

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

Жулиета Недялкова Вълкова

**Разкъсване на капки чрез
охлаждане и нагряване
на емулсии**

АВТОРЕФЕРАТ

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

Професионално направление

4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Научни ръководители: проф. д-р Славка Чолакова
д-р Стоян Смуков

София, 2018

Дисертационният труд съдържа 119 страници, 44 фигури и илюстрации, 25 уравнения, и 6 таблици. Цитирани са 170 литературни източника.

Номерата на разделите, фигурите, уравненията и таблиците, цитирани в автореферата, съвпадат с тези в дисертацията. Списъкът с цитираните литературни източници може да се намери в дисертацията.

Съдържание на автореферата

Глава 1. Увод. Цели, задачи и структура на дисертацията.	1
Глава 2. Използвани материали и експериментални методи.	6
Глава 3. Експериментални резултати.	10
3.1. Механизъм 1 – Разкъсване на капките по време на охлаждане чрез късане на емулсионния филм.	11
3.2. Механизъм 2 – Капилярна нестабилност на дългите нишки	20
3.3. Механизъм 3 – Отмокряне на течна компонента на алкан от кристалните домени на същия алкан.	22
3.4. Оценка на ефективността на различните механизми.	25
3.5. Връзка на процесите за само-емулгиране с хранителните технологии и потенциално приложение за различни индустриални процеси.	29
3.6. Основни заключения.	33
Основни приноси в дисертацията.	35
Списък на публикациите по дисертацията и докладвания на научни форуми.	36

Глава 1. Увод.

Емулсиите са термодинамично нестабилни системи, поради което за образуването им е необходимо внасяне на определено количество енергия чрез механично разбъркване на системата, т.нар. процес на емулгиране. Емулгирането е процес, който се използва в различни химически, фармацевтични, хранителни и козметични технологии.

Емулгирането обикновено се осъществява чрез интензивно разбъркване на двете течности с високо-скоростни апарати или апарати, които работят под високо налягане. Такъв тип емулсионни методи могат да генерират достатъчно високи вискозни или инерчни хидродинамични напрежения в системата, които действат от страна на непрекъснатата фаза върху повърхността на капките и по този начин осигуряват получаването на емулсии с размер капките около или под 1 микрометър [5, 6, 7-11]. Има два типа емулсии, които съдържат толкова малки по размер капки – микроемулсии и нано-емулсии.

Микроемулсията представлява прозрачна, термодинамично стабилна дисперсна система, съдържаща капки с размери в диапазона между 10 и 100 nm, която за разлика от конвенционалните емулсии се получава, чрез директно смесване на отделните компоненти (масло, вода, ПАВ), без да е необходимо хомогенизиране под високо налягане или при високи обороти.

Нано-емулсиите представляват емулсии, чийто размер на капките е под 1 μm . Те имат редица предимства пред конвенционалните емулсии, които се дължат основно на малкия размер на капките. Той осигурява стабилност на дисперсната система спрямо кремиране и седиментация, както и свойството прозрачност на емулсията от оптична гледна точка (подобно на тази при микроемулсиите). Въпреки сходните характеристики между нано-емулсиите и микроемулсиите, нано-емулсиите са термодинамично нестабилни дисперсни системи, в които могат да протичат процеси като коалесценция, флокулация и Оствалдово зреене. Независимо от това, нано-емулсии с висока кинетична стабилност могат да бъдат приготвени в случаите, когато има предварително подбрани подходящ състав на компонентите и хомогенизиращ апарат позволяващ получаването на капки с размер под 1 μm [43].

Нано-емулсиите обикновено се приготвят посредством употребата на високо-енергийни методи, като се използват механични устройства, способни да произвеждат интензивна сила за разрушаване, а именно хомогенизатори под високо налягане, високо-скоростни апарати и ултразвукови генератори. Такъв тип методи могат да генерират достатъчно високи вискозни или инерчни хидродинамични напрежения в системата, които действат от страна на непрекъснатата фаза върху повърхността на капките и по този начин осигуряват получаването на емулсии с размер капките под 1

микрометър [5-11]. Получаването на нано-емулсиите посредством тези методи е съвсем лесно като колкото по-голяма е внесена енергия, толкова по-малък е размерът на получените емулсионни капки. Но въпреки това, количеството енергия, което е необходимо за да се получат капки с толкова малки размери е много голямо, което е много неефективно по отношение на разходите, особено като се има предвид, че по-малко от 0.01 - 0.1% от вложената енергия отива за емулсификация, другата се губи под формата на топлина [49].

С цел понижаване консумацията на енергия, са разработени и друг тип методи, т. нар. ниско-енергийни методи [12-14, 50-56]. При тях се използва вътрешната химическа енергия на системата. Този тип методи са енергийно ефективни, тъй като за получаването на емулсионни капки с размер под 1 микрометър е необходимо емулсията само да се разбърка. Ниско-енергийните методи за емулсификация са от особен интерес през последните няколко години.

Класификацията на методите позволяващи емулгиране с ниска консумация на енергия е доста разнообразна, като се основава на факта, дали процесът е съпроводен или не с протичането на фазово обръщане на спонтанния радиус на кривина на междуфазовата граница по време на получаване на емулсията. Методът, който позволява получаването на нано-емулсии без да е съпроводен с фазово обръщане на емулсията, а е предизвикан от бързата дифузия на молекулите на ПАВ и/или молекулите на разтворителя от дисперсната фаза към непрекъснатата среда, носи името „само-емулгиране“. Това е широко изследван метод, тъй като намира приложение в редица производства [59]. Само-емулгирането, протича спонтанно при поставянето в контакт на две взаимно несмесващи се течности намиращи се в неравновесно състояние, в резултат на което се сформират малки капчици без да е необходима употребата на топлинен или механичен енергиен източник [14]. Движещата сила за това явление е разликата в химичните потенциали на двете фази, които при определени условия могат да доведат до отрицателна свободна енергия на системата, ΔG и това от своя страна да предизвика процес на спонтанно емулгиране.

Методите, които протичат със спонтанна промяна в радиуса на кривина на междуфазовата граница, водеща до фазово обръщане на емулсията, носят наименованието „методи за фазово обръщане“. Те са класифицирани на два под-типа методи температура на фазово обръщане“(PIT method) и „фазова промяна на състава”(PIC method), като съответно процесът на само-емулгиране е предизвикан от промяна в температурата или на състава.

Обемно замразяване на алкани. Видове ротаторни фази.

Кристализацията на алкани в обемна фаза е широко изследвана в литературата [70-80]. Знае се, че алканите с нечетен брой въглеродородни атоми (между 13 и 41) кристализират в орторомбична кристална решетка, докато при четните се наблюдава

зависимост на кристалната решетка от броя въглеродни атоми във веригата: от 14 до 26 – триклинна кристална решетка; между 28 и 36 – моноклинна кристална решетка; при 38, 40, 44, 46, 50 и 56 – кристалната решетка е орторомбична.

От литературата е известно, че при прехода на алканите от изотропно течно състояние в напълно подредено кристално състояние, съществуват междинни фази, които се наричат ротаторни фази. Като наличието им е установено за пръв път от Müller през 1932 г. [71]. В края на XX век свойствата на ротаторните фази са изследвани широко от групите на E. Sirota, M. Dirand и други [70-75].

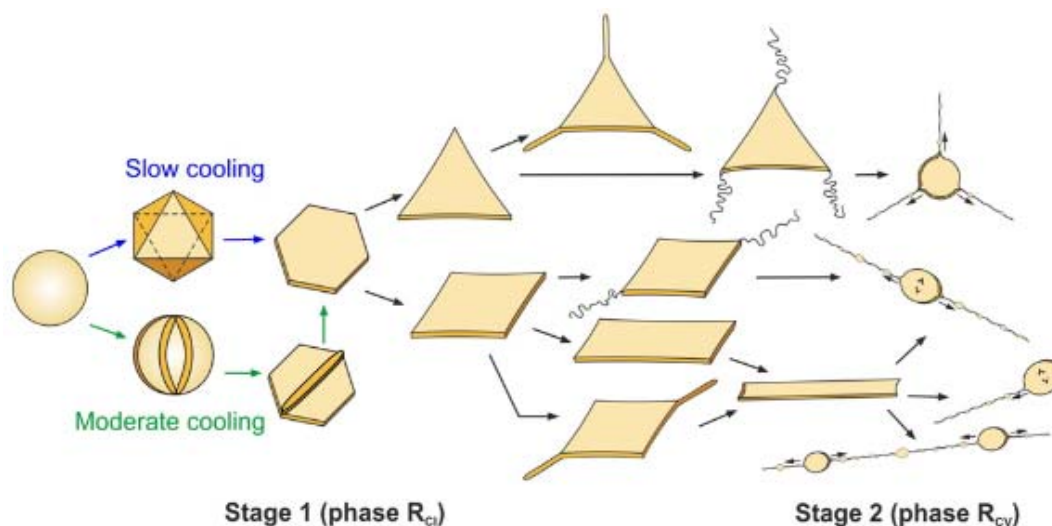
Ротаторните фази, имат далечен порядък на подреждане в тримерното пространство спрямо трансляционна симетрия, но такъв липсва по отношение на ротационните им степени на свобода. Именно заради свободата на въртене около надлъжната ос, тези фази са известни под наименованието ротаторни фази (rotator phases). В литературата те се срещат и под името пластични кристали (plastic crystals), както и добре подредени смектични кристали (highly ordered smectics).

Съществуват пет различни ротаторни фази, означавани с R_x , където долният индекс „ x “ е римско число от едно до пет. Ротаторните фази се отличават една от друга както по вида кристална решетка, образувана от молекулите на алкана, така и по ъгъла, под който се намират молекулите спрямо нормалата към слоевете в ламеларната структура на ротаторната фаза.

Контрол върху формата на капки претърпяващи фазов преход.

Обикновено емулсионните капки имат сферична форма, при която повърхността им, а от там и повърхнинната им енергия са минимални. Ако замразим дисперсната фаза, получените твърди частици обикновено са със сферична или близка до сферичната форма [87]. Наскоро бе показано, че капки от органични течности, които образуват междинни ротаторни (пластични) фази при прехода към твърдо състояние, спонтанно променят формата си при охлаждане, ако са поставени в разтвори на подходящи ПАВ [89, 90]. Методът позволява получаването на флуидни несферични капки с разнообразни форми – обемни многостени, шестоъгълници, триъгълни и четириъгълни призми, пръчки и други, виж Фигура 14, както и получаването на твърди частици със същите форми, тъй като капките запазват формата си при осъществяване на окончателния фазов преход течно-твърдо. Показано е, че трансформациите на капките зависят от [89, 90]: (1) вид на използваната маслена фаза; (2) вид на използваното повърхностно-активно вещество, стабилизиращо емулсията; (3) начален размер на емулсионните капки и (4) скорост на охлаждане на емулсията. Като общо правило, по-малките емулсионни капки, стабилизирани с ПАВ с по-дълга въглеродна верига и охладени с по-ниска скорост

на охлаждане, се деформират по-лесно и достигат до по-късни етапи от еволюционната схема, Фигура 14.



Фигура 14. Еволюционна схема, илюстрираща основните етапи, през които преминават микрометрични емулсионни капки в хода на охлаждането, Denkov et al. [89] & Cholakova et al. [90].

Механизмът на деформация на капките е описан в работата на Denkov et al. [89], където е показано, че деформацията е свързана с образуването на ротаторна фаза по повърхността на капките, чиято поява се индуцира от замръзването на адсорбционния слой от молекули ПАВ, които трябва да са с дължина равна или по-голяма от дължината на молекулите на алкана.

Цели, задачи и структура на дисертацията.

Основната цел на дисертацията е да се изяснят основните фактори и механизми, контролиращи процесите на само-емулгиране, които протичат при охлаждане и нагряване на емулсионни капки от алкан, стабилизирани с подходящо ПАВ, което предизвиква трансформация във формата на капките при тяхното охлаждане.

Конкретните изследователски задачи могат да се формулират по следния начин:

- (1) Да се опишат отделните механизми на само-емулгиране, водещи до понижаване на размера на капките в първоначалните емулсии след един цикъл на охлаждане и нагриване;
- (2) Да се изяснят факторите, определящи възможността за протичане на дадения механизъм (дължина на алкана, вид ПАВ, първоначален размер на капките, скорост на охлаждане/ нагриване);
- (3) Да се направи оценка на ефективността на отделните механизми и да се представят експериментални подходи, чрез които може да се контролират отделните фактори;
- (4) Да се подберат подходящи системи ПАВ+алкан, за които отделните механизми оперират най-ефективно;
- (5) Да се представи връзката на процесите на само-емулгиране с хранителните технологии, както и потенциалното приложение на метода за различни индустриални процеси;

Дисертацията е структурирана по следния начин:

В Глава 2 са представени основните материали и методи, използвани в дисертацията.

В Глава 3 са включени всички експериментални резултати, представящи основните фактори и механизми на само-емулгиране.

Основните резултати от всяка част на изследванията са описани след всеки раздел, а основните приноси са сумирани в края на дисертацията.

Глава 2. Използвани материали и методи.

