

Резюмета на рецензираните публикации на български и на английски (в един документ) на

д-р Стоян Иванов Каракашев

във връзка с участие в конкурс за професор (професионално направление 4.2. Химически науки (физикохимия) обявен в ДВ, бр. 25 от 26.03.2019 г.

1. Karakashev S.I., Firouzi, M., Wang, J., Alexandrova, L., and Nguyen A.V., **2019**, “On the stability of thin films of pure water”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 268, pp. 82-90.

Резюме (на български)

Стабилността на водните филми е била изследвана от много изследователи през последните десетилетия. За съжаление няма консенсус относно стабилността на тези филми или относно механизмите отговорни за стабилизацията им или липса на такава. Настоящата работа разглежда докладваните резултати по този въпрос и ги проучва на базата на спесиационен анализ на разтворените във вода компоненти и последните постижения върху адсорбцията на неорганични йони на повърхността вода/въздух. Нашите резултати потвърждават ключовата роля на повърхностните онечиствания, скоростта на приближаване на повърхностите на филма, и изпарението за скоростта на изтъняване и времето на живот на филмите. Той потвърждава стабилизиращия ефект на онечистванията и дестабилизиращото влияние на скоростта на приближаване на двете повърхности на филма. Обяснени са и отрицателния заряд за повърхностния/зета потенциал на повърхността вода/въздух и неговата зависимост от стойността на рН.

Abstract (English)

The stability of water films has been the focus of many researchers in the recent decades. Unfortunately, there is no consensus on the stability of these foam films or on the mechanisms responsible for stabilizing water films. This paper examines the reported results on this matter and scrutinizes them based on speciation analysis of the dissolved species and the recent achievements in the adsorption of inorganic ions on the air/water interface. Our results confirm the key role of surface contamination, interface approach velocity and evaporation in the drainage and lifetime of these water films. It confirms the stabilizing effect of contamination and the destabilizing effect of air-water interface approach velocity. Moreover, the negative sign of the surface/zeta potential of the air/water interface and its dependence on the pH value were explained.

2. Sankaran, A., Karakashev, S.I., Sett, S., Grozev, N., and Yarin, A.L., **2019**, “On the nature of the superspreaders”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 263, pp. 1-18.

Резюме (на български)

Това е обзорна статия за основните и най-новите постижения в областта на супер-омокрянето. Пълното и бързо разтичане на капки по най-различни повърхности в природата е специален феномен, открит през 1960-те години. От тогава са направени много изследвания на този феномен, но механизмът на супер-омокрянето е останал не напълно разкрит до наши дни. В тази работа ние разглеждаме основната литература за супер-омокрянето от последните 25 години и представяме резултати по супер-омокряне изработени в настоящия труд. Литературата по супер-омокряне може да бъде разделена на следните групи: (i) работи върху свойствата на трисилоксанови повърхностно активни вещества (ПАВ); (ii) работи по механизмите на супер-омокряне; (iii) MD симулации; (iv) работи върху ефекта на трисилоксан повърхностноактивни вещества на тънки течни филми. Има редица статии, публикувани през последното десетилетие свързани главно с работи от групи (i) и (ii). Работите по MD симулации и ефектите на трисилоксан повърхностно-активни вещества (ПАВ) върху тънки течни филми са все още малко, независимо, че са важни от научна гледна точка. Ние проведохме собствено проучване за ефекта на супер-омокрителите в пенни филми в правоъгълна рамка. Така ние потвърдихме наличието на мощен Марангони ефект в пенните филми. Такъв силен ефект на Марангони никога не е бил наблюдаван при обикновенните ПАВ. Ние проучихме подробно основните работи от групи (i) - (iv) за супер-омокрянето и добавихме наши собствени изследвания върху ефектите на супер-омокрянето и супер-омокрителите в тънки течни филми. Тази работа може да бъде полезна за специалисти и не-специалисти в областта на омокрянето.

Abstract (English)

This is a review article on the basic and the latest achievements on superspreading. The complete and fast spreading of droplets on many surfaces in the nature is a special phenomenon discovered in 1960-ies. Intensive studies on this phenomenon have been conducted since that time, but the mechanism of superspreading remained in completely unveiled till nowadays. Here we scrutinized the basic literature on superspreading from the last 25 years and also present results related to superspreaders acquired in the present work. The literature in superspreading can be divided to the following groups: (i) works on the properties of the trisiloxane surfactants; (ii) works on the mechanisms of superspreading; (iii) MD simulations; (iv) works on the effect of the trisiloxane surfactants on thin liquid films. There is a number of review articles published in the last decade related to mainly works from groups (i) and (ii). The works on MD simulations (iii) and the effects on trisiloxane surfactants on thin liquid films (iv) are still few despite they are important from the scientific view point. We conducted our own study on the effect of the superspreaders on foam films in rectangular frame and confirmed that the superspreaders cause powerful Marangoni effect within the foam films. Such a strong Marangoni effect has been never observed with the ordinary surfactants. We scrutinized and discussed the basic works from the groups (i)-(iv) on the superspreading and added our own investigation on the distinguishable effects of superspreaders and non-superspreaders on thin foam films. The work could be useful to both beginners and specialists in the field of wetting/de-wetting and superspreading.

3. Karakashev, S.I., 2019, "Ion-Specific Effects on Adsorption Layers of Ionic Surfactants", Applied Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 1-16.

Резюме (на български)

Настоящата обзорна статия представя ефекта на противоионите върху адсорбционния слой на йонните повърхностно-активни вещества и тяхната връзка със стабилността на пяните и емулсиите. Адсорбционната теория на Дейвис за йонния повърхностно-активен монослой беше преразгледана и беше показано как се отчита вида на противоионите. Беше представена и експерименталната проверка на тази теория, обясняваща ефекта на Хофмайстер. Оказа се обаче, че тяхното (на противоионите) въздействие върху пените и емулсиите е по-сложно. Освен това е показано в светлината на най-новата теория как противоионите въздействат по сложен начин на стабилността на пените и емулсии през адсорбционния слой на ПАВ. Обаче за да се изясни естеството на този ефект е необходимо допълнително изследване.

Abstract (English)

This review article reports on the effect of the counter-ions on the ionic surfactant adsorption layer and its relation to the stability of foams and emulsions. The adsorption theory of Davies about the ionic surfactant monolayer was revisited and it is shown how to account for the type of the counter-ions. The experimental validation of this theory on thin liquid films was shown as well, thus explaining the effect of Hofmeister. However their effect on foams and emulsions is more complex. Furthermore, it is shown how the counter-ions affect in complex way the stability of foams and emulsions via the surfactant adsorption layer in the light of the newest theory. To elucidate the nature of this effect further investigation is called for.

4. Karakashev, S.I., Stöckelhuber, K.W., Tsekov, R., Grozev, N., Simeonova, S., Raykundaliya, N., and Heinrich, G., **2018**, "Bubble rubbing on hydrophobic solid surface", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 555, pp.638-645.

