните капки. За да отчетем този ефект, използваме уравнението, предложено от *Manev et al., 1997* за скоростта на изтъняване на филм, което отчита нехомогенността на дебелината при определяне на скоростта на изтъняване на филма:

$$\frac{V_{\text{MTR}}}{V_{\text{RE}}} = \sqrt{\frac{(kR_{\text{F}})^3}{\alpha_1^3}} \quad (4.2)$$

Тук  $V_{\text{MTR}}$  е скоростта на изтъняване на филми с нехомогенна дебелина,  $V_{\text{RE}}$  се дава от у-ние (1.15) от раздел 1.3 в глава 1,  $\alpha_1 \approx 3.832$  е първият корен на Беселовата функция от първи род и първи ред,  $k$  е модулът на повърхностния вълнов вектор, който се дава със следното уравнение:

$$k = \sqrt[4]{\frac{24\eta V}{\sigma h^4}} \quad (4.3)$$

След въвеждане на у-ние (4.3) в у-ние (4.2) и използване на изразите за радиус на филма и критичната дебелина на филма от литературата (*Basheva et al., 1999*), получаваме следното уравнение за времето на живот на по-големите капки с нехомогенна дебелина на филма:

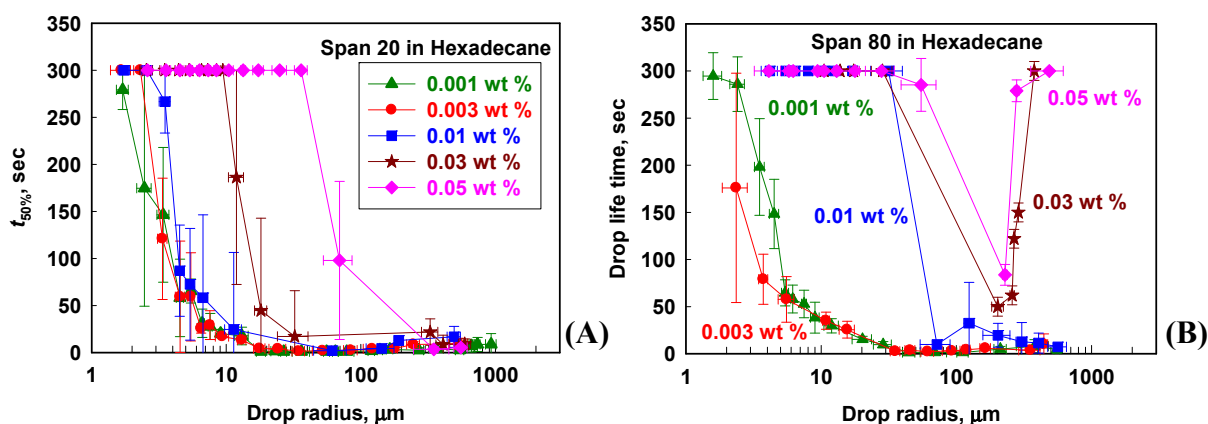
$$t_{\text{inh}} \approx 15.3(\Delta\rho g)^{1/5} \eta_{\text{C}} R_{\text{D}}^{11/5} A_{\text{H}}^{-2/5} \sigma^{-4/5} \quad (4.4)$$

Вижда се, че зависимостта на времето на живот от радиуса на капките е различна в сравнение с у-ние (1.17). Времето на изтичане се увеличава много по-бавно с увеличаване на диаметъра на капките когато филмите имат неравномерна дебелина в сравнение с предсказанията от у-ние (1.17). Това е илюстрирано на Фигура 4.4, където се вижда, че експерименталните данни за капки с  $R_{\text{D}} > 100 \mu\text{m}$  са в много по-добро съгласие с предсказанията на у-ние (4.4). Все пак, експериментално определеното време на живот на най-големите капки е по-кратко в сравнение с предсказаните стойности от у-ние (4.4). Това по-кратко време на живот на най-големите капки може да се дължи на факта, че повърхностите на капките са частично подвижни, което може да доведе дори до по-кратко време на изтичане от предсказаното по у-ние (4.4).

**4.4.2. Ефект от концентрацията на повърхностно-активното вещество.** В този раздел представяме експерименталните резултати за времето на живот на водни капки като функция от диаметъра им за капки, образувани в хексадекан, съдържащ ПАВ с различна концентрация. Изследвахме пет концентрации на ПАВ в диапазона под и над СМС. Експерименталните резултати за капки, стабилизирани със Span 20 и Span 80 са сравнени на Фигура 4.5. Вижда се, че стабилността на водните капки, стабилизирани със Span 20 в концентрационния диапазон между 0.001 и 0.01 wt. %, е много подобна. Както бе обсъдено по-горе, тези капки са хидродинамично стабилизирани. По-нататъшно увеличаване на концентрацията на Span 20 води до съществено увеличаване на стабилността, както на малките, така и на средните по

размер капки, докато капките с радиус над 100  $\mu\text{m}$  остават много нестабилни при използване на Span 20, дори при концентрации до 0.05 wt. % (т.е. при около 5 пъти по-големи от СМС, за сравнение виж Таблица 4.1 в раздел 4.3 от глава 4 на дисертацията).

Поведението на водните капки, поставени в разтвори на Span 80 в хексадекан, е различно. Дори при 0.01 wt. % Span 80 (1.5 пъти над СМС), стабилността на малките капки се увеличава значително. Капките с радиус под 30  $\mu\text{m}$  са много стабилни при тази концентрация на ПАВ. По-големите капки, обаче, отново са нестабилни при тази концентрация на Span, виж сините точки на Фигура 4.5В. По-нататъшното увеличаване на концентрацията на Span 80 води до много интересни явления. Капките със среден радиус от около 200-300  $\mu\text{m}$  остават много нестабилни, докато по-малките и по-големите капки са много стабилни. Следователно, стабилността на капките в този маслен разтвор минава през много дълбок минимум, както се вижда от Фигура 4.5В.



**Фигура 4.5.** Времето на живот като функция на радиуса на водни капки в хексадекан, притиснати от гравитацията срещу голяма междуфазова граница масло/вода и стабилизирани с (A) Span 20 или (B) Span 80 при различни концентрации на ПАВ, както е отбелязано на фигурите.

Този минимум в стабилността на капките със средни размери най-вероятно е свързан с конкуренцията при динамичните процеси на адсорбция на ПАВ и изтичане на филма. За капки с размер около 200-300  $\mu\text{m}$ , времето за изтичане е кратко и, вследствие на това, коалесценцията на капките с обемната фаза се случва преди образуване на равновесен адсорбционен слой на повърхността им (виж също предходната глава 3). За разлика от това, за по-големите капки времето на изтичане е по-дълго от времето за адсорбция, което позволява образуването на плътен адсорбционен слой на повърхностите на филма, успяващ да стабилизира капките чрез стерично отблъскване.

**4.4.3. Ефект от вискозитета на маслената фаза.** В този раздел сравняваме времето на живот на капките, поставени в разтвори на Span 80 в хексадекан или Isopar при различни концентрации на ПАВ, виж Фигура 4.6.

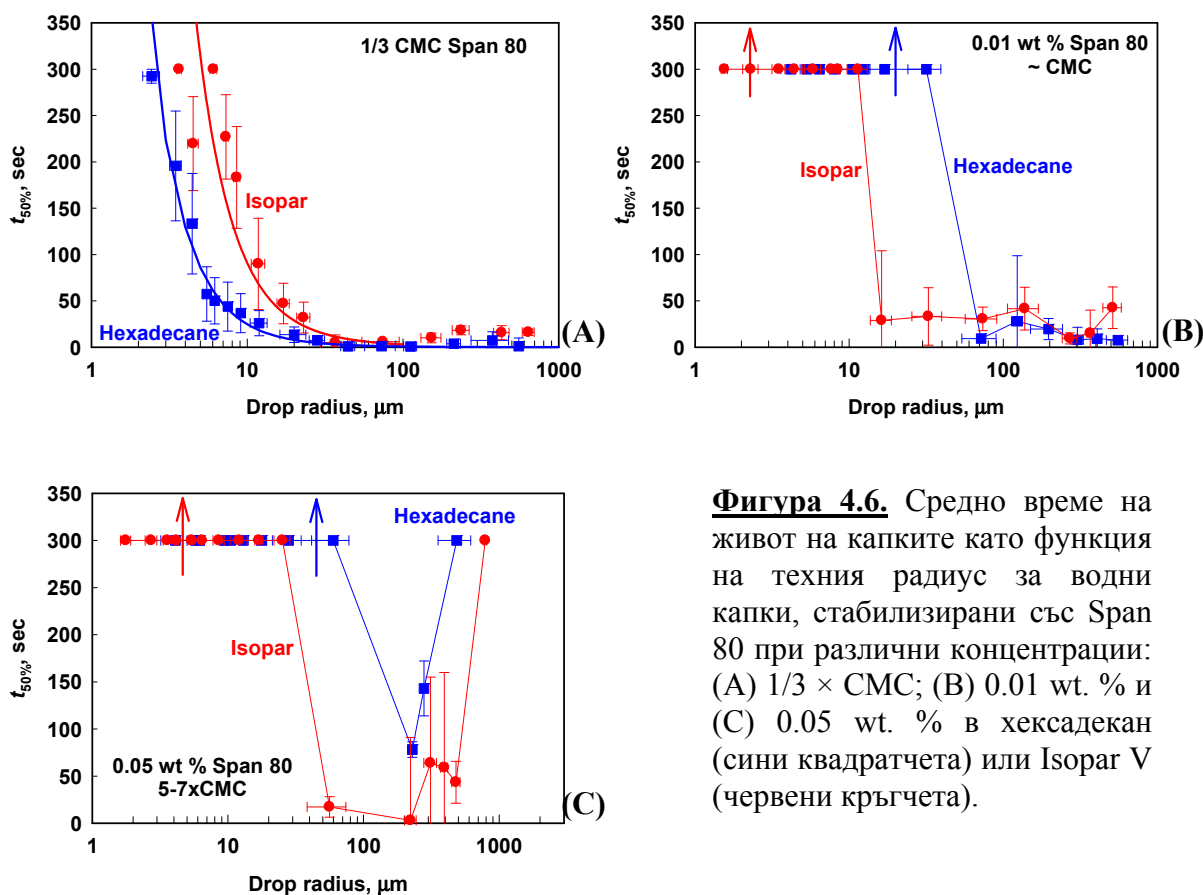
За хидродинамично стабилизираните капки при концентрация на ПАВ, 3 пъти по-ниска от СМС, експерименталните данни се описват добре с у-ние (1.21) от раздел



