14. Справка за оригиналните научни приноси

на гл. ас. д-р Иван Игоров Лесов,

кандидат за заемане на академична длъжност "Доцент",

в професионално направление 4.2. Химически науки /Физикохимия - Разделителни процеси с дисперсни системи/, обявен в ДВ, бр. 99 от 22 ноември 2024 г.

Участвам като съавтор и съизобретател в 15 научни публикации с импакт фактор, 2 международни патента, 1 полезен модел и 2 публикации в сборници от конференции. В конкурса за доцент съм включил **13 публикации с импакт фактор, 1 международен патент и 1 полезен модел**: 12 бр. × Q1 списания и 1 бр. × Q2 списание по SJR. По трудовете са забелязани 490 независими цитата, като **376** от тях са върху включените в конкурса в съответствие с Таблица 1 по-долу. Индексът на Хирш върху всички публикации е 11.

Таблица 1. Списък на публикациите за конкурса, и съответстващите им цитати без автоцитати от Scopus. Запазена е номерацията от справка с номер 10Б.

НОМЕР	ПУБЛИКАЦИИ, УЧАСТВАЩИ В КОНКУРСА	ЦИТАТИ
1	**I. Lesov**, S. Tcholakova, Emulsification in nearly Newtonian and non-Newtonian media of wormlike micelles, *Colloids Surf. A* 2025, 705, 135603.	**0**
2	M. Hristova**, I. Lesov**, L. Mihaylov, N. Denkov, S. Tcholakova, Role of particle size on the cohesive strength of non-sintered (green) ceramics, *Colloids Surf. A* 2023, 658, 130653.	**6**
3	**I. Lesov**, D. Glushkova, D. Cholakova, M. T. Georgiev, S. Tcholakova, S. K. Smoukov, N. Denkov, Flow reactor for preparation of lipid nanoparticles via temperature variations, *J. Ind. Eng. Chem.* 2022, 112, 37 – 45.	**3**
4	D. Gazolu-Rusanova, **I. Lesov**, S. Tcholakova, N. Denkov, B. Ahtchi, Food grade nanoemulsions preparation by rotor-stator homogenization, *Food Hydrocolloids* 2020, 102, 105579.	**31**
5	**I. Lesov**, Zh. Valkova, E. Vassileva, G. Georgiev, K. Ruseva, M. Simeonov, S. Tcholakova, N. Denkov, S. Smoukov, Bottom-up Synthesis of Polymeric Micro- and Nanoparticles with Regular Anisotropic Shapes, *Macromolecules*, 2018 51, 7456−7462.	**19**
6	M. Hristova, **I. Lesov**, S. Tcholakova, V. Goletto, N. Denkov. From Pickering Foams to Porous Carbonate Materials: Crack-free Structuring in Drying Ceramics, *Colloids Surf. A* 2018, 552, 142-152.	**6**
7	M. Zanini, **I. Lesov**, E. Marini, C.-P. Hsu, C. Marschelke, A. Synytska, S.E. Anachkov, L. Isa. Detachment of Rough Colloids from Liquid–Liquid Interfaces. *Langmuir* 2018 34, 4861–4873.	**22**
8	**I. Lesov**, S. Tcholakova, M. Kovadjieva, T. Saison, M. Lamblet, N. Denkov, Role of Pickering stabilization and bulk gelation for the	**34**