Резюме (на български)

Това е оригинално изследване върху триенето на скъсани мехурчета върху хидрофобни твърди повърхности. Мехурче, стърчащо от капилярка, прикрепена към обектива на микроскопа, се притиска внимателно срещу хидрофобна твърда повърхност чрез постепенно увеличаване на налягането вътре в капилярката. При определена специална "прагова" стойност на налягането вътре в капилярката се образува омокрящ филм, който се наблюдава интерферометрично. Филмът се къса малко след образуването си, което води до развитието на трифазен контактна линия (TPCL) върху твърдата повърхност. TPCL се трие по повърхността, тъй като тя се движи тангенциално. При определена критична скорост на движение на твърдата повърхност, скъсаното мехурче се отделя от повърхността, така възстановявайки формата си. Стойността на тази критичната скорост зависи от налягането в капилярката, нивото на хидрофобността и виско-еластичността модул на повърхността. Ние приканваме по-нататъшно проучване на този интересен феномен.

Abstract (English)

This is an original study on the rubbing of ruptured bubbles on a hydrophobic solid surfaces. A bubble protruding from a capillary tube attached to the objective of a microscope was pressed gently against a hydrophobic solid surface by gradually increasing the pressure inside of the capillary tube. At a certain special “gap” value the pressure inside of the capillary tube caused the formation of a wetting film, which was observed interferometrically. The film ruptured a short time after its formation, leading to the development of three-phase contact line (TPCL) on the solid surface. The TPCL rubs on the surface as the latter moves tangentially. At a certain critical speed of motion of the solid surface the bubble detaches from the surface. The value of this critical speed depends on the pressure inside the bubble, the level of the hydrophobicity and the visco-elastic modulus of the surface. We call for further investigation of this interesting phenomenon.

5. Karakashev, S.I., Raykundaliya, N., **2018**, “On the nature of the ion-specific effects”, *Nanotechnology in Science and Engineering*, Vol.1 (1), pp. 21-60.

Резюме (на български)

В тази статия се описва влиянието на против-йоните върху адсорбционния слой на йонното повърхностноактивно вещество (ПАВ) и неговата връзка със стабилността на колоидните дисперсии. Адсорбционната теория на Дейвис за йонния повърхностно-активен монослой е преразгледана и изследвана. Адсорбцията на повърхността вода/въздух се сравнява с повърхността вода/масло и е показана приложимостта на концепциите на Langmuir за разпределяне на налягането и течния разтегнат филм. Подробният анализ изяснява ефектите на средата и структурата на ПАВ (дължина на въглеродородната верига, естеството на контейнера) върху адсорбцията. Допълнителен акцент се поставя върху ефекта на Хофмайстер на против-йона върху адсорбцията на йонни повърхностноактивни вещества. Простият модел на ван дер Ваалсовото взаимодействие на йон с повърхността беше преразгледан, като се взема предвид количествената интерпретация на ефекта на Хофмайстер върху адсорбционните параметри. В основата на този модел стои количество, наречено йонна специфична адсорбционна енергия ω_0 , което е свързано директно с основните йонни характеристики и се изчислява за против-йони, които обикновено се използват в практиката. Разширеното сравнение с тензиометрични и други експериментални данни показва полезността на теоретичните модели. Универсалността на концепцията за йонната специфична адсорбционна енергия ω_0 се демонстрира допълнително чрез разглеждане на ролята на ефекта на Хофмайстер в две други явления, свързани с йонните повърхностноактивни вещества: отделящото се налягане върху тънките течни филми и стабилността на пените и емулсията. За съжаление, експерименталните данни за стабилността на пените и емулсиите показват противоположна тенденция спрямо нашето теоретично очакване - стабилността нараства при увеличаване на абсолютната стойност на специфичната адсорбционна енергия на против-йоните за вода/въздух или вода/масло. Показано е абнормален ефект на калиевия против-йон върху стабилността на пените. Последните или действат като пенообразувател, или като пено-разрушител в

зависимост от неговата концентрация. За да се изясни естеството на този ефект, са необходими допълнителни изследвания.

Abstract (English)

This article reports the effect of the counter-ions on the ionic surfactant adsorption layer and its relation to the stability of colloidal dispersions. The adsorption theory of Davies about the ionic surfactant monolayer is revisited and explored. Adsorption at the water|gas interface is compared to the water|oil interface, and the applicability of Langmuir's concepts for distributing pressure and liquid expanded film is shown. The detailed analysis clarifies the effects of the medium and the surfactant structure (hydrocarbon chain length, the nature of the container) on the adsorption. Extra accent is put on the Hofmeister effect of the counter-ion on the adsorption of ionic surfactants. The simple model of the van der Waals interaction of an ion with the interface was revisited, so taking into account the quantitative interpretation of the Hofmeister effect on the adsorption parameters. The core of this model stands a quantity called *ion specific adsorption energy* $ui0$, which is related straightforwardly to basic ion characteristics, and is calculated for the counter-ions typically used in practice. An extended comparison with tensiometric and other experimental data demonstrates the usefulness of the theoretical models. The universality of the concept for the ion specific adsorption energy $ui0$ is further demonstrated by considering the role of the Hofmeister effect in two other phenomena, related to ionic surfactants: the disjoining pressure on thin liquid films and the stability of foams and emulsion. Unfortunately, the experimental data on the stability of foams and emulsions shows an opposite trend to our theoretical expectation – the stability increases upon the increase of the absolute value of the of the specific adsorption energy of the counter-ions in the water|gas or water|oil interfaces. It was shown abnormal effect of the potassium counter-ion on the stability of foams. The later either act as a foamer or de-foamer depending on its concentration. To clarify the nature of this effect further investigations are required.

6. Shahir, A.A., Arabadzhieva, D., Petkova, H., Karakashev, S.I., Nguyen, A.V. and Mileva, E., **2017**, "Effect of Under-monolayer Adsorption on Foamability, Rheological Characteristics and Dynamic Behaviour of Fluid Interfaces: Experimental Evidence for the Guggenheim Extended Interface Model", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121 (21), pp.11472-11487

Резюме (на български)

Повърхностният наситен адсорбционен слой на повърхността вода/въздух на три нискомолекулни повърхностно-активни алкохола е изследван чрез SFG (сумарно-честотна генерационна спектроскопия и тензиометрия. Беше показано, че повърхностното напрежение на разтвора продължава да намалява равномерно и значително дори след пълно насищане на адсорбцията монослой. Ние използвахме модела на Гугенхайм на разширената повърхност за да препишем това наблюдение за протичаща адсорбция на алкохолните молекули във втори адсорбционен слой под този разположен на повърхността вода/въздух. Нашето изследване на динамичното поведение на тънки течни филми на разтвори алкохол разкриха огромно влияние на този под-слой върху реологията на тънките филми. Установено беше, че под-повърхностният слой функционира като допълнителен източник на алкохолни молекули. Бързата адсорбция на молекулите от под-повърхността в повърхностния слой влияе на динамичния отговор на повърхността чрез намаляване на градиента на повърхностното напрежение, създаден от повърхностното разширение. Това води до внезапно спадане на повърхностната еластичност и следователно по-бързо разпадаща се пяна. Бързата дифузия на ПАВ от

под-слоя към горния слой има буферен ефект върху динамичния отговор на повърхността чрез намаляване на повърхностното напрежение след разтягане на повърхността. Това причинява внезапен спад на повърхностната еластичност и следователно бързо-рушаща се пяна. Докато равновесното повърхностно напрежение не различава адсорбционен слой от адсорбционен под-слой динамичните свойства на флуидните повърхности са чувствителни към геометрията на адсорбционен слой.