1.3 в глава 1 за режима на Taylor. Освен това, стабилността на водни капки в Isopar е по-голяма в сравнение с тази в хексадекан, поради по-високия вискозитет на Isopar. Тези резултати потвърждават факта, че при ниски концентрации на ПАВ, стабилността на капките се определя изцяло от времето на изтичане, необходимо да се достигне до критичната дебелина за късане на филма.

При концентрации на ПАВ, близки до СМС, наблюдаваме подобно поведение, както при хексадекан, така и при Isopar. Малките капки стават много стабилни, докато големите остават много нестабилни и времето им на живот е само около 10 s. Граничният диаметър на капките, над който те стават нестабилни е по-малък за капки, поставени в Isopar, в сравнение с хексадекан, виж Фигура 4.6В. Последната разлика е най-вероятно свързана с факта, че тази концентрация на ПАВ, 0.01 wt. % е много близка до СМС за Isopar, докато за хексадекан тя е около 1.5 пъти по-висока от СМС. При 0.05 wt. % Span 80 стабилността на водните капки като функция на радиуса им преминава през минимум, както при Isopar, така и при хексадекан.

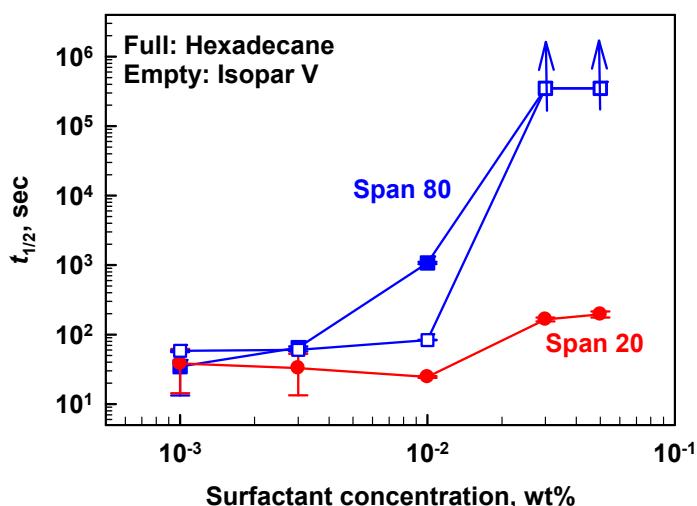
Затова заключаваме, че увеличаването на вискозитета на непрекъснатата фаза води до съществено увеличаване на стабилността на хидродинамично стабилизираните капки при концентрации на ПАВ под СМС. В допълнение на това, по-лошото опаковане на молекулите на Span 80 в адсорбционния слой, образуван на границата Isopar/вода в сравнение с това на границата хексадекан/вода (виж още глава 3 от дисертацията) води до по-ниска стабилност на водните капки при концентрации около и над СМС.



**Фигура 4.6.** Средно време на живот на капките като функция на техния радиус за водни капки, стабилизирани със Span 80 при различни концентрации: (A)  $1/3 \times \text{CMC}$ ; (B) 0.01 wt. % и (C) 0.05 wt. % в хексадекан (сини квадратчета) или Isopar V (червени кръгчета).

#### 4.5. Стабилност на обемни емулсии.

Получените резултати за времето, необходимо за разделяне на половината от емулгираната вода, са показани на Фигура 4.7. Вижда се, че стабилността на емулсиите, приготвени при концентрации под СМС, е много ниска и за двете масла – Isopar и хексадекан, както и за двата емулгатора – Span 20 и Span 80. При концентрации на Span около СМС (0.01 wt. %) стабилността е по-висока за емулсиите със Span 80 в сравнение с тези със Span 20, което е в много добро съгласие с резултатите, получени при експериментите с единични капки. Освен това, при тази концентрация стабилността на емулсиите с хексадекан е по-висока в сравнение с тази на емулсиите с Isopar, което може да се обясни с различно опаковане на молекулите на ПАВ в съответните адсорбционни слоеве (по-лошо за Isopar в сравнение с хексадекан, виж също глава 3 от дисертацията). Този ефект изчезва при по-високите концентрации на ПАВ, при които стабилността на емулсиите, както с хексадекан, така и с Isopar, е много голяма за разтворите на Span 80. От друга страна, когато използваме Span 20 като емулгатор, стабилността на емулсиите е много ниска, като се наблюдава бързо разделяне на водната фаза, дори при високи концентрации на ПАВ (5 пъти над СМС). Този ефект корелира много добре с наблюдаваната ниска стабилност на водните капки със средни и големи размери, когато използваме Span 20 като емулгатор.



**Фигура 4.7.** Време за отделяне на  $\frac{1}{2}$  водна фаза като функция на концентрацията на ПАВ за емулсии вода-в-хексадекан (пълни символи) и вода-в-Isopar V (празни символи), стабилизирани със Span 20 (червени кръгчета) или Span 80 (сини квадратчета).

#### 4.6. Основни резултати и заключения.

- (1) Получени са системни експериментални резултати за времето на живот,  $\tau_L$ , на водни капки с размери в диапазона от 1 до 1000  $\mu\text{m}$ , поставени в маслен разтвор на емулгатор Span 20 или Span 80.
- (2) При ниски концентрации на ПАВ,  $C_S < \text{СМС}$ ,  $\tau_L$  се определя изцяло от времето,  $\tau_{\text{DR}}$ , необходимо за изтъняването на масления филм, образуван между седиментиращата капка и голямата междуфазова граница масло/вода. При тези концентрации на Span 80,  $\tau_L$  минава през минимум като функция на диаметъра на капките.

- (3) При  $C_S \approx C_{MC}$ , стабилността на малките капки се повишава съществено, докато стабилността на големите капки остава ниска.
- (4) При  $C_S > C_{MC}$ , големите и малките капки са стабилни, а капките с междинни радиуси са нестабилни.
- (5) Наблюдавахме добро съгласие между стабилността на единичните водни капки в тези моделни експерименти и стабилността на съответните обемни емулсии вода-в-масло.

## **Глава 5. Експериментални резултати и теоретични разглеждания за определяне на константата на разкъсване в емулсии от тип вода-в-масло.**

### **5.1. Увод и цел на изследването.**

Основната цел на изследванията, представени в тази глава от дисертацията, е да се намери подходящ теоретичен израз за зависимостта на скоростната константа за разкъсване на водни капки в маслена фаза от материалните характеристики на системата (размер на разкъсващата се капка, вискозитет на маслената фаза, междуфазово напрежение) и хидродинамичните условия, при които се провежда емулгирането.

### **5.2. Експериментални резултати за определяне на константата на разкъсване на капки в емулсии от типа вода-в-масло.**

В този раздел представяме експерименталните резултати за емулсии от тип вода-в-масло, като вземаме под внимание единствено процеса на разкъсване на капките. За да изследваме и разграничим процеса на разкъсването на капките от този на коалесценцията им, трябва да работим в условия на потисната коалесценция. Затова първо определихме подходящите ПАВ и концентрационния им диапазон, които да осигурят потисната коалесценция на капките.