	preparation and properties of solid silica foams, *J. Colloid and Interface Sci.* 2017, 504, 48-57.	
9	S. Tcholakova, Zh. Valkova, D. Cholakova, Z. Vinarov, **I. Lesov**, N. Denkov, S. K. Smoukov, Highly efficient self-emulsification, *Nature Communications* 2017, 8, 15012	**25**
10	S. Anachkov***, I. Lesov***, M. Zanini, P. Kralchevsky, N. Denkov, L. Isa, Particle detachment from fluid interfaces: Theory vs. Experiments, *Soft Matter* 2016, 12, 7632–7643. ***Авторите имат равен принос**	**40**
11	D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, **I. Lesov**, S.K. Smoukov, Control of drop shape transformations in cooled emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016, 235, 90-107.	**31**
12	N. Denkov, S. Tcholakova, **I. Lesov**, D. Cholakova, S. Smoukov, Self-shaping of oil droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling, *Nature* 2015, 528, 392–395.	**101**
13	S. Tcholakova, **I. Lesov**, K. Golemanov, N. Denkov, S. Judat, R. Engel, T. Danner. Efficient Emulsification of Viscous Oils at High Drop Volume Fraction, *Langmuir* 2011, 27, 14783-14796.	**58**
14	N. Denkov, S. Tcholakova, **I. Lesov**, D. Cholakova, Zh. Valkova, S. Smoukov, A method for the preparation of particles with controlled shape and/or size, *EP3377205B1 patent*, 2022-04-27	
15	Н. Денков, С. Чолакова, **И. Лесов**, Д. Чолакова, Ж. Вълкова. Течни, полутечни и твърди органични частици с контролирана форма и/или размер. *Регистриран полезен модел BG3940U1*, бюлетин 202011.2 на 30.11.2020	

Публикациите за участие в конкурса са мултидисциплинарни и навлизат в области на Физикохимията, Инженерната химия и Материалознанието. В тях се изследват факторите, които влияят върху получаването и структурата на дисперсии, тяхната стабилност и приложението им за получаването на нови материали. За целите на настоящата справка, публикациите са обединени в 4 направления: (1) Ефективно емулгиране – подобрение на процеса на емулгиране в турбулентен поток в зависимост от хидродинамичните и физикохимичните характеристики на различните компоненти в емулсиите [1, 4, 13] и разработката на нови методи за получаването на субмикронни капки и наноемулсии [3, 9, 14, 15]; (2) Получаването на микро- и наночастици с разнообразна форма чрез контрол над фазовите преходи в капки при охлаждане на емулсии [5, 11, 12, 14, 15]; (3) Стабилизация на пени с частици и приложението им за направата на леки, порьозни керамични материали с висока механична здравина [2, 6, 8]; (4) Капилярни сили и омокряне на единични частици от течни междуфазови граници, в зависимост от размера и грапавостта на частици при закачането и последващо „откачане“ от междуфазовите граници [7, 10].

Направление 1. Ефективно емулгиране [1, 4, 13] и разработката на нови методи за получаването на субмикронни капки и наноемулсии [3, 9, 14, 15].

Емулсиите намират широко приложение в бита на съвременния човек, навлизайки в практически всички сфери от ежедневието. Емулсиите намират място в хранителни продукти и напитки, козметични кремове и лосиони, като носители на лекарствени форми и като прекурсори за нови материали. Размерът на емулсионните капки в различните продукти оказва съществено влияние върху стабилността и свойствата на тези продукти, като същевременно влияе върху търговския им вид и сензорното им възприятие (тактилно усещане, визуално възприятие, вкус и аромат). Традиционно, емулсии се приготвят посредством хомогенизация в турбулентен поток, под високо налягане или под действието на ултразвукова хомогенизация, където се влага съществено количество енергия за получаването на емулсии с малък размер на капките, като често са необходими скъпи специализирани апарати с високи разходи за поддържка.

Публикации [1, 4 и 13] се занимават с влиянието на физикохимичните фактори и хидродинамичните условия в турбулентен поток за подобряването на емулгирането и изграждането на теоретични модели за определяне на максималните размери на капките в емулсиите.

В публикация [13] е установено, че емулгирането при висока концентрация на маслената фаза води до преход от инерчен турбулентен режим към вискозен турбулентен режим на емулгиране. При тази промяна на режима, капките стават значително по-малки и по-монодисперсни от обикновено, което дава възможност за ефективно емулгиране на вискозни масла, което е предизвикателство при стандартните техники. Показано е, че размера на капките в концентрирани емулсии на практика не зависи от междуфазовото напрежение, и е изготвен полу-емпиричен модел за предвиждане на размера на емулсионни капки на базата на вискозитета на непрекъснатата среда и на маслото.