Abstract (English)

The surface saturation of solutions of three low molecular weight surface-active alcohols was identified independently of bulk solution using sum frequency generation spectroscopy. Tensiometry showed that the solution surface tension kept decreasing uniformly and considerably, even after full saturation of the adsorption monolayer. We employed Guggenheim's model of the extended interface to attribute this observation to the ongoing adsorption of alcohol molecules beneath the saturated topmost adsorption layer. Our investigation of the dynamic behavior of thin liquid films of the alcohol solutions revealed the tremendous effect of under-monolayer adsorption on the rheological characteristics of the surface. The under-monolayer region was found to function as a supplementary source of alcohol molecules. The fast diffusion of surfactants from the under-monolayer region to the topmost adsorption layer imposed a buffering effect on the dynamic response of the surface through diminishing the surface tension gradient created by the surface expansion. This resulted in a sudden drop of the surface elasticity and consequently a faster-decaying foam. While equilibrium surface tension does not distinguish between the monolayer and the under-monolayer, the dynamic properties of a fluid surface seem to be sensitive to the adsorption geometry.

7. Karakashev, S.I., and Smoukov, S.K., 2017, "CMC Prediction for Ionic Surfactants in Pure water and Aqueous Solutions Based Solely on Tabulated Molecular Parameters", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 501, pp. 142-149.

Резюме (на български)

Критичната концентрация на мицелообразуване (СМС) на различни повърхностно-активни вещества е трудно да се предскаже точно често както в индустрията, така и в науката. Ето защо са разработени квантово-химически софтуерни пакети за прецизно изчисление на СМС, но те са скъпи и отнемат много време. Ние показваме с този труд лесен метод за изчисляване на СМС с приемлива точност. Първо, СМС₀ (собственото СМС, без добавена сол) се получава чрез QSPR процедура с определен от нас молекулен дескриптор - параметъра "СМС предиктор" f_1 . Той може лесно да се изчисли от редица табулирани молекулярни параметри - адсорбционна енергия на ПАВ, адсорбционната енергия на неговите метиленови групи, броят въглерод атомите, специфичната адсорбционна енергия на нейните противоиони, тяхната валентност и собствения радиус. Ние приложихме този метод за определяне на СМС₀ за тестова серия от 11 йонни ПАВ, даващи 7.5% точност. Освен това, изчислихме СМС в присъствието на добавени соли, използвайки усъвършенстваната версия на уравнението на Corrin-Harkins, което е свързано както с присъщите, така и с добавените противоиони. Нашият мултипликатор на насищане със сол, отчита както вида, така и концентрацията на добавените противоиони. Ние приложихме нашата теория към тестова група от общо 11 анионни + катионни ПАВ + различни по вид добавени соли и постигнахме 8% точност спрямо експериментално определените стойности на СМС.

Abstract (English)

The critical micelle concentration (CMC) of various surfactants is difficult to predict accurately, yet often necessary to do in both industry and science. Hence, quantum-chemical software packages for precise calculation of CMC were developed, but they are expensive and time consuming. We show here an easy method for calculating CMC with a reasonable accuracy. Firstly, CMC_0 (intrinsic CMC, absent added salt) was coupled with quantitative structure – property relationship (QSPR) with defined by us parameter “CMC predictor” f_i . It can be easily calculated from a number of tabulated molecular parameters – the adsorption energy of surfactant’s head, the adsorption energy of its methylene groups, its number of carbon atoms, the specific adsorption energy of its counter-ions, their valency and bare radius. We applied this method to determine CMC_0 to a test set of 11 ionic surfactants, yielding 7.5% accuracy. Furthermore, we calculated CMC in the presence of added salts using the advanced version of Corrin-Harkins equation, which accounts for both the intrinsic and the added counter-ions. Our salt-saturation multiplier, accounts for both the type and concentration of the added counter-ions. We applied our theory to a test set containing 11 anionic/cationic surfactant + salt systems, achieving 8% accuracy.

8. Karakashev, S.I., **2017**, “Hydrodynamics of Foams”, Experiments in Fluids, Vol. 58: 91, pp.1-40.

Резюме (на български)

Тази кратка статия е посветена на всички аспекти, свързани с хидродинамиката на пените. Поради тази причина, ние се фокусирахме първо върху методите за изучаване на основната структурна единица на пените – пенните филми и триъгълниците на Пласто - Гибс, като по този начин направихме преглед на литературата за тяхното изтичане. След това подробно разгледахме въпроса работите на Дерягин върху електростатичното разклинящо налягане заедно с интерпретацията на Ленгмюр, микроскопичния и макроскопични подходи в теорията на ван дер Валсовото разклинящо налягане, DLVO теорията, стеричното разклинящо налягане на de Gennes, както и по-новите работи за не-DLVO силите. Разгледани са също основни методи за изучаване на изтичане на пяна. Разгледани са също инженерни и други приложения на пяната. Всички тези аспекти са представени от ретроспекция и перспектива гледни точки.

Abstract (English)

This brief review article is devoted to all the aspects related to hydrodynamics of foams. For this reason, we focused at first on the methods for studying the basic structural units of the foams—the foam films (FF) and the Plateau borders (PB), thus reviewing the literature about their drainage. After this, we scrutinized in detail the Derjaguin’s works on the electrostatic disjoining pressure along with its Langmuir’s interpretation, the microscopic and macroscopic approaches in the theory of the van der Waals disjoining pressure, the DLVO theory, the steric disjoining pressure of de Gennes, and the more recent works on non-DLVO forces. The basic methods for studying of foam drainage are presented as well. Engineering and other applications of foam are reviewed as well. All these aspects are presented from retrospective and perspective viewpoints.

9. Shahir, A.A., Nguyen, A.V., and Karakashev, S.I., **2016**, “A Quantification of Immersion of the Adsorbed Ionic Surfactants at Liquid|Fluid Interfaces”, Colloids and Surfaces A, Vol. 509, pp. 279-292.

Резюме (на български)

Моделите на адсорбция на йонни ПАВ, базирани на електрическия двоен слой (EDL), са основани на допускането, че всички повърхностно-активни глави са идеално подредени в слоя на Щерн, създавайки единен повърхностен потенциал, който контролира разпределението на противоионите в дифузияния слой. Въпреки успешното им прилагане към много повърхностно-активни системи, тези модели показват забележим недостатък, когато става въпрос за обяснение на по-големия повърхностен излишък на йонни ПАВ на повърхността вода/въздух от този за системата вода/масло. Експериментите и симулациите на изчисленията вече показаха, че някои повърхностно-активни главни групи са склонни да се потопят в дълбоките слоеве на междинната вода при висока повърхностно покритие. Подобно потапяне променя разпределението на потенциала на повърхността и характеристиките на EDL. Въпреки това, все още няма теоретично изследване на това явление. Тази статия представя полезен подход за моделиране на количественото определяне на потапянето на повърхностно активното вещество. Ние комбинирахме йонните модели на адсорбция на ПАВ с теорията на равновесната адсорбционна константа. Също така, ние модифицирахме няколко нейоногенни адсорбционни модели за ПАВ вещества за описване на адсорбцията на йонни ПАВ чрез отчитане на тяхното потапяне. Адсорбционните параметри се определят чрез приспособяване към експериментални адсорбционни данни и след това се използват заедно с теорията на равновесните адсорбционни константи за успешно разглеждане на докладваната разлика в повърхностния излишък на натриев додецилсулфат (SDS) при въздух и вода. Потапянето на ПАВ пряко влияе на параметъра на междомолекулното взаимодействие, което е тясно свързано с енергията на адсорбция на повърхностноактивните вещества на повърхностите. Също е намерено съвместните ефекти на тези два параметъра, който да отговаря за потапяне на ПАВ и оформяне на техните различни профили на концентрация в различните фазови граници. Установено е, че потапянето на ПАВ повишава ефективността им на повърхностна адсорбция. Също така, нашият модел успешно изяснява защо адсорбцията на SDS на повърхността вода/масло вода неочаквано намалява, тъй като хидрофобността на маслената фаза се увеличава.

