

17. Резюмета на рецензираните публикации на български и английски език

на гл.ас. д-р Иван Игорев Лесов,

кандидат за заемане на академична длъжност "Доцент",
професионално направление 4.2. Химически науки /Физикохимия - Разделителни
процеси с дисперсни системи/,
обявен в ДВ, бр. 99 от 22 ноември 2024 г.

В настоящият документ са представени резюмета на публикациите, участващи в конкурса. Публикациите са представени в обратен хронологичен ред, редуващи се на английски и български език, като запазват номерацията от списък 10б:

1. **I. Lesov**, S. Tcholakova, Emulsification in nearly Newtonian and non-Newtonian media of wormlike micelles, *Colloids Surf. A* 2025, 705, 135603.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
8. **I. Lesov**, S. Tcholakova, M. Kovadjieva, T. Saison, M. Lamblet, N. Denkov, Role of Pickering stabilization and bulk gelation for the 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
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.

‡ **Първия и втория автор имат равен принос.**

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.
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.
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.

PUBLICATION [1]:

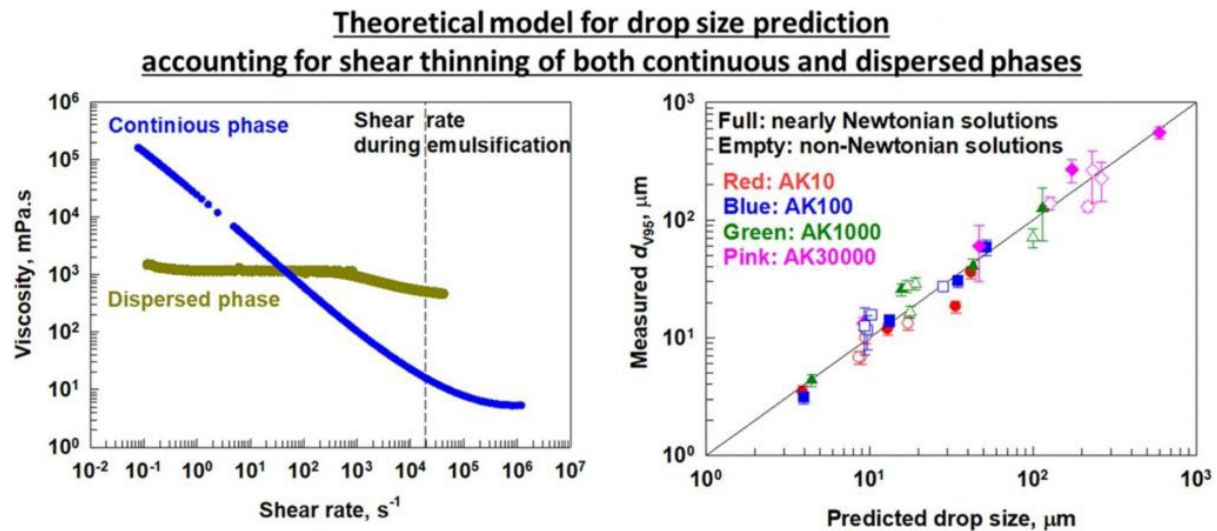
Emulsification in nearly Newtonian and non-Newtonian media of wormlike micelles

I. Lesov, S. Tcholakova

Colloids Surf. A 2025, 705, 135603, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.135603

ABSTRACT:

Emulsification experiments with four silicone oils, having viscosities ranging from 0.01 to 30 Pa.s, were conducted in two types of media: nearly Newtonian polyvinyl alcohol (PVA) solutions and non-Newtonian mixtures induced by worm-like micelles in solutions of sodium laureth sulfate and cocoamidopropyl betaine (BS) with NaCl. The increased viscosity of BS solutions upon the addition of NaCl did not significantly affect the drop size in the formed emulsions. In contrast, the increased viscosity of solutions with higher PVA concentrations significantly reduced the drop sizes for all silicone oils. A theoretical expression predicting the maximum drop size in both types of media (nearly Newtonian and non-Newtonian) was derived and validated against experimental data. The expression accounts for shear-thinning behavior in both the aqueous and oil phases. Interfacial stress dominates the breakage of less viscous oils, while viscous stress inside the breaking drop plays a leading role for more viscous oils. The formation of emulsions with similar sizes in non-Newtonian solutions of BS with different NaCl concentrations was explained by their strongly shear-thinning behavior, which leads to nearly similar viscosity at high shear rates, despite their zero-shear viscosities differing by more than two orders of magnitude.



ПУБЛИКАЦИЯ [1]:

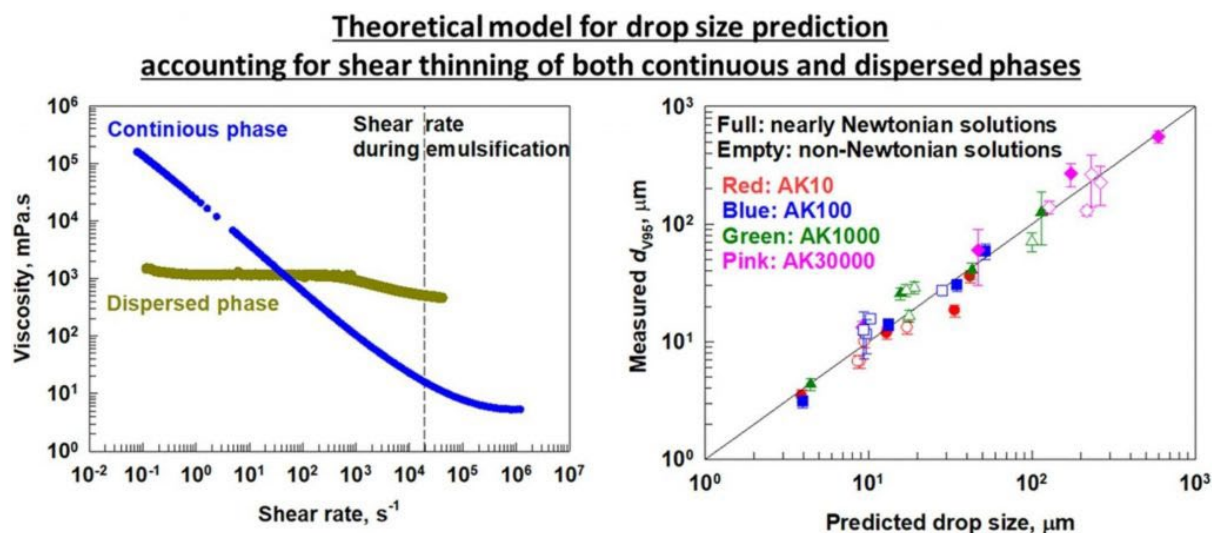
Емулгиране в разтвори на (почти) нютонови и ненютонови флуиди

И. Лесов, С. Чолакова

Colloids Surf. A 2025, 705, 135603, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.135603

РЕЗЮМЕ:

Проведохме експерименти за емулгиране на четири силиконови масла с вискозитети от 0.01 до 30 Pa.s в два типа среди: разтвори на поливинил алкохол (PVA) с поведение близко до нютоново; и ненютонови разтвори на нишковидни мицели, получени от смеси (BS) на натриев лаурет сулфат и кокоамидопропил бетаин с NaCl. Повишеният вискозитет на разтворите на BS при добавяне на NaCl не оказва съществено влияние върху размера на капките в образуваните емулсии. За разлика от тях, увеличеният вискозитет на разтворите с по-висока концентрация на PVA значително намали размерите на капките за всички силиконови масла. Изведохме теоретичен израз, предсказващ максималния размер на капките в двата типа среди (почти нютонови и ненютонови), като проверихме неговата валидност спрямо експерименталните данни. Теоретичният израз отчита намалението на вискозитета при деформация при срязване (shear-thinning) както на водната, така и на маслената фаза. Междофазовото напрежение доминира при разкъсването на по-малко вискозни масла, докато вискозното напрежение вътре в разкъсващата се капка играе водеща роля при по-вискозни масла. Образуването на емулсии със сходни размери на капките в ненютоновите разтвори на BS беше обяснено със силното намаление на вискозитета при нарастване на скоростта на деформация. Намалението водеше до почти еднакъв вискозитет при високи скорости на срязване, за разлика от вискозитетите на разтворите при нулева деформация, която показваше повече от два порядъка разлика.



PUBLICATION [2]:

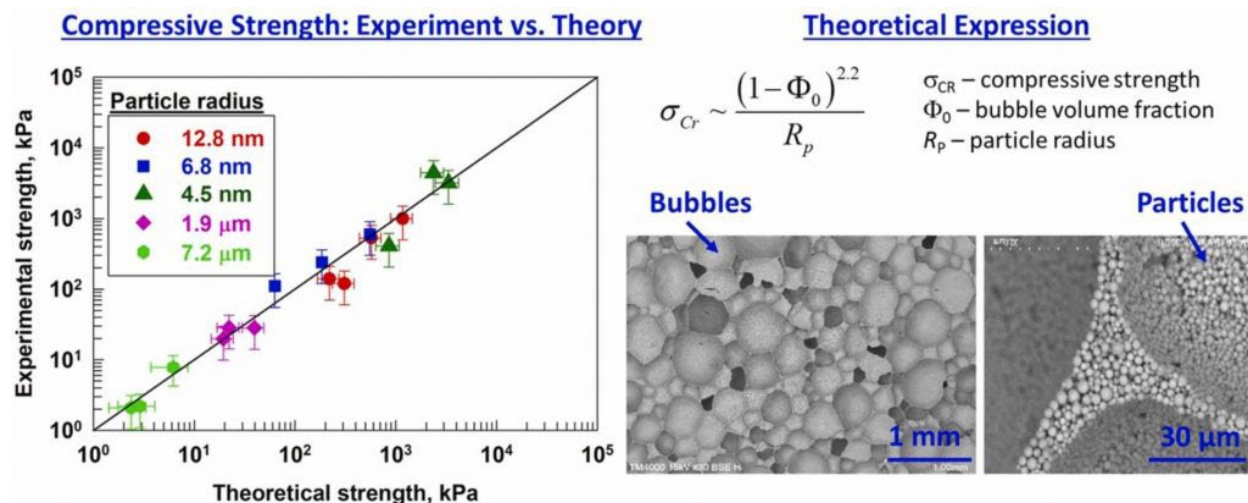
Role of particle size on the cohesive strength of non-sintered (green) ceramics