В тази глава са описани материалите и експерименталните методи, използвани за приготвянето на изследваните емулсии и разтвори, и за охарактеризиране на техните свойства.

2.1. Използвани материали. В настоящата работа обект на изследването са прави емулсии от типа масло-във-вода, при които дисперсната фаза е алкан, а непрекъснатата среда е воден разтвор на повърхностно-активно вещество (ПАВ). За провеждане на експериментите използвахме следните линейни алкани с различна дължина на въглеводородната верига - тетрадекан (C_{14}), пентадекан (C_{15}), хексадекан (C_{16}), хептадекан (C_{17}), октадекан (C_{18}), нонадекан (C_{19}) и ейкозан (C_{20}), като температурата им на топене варира от 6 до $37^{\circ}C$. В текста те са означени като C_n , където n е броят на въглеродните атоми (например, $C_{14} \equiv C_{14}H_{30} \equiv$ тетрадекан). Всички алкани са използвани без допълнително пречистване, както са получени от производителя. За моделните експерименти, целящи да покажат директна връзка с индустриалните процеси използвахме – тристеарин (ТС), трипалмитин (ТП) и соево масло (soybean oil, SBO). Използваният трипалмитин е произведен от фирмата TCI, с 85% съдържание на основния компонент, тристеаринът е продукт на фирмата Sigma-Aldrich, със съдържание на основния компонент над 99%. Соевото масло е смес от триглицериди, които са естери на една молекула глицерол и три молекули висши мастни киселини. Общото съдържание на триглицеридите, изграждащи това масло, е между 93 и 99%. Соевото масло, което е използвано в моделните експерименти е предварително пречистено от полярни замърсители чрез пропускане през стъклена колона с хроматографски адсорбент Florasil (Sigma).

За стабилизирането на емулсиите използвахме различни водоразтворими повърхностно-активни вещества. Използваните нейонни ПАВ са два основни вида - полиоксиетилен алкил етери (C_nEO_m) и полиоксиетилен сорбитан моноалкилати ($C_nSorbEO_m$). Проведени са експерименти и с йонни ПАВ. Като за целта са използвани катионите хексадецилтриметиламониев бромид ($C_{16}TAB$), октадецилтриметиламониев бромид ($C_{18}TAB$) и анионният натриев октадецил сулфат ($C_{18}SO_4Na$). За моделните експерименти, целящи да покажат директна връзка с индустриалните процеси са използвани натриев алкилбензен сулфонат (LAS) и полиоксиетилен (7) тетрадецил етер (EO7). Структурните формули, както и информация за производителя на повърхностно-активните вещества са представени в текста на дисертацията, Таблица 4.

За приготвянето на емулсиите, концентрацията на ПАВ във водната фаза е 1.5 тегл. % за нейонните, 0.37 тегл. % за анионните и 0.5 тегл. % за катионните ПАВ.

Всички разтвори са приготвяни с дейонизирана вода, пречистена през система Elix 3 Module (Millipore Inc., USA).

2.2. Експериментални методи и процедури.

2.2.1. Приготвяне на емулсиите посредством мембранна емулсификация. За приготвянето на първоначалните емулсии използвахме мембранна емулсификация. Този метод позволява получаването на сравнително монодисперсни проби, които се използват като начални емулсии. Емулгирането с мембранна емулсификация се извършва като под действие на определено налягане, маслото преминава през порите на хидрофилна микропорозна мембрана от стъкло с еднакви по размер пори и образува монодисперсни капки във водния разтвор на ПАВ [112, 132, 133].

Мембраните, които се използват са направени от специално стъкло (shirasu porous glass) с външен диаметър ≈ 10 mm, дебелина ≈ 1 mm, активна работна площ около 3 cm² и порозност $\approx 50\%$, съгласно сертификата на производителя. За приготвянето на емулсиите използвахме различни мембрани, с размер на порите между 2 и 10 μ m. Диаметърът на получените капки е около 3 пъти по-голям от диаметъра на порите на мембраната [112].

2.2.2. Оптични наблюдения. Процесите, които се осъществяват при охлаждане и нагряване на емулсиите, наблюдавахме посредством оптични микроскопи AxioPlan и AxioImager.M2m (Zeiss, Германия) в преминала бяла светлина, както и в преминала бяла поляризирана светлина. Използвахме далеко-фокусни обективи с различни увеличения $\times 20$, $\times 50$ и $\times 100$.

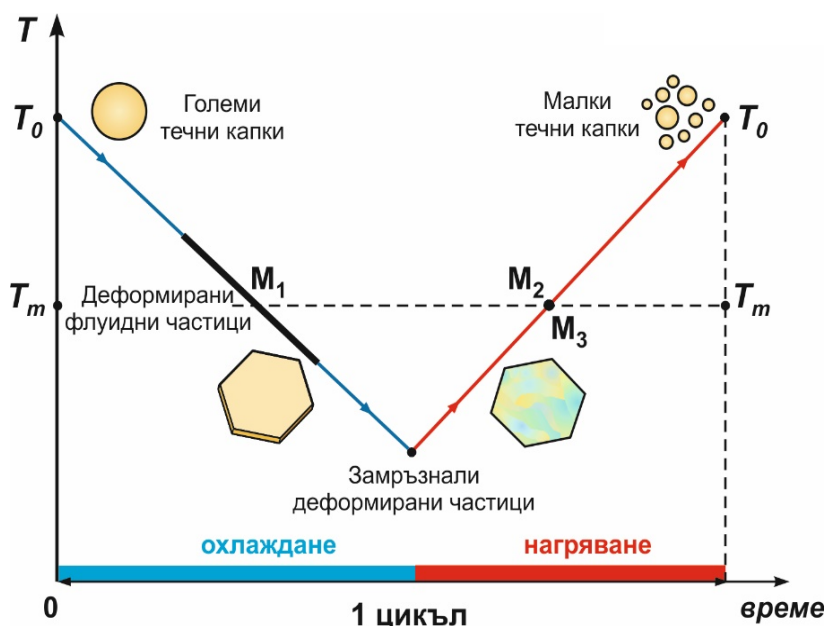
2.2.3. Циклично охлаждане и нагряване на изследваната проба в термостатираща клетка. За провеждане на експериментите поставяхме проба от изследваната емулсия в стъклена плоска капиляра с дължина 50 mm, ширина 1 mm и височина 0.1 mm. Капилярата поставяхме в термостатираща клетка с оптичен прозорец, през който може да се наблюдава поведението на капките в изследваната система. Температурата на термостатиращата клетка се контролира с крио-термостат (Julabo CF30). Реалната температура в изследваната проба се измерва с калибрирана термодвойка, поставена в близост до пробата. Експериментите провеждахме с фиксирани скорости на охлаждане и нагряване, които променяхме в диапазона от 0.15 K min⁻¹ до 1.5 K min⁻¹ за етапа на охлаждане и от 0.1 K min⁻¹ до 10 K min⁻¹ за етапа на нагряване.

Експериментите с циклично охлаждане и нагряване на изследваната проба провеждахме на няколко последователни цикъла (от три до шест), като всеки цикъл се състои от два последователни етапа:

(1) *Първи етап – процес на охлаждане:* изследваната проба се охлажда с фиксирана скорост (обикновено между 0.15 K min^{-1} и 1.5 K min^{-1}) от температура, T_0 , която е подбрана така, че да бъде с поне $5 \text{ }^\circ\text{C}$ по-висока от температурата на топене на чистия алкан. Процесът на охлаждане продължава до пълното замръзване на диспергираните емулсионни капки. Важно е да се отбележи, че само дисперсната фаза претърпява фазов преход от течно в твърдо агрегатно състояние, докато водната фаза остава течна във всички етапи от проведените експерименти.

(2) *Втори етап – процес на нагряване:* следва етапът на топене на замръзналите емулсионни капки. Като за целта, изследваната проба започва да се нагрява с фиксирана скорост (обикновено между 0.1 K min^{-1} и 10 K min^{-1}). Температурата в системата се повишава до достигането на първоначалната температура, T_0 , при която всички капки в пробата са в течно агрегатно състояние. Етапите (1) и (2) са онагледени на Фигура 23.

В края на всеки цикъл, изследваната проба се заснема с оптичен микроскоп за да можа да се определи разпределението по размери на емулсионните капки.



Фигура 23. Схематично представяне на един цикъл на охлаждане и нагряване, състоящ се от два последователни етапа: процес на охлаждане (отбелязан със син цвят) и процес на нагряване (отбелязан с червен цвят).

2.2.4. *Само-емулгиране на обемни емулсии.* За експериментите с обемни емулсии използвахме следната експериментална процедура: монодисперсна проба с обем от 15 ml се отмерва в стъклена банка. Следва циклично охлаждане и нагряване на емулсията. През първият етап, пробата се съхранява в хладилник в продължение на 2 часа, при температура от $7 \text{ }^\circ\text{C}$. През втория етап емулсията се оставя на стайна температура ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), до пълно разтапяне на всички емулсионни капки. След което се взема проба в

стъклена капиляра за определяне на разпределението по размери на емулсионните капки след 1 цикъл. Тази процедура се повтаря няколко пъти, за да се определи промяната на размера на капките след всеки цикъл на охлаждане и нагряване на пробата.

2.2.5. Определяне на разпределението по размери на емулсионните капки чрез оптична микроскопия. За определяне на размера на капките в изследваните емулсии използвахме оптична видео-микроскопия. Наблюдавахме капките с микроскоп в преминала светлина и с помощта на софтуер обработвахме записаното видео-изображение, за да определим диаметъра на капките.

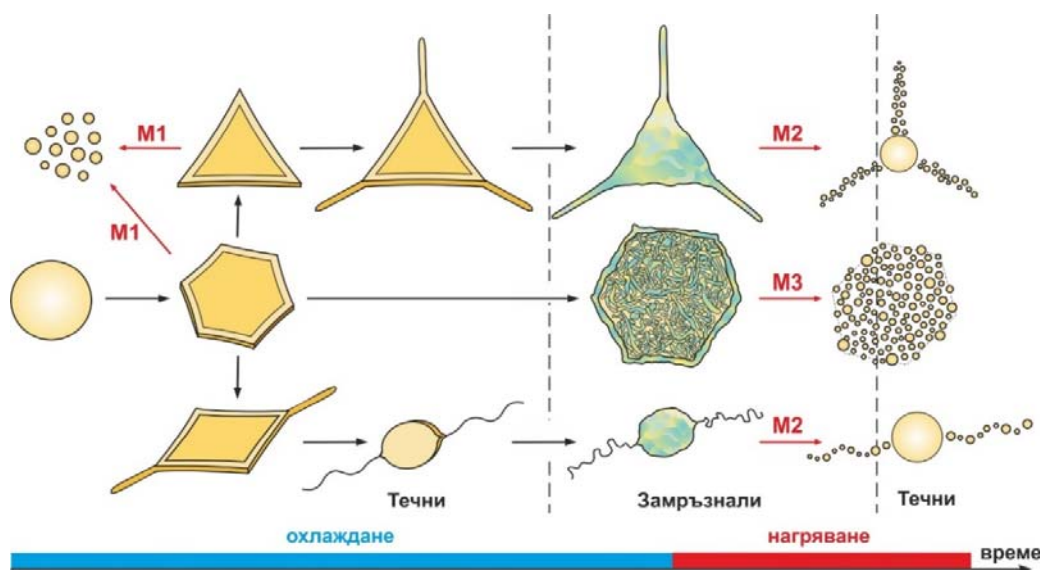
За експериментите с обемни емулсии, диаметърът на капките се измерва чрез автоматизиран модул разработен от Zeiss (Image Analysis Module of AxioVision Software).

2.2.7. Измерване на междуфазово напрежение по метода на висящата капка. Междуфазовото напрежение на границата вода/алкан в присъствие на ПАВ измервахме посредством метод на висящата капка, като за целта използвахме апарат DSA 100 (Krüss, Germany). Експеримента, който се провежда е свързан с измерване на междуфазовото напрежение като функция на температурата [137, 138]. Скоростта с която се охлажда анализираната проба, съответства на бавната скорост на охлаждане при която са проведени моделните експерименти в капиляра (при 0.1 и 0.5 K min⁻¹).

Глава 3. Експериментални резултати.

Методът за само-емулгиране, представен в настоящата глава от дисертацията се основава на циклична промяна на температурата в пробата в относително тесен температурен диапазон. Илюстративна схема на процеса е представена на Фигура 26.

Принципът на експеримента е следния: първоначално диспергираните алканови капки се охлаждат с фиксирана скорост от начална температура, T_0 при която всички капки в пробата са в течно състояние. Етапът на охлаждане продължава до достигане на окончателния фазов преход течно-твърдо агрегатно състояние (Фигура 26, синя стрелка по оста на времето), след което следва етап на нагряване (Фигура 26, червена стрелка по оста на времето), като температурата в пробата се повишава до достигане на първоначалната температура, T_0 , т.е. до прехода на всички капки в течно агрегатно състояние. Групираны, тези 2 етапа представляват 1 пълен цикъл на охлаждане и нагряване, като етапите се повтарят, за да се осъществи серия от цикли на замразяване и размразяване на емулсионните капки.