Abstract (English)

The electrical-double-layer (EDL)-based adsorption models for ionic surfactants propose all surfactant heads ideally aligned in the Stern layer, creating a single surface potential which controls the distribution of counterions within the diffuse layer. Despite their successful application to many surfactant systems, these models exhibit a noticeable shortcoming when it comes to explaining the larger surface excess of ionic surfactants at air|water interface than oil|water interface. Experiments and computation simulations have already shown that some surfactant head groups tend to immerse into the deeper layers of interfacial water at high surface coverage. Such an immersion alters the surface potential distribution and characteristics of EDL. However, a theoretical study of this phenomenon is not available yet. This paper presents a useful modeling approach to quantification of the surfactant immersion. We combined the ionic surfactant adsorption models with the theory of equilibrium adsorption constant. We modified several non-ionic surfactant adsorption models for describing the ionic surfactant adsorption by accounting for their immersion. The adsorption parameters were determined by fitting to experimental adsorption data and were then used along with the theory of equilibrium adsorption constants to successfully explain the reported difference in the surface excess of sodium dodecyl sulphate (SDS) at air|water and oil|water interfaces. The surfactant immersion directly affected the intermolecular interaction parameter which was closely related with the adsorption energy of surfactants at the interfaces. The collaborative effect of these two parameters was also found to be responsible for the immersion of surfactants and shaping their different concentration profiles across various liquid|fluid interfaces. The immersion of surfactants was found to enhance their surface adsorption effectively. Also, our model successfully elucidated why SDS

adsorption at the oil|water interface unexpectedly decreases as the hydrophobicity of the oil phase increases.

10. Karakashev, S.I., **2015**, “Anomalous drainage of nano-films from concentrated NaCl solutions of tetra ethylene glycol octyl ether (C8E4)”, Chemistry: Bulgarian journal of science education, Vol. 24 (6), pp.922-929.

Резюме (на български)

Беше изследвано изтичането на плоско-паралелни пенни филми, стабилизирани с тетраетилен гликол октил етер (C8E4) във водни разтвори на NaCl. Експериментите върху изтичането на пенни филми се извършиха при три различни концентрации на NaCl - 0.02 M, 0.2 M и 2 M. Във всеки един от тези разтвори на сол варира концентрацията на ПАВ (C8E4) е в границите на 10^{-6} - 10^{-3} M. Установено е, че при 0.02 M NaCl нанопилмите изтичат в съответствие с уравнението на Рейнолдс. При 0.2 M NaCl малки отклонения от теоретичните прогнози са наблюдавани в някои случаи. При 2 M NaCl нанопилмите изтичат значително по-бавно от предсказанието на уравнението на Рейнолдс. Освен това беше установено, че общата зависимост на дебелината на нанопилма от времето става линейна вместо експоненциална при 10^{-4} M и 10^{-3} M C8E4. Последното е неочакван резултат, защото той показва промяна в самия режим на изтичане на пенния нанопилм

Abstract (English)

The drainage of planar foam nanofilms, stabilized by tetraethylene glycol octyl ether (C8E4) in aqueous solutions of NaCl was studied. The experiments on foam nanofilm drainage were performed at three different NaCl concentrations - 0.02 M, 0.2 M and 2 M. In each one of these salt solutions the variation of the surfactant (C8E4) concentration was within the range of 10^{-6} - 10^{-3} M. It was established that at 0.02 M NaCl the nanofilms drain in accord with Reynolds equation. At 0.2 M NaCl small deviations from the theoretical predictions were observed in some cases. At 2 M NaCl the nanofilms drain substantially slower than the prediction of the Reynolds equation. In addition, it was found that the overall dependence nanofilm thickness versus time became linear instead of exponential one at 10^{-4} M and 10^{-3} M C8E4. The latter is unexpected results because it shows change in the very regime of drainage of the foam nanofilm.

11. Sett, S., Karakashev, S.I., Smoukov, S.K., and Yarin, A.L., **2015**, “Ion-specific effects in foams,” Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 225, pp. 98-113.

Резюме (на български)

Представена е критична обзорна статия за йон-специфичните ефекти в пени в присъствието на добавени соли. Показана е теоретичната обосновка, разработена за експериментални данни в системи с йонни ПАВ, както и за зараждащите се подходи за моделиране на много от системите с нейонни ПАВ, като се започне с най-скорошните модели за повърхността вода/въздух. Дори в случая на йонни ПАВ системи, ние показваме методи за подобряване теоретичното разбиране и прилагането им за интерпретация на изненадващи експериментални резултати, които имаме получени по-йон-специфични ефекти. В тази работа ние докладваме неочаквано силни йон-специфични ефекти върху стабилността и скоростта на изтичане на пенни плоски

филми стабилизирани с 0.5mM натриев додецил сулфат (SDS) в зависимост от концентрацията и вида на добавените соли (MCl, M = Li, Na, K). Установихме, че противойоните могат или да стабилизират пенните филми (до критична концентрация) или ги дестабилизират над нея. Установихме, че различните против-йони дестабилизират пенните филми следвайки реда на Хофмайстер и обратно. Най-силният стабилизатор на пяната (K^+), става най-силният де-стабилизатор на пяната при и извън неговата критична концентрация, и обратно. Въпреки че критичната концентрация е различна за различните соли, се изчислява критичното ниво на адсорбция на ПАВ за да може да опрости анализа, като при всички критични концентрации на сол отговарят на една и съща адсорбция на ПАВ. Над тази критична концентрация на сол стабилността на пенните филми пада, а те самите започват да изтичат по-бързо, което говори за възможна преципитация на ПАВ причинена от сол. Алтернативно, образуване на премицеларни структури може да доведе до по-бавно уравновесяване и по-малко повърхностноактивни-молекули на повърхността, което води до нестабилност на пяна и пенни филми.

Abstract (English)

We present a critical review on ion-specific effects in foams in the presence of added salts. We show the theoretical basis developed for understanding experimental data in systems with ionic surfactants, as well as the nascent approaches to modeling the much more difficult systems with non-ionic surfactants, starting with the most recent models of the air–water interface. Even in the case of ionic surfactant systems, we show methods for improving the theoretical understanding and apply them for interpretation of surprising experimental results we have obtained on ion-specific effects in these systems. We report unexpectedly strong ion-specific effects of counterions on the stability and the rate of drainage of planar foam films from solutions of 0.5mM sodium dodecyl sulfate (SDS) as a function of concentration of a series of inorganic salts (MCl, M=Li, Na, K). We found that the counterions can either stabilize the foam films (up to a critical concentration) or destabilize them beyond it. The ordering for destabilization is in the same order as the Hofmeister series, while for stabilization it is the reverse. Therefore, the strongest foam stabilizer (K^+), becomes the strongest foam destabilizer at and beyond its critical concentration, and vice versa. Though the critical concentration is different for different salts, calculating the critical surfactant adsorption level one could simplify the analysis, with all the critical concentrations occurring at the same surfactant adsorption level. Beyond this level, the foam lifetime decreases and films suddenly start draining faster, which may indicate salt-induced surfactant precipitation. Alternatively, formation of pre-micellar structures may result in slower equilibration and fewer surfactant molecules at the surface, thus leading to unstable foams and films.