M. Hristova, I. Lesov, L. Mihaylov, N. Denkov, S. Tcholakova

Colloids Surf. A 2023, 658, 130653, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130653

ABSTRACT:

Preparation of particle-loaded foams, followed by drying, sintering and/or cross-linking are widely explored routes for developing lightweight ceramics with high mechanical strength. The non-sintered dry ceramic foams are less studied due to their intricate production and the assumed poor mechanical strength of the obtained “green” materials. Here we produce lightweight ceramics from foamed particle suspensions containing spherical silica particles with radii varied between 4.5 nm and 7 μm . The wet foams are prepared in the presence of cationic surfactant and were dried at ambient conditions to obtain porous materials with mass densities between 100 and 700 kg/m^3 . The materials containing smaller particles exhibited much higher strength (by up to 2000 times), approaching that of the sintered materials. A new theoretical expression for predicting the mechanical strength of such materials is derived and is used to explain the measured strengths of the produced materials through the van der Waals attraction between the particles in the final dry materials.



ПУБЛИКАЦИЯ [2]:

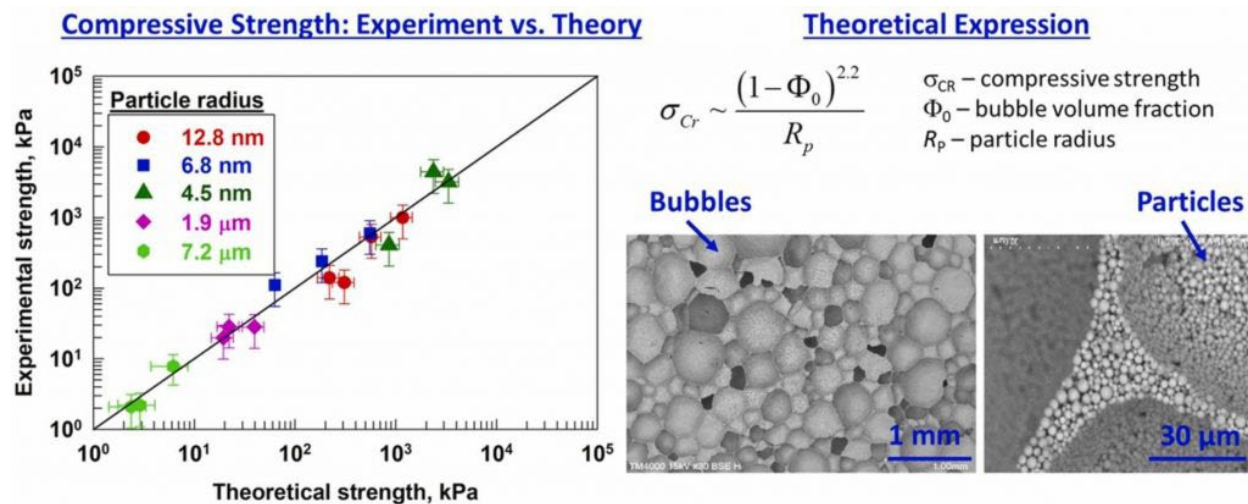
Роля на размера на частиците върху кохезионната сила на не-синтеровани (зелени) керамични материали

М. Христова, И. Лесов, Л. Михайлов, Н. Денков, С. Чолакова

Colloids Surf. A 2023, 658, 130653, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130653

РЕЗЮМЕ:

Направата на пени от колоидни частици, последвана от сушене, синтероване и/или омрежване на частиците, представлява широко изследван подход за разработване на леки керамични материали с висока механична якост. Изсушените и не-синтеровани керамични пени са по-слабо изследвани поради сложния им производствен процес и предполагаемата ниска механична якост на получените „зелени“ материали. Тук ние разработваме леки керамични материали от разпенени суспензии, съдържащи сферични частици от силициев диоксид с радиус, вариращ между 4.5 nm и 7 μm . Първоначалните мокри пени се подготвят в присъствието на катионно повърхностно-активно вещество и се изсушават при стабилни условия за получаване на крайните порьозни материали с плътност между 100 и 700 kg/m³. Материалите, съдържащи по-малки частици, показват значително по-висока якост (до 2000 пъти), приближаваща се до тази на синтеровани материали. Изведено е ново теоретично уравнение за предсказване на механичната якост на тези материали, което се използва за обяснение на измерената якост на базата на ван дер Ваалсовото привличане между частиците в крайните сухи материали.



PUBLICATION [3]:

Flow reactor for preparation of lipid nanoparticles via temperature variations

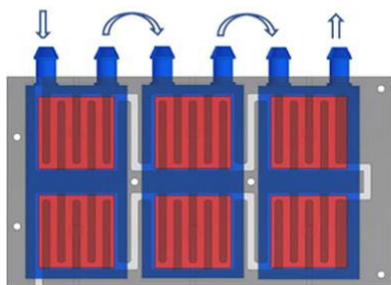
I. Lesov, D. Glushkova, D. Cholakova, M. T. Georgiev, S. Tcholakova, S. K. Smoukov, N. Denkov

J. Ind. Eng. Chem. 2022, 112, 37 – 45, doi: 10.1016/j.jiec.2022.03.043

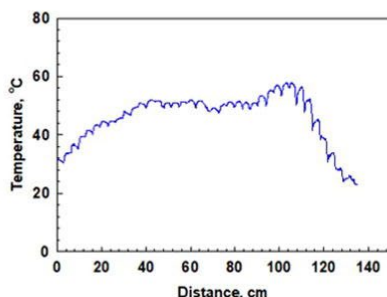
ABSTRACT:

Lipid nanoemulsions and nanosuspensions are used as flavor carriers and bubble stabilizers in soft drinks and foods, as well as delivery vehicles for lipophilic drugs in pharmaceuticals. Common techniques for their formation are the high-pressure and ultrasonic homogenizers. These techniques dissipate most of the input energy, which results in excessive heating and generation of free radicals that might modify sensitive ingredients. Low energy methods are also used in some applications, but they have specific limitations restricting their universal use. In the current study, we propose an alternative approach – a flow reactor with a variable temperature, which utilizes the lipids' polymorphic transitions to induce spontaneous fragmentation of the lipid microparticles into nanoparticles. The reactor allows us to obtain emulsions or suspensions with particle diameters tunable between 20 and 800 nm when appropriate surfactants, temperature profiles, and flow rates are applied. The fragmentation is comparable to that in a high-pressure homogenizer at ca. 500 bars or higher, without creating emulsion overheating or cavitation typical for the conventional methods. The flow reactor can be scaled up to industrial applications using simple scaling rules.

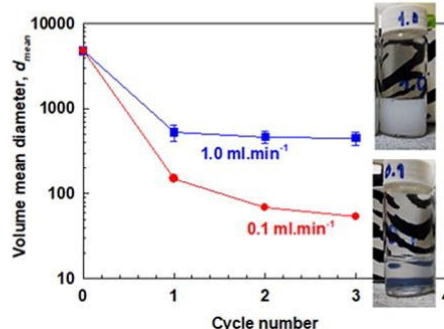
Reactor top view



Temperature profile



Particle size



ПУБЛИКАЦИЯ [3]:

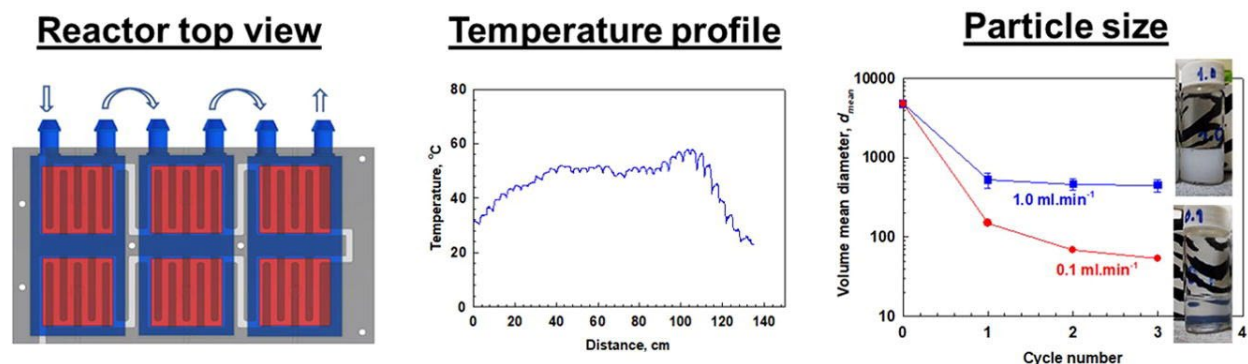
Проточен реактор за получаването на липидни наночастици чрез температурни вариации

И. Лесов, Д. Глушкова, Д. Чолакова, М.Т. Георгиев, С. Чолакова, С. Смуков, Н. Денков

J. Ind. Eng. Chem. 2022, 112, 37 – 45, doi: 10.1016/j.jiec.2022.03.043

РЕЗЮМЕ:

Липидните наноемулсии и наносуспензии се използват като носители на аромати и Пикерингови стабилизатори на мехурчета в безалкохолни напитки и храни, както и като системи за доставка на липофилни лекарства във фармацевтични приложения. Често използвани техники за тяхното получаване са хомогенизацията под високо налягане или чрез ултразвук. Тези техники дисипират по-голямата част от вложената енергия, което води до прекомерно нагряване и генериране на свободни радикали, които могат да променят почувствителните съставки. В някои приложения се използват нискоенергийни методи, но те имат специфични ограничения, които възпрепятстват универсалната им употреба. В настоящото изследване предлагаме алтернативен нискоенергиен подход – проточен реактор с променлива температура, който използва полиморфните преходи на липидите за индуциране на спонтанна фрагментация на липидните микрочастици до наночастици. Реакторът ни позволява да получаваме емулсии или суспензии с диаметър на частиците, който може да се контролира между 20 и 800 nm, когато се прилагат подходящи повърхностно-активни вещества, температурни профили и дебити. Фрагментацията е съпоставима с тази при хомогенизатор под високо налягане при около 500 бара или повече, без да се създава прегряване на емулсията или кавитация, типични за конвенционалните методи. Проточният реактор може да бъде мащабиран до индустриални приложения чрез прости правила за скалиране.