Фигура 26. Принцип на метода на само-емулгиране, чрез циклична промяна на температурата от течно в замръзнало състояние и последващо стапяне на капки от първоначална емулсия, които се разкъсват на множество малки капчици. Илюстративно са представени основните етапи от трансформациите във формата на капките и механизмите на само-емулгиране, M1-3 (червени стрелки) протичащи в хода на охлаждане и нагряване на пробата. Съответно с M1 е отбелязан *Механизъм 1*, който е описан подробно в раздел 3.1, M2 съответства на *Механизъм 2*, описан в раздел 3.2 и M3 е за *Механизъм 3*, описан в раздел 3.3.

В резултат на приложената циклична промяна в температурата на пробата, деформираните капки се накъсват спонтанно на много на брой малки капки, без да е необходимо влагането на механична енергия в системата. Като процесът на разкъсване се реализира посредством протичането на три отделни механизма. Първият механизъм, *Механизъм 1* (M1) се реализира в хода на охлаждане на емулсията, когато капките са в течно състояние, като той е свързан с протичането на процес на разкъсване на капките по време на охлаждане чрез късане на емулсионния филм, виж Фигура 26 (ляв участък, червени стрелки с надпис „M1“). Другите два механизма – *Механизъм 2* (M2) и *Механизъм 3* (M3) се проявяват в хода на разтапяне на замръзналите алканови частици, т.е. по време на нагриване, Фигура 26 (десен участък, червени стрелки с надпис „M2“ и „M3“). Като *Механизъм 2* е свързан с възникване на капилярна нестабилност на дългите нишки, които са изпуснати в етапа на охлаждане на капките, а *Механизъм 3* е свързан с процеса на отмокрване на течна компонента на алкан от кристалните домени на същия алкан.

От получените резултати, установихме че, новооткритият метод на само-емулгиране е много ефикасен за получаването на нано-метрови капки, като ефективността на процеса е съизмерима с тази на конвенционалните апарати за емулгиране, работещи под високо налягане или при високи обороти.

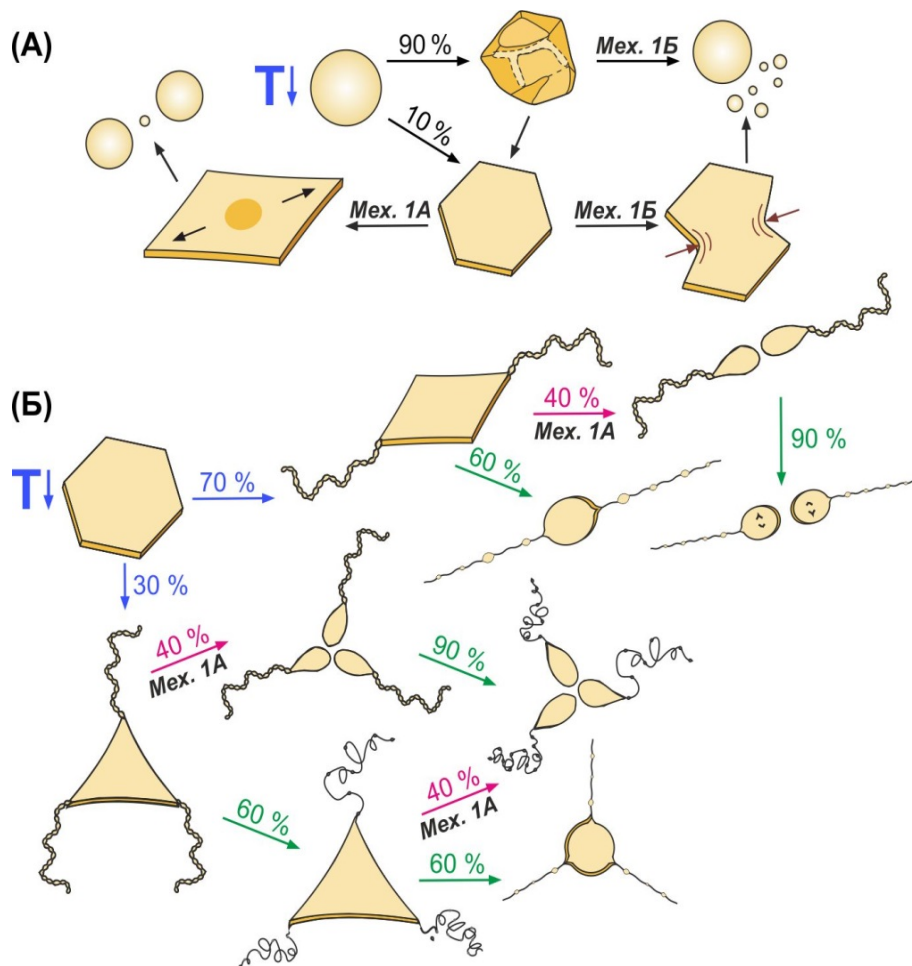
Наблюдаваните механизми на само-емулгиране са пряко свързани с явлението описано в работите на Denkov et al. [89] и Cholakova et al. [90] за спонтанна промяна на формите на капките при промяна на температурата. Несферичната форма на капките, води до възникването на локална нестабилност на междуфазовата граница, която от своя страна може да доведе до спонтанното късане на капките, посредством протичане на някой от трите представени механизма на само-емулгиране, наблюдавани в хода на охлаждане и нагриване на анализирания проба.

3.1. Механизъм 1 – Разкъсване на капките по време на охлаждане чрез късане на емулсионния филм.

Първият механизъм, който ще опишем се осъществява в хода на охлаждане на алкановите капки. Като за някои от изследваните системи (подходяща комбинация между ПАВ-алкан) освен процеса на деформациите, наблюдавахме протичането на нов процес, съпроводен с разкъсване на флуидните частици (така ще назоваваме деформираните течни капки, чиято форма не е сферична) на няколко „дъщерни“ капки. Този процес ще наречем *Механизъм 1*.

Същественото при него е, че в хода на охлаждане на системата емулсионните капки се късат спонтанно и от всяка една се получават средно между 2 и 15 нови „дъщерни“ капки. Разкъсването може да се наблюдава във всеки един от етапите от еволюционната схема при които флуидната частица се деформира до плоска призма,

виж Фигура 28. Ново-получените капки, също започват да променят формата си по вече упоменатата еволюционна схема и когато достигнат етапа на плоска призма, процесът на късане може да се наблюдава отново. За количествено определяне на броя на късанията, които може да претърпи една емулсионна капка, проследяваме колко пъти ще се скъса най-голямата „дъщерна“ капка, получена след всяко късане.



Фигура 28. Еволюционна схема, илюстрираща отделните сценарии на разкъсване на капките в хода на охлаждането. В хода на деформациите на капките, може да се наблюдава разкъсване на капките вследствие на което се сформират между 2 и повече от 10 нови капки. (А) В хода на охлаждането, сферична капка се деформира до полихедрон, след което изтънява и преминава в плоска шестоъгълна призма. В зависимост от системата и условията за провеждане на експеримента, призмата може да се деформира и скъса симетрично, което се дължи на образуването на тънък маслен филм в центъра на флуидната частица (*Механизъм 1А*) или може да се скъса асиметрично, поради наличието на неравности на повърхността и локално изтъняване на частицата по периферната част (*Механизъм 1Б*). (Б) Еволюционна схема за флуидни капки от хептадекан, С17 с първоначален размер на капките, $d_{ini} \approx 34 \mu\text{m}$, стабилизирани с $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$.

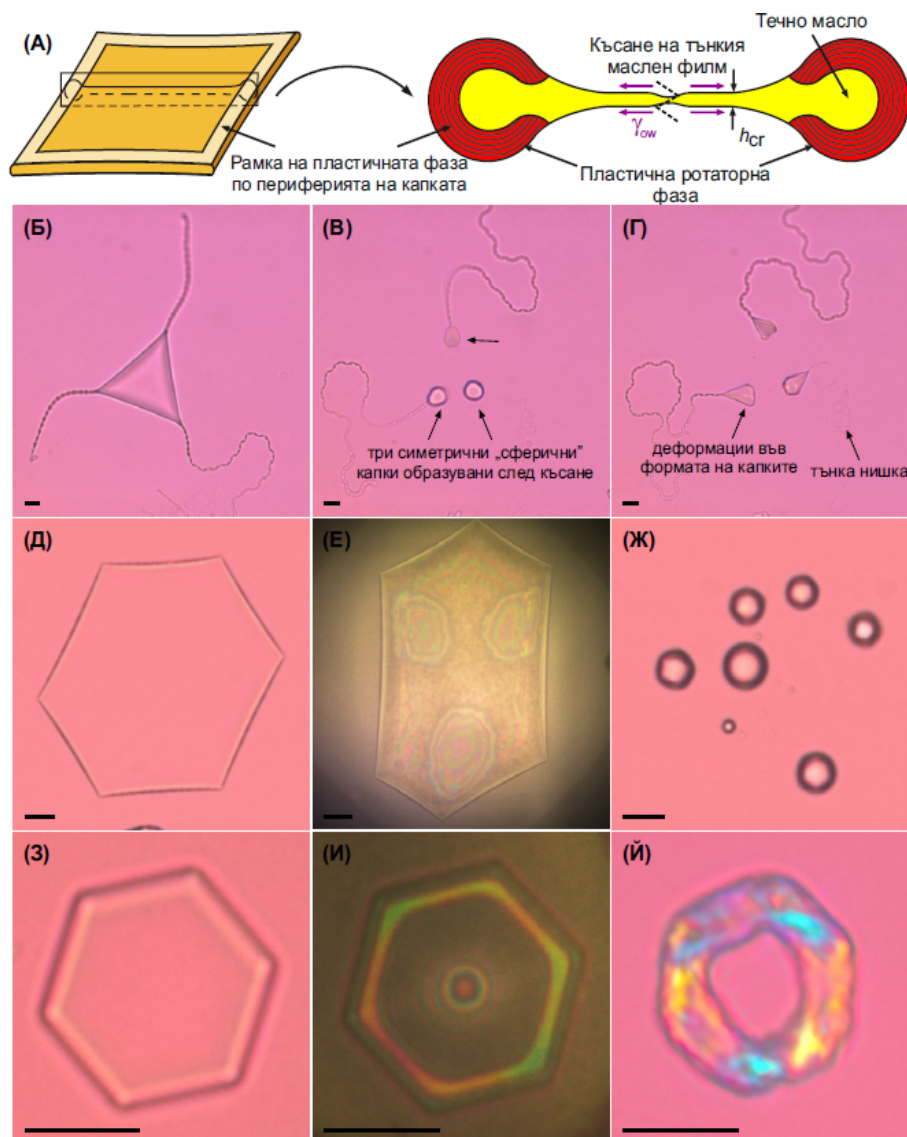
По *Механизъм 1* могат да се наблюдават два различни начина на късане, които ще наименуваме като *Механизъм 1А* и *Механизъм 1Б*.

3.1.1. Механизъм 1А – Симетрично късане. От проведените експерименти установихме, че след като флуидните частици достигнат етапа на плоска призма, имат различен контраст по периферията. В работата на Cholakova et al. [90] е показано, че пластичните фази се образуват предпочетено по местата с по-голяма кривина на повърхността, като по периферията на частиците се образува „рамка“, която плавно расте с времето и по този начин разтяга повърхността на деформиращата се капка. Това се обяснява с образуването на ротаторна фаза по повърхността на капките, чиято поява се индуцира от замръзването на адсорбционния слой от молекули ПАВ [90]. С нарастване на плоската призма по площ, рамката „изсмуква“ молекули от центъра към периферията на частицата и по този начин централната част изтънява значително спрямо периферната, Фигура 29А. Това води до образуването на тънък емулсионен филм в централната част на флуидната частица (Фигура 29Е, И), който за някои от изследваните системи е нестабилен и се къса. Това води до получаването на флуидна капка, която има дупка в средата си. Тъй като тази конфигурация е нестабилна, капилярното налягане се стреми да възстанови сферичната форма на капката и в резултат на което капката се къса внезапно на няколко по-малки „дъщерни“ капки.

В зависимост от системата, по време на етапа на охлаждането, могат да се наблюдават между 2 и 6 последователни цикъла на деформация на капките от сферична форма до плоска призма и последващо късане, преди окончателния фазов преход от течно в твърдо агрегатно. По този начин се образуват много на брой дъщерни капки от една първоначална емулсионна капка в рамките на един цикъл на охлаждане. Този механизъм може да се наблюдава във всички етапи на еволюционната схема при които е достигната плоска форма – хексагонална, тетрагонална или триъгълна призма. Флуидните частици, които изпускат дълги и тънки нишки, също могат да се претърпят късане на филма, виж Фигура 29 Б-Г.

Явлението, свързано с късане на масления филм, образуван в центъра на плоска флуидна частица не е изучаван до момента. Това налага разработването на нови подходи, с цел да се изяснят основните фактори, които контролират процеса на късане. Механизмът се наблюдава за системи при които се образуват тънки и гъвкави пластични фази [90]. Късането на филма е важно доказателство за това, че централната част на флуидната частица не е стабилизирана от структуриран слой (пластична, ротаторна фаза), за разлика от периферната част.