В публикация [4] е използван вискозен режим на емулгиране за направата на хранителни емулсии в присъствието на гума арабика или модифицирано нишесте. Последните са използвани като реологични модификатори на непрекъснатата среда, осигуряващи прехода от инерчен към вискозен режим на емулгиране. Показано е, че могат да бъдат получени наноемулсии от триглицериди чрез използването на ротор-статор хомогенизатори, т.е. без хомогенизация под високо налягане. Последното улеснява получаването на емулсии в значително по-големи количества, при по-ниски цени на оборудването и по-лесна поддръжка на същото.

В публикация [1] е разработен теоретичен модел, който позволява предвиждането на размера на капките при емулгирането в турбулентен поток и в двата режима на емулгиране (инерчен и вискозен) за флуиди с промяна на вискозитета при деформация на срязване. Разработен е метод за оценка на вискозитета при високи скорости на деформация чрез обединяване на макро- и микрореологични измервания на съответната среда. Обединението е необходимо, тъй като стандартните методи за измерване на вискозитет не дават възможност за достигане на толкова високи скорости на деформация, колкото се достигат по време на хомогенизацията в миксери.

Публикации [3, 9] и приложните разработки [14, 15] се занимават с новооткрит метод за емулгиране на масла чрез фазови преходи на охлаждане и стапяне, без да е необходима механична енергия. Известно е, че емулсионните капки замръзват по-бавно и при по-ниска температура от обемните масла, които ги изграждат. В резултат на това, маслените фази могат да претърпяват редица промени преди тяхното замръзване, което подпомага разпадането им на наноемулсии при последващо нагряване. Така например, капките от триглицериди претърпяват замръзване в по-високоенергетичната α-полиморфна фаза [3]. При съществено преохлаждане под температурата на замръзване на обемното масло или при бавно нагряване до температурата на стапяне на обемната фаза, α-полиморфната фаза преминава в β-полиморфна фаза, което води до появата на повърхностни пукнатини в замразените капки. При избора на подходящо повърхностно-активно вещество (ПАВ), което да навлезе в пукнатините преди стапяне, и при достатъчно време за навлизането на ПАВ в нано-порите на замръзналите капки, се получават прозрачни наноемулсии от триглицериди. Този процес е разработен в реактор с непрекъснат поток и променливи температурни зони, като размера на получените капки е съпоставим с размера, получен от хомогенизатор под високо налягане при около 500 бара за съответните емулсии. Последното е от съществено практическо значение, тъй като дава възможност за получаване на емулсии в нискотемпературна среда, където процесите на окисление и хидролиза са потиснати, като същевременно в емулсиите не се получават радикали, характерни за методите с кавитация.

Алканите търпят фазови преходи през т.нар. „ротаторни фази“ [9]. В зависимост от физикохимичните свойства на използваните ПАВ и специфичните последователности на появата на ротаторни фази в капките на хомолози от алкани, в емулсиите се наблюдават нови механизми на разкъсване на емулсионни капки: (1) дезинтеграция на течни капки при охлаждане в следствие на термо-капилярна нестабилност; (2) капилярна нестабилност в издължени твърди капки при стапяне и (3) твърдо-течно отмокряне на маслената фаза от себе си в присъствието на подходящи ПАВ. Показано е, че тези механизми могат да доведат до получаването на микронни и субмикронни капки при сравнително меки условия – малки температурни интервали и бавни промени в температурата [9, 14, 15].

Направление 2: Получаването на микро- и наночастици с разнообразна форма чрез контрол над фазовите преходи на емулсионни капки при охлаждане [5, 11, 12, 14, 15].