PUBLICATION [4]:

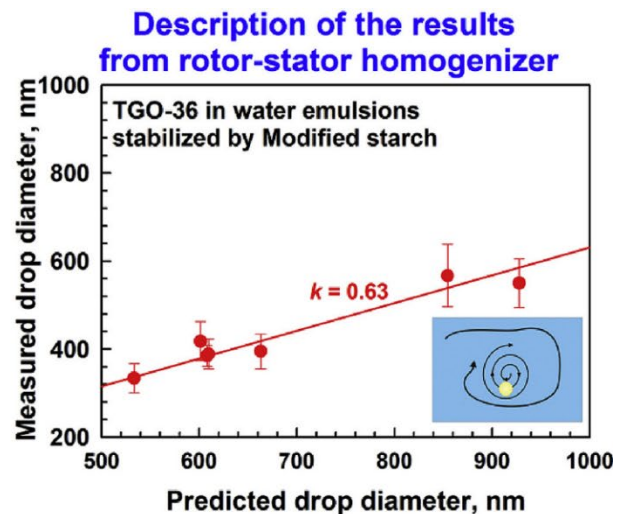
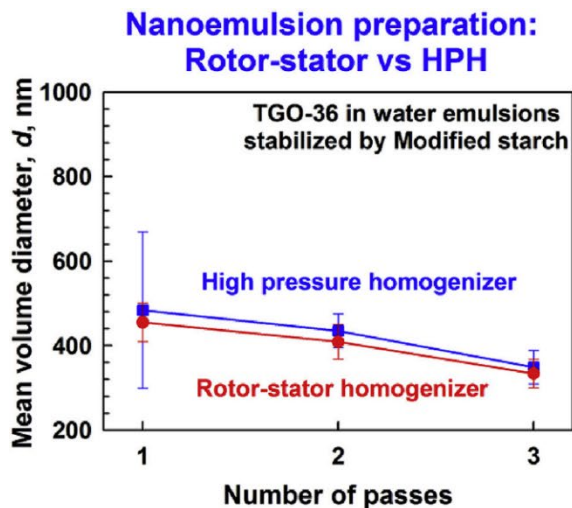
Food grade nanoemulsions preparation by rotor-stator homogenization

D. Gazolu-Rusanova, I. Lesov, S. Tcholakova, N. Denkov, B. Ahtchi

Food Hydrocolloids 2020, 102, 105579, doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.105579

ABSTRACT:

High-pressure homogenizers, typically used for producing nanoemulsions at the industrial scale, are energy and maintenance intensive, and limited to produce only dilute, low viscosity nanoemulsions. We propose an alternative approach to produce dilute to concentrated food-grade nanoemulsions with droplet size ranging between 100 and 500 nm using rotor-stator homogenization. Gum Arabic (GA) or modified starch (MS) was used as both viscosity modifier and emulsion stabilizer. GA and MS have relatively low surface activity compared to the common low-molecular-mass surfactants used typically for nanoemulsion preparation. The main differences between GA and MS are the lower viscosity of the GA solutions, compared to MS solutions, and the faster adsorption of MS, as compared to GA. The obtained results show that stable nanoemulsions are formed by rotor-stator homogenization when the rapidly adsorbing MS is used as emulsifier. Much larger drops are formed during emulsification with GA, which is due to significant drop-drop coalescence in the respective emulsions. The experimental results for the nanoemulsions prepared with MS are well-described by the theoretical expression for emulsification in turbulent viscous regime, after proper account for the effects of temperature and drop-drop interactions in the sheared emulsions.



ПУБЛИКАЦИЯ [4]

Хранителни наноемулсии получени чрез ротор-статор хомогенизация

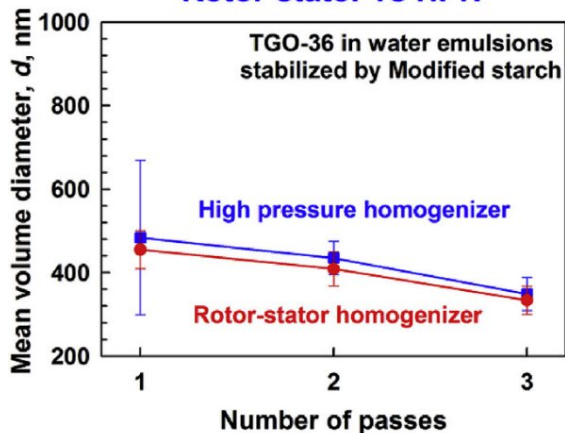
Д. Газолу-Русанова, И. Лесов, С. Чолакова, Н. Денков, Б. Ахтчи

Food Hydrocolloids 2020, 102, 105579, doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.105579

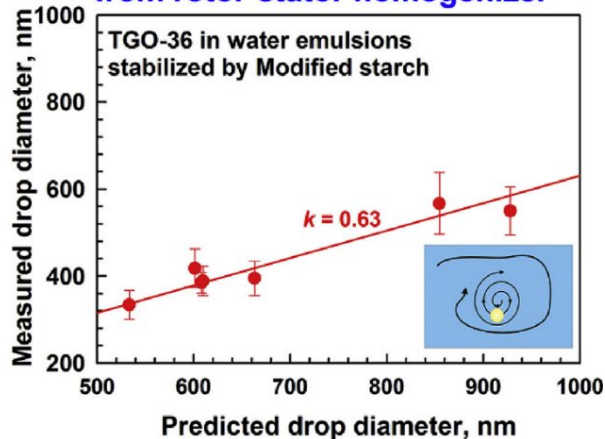
РЕЗЮМЕ:

Хомогенизаторите под високо налягане, които обикновено се използват за производство на наноемулсии в индустриален мащаб, изискват значителни енергийни ресурси и съществена поддръжка, като употребата им често се свежда само до производството на разреждени, нисковискозни наноемулсии. Тук предлагаме алтернативен подход за производство на разреждени и концентрирани хранителни наноемулсии с размер на капките в диапазона от 100 до 500 nm чрез ротор-статор хомогенизация. Използвахме гума арабика (GA) и модифицирано нишесте (MS) като реологични модификатори на вискозитета и стабилизатори на емулсията. GA и MS имат сравнително ниска повърхностна активност в сравнение с обичайно използваните нискомолекулни повърхностно-активни вещества при подготовката на наноемулсии. Основните разлики между GA и MS са следните: разтворите на GA имат по-нисък вискозитет в сравнение с тези на MS, а MS се адсорбира по-бързо на междуфазовата повърхност. Получените резултати показват, че стабилни наноемулсии се формират при ротор-статор хомогенизация, когато бързо-адсорбиращото MS се използва като емулгатор. При емулгирането с GA се наблюдават много по-големи капки, което се дължи на значителна коалесценция по време на хомогенизацията. Експерименталните резултати за наноемулсии приготвени с MS, се описват добре от теоретичните изрази за емулгиране в турбулентен вискозен режим, след като се отчетат влиянията на температурата и взаимодействията между капките по време на хомогенизация.

Nanoemulsion preparation: Rotor-stator vs HPH



Description of the results from rotor-stator homogenizer



PUBLICATION [5]:

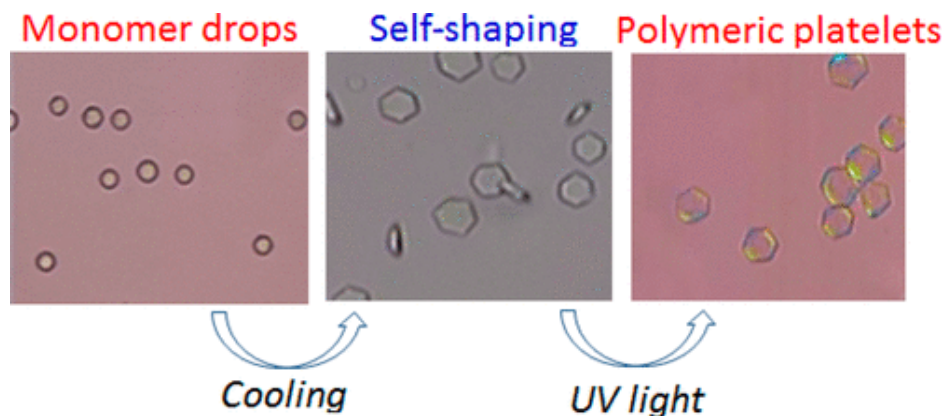
Bottom-up synthesis of polymeric micro- and nanoparticles with regular anisotropic shapes

I. Lesov, Z. Valkova, E. Vassileva, G. S. Georgiev, K. Ruseva, M. Simeonov, S. Tcholakova, N. D. Denkov, S. K. Smoukov

Macromolecules 2018, 51, 7456 – 7462, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00529

ABSTRACT:

Shape-anisotropic polymeric micro- and nanoparticles are of significant interest for the development of novel composite materials, lock-and-key assemblies, and drug carriers. Currently, syntheses require external confinement in microfluidic devices or lithographic techniques associated with significant infrastructure and low productivity, so new methods are necessary to scale-up such production efficiently. Here we report bottom-up polymerization of regular shape-anisotropic particles (polygonal platelets with different numbers of edges, with and without protruding asperities, and fibrillar particles with controllable aspect ratios), with size control over 4 orders of magnitude (~ 50 nm-1 mm). Polymerization also enables the study of much smaller shapes than could previously be studied in water suspensions, and we study the fundamental limits of the self-shaping transition process driving these transformations for monomer oil droplets of stearyl methacrylate (SMA) monomer oil. We show the method is compatible with a variety of polymerizing monomers and functional modifications of the particles (e.g., composites with magnetic nanoparticles, oil-soluble additives, etc.). We also describe postsynthetic surface modifications that lead to hierarchical superstructures. The synthesis procedure has great potential in efficient nanomanufacturing as it can achieve scalable production of the above shapes in a wide range of sizes, with minimum infrastructure and process requirements and little maintenance of the equipment.