Тези наблюдения ни позволяват да анализираме механизма на късане, позовавайки се на знанията за стабилност на тънки течни филми (ТТФ), където филмът се образува в резултат на контакт между две мехурчета или капки [90, 105-107, 131, 133-140].



Фигура 29. Симетрично късане по време на охлаждане (Механизъм 1А). (А) Централната част на призмата изтънява съществено, образува се тънък емулсионен филм на границата вода-масло-вода, който е нестабилен и се къса. (Б-Г) Микроскопски снимки, показващи триъгълна призма с пипала, която се къса в центъра. (Б) Флуидна призма преди да се къса. (В) Три симетрични „дъщерни“ капки, получени веднага след процеса на късане. (Г) Капките са започнали да се деформират отново. (Д-Ж) Хексагонална призма, която се къса в централната си част, наблюдавана в (Д) преминала поляризирана и (Е) отразена светлина; (Ж) дъщерни капки, получени след процеса на късане (З-Й) хексагонална плоска призма с тънък емулсионен филм в централната част, наблюдавана в (З) преминала поляризирана и (И) отразена светлина, (Й) преминала поляризирана светлина, частицата е замръзнала - дупката в центъра на призмата е образувана вследствие от късането на филма по време на процеса на замразяване. Марка, 10 μm . Експериментите са проведени с капки от C_{16} , стабилизирани със следните ПАВ: $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$ (Б-Ж) или C_{16}EO_2 (З-Й).

За разлика от водните филми, които се стабилизират успешно в присъствието на конвенционални ПАВ или полимери, маслените филми са доста нестабилни по своята същност. Това се дължи на липсата на електростатично отблъскване и на сравнително слабото стерично отблъскване между двете повърхности на масления филм [112]. Под действие на разликата в наляганята на меникуса и филма, филмът изтънява и ако имаме тангенциално неподвижни повърхности, неговата скорост на

изтъняване би била пропорционална на h^3 в съответствие с уравнението на Рейнолдс [105-106], което обаче не се реализира в проведените от нас експерименти. В проведените експерименти, масленият филм се къса много по-бързо, при достигане на критична дебелина, h_{CR} , когато силите на привличане между двете повърхности на филма станат достатъчно големи, за да успеят да преодолеят увеличаването на междуфазовата енергия породена от локалната повърхностна деформация, при което настъпва нестабилност във филма и последващо късане [105-107]. За оценка на критичната дебелина сме използвали следното уравнение [107]:

$$h_{CR} \approx 0.21(A_H^2 R_{PF}^2 / \gamma_{ow} P_C)^{1/7} \approx 10nm \quad (20)$$

Където $A_H \approx 4 \times 10^{-21} J$ е константата на Хамакер за филм на границата вода-масло-вода, $R_{PF} \approx 10 \mu m$ е радиусът на плоския филм, който се образува в центъра на призмата, $\gamma_{ow} \approx 5 mN/m$ е междуфазовото напрежение на границата масло-вода и $P_C \approx 10^3 Pa$ е капилярното налягане, което контролира изтъняването на филма. Достатъчно е филмът да изтънее до критична дебелина, h_{CR} , за да се наблюдава късане, като процесът протича относително бързо, в рамките на няколко секунди или минути [105-107].

В зависимост от формата на флуидната призма, след късането получаваме между 2 (от тетрагонална призма) и 6 (от хексагонална призма, Фигура 29Ж) дъщерни капки, които са съизмерими по размер. В резултат от протичането на *Механизъм 1А*, новополучените капки обикновено са с диаметър между $0.5d_{ini}$ и $0.8d_{ini}$, където с d_{ini} е обозначен диаметъра на сферичната капка преди да се скъса. От проведените експерименти, установихме, че този механизъм е изключително ефективен за понижаване на размера на големите капки в емулсията, което води до съществено намаление на максималния диаметър на капките по обем, d_{v95} и на средния диаметър обем-повърхност, d_{32} по време на охлаждане на емулсията.

3.1.2. Механизъм 1Б – Асиметрично късане. Вторият механизъм на късане на капките по време на охлаждане също е съпроводен с късане на филма на плоската флуидна частица. В този случай, процесът е предизвикан от механично счупване на една или няколко от страните на рамката на призмата, които наподобяват цилиндрични „пръчки”, като по този начин късането е асиметрично. Тъй като периметърът на частицата нараства с времето, може да се наблюдава локално изтъняване в близост до счупената рамка и последващо късане на масления филм.

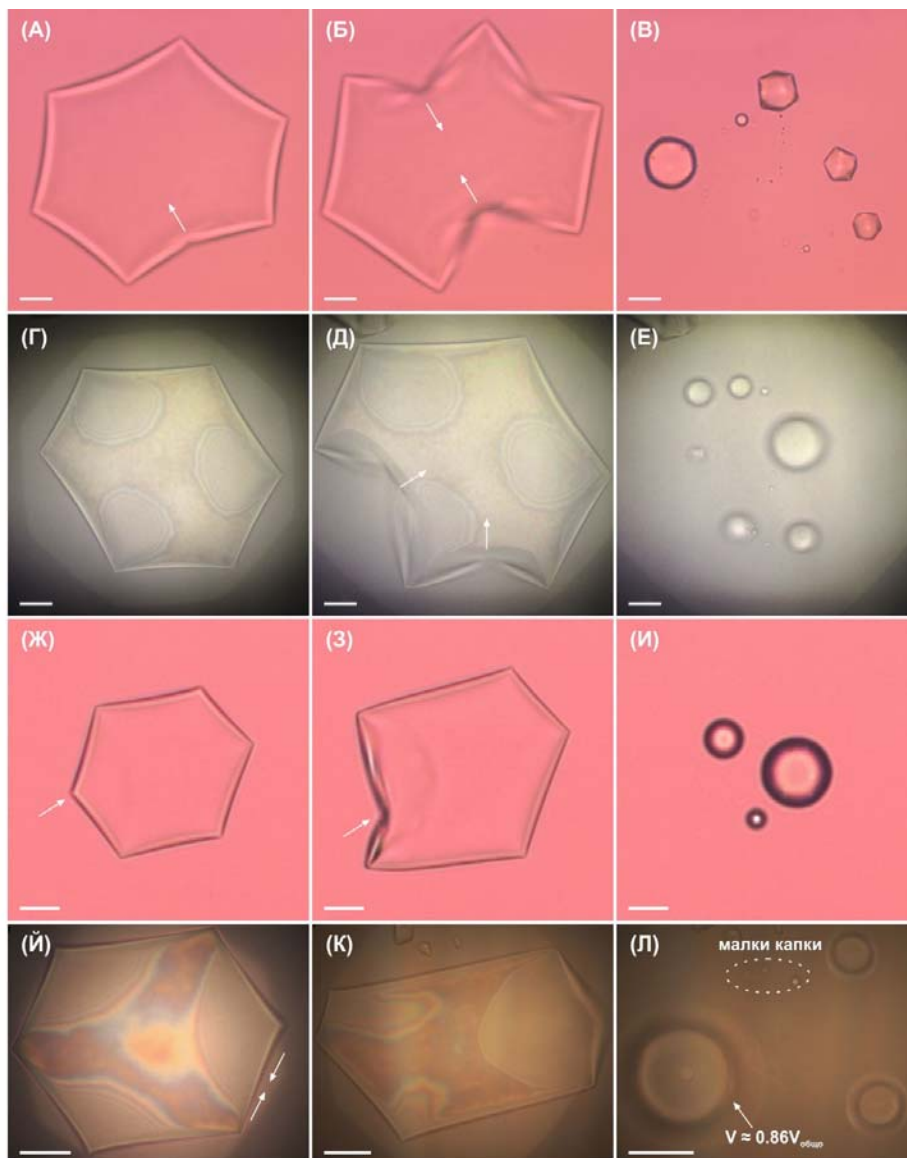
В предишни изследвания е показано, че в зависимост от комбинацията на масло и ПАВ, здравината и дебелината на пластичната фаза, образувана по периметъра на флуидната частица са различни [90]. Например, установено е, че

капки от C_{16} , стабилизирани с $C_{18}EO_{20}$, образуват по-тънка и по-гъвкава ротаторна фаза в сравнение с капки стабилизирани с $C_{18}SorbEO_{20}$. Като пръчките с по-малка дебелина на пластичната фаза, може да не са достатъчно здрави за да издържат на напрежението, създадено от междуфазовото напрежение на границата масло-вода. В резултат на което рамката може да се счупи, Фигура 30. Вследствие на което, счупената пръчка се огъва към централната част на призмата под действие на междуфазовото напрежение (Фигура 30Б), масленият филм се нагъва локално около счупената рамка и може да последва процес на късане в най-тънката част от нагънатия регион на плоската флуидна частица (Фигура 30В).

В хода на експериментите, наблюдавахме и друг тип механична нестабилност на пластичната рамка, която отново води до разкъсване на флуидната частица. Процесът се наблюдава в близост до един от върховете на призмата. Като две от страните, сформиращи 1 от върховете, започват да се огъват към централната част на частицата и по този начин предизвикват локално нагъване на повърхността, което е последвано от нарушаване на целостта на призмата в близост до върха, и разкъсване на частицата на няколко по-малки „дъщерни“ капки, виж Фигура 30Ж-И. От направените оптични наблюдения, установихме че, в хода на деформация на капката при прехода от многостен към плоска флуидна частица, често се наблюдава механизма на късане, реализиращ се в близост до един от върховете.

В резултат от проведените оптични наблюдения, установихме че броят на новообразуваните „дъщерни“ капки по *Механизъм 1Б* е много по-голям в сравнение с тези получени по *Механизъм 1А*. В повечето случаи за *Механизъм 1Б* от една голяма капка, се образуват повече от 10 нови дъщерни капчици, докато по *Механизъм 1А* обикновено получаваме между 2 и 6. От друга страна, тъй като късането по *Механизъм 1Б* е асиметрично, капките, които се получават са доста полидисперсни – образува се 1 голяма дъщерна капка и много на брой малки капчици. Поради тази причина, този механизъм не е особено ефективен за понижаване на средния диаметър обем-повърхност d_{32} , но е по-ефективен за понижаване на средния диаметър по число, d_{N50} и максималния диаметър по число, d_{N95} в сравнение с *Механизъм 1А*.

С цел, по-лесно разглеждане на системите (комбинация от ПАВ и алкан) при които се реализира даден механизъм, сме представили обобщена таблица показваща честотата на възникване на различните механизми за четири основни вида нейонни ПАВ, в комбинация с алкани с различна дължина на въглеродородната верига, Таблица 5.



Фигура 30. Асиметрично късане по време на охлаждане (*Механизъм 1Б*). (А-Е) В плоска флуидна частица, която в хода на охлаждането изтънява равномерно, може да настъпи процес на „чупене“ на пластичната рамка (Б, Д) в резултат на което, емулсионният филм изтънява локално и се къса (В, Е). (Ж-Л) Частицата може да е изтънее асиметрично и да настъпи процес на „чупене“ на пластичната фаза в близост до един от върховете, което от своя страна води до разкъсване на плоската призма. Експериментите са направени с капки от C_{16} , стабилизирани с $C_{18}EO_{20}$. Микроскопски снимки (А-В) и (Ж-И) са направени в преминала поляризирана светлина, докато снимки (Г-Е) и (Й-Л) в отразена светлина. Марка, 20 μm .

Таблица 5. Честота на възникване на различните механизми за 4 основни нейонни ПАВ, които са изследвани, в комбинация с алкани с различна дължина на въглеродородната верига.

ПАВ	Алкан	Късане на масления филм по време на охлаждане		Късане на нишките по време на нагряване		Отмокряне на твърда от течна компонента по време на топене
		Механизъм 1А	Механизъм 1Б	Механизъм 2А	Механизъм 2Б	Механизъм 3
C ₁₆ EO ₂₀	C ₁₄	-	-	+	+++	-
	C ₁₅	-	-	++	+++	-
	C ₁₆	-	-	+++	++	+
	C ₁₇ и по-дълги	-	-	-	-	-
C ₁₈ EO ₂₀	C ₁₄	-	+	-	+++	-
	C ₁₅	-	+	+	+++	+
	C ₁₆	+	++	++	+++	+++
	C ₁₇	+++	+++	+++	+++	+++
	C ₁₈	+	+	-	-	+++
	C ₁₉	-	-	-	-	++
	C ₂₀ и по-дълги	-	-	-	-	-
C ₁₆ SorbEO ₂₀	C ₁₄	+	+++	+++	+++	-
	C ₁₅	+++	+	++	+++	+++
	C ₁₆	-	+	-	-	+
	C ₁₇ и по-дълги	-	-	-	-	-
C ₁₈ SorbEO ₂₀	C ₁₄	-	+	++	++	-
	C ₁₅	+	-	++	+++	+
	C ₁₆	-	+	-	-	+
	C ₁₇ и по-дълги	-	-	-	-	-

Знакът “-” означава, че съответният механизъм не се наблюдава при тази система. Знакът плюс показва честотата и/или интензивността на наблюдавания процес. Един знак “+” означава, че този механизъм се наблюдава при по-малко от 50% от капките и/или този механизъм не е много ефективен. Два знака “++” означават, че този механизъм се наблюдава при повече от 80% от капките и три знака “+++” съответно показват, че механизмът се наблюдава за всички капки. В допълнение, за Механизъм 1, 1 знак “+” означава, че за дадената система може да се наблюдават до 3 последователни късания, 2 знака “++” – до 6 късания и три знака “+++” – наблюдават се повече от 6 последователни късания за един цикъл на охлаждане.