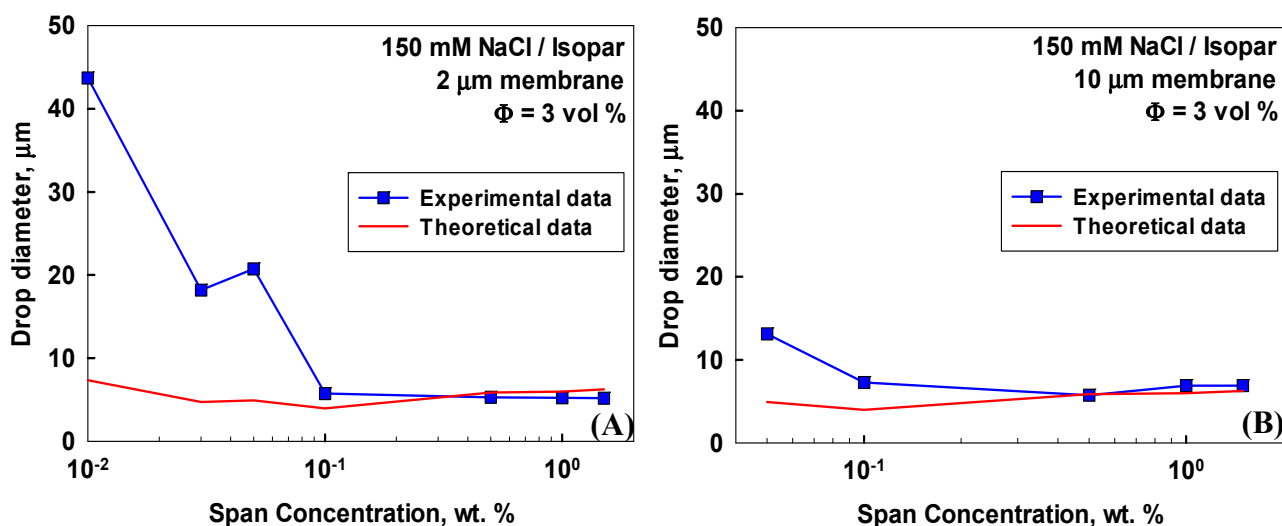
**5.2.2. Определяне на концентрационен диапазон на ПАВ за потискане на процеса на коалесценция.** При достатъчно висока концентрация на ПАВ процесът на коалесценция е потиснат и по време на емулгирането се осъществява единствено разкъсването на капките до по-малки такива. За да определим конкретния концентрационен диапазон на ПАВ, при който имаме потисната коалесценция, направихме някои теоретични изчисления за стойностите на максималния стабилен диаметър на капките и сравнихме получените стойности с експериментално определените такива.

Началната точка на нашите теоретични изчисления бяха основните теоретични резултати от предходни изследвания, проведени в нашата катедра. В предишно изследване (*Vankova et al., 2007a*) е получен следният израз за максималния стабилен

диаметър на капките в емулсии М/В, получени при емулгиране в инерчен турбулентен режим:

$$d = 0.86(\sigma + 0.37\eta_D \varepsilon^{1/3} d^{1/3})^{3/5} \rho_C^{-3/5} \varepsilon^{-2/5} \quad (5.2)$$

Ние се опитахме да приложим същия подход, за да опишем експериментално получените резултати с емулсии В/М. Резултати за експериментално определените и теоретично изчислените по у-ние (5.2) данни за максималния стабилен диаметър на капките за изследваните системи с маслена фаза Span 80 + Isopar V и водна фаза 150 mM NaCl за емулсии, получени от монодисперсни премикси с малки или големи капки, са представени на Фигура 5.2. Получените експериментални резултати съвпадат добре с теоретично изчислените за системите с водна фаза, съдържаща 150 mM NaCl при концентрация на ПАВ  $C_S \geq 0.5$  wt. %. При по-ниските концентрации на ПАВ размерът на капките в крайната емулсия е значително по-голям от теоретично изчисления размер, поради протичането на процес на коалесценция на капките при емулгиране. Затова за определяне на скоростната константа на разкъсване за тези системи трябва да използваме само емулсии с концентрация на ПАВ над граничната такава.



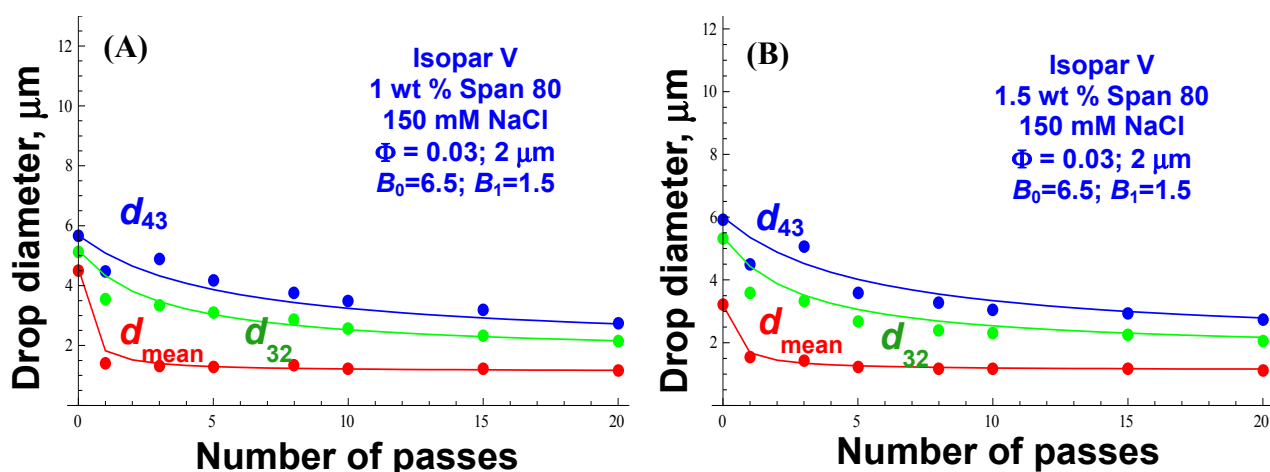
**Фигура 5.2.** Сравнение между експериментално определените (сини символи) и теоретично изчислените (червени криви) данни за емулсии вода-в-масло с маслена фаза Span 80 + Isopar V и водна фаза 150 mM NaCl, получени от премикси от мембранна емулсификация с мембрана със среден размер на порите (A) 2 μm и (B) 10 μm. Обемната част на водата в емулсиите беше 3 %.

Наблюдавахме също така, че ако водната фаза съдържа 500 mM NaCl, сме в областта на потисната коалесценция, едва когато концентрацията на Span 80 стане над 1 wt. %. Изглежда, че по-високата йонна сила на водната фаза на емулсиите индуцира коалесценция между капките при концентрации на ПАВ под 1 wt. %, когато използваме премикс с относително големи начални капки.

### 5.3. Теоретично описание на кинетиката на разкъсване на капки в емулсии вода-в-масло.

За описание на процеса на разкъсване на водните капките от емулсии вода-в-масло в турбулентен поток опитахме да приложим подхода, използван в предишно изследване в нашата катедра за пресмятане на скоростната константа на разкъсване за емулсии масло-във-вода (*Vankova et al., 2007a; 2007b; Tcholakova et al., 2007*), като използваме следните допускания: процесът на разкъсване се разглежда като реакция от първи порядък и се осъществява само в зоната на емулгирания елемент на хомогенизатора, а кинетичната константа на разкъсване се изразява като произведение от честотата на сблъсъците между капките и вихрите, умножена по ефективността на разкъсването. Получихме сравнително добро описание на крайния размер на капките с израза, изведен за емулсии М/В, но експериментално определената кинетична еволюция на размера на капките в нашите изследвания се оказа много по-бавна от предсказаната теоретично такава. Затова модифицирахме израза за кинетичната константа на разкъсване на капки в М/В емулсии, така че да получим израз, който описва по-добре еволюцията на капките за емулсии вода-в-масло, стабилизирани с ПАВ при концентрации, които бяха определени, че са достатъчни за потискане на процеса на коалесценция (виж раздел 5.3.2 от дисертацията):

$$k_{BR} = \exp(B_0) \exp\left(-B_1 \left(\frac{d_D}{d}\right)^{5/3}\right) \quad (5.7)$$



**Фигура 5.14.** Сравнение между експериментално получените данни за  $d_{43}$  (сини символи),  $d_{32}$  (зелени символи) и  $d_{mean}$  (червени символи) с теоретично определените стойности (кривите със съответен цвят), използвайки у-ние (5.7) при фиксирани стойности на  $B_0 = 6.5$  и  $B_1 = 1.5$  за емулсии, стабилизирани с (А) 1 wt. % и (В) 1.5 wt. % Span 80, разтворен в Isopar V като маслена фаза и разтвор на 150 mM NaCl като водна фаза. Обемната част на емулсиите е 3 %. Премиксите са получени с мембрана, чийто размер на порите е 2 µm.

От най-доброто напасване на експерименталните данни определихме, че стойността на  $B_0 \approx 6.5$ , докато стойността на  $B_1$  варира за различните експериментални системи в относително голям диапазон между 0.66 и 5.4. Фиксирахме стойностите  $B_0 \approx$

6.5 и  $B_1 \approx 1.5$ , тъй като установихме, че еволюцията на размера на капките в емулсиите както с по-голям, така и с по-малък начален размер се описва сравнително добре с посочените стойности. Фигура 5.14 представя резултатите от сравнението между експериментално и теоретично определените стойности за размерите на капките в някои от изследваните системи при фиксирани стойности на  $B_0$  и  $B_1$ .

#### **5.4. Основни резултати и заключения.**

- (1) Проведени са експерименти за определяне на кинетиката на разкъсване на водни капки в маслена среда при емулгиране в турбулентен поток.
- (2) Получените експериментални резултати са описани с теоретичен модел, съгласно който от една капка се получават множество на брой малки капки.
- (3) Скоростната константа на разкъсване на капките е представена като произведение на предекспоненциален член, който не зависи от размера на капките, и експоненциален член, който включва отношението на енергията за деформиране на капката (повърхностна + вискозна дисипация) и турбулентната енергия на вихрите, които деформират капката.