ПУБЛИКАЦИЯ [5]

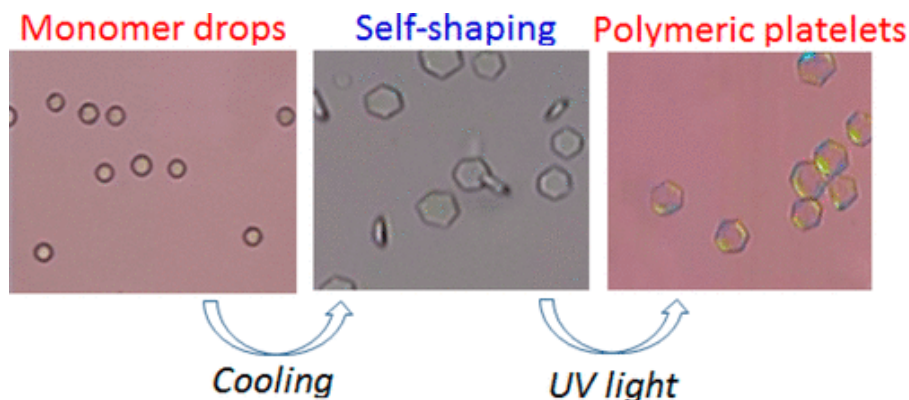
Подход за синтез на полимерни микро и наночастици с правилна анизотропна форма

*И. Лесов, Ж. Вълкова, Е. Василева, Г.С. Георгиев, К. Русева, М. Симеонов, С. Чолакова,
Н.Д. Денков, С.К. Смуков*

Macromolecules 2018, 51, 7456 – 7462, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00529

РЕЗЮМЕ:

Полимерните микро- и наночастици с анизотропна форма са важни за разработването на нови композитни материали, системи с механизъм „ключ-ключалка“ и носители на лекарства. Понастоящем, синтеза на такива частици разчита на деформация на течни капки от стените на микрофлуидни устройства или комбинация от литографски техники, които са асоциирани с изграждането на скъпа инфраструктура и ниска производителност. Затова са необходими нови методи за ефективно скалиране на такова производство. В настоящата работа докладваме метод за полимеризация на частици с регулярни анизотропни форми (полигонални призми с различен брой ръбове, с/без повърхностна грапавост, както и фибрилари частици с контролируеми съотношения на размерите), с контрол на размера в рамките на 4 порядъка (~50 nm-1 mm). Полимеризацията също така позволява изследването на много по-малки частици, отколкото беше възможно досега във водни суспензии, което позволява изследване на границите за спонтанни деформации при охлаждане на маслени мономерни капчици от стеарил метакрилат (SMA). Показваме, че методът е съвместим с различни полимеризиращи се мономер и функционални модификации на частиците (например композити с магнитни наночастици, разтворими в масло добавки и др.). Описваме и пост-синтезни повърхностни модификации, които водят до образуването на йерархични суперструктури. Процедурата по синтез има потенциал за мащабируемо производство на гореспоменатите форми в широк диапазон от размери, при минимални изисквания към инфраструктура и ниски изисквания за поддръжка на оборудването.



PUBLICATION [6]:

From Pickering foams to porous carbonate materials: Crack-free structuring in drying ceramics

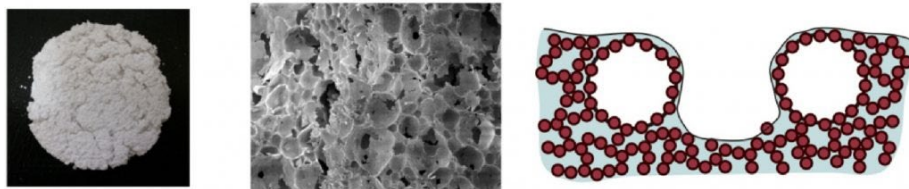
M. Hristova, I. Lesov, S. Tcholakova, V. Goletto, N. Denkov

Colloids Surf. A 2018, 552, 142 – 152, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.025

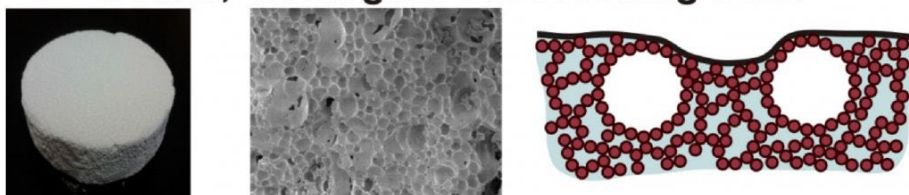
ABSTRACT:

Particle-stabilized foams have attracted considerable research interest, due to their long term stability (months to years) and the possibility to use them as precursors for production of porous materials with hierarchical porosity. In our previous study [Lesov *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 504 (2017) 48–57] we clarified the role of the rheological properties of the foamed suspensions and the type of foam film stabilization in the production of porous silica materials with low mass density and excellent insulating properties. In the current study we extend our approach to prepare lightweight carbonate ceramics with controlled density, shrinkage and good mechanical properties. To prepare the wet foam precursors, we tested a series of eight anionic surfactants which were previously reported to provide sufficient hydrophobization of CaCO_3 particles and long-term stability of the liquid foams. From those surfactants, the medium-chain fatty acids led to crack-free porous materials with superior mechanical strength, compared to the conventional surfactants. We study the reasons for the formation of cracks in drying Pickering foams and, on this basis, propose optimal conditions for obtaining dry porous carbonate materials with required porosity. Mechanistic explanations are proposed for the main observed effects.

SLES, crack formation



C10Ac, homogeneous receding front



ПУБЛИКАЦИЯ [6]:

От Пикерингови пени до порьозни карбонатни материали: Структуриране без дефекти в сушащи се керамични материали

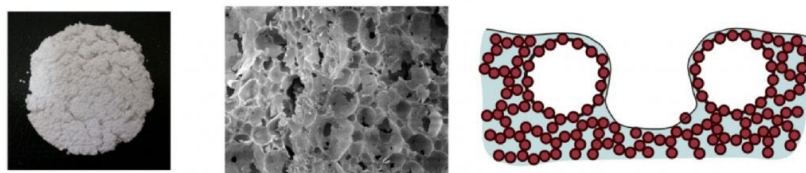
М. Христова, И. Лесов, С. Чолакова, В. Голето, Н. Денков

Colloids Surf. A 2018, 552, 142 – 152, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.025

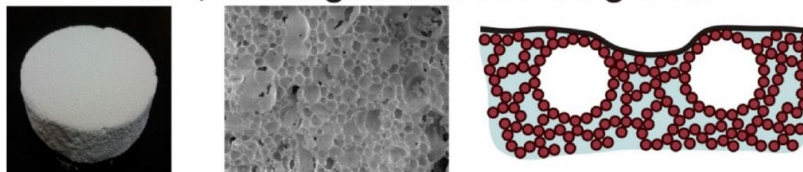
РЕЗЮМЕ:

Пените стабилизирани с частици предизвикват значителен научен интерес поради дългосрочната си стабилност (месеци, години) и възможността да бъдат използвани като прекурсори за производството на порьозни материали с йерархична структура. В предишното наше изследване [Lesov *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 504 (2017) 48–57] изяснихме ролята на реологичните свойства на суспензии, използвани за получаването на пени, и механизма на стабилизация на пенните филми (от ПАВ или частици) за производството на порьозни силикатни материали с ниска плътност и отлични изолационни свойства. В настоящото изследване разширяваме подхода си, за да подготвим леки карбонатни материали с контролируема плътност, сиване по време на сушенето и добри механични свойства. За да подготвим първоначалните пени, тествахме серия от осем анионни ПАВ, за които е съобщено в литературата, че осигуряват възможност за хидрофобизиране на CaCO_3 и дългосрочна стабилност на течните пени. Установихме, че мастни киселини със средна дължина на веригата водят до получаването на порьозни материали без дефекти и с по-здрава структура в сравнение със стандартните сулфатни и сулфонатни ПАВ. Изследването предлага обяснения за основните ефекти, които водят до получаването на дефекти в материали и предлага оптимални условия за получаване на сухи порьозни карбонатни пени с желана плътност.