Таблица 6. Класификация на повърхностно-активните вещества по отношение на температурата, T_d , при която се наблюдават първоначалните трансформации във формата на капките, Cholakova et al [90].

Група ПАВ	Трансформации във формата на капки по време на охлаждане	Температура на деформациите, T_d , сравнена с температурата на топене на обемния алкан, T_m	Здравина на повърхностния слой (дебелина)	Брой късания по Механизъм 1	ПАВ включени в тази група по отношение на C_{16}
<i>Група А</i>	Да	$T_d > T_m$	Тънки гъвкави слоеве и пръчки	1 – 10	$C_{16}EO_{10}$ $C_{18}EO_{10}$ $C_{18}EO_{20}$
<i>Група Б</i>	Да	$T_d \approx T_m$	Много здрави (плътни) слоеве и пръчки	1 – 3	$C_{16}SorbEO_{20}$ $C_{18}SorbEO_{20}$
<i>Група В</i>	Да	$T_d < T_m$	Междинни свойства, меки слоеве и пръчки	-	$C_{16}EO_{20}$ $C_{16-18}EO_{25}$ $C_{16}TAB$
<i>Група Д</i>	Не	-	-	-	$C_{12}EO_{23}$ $C_{12}SorbEO_{20}$ $C_{20-40}EO_{50}$

* Повърхностно-активните вещества са класифицирани в четири отделни групи по отношение на влиянието им върху трансформациите във формата на капките по време на охлаждане. Като групите са следните: Групи от А до В, включват ПАВ, при които се наблюдават трансформации във формата на капките, но те започват при различна температура, T_d , спрямо температурата на топене на емулгиращия алкан, T_m . Съответно: За Група А, $T_d > T_m$; Група Б, $T_d \approx T_m$; Група В, $T_d < T_m$ и Група Д – включва ПАВ, при които не се наблюдават трансформации във формата на капките.

3.2. Механизъм 2 – Капилярна нестабилност на дългите нишки.

3.2.1. *Първи етап от Механизъм 2А.* Процесът на само-емулгиране по *Механизъм 2* се реализира по време на етапа на нагряване на замръзналите алканови капки, но ключов момент за протичането му е изпускането на дълги и тънки нишки в етапа на охлаждане на пробата. Като в хода на деформация на капките, при достигане на крайните етапи от еволюционната схема, често се наблюдава процес, при който флуидна частица или пръчка спонтанно се трансформира в една или няколко елипсоидни капки с няколко остри конични върха, от които се изпуска тънка нишка, Фигура 28. Обикновено, след това цялата маслена капка се връща в една елипсоидна капка.

При някои системи обаче се наблюдава получаването на две или три съизмерими по размер капки, които са взаимно свързани с много тънка нишка, чийто диаметър е по-малък от 1 μm . Капки от този тип се наблюдават основно за системи, при които дебелината на слоя на ротаторната фаза е с междинни свойства или е плътна, т.е. ако капките са стабилизирани с ПАВ от *Група Б* и *Група В*, според класификацията в Таблица 6. Наблюдаваното явление е обяснено с протичането на фазов преход от вида $R_{CI} \rightarrow R_{CV}$, където с R обозначава „ротаторната фаза“, а индексите „ CI “ и „ CV “ обозначават различни ротаторни фази, които се различават по молекулната подредба на молекулите на алкана [72-73, 76, 85-86, 88, 90, 141-142]. Наблюдаваните трансформации във формата на капката, свързани с прехода от плоска частица/ цилиндрична пръчка към елипсоидни капки свързани с дълги и тънки нишки са индикация за фазов преход от типа $R_{CI} \rightarrow R_{CV}$, който води до образуването на по-тънка и механично слаба ротаторна фаза на повърхността на капката. Тънките нишки, които ги свързват помежду си се получават като „страничен продукт“ в хода на деформациите на капките, като те са стабилизирани от пластичните свойства на ротаторната фаза, R_{CV} , което изключва процеса на спонтанно накъсване чрез Плато-Релеев тип хидродинамична нестабилност.

3.2.2. *Първи етап от Механизъм 2Б.* При голяма част от експериментите, в много от етапите на еволюционната схема се наблюдава спонтанното получаване на дълги и тънки нишки с диаметър между 0.5 и 5 μm , които постепенно се изпускат от острите ъгли на плоските призми. Тези нишки са стабилни в хода на охлаждането и замразяването поради еласто-пластичната здравина на ротаторната фаза образувана по повърхността на нишките, Фигура 33А,Б. Докато в хода на топене се наблюдава разтапянето им в много на брой малки капки, както е описано във *Втори етап от Механизъм 2*. Липсата на Плато-Релеева хидродинамична нестабилност в нишките, която би довела до наличието на неравности по повърхността им и тяхното късане,

изисква капилярното налягане породено от междуфазовото напрежение на нишките, $P_c = \gamma_{ow}/R_f$, да се балансира от еласто-пластичните свойства на пластичната фаза [143-144]. Експерименталните и теоретични анализи показват, че за стабилността на твърди цилиндрични пръчки получени от крехък материал, трябва да е в сила следното условие:

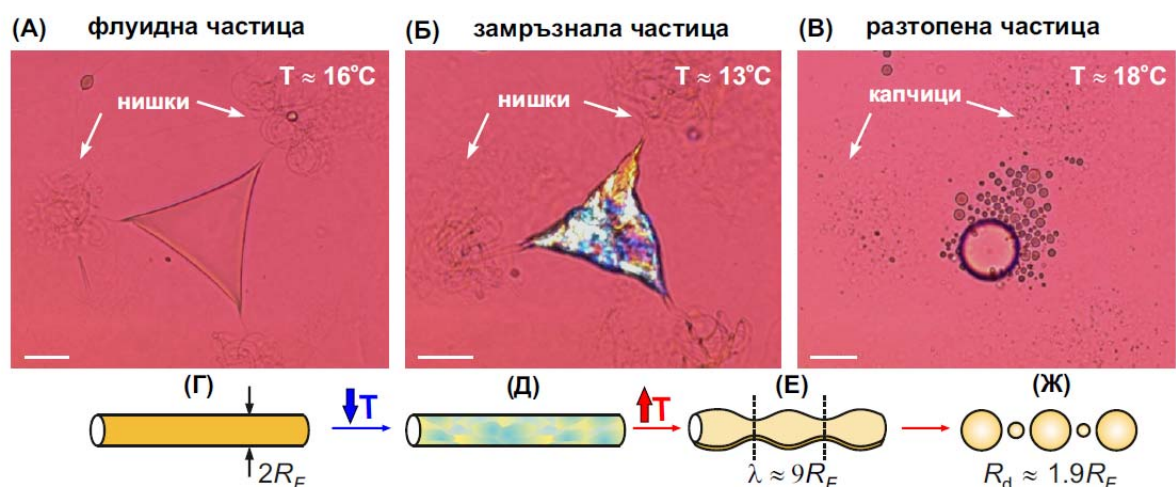
$$6G_s R_f / \gamma > 1 \quad (21)$$

Където G_s е еластичният модул на прихлъзване на гела, $R_f \approx 1 \mu\text{m}$ е радиусът на нишката и $\gamma \approx 5 \text{ mN m}^{-1}$ е междуфазовото напрежение. Ако допуснем, че нишките в изследваната от нас система са съставени от хомогенен материал, може да оценим къде е долната граница на еластичния модул за течни флуидни нишки, които все още не са замръзнали: $G_s > \gamma/6R_f \approx 10^3 \text{ Pa}$. Получената стойност, съответства на мек парафин в близост до точката на топене, [145] което е в добро съгласие с очакваната стойност за изследваната система.

3.2.3. Втори етап от Механизъм 2. В хода на топенето, нишките получени от *Етап 1* се късат на много на брой малки капки, Фигура 33В. От проведените оптични наблюдения и измервания с динамично-лазерно светоразсейване, установихме, че за системите при които този механизъм е доминиращ, диаметърът на капките, които се образуват е приблизително 2 пъти по-голям от диаметъра на нишката. Това явление е доказателство, че механизмът, по който се накъсват нишките е породен от наличието на Плато-Релеева хидродинамична нестабилност, която е приложима за течни цилиндри без да има отношение към структурните свойства на твърдите нишки. От тук можем да кажем, че топящото се масло много бързо успява да запълни и заличи дефектите между все още твърдите домени в нишките, като образува цилиндричен течен мост между отделните капки, които впоследствие се разделят, Фигура 33. Този процес не се наблюдава в системи при които се наблюдава *Механизъм 3*.

Този механизъм е изключително ефективен за понижаването на средния диаметър по число, d_{N50} и максималния диаметър по число, d_{N95} като ги понижава около и под 1 микрометър, само след един цикъл на охлаждане и нагряване за системите при които се наблюдава *Механизъм 2Б*, Таблица 5. Като механизмът също така е ефективен и за понижаване на средния диаметър обем-повърхност, d_{32} , когато оперира *Механизъм 2А*, Таблица 5. За системите при които се наблюдава *Механизъм 2*, обемната част на малките капки нараства след всеки следващ цикъл на охлаждане и нагряване, докато централната част на деформираната частица в повечето случаи се разтапя на една голяма капка. По този начин се наблюдава получаването на проби с би-модално разпределение на капките по размер. Емулсии от този тип, намират

широко приложение за получаването на дисперсни системи с висока обемна част на маслото в пробата.



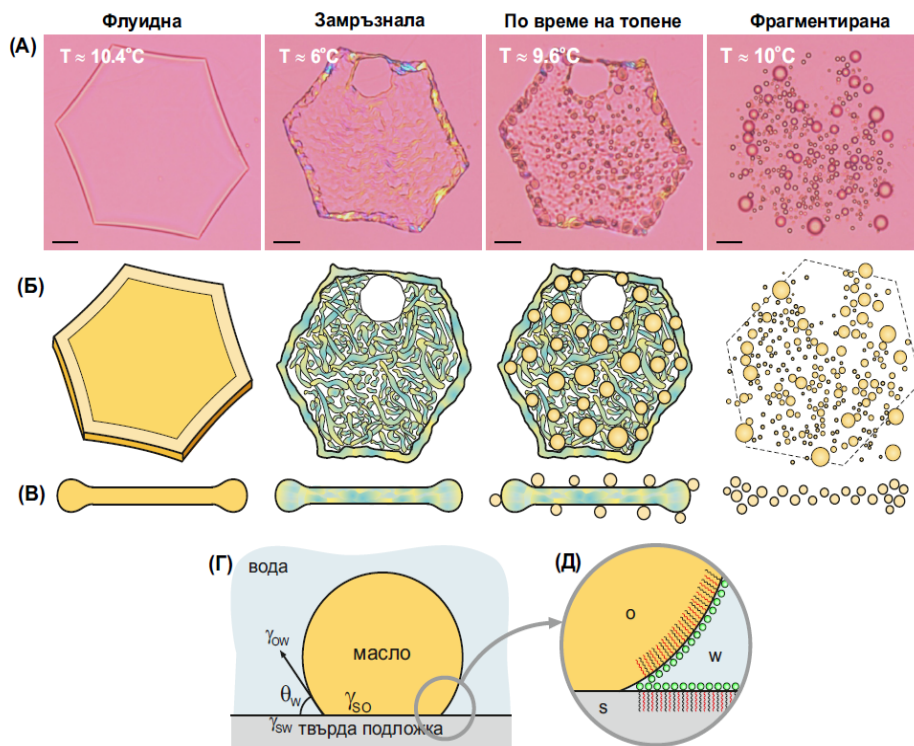
Фигура 33. Механизъм 2 включващ процеса на късане на нишките по време на топене, породен от наличието на Плато-Релеева хидродинамична нестабилност. (А-В) Микроскопски снимки получени в хода на експеримента за система с капки от C_{16} , стабилизирани с $C_{18}EO_{20}$. (А) Флуидна триъгълна призма от която се изпускат дълги и тънки нишки. (Б) Замръзнала частица. (В) Капки получени след разтапяне на частицата. (Г-Ж) Схематично представяне на основните процеси, водещи до възникването на разкъсване на нишките. (Г) Флуидна пръчка. (Д) Замръзнала пръчка. (Е) Възникване на хидродинамична нестабилност в хода на топене на нишката, която предизвиква (Ж) накъсване на нишките на много на брой малки капки по време на разтапянето им. Марка, 20 μm .

В заключение, *Механизъм 2* е най-ефективен за емулсии, при които дължината на въглеродородната верига на алкана е по-къса от дължината на хидрофобната опашка на повърхностно-активното вещество. Това се дължи на факта, че емулсионни капки получени при тези системи по-лесно се деформират и успяват да еволюират до последните етапи на еволюционната схема. *Механизъм 2А* е изключително ефективен за понижаване на средния диаметър обем-повърхност, d_{32} , докато *Механизъм 2Б* за понижаване на размерите по число – среден, d_{N50} и максимален диаметър, d_{N95} в случая, когато в хода на охлаждането имаме изпускане на дълги нишки с диаметър по-малък от 2 μm .