### **Глава 6. Експериментални резултати и теоретични разглеждания за определяне на константата на коалесценция в емулсии от тип вода-в-масло.**

#### **6.1. Увод и цел на изследването.**

Основната цел на настоящето изследване е да се намери теоретичен израз за скоростната константа на коалесценция на капките при емулгиране в турбулентен поток. За целта проведехме експерименти с концентрации на ПАВ под граничната за потискане на коалесценцията и определихме зависимостта на средните размери на капките от броя преминавания през хомогенизатора за различните концентрации на ПАВ. За отчитане на процеса на разкъсване на капките използвахме израза, получен в предходната глава на дисертацията. За определяне на приноса на коалесценцията към крайното разпределение на капките в емулсията използвахме кинетична схема, която предполага, че разкъсването на капките се осъществява в активната зона на хомогенизатора, докато коалесценцията се осъществява в тръбите на експерименталната установка като реакция от втори порядък.

Константата на коалесценция представихме като произведение от честотата на ударите между капките, умножена по ефективността на процеса на коалесценция. Последната е пропорционална на експонента от отношението на времето на изтичане на филма и времето на контакт между капките. Когато времето на изтичане е много по-дълго от времето на контакт между капките в потока, не е вероятно да протече коалесценция между капките. Когато времето на изтичане е много по-кратко от това на контакта между тях, е възможно да се реализира коалесценция, като скоростната

константа на процеса става равна на вероятността на сблъсък между две капки в потока.

За да определим времето на контакт между две капки в тръбите на апарата, разгледахме два гранични случая: (1) режим на Taylor, при който капките коалесцират преди образуването на плоско-паралелен филм между тях и (2) режим на Reynolds, при който капките се деформират и между тях се образува плосък филм преди те да коалесцират. Установихме, че режимът на Taylor се реализира за капки с диаметър по-малък от 20  $\mu\text{m}$  (при условията на нашите експерименти), докато в режима на Reynolds попадат капките с по-големи размери. Също така разгледахме и различни гранични условия за повърхността на капките – неподвижни повърхности, което означава, че тангенциалната скорост на повърхността на капките е нула и частично подвижни повърхности, което означава, че тангенциалната скорост е различна от нула.

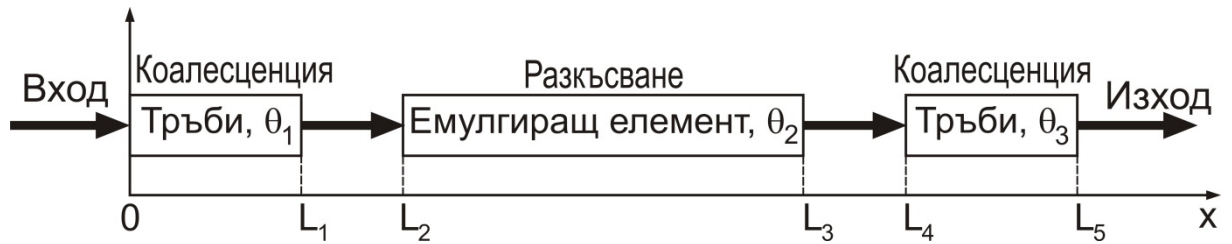
## **6.2. Теоретични разглеждания на процеса на коалесценция между емулсионни капки.**

Настоящият раздел от дисертацията представя теоретичните разглеждания за процеса на коалесценция между емулсионни капки при емулгиране с хомогенизатор с тесен процеп. Основните схващания, представени в този раздел, са релевантни както за емулсии M/B, така и за емулсии B/M

Основното допускане в използваната кинетична схема е, че процесите на разкъсване и коалесценция на капките са пространствено разделени, т.е. случват се на различни места в апарата. Моделът допуска, че разкъсването на капките се случва в зоната на емулгиращия елемент, т.е. в активната зона, където скоростта на дисипация на енергия е много голяма, докато коалесценцията се осъществява в тръбите на апарата, където скоростта на дисипация на енергия е много по-ниска и не е достатъчна, за да доведе до разкъсване на капките. Приемаме, че разкъсването е реакция от първи порядък, докато коалесценцията е реакция от втори порядък.

Кинетичната схема, която използвахме за описание на експерименталните данни изглежда като тази, показана на Фигура 6.1: (1) Първата област в тръбите включва зоната от входа на апарата до емулгиращия елемент, където се предполага, че се реализира само коалесценция между капките, без разкъсване; (2) Втората област представлява емулгиращия елемент на хомогенизатора, където се предполага, че се осъществява само разкъсване на капките, без коалесценция; (3) Третата област включва тръбите от емулгиращия елемент до изхода на апарата, където се предполага, че отново се реализира единствено коалесценция на капките.

В тази кинетична схема  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$  са характерните времена за преминаване на капките през, съответно, тръбите преди емулгиращия апарат, зоната на емулгиращия елемент и тръбите след него.



**Фигура 6.1.** Детайлна схема на хомогенизатора като три последователни реактора с идеално изместване – входни тръби, емулгиращ елемент и изходни тръби. Коалесценцията се осъществява в тръбите, а разкъсването на капките – в емулгиращия елемент. Разпределението по число на капките със среден диаметър  $d_s$  зависи от разстоянието от входа на хомогенизатора,  $x$ , и от броя на преминаванията на емулсията през апарата,  $u$ .

След определяне на основните кинетични уравнения за процесите, протичащи в различните области на апарата и отчитане на разликата във времената на изтичане на течността от филма между капките, в зависимост от техния размер, получихме няколко израза за кинетичната константа на коалесценция в зависимост от размера на капките. В случая на малки недеформирани сферични капки получихме следния израз:

$$k_c(d) = C_1 \frac{\pi}{2} d^3 \left( \frac{\varepsilon_p \rho_c}{\eta_c} \right)^{1/2} \left[ \frac{4^3 A_H}{24\pi\sigma d^2} \right]^{C_2/12} \quad (6.21)$$

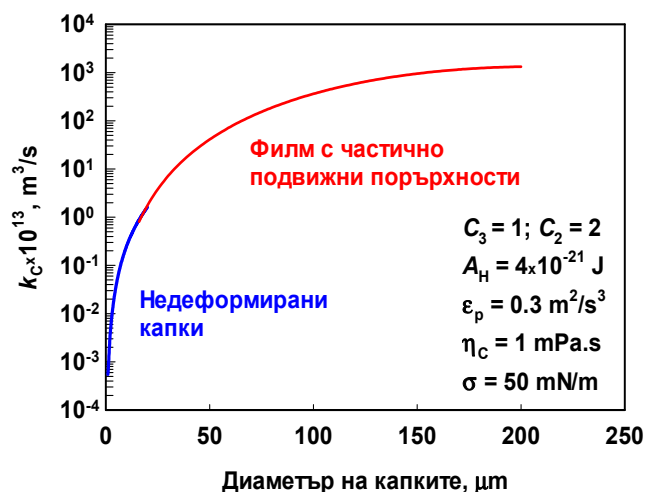
За големи деформирани капки разгледахме два гранични случая (1) частично подвижни повърхности и (2) напълно неподвижни повърхности. Получените уравнения за константата на коалесценция са, съответно, (6.24) и 6.(29).

$$k_c(d) = C_1 \frac{\pi}{2} d^3 \left( \frac{\varepsilon_p \rho_c}{\eta_c} \right)^{1/2} \left( \frac{h_{INV}}{h_{INI}} \right)^{C_2/4} \exp \left( - \frac{C_2 \sqrt{3} \eta_D (\varepsilon_p \rho_c)^{3/4} d^{5/2}}{16\sqrt{2} \sigma_{ow}^{3/2} \eta_c^{1/4}} \left( \frac{1}{h_c} - \frac{1}{h_{INV}} \right) \right) \quad (6.24)$$

$$k_c(d) = C_1 \frac{\pi}{2} d^3 \left( \frac{\varepsilon_p \rho_c}{\eta_c} \right)^{1/2} \left( \frac{h_{INV}}{h_{INI}} \right)^{C_2/4} \exp \left( - \frac{9C_2 (\eta_c \varepsilon_p \rho_c)^2 d^4}{128 \sigma_{ow}^2} \left( \frac{1}{h_c^2} - \frac{1}{h_{INV}^2} \right) \right) \quad (6.29)$$

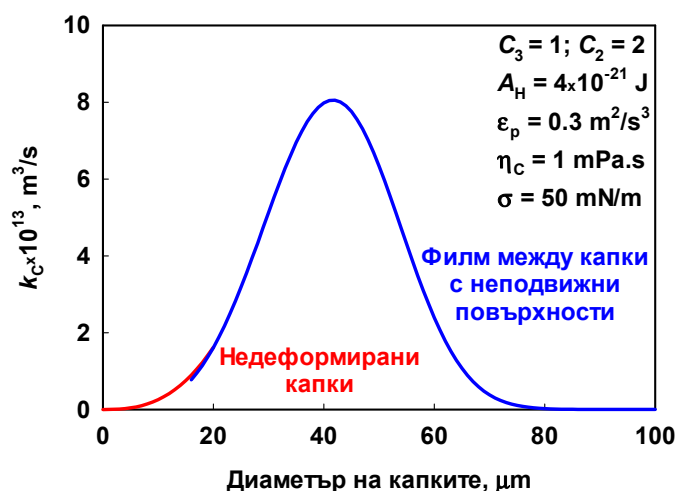
Зависимостта на  $k_c$  от диаметъра на капките в у-ние (6.24) е представена на фигура 6.5. За да представим ясно двата региона, които се разглеждат в този модел, зависимостта на константата на коалесценция, определена по-горе за по-малките капки, които не са деформирани, също е добавена на графиката.