12. Karakashev, S.I., and Smoukov, S.K., **2015**, “Fast Estimation of the Equilibrium Adsorption Constants of Ionic Surfactants with Account for Ion-Specific Effects,” *Colloids and Surfaces A*, Vol. 467, pp. 143-148.

Резюме (на български)

Разбирането на факторите, които допринасят за адсорбцията на ПАВ на повърхността, без необходимост от извършване на продължителни и щателни експерименти на всяка нова система на повърхностноактивни вещества, е належаща нужда както за промишлени, така и за академични изследвания. Голяма група от най-широко използваните повърхностно активни вещества имат алифатни вериги за техните хидрофобни опашки. Въпреки това, вариациите в

дължината на опашката, естеството на хидрофилната група и естеството на противойона (за йонни ПАВ) правят точният адсорбционен капацитет трудно предвидим. Тук е представена проста процедура за бърза и точна оценка на адсорбционния капацитет на тази голяма колекция от повърхностно активни вещества чрез параметризиране на отделните приноси на техните компоненти. Ние докладва определянето на приноса на полярните глави чрез модел, където той е единственият свободен параметри в линеен подход към експериментални данни. Несигурността от експерименталните вариации е намалена чрез подреждане на резултатите към друга линейна зависимост за серия от хомоложни повърхностно активни вещества с различни дължината на опашката, където нараства приносът на опашката. Приносите от осем различни полярни глави (DMPO, DEPO, SO_4^- , OH, COOH, COO^- , NH_3^+ и $N(CH_3)_3^+$) са изброени в таблица, като са приноси от 15 противойона (за йонни ПАВ). Резултатите позволяват незабавна оценка на адсорбционната сила на почти 300 системи на ПАВ, за много от които адсорбционните константи не са известни. Сравнения на изчислените константи на случайно избрани съфактантни системи срещу техните експериментално измерени стойности дават отклонения само около $3.5 \pm 2\%$. Такова бързо изчисление на адсорбционната константа на повърхностно активното вещество, базирана само на неговата молекулярна структура, е мощен инструмент за количествено определяне и анализ на разходите и ползите от повърхностноактивни вещества за проектиране на много промишлени процеси, включително флотация на минерални частици, фракциониране на фармацевтична пена и деемулгиране в нефтената промишленост. Ние посочваме техники за разширяване на този метод и за други видове системи с ПАВ.

Abstract (English)

Understanding the factors contributing to the adsorption of surfactants to interfaces, without the need to carry out lengthy and meticulous experiments on every new surfactant system, is a pressing need in both industrial and academic research. A large group of the most widely used surfactants have aliphatic chains for their hydrophobic tails. Yet the variations in the length of the tail, the nature of the hydrophilic group, and the nature of the counterion (for ionic surfactants) make the exact adsorption capacity hard to predict. We present here a simple procedure for the fast and accurate estimation of the adsorption capacity of this large collection of surfactants by parameterizing the separate contributions of their components. We report the determination of the contribution from the polar heads by a model where it is the only free parameter and linear fits to experimental data. Uncertainty from experimental variations is decreased by fitting the results to another linear dependence for a series of homologous surfactants with different tail lengths where the incremental contribution of the tail is well established. The contributions from eight different polar heads (DMPO, DEPO, SO_4^- , OH, COOH, COO^- , NH_3^+ , and $N(CH_3)_3^+$) are tabulated, as are contributions from 15 counter-ions (for ionic surfactants). The results allow immediate estimation of the adsorption strength of nearly 300 surfactant systems, for many of which the adsorption constants are not known. Comparisons of the calculated constants of randomly selected surfactant systems against their experimentally measured values yielded deviations of only about $3.5 \pm 2\%$. Such quick calculation of a surfactant's adsorption constant based only on its molecular structure is a powerful tool for quantitative screening and cost-benefit analysis of surfactants for designing many industrial processes, including flotation of mineral particles, pharmaceutical foam fractionation, and de-emulsification in the oil industry. We point out techniques for expanding this method to other types of surfactant systems as well.

13. Alexandrova, L., Karakashev, S.I, Grigorov, L., Phan, Chi M., and Smoukov, S.K., **2015**, "Wetting Properties of Phospholipid Dispersion on Hydrophobic SiO₂-glass plate", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 220, pp. 1-7.

Резюме (на български)

В тази работа ние изследваме омокрящите свойства на много малки капчици от солени водни суспензии на еднослойни липозоми на DMPC (димиристоилфосфатидилхолин), разположен върху SiO₂ - стъклени повърхности с различни нива на хидрофобност. Така ние правим оценка чрез две различни измервания на хидрофобността на твърдите повърхности – контактни ъгли на отстъпване и дебелината на омокрящи филми между въздушно мехурче и повърхност с различни нива на хидрофобност. Така ние установихме добра корелация между двата метода. Също така разкриваме подробностите относно механизма на омомряне на различни повърхности чрез DMPC липозомна суспензия. Хидрофилните повърхности с контактни ъгли на водата в диапазона от 0 ° до 35 ° са лесно хидрофобизирани от липозомите и само показват съответните ъгли на контакт в обхвата 27 ° - 43 °. За същия диапазон на повърхностни хидрофобности, имаше ясно намаляване на дебелината на омокрящите филми, достигайки минимум в диапазона 35 ° - 40 °. При по-високи нива на хидрофобност, както чиста вода, така и липозомната суспензия показват подобни контактни ъгли, а дебелината на омокрящи филми между мехурчето и тези повърхности нараства паралелно. Нашият анализ показва, че единствената сила, способна да стабилизира филми при тези експериментални условия е стерично отблъскване. Последното предполага, че нано-мехурчета, адсорбирани върху хидрофобни части на повърхността, и покрити с DMPC слой, може да бъде причина за 40 - 70 нанометра дебелината на наблюдаваните омокрящи филми.

Abstract (English)

We study the wetting properties of very small droplets of salty aqueous suspensions of unilamellar liposomes of DMPC (dimyristoylphosphatidylcholine), situated on SiO₂-glass surfaces with different levels of hydrophobicity. We evaluated two different measures of hydrophobicity of solid surfaces - receding contact angles and the thickness of wetting films trapped between an air bubble and the solid surface at different levels of hydrophobicity. We established a good correlation between methods which differ significantly in measurement difficulty and experimental setup. We also reveal details of the mechanism of wetting of different surfaces by the DMPC liposome suspension. Hydrophilic surfaces with water contact angles in the range of 0° to 35° are readily hydrophobized by the liposomes and only showed corresponding contact angles in the range 27°–43°. For same range of surface hydrophobicities, there was a clear reduction of the thickness of the wetting films between the surface and a bubble, reaching a minimum in the 35°–40° range. At higher levels of hydrophobicity both pure water and the liposome suspension show similar contact angles, and the thickness of wetting films between a bubble and those surfaces increases in parallel. Our analysis showed that the only force able to stabilize the film under these experimental conditions is steric repulsion. The latter suggests that nanobubbles adsorbed on hydrophobic parts of the surface, and coated with a DMPC layer, may be the cause of the 40–70 nm thickness of wetting films we observe.