3.3. Механизъм 3 – отмокряне на течна компонента на алкан от кристалните домени на същия алкан.

Освен дискутираните до момента два механизма, наблюдавахме и още един механизъм, който протича по време на нагриване за някои от изследваните проби – *Механизъм 3*. Този механизъм е доста нетривиален и уникален сам по себе си, като в случаите, когато имаме подходяща комбинация между алкан и ПАВ се наблюдава дезинтегриране на плоската замръзнала призма на хиляди на брой малки капчици,

точно в момента на разтапянето и, Фигура 34А-В. От проведените експерименти стана ясно, че системите при които се наблюдава *Механизъм 3*, са тези при които дължината на въглеродната верига на алкана е съизмерима или по-къса с не повече от 2 въглеродни атома спрямо дължината на хидрофобната опашка на ПАВ. Като изследваната проба трябва да се охлажда бавно ($< 2 \text{ K min}^{-1}$), за да може емулсионните капки да имат време да се деформират до етапа на флуидна плоска частица. Също така, по-бавната скорост на охлаждане е необходима за осъществяването и на трите наблюдавани механизма на само-емулгиране, тъй като процесът на деформация на капките се задвижва вследствие на пренареждането на алкановите молекули в мултислоевите сформиращи ротаторната фаза, което отново е сравнително бавен процес. За разлика от това, скоростта на нагриване не оказва съществено влияние върху ефективността на този механизъм - разпределението по размер на капките е практически еднакво след протичане на процеса на само-емулгиране по *Механизъм 3* при различни скорости на нагриване (до 5 K min^{-1}), същите резултати са получени и за *Механизъм 2*.



Фигура 34. Отмокряне на течна компонента на алкан от кристалните домени на същия алкан (*Механизъм 3*). (А) Микроскопски снимки направени в няколко последователни етапа от експеримент с емулсия - капки от C_{15} , стабилизирани с разтвор на 1.5 тегл. % $C_{18}EO_{20}$, изобразяващи (от ляво на дясно): флуидна хексагонална плоска частица; замръзнала частица; начален етап на топене на замръзналата частица и фрагментирана частица на много на брой малки капки. Схематично представяне на процеса гледан отгоре (Б) и от страни (В) на частицата в отделните етапи на процеса. (Г) Отмокряне на твърда от течна компонента на алкана. (Д) Плътен адсорбционен слой, изграден от молекули на ПАВ (в зелено) и молекули на алкана (в червено).

От проведените оптични наблюдения установихме, че кристалните домени на замръзналата частица не се разтапят едновременно, а за период от време, който е от порядъка на няколко секунди. Като за системите стабилизирани с подходящи ПАВ, течната компонента на алкана се отделя от кристалните домени на алкана, които са все още в твърдо агрегатно състояние и по този начин се реализира процесът на отмокряне на твърда от течна компонента водещ до получаването на хиляди малки капки, в резултат от разтапянето на една замръзнала частица.

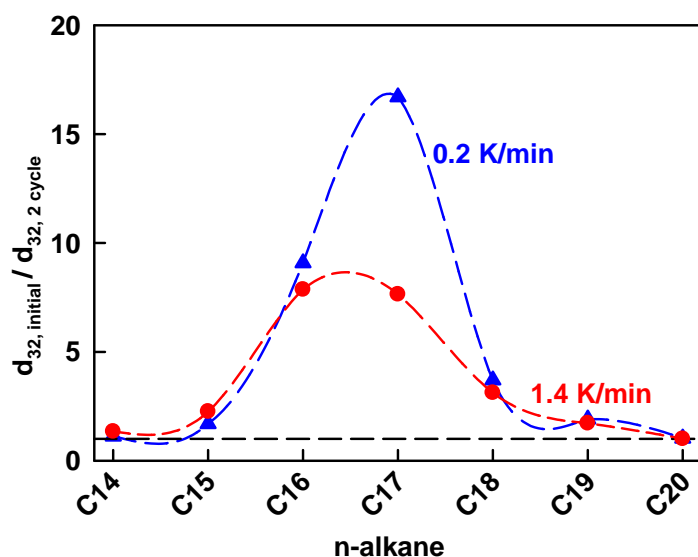
Това от което се определя колко добре ще се отмокря течна капка от твърда повърхност е баланса на силите на трите повърхности, които са в контакт на трифазната контактна линия [146]. Уравнението с което се описват тези енергии и чрез което можем да определим контактния ъгъл, контролиращ процеса на отмокряне е уравнението на Юнг-Лаплас:

$$\cos\theta_w = (\gamma_{so} - \gamma_{sw})/\gamma_{ow} \quad (22)$$

Където θ_w е контактният ъгъл, измерен спрямо водната фаза, γ е междуфазовото напрежение, а с кратки съкращения – „o”, „s” и „w” сме отбелязали трите повърхности на отделните фази както следва: “o” - съответства на течно масло, “s” - съответства на твърда подложка от масло и “w” - съответства на воден разтвор на ПАВ. В разглежданите системи, условието да имаме отмокряне на течната компонента от твърдата подложка, съответства при контактен ъгъл, $\theta_w < 90^\circ$, Фигура 34Г. Кое то, както се вижда от уравнение (22), ще се реализира тогава, когато междуфазовото напрежение на границата масло-твърда подложка е по-голямо от тази на границата вода-твърда подложка, $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$. Последното условие за протичането на процеса на отмокряне не е толкова лесно постижимо, тъй като в разглежданата от нас система, имаме отмокряне на течна и твърда компонента от едно и също вещество – течен от твърд алкан. Като междуфазовото напрежение на границата твърда подложка-течно масло, γ_{so} , е от порядъка на 3 до 8 mN m⁻¹ [147], а на границата твърда подложка-вода, γ_{sw} , е около 50 mN m⁻¹ [148]. Поради тази причина можем да кажем, че за да наблюдаваме процеса на отмокряне, трябва в изследваната система да имаме повърхностно-активно вещество, което би успяло да образува достатъчно плътен адсорбционен слой на междуфазовата граница вода-твърда подложка, като по този начин се понижи съществено повърхностното напрежение на междуфазовата граница, γ_{sw} . За повърхностно-активните вещества, които използваме за стабилизиране на емулсиите се знае, че площта на една молекула ПАВ е по-голяма от напречното сечение на въглеродородната му верига, [149] поради тази причина ние очакваме, че такъв плътен адсорбционен слой може да се образува само ако имаме повърхностно-активно вещество с подходяща дължина на хидрофобната опашка в комбинация с алкан със същата дължина на молекулата, Фигура 34Д, [150, 151]. По този начин, молекулите могат да се опаковат плътно, като образуват смесен

адсорбционен слой и да понижат междуфазовото напрежение на границата твърда повърхност-вода до много ниски стойности. Обръщаме внимание на факта, че междуфазовата граница твърда подложка-вода се образува вследствие на замразяването на течна алканова капка в разтвор на ПАВ, т.е. този смесен адсорбционен слой се е сформирал още преди процеса на замразяване на твърдата повърхност. По този начин ние обясняваме експерименталните резултати от оптичните наблюдения, като *Механизъм 3* работи само за системи при които дължината на хидрофобната опашка на ПАВ е съизмерима или по-дълга с не повече от 2 въглеродни атома (2C атома) спрямо молекулата на алкана и се знае, че имат склонност да образуват плътен смесен адсорбционен слой, Фигура 36.

От получените експериментални резултати става ясно, че наблюдаваният *Механизъм 3* съществено понижава средния размер обем-повърхност, d_{32} (т.е. размерът на най-големите капки), виж резултатите получени с капки от C17 представени на Фигура 36.



Фигура 36. Отношение на средния диаметър обем-повърхност, d_{32} на първоначалната проба и на пробата след 2 цикъла на охлаждане и нагряване. Представените резултати са за емулсионни капки приготвени с алкани с различна дължина на въглеродната верига, стабилизирани с 1.5 тегл. % C₁₈EO₂₀. Експериментите са проведени при 2 различни скорости на охлаждане – 0.2 K min⁻¹ (сини триъгълници) и 1.4 K min⁻¹ (червени кръгчета), и при една и съща скорост на нагряване – 1.6 K min⁻¹.

3.4. Оценка на ефективността на различните механизми.

За да може да направим сравнение на ефективността на различните механизми на само-емулгиране по отношение на наблюдаваното понижение на размера на капките сме използвали следната зависимост:

$$\text{Ефективност} = 1 - \frac{d_{32}}{d_{32,ini}} \quad (23)$$

Където $d_{32,ini}$ е средният диаметър на капките в първоначалната емулсия, докато d_{32} е средния диаметър на капките, измерен след цикъла/циклите на охлаждане и нагряване. Ако d_{32} не се променя значително след един цикъл, това означава, че

ефективността е близка до 0. Аналогично, ако d_{32} се понижава значително, това съответства на ефективност, достигаща 100%.

3.4.1. Ефективност на Механизъм 1. За да оценим само ефективността на Механизъм 1, проведохме експеримент при който пробата не претърпява окончателен фазов преход, т.е. деформираните частици са флуидни. Като за целта, анализиранията проба я охладихме до температура, която е точна над температурата на замръзване на капките и след това я нагряхме до достигане на първоначалната температура, T_0 , при която капките са в сферична форма. Когато експеримента е проведен по този начин, понижението на размера на капките се дължи само на процеса на само-емулгиране по *Механизъм 1*.

На база на проведените експерименти с алканови капки с първоначален среден размер $d_{32,ini} \approx 34 \mu\text{m}$, стабилизирани с $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$, установихме, че ефективността на Механизъм 1 е около 30% (за C_{16}) и около 50% (за C_{17}), при скорост на охлаждане 0.2 K min^{-1} . За същите системи проведохме и експеримент при който капките претърпяват 1 пълен цикъл на охлаждане и нагриване, като в този случай функционират заедно, и трите механизма на само-емулгиране. От проведените експерименти установихме, че *Механизъм 1* допринася за около 60% от общата ефективност, когато сравняваме понижението на средния размер, d_{32} .

За да проверим дали можем да подобрим ефективността на *Механизъм 1*, проведохме друг тип експеримент при който предоставихме повече време за деформация на капките. Като за целта, изследваната проба охладихме с фиксирана скорост до температура малко над температурата на замръзване на флуидните частици и я поддържахме постоянна в продължение на 25 минути, преди да нагреем емулсията. От получените резултати стана ясно, че *Механизъм 1* е много по-ефективен при този тип експеримент и води до понижаване на размера на капките с около 75%.

3.4.2. Ефективност на Механизъм 2. Ефективността на *Механизъм 2* може да бъде оценена от резултатите получени за системата капки от C_{16} , стабилизирани с $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$. Като при нея работи само този механизъм. От експериментите проведени при скорост на охлаждане от 1.4 K min^{-1} , стана ясно, че размерът на капките не се променя дори и след трите цикъла, докато при по-бавната скорост на охлаждане $\approx 0.2 \text{ K min}^{-1}$, размерът на капките се понижава бавно.

От направената оценка за общата ефективност на *Механизъм 2* след един цикъл на охлаждане и нагриване, установихме че е около 30%.

3.4.3. Ефективност на Механизъм 3. За да успеем да оценим ефективността само на *Механизъм 3* без резултата да е повлиян от останалите два механизма,

проведохме експеримент при който охладихме „шоково“ емулсионните капки. За целта приготвихме емулсия с капки от C₁₆ с първоначален размер $d_{ini} \approx 11 \mu\text{m}$, стабилизирани с C₁₈EO₂₀, при скорост на охлаждане от $\approx 20 \text{ K min}^{-1}$. При такава бърза скорост на охлаждане, капките (които нормално биха преминали през цялата еволюционна схема) се деформират до плоски частици и замръзват. Когато тази емулсия се нагрее и частиците започнат да се топят, се наблюдава протичането на интензивен процес на само-емулгиране само по *Механизъм 3*.

Понижението на средния размер, d_{32} , при този експеримент е $\approx 75\%$. Като идентични резултати се наблюдават и за емулсионни капки от C₁₇, с първоначален размер, $d_{ini} \approx 34 \mu\text{m}$, стабилизирани от C₁₈EO₂₀.

В заключение може да кажем, че *Механизъм 3* може да понижи средния диаметър обем-повърхност до около 75% само след 1 цикъл на охлаждане и нагряване. За малките капки, които могат да достигнат до последния етап от еволюционната схема, тази ефективност е сравнима с ефективността на *Механизъм 2*. Емулсиите, чийто размер на капките е понижен вследствие от на *Механизъм 3* са с моно-модално лог-нормално разпределение по обем, каквото е и обикновено разпределението на емулсии получени посредством конвенционалните апарати за емулсификация.