SLES, crack formation



C10Ac, homogeneous receding front



PUBLICATION [7]:

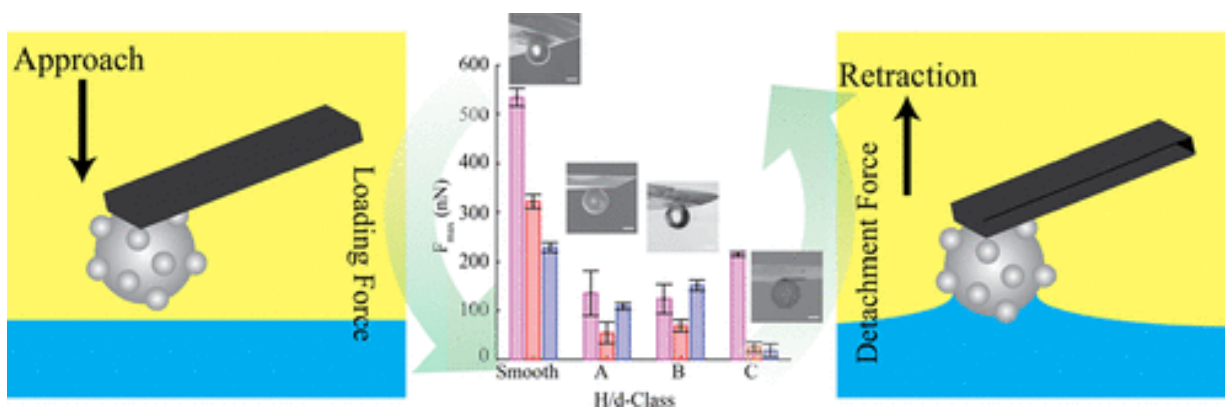
Detachment of rough colloids from liquid–liquid interfaces

M. Zanini, I. Lesov, E. Marini, C.-P. Hsu, C. Marschelke, A. Synytska, S. E. Anachkov, L. Isa

Langmuir 2018, 34, 4861 – 4873, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00327

ABSTRACT:

Particle surface roughness and chemistry play a pivotal role in the design of new particle-based materials. Although the adsorption of rough particles has been studied in the literature, desorption of such particles remains poorly understood. In this work, we specifically focus on the detachment of rough and chemically modified raspberry-like microparticles from water/oil interfaces using colloidal-probe atomic force microscopy. We observe different contact-line dynamics occurring upon particle detachment (pinning vs sliding), depending on both the particle roughness and surface modification. In general, surface roughness leads to a reduction of the desorption force of hydrophobic particles into the oil and provides a multitude of pinning points that can be accessed by applying different loads. Our results hence suggest future strategies for stabilization and destabilization of Pickering emulsions and foams.



ПУБЛИКАЦИЯ [7]:

Откъсване на грапави колоидни частици от течно-течни междуфазови граници

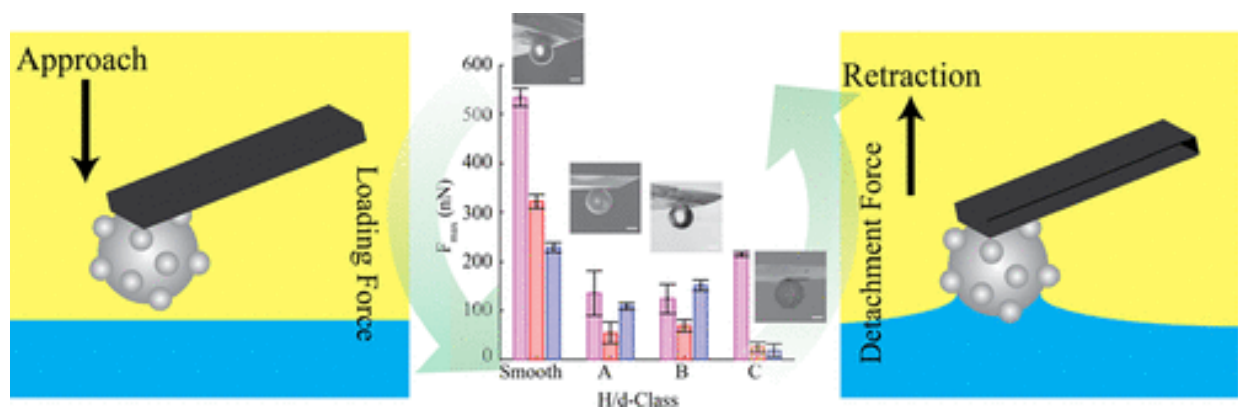
М. Занини, И. Лесов, Е. Марини, Ч.-П. Су, К. Маршелке, А. Синитска, С. Аначков, Л. Иса

Langmuir 2018, 34, 4861 – 4873, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00327

РЕЗЮМЕ:

Свойствата на твърдите повърхности, като грапавост и химичен състав, играят ключова роля при дизайна на нови материали на основата на частици. Въпреки че адсорбцията на грапави частици е изследвана в литературата, тяхната десорбция остава слабо разбрана. В тази работа се фокусираме конкретно върху откъсването на грапави и химически модифицирани микрочастици с „малиновидна“ структура от водно/маслени граници, като използваме атомно-силова микроскопия със закачена колоидна проба.

Наблюдаваме разликите в динамиката на контактната линия по време на откъсването на частиците (закачане спрямо прехлъзване), което зависи както от грапавостта на частиците, така и от повърхностната им модификация. Като цяло, повишението на повърхностната грапавост води до намаляване на силата на десорбция на хидрофобни частици в маслото и осигурява множество точки на закачане (pinning), които могат да бъдат активирани при различни натоварвания (водещи до различно проникване на коloidната проба от едната в другата фаза). Нашите резултати предлагат нови стратегии за стабилизация и дестабилизация на Пикерингови емулсии и пени.



PUBLICATION [8]:

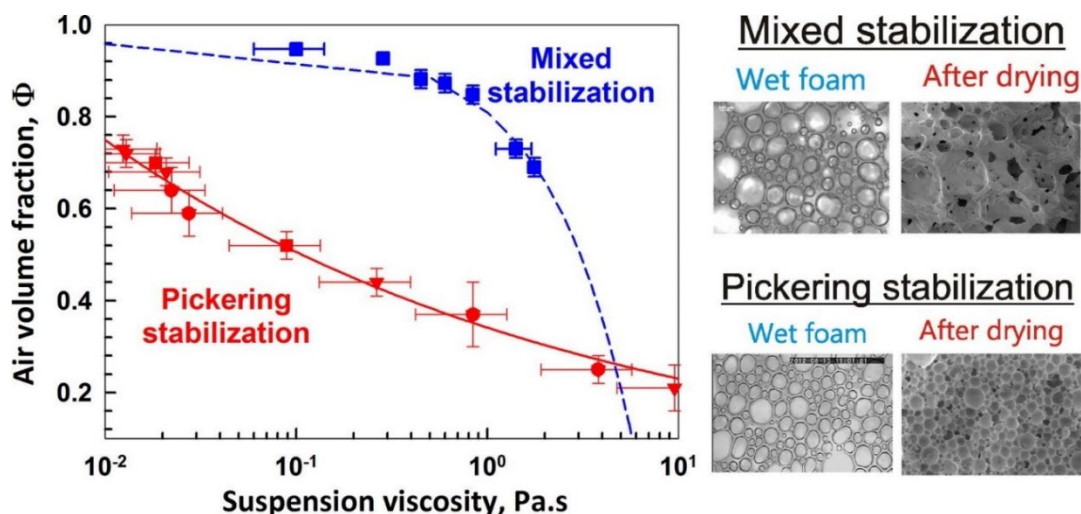
Role of Pickering stabilization and bulk gelation for the preparation and properties of solid silica foams

I. Lesov, S. Tcholakova, M. Kovadjieva, T. Saison, M. Lamblet, N. Denkov

J. Colloid Interface Sci. 2017, 504, 48 – 57, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.036

ABSTRACT:

Foaming of particulate suspensions, followed by foam drying, is developed as an efficient method for production of highly porous materials with various applications. A key factor for success is the appropriate choice of surfactants which both modify the particle surface and stabilize the foam. Here we compare the efficiency of this method for silica suspensions containing two surfactants which lead to very different types of foam stabilization. Cationic TTAB leads to particle-stabilized foams (Pickering stabilization) whereas zwitterionic CAPB – to surfactant-stabilized foams. Thus we determined the general (common) features shared between the various surfactant systems: (1) The foaminess is controlled exclusively by the suspension viscosity under shearing conditions which mimic precisely the foaming process; (2) The foam stability to drainage and coarsening is controlled exclusively by the suspension yield stress; (3) The surfactant adsorption on the particle surface should occur in the time scale of seconds to minutes, thus ensuring appropriate rheological properties of the foaming suspension. Similar kinetic effects could be of high interest to other colloid systems and processes, e.g. for kinetic control of the internal structure and properties of aerogels produced from sheared suspensions, and for control of the transient rheological properties and non-Newtonian flow of particulate gels.



ПУБЛИКАЦИЯ [8]:

Роля на Пикеринговата стабилизация и обемното гелообразуване върху

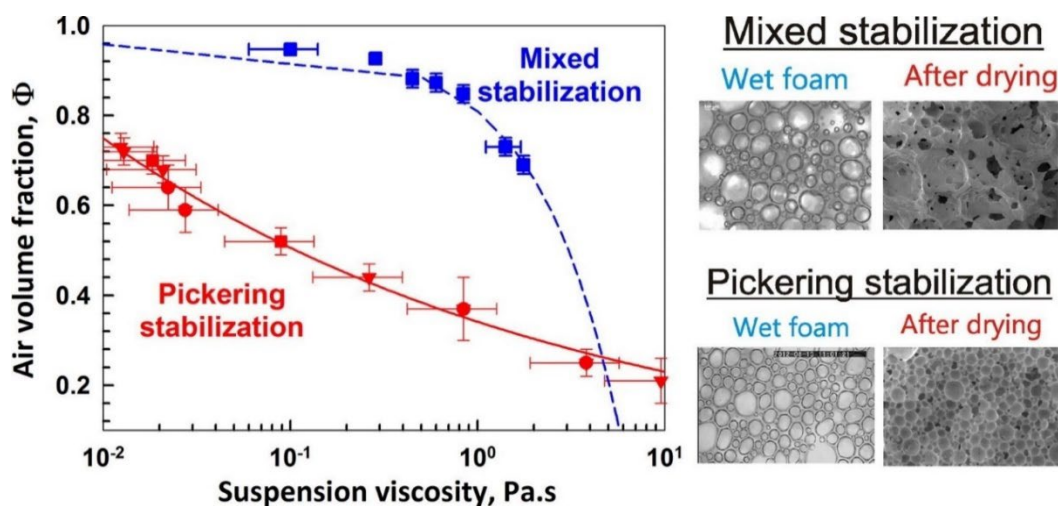
получаването и свойствата на твърди силикатни пени