**Фигура 6.5.** Зависимост на  $k_C$  от диаметъра на капките, според изчисления по у-ние (6.24) за капки с размер  $d > 18 \mu\text{m}$  и по у-ние (6.21) за капки с диаметър  $d < 20 \mu\text{m}$ . Условиата на емулгиране и характеристиките на системата са представени в долния десен ъгъл на графиката.

Зависимостта на  $k_C$  от диаметъра на капките от у-ние (6.29) е представена на Фигура 6.6, като за ясно представяне на двата региона, разглеждани в модела, на графиката е добавена и зависимостта на константата на коалесценция за малките капки, които не се деформират.



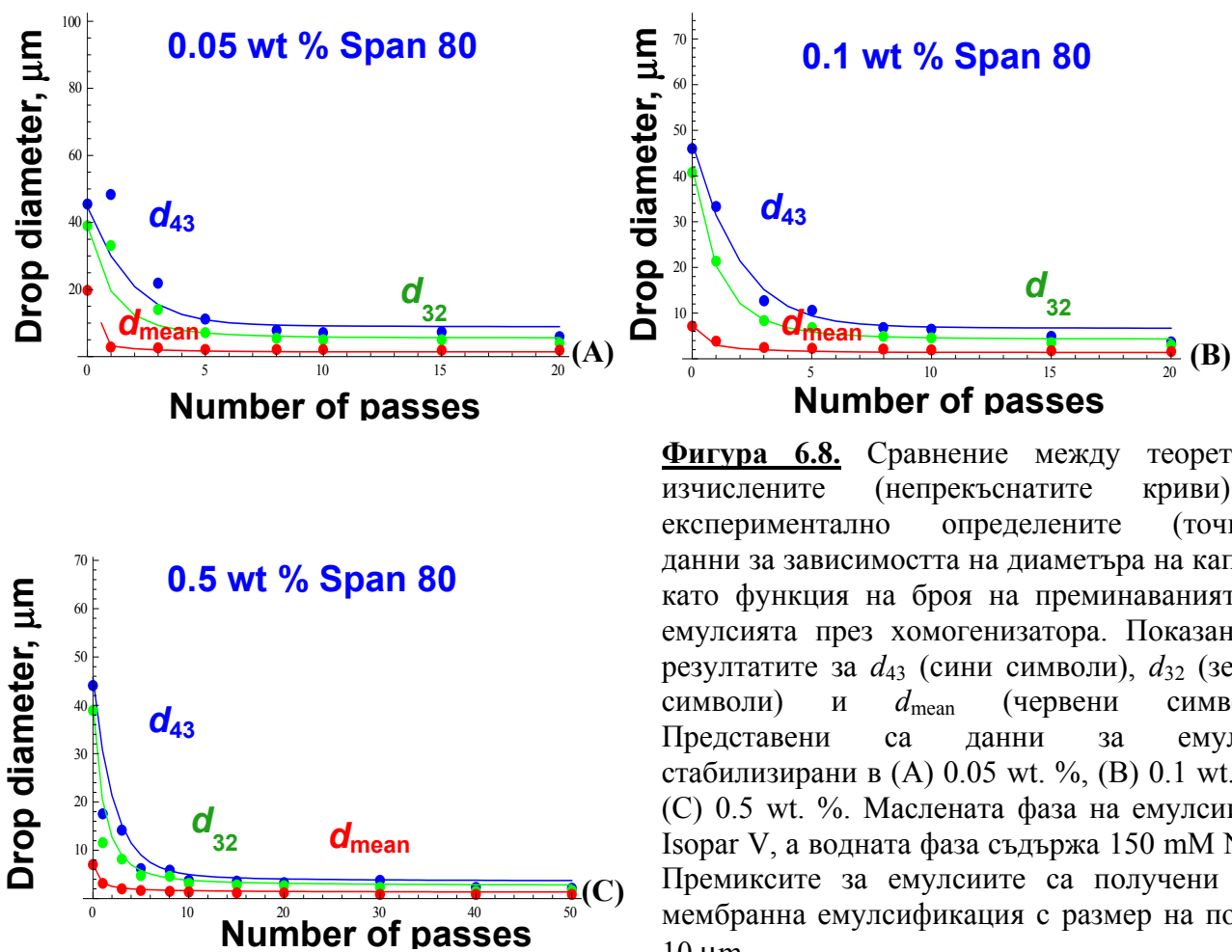
**Фигура 6.6.** Зависимост на  $k_C$  от диаметъра на капките, изчислена по у-ние (6.29) за капки с  $d > 18$  и по у-ние (6.21) за капки с диаметър  $d < 20 \mu\text{m}$ . Условиата на емулгиране и характеристиките на системата са представени в горния десен ъгъл на графиката.

Моделът предвижда максимум в зависимостта на константата на коалесценция от размера на капките при  $d \approx 40 \mu\text{m}$ , след което има намаление до нула за капки с  $d > 80 \mu\text{m}$ . Присъствието на максимум в зависимостта  $k_C(d)$  е свързана с присъствие на минимум във времето за изтъняване на филма до критична му дебелина, при преминаване от режима на Taylor в режима на Reynolds. Експериментално този ефект е наблюдаван в работата на Gurkov & Basheva, 2002, където е определено времето на живот на капки към обемна фаза и е показано, че то преминава през минимум с увеличаване на размера на капките.

### 6.3. Теоретично описание на експериментално получените данни за емулсии вода-в-масло.

За описание на нашите експериментални данни за емулсии вода-в-масло, използвахме изразите за скоростната константа на коалесценция, представени в

предходния раздел на настоящата глава, като за капки с  $d < d_{INV}$  използвахме у-ние (6.21) за скоростните константи на коалесценция, докато за тези с  $d > d_{INV}$  – използвахме у-ние (6.29).



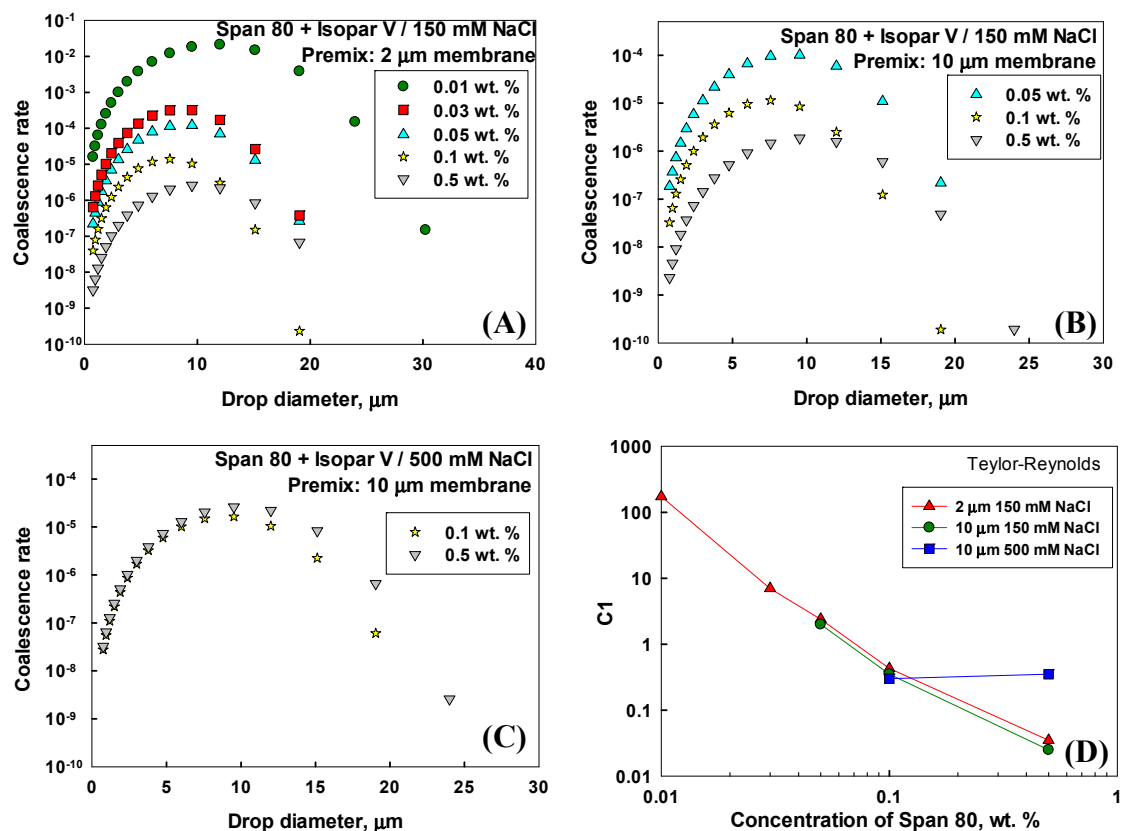
**Фигура 6.8.** Сравнение между теоретично изчислените (непрекъснатите криви) и експериментално определените (точките) данни за зависимостта на диаметъра на капките като функция на броя на преминаванията на емулсията през хомогенизатора. Показани са резултатите за  $d_{43}$  (сини символи),  $d_{32}$  (зелени символи) и  $d_{mean}$  (червени символи). Представени са данни за емулсии, стабилизирани в (A) 0.05 wt. %, (B) 0.1 wt. % и (C) 0.5 wt. %. Маслената фаза на емулсиите е Isopar V, а водната фаза съдържа 150 mM NaCl. Премиксите за емулсиите са получени чрез мембранна емулсификация с размер на порите 10  $\mu\text{m}$ .