3.4.4. Оценка на общата ефективност от трите механизма. Енергийната ефективност на методите за емулгиране може да бъде оценена чрез концепцията за енергийна плътност по време на процеса на емулсификация, E_V , [9, 154]. Това е внесената енергия за единица обем от емулсията, необходима за получаването на проба с желан размер на капки. Стандартните апарати за емулгиране, като хомогенизатор под високо налягане и колоидна мелница се характеризират с енергийна плътност от порядъка на $E_V \approx 3 \times 10^7$ до 10^8 J m^{-3} необходима за получаването на емулсионни капки с размер между 3 и 5 μm и обемна част на маслената фаза от 30 об. %. Тази енергия е необходима за създаването на високи инерционни и вискозни напрежения, които да доведат до разкъсване на маслените капки в хидродинамичния поток. За съжаление, по-голямата част от енергията се отделя под формата на топлина в активната зона на хомогенизиращия елемент, където локалната плътност на енергийната дисипация е с дори 2-3 порядъка по-висока от средните стойности на E_V , цитирани по-горе, [154]. Може да направим оценка на общата междуфазова енергия, E_S , за емулсия с 30 об. % маслена фаза, съдържаща капки с диаметър около 4 μm и междуфазово напрежение 5 mJ m^{-2} , която излиза от порядъка на $2.3 \times 10^3 \text{ J m}^{-3}$. С други думи, за създаването на междуфазова граница масло-вода отделената енергия е по-малко от 0.01 % от E_V . За да получим

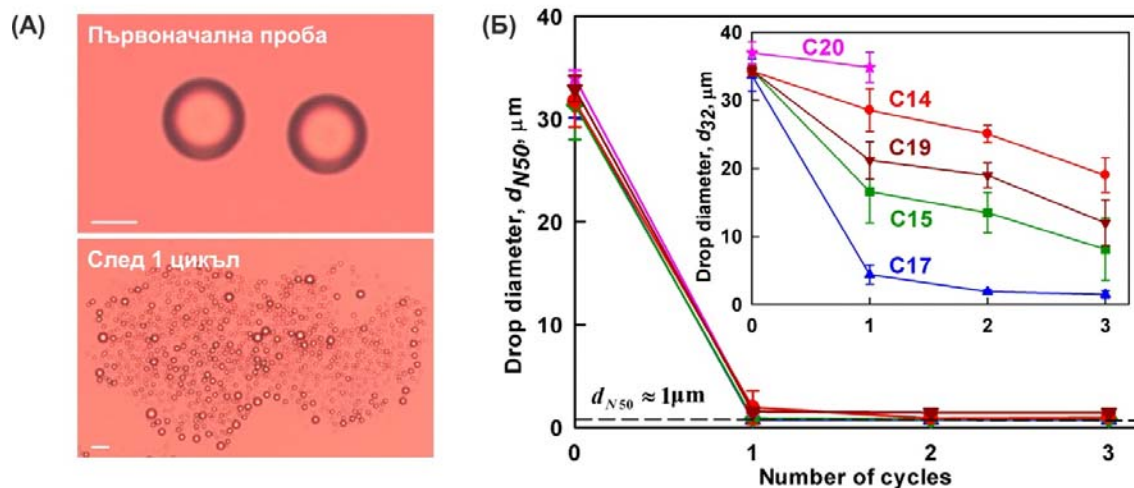
още по-малки капки, ефективността на тези методи се понижава с E_V^{-b} , където стойностите за b обикновено са между 0.3 и 0.6 [9, 154].

За да оценим енергийната плътност на предложената от нас експериментална процедура, трябва да вземем предвид температурните промени ($\pm 10^\circ\text{C}$) и топлинния капацитет на емулсията $\approx 4 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$, като по този начин получаваме стойност за $E_V \approx 4 \times 10^7 \text{ J m}^{-3}$. Съвременните термо-помпи имат коефициент на полезно действие, КПД > 4 , което означава, че същите температурни промени могат да бъдат достигнати с около 4 пъти по-ниска консумация на енергия, чрез изпомпването на топлина от охлаждаща камера, т.е. по-реалистичната оценка е $E_V \approx 10^7 \text{ J m}^{-3}$. Топлината извадена от охладителната секция може да бъде използвана за загряване на следващата нагревателна секция, като по този начин същата термо-помпа може да бъде използвана за управлението както на охлаждащата, така и на нагряващата част в предложението от нас метод. Като с оценената енергийна плътност, ние можем да получим капки с размер около и под $1 \mu\text{m}$.

По този начин доказахме, че нашият метод е сравним по отношение на енергийна ефективност с оптимизираните, високо-ефективни хомогенизатори работещи под високо налягане, при употребата на които могат да се получат капки с толкова малки размери при подобна консумация на енергия [9].

В заключение от направената оценка, можем да кажем, че разработихме ефективен и приложим процес на само-емулгиране включващ три отделни механизма, за който не е необходимо добавянето на високи концентрации на ПАВ. Разработеният метод не изисква никакво специално оборудване, освен термо-устройство с което да се контролира температурата в пробата и позволява получаването на емулсионни капки с размер под $1 \mu\text{m}$, чиято полидисперсност е съизмерима с тази на проби приготвени посредством емулгиращи устройства работещи под високо налягане или при висока скорост [155], но е значително по-голяма от тази на проби получени чрез микрофлуидна техника [156-158] и мембранна емулсификация [112, 159-160].

С представените експериментални резултати, можем да кажем, че процесът на само-емулгиране се основава на спонтанното късане на капките на стотици и дори хиляди малки капчици в рамките само на 1 цикъл на охлаждане и нагряване на пробата, без да е необходимо влягането на механична енергия в системата, Фигура 42А. Като енергията получена в следствие от протичането на фазовите преходи от сферична течна капка към пластична (ротаторна) фаза и от течна в твърдо агрегатно състояние по време на циклите на охлаждане и нагряване, се преобразува в междуфазова енергия на малките капки в крайната емулсия.



Фигура 42. (А) Микроскопски снимки на емулсионни капки от C_{15} , стабилизирани с $C_{16}\text{SorbEO}20$ преди и след 1 цикъл на охлаждане и нагряване на пробата. Марка, $20 \mu\text{m}$; (Б) Графична зависимост на средния диаметър по число, d_{N50} и средния диаметър обем-повърхност, d_{32} , като функция на броя на циклите на охлаждане и нагряване за емулсионни капки от алкани с различна дължина на въглеводородната верига, стабилизирани с $C_{18}\text{EO}_{20}$. Скорост на охлаждане 0.2 K min^{-1} , скорост на нагряване 1.6 K min^{-1} . Експерименталната грешка от измерването е изчислена на база от 3 независими експеримента.

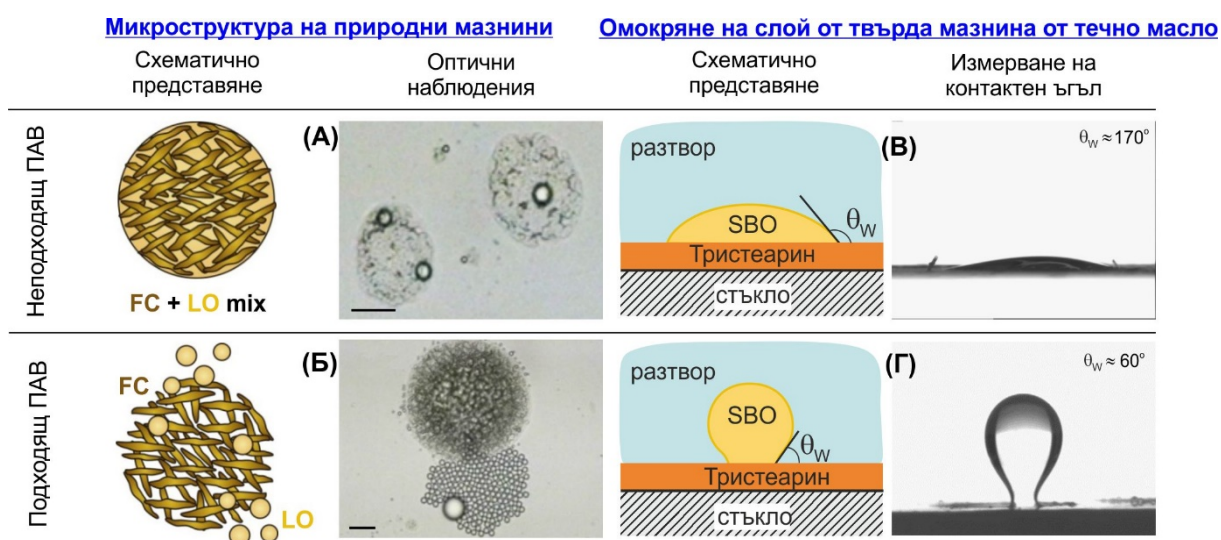
3.5. Връзка на процесите за само-емулгиране с хранителните технологии и потенциално приложение за различни индустриални процеси.

3.5.1. Връзка на процесите за само-емулгиране с хранителните технологии.

От проведените оптични наблюдения върху протичането на *Механизъм 3*, установихме, че той е в основата на промишлен процес, използван в хранителните технологии в продължение на десетилетия - разделяне на мазнини, като триглицериди и мастни киселини, които имат по-висока температура на топене от масла с по-ниска температура на топене, [161, 162]. При тази технология за умокрящи средства се използват ПАВ, които да хидрофилизират наситените мазнини от ненаситените масла и да осъществят преноса на твърдите кристали във водната фаза.

Решихме да се опитаме да симулираме процеса на разделяне на течни от твърди мазнини в лабораторни условия, като за целта приготвихме смес от наситени и ненаситени триглицериди и към нея добавихме ПАВ. От проведените оптични наблюдения установихме, че компонентната на течното масло, съдържаща ненаситените мазнини успява да се отмокри от твърдите кристали на наситените мазнини като спонтанно се диспергира под формата на малки капки във водната фаза, Фигура 43. Процесът на само-емулгиране на течното масло, който протича е

много подобен на този, който наблюдаваме в хода на топенето на емулсионни капки от алкани. Като капките, които се изпускат от порите на мрежата от мастните кристали в хода на разделянето на двете компоненти, са приблизително еднакви по размер, виж Фигура 43Б. Измерихме и контактния ъгъл на течната маслена фаза (соево масло) спрямо твърда подложка от наситено масло (тристеарин) в присъствие на разтвор на ПАВ, който е смес от две повърхностно-активни вещества, при две различни съотношения между тях – 3:7 и 7:3. Направените измервания ясно потвърждават, че процесът на само-емулгиране се контролира от това до каква степен се омокря повърхността за дадена двойка ПАВ и масло, Фигура 43В,Г.



Фигура 43. Разделяне на природни мазнини на ненаситени (течни) и наситени (твърди) компоненти. (А) Типичните маслени глобули се състоят от мрежа изградена от кристали на наситените мазнини (FC), импрегнирана с ненаситено течно масло (LO). (Б) В присъствието на подходящо ПАВ може да се предизвика процес на отмокряне на мастните кристали от течното масло и двете компоненти да се разделят. (В, Г) Процесът на отмокряне се контролира от контактния ъгъл на течната маслена фаза спрямо твърда подложка от наситено масло. В илюстрираните експерименти се използва смес от повърхностно-активни вещества с обща концентрация от 0.05 тегл. % LAS+EO7 при pH=10. Горният ред е при съотношение 3:7 LAS:EO7, докато долният ред е при съотношение 7:3 LAS:EO7. Маслените глобули наблюдавани под микроскоп се състоят от смес на соево масло (SBO) и тристеарин (TS) в съотношение 7:3. Марка, 20 μm .

3.5.2. *Потенциално приложение за различни индустриални процеси.* За да можем да демонстрираме, че новооткритият метод за само-емулгиране има потенциал за приложение в множество технологични производства, проведохме серия от експерименти с обемни емулсии. Като за целта от изследваните емулсии приготвихме проби в стъклени банки с обем от 15 ml и измервахме разпределението по размер на капките след всеки цикъл на охлаждане и нагряване, аналогично на моделните експерименти в капиляра. Пробите охлаждахме с бавна скорост в

хладилник, след което ги нагряхме до пълното разтапяне на всички капки, подробната експериментална процедура е описана в Глава 2, раздел 2.2.4.