И. Лесов, С. Чолакова, М. Коваджиева, Т. Сасон, М. Ламбле, Н. Денков

J. Colloid Interface Sci. 2017, 504, 48 – 57, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.036

РЕЗЮМЕ:

Пенообразуването на суспензии, последвано от изсушаване на пяната, е ефективен метод за производство на леки материали с разнообразни приложения. Ключов фактор за успеха е избора на подходящи повърхностно-активни вещества (ПАВ), които едновременно модифицират повърхността на частиците и стабилизират пяната. Тук сравняваме ефективността на този метод за суспензии на силикатани частици, съдържащи два типа ПАВ, които водят до много различни механизми на стабилизация на пяната. Катионното тетрадецилтриметиламониев бромид води до стабилизирание на пяната чрез частици (Pickering), докато цвистерйонното кокамидопропил бетаин – до стабилизирание на пенните филми от молекулите на ПАВ. Тук изследвахме приликите и разликите между двата типа стабилизация: (1) Пенообразуването се контролира основно от вискозитета на суспензията при при скоростта на деформация, която имаме при процеса на пенообразуване; (2) Стабилността на пяната срещу изтичане на вода и диспропорциониране на мехурчетата се контролира от праговото напрежение за протичане на суспензията; (3) Адсорбцията на ПАВ върху повърхността на частиците трябва да протича в рамките на няколко секунди до минути, като осигурява подходящите реологични свойства на суспензията. Наблюдаваните кинетични ефекти са от практически интерес и за други колоидни дисперсии и процеси, например за кинетичен контрол на вътрешната структура и свойствата на аерогели или за охарактеризиране на ненютоновото течение на гел-образуващи суспензии.



PUBLICATION [9]:

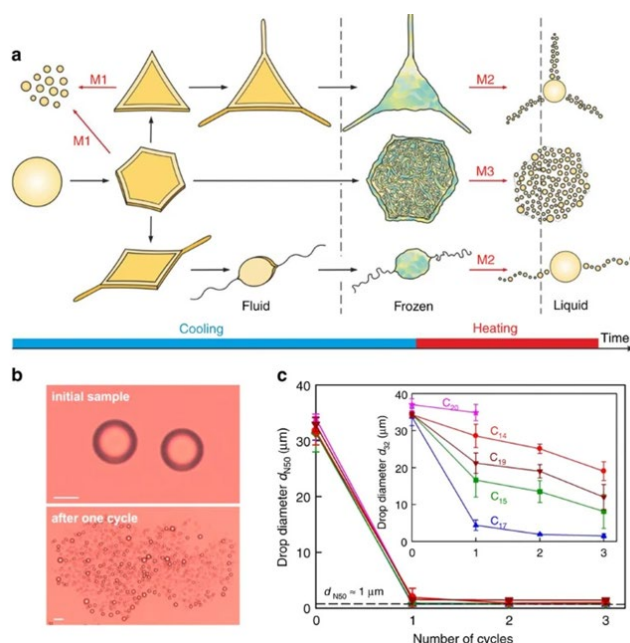
Efficient self-emulsification via cooling-heating cycles

S. Tcholakova, Z. Valkova, D. Cholakova, Z. Vinarov, I. Lesov, N. Denkov, S. K. Smoukov

Nature Com. 2017, 8, 15012, doi: 10.1038/ncomms15012

ABSTRACT:

In self-emulsification higher-energy micrometre and sub-micrometre oil droplets are spontaneously produced from larger ones and only a few such methods are known. They usually involve a one-time reduction in oil solubility in the continuous medium via changing temperature or solvents or a phase inversion in which the preferred curvature of the interfacial surfactant layer changes its sign. Here we harness narrow-range temperature cycling to cause repeated breakup of droplets to higher-energy states. We describe three drop breakup mechanisms that lead the drops to burst spontaneously into thousands of smaller droplets. One of these mechanisms includes the remarkable phenomenon of lipid crystal dewetting from its own melt. The method works with various oil-surfactant combinations and has several important advantages. It enables low surfactant emulsion formulations with temperature-sensitive compounds, is scalable to industrial emulsification and applicable to fabricating particulate drug carriers with desired size and shape.



ПУБЛИКАЦИЯ [9]:

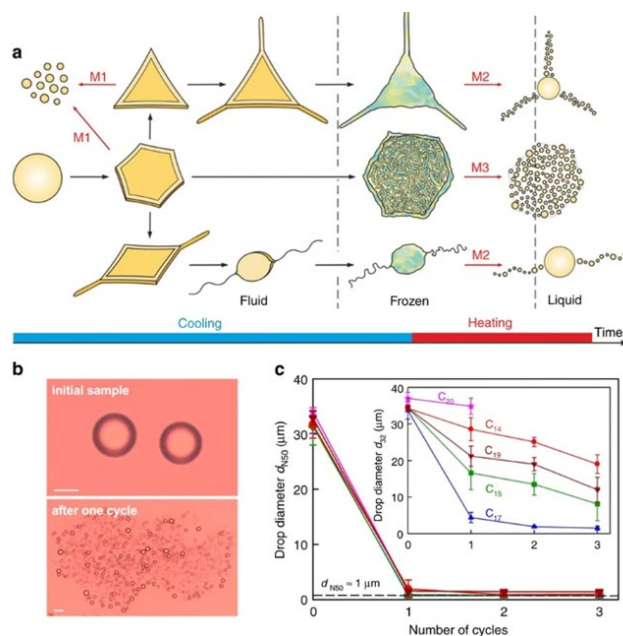
Ефективно самоемулгиране чрез температурни цикли на охлаждане-нагряване

С. Чолакова, Ж. Вълкова, Д. Чолакова, З. Винаров, И. Лесов, Н. Денков, С.К. Смуков

Nature Com. 2017, 8, 15012, doi: 10.1038/ncomms15012

РЕЗЮМЕ:

При самоемулгиране се образуват високоенергийни микрометрови и субмикрометрови маслени капчици спонтанно от по-големи такива, като са известни само няколко такива метода. Те обикновено включват промяна на разтворимостта на маслото в непрекъснатата среда чрез вариации в температурата или съдържанието на емулсията, при което предпочитаната кривина на повърхностно-активното вещество (ПАВ) сменя знака си. Тук използваме теснообхватно температурно циклиране, за да предизвикаме многократно разпръскване на по-големи капки на по-малки такива. Описваме три механизма на разпръскване на капките. Един от тези механизми включва забележителния феномен на "отмокряне" на липиден кристал от собствената му стопена фаза. Методът работи с различни комбинации от масла и ПАВ, и има няколко важни предимства. Той позволява формулиране на емулсии с ниско съдържание на ПАВ и с температурно-чувствителни съединения, като дава възможност да бъде скалиран до индустриално ниво, както и е приложим за създаване на суспендирани лекарствени носители с желани размер и форма.



PUBLICATION [10]:

Particle detachment from fluid interfaces: Theory: vs. experiments

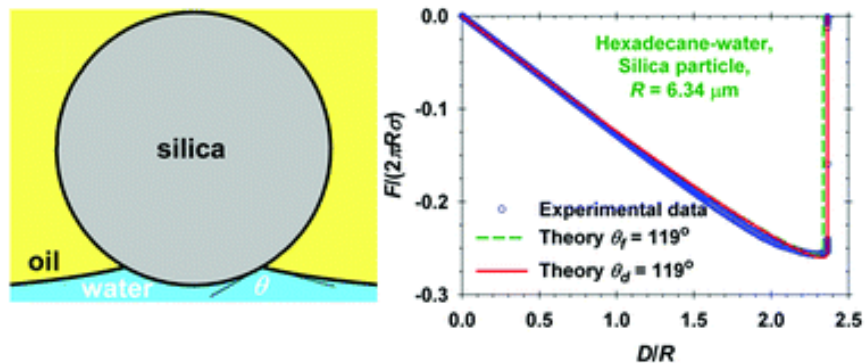
S. E. Anachkov, I. Lesov*, M. Zanini, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, L. Isa*

Soft Matter 2016, 12, 7632 – 7643, doi: 10.1039/c6sm01716a

*Both authors contributed equally

ABSTRACT:

Microparticle adsorption and self-assembly at fluid interfaces are strongly affected by the particle three-phase contact angle. On the single-particle level, can be determined by several techniques, including colloidal-probe AFM, the gel-trapping technique (GTT) and the freeze-fracture shadow-casting (FreSCa) method. While GTT and FreSCa provide contact angle distributions measured over many particles, colloidal-probe AFM measures the wettability of an individual (specified) particle attached onto an AFM cantilever. In this paper, we extract for smooth microparticles through the analysis of force-distance curves upon particle approach and retraction from the fluid interface. From each retraction curve, we determine: (i) the maximal force, $F_{\max}$; (ii) the detachment distance, $D_{\max}$; and (iii) the work for quasistatic detachment, W . To relate $F_{\max}$, $D_{\max}$ and W to we developed a detailed theoretical model based on the capillary theory of flotation. The model was validated in three different ways. First, the contact angles, evaluated from $F_{\max}$, $D_{\max}$ and W , are all close in value and were used to calculate the entire force-distance curves upon particle retraction without any adjustable parameters. Second, the model was successfully applied to predict the experimental force-distance curve of a truncated sphere, whose cut is positioned below the point of particle detachment from the interface. Third, our theory was confirmed by the excellent agreement between the particle contact angles obtained from the colloidal-probe AFM data and the ensemble-average contact angles measured by both GTT and FreSCa. Additionally, we devised a very accurate closed-form expression for W (representing the energy barrier for particle detachment), thus extending previous results in the literature.