Описанието на експерименталните данни с теоретичните изрази за някои от изследваните системи е показано на Фигура 6.8. Установихме, че експерименталните данни за повечето от системите, съдържащи висока концентрация на ПАВ (над 0.05 wt. % Span 80) се описват сравнително добре с теоретичните криви.

Важна информация, свързана с коалесценцията между капките, дава зависимостта на скоростта на коалесценция от размера на капките. Такава зависимост за изследваните системи е представена на Фигури 6.11 А, В и С. Както се вижда, тези зависимости за всички изследвани системи преминават през максимум, който в повечето случаи е при размер на капките около 10  $\mu\text{m}$ .

На фигура 6.11D сме представили зависимостта на константата  $C_1$ , виж у-ние (6.21) и (6.29), от концентрацията на ПАВ за изследваните системи. Тъй като константата  $C_1$  отчита скоростта на коалесценцията в емулсиите, тази зависимост ясно показва намаляването на скоростта на коалесценция с увеличаването на концентрацията на ПАВ до 0.5 wt. %, когато работим при 150 mM NaCl във водната

фаза (независимо от началния размер на капките в премикса). Ако водната фаза на емулсиите се състои от 500 mM NaCl, обаче, се наблюдава константна стойност на  $C_1$ , съответно и на скоростта на коалесценция и за двете концентрации от 0.1 wt. % и 0.5 wt. % Span 80, което означава, че увеличаването на йонната сила на водната фаза над 150 mM подпомага процеса на коалесценция по неясен за момента механизъм.



**Фигура 6.11.** Зависимост на скоростта на коалесценция от размера на капките в емулсии, стабилизирани с различна концентрация на Span 80, разтворен в Isopar V като маслена фаза и (A, B) 150 mM NaCl като водна фаза, като премиксите за емулсиите са получени посредством мембранна емулсификация с размер на порите на мембраната (A) 2  $\mu\text{m}$  или (B) 10  $\mu\text{m}$ ; (C) Представените резултати са за емулсия, съдържаща 500 mM NaCl във водната си фаза (премиксите за емулсиите са получени посредством мембранна емулсификация с размер на порите на мембраната 10  $\mu\text{m}$ ). (D) Данни за зависимостта на константата  $C_1$  като функция на концентрацията на Span 80 за различните изследвани емулсии.

#### 6.4. Основни резултати и заключения.

- (1) Разработена е нова кинетична схема за описание на процесите на разкъсване и коалесценция на капки в турбулентен поток. Схемата е основана на допускането, че разкъсването на капките се осъществява в емулгиращия елемент, докато коалесценцията им – в тръбите на хомогенизатора.
- (2) Скоростната константа на коалесценция е представена като произведение от честотата на ударите между капките и ефективността на тяхната коалесценция.

- (3) Ефективността се определя от отношението на времето за изтичане на филма между двете капки и времето на контакт между капките.
- (4) Показано е теоретично, че големите капки коалесцират след образуване на плосък филм между тях, докато по-малките капки коалесцират без образуване на плосък филм. Предложеният теоретичен модел описва много добре получените експериментални данни с емулсии вода-в-масло.
- (5) Константата на коалесценция намалява съществено с увеличаване на концентрацията на ПАВ.

## **Глава 7. Използване на водни капки в емулсии от тип В/М като реактори за синтез на $\text{TiO}_2$ наночастици.**

### **7.1. Обект и цел на изследването.**

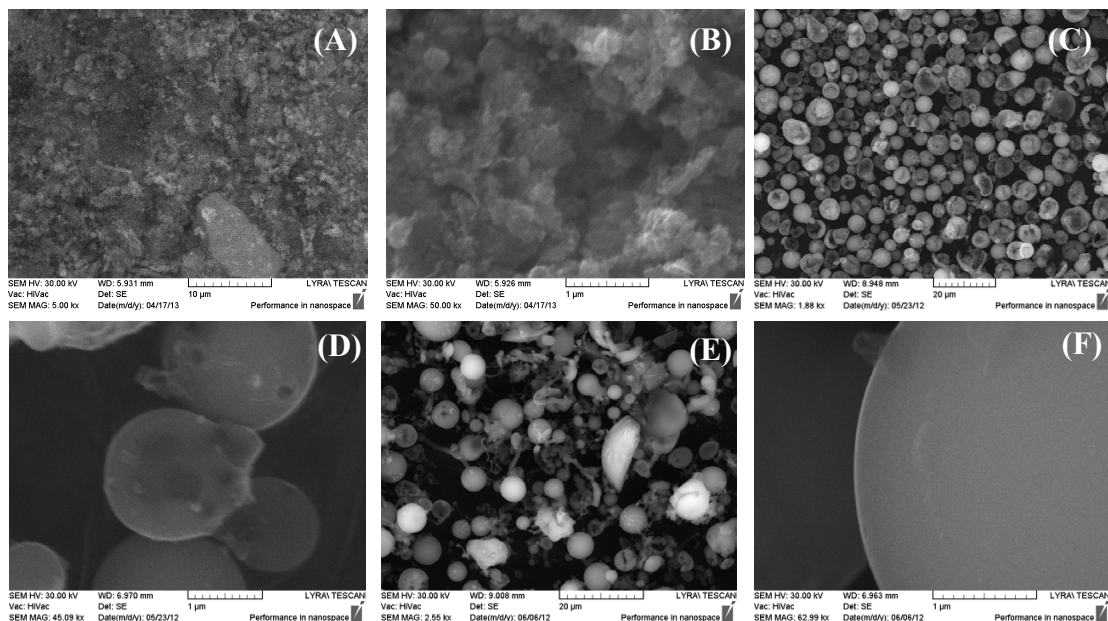
Целта на настоящото изследване е да изучим влиянието на различни фактори върху получаването на частици от  $\text{TiO}_2$  с различна структура чрез използване на т.н. „двумулсионна техника“. При този метод използваме водните капки в емулсии от тип В/М като реактори за синтез на наночастици. Методът позволява да постигнем желана форма на синтезираните структури като контролираме условията по време на емулгиране и по време на смесване на две обемни емулсии, съдържащи различните реагенти. В нашия случай реагентите бяха течен  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , разтворен във вода. Изследвахме ефекта на различни фактори като концентрация на  $\text{TiCl}_4$  ( $0.66 \div 1.37$  М) и емулгатора ( $0.1 \div 3$  wt.% Span 80), вискозитета на непрекъснатата маслена фаза на емулсиите (хексадекан,  $\eta = 3$  mPa.s и минералното масло Heavy oil,  $\eta = 130$  mPa.s) и условията на хомогенизиране (обороти и време на разбъркване). Варирайки условията, успяхме да получим частици с различна структура, включително сфери с много гладка или неравна повърхност, както и агрегати от частици с грапава структура.

### **7.2. Синтез и анализ на получените частици от $\text{TiO}_2$ .**

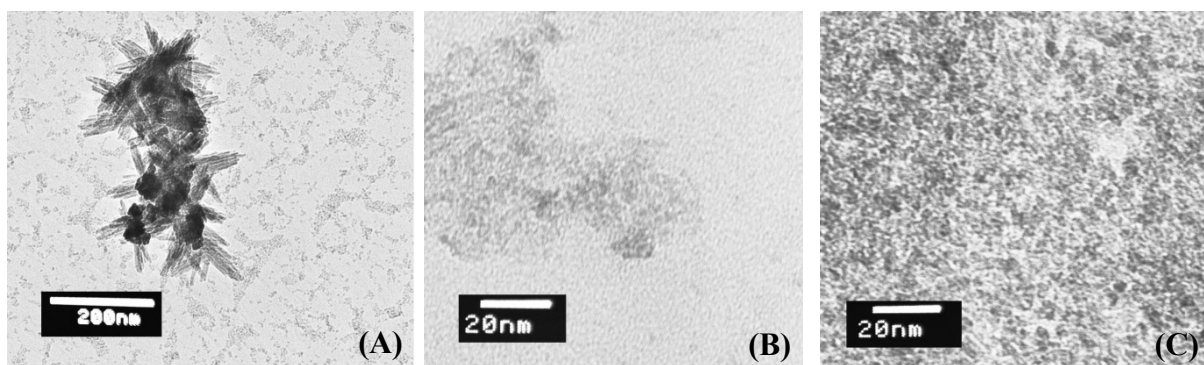
Използвахме двумулсионния метод, както е описан в раздел 2.10 на глава 2 от дисертацията, за получаване на много малки първични частици от  $\text{TiO}_2$  в диапазона на  $1 \div 5$  nm, които след това агрегираха до различни по размер, форма и морфология структури.

**7.2.1. Влияние на концентрацията на ПАВ.** Проведохме експерименти при вариране на концентрацията на емулгатора в емулсии, съдържащи хексадекан като непрекъснатата фаза. Концентрацията на прекурсора по отношение на водната фаза на смесената емулсия беше  $\approx 1.37$  М  $\text{TiCl}_4$ . Емулсиите бяха получени чрез разбъркване с Ultra Turrax при 13 500 rpm за 5 min за началните емулсии и 10 min за смесените емулсии.