14. Karakashev, S.I. and Manev, E.D., **2015**, “Hydrodynamics of Thin Liquid Films: Retrospective and Perspectives”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.222, pp.398-412.

Резюме (на български)

Тази обзорна статия представя обобщение на експериментални и теоретични изследвания в областта на тънките течни филми и тяхната хидродинамика за последните няколко десетилетия. Тя се фокусира основно върху доказването, прилагането и по-нататъшното развитие на теорията на Стефан - Рейнолдс за изтичане на течности, базирана на натрупаните знания за

повърхностните сили, повърхностно напрежение, причинено от адсорбцията на ПАВ, и дифузия на повърхностноактивни вещества. Течните филми са от първостепенно значение за коалдно-дисерсните системи, както и различни индустриални процеси. Преходната стабилност на пяната и нейният синерезис зависи от скоростта на изтъняване на късането на филмите образувани между въздушните мехурчета. В закрепването на частиците към мехурчетата от флотационната пяна се контролира чрез изтъняване и разкъсване на междинните филми между въздушните мехурчета и минералните частици. Както експериментални, така и теоретични резултатите са свързани предимно с пенните филми между две мехурчета, но могат да бъдат общи и за емулсионни филми, образувани с друга органична течност, както и омокрящи филми между мехурчето и твърдата повърхност.

Abstract (English)

This review presents a summary of the results in the domain of microscopic liquid film hydrodynamics for several decades of experimental and theoretical research. It mainly focuses on the validation, application and further development of the Stefan–Reynolds theory on the liquid drainage, based on the accumulated knowledge of surface forces, surface tension caused by the surfactant adsorption, and diffusion of surfactants. Liquid films are of primary significance for colloidal disperse systems, and diverse industrial processes. The transient stability of the froth phase and the froth drainage is a function of the drainage and rupture of liquid films between air bubbles. In flotation, the bubble–particle attachment is controlled by the thinning and rupture of the intervening liquid film between an air bubble and a mineral particle. Both the experimental and theoretical results are mostly related to the foam liquid films between two bubbles, but can be principally generalized for emulsion films, formed in another liquid, as well as wetting films between a bubble and a solid surface.

15. Karakashev, S.I., 2014, “How to determine the adsorption energy of the surfactant's hydrophilic head? How to estimate easily the surface activity of every simple surfactant?”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vo. 432, pp. 98-104.

Резюме (на български)

Определен е начин за определяне на адсорбционната енергия на хидрофилната глава на повърхностно активното вещество върху повърхността вода/въздух. За тази цел, адсорбционната теория на Davies и най-напредналата версия на адсорбционната теория теорията на Хелфанд-Фриш-Лебовитц е приложена към изотермите на повърхностното напрежение на хомоложна серия натриев алкилсулфат ($C_nH_{2n+1}SO_4Na$, $n = 7-12$), като по този начин се получава равновесната адсорбция константа, площта на напречното сечение на молекулата на ПАВ, коефициента на взаимодействие и кохезионната константа спрямо броя на въглеродните атоми в алкилсулфатната молекула. Така, енергията на общата адсорбция на всеки отделен хомолог се изчислява в съответствие с най-новото развитие на адсорбцията теория. Така се изчислява безразмерна адсорбционната енергия на хидрофилна Егл./К_вТ. В нашият конкретен случай (SO_4^{4-}) изчислихме Егл./К_вТ = - 2.79, което показва силната склонност на SO_4^{4-} главата да бъде заобиколен от водни молекули. Процедурата за изчисляване на SO_4^{4-} главата не зависи от заряда на хидрофилната глава. По същия начин, ние изчисляваме Егл./К_вТ на още шест добре известни в литературата хидрофилни глави ($COOH$, OH , $DMPO$, $DEPO$, $N(CH_3)^{3+}$ и NH_3^{3+}), което показва, че адсорбционната енергия на СН₂- група зависи малко от вида на хидрофилния главата, но това се отразява съществено адсорбционна енергия на цялата молекула на ПАВ. И накрая,

дефинирахме и валидирахме параметъра адсорбционен капацитет на повърхностноактивни вещества с проста молекулярна структура, за лесна оценка на тяхната повърхност дейност. Установена е линейната зависимост между СМС на йонните повърхностно активни вещества и тяхната адсорбционна способност.

Abstract (English)

A definite way to determine the adsorption energy of the surfactant's hydrophilic head on the air water interface is presented. For this purpose, the Davies adsorption theory and the most advanced version of Helfand–Frish–Lebowitz adsorption theory were applied to the surface tension isotherms of homologous series of sodium alkyl sulfate ($C_nH_{2n+1}SO_4Na$, $n = 7-12$), thus deriving the equilibrium adsorption constant, the cross-sectional area of the surfactant molecule, the interaction coefficient and the cohesion constant versus the number of the carbon atoms into the alkyl sulfate molecule. Thus, the total adsorption energy of each particular homolog was calculated in line with the latest development of the adsorption theory, thus calculating the dimensionless adsorption energy of the hydrophilic head $E_{head}/k_B T$. In our particular case (SO_4^-) we calculated $E_{head}/k_B T = -2.79$, which indicates the strong propensity of the SO_4^- to be surrounded by water molecules. The procedure for calculation SO_4^- does not depend on the charge of the hydrophilic head. Similarly, we calculated $E_{head}/k_B T$ of another six well known in the literature hydrophilic heads ($COOH$, OH , $DMPO$, $DEPO$, $N(CH_3)_3^+$, and NH_3^+), indicating that the adsorption energy of the CH_2 group depends slightly on the type of the hydrophilic head, but it affects substantially the adsorption energy of the whole surfactant molecule. Finally, we defined and validated a parameter called adsorption capacity of surfactants with simple molecular structure, for easy estimation of their surface activity. Linear dependence between the CMC of ionic surfactants and their adsorption capacity was established.

16. Karakashev, S.I., Stöckelhuber, K.W., Tsekov, R., Phan, C., Heinrich, G., **2014**, “Tribology of Thin Wetting Films between Bubble and Moving Solid Surface,” *Advances in Colloid and Interface Science*,” Vol. 210, pp.39-46.

Резюме (на български)

Тази работа е един успешен пример за свързването на теория и експеримент при изследване на трибологията на триене между мехурче и твърда повърхност. Такова изследване се съобщава за пръв път в литературата. Теорията за омокрящи филми между мехурче и движеща се твърда повърхност борави с диференциално уравнение на нелинейна еволюция отчитащо триене и приплъзване с твърдата повърхност. Профилът на дебелината на стационарни 3Д филми, който е решение на диференциално уравнение, за всяка определена скорост на движение на твърдата повърхност е получена чрез специална процедура и уникална интерферометрична експериментална настройка. Това ни позволи да определим 3Д картата на налягането на повдигане в рамките на омокрящите филми, силата на триене на единица площ и коефициента на триене при различни скорости на движение на твърдата повърхност. По този начин, ние наблюдавахме интересни трибологични подробности за триенето на мехурчетата върху твърда повърхност, като например тоша че:

1. Съществува режим на смесено триене между сухо и смазано триене в диапазона от 6 - 170 $\mu m/s$, след който триенето между мехурчето и твърдото вещество се смазва напълно и преминава през максимума;
2. Коефициентът на триене има високи стойности при много малки скорости на движение на твърдата и намалява съществено с увеличаване на скоростта на движение на твърдата повърхност

до достигане на малки стойности, които се променят чувствително с по-нататъшното увеличаване на скоростта на твърдата подложка.