ПУБЛИКАЦИЯ [10]:

Откъсване на частици от течни междуфазови граници: Теория спрямо експерименти

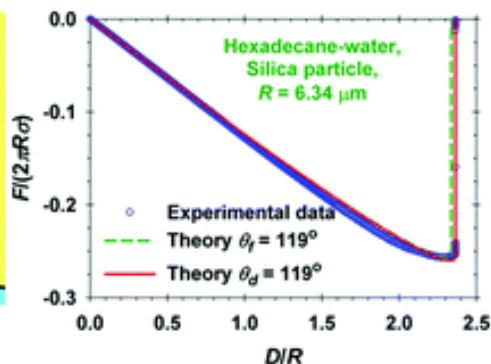
С. Аначков*, И. Лесов*, П. Кралчевски, Н. Денков, Л. Иса

Soft Matter 2016, 12, 7632 – 7643, doi: 10.1039/c6sm01716a

*Авторите имат равен принос

РЕЗЮМЕ:

Адсорбцията на микрочастици и тяхната самоорганизация на течни граници са силно повлияни от контактния ъгъл на частиците. На ниво единична частица той може да бъде определен чрез няколко техники, включително атомно-силова микроскопия (AFM) с колоидна проба; гел-улавяща техника (GTT); и метода на замразяване, разделяне и контрастиране на частиците (freeze-fracture shadow-casting, FreSCa). Докато GTT и FreSCa осигуряват информация за разпределението на контактните ъгли на множество частици, AFM измерва омокрянето на индивидуална (конкретно определена) частица, прикрепена към AFM кантиливър. В тази статия определяме контактния ъгъл за гладки микрочастици чрез анализ на силовите криви при приближаване и отдръпване на частицата от флуидната повърхност. От всяка крива определяме: (i) максималната сила при откъсване на частицата, $F_{\max}$; (ii) разстоянието на откъсване, $D_{\max}$; и (iii) работата при квазистатично откъсване, W . За да обвържем $F_{\max}$, $D_{\max}$ и W с контактния ъгъл, разработихме подробен теоретичен модел на базата на капилярната теория на флотацията. Моделът беше валидиран по три различни начина: Контактните ъгли, изчислени от $F_{\max}$, $D_{\max}$ и W , са близки по стойност и бяха използвани за изчисляване на пълните силовы криви при отдръпване на частицата, без никакви напасващи параметри. Моделът беше успешно приложен за предсказване на експерименталната силова крива на скосена сфера, чийто разрез е позициониран под точката на откъсване на частицата от междуфазовата повърхност. Теорията ни беше потвърдена и от отличното съответствие между контактните ъгли на частиците, получени от AFM данни, и средноаритметичните контактни ъгли, измерени чрез GTT и FreSCa. Освен това аналитичен израз с подобрена точност за W (представляващ енергийната бариера за откъсване на частицата), като по този начин разширихме съществуващите резултати в литературата.



PUBLICATION [11]:

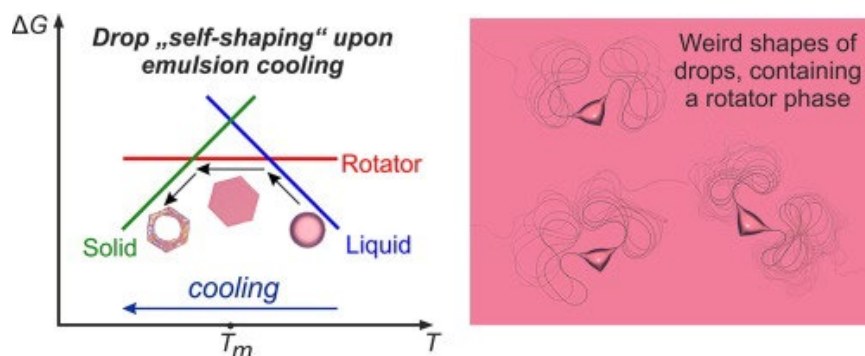
Control of drop shape transformations in cooled emulsions

D. Cholakova, N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, S. K. Smoukov

Adv. Colloid Interface Sci. 2016, 235, 90 – 107, doi: 10.1016/j.cis.2016.06.002

ABSTRACT:

The general mechanisms of structure and form generation are the keys to understanding the fundamental processes of morphogenesis in living and non-living systems. In our recent study (Denkova *et al.*, *Nature* 528 (2015) 392) we showed that micrometer sized n-alkane drops, dispersed in aqueous surfactant solutions, can break symmetry upon cooling and “self-shape” into a series of geometric shapes with complex internal structure. This phenomenon is important in two contexts, as it provides: (a) new, highly efficient bottom-up approach for producing particles with complex shapes, and (b) remarkably simple system, from the viewpoint of its chemical composition, which exhibits the basic processes of structure and shape transformations, reminiscent of morphogenesis events in living organisms. In the current study, we show for the first time that drops of other chemical substances, such as long-chain alcohols, triglycerides, alkyl cyclohexanes, and linear alkenes, can also evolve spontaneously into similar non-spherical shapes. We demonstrate that the main factors which control the drop “self-shaping”, are the surfactant type and chain length, cooling rate, and initial drop size. The studied surfactants are classified into four distinct groups, with respect to their effect on the “self-shaping” phenomenon. Coherent explanations of the main experimental trends are proposed. The obtained results open new prospects for fundamental and applied research in several fields, as they demonstrate that: (1) very simple chemical systems may show complex structure and shape shifts, similar to those observed in living organisms; (2) the molecular self-assembly in frustrated confinement may result in complex events, governed by the laws of elasto-capillarity and tensegrity; (3) the surfactant type and cooling rate could be used to obtain micro-particles with desired shapes and aspect ratios; and (4) the systems studied serve as a powerful toolbox to investigate systematically these phenomena.



ПУБЛИКАЦИЯ [11]:

Контрол на формата на капки в емулсии при тяхното охлаждане

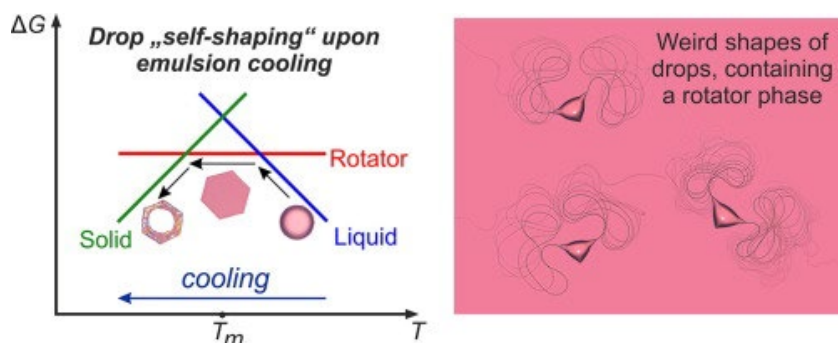
Д. Чолакова, Н. Денков, С. Чолакова, И. Лесов, С. К. Смуков

Adv. Colloid Interface Sci. 2016, 235, 90 – 107, doi: 10.1016/j.cis.2016.06.002

РЕЗЮМЕ:

Общите механизми за образуване на структура и форма са ключови за морфогенезата в живи и неживи системи. В нашето скорошно изследване (*Denkov et al., Nature 528 (2015) 392*) показахме, че капки *n*-алкани с микрометрови размери, диспергирани във водни разтвори на повърхностно-активни вещества (ПАВ), могат да нарушат симетрията при охлаждане и да се „самодеформират“ в последователност от геометрични форми със сложна вътрешна структура. Това явление е важно в контекста на: (а) създаването на нов, високоефективен метод „отдолу-нагоре“ за производство на частици със сложни форми и (б) намирането на проста система (от гледна точка на нейния химичен състав), която демонстрира основни процеси за промени на структура и форма, напомнящи събития на морфогенеза в живи организми.

В настоящото изследване показваме за първи път, че капки от различни химични вещества, като дълговерижни алкохоли, триглицериди, алкилциклохексани и линейни алкени, също могат спонтанно да се развият в подобни несферични форми. Демонстрираме, че основните фактори, които контролират „самооформянето“ на капките, са видът на ПАВ и дължината на неговата хидрофобна верига, скоростта на охлаждане и началният размер на капките. Изследваните ПАВ са класифицирани в четири отделни групи според ефекта им „самооформянето“. Предложени са последователни обяснения на основните експериментални тенденции. Получените резултати отварят нови перспективи за фундаментални и приложни изследвания в няколко области, като демонстрират, че: (1) много прости химични системи могат да показват сложни структурни, подобни на тези, наблюдавани в живите организми; (2) спонтанните деформации в ограничени пространства водят до сложни събития, управлявани от законите на еластокапилярността и принципите за „тенсегрити“; (3) видът на ПАВ и скоростта на охлаждане могат да се използват за получаване на микрочастици с желани форми и съотношения на размерите; и (4) изследваните системи служат като подходящ метод за систематично изучаване на тези явления.



PUBLICATION [12]:

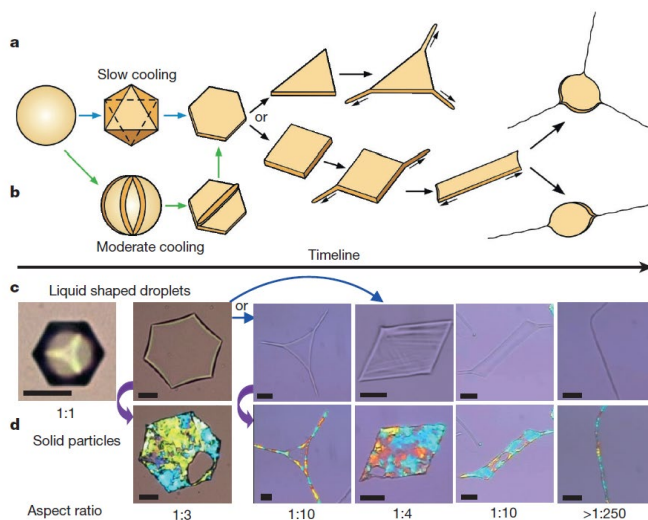
Self-shaping of oil droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling

N. Denkov, S. Tcholakova, I. Lesov, D. Cholakova, S. K. Smoukov

Nature 2015, 528,392 – 395, doi: 10.1038/nature16189

ABSTRACT:

Revealing the chemical and physical mechanisms underlying symmetry breaking and shape transformations is key to understanding morphogenesis. If we are to synthesize artificial structures with similar control and complexity to biological systems, we need energy- and material-efficient bottom-up processes to create building blocks of various shapes that can further assemble into hierarchical structures. Lithographic top-down processing allows a high level of structural control in microparticle production but at the expense of limited productivity. Conversely, bottom-up particle syntheses have higher material and energy efficiency, but are more limited in the shapes achievable. Linear hydrocarbons are known to pass through a series of metastable plastic rotator phases before freezing. Here we show that by using appropriate cooling protocols, we can harness these phase transitions to control the deformation of liquid hydrocarbon droplets and then freeze them into solid particles, permanently preserving their shape. Upon cooling, the droplets spontaneously break their shape symmetry several times, morphing through a series of complex regular shapes owing to the internal phase-transition processes. In this way we produce particles including micrometre-sized octahedra, various polygonal platelets, O-shapes, and fibres of submicrometre diameter, which can be selectively frozen into the corresponding solid particles. This mechanism offers insights into achieving complex morphogenesis from a system with a minimal number of molecular components.