Резултатите, получени от SEM анализа на пробите, изсушени на 120 °С, показваха интересни форми на агрегатите, в зависимост от концентрацията на ПАВ – бяха наблюдавани или агрегати от частици с грапава структура, или сфери с много гладка повърхност, виж Фигура 7.1



**Фигура 7.1.** SEM снимки на агрегати от  $\text{TiO}_2$  частици, получени при концентрация на прекурсора за синтез около 1.37 M  $\text{TiCl}_4$  и маслена фаза, съдържаща (A, B) 0.1 wt. % Span 80, (C, D) 1 wt. % Span 80 и (E, F) 3 wt. % Span 80, разтворен в хексадекан.

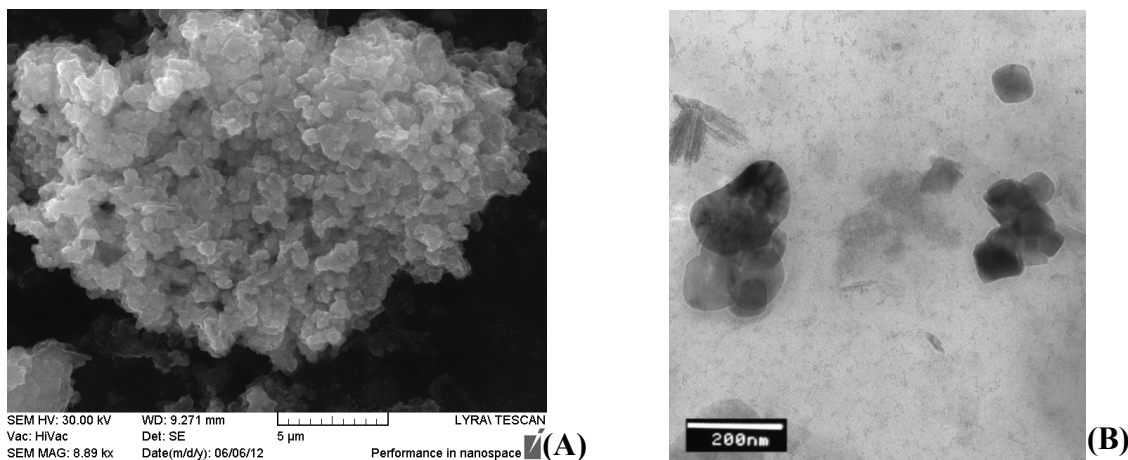


**Фигура 7.2.** TEM снимки на първичните  $\text{TiO}_2$  частици, получени при концентрация на прекурсор около 1.37 M  $\text{TiCl}_4$  и маслена фаза, съдържаща (A) 0.1 wt. % Span 80, (B) 1 wt. % Span 80 и (C) 3 wt. % Span 80, разтворен в хексадекан.

Това, което определя морфологията на получените  $\text{TiO}_2$  агрегати, е размерът на първичните частици, от които са съставени. За да изследваме размера и морфологията на получените от нас първични частици, проведохме TEM анализ на пробите без да ги сушим на 120 °С, виж Фигура 7.2. Във всички проби наблюдавахме много малки по размер първични частици в диапазона 1 ÷ 5 nm. В пробата, получена при по-ниската концентрация на ПАВ, наблюдавахме и някои по-големи първични частици, заедно с малките. Такива по-големи частици не забелязахме в експериментите, проведени при по-висока концентрация на емулгатора. Тази разлика в размера на първичните частици, в зависимост от концентрацията на използвания ПАВ, е резултат от различната скорост на коалесценцията между водните капки при емулгирането. При най-ниската

концентрация на емулгатора – 0.1 wt. % Span 80, се осъществява интензивна коалесценция между водните капки при смесването на двете единични емулсии, съдържащи прекурсорите за синтез на  $\text{TiO}_2$  частици. Тази коалесценция води до образуването на по-големи първични частици, които при сушене на 120 °C агрегират под формата на агрегати с грапава повърхност. Увеличаването на концентрацията на ПАВ до и над 1 wt. % потиска коалесценцията, осигурявайки ограничен обем за синтез на частиците, който се осъществява във водните емулсионни капки. Такъв синтез в ограничен обем води до формиране на по-малки първични частици, които могат да се подредят по-добре по време на агрегирането им. В резултат, след сушене на 120 °C се получават форми с много гладка повърхност. Изглежда, че тези малки  $\text{TiO}_2$  частици агрегират на повърхността на капките, както при „soft-template“ методите за синтез на  $\text{TiO}_2$  сфери, описани в литературата (*Jiao et al., 2011; Collins et al., 2003*).

**7.2.2. Ефект от типа на маслената фаза.** Изследвахме ролята на типа на маслената фаза, използвайки два типа масла – хексадекан и Heavy oil, които осигуряват различен вискозитет на непрекъснатата фаза на емулсиите. В експериментите, представени в този раздел, концентрацията на ПАВ беше 1 wt.% Span 80, а концентрацията на прекурсора по отношение на водната фаза на смесената емулсия беше 1.37 M  $\text{TiCl}_4$ . Емулгирането проведохме с хомогенизатор Ultra Turrax при 20 500 rpm за 5 min за началните емулсии и 10 min за смесените емулсии.

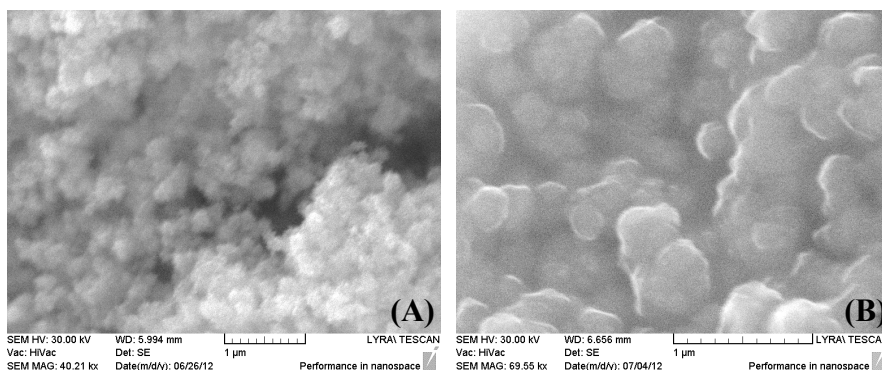


**Фигура 7.4.** (A) SEM снимки на агрегати и (B) ТЕМ снимки на първичните частици, от които са формирани агрегатите, получени с 1 wt. % Span 80, разтворен в Heavy oil. Концентрацията на прекурсор е 1.37 M  $\text{TiCl}_4$ .

Резултатите показаха значителна разлика в агрегацията на частиците след сушене, в зависимост от използваната маслена фаза – емулгирането с хексадекан водеше до образуването на сферични агрегати, виж Фигура 7.1, докато в емулсиите с Heavy oil се образуваха агрегати от частици с грапава повърхност, виж Фигура 7.4 А. Изглежда, че в случая на по-нисък вискозитет на маслената фаза, т.е. при работа с хексадекан, първичните частици агрегират по повърхността на емулсионните капки, а ако маслото е с по-висок вискозитет, както в случая с Heavy oil, агрегирането на първичните частици се осъществява в обема на емулсионните капки. Освен това, тъй

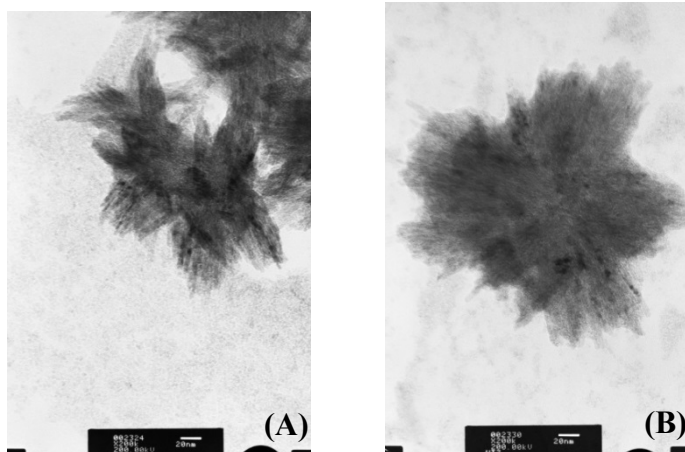
като формата и повърхността на агрегатите зависят също от размера на първичните частици, би могло да се очаква, че в пробите с Heavy oil ще присъстват и по-големи по размер първични частици. ТЕМ анализът показва, че в действителност такива по-големи първични частици се наблюдават в пробите от емулсиите с Heavy oil, наред с много малки такива с размери в диапазона на около няколко nm, виж Фигура 7.4 В.