Контролът над формата и размера на частиците е от съществено значение за различните дисперсни системи и материалите, направени от тях. Несферичните частици предлагат увеличена повърхностна площ спрямо сферични частици със същия обем, което ги прави по-ефективни в освобождаването на активни вещества, включващи лекарствени компоненти или козметични съставки. Това е особено полезно във фармацевтичната индустрия, където неправилните форми могат да подобрят проникването на частиците в даден вид клетки и да доведат до освобождаването на лекарства в конкретни човешки органи. Анизотропната форма на частиците улеснява стабилизирането на емулсии и суспензии по отношение на гравитацията, като често това се случва чрез образуването на

физическа мрежа при по-ниска обемна част на маслото. Последното води до появата на прагово напрежение за протичане и промяна на външния вид и течливостта на емулсиите.

В наше изследване, публикувано в списанието *Nature* [12] е показано, че емулсионни капки от алкани могат да преминават през поредица от фазови преходи, наречени „ротаторни фази“. Тези ротаторни фази, подпомогнати от замръзването на ПАВ на повърхността на капките при тяхното охлаждане, водят до спонтанната промяна на формата на течни капки в поредица от сложни геометрични фигури. Тази поредица включва полиедрични капки, хексагонални призми, тетра- или тригонални призми, тригонални призми с пипала, и дори издължени пръчковидни капки с различна степен на издължаване. Капките остават течни по време на спонтанната промяна на формата, като могат да бъдат замразени или полимеризирани по време на деформациите за запазване на тяхната форма. Така например, в публикация [5] са използвани дълговерижни метакрилати (и акрилати), които са полимеризирани с помощта на УВ светлина след постигане на желаната форма на частиците.

Промяната във формата на капките зависи от редица фактори, които са систематизирани в публикация [11]. Формата зависи от избора на ПАВ, размера на емулсионните капки, температурния профил на охлаждане и времето, за което капките се охлаждат при постоянна температура. От особено значение е, че приложеното за алканите, може да бъде пренесено и към други маслени фази каквито са алкените, някои от цикличните въглеводороди и триглицеридите. Други класове от химични вещества, които са изследвани, но не са систематизирани изцяло в отделни публикации са обобщени в научно-приложни разработки [14, 15]. Сред маслените фази, изследвани от влизат алкини, амини, амиди, етери, естери, флуоропроизводни, алдехиди, кетони и други.

От гледна точка на фундаменталните научни изследвания, процеса на получаване на промяната на формата на капките при промяна на температурата предлага платформа за изследване на механизмите на самоорганизация и морфогенеза в биологични системи. Това отваря нови перспективи за разработването на иновативни материали и технологии с контролирана структура и функционалност.

Направление 3: Стабилизация на пени с частици и приложението на пените за направата на порьозни керамични материали с висока механична здравина [2, 6, 8].

Използването на пени с частици дава основа за създаването на керамични материали с висока порьозност и висока механична здравина. Такива материали имат редица предимства – суровините за тяхната направа са евтини, могат да бъдат добри топлоизолатори с повишен клас за безопасност (поради своята огнеупорност) и не търпят съществени промени в свойствата си при стареене. Процесът на получаването на такива материали включва директно пенообразуване на суспензии, последвано от сушене и в някои случаи-синтероване. Ключовите фактори за успешното им получаване включват правилният избор на частици и повърхностно-активни вещества, както и контролът над

процесите на дестабилизация на пените (изтичане на водната фаза, Оствалдово зреене на мехурчетата и напукване при сушене).

В публикация [8] е направено своеобразно продължение на дисертационния ми труд, в което се сравнява влиянието на механизма на стабилизация на пените по отношение на адсорбцията на силикатни частици на повърхността на пенните филми. Направено е сравнение между цвитерйонно и катионно ПАВ върху стабилността на пени от SiO_2 спрямо Оствалдовото зреене на мехурчета в тях и влиянието му върху морфологията на крайните материали. Установихме, че в отсъствието на частици на повърхността на филмите, Оствалдовото зреене на мехурчетата може да бъде потиснато от еластичността на суспензиите, измерена през праговото им напрежение за протичане. След което показахме, че топлопроводността на материали с по-големи мехурчета и частично отворена структура на порите имат по-лоши материални характеристики. Тяхната топлопроводност е по-висока, а техните механични свойства по-лоши, като този ефект се засилва с нарастването на обемната част на мехурчетата над плътна опаковка.