ПУБЛИКАЦИЯ [12]:

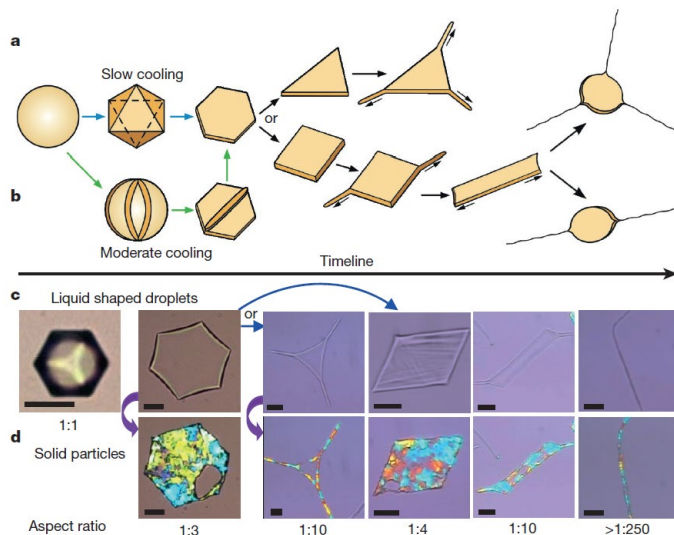
Спонтанни деформации в емулсионни капки при охлаждане чрез образуване на междинни ротаторни фази

Н. Денков, С. Чолакова, И. Лесов, Д. Чолакова, С. К. Смуков

Nature 2015, 528,392 – 395, doi: 10.1038/nature16189

ABSTRACT:

Разкриването на химическите и физическите механизми, които стоят зад нарушаването на симетрията и трансформациите на формата, е ключово за разбирането на процеса морфогенеза. За да можем да синтезираме изкуствени структури, подобни на биологичните по отношение на контрол и сложност, се нуждаем от енерго- и материално ефективни процеси "отдолу-нагоре" (top-down). Тези методи трябва да дават възможност за синтеза на начални "строителни блокове", които в последствие да се самоорганизируют в по-висши структури. Литографските техники "отгоре-надолу" (top-down) позволяват висока степен на контрол върху структурата на микрочастиците, но това е за сметка на ограничената им производителност. Синтезите "отдолу-нагоре" са по-ефективни по отношение на материали и енергия, но са по-ограничени в постигането на разнообразни форми. Известно е, че линейните въглеводороди преминават през серия от метастабилни пластични ротаторни фази преди замръзване. Тук показваме, че чрез подходящи охлаждащи процедури можем да използваме тези фазови преходи, за да контролираме деформацията на течни капки въглеводороди и да ги замразим в твърди частици, като запазим трайно тяхната форма. При охлаждане капките спонтанно нарушават сферичната си симетрия, преминавайки през серия от сложни и регулярни форми в резултат на вътрешните фазови преходи. По този начин произвеждаме частици, включително микро полиедри, различни полигонални призми, О-образни форми и издължени нишки с диаметър под микрометър, които могат да бъдат замразени в процеса на кинетични трансформации. Този механизъм предлага нови идеи за постигането на сложна морфогенеза в системи с минимален брой молекулни компоненти.



PUBLICATION [13]:

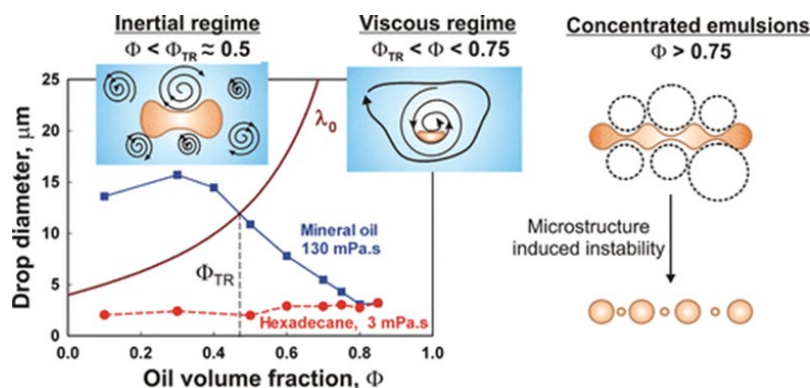
Efficient Emulsification of Viscous Oils at High Drop Volume Fraction

S. Tcholakova, I. Lesov, K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Judat, R. Engel, Th. Danner

Langmuir 2011, 27, 14783–14796, [dx.doi.org/10.1021/la203474b](https://doi.org/10.1021/la203474b)

ABSTRACT:

It is shown experimentally in this study that the increase of drop volume fraction can be used as an efficient tool for emulsification of viscous oils in turbulent flow. In a systematic series of experiments, the effects of drop volume fraction and viscosity of the dispersed phase on the mean (d_{32}) and maximum (d_{V95}) diameters of the drops, formed during emulsification, are quantified. The volume fraction (Φ) of the dispersed oily phase is varied between 1% and 90%, and oils with viscosity varying between 3 and 10 000 mPa·s are studied. All experiments are performed at sufficiently high surfactant concentration to avoid possible drop-drop coalescence during emulsification. The analysis of the experimental data shows that there is a threshold drop volume fraction (Φ_{TR}), at which a transition from the inertial turbulent regime into the viscous turbulent regime of emulsification occurs, due to the increased overall viscosity of the emulsion. At $\Phi < \Phi_{TR}$, d_{32} and d_{V95} depend weakly on Φ and are well described by the known theoretical expression for emulsification in the inertial turbulent regime (Davies, *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 839), which accounts for the effects of oil viscosity and interfacial tension. At $\Phi > \Phi_{TR}$, both d_{32} and the polydispersity of the formed emulsions decrease very significantly with the increase of Φ (for the oils with $\eta_D > 10$ mPa·s). Thus, very efficient emulsification of the viscous oils is realized. Very surprisingly, a third regime of emulsification is observed in the range of concentrated emulsions with $\Phi > 75\%$, where the mean drop size and emulsion polydispersity are found experimentally to be very similar for all oils and surfactants studied—an experimental fact that does not comply with any of the existing models of drop breakup during emulsification. Possible mechanistic explanations of this result are discussed. The experimental data for semi-concentrated and concentrated emulsions with $\Phi > \Phi_{TR}$ are described by a simple scaling expression, which accounts for the effects of all main factors studied.



ПУБЛИКАЦИЯ [13]:

Ефективно емулгиране на вискозни масла при висока обемна част на капките

С. Чолакова, И. Лесов, К. Големанов, Н. Д. Денков, С. Юдат, Р. Енгел, Т. Данер

Langmuir 2011, 27, 14783–14796, dx.doi.org/10.1021/la203474b

РЕЗЮМЕ:

В това изследване е показано експериментално, че увеличаването на обемната част на капките може да се използва като ефективен метод за емулгиране на вискозни масла в турбулентен поток. Изследвани са ефектите на обемната част на капките и вискозитета на дисперсната фаза върху средния (d_{32}) и максималния (d_{v95}) диаметър на капките, формирани по време на емулгиране. Обемната част (Φ) на дисперсната (маслена) фаза е варирана в диапазона от 1% до 90%, като са използвани масла с вискозитет от 3 до 10 000 mPa.s. Всички експерименти са проведени в излишък на ПАВ, за да се избегне и потисне коалесценцията на капките по време на емулгирането. Анализът на експерименталните данни показва, че съществува гранична обемна част на капките (Φ_{TR}), при която настъпва преход от инерчен турбулентен режим към вискозен турбулентен режим на емулгиране, поради нарастване на вискозитета на емулсията. При $\Phi < \Phi_{TR}$, d_{32} и d_{v95} зависят слабо от Φ и могат да се опишат с известната теоретична формула за емулгиране в инерчен турбулентен режим (Davies, *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 839), която отчита ефектите на вискозитета на маслото и междуфазовото напрежение. При $\Phi > \Phi_{TR}$, както d_{32} , така и полидисперсността на образуваните емулсии значително намаляват с увеличаването на Φ (за масла с $\eta_d > 10$ mPa.s), при което се подобрява ефективността на емулгиране на маслата с висок вискозитет. Неочаквано, тук наблюдаваме нов режим на емулгиране за концентрирани емулсии с $\Phi > 75\%$, където средният размер на капките и полидисперсността на емулсиите са сходни за всички изследвани масла и ПАВ - експериментален факт, който не съответства на нито един от съществуващите модели за разкъсване на капките по време на емулгиране. Обсъдени са възможни обяснения на този резултат. Експерименталните данни за полуконцентрирани и концентрирани емулсии с $\Phi > \Phi_{TR}$ са описани чрез проста емпирична формула, която отчита ефектите от всички изследвани фактори.