Въпреки многобройните изследвания на движението на мехурче в непосредствена близост до твърда стена в литературата, изглежда, че настоящото изследване е стъпка напред в тази област, доколкото успяхме да извлечем триизмерни карти на мехурчето близо до твърдата повърхност, което прави изследването по-задълбочено.

Abstract (English)

This work shows a successful example of coupling of theory and experiment to study the tribology of bubble rubbing on solid surface. Such kind of investigation is reported for the first time in the literature. A theory about wetting film intercalated between bubble and moving solid surface was developed, thus deriving the non-linear evolution differential equation which accounted for the friction slip coefficient at the solid surface. The stationary 3D film thickness profile, which appears to be a solution of the differential equation, for each particular speed of motion of the solid surface was derived by means of special procedure and unique interferometric experimental setup. This allowed us to determine the 3D map of the lift pressure within the wetting film, the friction force per unit area and the friction coefficient of rubbing at different speeds of motion of the solid surface. Thus, we observed interesting tribological details about the rubbing of the bubble on the solid surface like for example:

1. A regime of mixed friction between dry and lubricated friction exists in the range of 6–170 $\mu\text{m/s}$, beyond which the rubbing between the bubble and solid becomes completely lubricated and passes through the maximum;
2. The friction coefficient of rubbing has high values at very small speeds of solid's motion and reduces substantially with the increase of the speed of the solid motion until reaching small values, which change insignificantly with the further increase of the speed of the solid.

Despite the numerous studies on the motion of bubble/droplet in close proximity to solid wall in the literature, the present investigation appears to be a step ahead in this area as far as we were able to derive 3D maps of the bubble close to the solid surface, which makes the investigation more profound.

17. Bournival, G., Ata, S., Karakashev, S.I., and Jameson, G., **2014**, “An Investigation of Bubble Coalescence and Post-Rupture Oscillation in Non-Ionic Surfactant Solutions using High-Speed Cinematography,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 414, pp. 50-58.

Резюме (на български)

Повечето процеси, включващи барботиране в течност, изискват малки мехурчета, за да се постигне максимален трансфер на маса/енергия. Общият метод за предотвратяване на коалесценция на мехурчета е чрез добавяне на повърхностноактивни вещества. За да се вникне в процеса на коалесценция, капилярните мехурчета се наблюдават при използване на високоскоростна кинематография. Експериментите бяха проведени в разтвори на 1-пентанол, 4-метил-2-пентанол, три (пропилен гликол) метил етер, и поли (пропилен гликол), за които се извлича информация като време на коалесценция и деформацията на полученото мехурче при коалесценция. В това изследване е показано, че времето на коалесценция нараства с концентрацията на повърхностно активното вещество до появата на плато. Увеличението време на коалесценция с концентрация на ПАВ не може да се дължи само на повърхностната еластичност. Осцилирането на полученото мехурче се характеризира с поглъщане на трептенията. Резултатите предполагат, че е необходима минимална еластичност, за да се

постигне увеличено затихване и значителна дифузия има вредно въздействие върху динамичната реакция на мехурчети, като по този начин намалява демпфирането.

Abstract (English)

Most processes involving bubbling in a liquid require small bubbles to maximise mass/energy transfer. A common method to prevent bubbles from coalescing is by the addition of surfactants. In order to get an insight into the coalescence process, capillary bubbles were observed using a high speed cinematography. Experiments were performed in solutions of 1-pentanol, 4-methyl-2-pentanol, tri(propylene glycol) methyl ether, and poly(propylene glycol) for which information such as the coalescence time and the deformation of the resultant bubble upon coalescence was extracted. It is shown in this study that the coalescence time increases with surfactant concentration until the appearance of a plateau. The increase in coalescence time with surfactant concentration could not be attributed only to surface elasticity. The oscillation of the resultant bubble was characterised by the damping of the oscillation. The results suggested that a minimum elasticity is required to achieve an increased damping and considerable diffusion has a detrimental effect on the dynamic response of the bubble, thereby reducing the damping.

18. Gutsov, S., Danchova N., Karakashev, S.I., Khristov, M., Ivanova, J., and Ulbikas, J., **2014**, "Preparation and Thermal Properties of chemically Prepared Nanoporous Silica Aerogels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 70, pp. 511-516.

Резюме (на български)

Тази работа се фокусира върху подготовката на зависимостта условия - структура - физични свойства на хидрофобни силициеви аерогели, всички подготвени под критични условия на сушене (70°C и 0.4 атм.), като по този начин се насочва към потенциално приложение като изолация на корпуса в термопомпи. Така приготвените, нанопорести хидрофобни гранули от силикагел бяха изследвани чрез стандартен електронен микроскоп и атомносилова микроскопия, ИЧ спектроскопия, UV/Vis спектроскопия, диференциална сканираща калориметрия и термична проводимост измервания. Физическите свойства на аерогелите са сравнени с търговски аерогелни гранули. Приложен е метод за измерване на контактния ъгъл на микрокапчици на гранули от силициев диоксид за определяне на ниво на хидрофобност.

Abstract (English)

This work focuses on the dependence preparation conditions—structure—physical properties of hydrophobic silica aerogels, all of them prepared under subcritical drying conditions (70 °C and 0.4 atm.), thus aiming at potential application as case insulation filling in heat pumps. The so prepared, millimeter scaled nanoporous hydrophobic silica aerogel granules were analyzed with standard electron microscope and atomic force microscopy, IR spectroscopy, UV/Vis spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermal conductivity measurements. The physical properties of the aerogels were compared with commercial aerogel granules. A method for contact angle measurement of micro-droplets situated on the silica granules was proposed to quantify the level of their hydrophobicity.

19. Karakashev, S.I., Stöckelhuber, K.W. Tsekov, R., Heinrich, G., **2013**, "Bubble Rubbing on Solid Surface: Experimental Study", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.412, pp.89-94.

Резюме (на български)

Това е първото интерферометрично изследване в литературата относно омокрящия филм, уловен между мехурчето и движеща се твърда подложка. Уникалната експериментална установка е специално проектирана за следене на дебелината профили на омокрящ филм, вмъкнати между мехурчето и движещата се твърда повърхност. Поради тази причина, специално разработена процедура за това изследване е приложена за определяне на 3Д дебелината на филма. Това ни позволи да определим триизмерни профили на отделящите се, подедни налягания, както и тензора на вискозното напрежение като функция на скоростта на твърдата повърхност. Така може да се види силна линейна зависимост между средната дебелина на филма и скоростта на движение на твърдата повърхност съществува до известна критична скоростта на движение, отвъд която зависимостта става по-слаба, но запазва линейната си тенденция. Подобна е склонността към средното налягане на повдигане. Нещо повече, може да се види как нееднородността на повърхностите на филма се променят при увеличаване на скоростта на движение на твърдата повърхност. Предложената техника разкрива нови възможности за изследване на мехурчета и твърди повърхности на по-дълбоко ниво, когато са в относително движение един към друг. По този начин може да се проведат подробни трибологични изследвания за движението на мехурчетата в непосредствена близост до твърди повърхности.