В публикация [6] използвахме комбинация от частици от калциев карбонат и анионни ПАВ за направата на още по-евтини материали от неорганични пени след пенообразуване и сушене (подобно на силикатните пени). Показахме, че средноверижни мастни киселини (8-10 въглеродни атома) предлагат оптимална стабилизация и предотвратяват неравномерното сушене на материалите, наблюдавано при сулфатни и сулфонатни ПАВ. Карбонатните материали следват сходна тенденция като тази със силикатните материали, когато се отчетат разликите в плътностите и здравините на плътно-опакованите частици без мехурчета, след изсушаването на суспензиите от тях.

В публикация [2] използвахме силикатни частици с различни размери, за да изследваме влиянието им върху механичните свойства на материали с различна плътност. Установихме, че частиците с по-малки размери водят до по-висока пенливост и по-здрави материали при тяхното изсушаване. Твърдофазните силикатни пени с размер на частици под 100 nm, демонстрираха здравина, съпоставима с тази на синтерованите материали, когато се подберат подходящи условия за тяхното получаване. Последното обяснихме в новоразработен теоретичен модел, който свързва механичните свойства на несинтеровани (зелени) керамичини пени с повишения брой на ван дер Ваалсовите взаимодействия за единица площ от материала.

Направление 4: Капилярни сили и умокряне на единични частици от течни междуфазови граници [7, 10].

Закачането и откачането на частици от течни междуфазови граници са от значение за стабилизацията и дестабилизацията на емулсии и пени, флотацията като процес за обогатяване на руди, и самоорганизирането на частиците на течни повърхности. Самоорганизацията на частици е силно изследвана област, където е показано, че локалните кривини около частиците определят образуването на т.нар. „капилярни мултиполи“, които влияят върху силата на взаимодействията между тях и начина на подреждане на частиците

на флуидни граници. Последното има съществено значение както за стабилността на дисперсии, така и за направата на нови материали чрез депозиране на слоеве по техниката на Langmuir-Blodgett.

В публикация [10] посредством атомно-силов микроскоп (AFM) със закачени колодни частици са направени измервания за профила на силата за закачането им на течни-течни граници и последващото изтегляне и откачане от междуфазовата повърхност към маслената фаза. На база на направените измервания са изчислени контактните ъгли на частиците, съгласно капилярната теория на флотацията на Шелудко, като последните са съпоставени спрямо данните от моделни експерименти за измерване на контактния ъгъл на множество от частици – техника на желиране на водната фаза (gel-trapping technique), крио-фрактуриране и контрастиране с течен метал (Freeze-Fracture Shadow-Casting Cryo-SEM), както и макроскопски експерименти върху плоски, гладки повърхности. Показано е, че силикатни частици се отмокрят с механизъм на прехлъзване на контактната линия, което е описано с аналитичен модел с подобрена точност. Теоретично са предвидени максимума в силата преди откачане и максималната деформация на повърхността преди откъсването на частицата в зависимост от размера и контактния ѝ ъгъл.

На базата на предходната публикация са синтезирани силикатни частици с контролирана грапавост, чиито силов профил на закачане и откачане е охарактеризиран посредством AFM с колоидна проба [7]. Показано е, че грапавите частици не се прехлъзват спрямо повърхността, а проявяват склонност да се закачат на различни места в зависимост от силата (*pinning*), която е приложена върху тях, и това води до неравномерно разпределение на флуида във височина около частицата (*contact line undulations*). Захващането води до чести флуктуации в силовите криви и разминаване в изчислените контактни ъгли съгласно двата подхода, разработени в [10] за максимума в силата и за максималната деформация на повърхността преди откъсване на частицата от нея.