От проведените експерименти установихме, че и при обемните емулсии протича интензивен процес на само-емулгиране, като получените резултати за емулсионни капки от C_{16} , стабилизирани с $C_{18}EO_{20}$ са представени на Фигура 44. Процесът на разкъсване на капките на множество по-малки е много по-бърз за проби с по-малък първоначален размер на капките в пробата. Диаметърът на капките в пробите след всеки цикъл на охлаждане и нагриване е измерен посредством динамично лазерно светоразсейване (DLS), виж Фигура 44В. За експеримент с първоначален диаметър на капките от $6 \mu m$, установихме че средният диаметър след един цикъл е $1.1 \pm 0.2 \mu m$ и се понижава до $0.6 \pm 0.1 \mu m$ в следващите цикли. Съответният среден диаметър е $0.45 \pm 0.1 \mu m$. Получените размери на капките в пробата предполагат, че минималния размер до който могат да достигнат вследствие от механизмите на само-емулгиране при охлаждане и нагриване, вероятно се определя от дебелината на пластичната ротаторна фаза образувана на повърхността на капките, т.е. някъде между 100 и няколко стотин нанометри [89, 90]. Полидисперсността на емулсиите по обем и по число, съответно охарактеризирахме от следните съотношения:

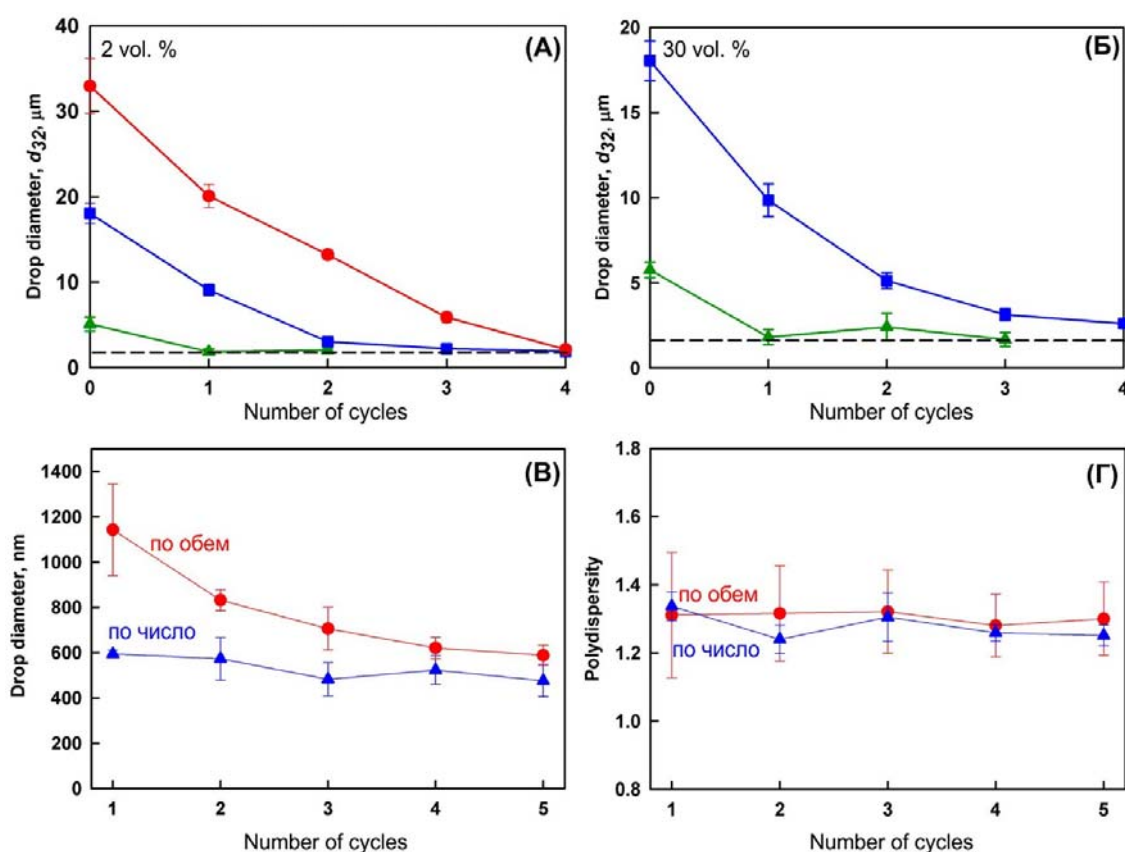
$$\sigma_V = d_{V84}/d_{V50} \quad (24)$$

$$\sigma_N = d_{N84}/d_{N50} \quad (25)$$

Които ни дават стандартните полидисперсности за проби с лог-нормално разпределение [164]. Измерихме полидисперсност около $\sigma_V \approx \sigma_N \approx 1.29 \pm 0.05$ за всички анализирани проби, виж Фигура 44Г. Получената стойност съответства на относителната ширина на кривата за лог-нормално разпределение от $\ln(\sigma_{V,N}) \approx 0.25$, което е типична стойност за емулсии получени посредством хомогенизатори под високо налягане.

На база на получените резултати от проведените експерименти с обемни емулсии можем да кажем, че новооткрития процес на само-емулгиране е ефективен също и за емулсии с по-голям обем, а също така е приложим за емулсии с по-голяма обемна част на дисперсната фаза. Това научно откритие е от съществено значение за развитието на редица технологични производства, които са свързани с процесите на емулгиране, като фармацевтични, агро, козметични и хранителни продукти [50, 141, 165-166]. Съединенията, които се използват при такива емулсии често се влошават от високите механични и топлинни напрежения, възникнали в хода на емулгиране с конвенционалните апарати за емулгиране [154, 166]. Поради тази причина, новите методи за емулгиране, които биха могли да диспергират термо-чувствителни вещества и да работят с понижена консумация на енергия, ще имат огромно предимство пред сегашните апарати за емулгиране [12-13, 53, 65, 141, 166-167, 168].

Като принципът на действие на един такъв съвременен апарат е емулсията да преминава през поредица от повтарящи се модули за охлаждане и нагряване (топлообменници), като принципът на този метод позволява процесът на емулгиране да протича в непрекъснат режим на работа. Предложеният метод има редица предимства и е предпочитаният индустриален метод в сравнение с апаратите, които работят в прекъснат режим на работа [169].



Фигура 44. Само-емулгиране на обемни емулсии (А-Б) Среден диаметър обем-повърхност, d_{32} , като функция на броя на циклите на охлаждане и нагряване за емулсионни капки от C_{16} , стабилизирани с 1.5 тегл. % $\text{C}_{18}\text{EO}_{20}$. Експериментите са проведени с емулсии с първоначален размер на капките от 35 μm , 18 μm и 6 μm , при обемна част на маслената фаза от 2 vol. % и 30 vol. %, както е отбелязано на фигурите. Горизонталната пунктирана линия съответства на диаметър, $d = 1.5 \mu\text{m}$. (В) Средни диаметри по обем и по число, определени чрез измерване с динамично лазерно светоразсейване и съответно (Г) Полидисперсност на капките, за емулсии с първоначален размер, $d_{32} \approx 6 \mu\text{m}$. Експерименталната грешка от измерването е изчислена на база от 4 независими експеримента.

3.6. Основни заключения.

Проведено е системно изследване на факторите, определящи разкъсването на капки при охлаждане и нагряване на емулсиите.

Показано е, че след охлаждане до температури под фазовия преход течно-твърдо и последващо нагряване на емулсиите до достигане на температура над фазовия преход на маслената фаза, която е диспергирана под формата на капки в разтвори на подходящи ПАВ се наблюдава съществено намаление на размера на капките в пробата. Същественото намаление на размера на капките се осъществява по три различни механизма. При механизъм 1 има разкъсване на капката при охлаждане на пробата, предизвикано от късането на тънкия маслен филм, който се образува в най-тънката част на капката при нейната деформация. При механизъм 2 разкъсването на капките се осъществява в етапа на нагряване на пробата, поради настъпването на капилярната нестабилност в дългите нишки, които са образувани при охлаждане на пробата. При механизъм 3 късането се осъществява отново при нагряване на пробата, като образуването на дъщерните капки се дължи на отмокрянето на течната компонента на алкана от кристалните домени на същия алкан.

Подробно са изследвани факторите, които могат да се използват за контролиране на трите начина, по които става разкъсването на капките като е анализирана и оценена тяхната ефективност. Показано е, че най-ефективният механизъм за понижаване на размера на капките в пробата е *Механизъм 3*, при който средният диаметър обем повърхност, d_{32} може да се понижи с повече от 75% само след един цикъл на охлаждане и нагряване на пробата, ако експериментът е проведен при подходящи условия. Ефективността на *Механизъм 1*, оценена спрямо понижението на d_{32} след един цикъл на охлаждане и нагряване е около 35%, като може да се увеличи до 70%, ако се приложи подходяща процедура за охлаждане. Ефективността на *Механизъм 2*, зависи силно от първоначалния размер на капките в пробата, както и от скоростта на охлаждане, като ефективността по *Механизъм 2* за големите капки е доста ниска - около 30%, докато при малките капки може да се достигне ефективността на *Механизъм 3* (около 70%). Въпреки това, емулсионните капки получени вследствие от протичането на *Механизъм 2* имат би-модално разпределение (преобладават два размера на капките), докато емулсиите получени по *Механизъм 3* са с доста по-ниска полидисперсност (капките са съизмерими по размер).

Установено, е че ПАВ, които са най-подходящи за реализирането на процедурата за само-емулгиране са тези вещества, чиято хидрофобна опашка е съизмерима или по-дълга от дължината на въглеродородната верига на молекулите на алкана и при които деформациите в капките започват при температура по-висока от температурата на топене на чистото масло.

Основните предимства на разработения експериментален метод са: (1) процесът на емулгиране протича без да е съпроводен с нагряване на пробата, тъй като се провежда при ниска температура. По този начин, той става приложим за емулгиране на термо-чувствителни вещества; (2) позволява получаването на емулсионни капки с размер около и под 1 микрометър, след един или няколко цикъла на охлаждане и нагряване; (3) има потенциал за приложение към индустриалните процеси за емулгиране и може да бъде приложен в разработването на лекарствени носители с желана форма и размер на частиците, като енергийната ефективност на метода е относително висока.

Основни приноси в дисертацията

1. Разработен е нов ефективен метод за спонтанно намаляване на размера на капките в емулсии от типа алкан-във-вода, чрез последователно охлаждане и нагряване на емулсиите, при наличие на подходящо подобрени емулгатори.
2. Установено е, че намаляването на размера на капките се осъществява посредством три различни механизма. В първия механизъм късането на капките се осъществява поради образуване на нестабилен тънък маслен филм в капките, в хода на тяхното деформиране при охлаждане на емулсията. При втория механизъм късането се осъществява при нагряване на емулсията, поради настъпването на капилярна нестабилност в дълги алканови нишки, образувани при деформирането на капките в охлажданата емулсия, преди да замръзнат. Третият механизъм също се реализира при нагряване на емулсията и се дължи на отмокрянето на твърди алканови домени от течни капки от същия алкан, в момента на стопяване на алкановите капки.
3. Изяснени са факторите, които могат да се използват за контролиране на всеки от горните механизми за разкъсване на капките. Оценена е ефективността на всеки от механизмите и е показано, че най-ефективен е третият механизъм, при който средният размер обем-повърхност намалява повече от 4 пъти след само един цикъл на охлаждане и нагряване на емулсията.
4. Показано е, че разработеният метод може да се прилага и за обемни емулсии с обемна част на маслената фаза до 50 обемни %.

Списък на публикациите по дисертацията

[Д1] Tcholakova, S.; Valkova, Z.; Cholakova, D.; Vinarov, Z.; Lesov, I.; Denkov, N. D.; Smoukov, S. K.; Efficient Self-Emulsification via Cooling-Heating Cycles. *Nature Communications*, **2017**, 8 15012; doi: 10.1038/ncomms15012.

[Д2] Valkova, Zh.; Cholakova, D.; Tcholakova, S.; Denkov, N.; Smoukov, S.K.; Mechanisms and Control of Self-Emulsification upon Freezing and Melting of Dispersed Alkane Drops. *Langmuir* 33, **2017**, 12155–12170; doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02048.

Други публикации на дисертанта

[1] Politova, N.; Tcholakova, S.; Valkova, Z.; Golemanov, K.; Denkov, N., “Self-regulation of foam volume and bubble size during foaming via shear mixing”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 539, 18–28.

[2] Cholakova, D.; Valkova, Zh.; Tcholakova, S.; Denkov, N.; Smoukov, S. K.; "Self-Shaping" of Multicomponent Drops. *Langmuir* **2017**, 33, 5696–5706.

[3] Mitrinova, Z.; Tcholakova, S.; Popova, Z.; Denkov, N.; Dasgupta, B.; Ananthapadmanabhan, K.P.; Efficient Control of the Rheological and Surface Properties of Surfactant Solutions Containing C8–C18 Fatty Acids as Cosurfactants., *Langmuir* **2013**, 29 8255-8265.

Материали по дисертацията са докладвани на следните научни сесии и конференции:

[1] N. Denkov, Zh. Valkova, D. Cholakova, I. Lesov, S. Tcholakova, S. K. Smoukov, "Self-emulsification by emulsion heating and cooling", *Horizon 2020 Project "Materials Networking"*, “Advanced materials” Workshop, Септември **2017**, Поморие, България – устен доклад.

[2] Ж. Вълкова, С. Чолакова, Д. Чолакова, З. Винаров, И. Лесов, Н. Денков, С. К. Смуков, „Разкъсване на капки чрез охлаждане и нагряване на емулсията“, *XVII национална конференция по химия за студенти и докторанти*, Май **2017**, ФХФ на СУ, София, България - устен доклад.

[3] N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, D. Cholakova, Zh. Valkova, S. K. Smoukov, „Self-shaping droplets: formation mechanism and potential applications“, *9th National Conference on Chemistry*, Октомври **2016**, София, България – устен доклад.

[4] Ж. Вълкова, Д. Чолакова, И. Лесов, С. Чолакова, Н. Денков, С. К. Смуков, „Drop size decrease in dispersions undergoing phase transition“, *Ежегоден научен семинар на катедрата по Инженерна химия и фармацевтично инженерство* (с участието на докторанти от University of Cambridge и Wroclaw University of Science and Technology), Март **2016**, Гюлечица, България – устен доклад.