Abstract (English)

This is the first interferometric study in the literature on wetting film entrapped between bubble and moving solid substrate. Unique experimental setup was specially designed for monitoring the thickness profiles of wetting film, intercalated between the bubble and moving solid surface. For this reason, special procedure developed for this study was applied for determination of 3D film thickness profiles. This allowed us to determine 3D profiles of the disjoining, the lift pressures as well as the viscous stress tensor as a function of the velocity of the solid surface. Thus, one can see that a strong linear dependence between the average film thickness and the speed of motion of the solid surface exists until a certain critical speed of motion, beyond which the dependence becomes weaker but keeps its linear trend. Similar is the propensity with the average lift pressure. Moreover, one can observe how the inhomogeneity of the film surfaces changes upon increasing the speed of motion of the solid surface. The proposed technique reveals new possibilities for investigation of bubbles and solid surfaces on deeper level when they are in relative motion towards each other. Thus, one can conduct detailed tribological studies on bubbles moving in close proximity to solid surfaces.

20. Tsekov, R., Borissov, D., and Karakashev, S.I., **2013**, “Wetting dynamics on lyophilic solid surfaces patterned by lyophobic islands”, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 423, pp.77-80.

Резюме (на български)

Разработена е теория за омокряне на структурирани твърди повърхности въз основа на периодичния потенциал на делта-гребена. Той притежава два съответстващи параметъра: ефективното напрежение на линията и коефициентът на триене на трифазната контактна линия на повърхността. Теорията е валидирана върху динамиката на разпръскване на течни цинкови капчици върху морфологично моделирана цинкофилна желязна повърхност с помощта на квадратни модели на цинкофобен алуминиев оксид. Установено е, че ефективното напрежение на линията е отрицателно и има съществен принос за динамиката на разпространението. Така, теоретичният анализ показва, че наличието на лиофобни структури, разположени върху лиофилна повърхност, прави последното напълно омокрящо се, т.е. ъгълът на контакта на такава повърхност съществува, като капката се разпространява изцяло под формата на тънък течен слой върху повърхността с шарки.

Abstract (English)

A theory for wetting of structured solid surfaces is developed, based on the delta-comb periodic potential. It possesses two matching parameters: the effective line tension and the friction coefficient on the three-phase contact line at the surface. The theory is validated on the dynamics of spreading of liquid zinc droplets on morphologically patterned zinkophilic iron surface by means of square patterns of zinkophobic aluminum oxide. It is found out that the effective line tension is negative and has essential contribution to the dynamics of spreading. Thus, the theoretical analysis shows that the presence of lyophobic patterns situated on lyophilic surface makes the latter completely wettable, i.e. no equilibrium contact angle on such surface exists making the droplet spread completely in form of thin liquid layer on the patterned surface.

21. Karakashev, S.I., Georgiev, P., and Balashev, K., 2013, "On the Growth of Pneumatic Foams", The European Physical Journal E, Vol. 36 (13), pp.1-6.

Резюме (на български)

Тази работа докладва поведението на устойчиви и преходни пневматични пени, произведени при голям диапазон от стойности на скорости на подаване на газ (или повърхностни скорости) и повърхностни напрежения. Експериментални данни от литературата и получени в хода на това проучване бяха обработени и анализирани. Най-упорити пени са стабилизирани чрез Polyoxiethylene-2 сулфат (SDP2S) в присъствието на 0.024 M NaCl и 0.003 M AlCl₃ (CMC = 1 . 83 x 10⁻² M) в концентрация от 3 . 33 x 10⁻³ M до 3 8x10⁻³ M (0. 18 CMC - 2 . 08 CMC), съответстващи на стойностите на динамичното повърхностно напрежение в диапазона от 42.7 mN/m до 37.5 mN/m. Обхватът на скоростите на подаване на газ е от 20.5 ml / min до 482.8 ml / min. Установено е, че скоростта на генериране на пяна съвпада с скоростта на подаване на газ до определена критична стойност на последната, след която скоростта на нарастване на пяната надвишава скоростта на подаване на газ. Нивото на това превишаване зависи от динамичното повърхностно напрежение. Колкото по-ниска е стойността на динамичното повърхностно напрежение, толкова по-голямо е това ниво. Това правило е установено, че е валидно до определена горна граница на скоростта на доставка на газ, при което зависимостта от динамичното повърхностно напрежение престава да съществува. Втората група експерименти се провежда на преходни пени. Последните са стабилизирани от три члена на хомоложните серии повърхностно активни вещества : натриев октилсулфат (SOS), натриев децилсулфат (SDeS) и натриев додецилсулфат (SDS) в концентрационния диапазон от 0 . 01 CMC - 0 . 1 CMC съответстващ на 72,75 mN / m до 68,18 mN / m. Водните разтвори на трите хомолози на повърхностноактивното вещество имат идентични стойности на статично повърхностно напрежение при същото съотношение C/CMC . „Единица за разпенване“ на Бикерман беше измерена за всеки конкретен случай. Показано е, че при еднакви равновесни повърхостни напрежения при удължаването на въглеродородната верига на повърхностно активното вещество се увеличават както пенливостта, така и скоростта на разпадане на пяната . Посочено е също така, че пенливостта нараства линейно при повишаване на скоростта на подаване на газ до определена критична стойност, над която значително се увеличава се наблюдава. Накрая се стигна до заключението, че както упоритите, така и преходните пени имат напълно различно поведение. Поради тази причина те трябва да бъдат моделирани поотделно, но все още са необходими повече експериментални данни .

Abstract (English)

This work reports on the behaviour of tenacious and transient pneumatic foams produced at large range of values of gas delivery rates (or superficial velocities) and surface tensions. Experimental data from the literature and produced in the course of this study were processed and analyzed. The tenacious foams were stabilized via Polyoxiethylene-2 sulfate (SDP₂S) in presence of 0.024 M NaCl and 0.003 M AlCl₃ (CMC = 1.83×10^{-2} M) in the concentration range of 3.33×10^{-3} M to 3.8×10^{-2} M (0.18 CMC – 2.08 CMC) corresponding to values of the dynamic surface tension in the range of 42.7mN/m to 37.5mN/m. The range of gas delivery rates was from 20.5ml/min to 482.8ml/min. It was found out that the rate of foam generation coincides with the gas delivery rate until a certain critical value of the latter, beyond which the rate of foam growth exceeds the rate of gas delivery. The level of this exceeding depends on the dynamic surface tension. The lower the value of the dynamic surface tension the larger the level of this exceeding. This rule was found valid until a certain upper limit of the gas delivery rate, at which the dependence on the dynamic surface tension ceases to exist. The second set of experiments was conducted on transient foams. The latter were stabilized by three members of homologue surfactants series: sodium octylsulfate (SOS), sodium decylsulfate (SDeS), and sodium dodecylsulfate (SDS) in the concentration range of 0.01CMC – 0.1CMC corresponding to 72.75mN/m to 68.18mN/m. The aqueous solutions of the three surfactant homologues had identical values of static surface tension at the same ratio C/CMC. Bikerman's "unit of foaminess" was measured for each particular case. It was shown that at identical equilibrium surface tensions both the foaminess and the rate of foam decay increase upon lengthening of the surfactant's hydrocarbon chain. It was indicated as well that the foaminess increases linearly upon raising the gas delivery rate until a certain critical value, above which substantial increase is observed. It was finally concluded that both the tenacious and the transient foams have completely different behaviour. For this reason they should be modeled separately but more experimental data are still needed.