**7.2.3. Ефект от концентрацията на прекурсора.** За да изследваме ефекта от концентрацията на прекурсора върху получаването и агрегирането на  $\text{TiO}_2$  частици, проведехме експерименти с почти наполовина намалена концентрация на  $\text{TiCl}_4 \approx 0.66$  M. Резултатите показаха, че двукратното намаляване на концентрацията на прекурсора намалява ефекта от вискозитета на маслената фаза. SEM снимките на пробите при по-ниската концентрация на реагента, когато като маслена фаза е използван хексадекан, показват вече не толкова сферична структура, а по-скоро агрегати с грапава повърхност, подобна на тези при работа с по-вискозното масло – Heavy oil, виж Фигура 7.6. Това означава, че може би първичните частици са по-големи в случая на по-ниска концентрация на реагентите при използване на хексадекан като маслена фаза. Също така, агрегирането в този случай се случва най-вероятно в обема на емулсионните капки, а не по тяхната повърхност, както в случая на по-високата концентрация на прекурсор. Последното е вероятно свързано с присъствието на страничния продукт на реакцията на синтез на  $\text{TiO}_2$  от съответните реагенти – кристали от  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (т.к. сме над концентрацията му на разтворимост). Изглежда, че при високата концентрация на реагент, страничният продукт, образуван също във висока концентрация по време на реакцията, играе ролята на „разграничител“ („spacer“) за частиците от  $\text{TiO}_2$  и забавя скоростта им на зародишообразуване и агрегиране, водейки до образуването на много малки по размер частици, които могат да се пакетират добре по повърхността на емулсионните капки и да образуват много здраво агрегирани структури с гладка повърхност. Намалявайки концентрацията на реагентите, намаляваме съществено концентрацията на страничния продукт, което води до различно зародишообразуване и нарастване на агрегатите от  $\text{TiO}_2$ . Ето защо, поради намаляването на концентрацията на прекурсора, респективно и на страничния продукт, получаваме някои по-големи първични частици, каквито са показани на Фигура 7.7. Такъв тип структури не могат да се пакетират толкова добре и, в резултат на това, се получават агрегати с грапава повърхност.



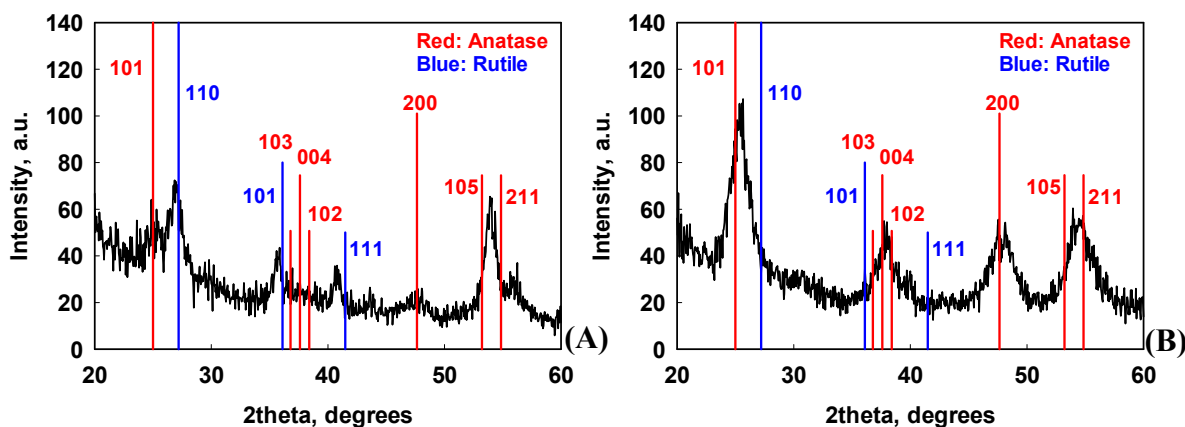
**Фигура 7.6.** SEM снимки на агрегати от частици, получени при концентрация на прекурсор около 0.66 M  $\text{TiCl}_4$  и концентрация на ПАВ в маслената фаза 1 wt. % Span 80, разтворен в (A) хексадекан и (B) Heavy oil.





**Фигура 7.7.** ТЕМ снимки на първичните частици от  $\text{TiO}_2$ , получени при концентрация на прекурсор около 0.66 М  $\text{TiCl}_4$  и концентрация на ПАВ в маслената фаза 1 wt. % Span 80, разтворен в (А) хексадекан и (В) Heavy oil.

Рентгено-структурният анализ (X-ray) на изсушените частици, получени в емулсиите, показва, че получаваме  $\text{TiO}_2$  във формата на анатаз и рутил, като преобладаващата част от частиците е във формата на анатаз, виж Фигура 7.11.



**Фигура 7.11.** Данни от рентгено-структурния анализ на изсушени частици, получени в емулсии с Ultra Turrax при смесване на единичните емулсии при (А) 20 500 rpm за 20 min и (В) 8 000 rpm за 15 min. Единичните емулсии са хомогенизирани при 20 500 rpm за 5 min. Маслена фаза на емулсиите: 1 wt. % Span 80, разтворен в хексадекан.

### 7.3. Основни резултати и заключения.

- (1) Показано е, че двуемулсионният метод може да се използва за синтез на наночастици от  $\text{TiO}_2$  и техни агрегати с различна форма и размери.
- (2) Установено е, че скоростта на коалесценция на капките при емулгиране (която зависи от концентрацията на ПАВ, вискозитета на маслото, оборотите и времето на разбъркване и т.н.) определя обема на капките, в който се осъществява синтезът на наночастиците.
- (3) От друга страна, концентрацията на реагентите влияе върху зародишообразуването и нарастването на агрегатите от тези частици.
- (4) Комбинирайки различни фактори, можем да контролираме агрегацията на получените наночастици от  $\text{TiO}_2$ , а оттам – формата и структурата на агрегатите.



## Основни приноси

1. Експериментално е изследвана и е установена нетривиална зависимост на времето на живот на маслени филми с диаметър около 300  $\mu\text{m}$ , образувани между две водни фази, от концентрацията на масло-разтворимия сърфактант Span 80. Стабилни черни филми се получават само при много високи концентрации на сърфактант,  $C_S > 100 \times \text{СМС}$ .
2. Експериментално е изследвана зависимостта на времето на живот,  $\tau_L$ , на водни капки в маслен разтвор на сърфактант Span 20 или Span 80, като функция от размера на капките и концентрацията на сърфактантите. Обяснени са основните наблюдавани ефекти и е установено добро съответствие между стабилността на единичните капки и стабилността на съответните обемни емулсии вода-в-масло.
3. Получени са експериментални резултати за кинетиката на разкъсване на водни капки в маслена среда при емулгиране в турбулентен поток. Резултатите са описани с теоретичен модел, в който скоростната константа на разкъсване на капките е представена като произведение на предекспоненциален член, който не зависи от размера на капките, и експоненциален член, който включва отношението на енергията за деформиране на капката и енергията на турбулентните вихри.
4. Разработена е нова кинетична схема и са изведени теоретични изрази за описание на процесите на разкъсване и коалесценция на капки в турбулентен поток. Показано е теоретично, че големите капки коалесцират след образуване на плосък филм между тях, докато по-малките капки коалесцират без образуване на плосък филм. Предложеният теоретичен модел описва много добре получените експериментални данни с емулсии вода-в-масло.
5. Показано е, че двуемулсионният метод може да се използва за синтез на наночастици от  $\text{TiO}_2$  и техни агрегати с различна форма и размери. Установено е, че скоростта на коалесценция на капките при емулгиране определя обема на капките, в който се осъществява синтезът на наночастиците, а концентрацията на реагентите влияе върху зародишообразуването и нарастването на агрегатите от тези частици.

### **Списък на публикациите по дисертацията:**

1. Tcholakova, S.; Politova, N.; Denkov, N., Kinetics of Drop Breakage and Drop-Drop Coalescence in Turbulent Flow, *Biomath Communications*, **2016**, 3, 1–163.
2. Politova, N.; Tcholakova, S.; Denkov, N. D., Factors Affecting the Stability of Water-oil-water Emulsion Films, *Colloids Surf. A*, **2017**, 522, 608–620.
3. Politova, N.; Tcholakova, S.; Tsibranska, S.; Denkov, N. D.; Muelheims, K., Coalescence Stability of Water-in-Oil drops: Effects of Drop Size and Surfactant Concentration, *Colloids Surf. A*, **2017**, 531, 32–39
4. Politova, N.; Tcholakova, S.; Tsibranska, S.; Denkov, N. D.; Muelheims, K., Different TiO<sub>2</sub> aggregates structures obtained by facile two-emulsion method varying easily adjustable parameters, *manuscript in preparation*.

### **Материали по дисертацията са докладвани на следните конференции:**

Надя Политова, Соня Цибранска, Славка Чолакова, Николай Денков, „Получаване на частици от титанов диоксид по двуемулсионен метод“, XII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2013, София, България – устен доклад

Надя Политова, Соня Цибранска, Славка Чолакова, Николай Денков, „Изследване на поведението на емулсионни филми от тип вода-масло-вода във връзка със стабилността на емулсии вода-в-масло“, XIII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2014, София, България – устен доклад

N. Politova, S. Tsibranska, S. Tcholakova, N. Denkov, K. Frank, “Behavior of water-oil-water emulsion films in relation to the stability of inverse emulsions”, 20<sup>th</sup> Intertaniotanal Symposium on Surfactants in Solution, June 22-27, 2014, Coimbra, Portugal – poster presentation.

Надя Политова, Соня Цибранска, Славка Чолакова, Николай Денков, „Кинетика на разкъсване и коалесценция на капки в емулсии от тип вода-в-масло“, XIV Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2015, София, България – устен доклад.

Надя Политова, Славка Чолакова, Николай Денков, „Фактори, влияещи върху стабилността на емулсионни филми от тип вода-масло-вода“, XVI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, Май 2017, София, България – устен доклад.

N. Politova, S. Tcholakova, N.D.Denkov, Factors affecting the stability of water-oil-water emulsion films, 31st Conference of The European Colloid and Interface Society, 3-8 September, 2017, Madrid, Spain – poster presentation.